

## ESTUDO DA MORFOLOGIA, TAMANHO E DISTRIBUIÇÃO DE INCLUSÕES DE SULFETOS DE MANGANÊS EM AÇOS RESSULFURADOS\*

Alexsandro Bobsin<sup>1</sup>  
Wagner Viana Bielefeldt<sup>2</sup>  
Antônio Cezar Faria Vilela<sup>3</sup>

### Resumo

O enxofre tem influência direta nas propriedades mecânicas nas diversas classes de aços, principalmente se formar FeS que reduz a resistência no trabalho a quente, devido ao seu baixo ponto fusão. A fim de que o teor de enxofre seja controlado na produção do aço, tem sido aplicada a adição de elementos de liga como o manganês. O manganês reduz consideravelmente a solubilidade do enxofre pela formação de sulfetos de manganês com a redução da temperatura. Estas inclusões controlam o crescimento do grão e facilitam a usinagem, aumentando a vida útil das ferramentas de corte. No entanto, prejudicam a qualidade dos aços e provocam problemas como redução na ductilidade e qualidade superficial de chapas laminadas a quente. Portanto, este trabalho fará uma abordagem sobre as influências de processos, objetivando estudar sua morfologia, distribuição e tamanho médio, assim como, a precipitação dos sulfetos de manganês sobre óxidos; usando análise de imagens produzidas a partir de amostras retiradas de aço resulfurado.

**Palavras-chave:** Inclusões não metálicas; Sulfetos de manganês; Óxidos nucleantes.

### STUDY OF MORPHOLOGY, SIZE AND DISTRIBUTION OF INCLUSIONS OF MANGANESE SULFIDES IN RESULPHURISED STEELS

#### Abstract

Sulfur has a direct influence on the mechanical properties of the various grades of steel, especially if it forms FeS, which reduces the resistance to hot rolling due to its low melting point. In order that the sulfur content is controlled in the production of steel, the addition of alloying elements such as manganese has been applied. Manganese considerably reduces the solubility of sulfur by the formation of manganese sulphides with the reduction of temperature. These inclusions control grain growth and facilitate machining, increasing the life of cutting tools. However, they impair the quality of the steels and cause problems such as reduction in the ductility and surface quality of hot-rolled sheets. Therefore, this work will focus on the influences of processes, aiming to study their morphology, distribution and average size, as well as the precipitation of manganese sulphides on oxides; using image analysis produced from samples taken from resulphurised steel.

**Keywords:** Non-metallic inclusions; Manganese sulfides; Oxide seed.

<sup>1</sup> Eng. Metalúrgico, Mestrando; LaSid; Depto. de Metalurgia, PPGE3M/UFRGS, (Porto Alegre – RS)

<sup>2</sup> Prof., Dr.; LaSid; Depto. de Metalurgia, PPGE3M/UFRGS, (Porto Alegre – RS)

<sup>3</sup> Prof., Dr.-Ing.; LaSid; Depto. de Metalurgia, PPGE3M/UFRGS (Porto Alegre – RS)

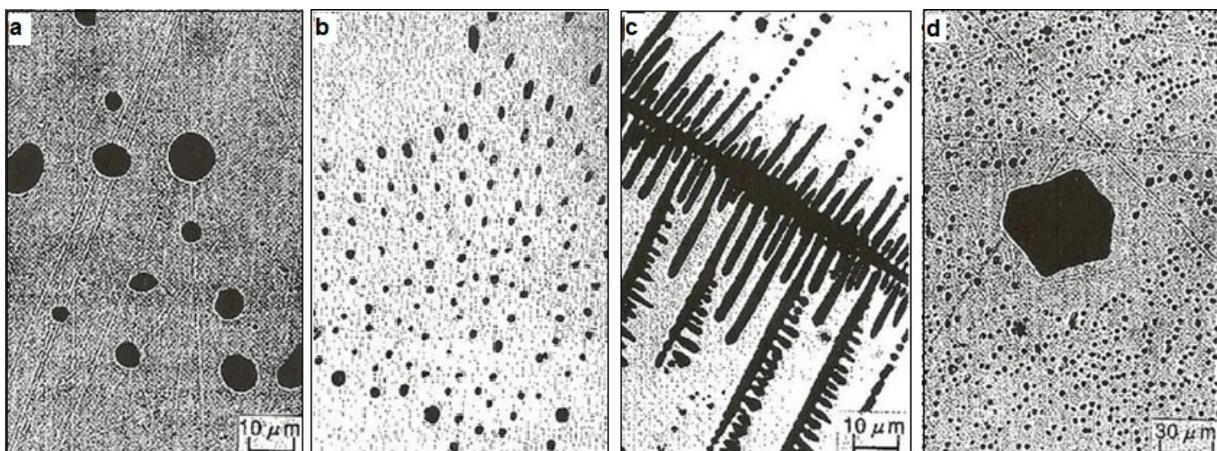
## 1 INTRODUÇÃO

A presença de sulfetos de manganês geralmente é prejudicial para as propriedades mecânicas da maioria dos aços, pois, sua composição, forma, tamanho e distribuição afetam a propriedades mecânicas, de corrosão e trabalho a quente, de acordo com Ken-ichi Yamamoto [1]. No entanto, sua presença em aços resulfurados ou de usinagem fácil tem cada vez mais encontrando aplicações na indústria. Entender o comportamento sulfetos de manganês é de fundamental importância para garantir que sejam atendidas as crescentes exigências de qualidade, principalmente do setor automobilístico. Desta forma, Mapelli [2] aborda em seu trabalho o controle da formação destas inclusões, baseadas em modelos das reações de equilíbrio, usando dados e diferentes taxas de aquecimento durante vários estágios do processo secundário de refino, analisando a morfologia e composição dos sulfetos de manganês. Portanto, a revisão da literatura deste trabalho tem o intuito de esclarecer os mecanismos de formação destas inclusões não metálicas, não só em aços resulfurados C-Mn acalmado ao alumínio, mas também abordar outros tipos de aços, de forma a se ter uma compreensão mais completa destas. Serão estudadas as influências de processo na morfologia, distribuição e diâmetro médio destas inclusões através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Também será estudado o comportamento da precipitação de sulfetos de manganês sobre óxidos, utilizando espectroscopia de energia dispersiva (EDS), afim de que, se possam compreender quais os principais óxidos nucleantes em aço resulfurado.

## 2 DESENVOLVIMENTO

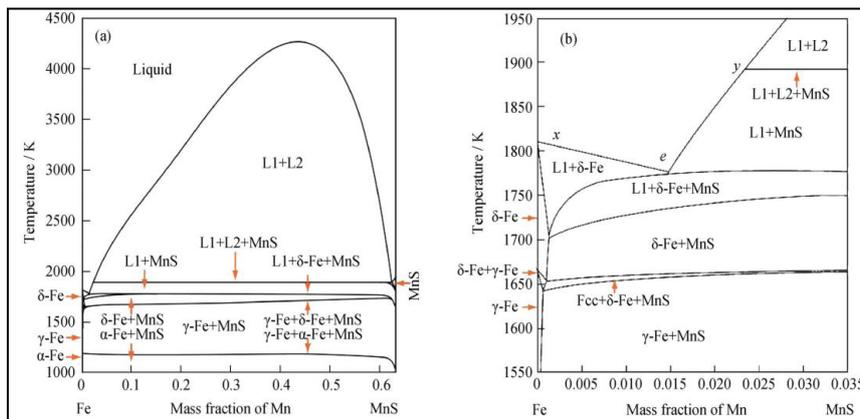
### 2.1 Formação dos sulfetos de manganês

No trabalho de Oikawa [3] é encontrada a morfologia e classificação dos tipos de sulfetos de manganês segundo Sims [4]. Os mais comuns de se observarem são os de forma globular (tipo I - figura 1(a)), eutético (tipo II - figura 1(b)), dendrítico (figura 1(c)) e angular (tipo III - figura 1(d)). As demais morfologias são variações destas, dependendo do próprio teor de enxofre e da presença de elementos de liga, segundo Oikawa [3].



**Figura 1.** Morfologia de sulfetos: (a) globular (tipo I); (b) eutético em partículas (tipo II); (c) dendrítico; (d) angular (tipo III) (Oikawa [3]).

Para entender a formação termodinâmica de sulfetos de manganês, Meng-long Li [5] analisou um diagrama pseudo-binário (Fe-MnS) como a figura 2.



**Figura 2.** (a) Fe-MnS diagrama de fase pseudo-binário (b) magnificação na região entre próximo a 100% Fe (Meng-long Li [5]).

A reação eutética  $L1 \rightarrow \delta Fe + MnS$  (ponto *e* da figura 2) fará precipitar sulfetos de manganês eutéticos (tipo II) no contorno de grão. Para que ocorram sulfetos do globular (tipo I) é necessária uma reação monotética como,  $L1 \rightarrow Fe(s) + L2$  enriquecido em MnS (linha *e-x* da figura 2). Os do tipo III angular só ocorrem com maiores teores de MnS superiores a 0,015% em massa (linha *e-y* da figura 2). De acordo com o mesmo autor, quando a fração sólida de Fe alcança 98,5%, cerca de 87% do MnS precipita, porque no líquido residual o produto de solubilidade de  $[Mn][S]$  é maior que no equilíbrio. Por isso, alguns trabalhos analisaram o comportamento de sulfetos de manganês desde a solidificação na ferrita delta como o de Xuewei Zhang [6], passando por precipitados nanométricos de MnS nos contornos de grão austenítico no estudo de Yu Hao [7]. Já Imagumbai [8] abordou modelos de crescimento do braço dendrítico primário e secundário, porque estes influenciam na morfologia e tamanho dos sulfetos. Diederichs [9] propôs outro modelo focado no enriquecimento do líquido residual entre as dendritas.

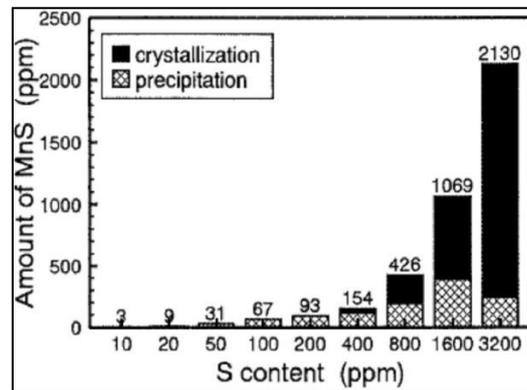
Os estudos termodinâmicos podem fazer uma boa previsão dos tipos e quantidades de sulfetos de manganês, mas é importante considerar a cinética envolvida em sua precipitação. Assim, Chen Yin-li [10] demonstra, através de curvas precipitação-tempo-temperatura (PTT), que a precipitação das inclusões de MnS é inibida na laminação de bobinas de aço SPHC, devido a baixa temperatura e tempo no processo.

A distribuição e tamanho das inclusões dos sulfetos de manganês são influenciados por uma série de variáveis, desde o metal líquido, passando pelo processo de refino secundário até o resfriamento e solidificação do lingote. Desta forma, X.F. Zhang [11] constatou que o uso de pulsos elétricos durante o banho metálico foi muito eficaz na redução do tamanho e distribuição dos MnS; baseado na diferença de condutividade entre inclusão e fundido metálico.

No refino secundário, existem muitos trabalhos dedicados ao estudo de óxidos como sítios nucleantes para sulfetos de manganês, pois segundo Oikawa [3], sulfetos globulares (tipo I) se formam no banho metálico.

O teor de enxofre e elementos de liga influenciam não só na precipitação, como também como na morfologia do MnS. De acordo com Wakoh [12], para baixos teores de enxofre, a precipitação (formação da inclusão MnS heterogênea) é maior que a cristalização (formação da inclusão pura de MnS), porém a partir de 400 ppm

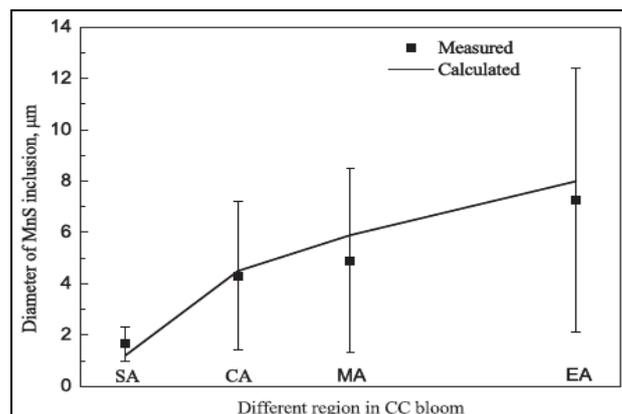
de enxofre a cristalização começa a ser maior que a precipitação, como mostra figura 3.



**Figura 3.** (a) Variação da precipitação e cristalização em função da variação do teor de S (Wakoh [12]).

Avaliando-se a solidificação, no trabalho de Ito [13] foram produzidas amostras em laboratório com diferentes taxas de resfriamento. Ficou constatado que, quanto maior a taxa de resfriamento, menor o tamanho da dendrita e conseqüentemente, mais enriquecido o líquido residual entre elas, resultando um tamanho menor dos MnS e um aumento na densidade (refino) dos mesmos. Meng-long Li [5] avaliou o resfriamento em água, ao ar e ao forno para aços médio carbono e encontrou resultados semelhantes.

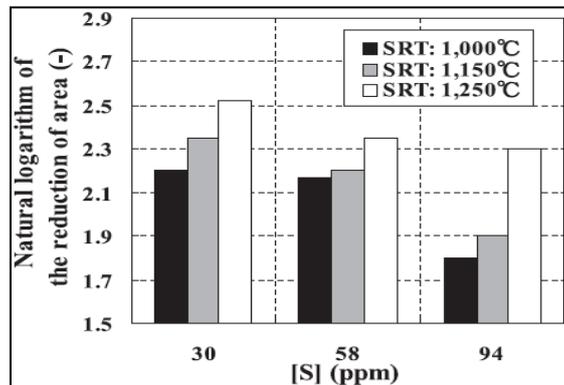
Na avaliação de amostras industriais no lingotamento de aço de trilho UV75 feito por Sen Luo [14] na figura 4, os sulfetos tiveram tamanhos refinados e dispersos na região coquilhada (SA) onde a taxa de resfriamento é alta. À medida que se avançou para zona colunar (CA), mista (MA) e equi-axial (EA); o tamanho das inclusões de sulfetos de manganês aumentou, reduzindo a densidade e modificando sua morfologia de globular para alongadas. Foi considerado também o tamanho do espaço dendrítico, concluindo que a medida que este reduz, os sulfetos também reduzem o tamanho e ficando mais distribuídos.



**Figura 4.** Comparação entre diâmetro equivalente medido e diâmetro médio calculado da inclusão de MnS em diferentes regiões do corte transversal do lingote (Sen Luo [14]).

Inclusões alongadas de sulfetos de manganês reduzem as propriedades mecânicas de muitos aços. Após a laminação a quente, podem se alinhar; podendo propagar trincas e formar vazios, que coalescendo, reduzem a utilidade local, como indicou Ken-ichi Ymamoto [1] na figura 5. Seu estudo foi com aços do tipo TS, submetidos a diferentes teores de enxofre e temperaturas de aquecimento de laminação SRT.

Após estes foram submetidos a ensaio de tração para analisar a redução de área. A que apresentou pior desempenho foi TS 94, pelo maior teor de enxofre e baixa temperatura de laminação, porque as inclusões alongadas não dissolveram.



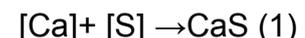
**Figura 5.** Variação da redução de área pelo teor de enxofre nas temperaturas de rea aquecimento (Ken-ichi Ymamoto [1]).

Para melhorar a morfologia dos sulfetos alongados, o estudo proposto por Xiaojing Shao [15] utilizou tratamento térmico e mostrou que quanto maior a temperatura (1463 K) e tempo de imersão (4 horas), aliado a uma baixa taxa de aquecimento (menor que 2 K/min) se mostrou eficaz no tratamento de inclusões alongadas, pois houve uma partição das mesmas e eventual esferoidização.

## 2.2 Influência dos óxidos na distribuição dos sulfetos de manganês

Esta abordagem será dedicada ao estudo de inclusões de óxidos como sítios nucleantes de sulfeto de manganês. Sendo assim, é necessário entender a formação destes óxidos no refino secundário, principalmente a alumina ( $Al_2O_3$ ) que é um dos principais agentes de nucleação para sulfetos de manganês. No entanto, este óxido pode ser modificado através da adição de cálcio para inclusões líquidas complexas do sistema  $CaO-Al_2O_3$  (cálcio aluminatos-CA) que servem de núcleo para precipitação, conforme Bielefeldt [16] ou de  $CaO-MgO-Al_2O_3$  (CMA) por Peng-ju Chen [17]. Além disso, o cálcio funciona como um redutor no teor de enxofre no banho metálico pela formação de  $CaS$ , de acordo com Imagumbai [18]. Portanto, para se entender como o  $MnS$  precipita sobre óxidos; é necessário entender a formação destas inclusões no banho líquido em diferentes tipos de aço.

De acordo com Ying Ren [19], é de conhecimento que as inclusões de  $CaS$  são geradas como uma fase de transição, a partir da adição de cálcio, que dissolvido junto com o enxofre, forma  $CaS$ , modificando inclusões de  $Al_2O_3$  ou  $MgO-Al_2O_3$  para cálcio-aluminatos, como mostrado nas reações 1 a 3 :



Inclusões de  $Al_2O_3$  angulares são geradas no processo de desoxidação. Após a adição de Si-Ca, o cálcio reage com o enxofre para produzir  $CaS$ . Este por sua vez, precipita na superfície angular do  $Al_2O_3$  formando uma inclusão complexa esférica devido a energia interfacial livre. Alcançando-se o equilíbrio, a camada de  $CaS$  reage com o núcleo de  $Al_2O_3$  ou oxigênio para formar o cálcio-aluminato. A adição de Ca-Si reduz a quantidade de  $Al_2O_3$ ,  $MnS$  e  $CaS$ , como mostra figura 6.

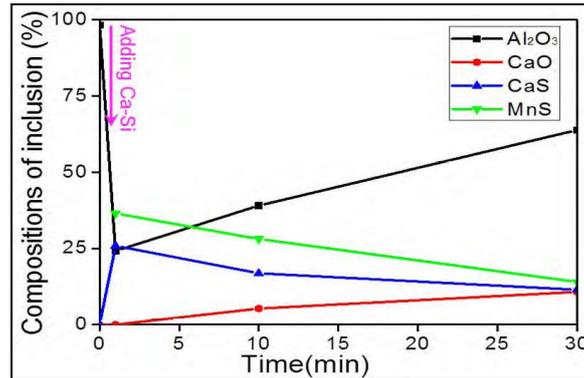


Figura 6. Evolução da composição das inclusões (Ying Ren [19]).

Além disso, Bielefeldt [16] analisou a modificação da alumina por adição de diferentes teores de cálcio em aço SAE 8620 a 1 813 K (1540 °C), concluindo que há um aumento na janela líquida, isto é, as inclusões são modificadas para o estado líquido. No trabalho de Y. Hut [20] fica demonstrado que inclusões do sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–CaO–MgO–CaS, reduziram seu ponto de fusão; muitas inclusões migraram da temperatura de fusão de 1500 °C–1700 °C para 1400 °C–1500 °C, por adição de Ca. Peng-ju Chen [17] estudou a precipitação de sulfetos de manganês sobre óxidos MA e CMA em aços rolamento GCr15. Baseado em outros estudos, ficou demonstrado que a modificação da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pela presença de Mg, formando inclusões que seguem o seguinte: MA → CMA → CA, sendo que o CA precisa de um tempo considerável. Assim, Peng-ju Chen [17] demonstra que taxa de precipitação e espessura média dos sulfetos de manganês, sobre os MA e CMA, diminui na mesma relação de redução do teor de enxofre. Além disso, a taxa de precipitação é maior sobre as inclusões de MA do que CMA. As espessuras médias dos MnS sobre CMA são de 2.5 a 4.5 maior em relação as de MA, como mostra a figura 7.

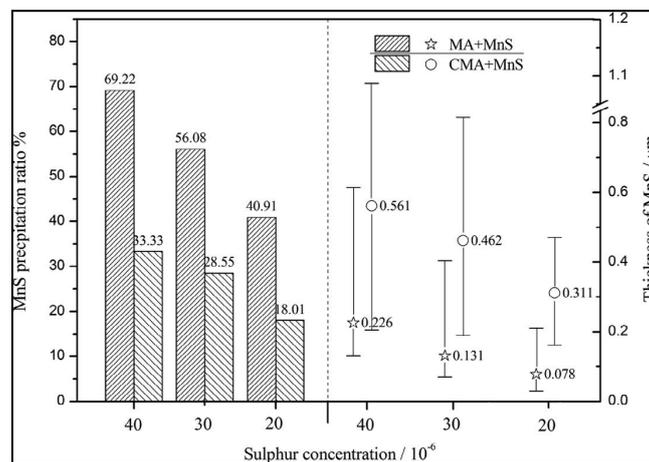
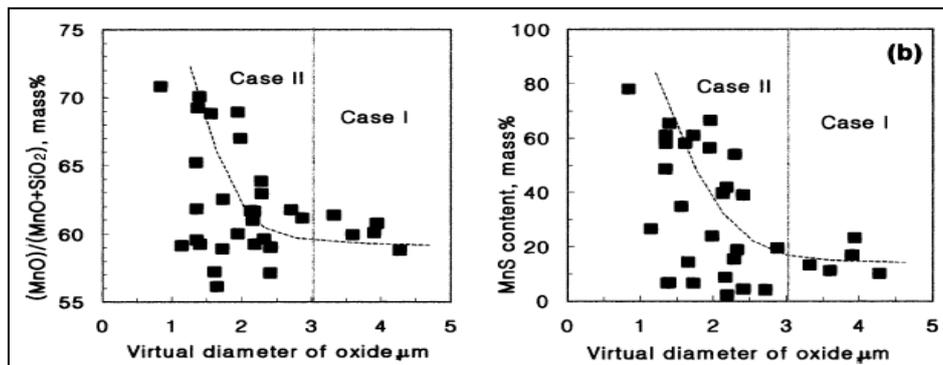


Figura 7. Efeito do enxofre na proporção de precipitação e espessura do MnS nas inclusões MA e CMA (Peng-ju Chen [17]).

Han-Soo Kim [21] analisou a influência de titânio como desoxidante na morfologia de sulfetos de manganês. Como mostra a figura 8, as inclusões do Case II apresentaram uma precipitação maior de sulfetos devido ao diâmetro menor dos óxidos. Isto foi associado à pequena área que facilita múltiplas nucleações devido a menor energia interfacial. Além disso, os MnS começam a precipitar em temperaturas altas em núcleos de pequenos óxidos primários, que facilitam a

saturação com MnS durante o resfriamento e também aos altos teores de MnO. Já nos grandes óxidos primários formados por coalescimento, há uma maior dificuldade de saturação pelo seu tamanho e baixos teores de MnO.



**Figura 8.** Relação entre o tamanho do núcleo óxido e a composição da inclusão complexa no Mn-Silicato e MnS precipitados em aços MSFC. (a) tamanho x composição do núcleo óxido (b) tamanho do núcleo óxido x teor de MnS solúvel (Han-Soo [21]).

## 2.3 Materiais e métodos

O aço estudado neste trabalho é um aço resulfurado do tipo SAE 1141, cuja composição química é mostrada na tabela (1). Como se pode observar na tabela, é um aço com baixos teores de elementos de liga com exceção do manganês que possui um teor maior para formação dos sulfetos de manganês.

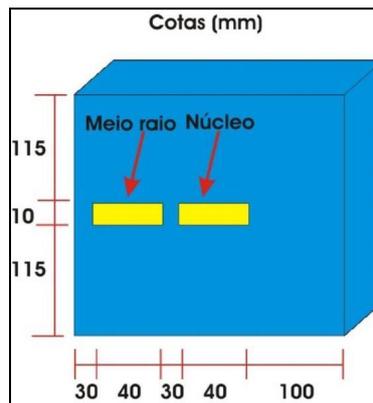
Tabela 1. Faixa de composição química para o aço estudado neste trabalho SAE 1141

Elementos	C	Si	Mn	S	Cr	Mo	Al	Ni
	0,40	0,65	1,40	0,075	0,25	0,06	0,015	0,25

O aço resulfurado foi produzido em forno elétrico a arco (FEA), seguido de forno-panela. No próximo passo, a panela segue para a estação de desgaseificação a vácuo (VD). Finalizando, o metal líquido é levado para estação de lingotamento para formação dos tarugos, seguindo para laminação à quente de barras.

A amostragem ocorreu no final do lingotamento contínuo, após a solidificação dos tarugos. Cada amostra de aço foi coletada da seguinte maneira: uma em meio raio (1/2) e uma do núcleo (N), sendo o número ao lado de (A) indica o número da corrida, por exemplo: Corrida 1 amostra: A1 (1/2) e A1 (N). As amostras coletadas do tarugo foram cortadas com disco de corte refrigerado na seção representada na figura (9), seguindo de processo metalográfico de lixamento, polimento.

A análise via MEV/EDS foi utilizado um aparelho marca JEOL modelo JSM 5800, com EDS acoplado, localizado no Centro de Microscopia Eletrônica (CME-UFRGS). Os parâmetros de análise no EDS foram: ângulo entre a superfície e o feixe de elétrons de 90°; voltagem para aceleração de elétrons entre 15 e 20 kV; tempo de contagem de 100 s; dead time abaixo de 40%. O MEV foi utilizado para análise da morfologia, dimensão, análise química e mapeamento químico das inclusões. A superfície de 200 mm<sup>2</sup> foi analisada de cada amostra, para encontrar os tipos de sulfetos e sua distribuição nessa seção. As inclusões mais características foram fotografadas, sendo algumas analisadas e mapeadas quimicamente. Para analisar o tamanho médio das inclusões e distribuição destas, utilizou-se o programa Image J. Os parâmetros de preparação do programa para análise das figuras foram determinados para análise da dispersão e tamanho dos sulfetos.



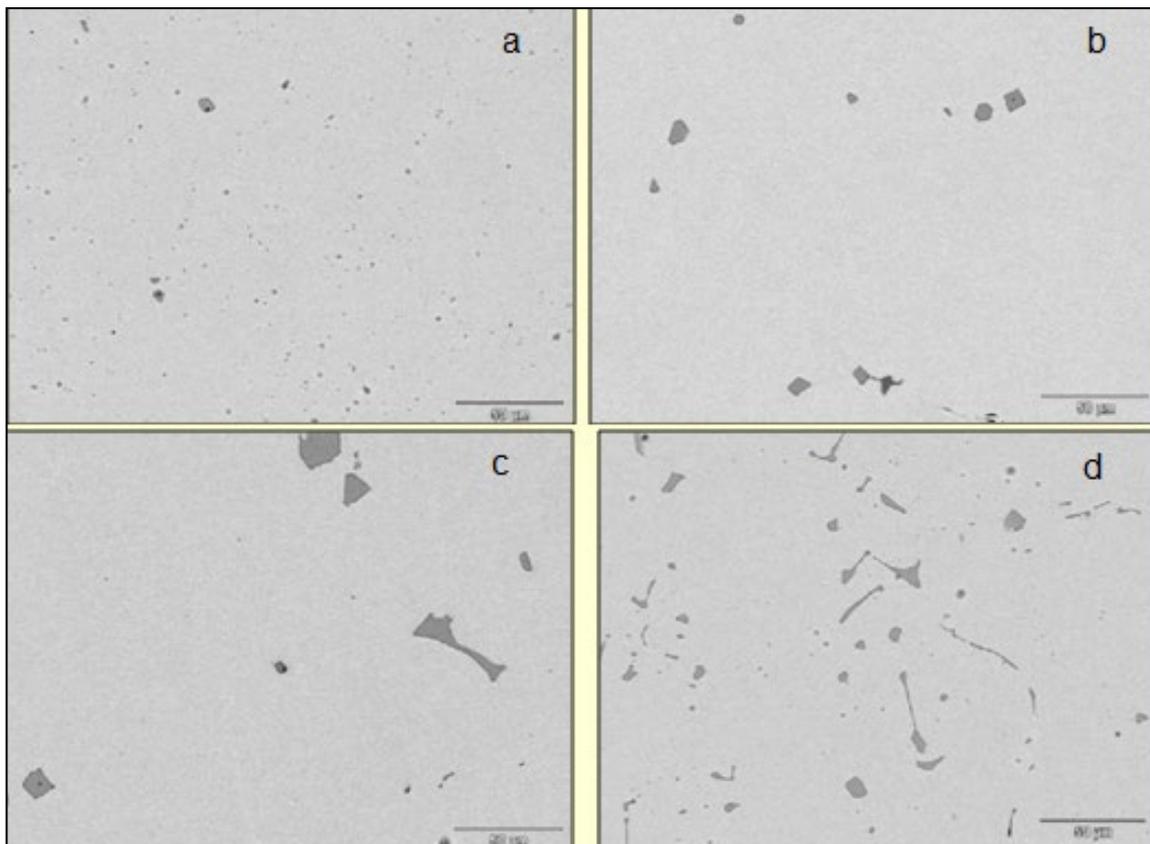
**Figura 9.** Local do tarugo e a dimensão das amostras analisadas no MEV/EDS.

O processamento envolveu duas imagens (aumento de 100 X), sendo uma de meio raio e outra do núcleo, nas quatro corridas. No total foram visualizadas quarenta micrografias.

## 2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 2.4.1 Morfologia das inclusões de sulfetos de manganês.

O estudo das imagens produzidas no MEV são mostradas as morfologias mais encontradas nas amostras, conforme a figura 10.



**Figura 10.** (a) MnS eutético em partículas, A4 (1/2) de meio raio (b) MnS angular, A3 (1/2) de meio raio (c) MnS irregular, A1 (1/2) meio raio (d) MnS eutético e em placas, A1 (N) do núcleo.

Foi constatado que na região de meio raio, o tipo de formação mais encontrado foi do tipo III (angular) ou do tipo irregular, havendo também a presença, em menor número, do tipo II (eutético em partículas) como mostra a figura 10. A formação dos sulfetos tipo III, como já foi discutido no subitem 2.1, está possivelmente ligado a uma reação no estado sólido peritética Meng-long Li [5]. A formação dos sulfetos irregulares ocorre pela perda da forma dos tipo III, na transição da austenita para ferrita. Os sulfetos circulares, possivelmente sejam do tipo II em partículas, pois os sulfetos globulares e esféricos são maiores.

#### 2.4.2 Distribuição das inclusões de sulfetos de manganês.

Com todos os dados levantados foi feita uma média das quatro amostras, das diferentes corridas, obtendo-se os valores médios de acordo com a tabela (2).

**Tabela 2.** Análise de distribuição das inclusões de sulfeto de manganês

Item	Meio raio	Núcleo
Média de inclusões / mm <sup>2</sup>	73	130
Fração de área média (%)	0,47	0,55
Tamanho médio (µm <sup>2</sup> )	65,38	52,87
Diâmetro médio (µm)	13,47	12,88

Quando se verificam as micrografias, as análises, os gráficos e dados gerados, foram feitas algumas considerações:

- Em geral o número de inclusões aumentou em direção ao núcleo do tarugo. Isto está de acordo com o trabalho de Ito [13] e Sen Luo [14] demonstrado na figura (4) do subitem (2.1). Isto pode ser explicado pelo fato da região do núcleo apresentar um teor de enxofre maior, favorecendo assim a precipitação de um número maior de inclusões. Além da evidência visual das micrografias que há maior concentração de sulfetos do tipo II (eutético) ou eutético irregular no núcleo, verificou-se que a circulariedade, que é medida de acordo com a parametrização do software de imagens; diminui em direção ao núcleo, sendo uma comprovação de que as inclusões ficam mais alongadas, também o que foi encontrado no artigo de Xuewei Zhang [6].
- O diâmetro e o tamanho médio das inclusões diminuem em direção ao núcleo, com exceção da amostra A1. Isto está em desacordo com o subitem 2.1 que diz que se o espaçamento interdendrítico, haveria um incremento no diâmetro da inclusão, segundo Meng-long Li [5] e Ito [13]. Porém isso pode ser explicado também pelo fato do aumento do número de inclusões na região do centro do tarugo. No trabalho de Imagumbai [8], isto pode ser constatado mais claramente, pois o número de inclusões aumenta e o diâmetro médio é reduzido.
- Na região de meio raio existe uma predominância maior de sulfetos do tipo III (angular) ou irregular como propôs Xuewei Zhang [6] que demonstrou que estas inclusões predominam na zona colunar e mista, principalmente no lado de lingotamento do tarugo. Contata-se isto pelo fato do diâmetro médio e a circulariedade serem maiores nestas regiões, comprovando que estas inclusões possuem uma forma mais geométrica. Também se verifica que o número de sulfetos maiores que 40 µm, que é o tamanho médio dos sulfetos tipo III (angulares) e irregulares, se manteve aproximadamente igual em número.

### 2.4.3 Óxidos como sítios nucleantes de sulfetos de manganês

Como já foi comentado no subitem 2.2, óxidos podem funcionar como sítios de nucleação para a precipitação de sulfetos de manganês. Estes auxiliariam uma nucleação heterogênea na fase líquida, favorecendo a dispersão dos sulfetos na fase sólida. Através disso deve-se considerar o tipo de óxido, à distância entre estes e a quantidade, conforme Wakoh [12]. Neste estudo tem-se o interesse em verificar esta teoria, indicando o provável tipo de óxido que está funcionando como nucleante, através de mapeamento e análise química via EDS. Deve-se considerar que a análise química por EDS dá uma estimativa dos elementos presentes na região dos óxidos investigados. Portanto, foram procuradas inclusões de sulfetos que continham em seu interior óxidos. Um exemplo disto está mostrado na figura 11. Nesta tem-se um sulfeto do tipo irregular precipitado sobre o óxido de alumínio, pelo que indica o espectro e a análise química do óxido.

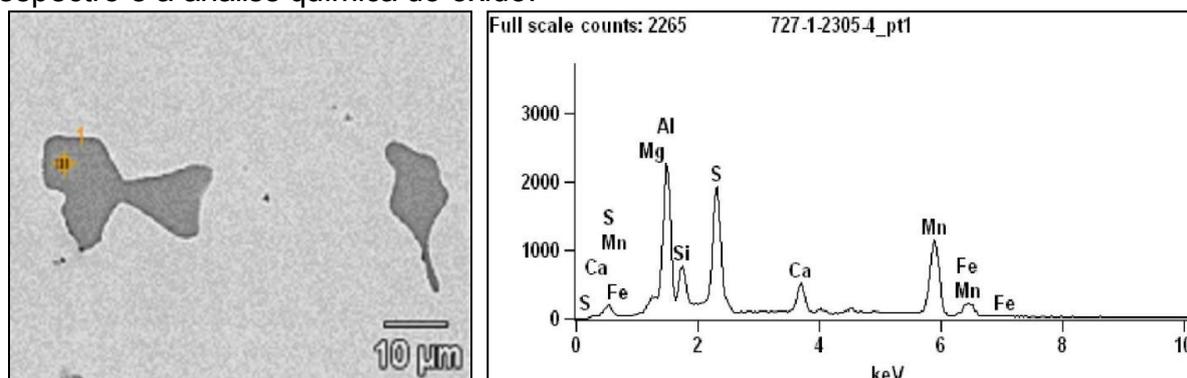


Figura 11. Sulfeto irregular precipitado sobre óxido de  $Al_2O_3$ .

Tabela 2. Composição química da inclusão da figura 11 (% massa).

Elementos	Mg	Al	Si	S	Ca	Mn	Fe
Ponto 1	1.69	21.44	5.99	25.89	6.94	35.42	2.64

A inspeção demonstrou que os sulfetos do tipo III (angular) e do tipo irregular são as mais freqüentes inclusões que possuem um óxido. Isto foi mostrado no artigo de Xuewei Zhang [6] do item (2.1). Entretanto; foram encontradas algumas inclusões que possuem uma morfologia próxima do tipo I (globular) como pode ser conferido na figura (12), concordando o que foi dito por Han-Soo Kim [21] que mostrou que aumenta o número MnS precipitados sobre óxidos menores. Pelo espectro e análise de EDS, possivelmente o óxido seja de cálcio alumínio e silício.

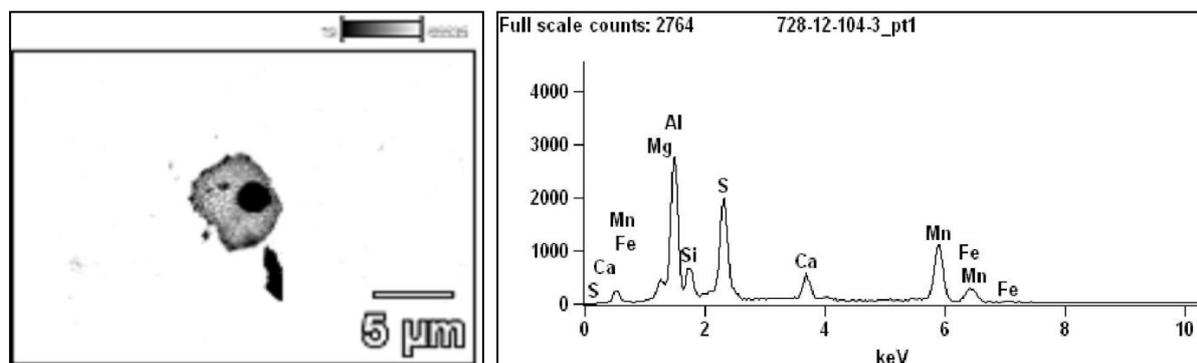
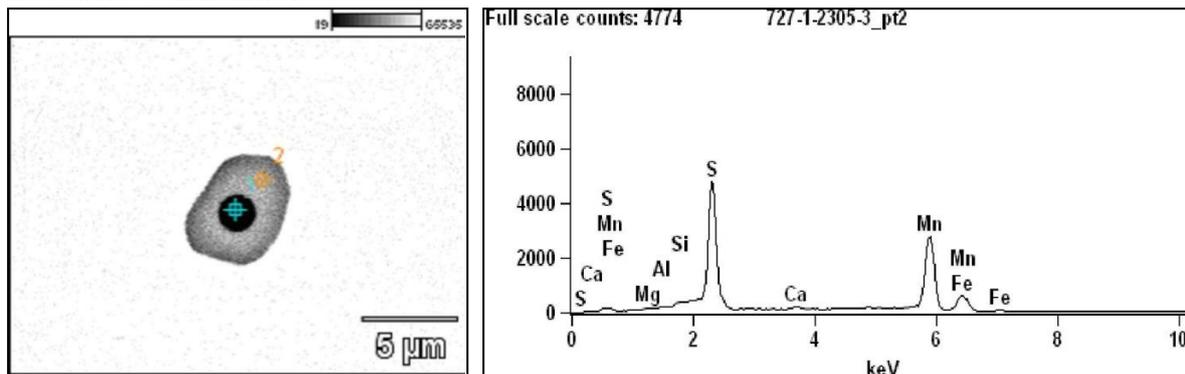


Figura 12. Imagem mostra a inclusão de sulfeto com óxido. O espectro resultante da análise química pontual por EDS no ponto 1 assinalado na imagem.

**Tabela 3.** Composição química da inclusão da figura 12 (% massa).

Elementos	Mg	Al	Si	S	Ca	Mn	Fe
Ponto 1	3.08	24.92	5.43	24.48	6.51	30.10	5.48

Com intuito de demonstrar que o sulfeto está nucleado sobre um óxido, foi realizado a análise química sobre a área do óxido (ponto 1) e do sulfeto (ponto 2) ilustrado na figura (13). O espectro mostra pelos teores que se trata de um sulfeto. A análise química na tabela (4) reforça a ideia de se tratar de um sulfeto associado a um óxido de cálcio e alumínio.

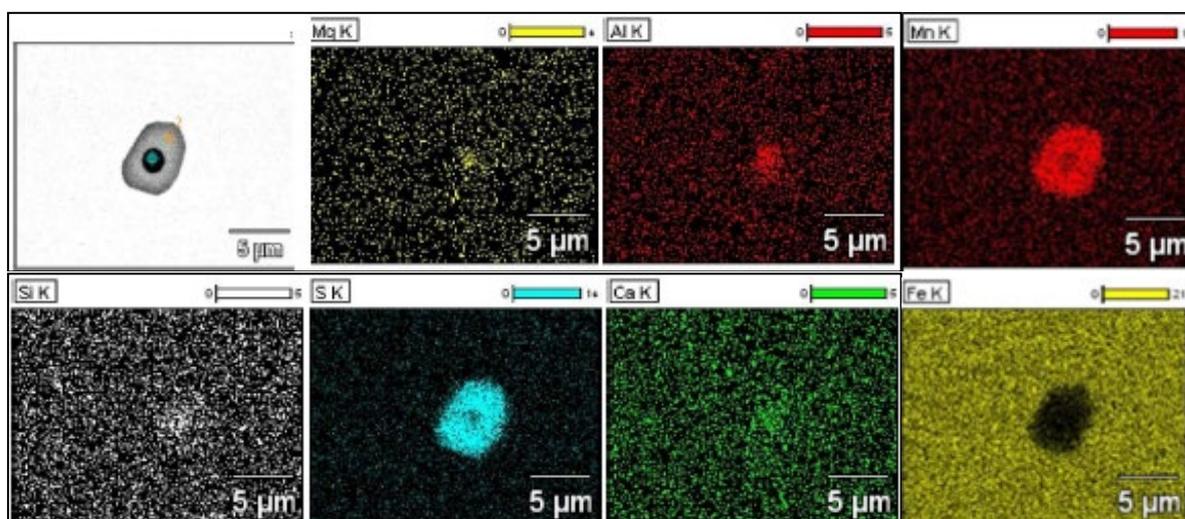


**Figura 13.** Imagem mostra a inclusão de sulfeto com óxido à direita. O espectro resultante da análise química pontual por EDS no ponto 2 assinalado na imagem.

**Tabela 4.** Composição química da inclusão da figura 13 (% massa).

Elementos	Mg	Al	Si	S	Ca	Mn	Fe
Ponto 1	1.51	12.27	4.83	28.34	8.52	40.30	4.23
Ponto 2	0.11	0.47	0.31	36.62	0.99	54.20	7.31

Para ver a distribuição de cada elemento químico foi traçado um mapa que se encontra na figura 14. O mapeamento químico analisa o Mg, Al, Mn, Si, S, Ca, e Fe. Por isso, pela presença de Mg, Si e Al; demonstra que o provável óxido se trata de um cálcio aluminato com silício, rodeado por um anel de MnS, confirmando o que foi dito por Ying Ren [19] no item 2.2.



**Figura 14.** Mapeamento de raio-x realizado sobre a inclusão de sulfeto da figura 14. As regiões em vermelho e azul correspondem ao Mn e o S respectivamente.

Portanto de acordo com os estudos de (Wakoh, [12]), verificou-se que os óxidos podem ser utilizados como sítios nucleantes de sulfetos. Não foram encontradas inclusões do tipo MA e CMA como núcleo para precipitados de MnS sugerido por Peng-ju Chen [17], provavelmente pelo baixo teor de Mg, pois se trata de uma aço de baixa liga. Além disso, o tratamento com Ca sugerido por Bielefeldt [16] para aumento da janela líquida (devido à redução do ponto de fusão das inclusões complexas) deve ser controlado para não reduzir o teor de enxofre [18]. Um controle aprimorado destes óxidos pode ser utilizado para uma melhor dispersão e controle no tamanho e morfologia dos sulfetos, devido ao fato que a maioria dos sulfetos nucleados eram do tipo III (angular) e irregular.

### 3 CONCLUSÃO

O presente trabalho propôs o estudo das inclusões de MnS na sua morfologia, tamanho e distribuição. De acordo com os estudos abordados neste trabalho, a forma dos sulfetos podem variar de acordo com o teor de enxofre, o espaçamento interdendrítico e a taxa de resfriamento. Isto foi visto pela presença de sulfetos do tipo III (angular) e irregular na região de meio raio de um tarugo e sulfetos do tipo II (eutético) e irregular eutético no núcleo das amostras analisadas. Algumas formas de inclusões não foram detectadas no aço analisado, como CMA. Neste caso, provavelmente pelo baixo teor de Mg no aço estudado. Entretanto, a morfologia das inclusões observadas no MEV estão de acordo com as apresentadas na revisão da literatura deste estudo.

A distribuição de sulfetos ao longo das micrografias processadas pelo aplicativo computacional demonstrou que o número de inclusões aumentou em direção ao núcleo, diminuindo o tamanho médio do diâmetro. Algumas inclusões tornaram-se mais alongadas no núcleo, comprovado pela redução da circularidade destas. O aumento do número de sulfetos e redução do tamanho da inclusão está associado ao aumento da região rica em enxofre devido ao aumento no espaçamento interdendrítico. Ainda existe um aumento da segregação no núcleo. Através disto há uma maior formação de sulfetos do tipo II (eutético) e irregular eutético, embora tenha sido constatado que o número de sulfetos do tipo III (angular) e irregular não tenha variado nas diferentes regiões.

Quanto à presença de óxidos sendo utilizados como sítios de nucleação de inclusões de sulfetos, os resultados obtidos neste trabalho condizem com os esperados, pois se verifica a correlação com a literatura. Como foi visto, muitos sulfetos estavam associados a inclusões do tipo III (angular). Pelas análises produzidas, foi observado através da análise química que óxidos compostos de alumínio e cálcio serviram como nucleantes de sulfetos de manganês. Fica a sugestão de trabalho futuro, o aprofundamento sobre o uso de óxidos para redução do tamanho dos sulfetos de manganês, principalmente alongados tipo 2.

### Agradecimentos

Agradeço aos Prof. Dr. Wagner Viana Bielefeldt e Prof. Dr. Antônio Cezar Faria Vilela pela dedicação e ensinamentos, além, dos colegas e ao Laboratório de Siderurgia (Lasid-UFRGS) pela oportunidade de defender meu mestrado.

## REFERÊNCIAS

- 1 Ken-ichi Yamamoto, Hideaki Yamamura, and Yoshihiro Suwa. Behavior of Non-metallic Inclusions in Steel during Hot Deformation and the Effects of Deformed Inclusions on Local Ductility. *ISIJ International*. 2011; 51: 1987-1994.
- 2 Carlo Mapelli, Walter Nicodemi, Maurizio Vendani and Alessio Zoppi. Control of inclusion in a resulphurised steel. *Steel research*. 200; 71:161- 168.
- 3 Oikawa, Ohtani Ishida and Nishizawa. The Control of Morphology of MnS Inclusions in Steel during Solidification. *ISIJ International*. 1995;35:402-408.
- 4 C.E. Sims. The nonmetallic constituents of steel. *Trans. AIME*. 1959; 215:367.
- 5 Meng-Long Li, Fu-wing Wang, Chang-rong, Zhan-bing Yang, Qing-yong Meng e Su-Fen Tao. *Inter. J. Mine. Metal. Mater*. 2015; 22: 589-596
- 6 Xuewei Zhang, Lifeng Zhang, Wen Yang, and Yuanchi Dong. Characterization of MnS Particles in Heavy Rail Steels Using Different Methods.. *Steel research*. 2017; int. 88, 01-16.
- 7 Yu Hao , Kang Yong-lin , Zhao Zheng-zhi' , Sun Hao. Morphology and Precipitation Kinetics of MnS in Low-Carbon Steel During Thin Slab Continuous Casting Process. *Jornal of Iron and Steel Reseach, Int*. 2006; 13(5): 30-36
- 8 Imagumbai . Behavior of Manganese Sulfide in Aluminum-killed Steel Solidified Uni-directionally in Steady State. *ISIJ International*. 1994; 34: 896-905.
- 9 Diederichs and Bleck. Modelling of Manganese Sulfide Formation during Solidification, Part 1. *Steel Research Int*. 2006; 77: 202-209.
- 10 Chen Yin-li, Wang Yan, Zhao Ai-min. Precipitation of AlN and MnS in Low Carbon Aluminium-Killed Steel. *Jornal of Iron and Steel Reseach, Int*. 2012; 19(4): 51-56.
- 11 X.F. Zhang, W.J. Lu and R.S. Qin. Removal of MnS inclusions in molten steel using electropulsing. *Scripta Materialia*. 2013; 69: 453-456.
- 12 Wakoh, Sawai and Mizoguchi. Effect of S on MnS precipitation on Steel with Oxide Nuclei. *ISIJ International*. 1996; 36: 1014-1021.
- 13 Ito, Masumitsu and Natsubara. Formation of Manganese Sulfide in Steel. *ISIJ International*. 1981; 21: 477-484.
- 14 Sen Luo, Bingyu Wang, Zhaohui Wang, Dongbin Jiang, Weiling Wang and Miaoyong Zhu. Morphology of Solidification Structure and MnS Inclusion in High Carbon Steel Continuously Cast Bloom. *ISIJ International*. 2017; 57: 2000-2009.
- 15 Xiaojing Shao, Xinhua Wang, Min Jiang, Wanjun Wang and Fuxiang Huang. Effect of Heat Treatment Conditions on Shape Control of Large-sized Elongated MnS Inclusions in Resulfurized Free-cutting Steels. *ISIJ International*. 2011; 51: 1995-2001.
- 16 Wagner Viana Bielefeldt and Antônio Cezar Faria Vilela. Study of Inclusions in High Sulfur, Al-Killed Ca-Treated Steel via Experiments and Thermodynamic Calculations. *Steel research*. 2015; int. 86, 375-385.
- 17 Peng-ju Chen, Cheng-yi Zhu, Guang-qiang Li, Ya-wen Dong and Zhi-cheng Zhang. Effect of Sulphur Concentration on Precipitation Behaviors of MnS-containing Inclusions in GCr15 Bearing Steels after LF Refining. *ISIJ International*. 2017; 57: 1019-1028.
- 18 Imagumbai e Takeda. Influence of Calcium-treatment on Sulfide and Oxide Inclusions in Continuous-cast Slab of Clean Steel. *ISIJ International* 1994; 34: 574-583.
- 19 Ying Ren, Lifeng Zhang, Shusen Li, Wen Yang, Yi Wang. Formation Mechanism of CaO-CaS Inclusions in Pipeline Steels. *AISTech Proceedings*. 2014: 1607-1617
- 20 Y. Hu, W. Q. Chen, H. B. Han and R. J. Bai. Influence of calcium treatment on cleanliness and fatigue life of 60Si2MnA spring steel. *Ironmaking and Steelmaking* 2017; 44: 28-36.
- 21 Han-Soo Kim, Hae-Geon Lee and Kyung-Shik Oh. Evolution of Size, Composition, and Morphology of Primary and Secondary Inclusions in Si/Mn and Si/Mn/Ti Deoxidized Steels. *ISIJ International* 2002; 42: 1404-1411.