

## ALGUNS ASPECTOS SOBRE A FORMAÇÃO DE INCLUSÕES DE ESPINÉLIO NOS AÇOS\*

Julio Aníbal Morales Pereira<sup>1</sup>  
Wagner Viana Bielefeldt<sup>2</sup>  
Antônio Cezar Faria Vilela<sup>3</sup>

### Resumo

Sabe-se dos problemas associados com as inclusões não metálicas, os quais afetam não somente a operação de fabricação, como também a qualidade do produto final. Por esses motivos, muitos estudos têm sido realizados para melhorar o controle do tamanho, quantidade, forma, distribuição e composição das inclusões. Especificamente para as inclusões de espinélio  $MgO \cdot Al_2O_3$ , ainda é preciso melhorar o entendimento dos fenômenos sobre a formação e modificação destas inclusões para um melhor controle ao longo do processo de fabricação do aço e obter maior limpidez inclusionária nos aços. Assim, neste trabalho, foram revisados tópicos reportados na literatura relacionados com: a formação, influência da composição da escória e modificação com cálcio das inclusões de espinélio.

**Palavras-chave:** Inclusões de espinélio; Tratamento com cálcio; Refino secundário; Composição de escória.

### SOME ASPECTS ON THE FORMATION SPINEL INCLUSION IN STEEL

### Abstract

It is known of the problems associated with non-metallic inclusions, which not only affects the manufacturing operation, as well as the quality of the final product. For these reasons, many studies have been conducted to improve the control of size, quantity, shape, distribution and composition of the inclusions. Specifically for the inclusions of spinel  $MgO \cdot Al_2O_3$ , still need to improve understanding of the phenomena on the formation and modification of these inclusions for better control over the steelmaking process and achieve greater limpidity of inclusions in steels.

In this work, topics were reviewed reported in the literature related to: the formation, influence of the slag composition and modification with calcium of spinel inclusions.

**Keywords:** Spinel inclusion; Treatment with calcium; Secondary refining, Slag composition.

<sup>1</sup> Dr., Eng. Metalúrgico, Pesquisador; LaSid; Depto. de Metalurgia, PPGE3M, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

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

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

## 1 INTRODUÇÃO

Esforços vêm sendo realizados para tornar os aços cada vez mais limpos (Clean Steel), reduzindo a geração e melhorando a remoção das inclusões não metálicas. Semelhantes às inclusões de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), as inclusões de espinélios ( $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ), de alta dureza ( $\text{HV} = 2100$  to  $2400 \text{ kg/mm}^2$ ), alto ponto de fusão ( $2408 \text{ K}$  [ $2135^\circ\text{C}$ ]) e de morfologia irregular, causam problemas de lingotabilidade pela obstrução (clogging) das válvulas durante o processo de lingotamento contínuo do aço e ainda geram defeitos superficiais (*sliver*) ou trincas no produto final durante o processo de conformação (laminação ou estampagem) [1-4].

A maioria dos estudos sobre inclusões de espinélios  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  estão concentrados nos aços inoxidáveis por causa dos danos que elas provocam na qualidade superficial desses aços. Por outro lado, ao contrário dos aços inoxidáveis, o controle das inclusões de espinélios  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  em aços estruturais ligados de alta resistência, tem a finalidade de melhorar a vida em fadiga [2].

## 2 FUNDAMENTOS

### 2.1 Formação de Inclusões de Espinélio

Verma N. et al [5] e Harada A. et al [6], relatam em seus estudos que inclusões de espinélio formam-se no aço líquido principalmente pela reação entre o aço e a escória na panela (mais do que pela reação entre o aço e refratário). Esta conclusão é suportada pelas seguintes observações: o conteúdo de óxido de magnésio nas inclusões aumenta em paralelo com o *pickup* de silício no aço (o *pickup* de silício ocorre pela reação entre aço e escória da panela); nenhuma diferença na formação de espinélio foi encontrada no aço contido em panelas totalmente revestidas com tijolos  $\text{MgO}$  e reações entre aços acalmados ao alumínio num cadinho de  $\text{MgO}$  (em experimentos de laboratório) geram espinélios como produto, porém partículas de espinélios permanecem na interface aço- $\text{MgO}$  e não entram no aço líquido [5].

Desta forma, segundo Okuyama G. et al [7], pode-se observar esquematicamente na figura 1, o caso de um aço inoxidável ferrítico, os dois processos elementares para a formação de uma inclusão de espinélio  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ .

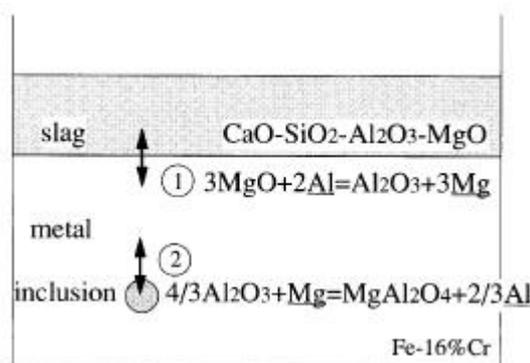
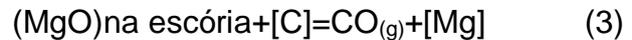


Figura 1. Representação esquemática das reações entre escória-metal-inclusão[7].

Para o caso de aços inoxidáveis ferríticos desoxidados ao alumínio, a formação de  $\text{MgO}$  nas inclusões consiste na reação entre o metal e a escória, reação 1, em que o  $\text{MgO}$  na escória é quimicamente reduzido pelo Al no aço líquido, e a outra sendo

uma reação entre o metal e inclusões, reação 2, em que o produto de desoxidação  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reage com o Mg no aço que foi formado por redução química da escória. Segundo Park J. H. e Todoroki H. [8] além da reação (1), onde o alumínio utilizado na desoxidação reduz o MgO na escória, outras reações podem ocorrer como é para o caso de aços de alto carbono, conforme a reação 3:



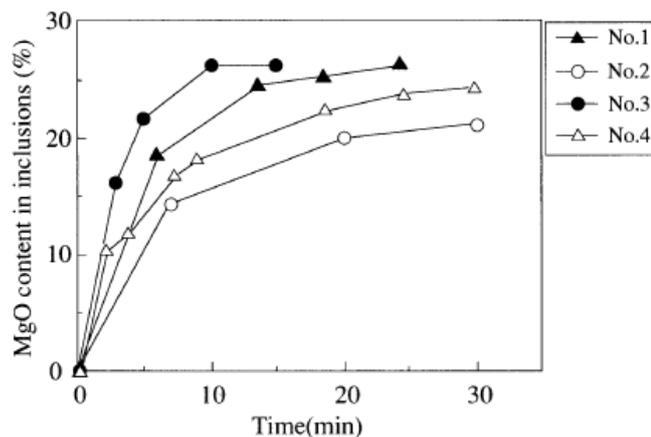
onde: ( ) espécies na fase escória e [ ] espécies dissolvidas no banho líquido.

Por outro lado, quando aços são desoxidados com silício, as reações 4 e 5 são consideradas:



Neste caso, MgO e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vão ficando cada vez mais concentrados pelas reações da equação (4) e equação (5) e conseqüentemente as inclusões mudam para espinélio. Segundo Okuyama G. et al [7], figura 2, a concentração de MgO nas inclusões aumenta com o tempo após adição de Al e que esta tendência de aumento ocorre mais rapidamente quando a basicidade ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ ) e  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  da escória aumentam (ver tabela 1, ensaios 1 e 3). Esses autores ainda concluem de seus resultados que, para o sistema como um todo, a reação metal-escória é a etapa determinante da velocidade para a taxa de formação da inclusão de espinélio e inclusive de MgO, por causa da rápida difusão de MgO e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Maiores detalhes sobre a cinética do processo de transporte do magnésio da escória para o metal podem ser vistos nas referências [6,7,9].



**Figura 2.** Variação da concentração de MgO nas inclusões com o tempo após adição de alumínio em 1923 K [7].

**Tabela 1.** Composição inicial da escória utilizada nos experimentos[7].

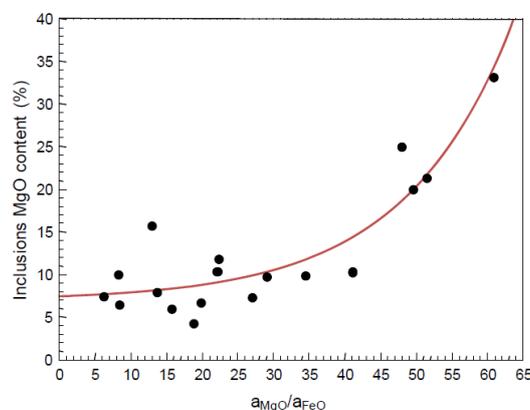
| Exp. No. | CaO (%massa) | SiO <sub>2</sub> (%massa) | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%massa) | MgO (%massa) | CaO/SiO <sub>2</sub> | CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|----------|--------------|---------------------------|---|--------------|----------------------|------------------------------------|
| 1        | 40           | 10                        | 40                                      | 10           | 4,0                  | 1,0                                |
| 2        | 35           | 20                        | 35                                      | 10           | 1,8                  | 1,0                                |
| 3        | 57           | 5                         | 28                                      | 10           | 11,4                 | 2,0                                |
| 4        | 45           | 25                        | 20                                      | 10           | 1,8                  | 2,3                                |

Por último, Verma N. et al [5] relatam em seus estudos que a reoxidação também pode conduzir à formação de espinélio. Em aços contendo espinélio, antes do tratamento com cálcio, o magnésio dissolvido, que retorna para o aço durante o tratamento com cálcio, deverá formar novos espinélios durante a reoxidação. Isto foi confirmado através de cálculos termodinâmicos utilizando o programa FactSage e, a partir de amostras industriais.

## 2.2 Influência da Composição da Escória no Conteúdo de MgO das Inclusões

Encontram-se na literatura, figuras 3 e 4, resultados de estudos que mostram correlações clássicas entre a composição da escória e o conteúdo de MgO nas inclusões [10,11,18,19].

Uma destas correlações é mostrada na figura 3, entre o conteúdo de MgO nas inclusões no fim do processo e a razão  $a_{MgO}/a_{FeO}$ . Uma razoável correlação entre os parâmetros é observada [11].



**Figura 3.** Relação entre o conteúdo de MgO nas inclusões e a razão de atividades  $a_{MgO}/a_{FeO}$  na escória [11].

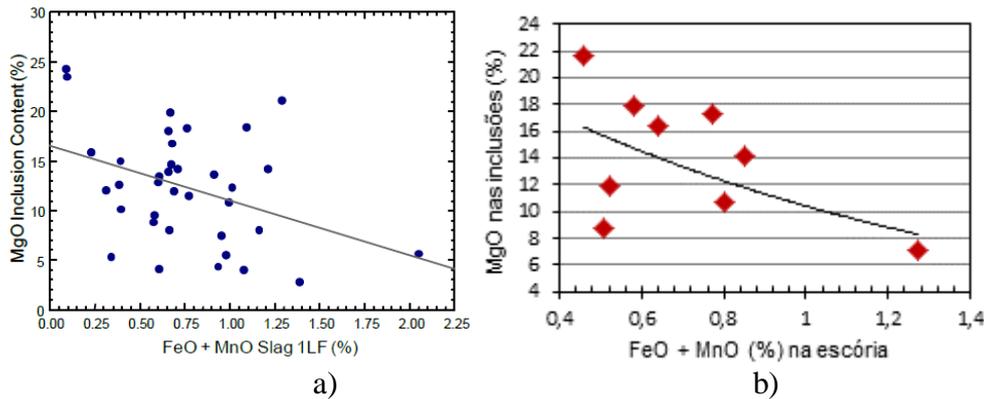
A partir da equação (6), o [Mg] dissolvido no equilíbrio com a escória é obtido.

$$[Mg] = \frac{\gamma_{MgO} \times (MgO) \times K_{FeO}}{K_{MgO} \times f_{Mg} \times \gamma_{FeO} \times (FeO)} \quad (6)$$

onde:  $K$ , constante de equilíbrio da reação;  $(MgO)$  e  $(FeO)$ , conteúdo de MgO e FeO na escória;  $\gamma_{MgO}$  e  $\gamma_{FeO}$  (coeficiente de atividade do MgO e FeO);  $(f_{Mg})$  coeficiente de atividade do Mg dissolvido no aço.

Nessa equação, se pode observar que um baixo  $(FeO)$  na escória e/ou uma alta atividade de MgO ( $a = \gamma_{MgO} \cdot (MgO)$ ), podem incrementar o Mg na interface metal-escória. Logo, este magnésio pode reagir com a alumina das inclusões para formar espinélio.

Por outro lado, outra correlação é apresentada nas figuras 4a-b, onde escórias com menor teor de óxidos reduzíveis (como FeO e MnO), pode promover inclusões com maior teor de MgO. Isto é, quando se tem uma escória desoxidada, a redução de MgO que esta contém pode ocorrer, dissolvendo Mg no banho metálico, o qual reaciona com as inclusões de alumina presentes no aço gerando espinélio do tipo  $MgO \cdot Al_2O_3$  [10;18].



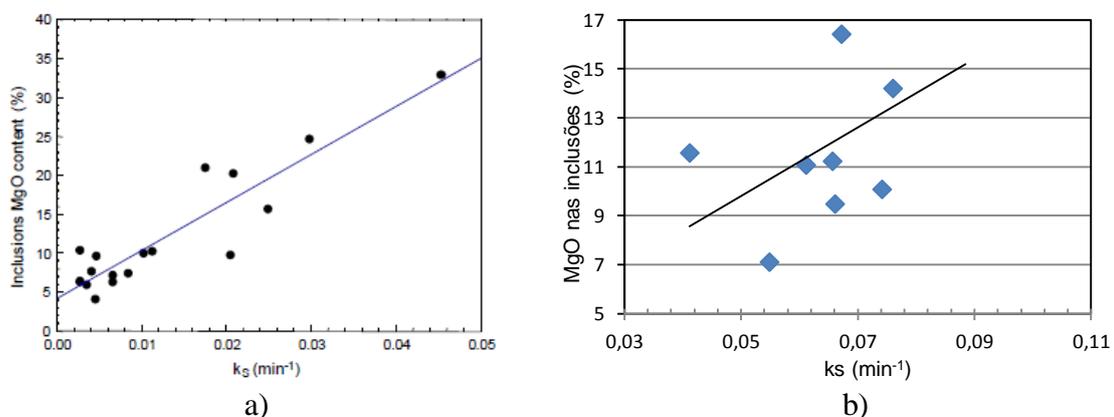
**Figura 4.** Influência do (%FeO+%MnO) na escória no conteúdo de MgO das inclusões. a) Capurro et al. [10], b) Fraga C. et al [18].

Em outra serie de estudos, Capurro et al [10]; Mendez J. et al.[11] e Fraga C. et al [18], introduzem o cálculo do parâmetro cinético  $k_s$ , conforme a equação 7:

$$[S] = \frac{[S]_0}{1 + RL_s} \cdot \left[ 1 + RL_s \cdot \exp\left(-\frac{k_s(1 + RL_s)}{RL_s} \cdot t\right) \right] \quad L_s = \frac{(S)}{[S]} = \frac{C'_s \cdot f_s}{a_o} \quad (7)$$

onde,  $[S]_0$  é o conteúdo de enxofre inicial no aço,  $R$  é a razão entre a massa da escória e aço,  $k_s$  é o parâmetro cinético,  $L_s$  é o coeficiente de partição de enxofre,  $f_s$  é o coeficiente de atividade do enxofre (aproximadamente 1 em aços de baixa liga),  $a_o$  atividade do oxigênio no aço líquido e  $C'_s$  é a capacidade de sulfeto, a qual é função da composição da escória e temperatura.  $C'_s$  pode ser calculada utilizando diferentes equações e modelos encontrados na literatura [11].

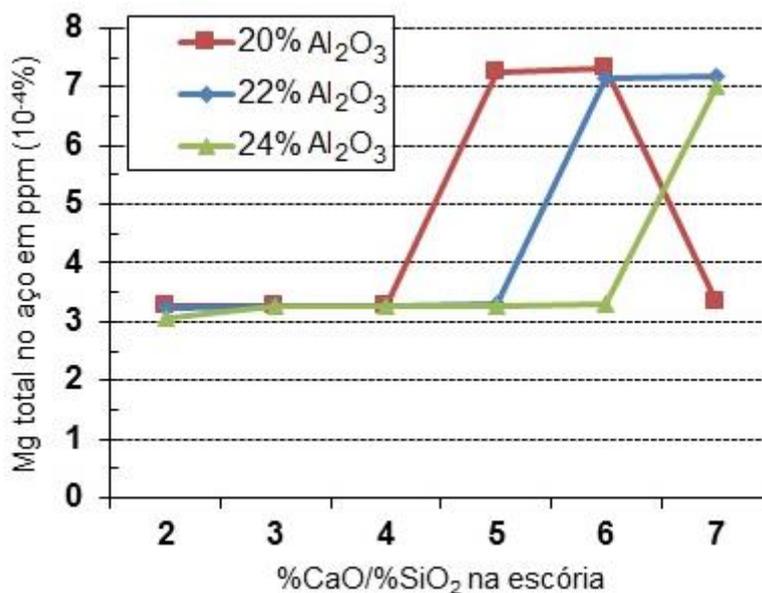
O parâmetro  $k_s$ , o qual está diretamente relacionado tanto com o coeficiente de transferência de massa, está bem correlacionada com a energia de agitação. Consequentemente, uma maior taxa de dessulfuração, que significa uma maior energia de agitação, deveria promover um incremento de MgO nas inclusões. As figuras 5a-b mostram a correlação entre o parâmetro cinético ( $k_s$ ) e o conteúdo de MgO das inclusões. A boa correlação observada sugere que, quando  $k_s$  aumenta, o conteúdo de MgO das inclusões também aumenta.



**Figura 5.** Influência do parâmetro cinético  $k_s$  sobre o MgO nas inclusões: a) Mendez J. et al. [11], b) Fraga C. et al [18].

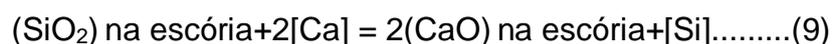
A figura 6 mostra os resultados do trabalho realizado por Bartosiaki B. et al [19] sobre a transferência de magnésio para o banho (ferro líquido) de acordo com a variação da basicidade e dos teores de alumina na escória, deduzida a partir de simulação termodinâmica via software FactSage (considerando teores em massa constantes de MgO (10%) e de FeO+MnO (1%) na escória).

A alumina atua como fluidizante em escórias básicas e como mostra a figura 6, teores mais elevados de alumina deslocam as curvas para basicidades mais elevadas. Acima de determinada basicidade, ocorre a transferência de magnésio para o banho, isso por que a solubilidade de MgO na fase líquida da escória cai com o aumento da basicidade. A queda de transferência do Mg para o banho representa a passagem da composição da escória pelo campo líquido no diagrama de fases [19].



**Figura 6.** Variação dos valores de Mg de acordo com a basicidade binária para 20, 22 e 24% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Partes por milhão (ppm) de magnésio dissolvido [19].

Ainda com relação à composição da escória, os estudos realizados por Jiang M. et al [2] e Todoroki e Mizuno [4], utilizando uma escória CaO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO e CaO–(SiO<sub>2</sub>)–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO–CaF<sub>2</sub> respectivamente, concluem que a sílica na escória estabiliza a existência de inclusões de espinélio e deverá ser controlada tão baixa quanto possível. A sílica na escória vai consumir magnésio e cálcio solúvel no aço líquido, conforme a reação (8) e a reação (9), a qual retarda e ainda impede a transformação de inclusões de espinélio (MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) para inclusões de MgO ou inclusões do sistema CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO, como será visto mais adiante (figura 12).



Tang H. et al. [13], figuras 7 e 8, por meio de cálculos termodinâmicos verificaram a influência da composição da escória, nível de vácuo, entre outros parâmetros, sobre o teor de magnésio no aço [Mg]. A figura 7 mostra o efeito do teor de alumínio sobre o teor de magnésio no aço para escórias de diferentes basicidades. Como se observa, o teor de magnésio no aço líquido aumenta com o conteúdo crescente de

alumínio. Quando a basicidade binária está na faixa de 2,5-6,0, a tendência de aumento é muito evidente, o que pode levar a formar espinélio.

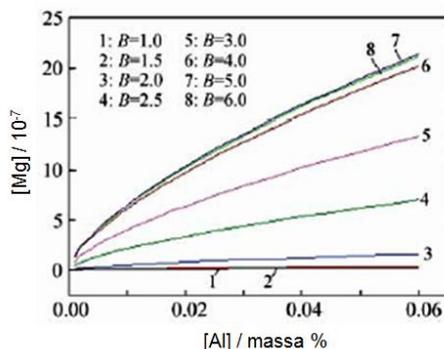


Figura 7. Equilíbrio [Al]-[Mg] em diferentes basicidades[13].

A figura 8 mostra a influência entre a basicidade na escória (condição (MgO)=5%, (FeO)=0,5%, [Al]=0,02%) sobre [Mg] no aço. Pode ser visto que [Mg] aumenta com o aumento da basicidade, porém, com o aumento de (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) menor será o [Mg] no aço.

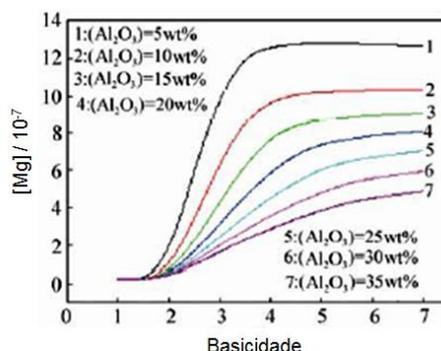


Figura 8. Relação entre a basicidade de escória e [Mg] na condição de (MgO)=5% massa, (FeO)=0,5% massa e [Al]=0,02% massa[13].

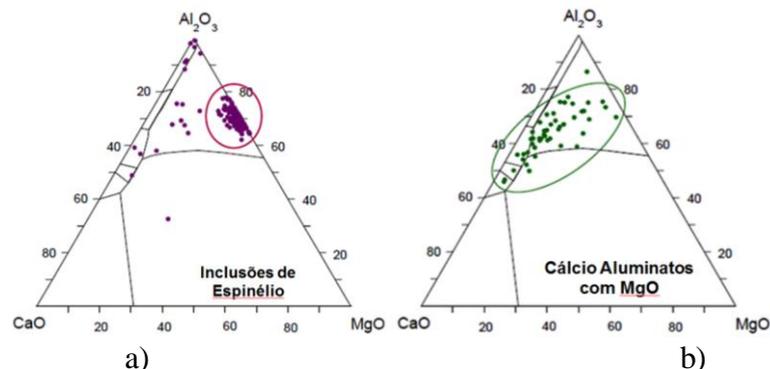
Por último, os autores citados anteriormente mostram a relação da basicidade da escória e da pressão parcial de CO sobre o teor de magnésio durante o tratamento a vácuo, sendo a reação expressa conforme foi visto na reação 3. Das análises dos resultados, esses autores concluem que, para uma mesma pressão parcial de CO, o conteúdo de magnésio no aço aumenta com o aumento da basicidade até atingir um máximo, para logo a seguir, diminuir quando a basicidade aumenta. Para uma mesma basicidade, o teor de magnésio diminui com o aumento da pressão parcial de CO [13].

### 2.3 Modificação das Inclusões de Espinélio com Cálcio

Como mostram as figuras 9a-b, o tratamento com cálcio realizado ao final do processo do refino secundário pode modificar a composição química dos espinélios, convertendo-as em inclusões líquidas (ou semi-líquidas), o que alivia o problema de lingotabilidade [5;10;17].

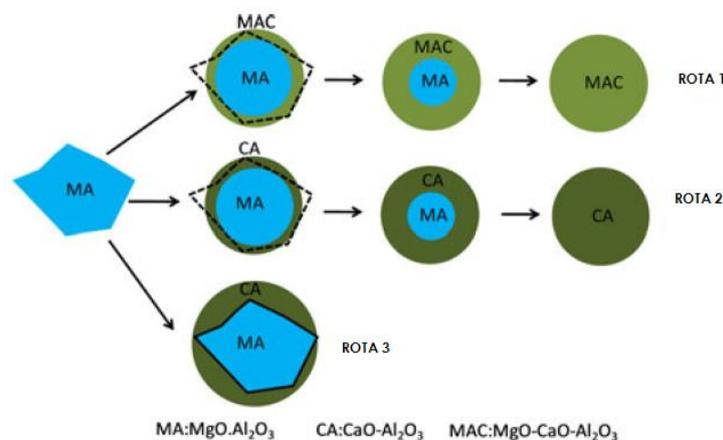
Como se observa na figura 9a, originalmente as inclusões são de alumina (já que o aço foi desoxidado com alumínio durante o vazamento) com uma quantidade variável de MgO, o que muda sua composição para formar inclusões de espinélio Al-Mg até a adição de CaSi. Após adição de cálcio, figura 9b, os espinélios são

modificados para óxidos complexos do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ . Finalmente, na etapa de lingotamento contínuo, as inclusões são de aluminatos de cálcio com conteúdos variáveis de  $\text{MgO}$ .



**Figura 9.** Evolução da composição química das inclusões: a) antes da adição de cálcio, b) depois da adição de cálcio. [10]

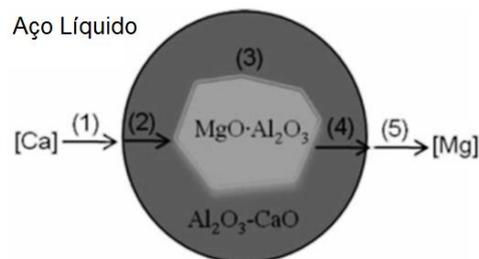
Os trabalhos [1,3,5,14,16,17] sobre mecanismos de modificação de inclusões de espinélio com cálcio concluem que o  $\text{Ca}$  adicionado ao aço reduz parcialmente o  $\text{MgO}$  do espinélio, aumentando o  $[\text{Mg}]$  dissolvido. O  $[\text{Mg}]$  dissolvido está disponível para reagir e gerar novas inclusões ricas em  $\text{MgO}$ , por exemplo, pela queda da temperatura ou por reoxidação. Na continuação, o residual de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nas inclusões reage com o  $\text{CaO}$  para formar inclusões líquidas. Pequenas porcentagens de  $\text{MgO}$  remanescente nas inclusões também podem contribuir para a liquefação das inclusões. De acordo com esse mecanismo de modificação, quando originalmente inclusões de espinélio são reduzidos pelo  $\text{Ca}$  dissolvido, as reações deverão ocorrer nas bordas poligonais e, a seguir, o núcleo de espinélio  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$  mudará para uma forma esférica aproximada, como mostram as rotas 1 e 2 ilustradas na figura 10. As inclusões resultantes desse mecanismo de modificação devem ser  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  (MAC) ou  $\text{CaOAl}_2\text{O}_3$  (CA) e uniformes na composição. No entanto, Yang S. et al. [3] mostram também que as inclusões resultantes  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  podem não ser homogêneas na composição, contendo de 2 a 3 fases, uma camada exterior líquida  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  e um núcleo de espinélio  $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  em forma poligonal e irregular, como mostrado pela rota 3. Oposto ao mecanismo sugerido pelas rotas 1 e 2, as inclusões com núcleo de espinélio  $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ , são prejudiciais às propriedades do aço já que elas não deformam durante a laminação a quente[3].



**Figura 10.** Diagrama esquemático de possíveis mecanismos para a modificação de inclusões de  $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  com cálcio [3].

Outros mecanismos de modificação, além dos sugeridos, vem sendo desenvolvidos e a condição cinética é um dos fatores chaves para determinar se a reação de redução do MgO pelo Ca pode prosseguir ou não [3].

A figura 11 mostra o esquema do modelo cinético na modificação de inclusão de espinélio  $MgO \cdot Al_2O_3$  pelo tratamento com Ca com as seguintes etapas: (1) difusão de [Ca] no aço líquido, (2) a difusão de [Ca] no cálcio aluminatos resultante, (3) reação química na interface aço líquido-inclusão, (4) difusão de [Mg] no cálcio aluminatos, e (5) difusão [Mg] no aço líquido.



**Figura 11.** Esquema do modelo cinético sobre a modificação de inclusões de  $MgO \cdot Al_2O_3$  pelo tratamento com cálcio [3].

No início, a reação de redução  $(MgO)(s) + [Ca] \rightarrow [Mg] + (CaO)$  ocorre e MgO na inclusão é parcialmente reduzido para Mg dissolvido. Porém, quando a reação prossegue, uma camada de cálcio aluminato é gerada ao redor da inclusão e a difusão de Mg dentro desta camada é lenta, a qual deverá retardar a reação de redução.

Simultaneamente, a reação de  $(Al_2O_3)(s) + [Ca] + [O] \rightarrow (xCaO \cdot Al_2O_3)$  prossegue durante todo o tempo, o qual irá gerar mais e mais camada de cálcio aluminato ao redor da inclusão e, se esta fase  $xCaO \cdot yAl_2O_3$  é líquida, então a inclusão será de forma esférica por causa do efeito da tensão superficial.

Yang S. et al. [3] concluem que o tamanho do espinélio é outro fator importante, sendo que inclusões de espinélios ( $MgO \cdot Al_2O_3$ ) de  $2\mu m$  podem ser modificadas em inclusões  $CaO \cdot Al_2O_3$  pela reação de redução conforme a reação 10 [3]:



Já para inclusões de  $MgO \cdot Al_2O_3 > 5\mu m$ , MgO só pode ser parcialmente modificado em inclusões  $CaO \cdot Al_2O_3$ , e as inclusões resultantes irão ter um núcleo de  $MgO \cdot Al_2O_3$  e uma camada líquida externa de  $CaO \cdot Al_2O_3$ .

Para aços contendo enxofre (aços resulfurados), uma grande quantidade de CaS precipita após o tratamento com cálcio sobre a inclusão de espinélio o que deverá mudar sua forma irregular, piorando o efeito da modificação. Três diferentes tipos de distribuição de CaS foram observados e seus respectivos mecanismos de formação foram apresentados [1;3;15].

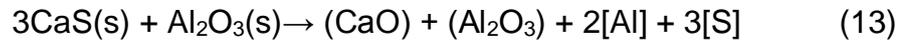
Por outro lado, Verma N. et al [5] relatam o aparecimento do CaS como um produto intermediário que desaparece durante a transformação do espinélio. O seguinte mecanismo de modificação foi proposto:

Cálcio (como vapor ou cálcio dissolvido) reage com enxofre dissolvido para formar CaS e reduzir MgO desde o espinélio, conforme a reação 11 e a reação 12:

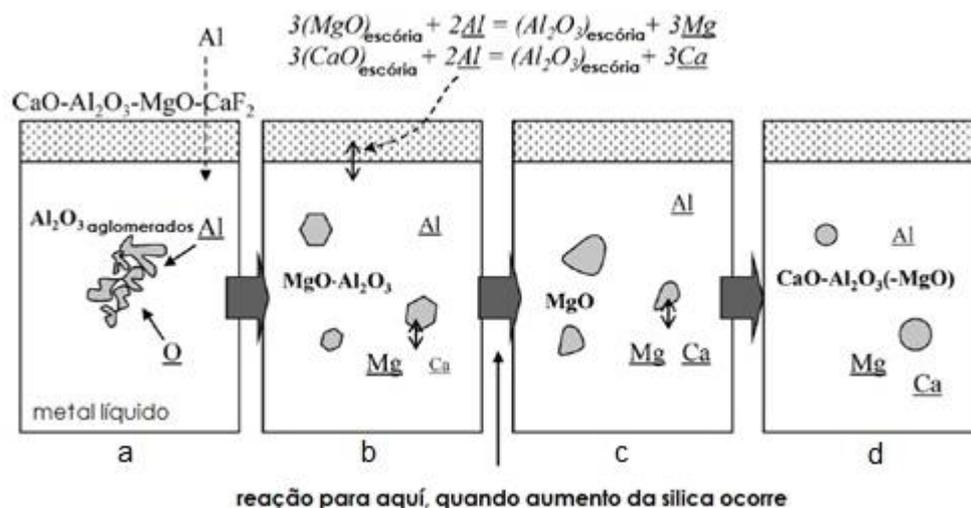




CaS reage com as inclusões óxidas (principalmente  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) retornando enxofre para o aço líquido, conforme a reação 13



Por último, vários pesquisadores relatam sobre o suprimento de cálcio pela escória mudando a morfologia e composição das inclusões de espinélio conforme mostrado esquematicamente na figura 12 [2,3,8,12,14].



**Figura 12.** Representação esquemática (a),(b),(c) e (d), da evolução das inclusões durante as reações escória-aço[8,14].

A partir de resultados experimentais, as etapas das reações foram as seguintes: (a) aglomerados de alumina foram formados imediatamente após a adição de alumínio quando a escória altamente básica foi equilibrada com aço líquido acalmado ao alumínio; (b-c) simultaneamente, a redução de MgO e CaO pelo alumínio dissolvido ocorre para suprir Mg e Ca solúvel no aço líquido e inclusões de alumina mudam para inclusões de espinélio pela reação com o magnésio dissolvido. Por causa que nenhuma agitação foi considerada durante o experimento, gradientes de concentração de Mg deverão existir e resultar na formação de inclusões de MgO; d) inclusões de  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  foram gradualmente transformados em inclusões complexas  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ . Como foi descrito na seção anterior, quando incorporada sílica à escória, essa transformação não deverá ter efeito.

### 3 CONCLUSÕES

A partir da análise de vários resultados experimentais, industriais e termodinâmicos de relevância sobre a formação das inclusões de espinélio, pode-se concluir que:

- A reação para a formação de inclusões de espinélio é a redução do MgO da escória pelo alumínio adicionado para a desoxidação do aço;
- Reduzindo a razão  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  e  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  da escória, o conteúdo de MgO nas inclusões de alumina pode ser reduzido;

- As diversas correlações encontradas na literatura,  $a_{MgO}/a_{FeO}$ ;  $(FeO+MnO)\%$  e  $k_s$ , ajustaram-se satisfatoriamente ao conteúdo do MgO das inclusões;
- O aumento nos teores de alumina de 20%, 22 e 24% deslocam as curvas de transferência de magnésio para o banho para basicidades binárias de 4; 5 e 6 respectivamente;
- Sílica na escória estabiliza a existência das inclusões de  $MgO \cdot Al_2O_3$ , por isso deverá de ser controlado tão baixo quanto possível;
- Adição de cálcio nem sempre é bem sucedida em modificar as inclusões de espinélio. O tamanho da inclusão é outro fator limitante para esta transformação;
- A modificação das inclusões de espinélios com cálcio envolve o decréscimo dos teores de MgO nas inclusões, porém pequenas porcentagens de MgO residual podem contribuir significativamente para a liquefação das inclusões pelo tratamento com cálcio;
- Durante o tratamento a vácuo, para uma mesma pressão parcial de CO, o conteúdo de magnésio no aço aumenta com o aumento da basicidade até atingir um máximo, para logo a seguir, diminuir quando a basicidade aumenta. Para uma mesma basicidade, o teor de magnésio diminui com o aumento da pressão parcial de CO. E para uma mesma basicidade, o teor de magnésio diminui com o aumento da pressão parcial de CO.

## Agradecimentos

À Fundação Luiz Englert pela Bolsa concedida.

## REFERÊNCIAS

- 1 Jing G, Shu-Sen C, Zi-Jian C. Mechanism of non-metallic inclusion formation and modification and their deformation during compact strip production (csp) process for aluminum-killed steel. *ISIJ International*.2013;53(12):2142–2151.
- 2 Jiang M, Wang X, Chen B, Wang W. Formation of  $MgO \cdot Al_2O_3$  inclusions in high strength alloyed structural steel refined by  $CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO$  slag. *ISIJ International*.2008;48(7):885–890.
- 3 Yang S, Wang Q, Zhang L, Li J, Peaslee K. Formation and modification of  $MgO \cdot Al_2O_3$ -based inclusions in alloy steels. *Metallurgical and Materials Transactions B*.2012; 43B:731-750.
- 4 Todoroki H; Mizuno K. Effect of silica in slag on inclusion compositions in 304 stainless steel deoxidized with aluminum. *ISIJ International*.2004; 44(8):1350–1357.
- 5 Verma N, Pistorius PC, Fruehan RJ, Potter MS, Oltmann HG, Pretorius EB. Calcium modification of spinel inclusions in aluminum killed steel: reaction steps. *Metallurgical and Materials Transactions B*.2012; 43B:830-956.
- 6 Harada A, Maruoka N, Shibata H, Zeze M, Asahara N, Huang F, Kitamura S. Kinetic analysis of compositional changes in inclusions during ladle Refining. *ISIJ International*.2014; 54(11):2569–2577.
- 7 Okuyama G, Yamaguchi K, Takeuchi S, Sorimachi K. Effect of slag composition on the kinetics of formation of  $Al_2O_3-MgO$  inclusions in aluminum killed ferritic stainless steel. *ISIJ International*.2000; 40(2):121–128.
- 8 Park JH, Todoroki H. Control of  $MgO \cdot Al_2O_3$  Spinel Inclusions in Stainless Steels. *ISIJ International*.2010; 50(10):1333–1346.

- 9 Harada A, Miyano G, Maruoka N, Shibata H, Kitamura S. Dissolution behavior of Mg from MgO into molten steel deoxidized by Al. ISIJ International.2014; 54(10):2230–2238.
- 10 Capurro C, Cerrutti G, Cicutti C. Study of the Generation and Modification of Spinel type inclusions during secondary metallurgy and casting stages. 19ª Conferencia del Acero IAS 19th IAS Steel Conference IAS, 2013, Rosario, Santa Fe, Argentina.
- 11 Mendez J, Gómez A, Capurro C, Donayo R, Cicutti C. Effect of process conditions on the evolution of MgO content of inclusions during the production of calcium treated, aluminum killed steels.2012. 8<sup>th</sup> International Conference on Clean Steel, Budapest-Hungary.
- 12 Tang Y. Effect of slag composition on inclusion control in LF-VD process for ultra-low oxygen alloyed structural steel. Procedia Earth and Planetary Science 2 (2011):89-97.
- 13 Tang H; Li J. Thermodynamic analysis on the formation mechanism of MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spinel type inclusions in casing steel. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials.2010; 17(1):32-38.
- 14 Jiang M; Wang X, Chen B, Wang W. Laboratory study on evolution mechanisms of non-metallic inclusions in high strength alloyed steel refined by high basicity slag. ISIJ International.2010; 50(1):95–104.
- 15 Yang W, Zhang L; Wang X, Ren Y, Liu X, Shan Q. Characteristics of inclusion in low carbon Al-killed steel during ladle furnace refining and calcium treatment. ISIJ International.2013; 53(8):1401–1410.
- 16 Dogan N.; Longbottom RJ, Reid MH, Chapman MW, Wilson P, Moore L, Monaghan BJ. Morphology and composition changes of spinel (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) inclusions in steel. Ironmaking and Steelmaking.2015; 42(3):185-193.
- 17 Bielefeldt WV, Vilela ACF. Study of Inclusions in High Sulfur, Al-Killed Ca-Treated Steel via Experiments and Thermodynamic Calculations. Steel Research International.2014; 85 (9999): 1-11.
- 18 Fraga CAS, Bielefeldt WV, Vilela ACF. Estudo de caracterização de inclusões de óxidos em aço de alto carbono. 69º Congresso anual de ABM – Internacional e 14º ENEMET. São Paulo–Brasil.2014:1-11.
- 19 Bartosiaki BG, Pereira JAM, Bielefeldt WV, Vilela ACF. Estudo de inclusões não metálicas em aços durante tratamento em desgaseificador a vácuo e início de lingotamento contínuo. Aciaria Steelmaking 45º Seminário de Aciaria-Internacional. Porto Alegre, RS, Brasil.2014:1-10.