

Influenza delle scorie di metallurgia secondaria sulle inclusioni non metalliche nell'acciaio analizzate con OES-PDA

R. Ottini, S. Buoro, M. Bianchi, M. Baldan

Le scorie di metallurgia secondaria, ritenute dalla pluralità un semplice sottoprodotto della produzione siderurgica, rivestono tuttavia molteplici ruoli cruciali durante la produzione e l'affinazione dell'acciaio. In particolare, possono influenzare significativamente la formazione, la natura chimica e le relative caratteristiche fisiche delle inclusioni non metalliche presenti nell'acciaio. Questo non solo generando, nei casi di errori o non corrette gestioni dei processi, vere e proprie inclusioni esogene di scoria ma anche instaurando una sorta di equilibrio di ripartizione inclusioni-scoria con le inclusioni endogene. Mettere a punto e controllare costantemente la composizione chimica delle scorie, in special modo le scorie di metallurgia secondaria, permette di guidare la formazione e le caratteristiche delle inclusioni non metalliche prevenendole, modificando o rimuovendo, se presenti, le inclusioni più dannose per ottenere acciai prestazionalmente superiori. Questo studio si prefigge lo scopo di monitorare l'evoluzione della composizione chimica delle scorie durante le fasi di affinazione dell'acciaio, correlandola con la natura chimica delle inclusioni non metalliche, in particolar modo con le inclusioni a base di alluminati di calcio di formula generica $\text{Ca}_x\text{Al}_y\text{O}_{(x+3/2y)}$, utilizzando quindi una tecnica di analisi indiretta per guidare lo sviluppo di scorie ottimali da un lato e per generare le inclusioni desiderate dall'altro. In particolare, sono stati analizzati con la tecnica OES-PDA (*Optical Emission Spectroscopy – Pulse Distribution Analysis*) campioni di acciaio prelevati dal fuso in differenti stadi di avanzamento del processo e contestualmente sono state prelevate e analizzate con tecnica XRF convenzionale le relative scorie. L'evoluzione della composizione chimica della scoria in funzione degli additivi e dei trattamenti metallurgici e la conseguente influenza sulla natura chimica delle inclusioni è stata quindi valutata. È stato infine verificato come, trascorso un congruente periodo di tempo di affinzioni, le inclusioni a base alluminato di calcio tendano ad avere una composizione che ricalca la stechiometria delle scorie. Ciò dimostra come la tecnica OES-PDA riesca a fornire indicazioni puntuali e approfondite sullo stato del processo produttivo.

PAROLE CHIAVE: INCLUSIONI NON METALLICHE, SCORIE, OES-PDA, PRODUZIONE DI ACCIAIO, CLEAN STEEL;

INTRODUZIONE

Al di fuori del settore strettamente legato alla produzione dell'acciaio liquido, le scorie sono viste con una accezione prettamente negativa e rappresentano qualcosa di cui disfarsi, un sottoprodotto senza funzioni e senza valore. Chi invece si occupa direttamente di produzione e affinazione dell'acciaio sa bene che le scorie ricoprono una serie di compiti fondamentali per l'ottimale gestione dei processi produttivi. Per quanto riguarda il processo da forno elettrico (EAF) si possono distinguere le scorie da forno fusorio [1, 2] e le scorie di metallurgia secondaria [3]. A seconda della composizione chimica le scorie presentano caratteristiche chimico-fisiche molto diverse fra loro [4, 5] e questo influenza in modo diretto le caratteristiche

Riccardo Ottini, Stelvio Buoro,
Marco Bianchi, Michele Baldan

Acciaierie Venete S.p.a.

chimico-fisiche dell'acciaio fuso [6]. Limitatamente alla metallurgia secondaria, gli obiettivi che ci si prefigge nell'ingegnerizzazione delle scorie sono sei: la protezione del bagno dalla riossidazione, la limitazione della perdita di temperatura del fuso, la protezione del bagno dal pick-up di idrogeno e azoto, la rimozione dello zolfo dove necessario [7] e, soprattutto nelle produzioni di acciai a elevati requisiti

microinclusionali, l'assorbimento delle inclusioni non metalliche [8] e il controllo della composizione chimica di tali inclusioni. È infatti noto come alcune inclusioni siano più dannose rispetto ad altre nei prodotti in acciaio [9] in funzione delle proprie caratteristiche fisiche come, tra le altre, il coefficiente di dilatazione termica (figura 1).

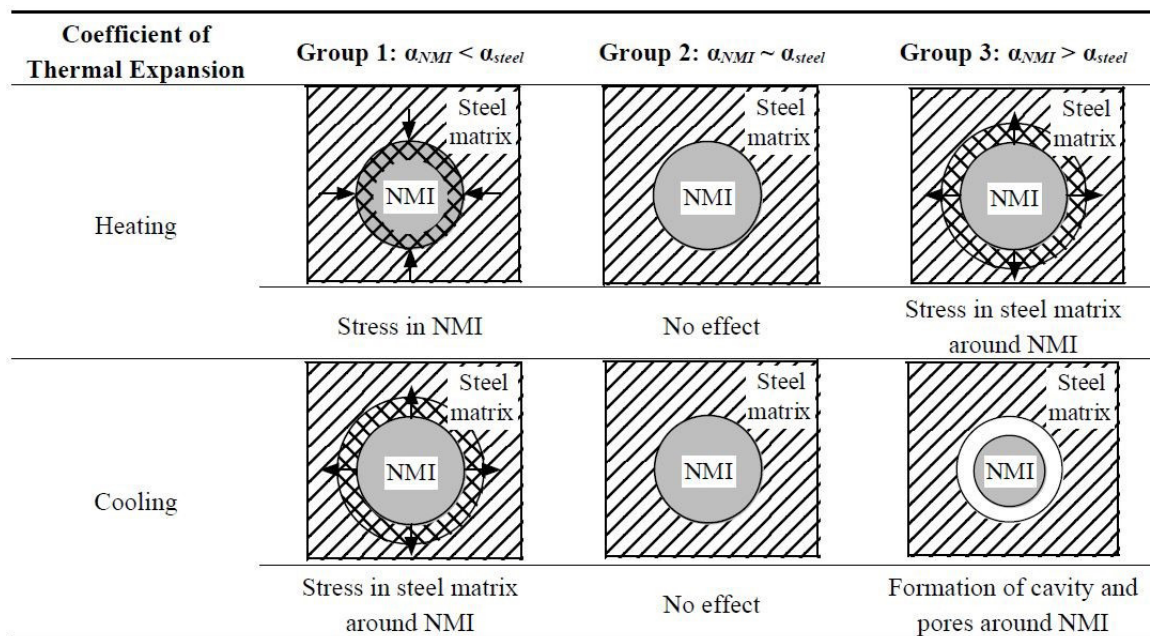


Fig. 1 - Distribuzione di tensioni, cavità e pori tra inclusioni non metalliche e matrice acciaio a causa di differenti espansioni termiche durante il riscaldamento e il raffreddamento [9] / *Formation of additional stress fields, cavities and pores around non-metallic inclusion and steel matrix due to different thermal expansion during heating and cooling [9].*

Sulla base di quanto appena esposto, risulta evidente come sia di primaria importanza poter variare la composizione chimica della scoria e controllarne l'evoluzione. In questo modo sarà conseguentemente possibile modificare la composizione chimica delle inclusioni in modo che, quelle che non vengono rimosse per interazione diretta con la scoria, abbiano delle proprietà tali da non pregiudicare le caratteristiche del prodotto finito. Nella pratica di acciaieria il meccanismo di formazione delle inclusioni è governato da due fenomeni: reazioni esogene da interazioni tra il metallo fuso e i materiali refrattari con cui viene a contatto, oppure reazioni endogene tra elementi presenti nel fuso.

Per il primo caso, l'esempio classico è la formazione dello spinello $MgAl_2O_4$ derivante da interazione con refrattari magnesiaci, mentre per il secondo caso un esempio può essere la formazione di Al_2O_3 a partire dall'ossigeno

disciolto nel fuso che si combina con l'alluminio. Questo secondo tipo di reazioni sono ricercate e ottenute al preciso scopo di rimuovere più ossigeno possibile dal fuso, in una pratica che prende il nome di calmaggio. Il calmaggio può essere effettuato anche con altri elementi che abbiano grande affinità con l'ossigeno, come per esempio il silicio o il manganese che danno luogo alla formazione di SiO_2 o MnO . Infine, è diffusamente adottata, soprattutto dai produttori di acciai con stringenti requisiti microinclusionali, la pratica dell'ingegnerizzazione delle inclusioni non metalliche. Questa attività consiste nello sfruttare e promuovere alcune reazioni che avvengono nel fuso e all'interfaccia metallo/scoria per modificare la natura chimica delle inclusioni non metalliche, al fine di ottenere proprietà chimiche e fisiche che le rendano non dannose sia per il processo, evitando i fenomeni di *clogging* e incolabilità, sia per il prodotto finale e ne favorisca-

no la rimozione nelle fasi di LF e passaggio in paniera. Lo sfruttamento delle reazioni allo stato fuso si basa generalmente sull'utilizzo di elementi che abbiano energia libera di Gibbs per la formazione degli ossidi più bassa rispetto all'inclusione oggetto di modifica. Il principale elemento utilizzato per questa finalità è il calcio che, aggiunto al momento opportuno nel processo di affinazione, permette di modificare le allumine (molto dannose a causa della differenza di dilatazione termica rispetto alla matrice metallica, figura 2). Infatti, Al_2O_3 viene trasformato in alluminati di calcio di varia stechiometria secondo le reazioni [10]:



Questi quattro ossidi misti hanno proprietà chimiche e fisiche piuttosto differenti dall'allumina da cui si originano. Le più importanti per quanto riguarda la produzione di acciai puliti sono: il coefficiente di dilatazione termica (figura 3) che si avvicina, soprattutto per $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, a quello della matrice acciaio; la densità che influenza direttamente la velocità di flottazione (sulla base della legge di Stokes) delle inclusioni e la conseguente possibilità di interazione scoria/inclusioni e la cattura di queste ultime (figura 4) e il punto di fusione, come si può osservare dal diagramma di fase del sistema $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ (figura 5).

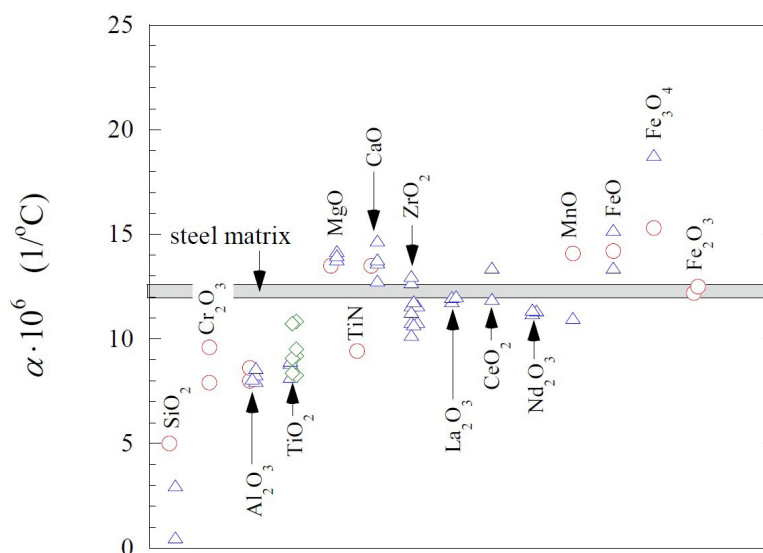


Fig. 2 - Coefficiente di espansione termica per ossidi e nitruri in relazione alla matrice acciaio [9] / Thermal expansion coefficients of oxides and nitrides compared to steel matrix [9].

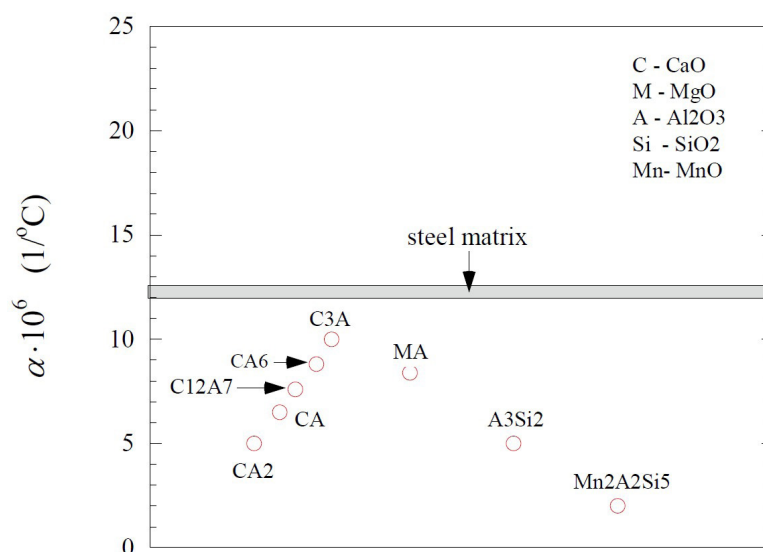


Fig.3 - Coefficiente di dilatazione termica per ossidi misti $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{MnO}$ in relazione alla matrice acciaio [9] / Thermal expansion coefficients for mixed oxide $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{MnO}$ compared to steel matrix [9].

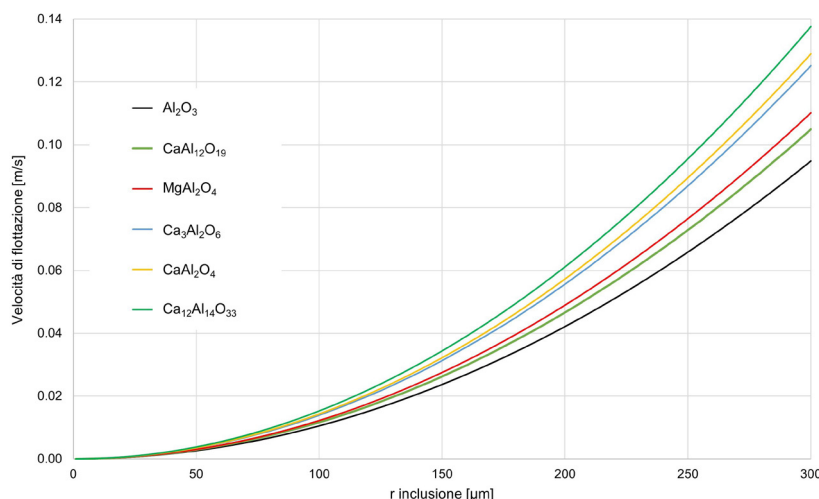


Fig. 4 - Velocità di flottazione in assenza di perturbazioni esterne di diversi ossidi nell'acciaio liquido calcolate secondo la legge di Stokes / *Flotation speed without external perturbation for various oxides in liquid steel as per Stokes' law.*

Qualora l'aggiunta e il trattamento al calcio non sia permesso a causa di specifiche richieste analitiche dell'utilizzatore finale e sia comunque richiesta la presenza di alluminio si rende necessario individuare una via alternativa per l'ingegnerizzazione delle inclusioni. Il risultato può essere raggiunto sfruttando l'equilibrio dinamico che si instaura tra scorie, metallo fuso e inclusioni non metalliche per fare in modo che le scorie non solo catturino le inclusioni ma modifichino la composizione chimica di

quelle presenti. Per fare questo è necessario creare ad hoc delle scorie di metallurgia secondaria che abbiano la composizione desiderata e avere contestualmente la possibilità di valutare quale sia la composizione chimica delle inclusioni non metalliche. Una tecnica che è di grande aiuto in questo è l'OES-PDA (*Optical Emission Spectroscopy - Pulse Distribution Analysis*) che permette di avere indicazioni circa il numero e la composizione delle inclusioni non metalliche in campioni metallici [11].

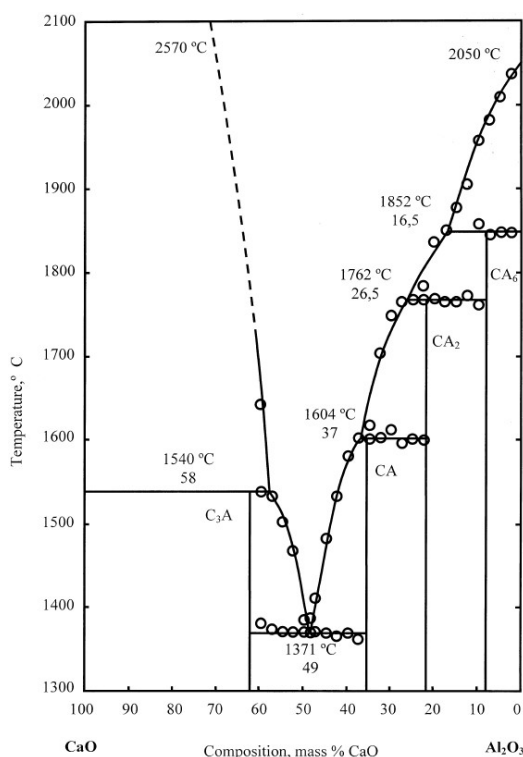
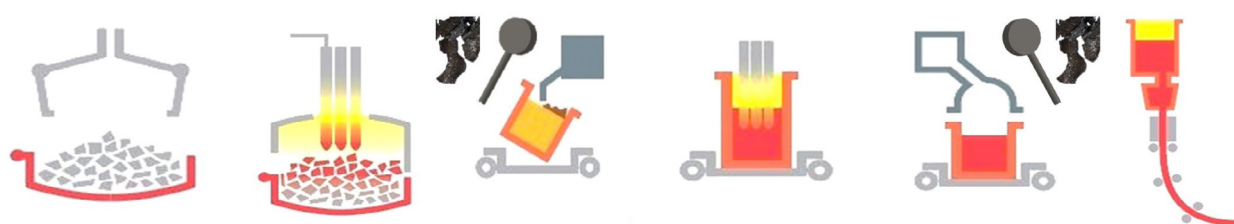


Fig. 5 - Diagramma di fase del sistema CaO - Al_2O_3 [12] / *Phase diagram of the system CaO - Al_2O_3 [12].*

STRUMENTI E METODI

Per l'analisi inclusionale è stato utilizzato uno spettrometro a emissione ottica Thermo Scientific ARL iSpark 8860 [13], mentre per l'analisi chimica delle scorie è stato utilizzato uno spettrometro a fluorescenza di raggi X Thermo Scientific ARL PERFORM'X. I campioni di acciaio analizzati sono i classici lollipop prelevati durante il processo produttivo. La preparazione è avvenuta mediante lappatura con carte abrasive a granulometrie discendenti. Non ci sono state differenze nella preparazione dei campioni rispetto alla

preparazione dei provini utilizzati per la determinazione della composizione chimica dell'acciaio. I campioni di scoria sono stati prelevati contestualmente al prelievo dei lollipop, sono stati lasciati raffreddare in aria, demetallizzati, macinati in un mulino a giare, setacciati a 100 μm , miscelati con un opportuno legante in proporzione 10/2 ed è stata preparata una pastiglia per l'analisi XRF. Le fasi produttive in cui sono stati effettuati i campionamenti sono riportate in figura 6.



Carica rottame – fusione – scorifica – affinazione – degasaggio – colata continua

Fig.6 - Processo produttivo per acciai puliti, sono evidenziate le fasi di campionamento / *Production process for clean steel, sampling phases are highlighted.*

Le analisi oggetto del presente lavoro sono state svolte su 40 colate di acciaio SAE 1055 che sono state prodotte con le metodologie necessarie per rispettare requisiti

microinclusionali molto elevati, la composizione chimica dell'acciaio è specificata nella tabella seguente.

Tab.1 - Composizione chimica indicativa dell'acciaio oggetto di studio / *Indicative chemical composition of the analysed steel grade.*

	C	Si	Mn	S	Al	Ca	O
Min	0.55	0.10	0.60	-	0.005	-	-
Max	0.60	0.30	0.90	0.008	0.050	0.0010	0.0015

Il primo campione di scoria per ogni colata è stato prelevato dopo la spilla dall'EAF in siviera; in questa fase sono stati aggiunti da pochi minuti gli ossidi necessari per la produzione della prima scoria sintetica (alluminato di calcio e calce) e gli additivi necessari al calmaggio (come l'alluminio metallico), nello stesso momento è stato prelevato anche il campione di acciaio per l'analisi inclusionale. Dopodiché, la siviera è inviata in metallurgia secondaria

dove avvengono le prime fasi dell'affinazione, si procede alla scorifica, si crea una nuova scoria con la composizione desiderata, si terminano le aggiunte di ferroleghie e si procede al degasaggio sottovuoto. Terminato il degasaggio, la colata non deve essere ulteriormente lavorata per non rischiare di peggiorarne lo stato inclusionale e quindi si procede solamente al prelievo del secondo campione di scoria e dell'ultimo provino metallico.

Sulla base delle evidenze scientifiche citate nell'introduzione, del tipo di processo produttivo e dei risultati delle analisi condotte è stato deciso di concentrare l'attenzione sulle inclusioni costituite da alluminati di calcio e in particolare su quelle con stechiometria $\text{Ca}_x\text{Al}_y\text{O}_{(x+3/2y)}$. Per determinare quale sia la stechiometria media degli alluminati nei campioni di acciaio analizzati è stato utilizzato il rapporto calcio/alluminio, in modo da poter collocare il

dato nel modo appropriato sul diagramma di fase binario del sistema $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$.

In modo analogo sono stati analizzati i dati relativi alle scorie, con particolare attenzione appunto al contenuto di ossido di calcio e ossido di alluminio. Il rapporto calcio/alluminio è stato calcolato come segue:

$$(5) \frac{\left(\left(\frac{\% \text{CaO}}{\text{PM CaO}} \right) \cdot 1 \right) \cdot \text{PA Ca}}{\left(\left(\frac{\% \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{PM Al}_2\text{O}_3} \right) \cdot 2 \right) \cdot \text{PA Al}} = \frac{\text{Ca}}{\text{Al}}$$

rendendo in questo modo possibile il confronto tra la stechiometria degli alluminati nelle scorie e nelle inclusioni non metalliche.

RISULTATI

Di seguito sono riassunti i risultati ottenuti. Inizialmente è stata valutata la composizione chimica di base delle scorie

prelevate in buca di spillaggio e al termine del trattamento di affinazione:

Tab.2 - Composizione media delle scorie analizzate / *Average chemical composition of the analysed slags.*

Ossidi	Scorie post spilla	Ultime scorie LF
CaO	54.9 ± 4.9	60.8 ± 2.2
Al ₂ O ₃	22.6 ± 1.9	28.7 ± 3.0
SiO ₂	9.9 ± 2.8	6.5 ± 2.1
MgO	9.5 ± 2.9	2.8 ± 1.1
Fe ₂ O ₃	1.4 ± 0.5	0.27 ± 0.10
TiO ₂	0.21 ± 0.06	0.16 ± 0.06
S	0.39 ± 0.09	0.15 ± 0.08
Altro (MnO, Cr ₂ O ₃ , Na ₂ O K ₂ O, P ₂ O ₅)	0.81 ± 0.21	0.16 ± 0.08
Ca/Al (Eq. 5)	3.31 ± 0.49	2.90 ± 0.35

È stato poi valutato il posizionamento di queste scorie sia nel diagramma di fase ternario del sistema $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (figura 7) sia nel diagramma di fase binario del sistema $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ (figura 8).

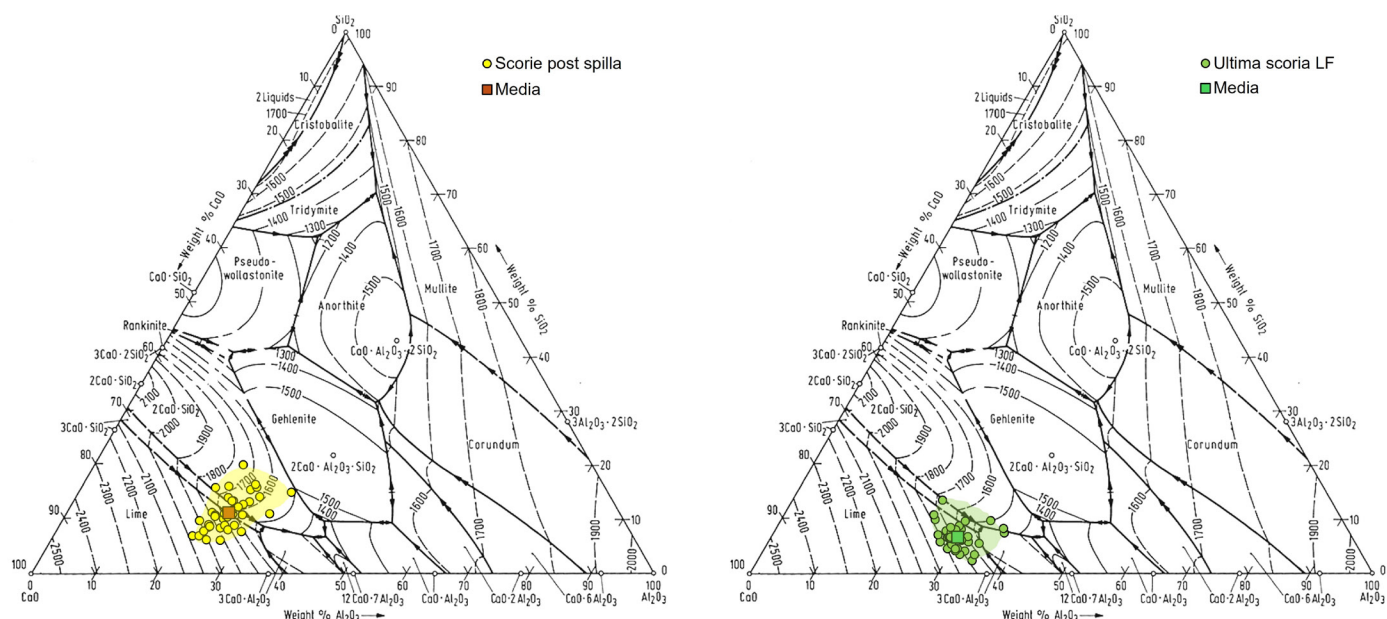


Fig. 7 - Diagramma di fase ternario del sistema $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ per le scorie analizzate / Ternary phase diagram of the system $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ for the analysed slags [10].

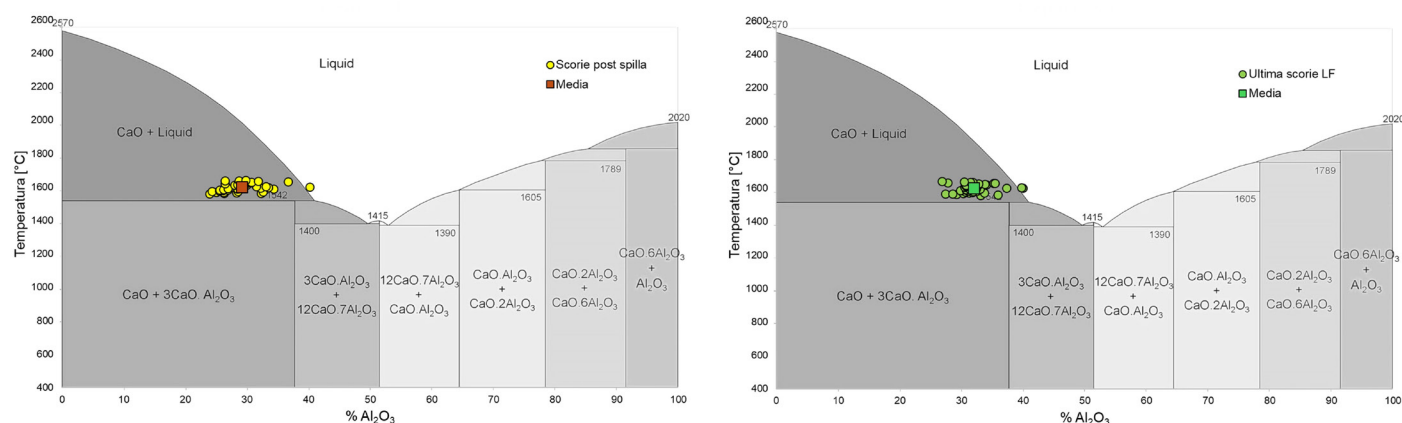


Fig. 8 - Diagramma di fase binario del sistema $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ per le scorie analizzate / Binary phase diagram of the system $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ for the analysed slags.

Dal punto di vista chimico (tabella 2), si può notare come alcuni costituenti abbiano subito una evoluzione consistente, come ossido di ferro e ossido di magnesio, ma sostanzialmente il rapporto tra calcio e alluminio sia rimasto immutato nonostante, dopo la spilla, la scoria sia stata completamente rimossa e rinnovata. Un comportamento di questo tipo indica che le procedure adottate per la produzione della scoria sintetica sono state condotte con esito positivo. Una conferma di questo si può avere osservando sia il diagramma ternario di figura 7, dove si nota una sostanziale diminuzione del contenuto di silice e una

concentrazione dei valori intorno al punto medio ma non una variazione della posizione rispetto all'ossido di calcio e di alluminio, sia sul diagramma binario di figura 8, dove non si osservano variazioni degne di nota e il rapporto Ca/Al calcolato passa da 3.31 a 2.90.

Inoltre, alcune informazioni molto utili alla comprensione dello stato fisico del sistema si possono ricavare dai diagrammi sopra riportati. Alla temperatura di $\approx 1600^\circ\text{C}$, che è la temperatura a cui si trova il bagno liquido nelle fasi di affinazione, la quasi totalità delle scorie esaminate si trova in una regione dove coesistono una fase solida forma-

ta esclusivamente da CaO e una fase liquida. Si vedrà in seguito come questo influenzi la chimica delle inclusioni non metalliche.

Sempre utilizzando il rapporto calcio/alluminio è stata analizzata l'evoluzione delle inclusioni non metalliche (figura 9).

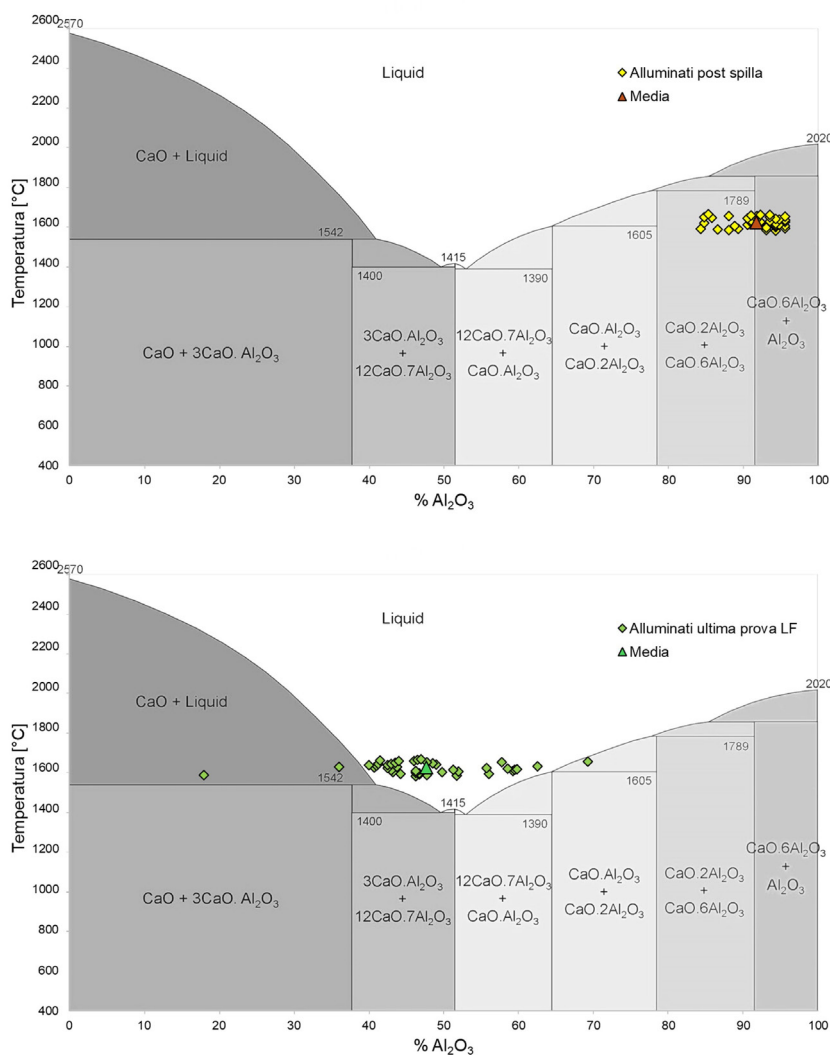


Fig.9 - Diagramma di fase binario del sistema CaO - Al₂O₃ per le inclusioni analizzate con OES-PDA / *Binary phase diagram of the system CaO - Al₂O₃ for the non metallic inclusion analysed with OES-PDA.*

Si può notare come vi sia una importante modifica della stechiometria degli alluminati di calcio presenti sottoforma di inclusioni non metalliche nel fuso. Si passa da un valore medio di rapporto calcio/alluminio di 0.12, al momento della spilla, a uno di 1.61, al momento del termine dei trattamenti di metallurgia secondaria. Questo significa che nella prima fase, subito dopo la spilla, erano presenti in misura preponderante Al₂O₃ e CaAl₁₂O₁₉. Il risultato è coerente con il fatto che durante la spilla è stato utilizzato, per il calmaggio dell'acciaio, un certo quantitativo di alluminio metallico che interagendo con l'ossigeno disciolto nel fuso ha prodotto Al₂O₃. Questi due ossidi (CaAl₁₂O₁₉ e allumina pura) sarebbero deleteri se rimanessero

tal quali nei prodotti finiti, ma sono anche particolarmente complicati da gestire durante le fasi di lavorazione del metallo fuso a causa dell'elevato punto di fusione e della densità più elevata, rispetto agli altri ossidi che ne ritarda la flottazione. Il punto di fusione elevato (1850°C per CaAl₁₂O₁₉ e 2072°C per Al₂O₃) fa sì che questi ossidi siano solidi nel metallo fuso e possano contribuire a fenomeni di clogging una volta iniziato il processo di colata continua.

Dovendo quindi modificare queste inclusioni ma non potendo eseguire, come detto sopra, il trattamento al calcio è necessario lavorare con le scorie generando il corretto equilibrio.

Il risultato ricercato è stato ottenuto, come è ben visibile nella figura 9, in basso in cui si nota come al termine dell'affinazione la composizione media degli alluminati di calcio sia nella zona di coesistenza di $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ e $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, che hanno bassa densità (maggiore velocità di galleggiamento) e basso punto

di fusione e sono quindi ancora liquidi alla temperatura operativa.

Infine, sono stati esaminati due casi limite: nel primo le inclusioni sono state modificate in modo efficiente, mentre nel secondo la modifica non ha portato i risultati voluti.

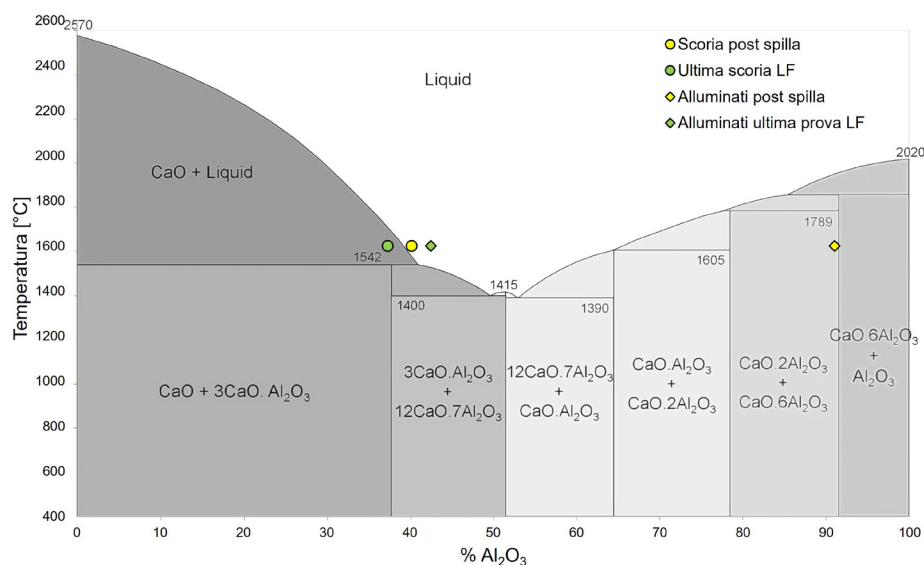


Fig.10 - Diagramma di fase binario del sistema $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ per il caso di modifica efficace / *Binary phase diagram of the system $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ successful inclusion modification.*

Come si può notare (figura 10), la scoria è stata mantenuta a una composizione tale da avere una frazione liquida consistente così da garantire uno scambio continuo con il metallo fuso ma spostandosi leggermente a sinistra

(maggiore contenuto di CaO), e questo ha permesso agli alluminati di calcio di cambiare radicalmente la propria stechiometria.

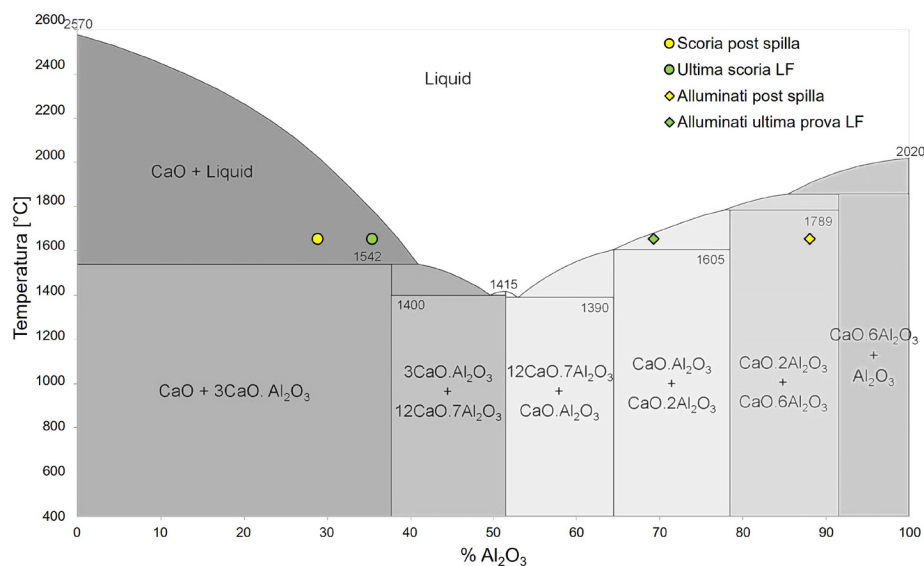


Fig.11 - Diagramma di fase binario del sistema $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ per il caso di modifica non efficace / *Binary phase diagram of the system $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, not completely effective inclusion modification.*

Nel secondo caso la scoria ha subito una modifica in senso contrario, arricchendosi in allumina. Anche se il punto finale per la scoria risulta comparabile con il caso in figura 10, l'evoluzione che le scorie hanno subito nel corso della produzione della colata ha fatto sì che le inclusioni andassero incontro a una modifica solo parziale, fermandosi nella zona di coesistenza degli ossidi CaAl_2O_4 e CaAl_4O_7 . I due alluminati hanno punti di fusione rispettivamente di 1605°C e 1789°C, con il secondo che si trova allo stato solido nell'acciaio liquido e il primo che solidifica non appena la temperatura del bagno inizia a scendere, portando ad accrescere il rischio di *clogging* e successivamente alla possibile presenza di inclusioni non metalliche sul prodotto finito.

CONCLUSIONI E ULTERIORI SVILUPPI

È stato dimostrato come il monitoraggio delle inclusioni non metalliche attraverso la tecnica OES-PDA, con particolare attenzione agli alluminati di calcio e alla loro stechiometria, sia un valido strumento per gestire al meglio il processo produttivo di acciai ad alti requisiti microinclusionali. Si è altresì verificata l'influenza che la gestio-

ne delle scorie durante le fasi di spillaggio e affinazione, controllandone accuratamente la rimozione attraverso scorifica e il rifacimento con composizione chimica attentamente bilanciata, ha su questo tipo di inclusioni. Non essendo stato effettuato, per le colate oggetto di studio, nessun trattamento al calcio, risulta chiaro che l'unica forza trainante della modifica che si è potuta osservare nella stechiometria degli alluminati è l'equilibrio che si è instaurato a seguito dell'interazione tra scorie e inclusioni non metalliche.

A parità di eventi inclusionali rilevati con la tecnica OES-PDA (che indicano quanto una colata sia più "pulita" rispetto a un'altra o quanto uno specifico trattamento abbia contribuito a rimuovere le inclusioni), il rapporto calcio/alluminio misurato sui provini prelevati direttamente da fuso durante le varie fasi produttive sembra quindi essere un buon indicatore dello stato chimico e fisico delle inclusioni stesse. Questo rapporto potrebbe anche essere usato, dove ammesso il trattamento al calcio, in modo immediato per valutarne gli effetti e per migliorarne l'efficienza.

BIBLIOGRAFIA

- [1] D. Vieira, R. A. Montecinos de Almeida, W. Viana Bielefeldt e A. C. Faria Vilela, «Slag Evaluation to Reduce Energy Consumption and EAF Electrical Instability,» *Materials Research*, vol. 19, n. 5, pp. 1127-1131, 2016.
- [2] N.E. Menad, N. Kana, A. Seron e N. Kanari, «New EAF Slag Characterization Methodology for Strategic Metal Recovery,» *Materials*, vol. 14, n. 1513, 2021.
- [3] L. Socha, B. Jiri, K. Gryc, J. Moravka, P. Styrnal, V. Pilka e Z. Piegza, «Optimisation of the Slag Mode in the Ladle During the Steel Processing of Secondary Metallurgy,» *Materials and technology*, n. 47, pp. 673-678, 2013.
- [4] D. J. Min e F. Tsukihashi, «Recent Advances in Understanding Physical Properties of Metallurgical Slags,» *Met. Mater. Int.*, vol. 23, n. 1, pp. 1 - 19, 2017.
- [5] S. Seetharaman, L. Teng, M. Hayashi e L. Wang, «Understanding the Properties of Slags,» *ISIJ International*, vol. 53, n. 1, pp. 1 - 8, 2013.
- [6] Z. Wcislo, A. Michaliszyn e A. Baka, «Role of slag in the steel refining process in the ladle,» *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, vol. 55, n. 2, pp. 390 - 395, 2013.
- [7] A. Jakobsson, N. Viswanathan, D. Sichen e S. Seetharaman, «Interfacial Phenomena in Some Slag-Metal Reactions,» *Metallurgical and Materials Transaction B*, vol. 31B, pp. 973 - 980, 2000.
- [8] B. H. Reis, W. Viana Bielefeldt e A. C. Faria Vilela, «Absorption of non-metallic inclusions by steelmaking slags — a review,» *jmr&t*, vol. 3, n. 2, pp. 179 - 185, 2014.
- [9] N. Anmark, A. Karasev e P. G. Jonsson, «The Effect of Different Non-Metallic Inclusions on the Machinability of Steels,» *Materials*, n. 8, pp. 751 - 783, 2015.
- [10] C. Mapelli, «Non-metallic inclusion and clean steel,» *La Metallurgia Italiana*, n. 6, pp. 43-52, 2008.

- [11] D. Janis, A. Karasev e P. Jönsson, «Evaluation of Inclusion Characteristics in Low-Alloyed Steels by Mainly Using PDA/OES Method,» ISIJ International, vol. 55, n. 10, pp. 2173-2181, 2015.
- [12] D. A. Jerebtsov e G. G. Mikhailov, «Phase diagram of CaO-Al₂O₃ system,» Ceramics International, vol. 27, pp. 25-28, 2000.
- [13] J.M. Böhlen, «Ultra-fast analysis of micro inclusions in steel with Thermo Scientific ARL iSpark Metal Analyzers - Standard Inclusion Analysis,» Thermo Scientific, Ecublens.

Early-stage monitoring on non-metallic inclusion in liquid steel

Secondary steelmaking slags, generally considered as a mere byproduct, have nevertheless many crucial roles in production and refinement of steel. Particularly, they affect in a significant way the formation, the chemical nature and the physical properties of non-metallic inclusion in steel products. This happens not only in case of inadequate process management, when there is the formation of exogen non-metallic slag-based inclusions but also by establishing a sort of partition equilibrium between slags and endogen non-metallic inclusions. Being able to tune and constantly control the slags chemical composition, especially the secondary steelmaking slags, can rule the formation and the characteristics of the non-metallic inclusion. In this way it is possible to prevent, modify or remove the most harmful inclusions to produce more performing steels. This work aims to track the evolution of chemical composition of secondary steelmaking slags and correlating it with the chemical nature of non-metallic inclusion, especially with the calcium aluminate-based inclusion with generic formula $\text{Ca}_x \text{Al}_y \text{O}_{(x+3/2y)}$.

So, an indirect analysis technique has been used to develop the optimal slag and to produce the desired non-metallic inclusions. Specifically, steel samples taken from the melt at different production stages were analysed by Optical Emission Spectroscopy – Pulse Distribution Analysis (OES-PDA) technique, and at the same time the related slags were sampled and analysed by conventional XRF technique. The evolution of the chemical composition of the slags as a function of additives and metallurgical treatments and the consequent influence on the chemical nature of the inclusions was evaluated. Lastly, it was verified how, after a congruent period of refining, calcium aluminate-based inclusion tends to have a composition that traces the stoichiometry of slags. This shows how the OES-PDA technique succeeds in providing precise and in-depth indications of the ongoing state of the production process.

KEYWORDS: NON-METALLIC INCLUSION, SLAG, OES-PDA, STEELMAKING, CLEAN STEEL;

[TORNA ALL'INDICE >](#)