

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM

Estudo da Evolução das Inclusões do Aço SAE 8620 com o Tratamento de Inclusões com
Cálcio em Escala Laboratorial.

Leomar Marcon

Dissertação para obtenção do título de Mestre
em Engenharia

Porto Alegre
2007

Leomar Marcon
Engenheiro Metalúrgico

Estudo da Evolução das Inclusões do Aço SAE 8620 com o Tratamento de Inclusões com Cálcio em Escala Laboratorial.

Trabalho realizado no Centro de Tecnologia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.
Área de Concentração:
Metalurgia Extrativa/Tecnologia Mineral

Orientador:
Prof. Dr.-Ing Antônio Cezar Faria Vilela

Porto Alegre
2007

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia - área de concentração Metalurgia Extrativa/Tecnologia Mineral e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Cezar Faria Vilela

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Carlos Alberto Mendes Moraes - Unisinos - RS

Prof. Dr. Flávio Beneduce Neto - IPT/FEI - SP

Prof. Dr. Nestor Cezar Heck - UFRGS - RS

Prof. Dr. Antônio Cezar Faria Vilela
Coordenador do PPGEM

Esta dissertação de mestrado é dedicada aos meus pais, Silvino e Maria.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Antônio Cezar Faria Vilela pela orientação neste e noutros trabalhos.

Ao doutorando Wagner Viana Bielefeldt pelas orientações, conselhos e tempo dispensado para dar apoio a esta pesquisa.

Aos bolsistas: Marco Aurélio Ressler Fischer, Júlio César Kirichenco, Felipe Yeh e Jéfferson Borba, pelo auxílio.

Ao Laboratório de Metalurgia Física (LAMEF) desta universidade por disponibilizar os equipamentos necessários para a preparação dos corpos de prova, o Microscópio Eletrônico de Varredura e o EDS (MEV/EDS).

Ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) desta universidade por disponibilizar o MEV/EDS.

À Gerdau Aços Especiais Piratini por disponibilizar os equipamentos do Laboratório Químico para a realização de análises e pelo apoio financeiro ao projeto.

À ArcelorMittal Timóteo pelo apoio na etapa final deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	VIII
LISTA DE TABELAS.....	XI
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XIII
RESUMO.....	XV
ABSTRACT	XVI
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1 Produtos Primários da Desoxidação	3
2.2 Desoxidação com Silício e Manganês	5
2.2.1 Introdução ao Sistema MnO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	5
2.2.2 Introdução ao Sistema CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	9
2.3 Desoxidação com Alumínio.....	11
2.3.1 Introdução ao Sistema CaO-Al ₂ O ₃	12
2.3.2 Introdução ao Sistema CaO-Al ₂ O ₃ -MgO.....	13
2.4 Tratamento do Aço com Cálcio	15
2.5 Eliminação de Inclusões	27
2.5.1 Fenômenos de Interface	27
2.5.2 Agitação Mecânica do Banho	28
2.5.3 Flotação – Lei de Stokes.	28
3 MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1 O Forno Elétrico Resistivo a Altas Temperaturas	30
3.2 Materiais Utilizados.....	34
3.3 Procedimento Experimental.....	34
3.3.1 Preparação da Carga	35

3.3.2	Programação de Aquecimento e Resfriamento do Forno	38
3.3.3	Amostragem.....	39
3.3.4	Injeção de Al e CaSi	41
3.3.5	Análises Realizadas	43
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
4.1	Análise Química das Amostras.....	49
4.2	Análise de Inclusões Através de MEV/EDS.....	51
4.3	Diagramas de Fases.....	56
4.4	Análise de Inclusões Através de Mapas de Raios X.....	58
4.5	Distribuição de Tamanhos das Inclusões via MEV	61
4.6	Simulações via FactSage.....	62
	CONCLUSÕES.....	64
	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	66
	REFERÊNCIAS	67
	APÊNDICE A	69
	APÊNDICE B.....	72
	APÊNDICE C	73
	APÊNDICE D	75
	APÊNDICE E.....	78
	APÊNDICE F.....	87
	APÊNDICE G	90
	APÊNDICE H.....	92

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Diagrama de fase ternário para o sistema $MnO-SiO_2-Al_2O_3$	6
Figura 2	Diagrama de fases pseudoternário para o sistema $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ com 5% de MgO fixo.	9
Figura 3	Diagrama de fase binário para o sistema $CaO-Al_2O_3$	12
Figura 4	Diagrama de fase ternário para o sistema $CaO-Al_2O_3-MgO$	14
Figura 5	Representação esquemática da modificação química da alumina por cálcio segundo o modelo de núcleo não reagido proposto por Ito et al, 1996.	16
Figura 6	Mecanismo de modificação química de Al_2O_3 com Ca proposto por Ye et al, 1996.	17
Figura 7	Mecanismo de modificação pela difusão de ânions através das camadas de cálcio-aluminatos.	19
Figura 8	Representação esquemática do modelo de absorção de cálcio, desoxidação, dessulfuração e modificação de inclusões proposto por Lu et al, 1994.	20
Figura 9	Fração volumétrica de várias classes de inclusões através da injeção de cálcio no aço.	21
Figura 10	Representação esquemática do mecanismo de mudança na composição química das inclusões	22
Figura 11	Evolução com o tempo das frações percentuais de CaO e Al_2O_3 nos cálcio-aluminatos.	23
Figura 12	Evolução do teor de cálcio nos cálcio-aluminatos com o tempo, após o tratamento.	24
Figura 13	Inclusão típica em um aço com enxofre resfriado rapidamente, apresentando um anel de CaS na superfície.	25
Figura 14	Ilustração esquemática da modificação da morfologia de inclusões com o tratamento do aço com cálcio, na presença de enxofre.	26
Figura 15	Forno Elétrico Resistivo (à esquerda) e Unidade de Controle (à direita).	31
Figura 16	Unidade do Forno: (a) imagem da Unidade do Forno (b) desenho esquemático que representa os elementos mais importantes que compõe a Unidade do Forno.	33

Figura 17	(a) imagem do cadinho de alumina (b) desenho do cadinho representando as suas dimensões.....	37
Figura 18	Detalhe do interior do forno com o cadinho e a carga metálica.	37
Figura 19	Histórico de aquecimento do forno quando programado para 1700 °C.....	39
Figura 20	(a) amostrador (tubo de quartzo evacuado), (b) pino - amostra retirada no aço líquido.	40
Figura 21	Representação indicando os tempos e práticas adotadas durante os ensaios, apontando os pontos de amostragem; desde “A0” até a amostra final, “F”.	41
Figura 22	Desenho representativo do instante em que o cartucho, contendo a liga, está submerso no banho.	42
Figura 23	(a) inclusão característica encontrada no cartucho para injeção de ligas, (b) espectro de dispersão de energia analisado no ponto assinalado em (a).....	43
Figura 24	(a) vista superior do aço solidificado no cadinho (b) seção transversal da amostra de aço, indicando a área de análise.	44
Figura 25	(a) amostra de aço do pino, (b) amostra retirada do aço remanescente no cadinho.	46
Figura 26	Teste 2: (a) pontos de análise química e (b) impressão de Baumann.	49
Figura 27	Média e desvio padrão da percentagem em massa dos componentes das inclusões analisadas nas amostras retiradas no aço líquido, antes das adições de Al e CaSi.	51
Figura 28	Média e desvio padrão da percentagem em massa dos componentes das inclusões analisadas nas amostras retiradas nos testes, antes das adições de Al e CaSi.	52
Figura 29	Média e desvio padrão da percentagem em massa dos componentes das inclusões analisadas no teste 3, após o tratamento com Al e CaSi.....	53
Figura 30	Teores de CaO e Al ₂ O ₃ nas inclusões ao longo do tempo de ensaio.	54
Figura 31	Diagrama ternário MnO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ onde cada ponto representa a média aritmética da composição química das inclusões do grupo A0sCa.	56
Figura 32	Diagrama pseudoternário (CaO+MnO)-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ onde cada ponto representa a média aritmética da composição química das inclusões do grupo A0cCa.	57
Figura 33	Diagrama ternário CaO-Al ₂ O ₃ -MgO onde cada ponto representa a média aritmética da composição química das inclusões das amostras do teste 3.....	57

Figura 34	Mapa de raios X característico de uma inclusão da amostra do grupo A0sCa, teste 1.....	58
Figura 35	Mapa de raios X característico de uma inclusão da amostra do grupo A0cCa, teste 2.....	59
Figura 36	Mapa de raios X característico de uma inclusão da amostra T2A1.....	59
Figura 37	Mapa de raios X característico de uma inclusão da amostra T2F.....	60
Figura 38	(a) sulfetos alinhados no contorno de grão da amostra resfriada no forno; (b) espectro de dispersão de energia pontual apontado em (a); (c) ampliação da figura (a); (d) espectro de dispersão de energia analisado no ponto assinalado em (c). ..	61
Figura 39	Média e desvio padrão de tamanhos das inclusões analisadas nos ensaios.	62
Figura 40	Comparação entre resultados da análise do teste 1 via MEV/EDS e calculados via FactSage.....	63
Figura 41	Teste 1: (a) pontos de análise química e (b) impressão de Baumann.	76
Figura 42	Teste 3: pontos de análise química.	77
Figura 43	Média e desvio padrão da percentagem em massa dos componentes das inclusões analisadas no teste 1, após o tratamento com Al e CaSi.....	87
Figura 44	Média e desvio padrão da percentagem em massa dos componentes das inclusões analisadas no teste 2, após o tratamento com Al e CaSi.....	88
Figura 45	Diagrama ternário CaO-Al ₂ O ₃ -MgO onde cada ponto representa a média aritmética da composição química das inclusões das amostras do teste 1.....	89
Figura 46	Diagrama ternário CaO-Al ₂ O ₃ -MgO onde cada ponto representa a média aritmética da composição química das inclusões das amostras do teste 2.....	89
Figura 47	Mapa de raios X característico de uma inclusão da amostra T1A3.....	90
Figura 48	Mapa de raios X característico de uma inclusão da amostra T1F.....	90
Figura 49	Mapa de raios X característico de uma inclusão da amostra T3A1.....	91
Figura 50	Mapa de raios X característico de uma inclusão da amostra T3F.....	91
Figura 51	Comparação entre resultados da análise do teste 2 via MEV/EDS com os calculados via FactSage.....	92
Figura 52	Comparação entre resultados da análise do teste 3 via MEV/EDS com os calculados via FactSage.....	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Principais reações que ocorrem na desoxidação do aço e sua respectiva ΔG°	4
Tabela 2	Características físicas das principais fases existentes no sistema MnO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	7
Tabela 3	Características físicas das principais fases existentes no sistema CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	10
Tabela 4	Características físicas e cristalográficas para diferentes cálcio-aluminatos.	13
Tabela 5	Faixa de composição química para o aço SAE 8620 em percentagem em massa.	34
Tabela 6	representação da.....	36
Tabela 7	Análise química da amostra solidificada no cadinho para o teste 2.	50
Tabela 8	Valores de Oxigênio Total das amostras finais: T1F, T2F e T3F.....	50
Tabela 9	Comparação entre os testes 1, 2 e 3 para o grupo A0sCa.	55
Tabela 10	Comparação entre os testes 1, 2 e 3 para o grupo A0sCa.	55
Tabela 11	Comparação entre os testes 1, 2 e 3 para os teores Al ₂ O ₃ e CaO nas amostras após o tratamento com cálcio.....	55
Tabela 12	Composição química das ferroligas usadas neste trabalho.....	72
Tabela 13	Intervalos de tempo para amostragens e adições de ligas no aço líquido para o teste 1.....	73
Tabela 14	Intervalos de tempo para amostragens e adições de ligas no aço líquido para o teste 2.....	73
Tabela 15	Intervalos de tempo para amostragens e adições de ligas no aço líquido para o teste 3.....	74
Tabela 16	Padrão para espectrômetro de emissão ótica para aço SAE 8620 - Laboratório AEP.	75
Tabela 17	Análise química da amostra solidificada no cadinho para o teste 1.	76
Tabela 18	Análise química da amostra solidificada no cadinho para o teste 3.	77
Tabela 19	Resultados das análises de inclusões dos testes 1, 2 e 3, grupo A0sCa.	78

Tabela 20	Resultados das análises de inclusões dos testes 1, 2 e 3, grupo A0cCa.....	81
Tabela 21	Resultados das análises de inclusões dos testes 1, 2 e 3, após o tratamento.....	84

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A	- Al_2O_3
A0	- amostras retiradas após a fusão da carga (antes da adição de Al e CaSi)
A0cCa	- grupo de inclusões encontradas nas amostras A0, com teor considerável de CaO na sua composição química
A0sCa	- grupo de inclusões encontradas nas amostras A0, com teor baixo de CaO na sua composição química
AEP	- Aços Especiais Piratini
Alsol	- Alumínio solúvel
Altot	- Alumínio total
ANOVA	- Analysis of Variance
ASM	- American Society for Metals
ASTM	- American Society for Testing and Materials
CA	- representação para cálcio-aluminato, onde: A - Al_2O_3 C - CaO
CME	- Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS
CNPq	- Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CP	- corpo de prova
d	- densidade
EC	- estrutura cristalina
EDS	- Espectrômetro de Energia Dispersiva
FeCrBc	- ferro cromo baixo carbono
FeMnAC	- ferro manganês alto carbono
FQ	- fórmula química
gl	- graus de liberdade
H_0	- hipótese nula
HIC	- Hydrogen-Induced Cracking

HSLA	- High Strength Low Alloy
HV	- Microdureza Vickers (HV)
K	- temperatura absoluta Kelvin
M	- representação para MnO
MEV	- Microscópio Eletrônico de Varredura
P.A.	- para análise
ppm	- partes por milhão $10^{-4}\%$
S	- representação para SiO ₂
SAE	- Society of Automotive Engineers
T _a	- temperatura ambiente
T _l	- temperatura <i>liquidus</i>
T _x A _y	- nomenclatura adotada para as amostras retiradas após a adição de Al e CaSi, onde x pode ser 1, 2 ou 3, respectivamente para os testes 1, 2 ou 3 e y representa a ordem em que foi realizada a amostragem, seguindo uma escala cronológica, podendo ser: 1, para a primeira amostra; 2, para a segunda; 3, para a terceira; 4 para a quarta e F para amostra final retirado do aço solidificado no cadinho
μm	- micrometro 10^{-6} m
()	- indica que o composto está associado à inclusão
[]	- indica que o elemento está em solução no aço líquido

RESUMO

O tratamento de inclusões com cálcio é uma ferramenta poderosa para a produção de aços mais limpos e com melhores propriedades mecânicas. A simulação em laboratório do processo industrial tem sua importância na possibilidade de estudar as reações e interações químicas do tratamento de inclusões no aço líquido. Esse tipo de estudo é possível através do uso de experimentos associados entre fornos a cálculos termodinâmicos. Dessa forma, os objetivos deste trabalho foram: 1) Avaliar - em escala laboratorial - a evolução de inclusões modificadas com a adição de cálcio no banho do aço SAE 8620; 2) Comparar os resultados obtidos com simulações via termodinâmica computacional; 3) Consolidar uma metodologia para estudo de inclusões em escala laboratorial. Para isso, foram executadas corridas em um forno elétrico resistivo de escala de laboratório. As matérias-primas utilizadas foram: ferro com alta pureza e as ferroligas usadas na indústria. Houve injeção de alumínio e cálcio no aço líquido. Na análise química do aço foram considerados os elementos de liga de rotina de produção inclusive os teores de cálcio e oxigênio total. Nas análises de inclusões foram avaliados, via MEV/EDS: composição química, morfologia, distribuição de fases e tamanho. Para calcular o equilíbrio termodinâmico entre aço líquido e inclusões não-metálicas - via termodinâmica computacional - foram utilizados os bancos de dados do software FactSage. Observou-se a modificação química das inclusões com a adição de cálcio, formando diferentes tipos de cálcio-aluminatos, como previsto. Devido à presença de enxofre, verificou-se a formação de sulfetos de cálcio e manganês associados aos cálcio-aluminatos. Também obteve-se uma boa correlação entre os resultados calculados via termodinâmica computacional e a literatura consultada.

Palavras chaves: inclusões não-metálicas, refino secundário do aço, forno elétrico resistivo, microscopia eletrônica de varredura, diagramas de fases, mapas de raios X, FactSage.

ABSTRACT

The inclusion treatment with calcium is a powerful tool for the production of cleaner steels with improved mechanical properties. The simulation in laboratory of the industrial process has its importance in the possibility of studying the reactions and chemical interactions of the inclusions treatment in the liquid steel. This kind of study is just possible through the use of experiments associated with furnaces and thermodynamics simulations. This way, the aims of this work were: 1) to evaluate - in laboratorial scale - the evolution of inclusions modified with the calcium addition in the SAE 8620 steel bath; 2) to compare the results obtained with computational thermodynamics simulation; 3) to consolidate a methodology for study inclusions in laboratorial scale. Trials in a electrical resistive furnace in laboratory scale were carried out. The raw materials used were: high purity iron and ferroalloys used in the industry. It had also injection of aluminium and calcium in the liquid steel. In the chemical analysis of the steel it was considered the common alloying elements of steel including calcium and total oxygen. In the inclusions analysis were evaluated by SEM/EDS: chemical composition, morphology, phases distribution and size. To calculate the thermodynamic balance between liquid steel and non-metallic inclusions - by computational thermodynamics simulation - the FactSage data bases software were used. The chemical modification of the inclusions with calcium addition was observed, forming different types of calcium-aluminates, as predicted. Due to sulphur presence it was verified the formation of calcium and manganese sulphides associates with calcium-aluminates. Also it was obtained a good correlation between these results, calculated by computational thermodynamics and literature.

Keywords: Non-metallic inclusions, secondary metallurgy, electric resistive furnace, scanning electronic microscopy, phase diagrams, X-ray maps, FactSage.

1 INTRODUÇÃO

Nos aços acalmados ao alumínio, o cálcio é usado com o objetivo primário de modificar as inclusões de alumina para cálcio-aluminatos de menor ponto de fusão e maior deformabilidade. As adições de cálcio ou ligas a base de cálcio são usadas para controlar a composição química, a distribuição e a morfologia das inclusões remanescentes no aço. O maior benefício desta prática está em minimizar a ocorrência de *clogging* na etapa de lingotamento contínuo. A modificação de inclusões de alumina sólida em cálcio-aluminatos líquidos reduz significativamente esse problema. Outro benefício é a melhoria nas propriedades mecânicas dos aços como: tenacidade e ductilidade.

É de conhecimento geral que o cálcio é difícil de ser usado por ser altamente reativo e ter baixa solubilidade no aço. Dessa forma, diferentes modelos são propostos na literatura para explicar a modificação das inclusões por este elemento. Alguns autores estudaram a mudança da composição química das inclusões de alumina com o tempo através do modelo do núcleo não reagido. Nesse modelo, o processo é controlado pela difusão do cálcio através de camadas de cálcio-aluminatos que se formam na superfície das inclusões, porém negligenciaram a vaporização do cálcio solúvel. Por outro lado, outros autores assumem que essa difusão é extremamente rápida, e não dão atenção às reações que ocorrem durante a modificação química. Esses autores se baseiam nas taxas de evaporação e nos fenômenos de transporte do cálcio no banho. Estudos recentes apontam que a interação entre o cálcio e as inclusões de alumina continua não sendo entendida por completo.

O objetivo geral deste trabalho foi desenvolver um estudo que apresente as potencialidades do projeto e desenvolvimento de aços em escala laboratorial englobando a identificação, caracterização e previsão de inclusões. Consiste num estudo do estado de equilíbrio termodinâmico, bem como cinético das fases óxidas que compõem as inclusões no aço SAE 8620. A escolha desta qualidade de aço se deve ao considerável número de estudos na área de inclusões não-metálicas que o Laboratório de Siderurgia (LASID) já tem desenvolvido nesse tipo de aço. No entanto, esses estudos foram realizados em escala industrial, no processo de produção via aciaria elétrica. A proposta inovadora do presente trabalho é realizar este tipo de estudos em escala laboratorial

A pesquisa foi desenvolvida na etapa crítica do refino secundário - que é o tratamento de inclusões com cálcio - em um aço acalmado ao alumínio com o teor de enxofre máximo de 0,03%.

No intuito de detalhar o objetivo geral, este foi dividido em dois objetivos específicos descritos a seguir.

O primeiro objetivo específico foi realizar a caracterização de inclusões não-metálicas. Avaliou-se a evolução da composição química das inclusões, com o tempo, antes e após a desoxidação com alumínio e o tratamento com cálcio.

O segundo objetivo específico foi empregar a termodinâmica computacional. Foram comparados resultados calculados com os obtidos de forma experimental, a fim de verificar e compreender o comportamento e o estado de equilíbrio termodinâmico das inclusões no aço líquido aço em escala laboratorial.

Em resumo, este trabalho objetiva consolidar uma metodologia (desenvolvida neste trabalho) para o estudo de inclusões em escala laboratorial. Essa metodologia visa injeções de alumínio e CaSi e a retirada de amostras, ambos no aço líquido, em intervalos controlados de tempo e temperatura. Além disso, é também objetivo avaliar se este tipo de estudo pode ser conduzido sem a agitação mecânica do aço usando gás inerte.

Pretende-se que a união desses objetivos torne possível estabelecer correlações entre o estudo teórico e o processo produtivo, podendo trazer uma série de vantagens. A mais evidente é a de ser possível o projeto de novos aços bem como a otimização dos processos industriais de fabricação. Esse tipo de estudo (em escala laboratorial) tem como vantagem, em relação ao estudo em escala industrial, a possibilidade de fixar um grande número de variáveis. Assim torna possível prever e compreender melhor o comportamento das inclusões, dependendo da composição do aço líquido e da temperatura ao longo do tratamento com cálcio. Outra vantagem é que a aplicação cuidadosa da termodinâmica computacional pode reduzir o empirismo no controle de inclusões não-metálicas em aços.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo será apresentada uma revisão da literatura começando por conceitos amplos da desoxidação dos aços usando silício, manganês, alumínio e cálcio de forma simples e/ou complexa, abordando as inclusões não-metálicas como produtos destas práticas. Para melhor entender o comportamento dessas inclusões, serão introduzidos alguns dos principais diagramas de fase nos quais elas podem se enquadrar, expondo suas características físico-químicas e efeitos no aço, quando remanescentes. Por fim serão apresentadas as diversas teorias que tentam explicar os mecanismos envolvidos na modificação química de inclusões de alumina com cálcio.

2.1 Produtos Primários da Desoxidação

Os elementos mais comuns usados na desoxidação dos aços são ligas a base de alumínio, silício e manganês, geralmente de forma combinada, entre eles.

As inclusões endógenas são relacionadas diretamente com os processos de desoxidação. Desse modo, entender os fenômenos que ocorrem durante este procedimento de refino siderúrgico é fundamental para a produção de aços com as mais diversas propriedades requeridas. Na prática, a adição em seqüência de desoxidantes promove diferentes teores de oxigênio dissolvido no banho até um nível constante.

Há três categorias de desoxidação de aços (Turkdogan, 1996):

- (i). Aços resulfurados e desoxidados com ferro manganês para oxigênio residual na faixa de 100 a 200 ppm.
- (ii). Aços semi-acalmados:
 - a) Aços semi-acalmados, desoxidados com Si/Mn para oxigênio residual de 50 a 70 ppm;
 - b) Aços semi-acalmados, desoxidados com Si/Mn/Al para oxigênio residual de 40 a 25 ppm;
 - c) Aços semi-acalmados, desoxidados com Si/Mn/Ca para oxigênio residual de 20 a 15 ppm;
- (iii). Aços acalmados ao alumínio para oxigênio residual na faixa de 4 a 2 ppm.

A desoxidação complexa com Si/Mn é análoga à reação de desoxidação combinada de Al seguido por Ca. Ambos Mn e Ca têm por finalidade modificar quimicamente os compostos da desoxidação para formar inclusões líquidas (Turkdogan, 1996).

Uma melhor compreensão da desoxidação do aço pode ser obtida quando associada com a variação de energia livre molar. Xiaobing (2004) lista em seu trabalho as principais reações de desoxidação, embasado no Steelmaking Data Sourcebook (1984), as quais estão apresentadas na tabela 1.

Tabela 1 Principais reações que ocorrem na desoxidação do aço e sua respectiva ΔG° .

Reação Química	ΔG°(kJ/mol)
$2[\text{Al}]+3[\text{O}] \Leftrightarrow (\text{Al}_2\text{O}_3)$	$\Delta G^\circ = -1225 + 0,393T$
$[\text{Ca}]+[\text{O}] \Leftrightarrow (\text{CaO})$	$\Delta G^\circ = -491,14 + 0,1465T$
$[\text{Si}]+2[\text{O}] \Leftrightarrow (\text{SiO}_2)$	$\Delta G^\circ = -576,44 + 0,218T$
$[\text{Mn}]+[\text{O}] \Leftrightarrow (\text{MnO})$	$\Delta G^\circ = -288,12 + 0,1283T$
$[\text{SiO}_2] + 4/3[\text{Al}] \Leftrightarrow 2/3 (\text{Al}_2\text{O}_3) + [\text{Si}]$	$\Delta G^\circ = -207,01 + 0,0324T$

Fonte: Xiaobing, 2004.

Essas reações são importantes para analisar as relações entre os elementos desoxidantes, o oxigênio dissolvido no aço e o equilíbrio entre aço/escória e aço/inclusões.

O processo de desoxidação pode ser simples ou complexo. A desoxidação é dita simples quando conduzida usando um desoxidante apenas e tem como produto de desoxidação (inclusões) geralmente um óxido puro. A desoxidação é chamada complexa quando mais que um desoxidante é empregado. Neste, caso o produto de desoxidação é uma solução de óxidos na qual a atividade de cada componente óxido é menor do que 1 (Choudhary et al, 2002). Assim, grandes quantidades de oxigênio podem ser retiradas do banho usando menores teores de desoxidantes quando comparado com a desoxidação simples. A desoxidação complexa é uma ferramenta importante para a modificação química e morfológica das inclusões. Além disso, é possível obter produtos de desoxidação líquidos, que têm certas vantagens em relação aos produtos sólidos (Turkdogan, 1996).

Conhecer as práticas de desoxidação e seus efeitos é um artifício importante para controlar os tipos, as características físico-químicas e a quantidade de inclusões formadas. O controle da desoxidação também é importante para garantir a produtividade na aciaria, bem como prover a adequada limpeza ao aço, característica essa ligada diretamente ao conceito de qualidade do aço (Turkdogan, 1996). Essas características serão relatadas mais adiante, juntamente com os mecanismos de desoxidação e seus produtos.

2.2 Desoxidação com Silício e Manganês

O manganês é adicionado geralmente associado ao silício na desoxidação pelas propriedades interessantes desta combinação. Segundo Kang et al (2004), o principal objetivo da utilização de manganês como desoxidante é formar fases de $x\text{MnO}\cdot y\text{SiO}_2$ que têm interesses metalúrgicos. O SiO_2 puro tem alto ponto de fusão e forma – por conseqüência de suas propriedades físico-químicas – inclusões sólidas de difícil remoção, porém se combinado com o MnO , pode formar inclusões líquidas como será exposto neste trabalho.

Na prática industrial a presença de alumínio no banho é comum, originado da própria carga e da liga FeSi , assim ocorre a presença de Al_2O_3 nestes tipos de inclusões, embora em frações menores que os outros constituintes citados anteriormente. Os componentes formados por esta prática se enquadram no sistema $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e dependendo do teor de cálcio no banho, no sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Neste caso, o cálcio é geralmente proveniente da escória e/ou como impureza das ferroligas (Wijk et al, 1996).

2.2.1 Introdução ao Sistema $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Este sistema é um dos mais importantes para o estudo de inclusões em aços. A figura 1 mostra o diagrama de fases para o sistema ternário $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Slag Atlas 1995). As fases estão descritas na tabela 2.

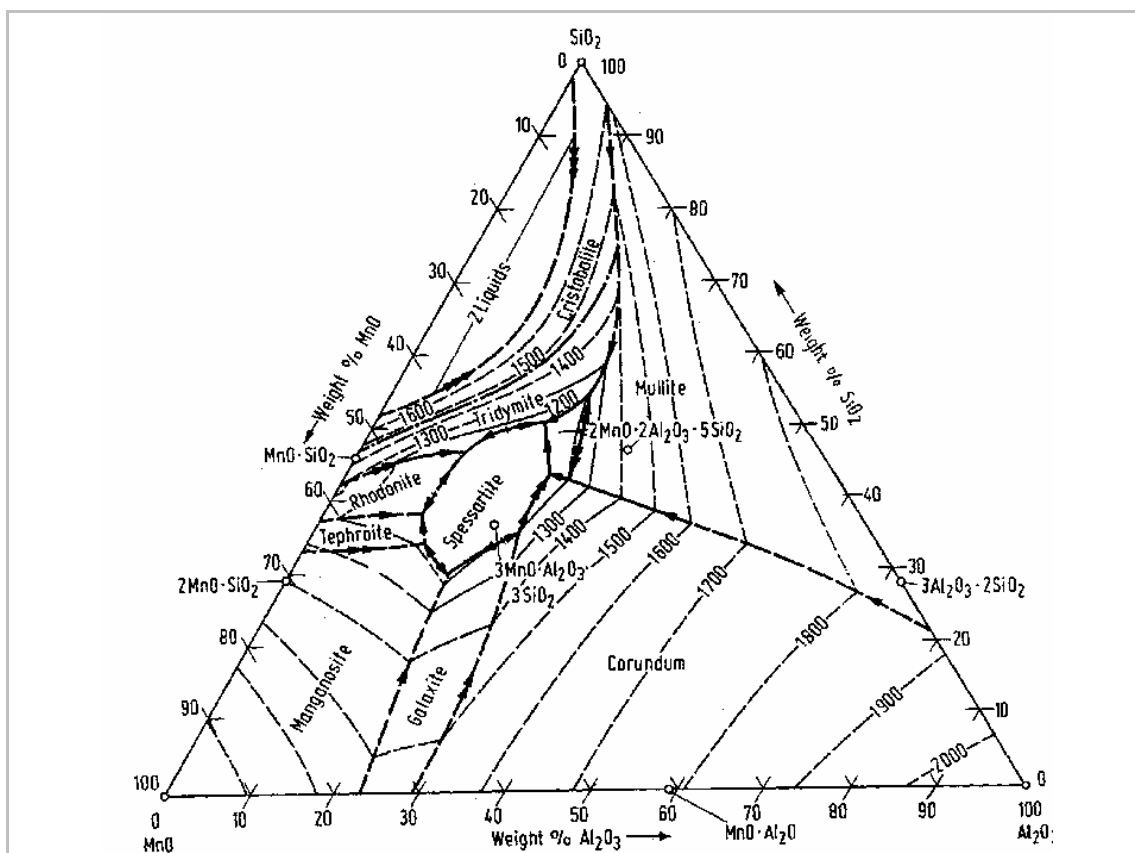


Figura 1 Diagrama de fase ternário para o sistema $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Fonte: Slag Atlas 1995

As linhas pontilhadas, apresentadas no diagrama da figura 1, representam a temperatura *liquidus*, ou seja, são isotermas e as linhas em negrito mostram os campos de precipitação primária de fases. Observa-se que a grande maioria das fases presentes nesse sistema precipitam em temperaturas abaixo de 1600 °C. Isto torna este sistema bastante flexível para o metalurgista trabalhar, visto que existe uma grande região no diagrama em que se pode encontrar inclusões líquidas nas temperaturas comuns de fabricação dos aços. Na tabela 2, estão descritas as fases do digrama pseudoternário $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ quanto à fórmula química, composição química, temperatura *liquidus*, micro-dureza Vickers, densidade e estrutura cristalina.

Tabela 2 Características físicas das principais fases existentes no sistema MnO-SiO₂-Al₂O₃.

Fase	FQ	% peso			Tl °C	HV	d	EC
		MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃				
Coríndon	α -A	100	2050	3750	3,96	Trigonal
Cristobalita	S	...	100	...	1723	1600	2,32	Tetragonal
Tridimita	S	...	100	...	1670	1600	~2,3	...
Quartzo	S	...	100	...	1710	1600	2,6	Tetragonal
Manganosita	M	100	1850	400	5,36	Cúbico
Galaxita	M.A	41	...	59	1560	1500-1700	4,23	Cúbico
Mullita	3A.2S	72	1850	1500	3,16	Ortorrômico
Rodonita	M.S	54	46	...	1291	750	3,72	Triclínico
Tefroita	2M.S	70	30	...	1345	950	4,04	Ortorrômico
Espessartita	3M.A.3S	43	36	21	1195	1000-1100	4,18	Octaédrico
Mn-Anortita	M.A.2S	24	41	35
Mn-cordierita	2M.2A.5S	22	46	32

Nota: Fase - nome da fase; FQ - fórmula química onde: M = MnO, S = SiO₂ e A = Al₂O₃; % em peso - fração percentual em massa de cada constituinte da fase; Tl - temperatura *liquidus*; HV - Microdureza Vickers (HV); d - densidade; EC - estrutura cristalina.

Fonte: Adaptado de Kiessling, 1978.

A seguir serão descritas as fases de maior importância metalúrgica. A descrição completa de todas as fases listadas na tabela 2 pode ser encontrada no trabalho de Marcon (2005).

O Coríndon é uma fase de alta dureza e de fácil identificação, podendo ser composto por alumina nas suas três formas alotrópicas: α -Al₂O₃, β -Al₂O₃ ou δ -Al₂O₃. A fase geralmente encontrada nas inclusões é a alfa (Dekkers, 2002). O coríndon ocasionalmente cristaliza como uma inclusão multifásica em uma matriz vítrea formada pelos óxidos de manganês, alumínio e silício. Também é geralmente encontrado associado à espessartita. É originado, de maneira endógena, geralmente a partir de impurezas: nas ligas de ferro-silício/manganês usadas para a

desoxidação e na sucata, nas ligas para o refino da composição química e a partir do alumínio usado na desoxidação (Kiessling, 1978). Forma inclusões pequenas geralmente associadas à espessartita ou quando combinado com MgO, formando o composto chamado de espinélio.

A rodonita é uma fase estável a temperatura ambiente. O MnO é geralmente substituído por óxidos de MgO e em alguns casos por CaO. É uma fase comumente presente em inclusões em aço. Para teores altos de SiO₂, este pode precipitar como cristobalita na matriz de rodonita (Kiessling, 1978).

Com aumento de MnO aparece a fase tefroita. Cristais contendo baixos teores de Al₂O₃, chamados de rodonita (MnO.SiO₂) e a fase chamada de tefroita (2MnO.SiO₂) que apresentam baixa dureza, boa deformabilidade e baixo ponto de fusão (Faulring, 1999).

Segundo Choudhary et al (2002), a espessartita é um composto de baixo ponto de fusão e geralmente aparece associada ao coríndon e à mulita. Inclusões de espessartita e anortita são deformáveis quando conformados a quente devido às características físicas do componente SiO₂.

As inclusões que contêm SiO₂ começam a deformar na viscosidade específica da fase do silicato, formando longas e finas inclusões durante a laminação a quente. Choudhary et al (2002) também relatam que as inclusões de espessartita são deformáveis, têm baixo ponto de fusão, baixa dureza, boa molhabilidade pelo aço e excelentes características que permitem o coalescimento e boa flotação. Os autores também relatam que o processo de desoxidação pode ser controlado para produzir tais tipos de inclusões, pois são interessantes para o refino secundário no forno-panela ter este tipo de inclusões dadas as suas características, deformáveis.

A espessartita também tem como característica boa homogeneidade química a respeito de sua composição química. Esta fase tem solubilidade sólida pequena para o FeO, MgO e CaO (Kiessling, 1978).

2.2.2 Introdução ao Sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃

Este sistema é mais complexo do que o MnO-SiO₂-Al₂O₃ devido a uma grande quantidade de fases intermediárias formadas (Kiessling, 1978). Como na prática industrial é comum a presença de MgO, o qual é incorporado pelas inclusões, será apresentado neste sistema o diagrama pseudoternário CaO-SiO₂-Al₂O₃ com 5% de MgO fixo, o qual pode ser observado na figura 2.

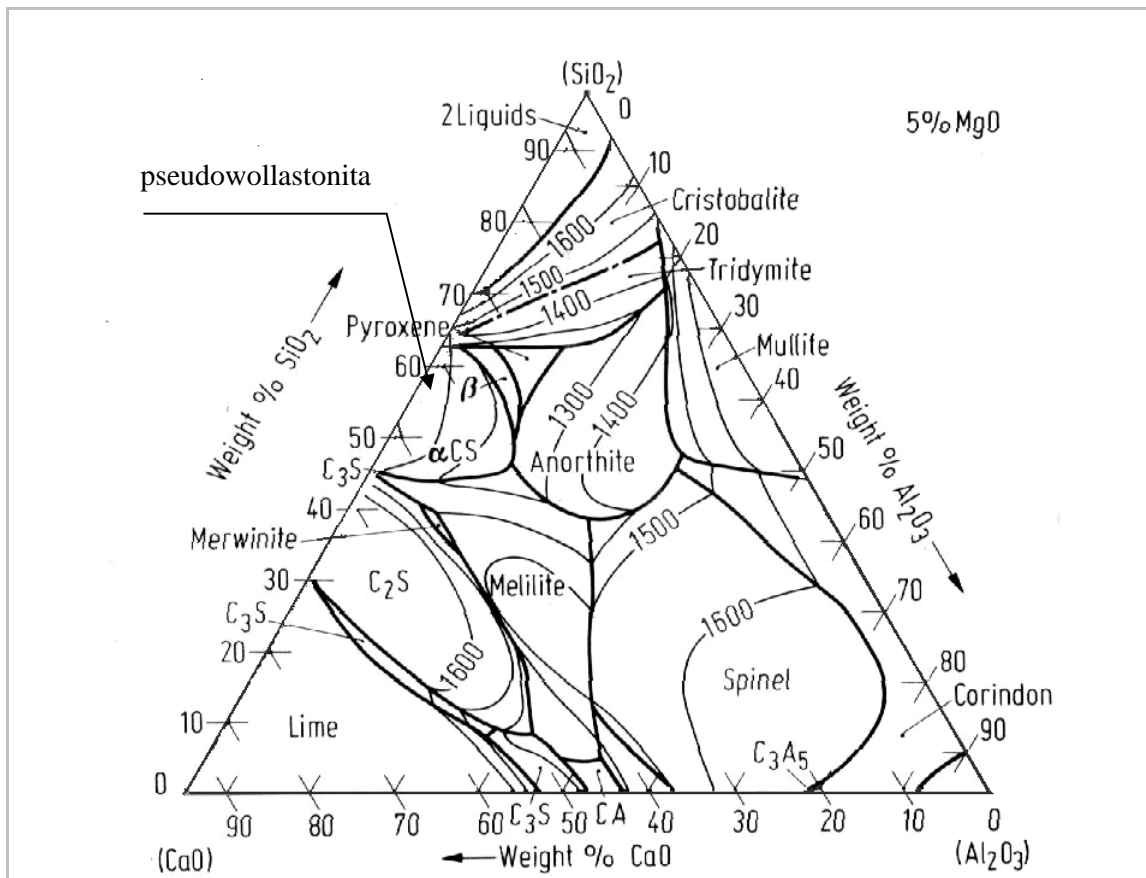


Figura 2 Diagrama de fases pseudoternário para o sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃ com 5% de MgO fixo.

Fonte: Slag Atlas, 1995.

Na tabela 3 estão descritas as fases que este sistema apresenta e algumas das suas propriedades físicas.

Tabela 3 Características físicas das principais fases existentes no sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃.

Fases intermediárias	% peso (Teórica)			Temperatura <i>liquidus</i> °C	Microdureza Vickers HV	Densidade	Estrutura Cristalina
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃				
CaO	100	2570	400	3,34	Trigonal
Wollastonita	48	52	...	<1125	...	2,92	Polimórfico
Pseudowollastonita	48	52	...	1125-1544	1000	2,9	Polimórfico
Guelenita	41	22	37	1590	...	3,5	Hexagonal
Anortita	20	43	37	1550	...	2,77	Tetragonal

Fonte: Adaptado de Kiessling, 1978.

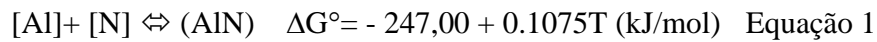
Como já foi observado, o sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃ é bastante complexo e seria metalurgicamente irrelevante descrever todas as fases. Então é mais conveniente descrever as fases intermediárias que têm maior interesse para o metalurgista. Estas fases são os cálcio-silicatos e os cálcio-aluminatos.

A pseudowollastonita se transforma em wollastonita em temperaturas abaixo de 1125° C. A anortita (CaO.Al₂O₃.2SiO₂), pertencente ao grupo dos feldspatos, apresenta uma gama de variações alotrópicas com interesses metalúrgicos, abaixo de 1200° C, pelas características de boa flotação.

Inclusões em aços formadas de guelenita (2CaO.Al₂O₃.SiO₂) não são comuns (Kiessling, 1978). Para aços acalmados ao alumínio e cálcio, o teor de sílica é reduzido a teores muito baixos nas inclusões (Bielefeldt, 2003), formando os cálcio-aluminatos. É mais conveniente analisá-las a partir do sistema CaO-Al₂O₃-MgO, o qual será apresentado mais adiante, no item que abordada a desoxidação com Al.

2.3 Desoxidação com Alumínio

O alumínio é atualmente uma opção quase universal na fabricação do aço. Isso em função da sua capacidade de desoxidar, auxiliar no controle de grão austenítico (Steelmaking Datasourcebook, 1984) e na remoção de nitrogênio em solução. Entretanto a desoxidação por alumínio tende a ter uma população de inclusões com alta temperatura *liquidus* e baixa plasticidade. A equação 1 representa a reação entre o alumínio e o nitrogênio, ambos dissolvidos no aço líquido e sua respectiva ΔG° (Steelmaking Data Sourcebook, 1984, pg. 193).



Após o surgimento do lingotamento contínuo, consagrou-se a prática de tratar com cálcio os aços semi-acalmados ou acalmados ao alumínio. O tratamento com cálcio dos aços semi-acalmados tem por objetivo a modificação química de inclusões para compostos que se enquadram na região entre o composto chamado pseudowollastonita ($\alpha\text{-CaO.SiO}_2$) e anortita ($\text{CaO.Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$) (Choudhary, 2002). Para aços acalmados, o objetivo é transformar a alumina em cálcio-aluminatos com composição química próxima ao eutético do sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ (Faulring, 1999).

A incorporação do magnésio ao banho e, conseqüentemente, as inclusões é geralmente devido ao desgaste do refratário e principalmente de reações com a escória e como impureza nas ferroligas (Faulring, 1999).

Para facilitar o entendimento dos compostos que podem ser formados na desoxidação com alumínio e o tratamento subsequente com cálcio, no item a seguir será descrito o sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ e posteriormente o sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$.

2.3.1 Introdução ao Sistema CaO-Al₂O₃

Conforme se pode observar na figura 3 existem várias fases intermediárias e um ponto eutético. O interesse na modificação química com cálcio é levar as inclusões para a região do eutético, região também chamada de “janela de lingotabilidade” ou também chamada de “janela líquida”. Essa região é assim chamada porque abrange uma faixa de fases de fases do diagrama CaO.Al₂O₃ que está na fase líquida (eutético), na temperatura de fabricação do aço (aproximadamente 1600 °C). Se as inclusões estiverem dentro da janela líquida, o lingotamento deve ser estável, ou seja, não haverá *clogging* (obstrução da válvula do LC por inclusões).

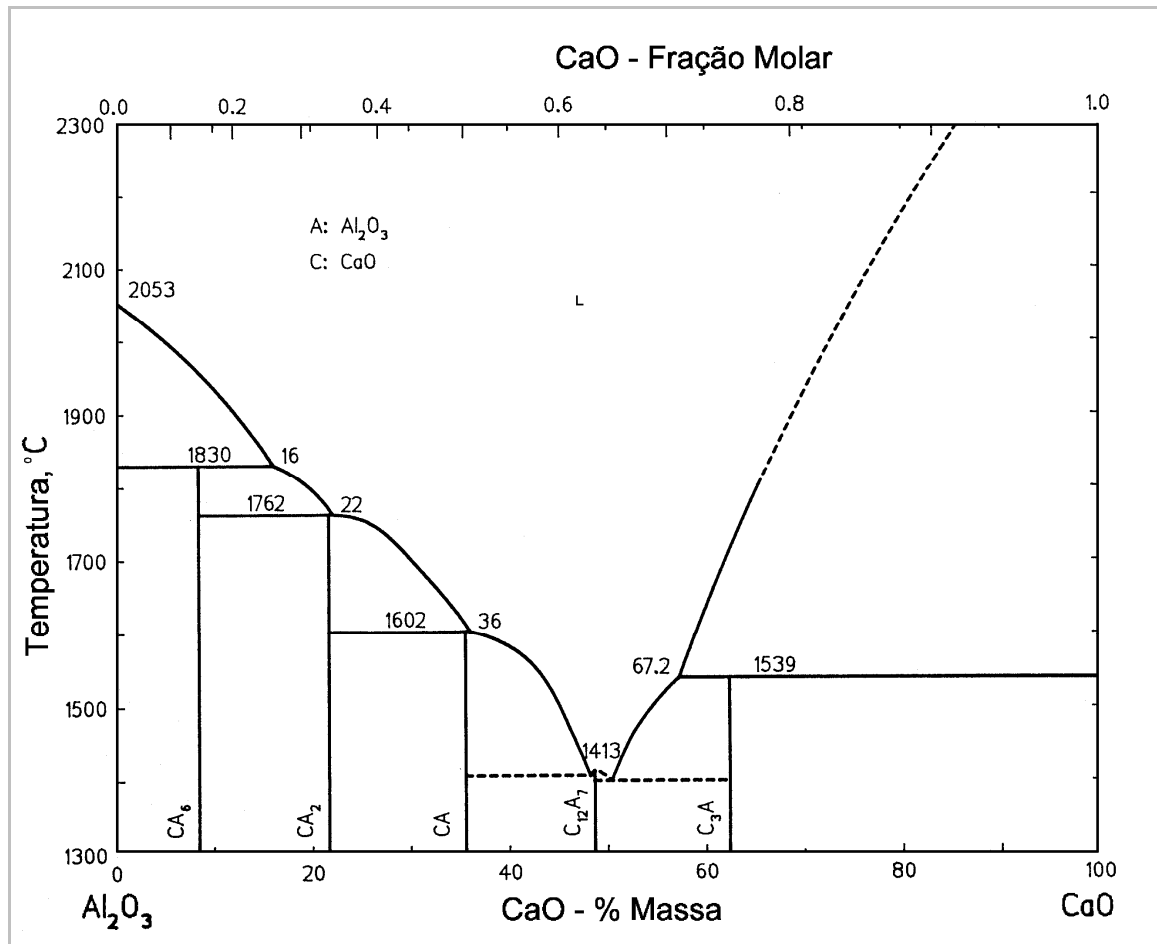


Figura 3 Diagrama de fase binário para o sistema CaO-Al₂O₃.

Fonte: Slag Atlas 1995

O sistema CaO-Al₂O₃ apresenta diversas fases de cálcio-aluminatos. Os mais comumente reportados na literatura, por terem maiores interesses metalúrgicos são descritos na tabela 4.

Tabela 4 Características físicas e cristalográficas para diferentes cálcio-aluminatos.

Fase	d	Tl °C	HV	ET ° C ⁻¹	EC
α -Al ₂ O ₃	3,96	2050	3750	8x10 ⁻⁶	Trigonal
CaO.6Al ₂ O ₃ (CA ₆)	3,38	1850	220	9x10 ⁻⁶	Hexagonal
CaO.2Al ₂ O ₃ (CA ₂)	2,91	1750	1100	...	Monoclínico
CaO.Al ₂ O ₃ (CA)	2,98	1605	930	7x10 ⁻⁶	Monoclínico
12CaO.7Al ₂ O ₃ (C ₁₂ A ₇)	2,83	1455	...	8x10 ⁻⁶	Cúbico
3CaO.Al ₂ O ₃ (C ₃ A)	3,04	1535	...	1,0x10 ⁻⁵	Cúbico
CaO	2,5	2450	...	1,5x10 ⁻⁵	Cúbico

Nota: Fase - Nome da fase; d - Densidade; Tl - temperatura *liquidus*; HV - Microdureza Vickers (HV); ET - Coeficiente de Expansão Térmica; EC - Estrutura Cristalina.

Fonte: Adaptado de Ciccuti et al, 1997.

Os cálcio-aluminatos livres de SiO₂ apresentam alta dureza e mantêm sua forma esférica inclusive após a laminação a quente. Se o aço for deformado de modo mais severo, os cálcio-aluminatos fragmentam, mesmo sendo a conformação, realizada a quente. Este comportamento para a deformação difere dos silicatos ricos em sílica, em que como já dito, a fase de silicato deforma plasticamente.

Como já foi mencionado anteriormente, o magnésio participa ativamente na composição dos cálcio-aluminatos como MgO. Este composto é proveniente da interação da escória com o banho ou como elemento residual nas ligas e ferroligas usadas no processo de refino secundário do aço. Assim, remete o sistema CaO-Al₂O₃ para o sistema CaO-Al₂O₃-MgO, o qual será apresentado no subitem a seguir.

2.3.2 Introdução ao Sistema CaO-Al₂O₃-MgO

As inclusões deste tipo geralmente são geradas após a desoxidação com alumínio e tratamento do banho com cálcio. Os teores de magnésio provêm de fontes como a escória e do

desgaste de do refratário. Assim, este diagrama é bastante usado por vários pesquisadores para estudar, principalmente, cálcio-aluminatos (Beskow, 2002; Bielefeldt, 2003) os quais serão descritos no item a seguir. A figura 4 representa o diagrama de equilíbrio de fases ternário para o sistema $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$.

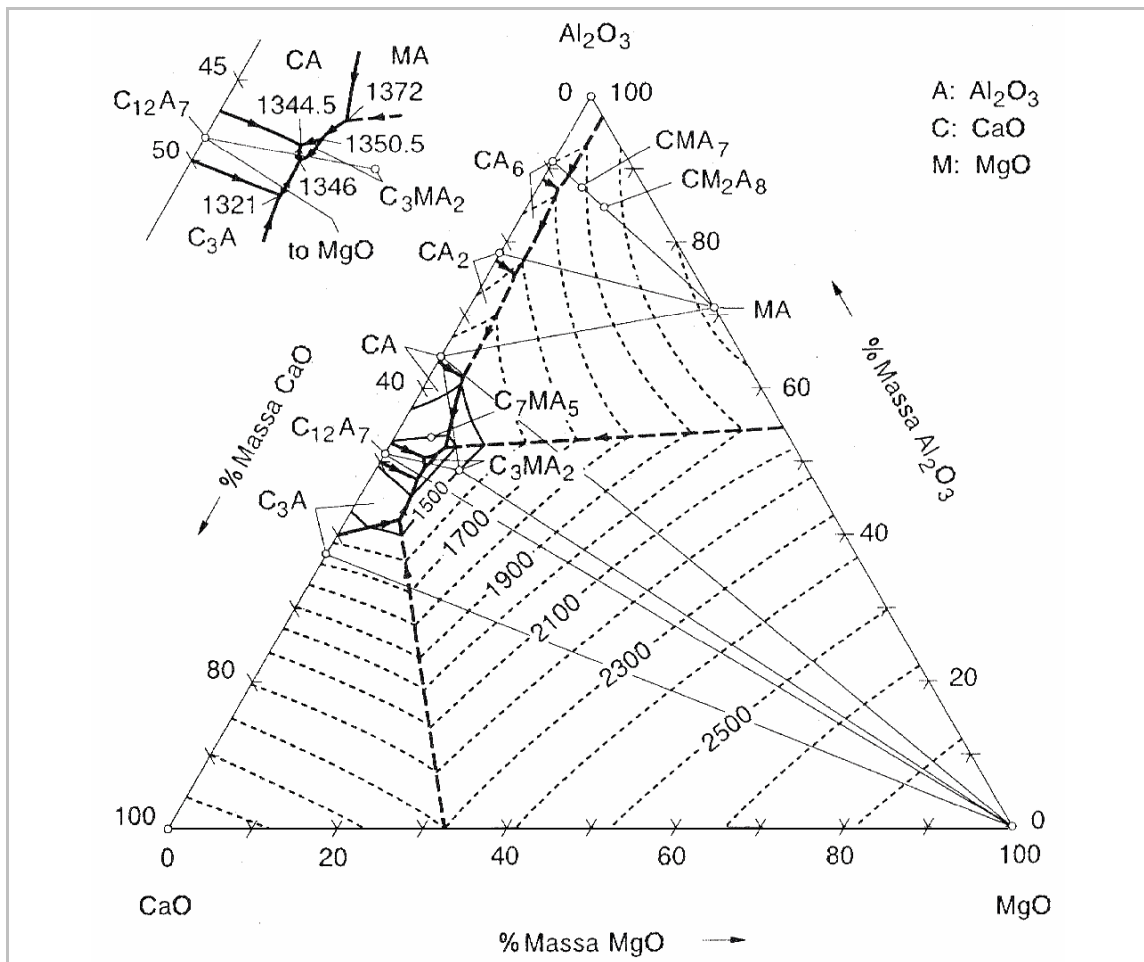


Figura 4 Diagrama de fase ternário para o sistema $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$.

Fonte: Slag Atlas, 1995.

2.4 Tratamento do Aço com Cálcio

Na literatura, diversas teorias são encontradas tentando explicar os mecanismos envolvidos na modificação química de inclusões de alumina com cálcio.

Ito et al (1996) investigaram o mecanismo e a cinética de modificação química de inclusões de alumina com cálcio, baseados em resultados experimentais, usando um forno de indução a altas temperaturas. O estudo objetivou investigar a variação dos teores de cálcio solúvel, óxido de cálcio e sulfeto de cálcio com o tempo, após a adição de cálcio no banho. O objetivo específico foi expressar a taxa de conversão de alumina em cálcio-aluminatos em relação ao tempo.

O experimento foi conduzido fundindo 20 kg de ferro eletrolítico juntamente com as ligas, a 1600 °C. Alumínio e CaSi (30% Ca 70% Si) foram usados como desoxidantes, injetados no banho líquido. Através da aplicação da teoria do núcleo não reagido, eles concluíram que a etapa determinante na modificação de alumina é a difusão do cálcio através das camadas de cálcio-aluminatos. Eles introduziram um indicador X, que representa a fração de CaO no cálcio-aluminato pela fração calculada CaO_{eq} , ou seja, em equilíbrio termodinâmico. Esta relação corresponde ao intervalo entre a adição de Al e CaSi. Os autores fizeram uma relação entre esse tempo e o tempo requerido para a completa conversão e verificaram uma relação diretamente proporcional entre esses fatores.

A figura 5 apresenta o modelo do núcleo não reagido de modificação da alumina proposto por Ito et al (1996), onde: R_0 é o raio inicial da inclusão de alumina, C_{CaO} é o teor inicial de cálcio no aço líquido (mol/m^3).

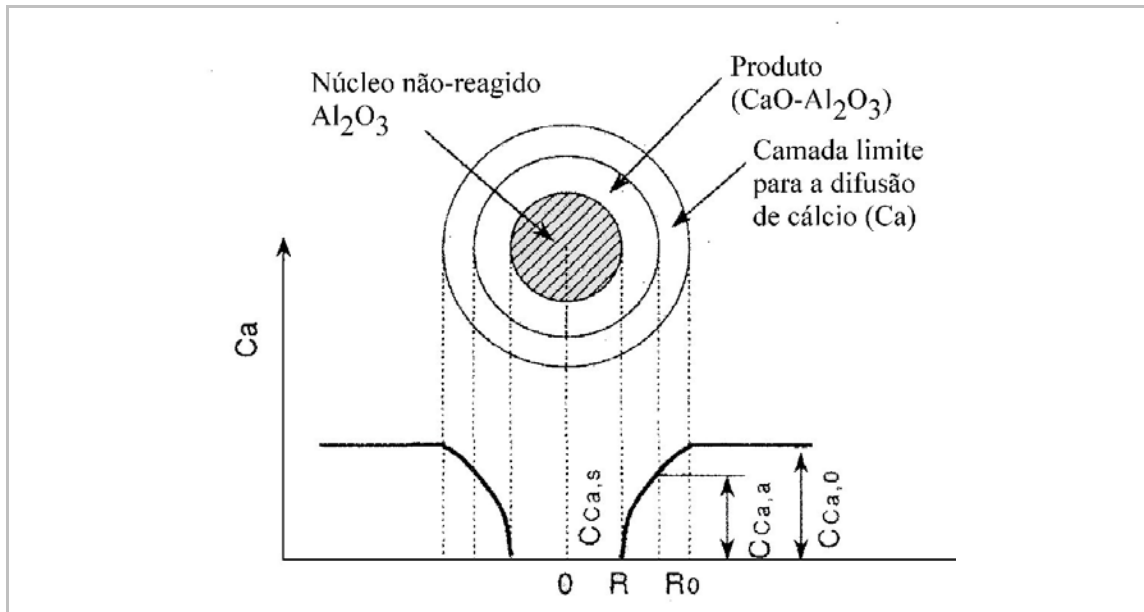


Figura 5 Representação esquemática da modificação química da alumina por cálcio segundo o modelo de núcleo não reagido proposto por Ito et al, 1996.

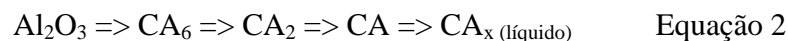
Fonte: Ito et al, 1996.

O modelo do núcleo não reagido é definido como:

- Controle pela transferência de massa (controlado pela difusão de cálcio) no aço líquido;
- Reação química na interface entre cálcio-aluminato e o núcleo de alumina não reagido;
- Transferência de massa (controlado pela difusão de cálcio) na camada de cálcio-aluminato.

O autor afirma que melhores morfologias de alumina tratadas com cálcio são encontradas diminuindo o intervalo de tempo entre a adição de alumínio e cálcio e ajudado pela agitação com gases. Foram trabalhados valores entre 4 e 2 minutos nos intervalos de adição. Também concluiu que - avaliando a modificação segundo a teoria do núcleo não reagido - foram observadas inclusões completamente convertidas em cálcio-aluminatos pelo CaSi.

Ye et al (1996) propuseram que a modificação química de inclusões de alumina se processa pela formação de camadas de diferentes cálcio-aluminatos, conforme a seqüência ($C = \text{CaO}$; $A = \text{Al}_2\text{O}_3$) da equação 2.



Esta seqüência ocorre até que a atividade da Al_2O_3 é reduzida a ponto de que a precipitação de CaS seja possível. A figura 6 representa esquematicamente o mecanismo de modificação química com cálcio. Nessa figura se pode observar que a cinética de modificação é afetada pelo diâmetro da inclusão.

Os autores afirmam que as atividades do CaO e da Al_2O_3 são essenciais para a previsão da modificação da alumina e que esta modificação se torna muito mais fácil em aços com teores baixos ou moderados de S.

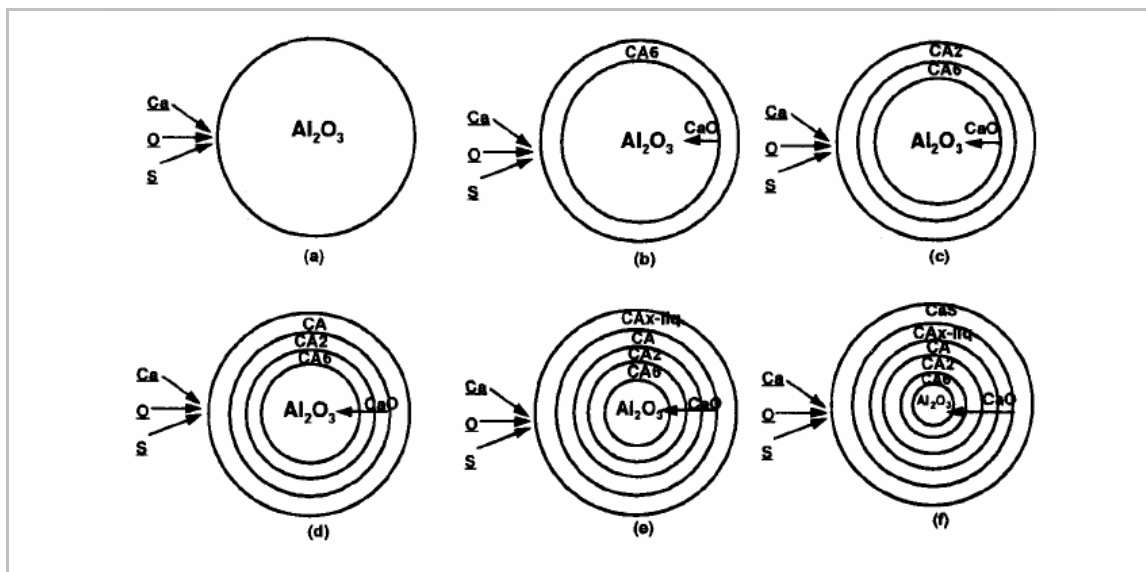


Figura 6 Mecanismo de modificação química de Al_2O_3 com Ca proposto por Ye et al, 1996.

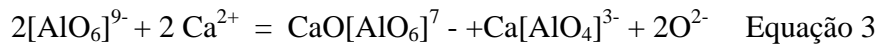
Fonte: Ye et al, 1996.

O processo ilustrado tem as seguintes etapas como a seguir (Ye et al, 1996):

- Ca , O e S difundem através da superfície sólida de alumina;
- Uma camada de CA_6 é rapidamente formada na superfície da alumina;
- Uma camada de CA_2 é rapidamente formada na superfície de CA_6 ;
- Uma camada de CA se forma na superfície CA_2 ;
- Uma camada de cálcio-aluminato líquido CA_x se forma na superfície de CA . Antes de CaS precipitar, continua a difusão de Ca e O através da camada de CA_x .

Forma-se então uma camada de CaS sobre CA_x devido à baixa atividade do oxigênio em equilíbrio com CA_x . Entretanto, não existem experimentos claros que tornem evidentes esta teoria da formação de camadas de diferentes cálcio-aluminatos.

Como já foi mencionado, Ye et al (1996) propuseram que o CaO na camada intermediária de cálcio-aluminato continua a difundir para camadas mais pobres de CaO, nas regiões centrais da inclusão. Entretanto a difusão da molécula de CaO não é fácil devido as suas características iônicas e covalentes. Assim Park et al (2007) propuseram uma alteração no modelo de Ye et al: o Ca dissolvido no banho oxida para Ca^{2+} na interface e posteriormente difunde na inclusão, através de uma camada do cálcio-aluminato iônico $2[AlO_6]^{9-}$, seguindo a equação química 3.



Esses autores estudaram o efeito do cálcio na modificação química de inclusões de alumina em um aço inoxidável com 16% de cromo. Nesse trabalho, os autores assumem que a transformação de alumina para cálcio-aluminatos ocorre na interface, através de camadas intermediárias e que podem ser controladas pela difusão de cálcio-aluminatos na forma de ânions, como é possível observar na figura 7.

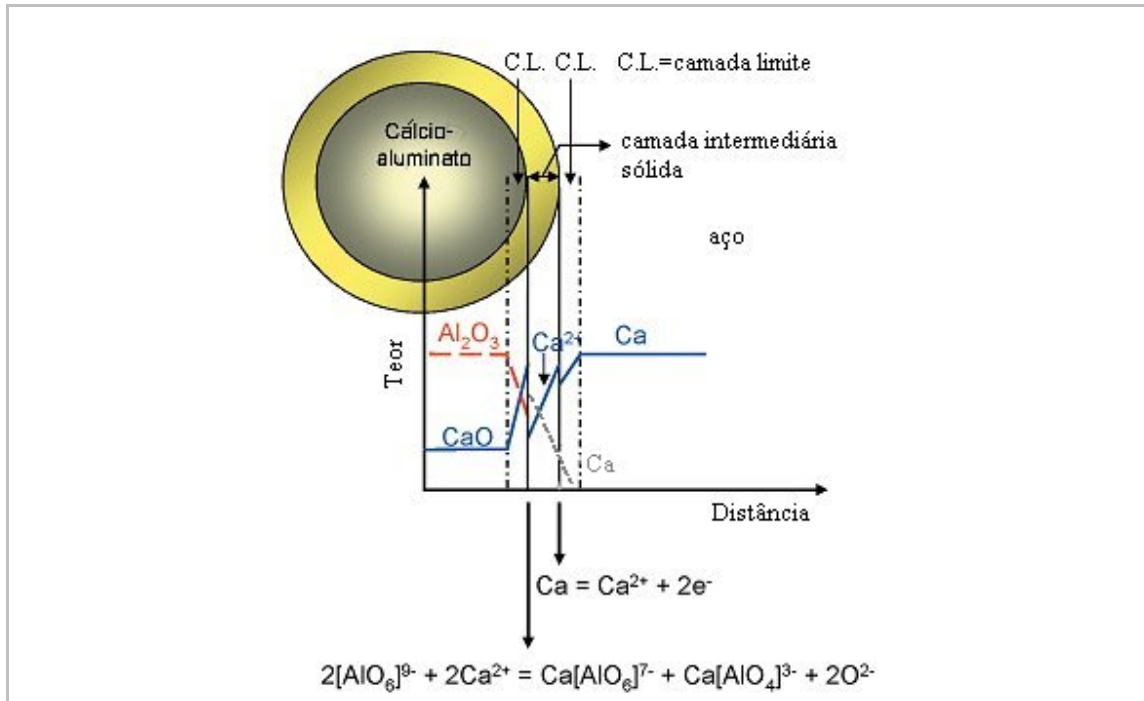


Figura 7 Mecanismo de modificação pela difusão de ânions através das camadas de cálcio-aluminatos.

Fonte: Park et al, 2007.

Os experimentos foram conduzidos em laboratório usando forno de indução a vácuo, fundindo uma mistura de ferro de alta pureza e cromo em um cadinho de alumina (99,9% de pureza) a 1600 °C.

Entretanto, esta teoria ainda não está bem consolidada e os autores propõem que as mudanças quantitativas dos cálcio-aluminatos na interface metal-inclusão devem ser melhor estudadas.

Lu et al (1994) investigaram a dissolução de cálcio e a formação de inclusões de óxidos e sulfetos quando adicionado cálcio em um banho de 40 kg de aço, com diferentes teores de enxofre e alumínio sob atmosfera controlada. O mecanismo proposto pelos autores está ilustrado na figura 8: o cálcio vaporiza quando é injetado; a maioria deste escapa para a atmosfera de argônio, enquanto que o restante se dissolve no líquido através da fronteira gás/líquido onde encontra o oxigênio e o enxofre, ocorrendo a desoxidação e a dessulfuração.

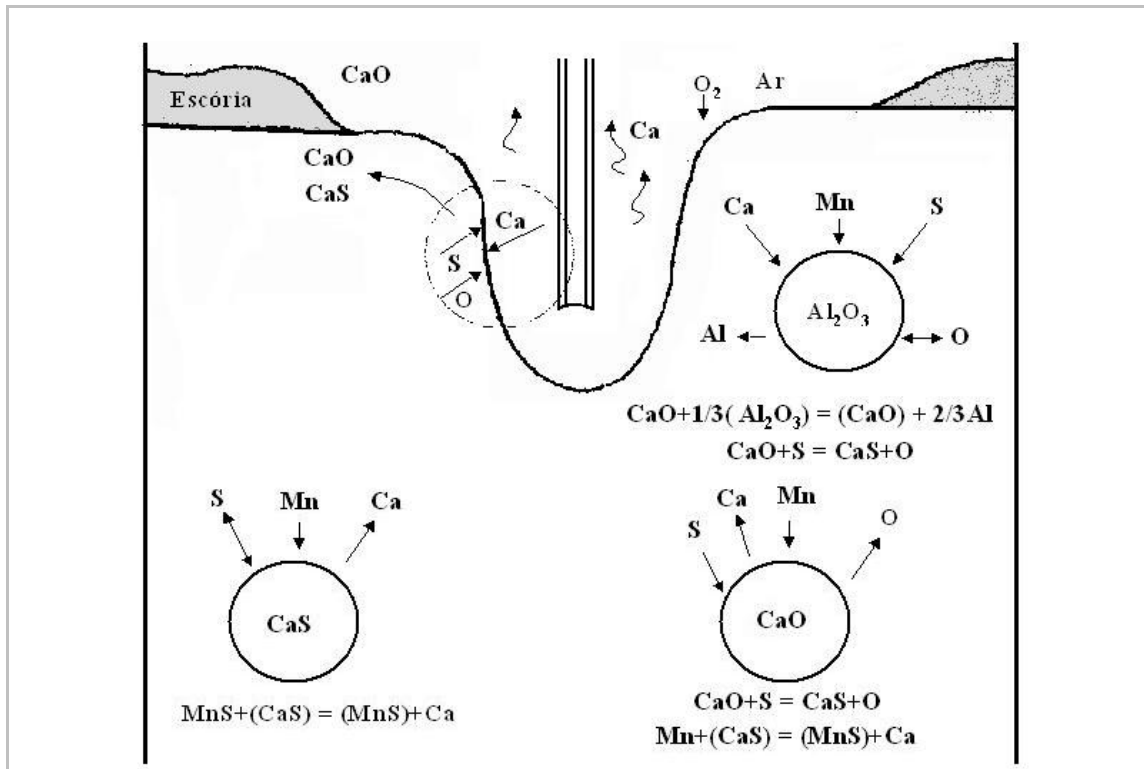


Figura 8 Representação esquemática do modelo de absorção de cálcio, desoxidação, dessulfuração e modificação de inclusões proposto por Lu et al, 1994.

Fonte: Lu et al, 1994.

Os produtos da reação, CaO e CaS, são então misturados ao banho enquanto o cálcio dissolvido reage com a alumina transformando-a em cálcio-aluminatos. Os cálcio-aluminatos reagem com o enxofre e/ou manganês para formar inclusões complexas. Quando a concentração do S e/ou do Mn excederem o equilíbrio em relação aos cálcio-aluminatos, o manganês e o enxofre difundem pelo aço até encontrarem inclusões de CaO onde precipitam formando CaS, MnS e/ou (Ca,Mn)S.

No gráfico da figura 9, resultado do trabalho de Lu et al (1994), é possível observar que aproximadamente 01 (um) minuto após a adição de cálcio o volume de inclusões de alumina cai a zero, e há um rápido aumento no volume de CaO e CaS e (Ca,Mn)S. O CaO e CaS foram formados na interface do vapor de cálcio.

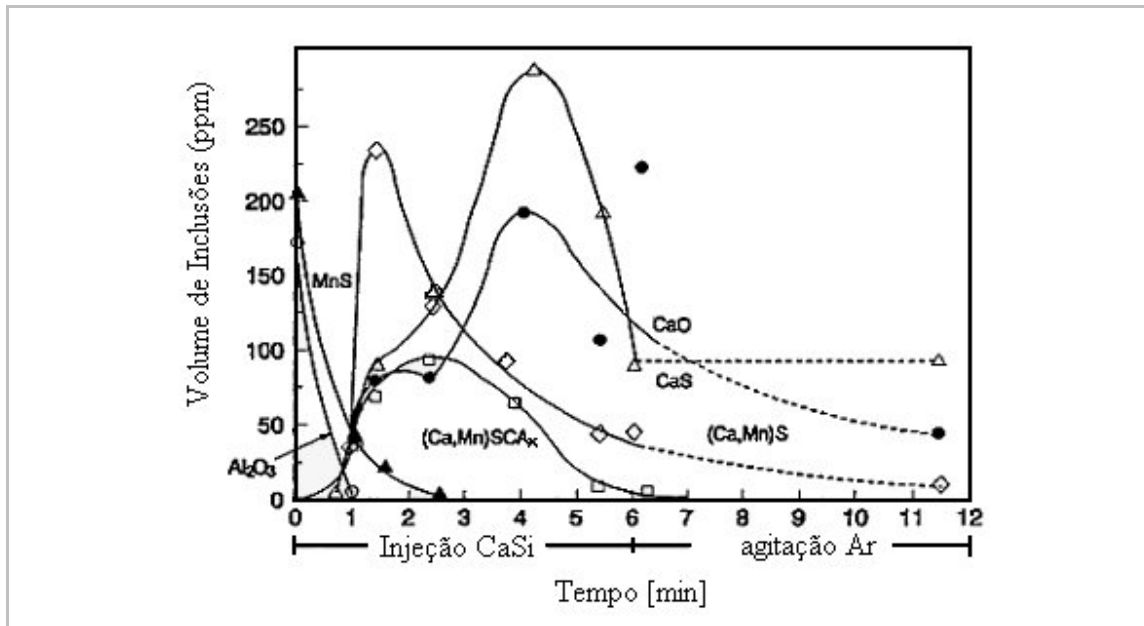


Figura 9 Fração volumétrica de várias classes de inclusões através da injeção de cálcio no aço.

Fonte: Lu et al, 1994.

Higuchi et al (1996) verificaram a modificação das inclusões através do tratamento com cálcio e desenvolveram um modelo matemático da cinética da modificação, englobando a taxa de evaporação do cálcio e a taxa de reação entre as inclusões e o banho.

No procedimento experimental, os autores fizeram uso de um forno de indução de alta frequência. O forno foi fechado em uma câmara equipada com atmosfera controlada pela injeção de argônio, uma janela de observação e uma porta para adição e amostragem durante os ensaios. Fizeram uso de um cadinho de MgO para a fusão a 1600 °C de 2 kg de ferro eletrolítico.

O procedimento experimental seguiu os seguintes passos:

- após a fusão, foi adicionada Fe_2O_3 para o controle da atividade do oxigênio;
- em seguida, a liga contendo 14% Si-86% Mn e alumínio foram usados como desoxidantes, ficando o aço com a composição em 0,05% C, 0,2% Si, 1,2% Mn, 0,001% S e 0,03% Al;
- foi adicionada na superfície uma escória sintética contendo 48% CaO - 40% Al_2O_3 - 4% SiO_2 - 6% MgO - 2% CaF_2 ;

- d. cinco minutos após a adição da escória, a liga 30%Ca-70%Si contida em tubo de aço foi utilizada com reagente para a modificação de inclusões;
- e. foram tomadas amostras durante e após o tratamento com cálcio.

Os resultados mostraram que a forma e a composição das inclusões mudou de esférica, no sistema $\text{SiO}_2\text{-MnO}$, para inclusões irregulares de Al_2O_3 com a adição de alumínio.

Após a modificação com CaSi as inclusões mudaram para esféricas, no sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, incluindo CaS. O tamanho das inclusões encontradas ficou muito próximo de $1\mu\text{m}$. Evidenciou-se também que o cálcio dissolvido no banho, logo após a adição de CaSi, reagiu rapidamente com as inclusões de alumina, formando cálcio-aluminatos ou CaS. A partir disto, o conteúdo de CaO e CaS nas inclusões decresceu gradualmente com o tempo.

Higuchi et al (1996) propuseram então um modelo matemático da cinética da modificação das inclusões com cálcio. A figura 10 apresenta esse mecanismo de modificação.

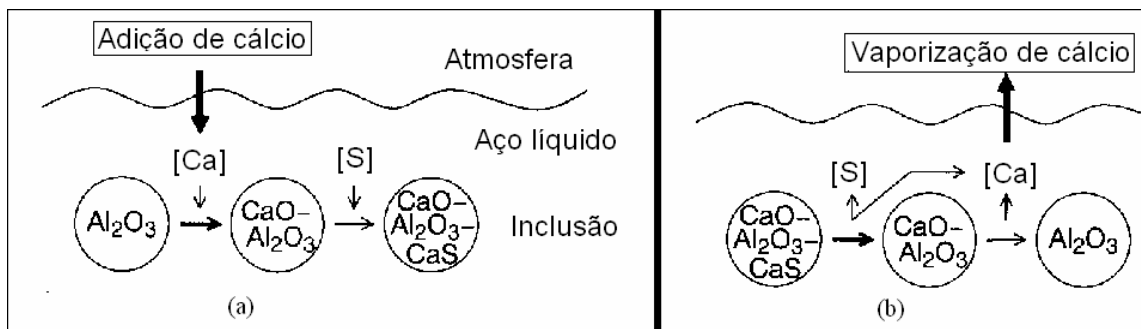


Figura 10 Representação esquemática do mecanismo de mudança na composição química das inclusões proposto por Higuchi et al, 1996. (a) durante e instantes a adição de CaSi (b) após a adição de CaSi.

Fonte: Higuchi et al, 1996.

Esse estudo foi realizado levando em consideração a evaporação do cálcio, justificada pela grande área superficial específica do banho, e a taxa de reação entre as inclusões e o aço. Os valores calculados de $[\text{Ca}]$, (CaO) e (CaS) presentes nas inclusões mostraram uma boa conformidade com os valores observados na prática.

Holappa et al (2006) relatam que 01 (um) minuto após a adição de cálcio no aço, já não é mais possível detectar inclusões de alumina, pois o fenômeno de transformação para inclusões, parcial ou totalmente líquidas, já ocorreu. Um exemplo das características químicas dos cálcio-

aluminatos com o tempo, após o tratamento com cálcio, é dado na figura 11. Os autores afirmam que a diminuição dos teores de CaO é provocado pela reoxidação do aço, porém sugerem mais experimentos a fim de confirmar os resultados.

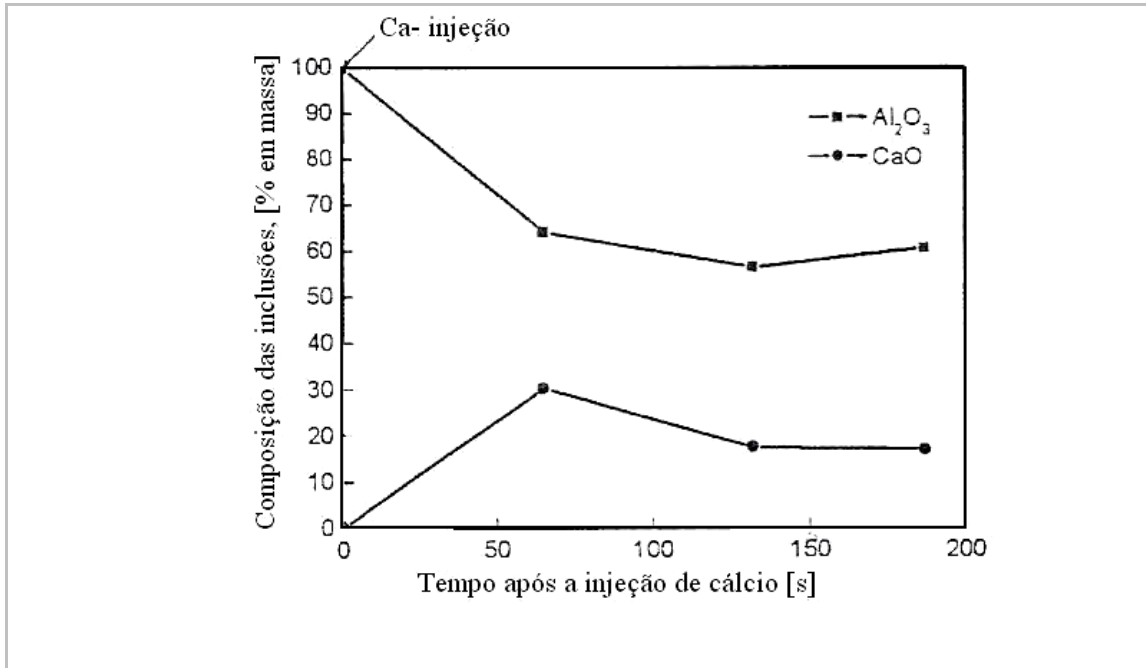


Figura 11 Evolução com o tempo das frações percentuais de CaO e Al₂O₃ nos cálcio-aluminatos.

Fonte: Holappa et al, 2006.

Cicutti, (2001) em um trabalho realizado em escala industrial, verificou que após o tratamento com cálcio que as inclusões foram completamente convertidas para cálcio-aluminatos em um intervalo de tempo bastante curto, como se pode observar na figura 12.

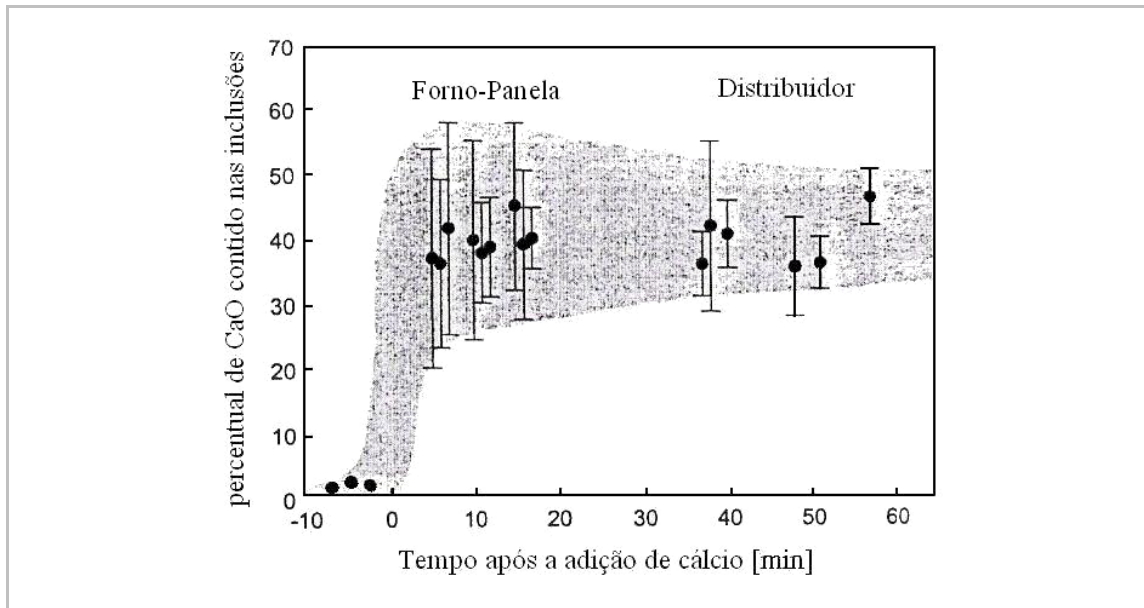


Figura 12 Evolução do teor de cálcio nos cálcio-aluminatos com o tempo, após o tratamento.

Fonte: Cicutti, et al 2001.

As inclusões encontradas por Cicutti (2001) foram analisadas em um aço com teor de enxofre e em amostras resfriadas rapidamente. Foram verificados pequenos teores de MgO associado aos cálcio-aluminatos e a formação de um anel de sulfeto de cálcio na superfície destes.

Holappa et al (2003), em um estudo sobre a modificação química de inclusões de alumina com cálcio na presença de enxofre, afirmam que o tratamento é bastante difícil em aços com altos de enxofre (acima de 0,1%). O enxofre dificulta a reação do cálcio com a alumina pela formação de CaS. Quando o aço inicia a solidificação a 1540 °C, a formação de sulfetos sólidos inicia gradualmente como resultado do enriquecimento do líquido interdendrítico. Em 1470 °C, aproximadamente, os cálcio-aluminatos então líquidos solidificam e servem de substrato para a precipitação de sulfetos. Com o resfriamento a solidificação continua e termina em torno de 1440 °C. Ao mesmo tempo as inclusões variam de $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ para $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ e finalmente para Al_2O_3 . Os sulfetos são inicialmente formados como puros CaS, mas em temperaturas baixas, começa a formação composta com MnS e por fim os precipitados formados são ricos em manganês.

Marcon (2005) evidenciou a formação de um anel de CaS na superfície das inclusões de cálcio-aluminatos, inicialmente líquidas a 1600 °C. O autor analisou amostras retiradas do aço líquido, em um distribuidor de lingotamento contínuo, resfriadas rapidamente. A figura 13 apresenta mapas de distribuição química de uma inclusão típica analisada por Marcon (2005).

Fruehan (1998) apresenta um mecanismo de modificação química e morfológica de inclusões de Al_2O_3 e MnS e que pode ser observado na ilustração da figura 14. Segundo o autor os cálcio-aluminatos reprimem a formação de sulfetos alongados no contorno de grão, durante a solidificação do aço e servem de substrato para a precipitação de um composto formado por $(\text{Ca},\text{Mn})\text{S}$.

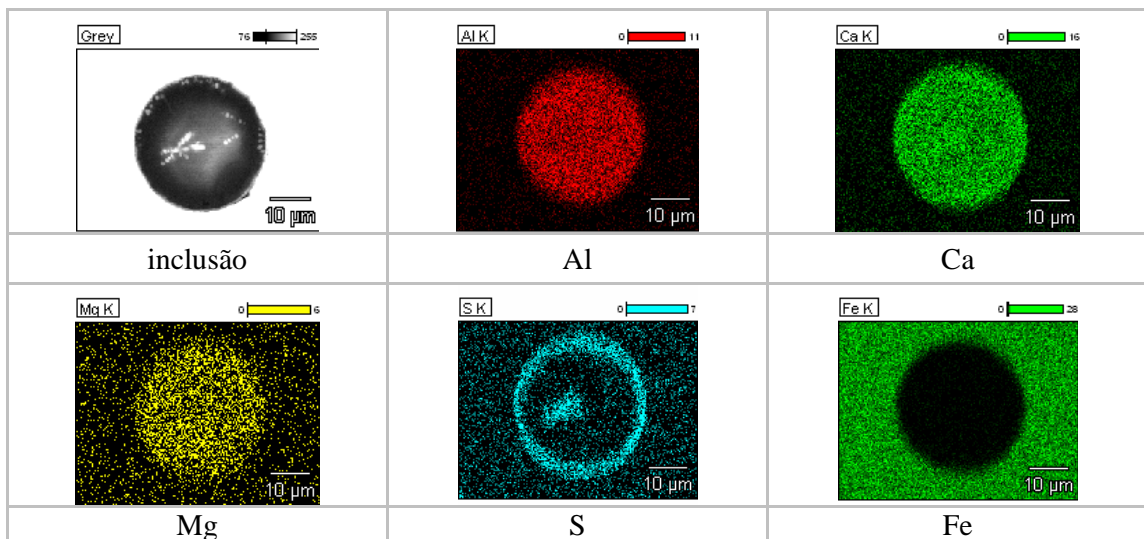


Figura 13 Inclusão típica em um aço com enxofre resfriado rapidamente, apresentando um anel de CaS na superfície.

Fonte: Marcon, 2005.

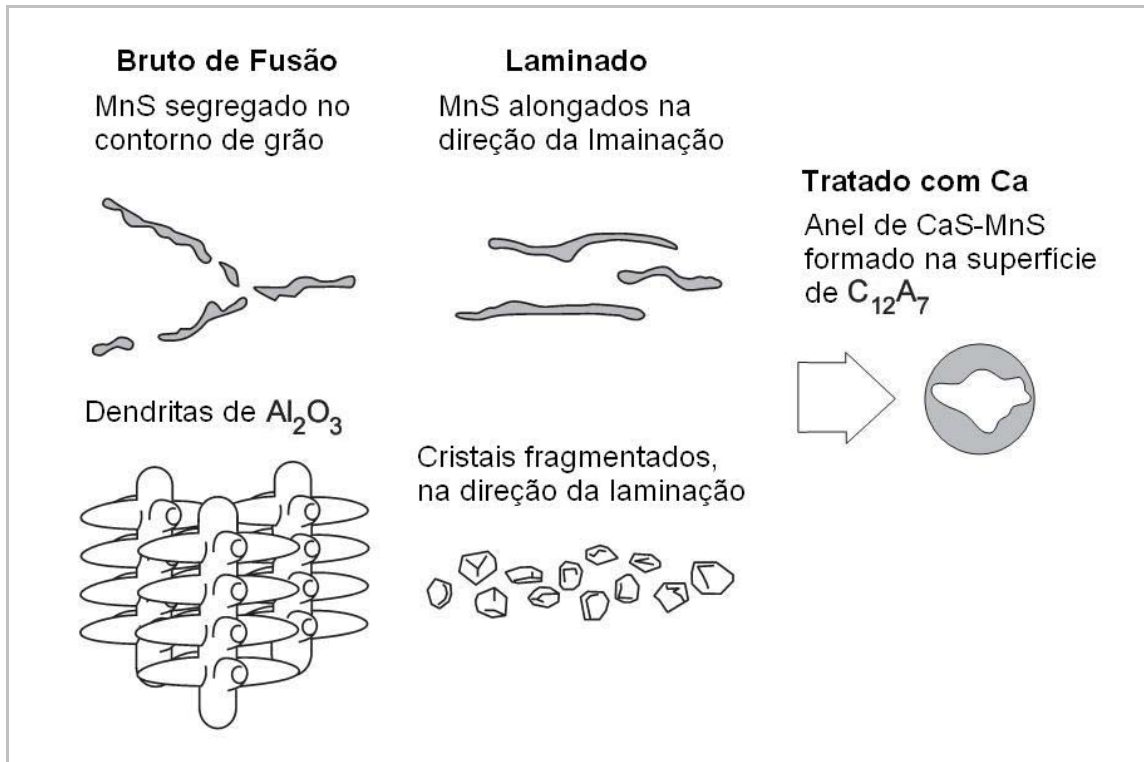


Figura 14 Ilustração esquemática da modificação da morfologia de inclusões com o tratamento do aço com cálcio, na presença de enxofre.

Fonte: Fruehan, 1998.

Exemplos de outras vantagens metalúrgicas obtidas pela modificação dos óxidos sulfetos pelo tratamento com cálcio são:

- melhorias no lingotamento contínuo pela diminuição da obstrução das válvulas pelas inclusões, isto é, redução da ocorrência de *clogging*;
- minimização de defeitos superficiais em tarugos, blocos, placas e peças conformadas e melhorias na usinabilidade do produto final em velocidades de corte elevadas;
- minimização da susceptibilidade de aços microligados (HSLA); redução da incidência de trincas induzidas por hidrogênio (HIC).

2.5 Eliminação de Inclusões

Esta é a parte mais importante da desoxidação, pois não adiantaria desoxidar o aço se não fosse possível retirar o oxigênio ainda presente na forma de inclusões.

A remoção das inclusões do banho requer que estas sejam primeiramente movidas até a interface metal/escória onde são captadas pela escória. Tal transporte é sempre considerado mais rápido quando é agitado mecanicamente com a injeção de gás.

Os seguintes aspectos são importantes na eliminação de inclusões:

- i. Fenômenos de interface;
- ii. Agitação mecânica do banho com uso de gases (Fruehan 1998);
- iii. Flotação;
- iv. Processos no distribuidor.

Os fenômenos acima são detalhados nos itens a seguir.

2.5.1 Fenômenos de Interface

O contato físico entre diferentes fases e compostos se comporta em relação às tensões interfaciais. Em casos em que o metal líquido é coberto por uma camada de escória, como é geralmente o caso industrial, a fase gasosa desse mecanismo pode ser substituída pela escória (Turkdogan 1996). Como a tensão superficial da escória é bastante similar a da inclusão, dado serem fases similares (no caso da inclusão ser um composto óxido) isto garante uma variação negativa de energia livre de Gibbs o que leva a concluir que a presença de escória é benéfica, para a eliminação de inclusões de óxidos (Fruehan 1998).

As inclusões sólidas têm alto ângulo de contato como, por exemplo, a Al_2O_3 (135°), SiO_2 (115°), MgO (125°) etc. Isto significa que as inclusões sólidas não são molháveis pelo aço, assim de difícil flotação e provocam problemas ao lingotamento. As inclusões líquidas como os cálcio-aluminatos e os cálcio-silicatos, em geral, tem um ângulo de contato baixo, geralmente menor que 65° , sendo então molháveis pelo aço (Millman 2004).

Os fenômenos de interface também são importante no caso de aglomeração de inclusões, que facilita a emersão, melhor explicada pela lei de Stokes (Garcia et al. 2004).

2.5.2 Agitação Mecânica do Banho

A agitação mecânica promove, além da homogeneização química e térmica do banho, a eliminação de inclusões pelos seguintes fatores (Fruehan 1998):

- Melhorar a dissolução do desoxidante;
- Acelerar o crescimento das inclusões por coalescência ou por formação de agregados. Isto ocorre porque o contato das inclusões se dá por movimento Browniano e no caso de um fluxo turbulento este fenômeno é melhorado.

É importante ressaltar que a agitação mecânica do banho aumenta consideravelmente o contato do aço com a escória. Isto favorece as reações de interface metal/escória, onde as inclusões suspensas no banho são incorporada pela escória (Millman 2004).

2.5.3 Flotação – Lei de Stokes.

As inclusões não metálicas resultantes da desoxidação têm massa específica menor que o aço líquido, portanto há a tendência destas flatarem para a superfície do banho. A velocidade de transporte depende do tamanho e morfologia das inclusões, da massa específica e da viscosidade do aço líquido. Assim a velocidade de ascensão das inclusões, tomadas como esféricas e em condições de fluxo laminar, pode ser calculada pela lei de Stokes, como pode ser expressa pela equação 4 (Garcia et al. 2004).

$$V_f = \frac{[2gr^2(\rho_a - \rho_i)]}{9\eta} \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

- V_f - velocidade de flotação das inclusões (m/s);
- g - aceleração da gravidade (9,81 m/s²);
- r - raio da inclusão (m);
- ρ_a – massa específica do aço líquido;
- ρ_i – massa específica da inclusão(kg/m³);
- η - coeficiente de viscosidade do aço (0,0025 kg/s.m) (Garcia et al. 2004).

A velocidade de flotação das inclusões V_f é diretamente proporcional ao quadrado do raio r das mesmas, ou seja, a flotação é dificultada com a diminuição do diâmetro das inclusões. Dessa forma, a injeção de gás é fundamental para viabilizar o processo de limpeza do aço em escala industrial. O argônio ou outro gás como nitrogênio interceptam as inclusões e as levam à superfície (Millman 2004).

Em escala industrial o tempo é um fator importantíssimo a ser considerado. A subsequente redução da quantidade de inclusões no processo de refino é resultado do transporte destas inclusões até a escória onde são captadas. Quando estas não forem capturadas pela escória, elas permanecem no líquido e como consequência há uma deterioração das propriedades mecânicas do produto final (Garcia et al. 2004).

Como não é possível garantir a flotação de todas as inclusões presentes, uma prática efetiva é manipular a composição química destas. Através deste artifício é possível obter inclusões com características físicas aceitáveis, ou seja, que não causem prejuízos aos processos de transformação mecânica.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo será dividido da seguinte maneira: primeiro será apresentado o Forno Elétrico Resistivo, dando ênfase aos aspectos técnicos e operacionais mais relevantes. Em seguida será apresentado o material de estudo. Depois disto será mostrada a metodologia desenvolvida para a produção do aço e tratamento de inclusões em laboratório. Por fim será apresentada a metodologia de análise.

3.1 O Forno Elétrico Resistivo a Altas Temperaturas

O Laboratório de Siderurgia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, em cooperação com o CNPq e a Gerdau Aços Especiais Piratini, adquiriu recentemente um Forno Elétrico Resistivo que opera em altas temperaturas. O forno - que pode ser visto na figura 15 - tem o propósito de realizar estudos de diversos fenômenos que ocorrem, na fabricação do aço, em seu estado líquido.

Entre as opções controláveis durante a operação do equipamento estão:

- a. Programação do perfil de aquecimento e resfriamento, inclusive em ciclos.
- b. Controle da atmosfera: opções de utilização de gás de fluxo (gás inerte) e gás de proteção (gás inerte ou redutor selecionado de acordo com o material tratado e o objetivo do tratamento).
- c. Utilização de vácuo: pode-se trabalhar com alto vácuo.

A seguir serão descritos alguns aspectos técnicos e operacionais importantes relacionados ao equipamento. Também será dada ênfase aos aspectos de segurança do mesmo.



Figura 15 Forno Elétrico Resistivo (à esquerda) e Unidade de Controle (à direita).

Nota: Equipamento localizado no Laboratório de Siderurgia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

3.1.1 Descrição do Forno

O forno é, de forma sucinta, dividido em duas partes: uma que será chamada de Unidade do Forno e a outra de Unidade de Controle.

A Unidade do Forno

O forno consiste basicamente em um tubo vertical de alumina ou grafita, envolvido por uma resistência elétrica, também tubular, de grafita. Esse conjunto é revestido por uma espessa camada de isolante térmico, composto por fibras de alumina e de carbono. Esse isolante não tem contato com o ambiente externo, pois é acondicionado em uma carcaça cúbica de aço inoxidável.

Na carcaça, circula água pressurizada objetivando mantê-la a temperaturas abaixo de 60 °C. O conjunto formado pela camada de isolantes térmicos e a carcaça é chamado de câmara.

O acesso ao forno é feito pela parte superior desse tubo, por uma porta de aço inoxidável fixada com parafusos de remoção rápida. Na parte inferior existe uma bomba turbomolecular associada à bomba de vácuo de turbina rotativa, que permite submeter o tubo a um vácuo de até 10^{-5} mbar. A entrada de gás inerte no tubo ocorre pela parte superior, fluindo pelo tubo até a parte inferior na qual é captado e levado à unidade de controle, onde permite sua análise. Também ocorre injeção de gases inertes na câmara, para evitar a erosão da resistência elétrica.

A figura 16-a apresenta uma imagem da unidade do forno. Na figura 16-b é mostrado um diagrama esquemático que representa a configuração da parte interna da Unidade do Forno.

No Apêndice A, pode ser encontrada uma breve descrição da Unidade de Controle. Esta unidade é responsável pela programação de aquecimento e demais controles de operação do forno.

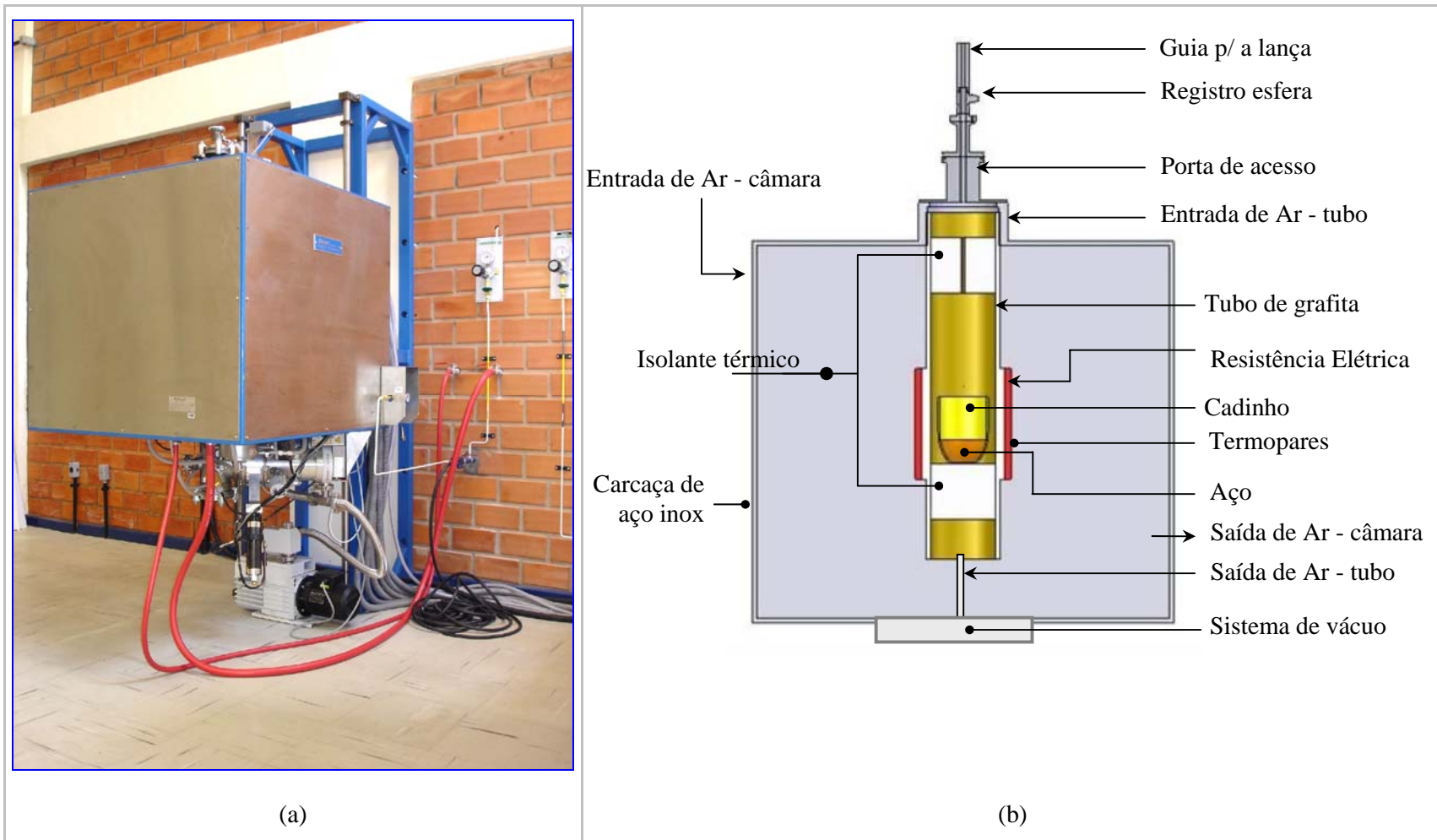


Figura 16 Unidade do Forno: (a) imagem da Unidade do Forno (b) desenho esquemático que representa os elementos mais importantes que compõe a Unidade do Forno.

3.2 Materiais Utilizados

O aço em estudo neste trabalho é o da qualidade SAE 8620. Este é um aço de baixa liga usado em componentes que passam pelo processo de cementação. Na tabela 5 pode-se verificar a faixa de concentração dos principais elementos de liga deste aço.

Tabela 5 Faixa de composição química para o aço SAE 8620 em percentagem em massa.

Elementos	C	Si	Mn	S	Cr	Mo	Al	P _{máx.}	Ni _{máx.}
Mínimo	0,18	0,15	1,10	0,015	0,45	0,12	0,025	-	-
Máximo	0,20	0,30	1,20	0,030	0,55	0,15	0,035	0,020	0,15

Fonte: ASM HANDBOOK, 1991.

Segundo Costa e Silva, (2006) o aço SAE 8620 participa de uma série de aços para cementação, os quais possuem temperabilidade suficiente para serem temperados em óleo, adquirindo, no centro, bons valores de ductilidade. São empregados para a construção de mecanismos em que a resistência ao desgaste seja a característica mais importante (engrenagens, peças para trabalhos leves, pequenos mecanismos, pinos etc.).

A escolha desta qualidade de aço se deve ao considerável número de estudos na área de inclusões não-metálicas que o Laboratório de Siderurgia (LASID) já tem desenvolvido nesse tipo de aço (Bielefeldt, 2003 e Marcon 2005). No entanto, esses estudos foram realizados em escala industrial, no processo de produção via aciaria elétrica. A proposta inovadora deste trabalho é realizar este tipo de estudos em escala laboratorial.

3.3 Procedimento Experimental

O procedimento experimental seguiu as etapas abaixo listadas:

1. Preparação da carga;
2. Programação de aquecimento e resfriamento do forno;
3. Amostragem (retirada de amostras do aço líquido);
4. Injeção de Al;
5. Injeção de CaSi;
6. Sequência de amostragem com o tempo (retirada de amostras do aço líquido);

7. Preparação das amostras;
8. Análises.

Mantendo as mesmas condições, foram realizados 03 (três) testes nos quais foram analisadas, em média, 05 (cinco) amostras por teste. Os testes foram chamados de: **Teste 1**, **Teste 2 e Teste 3**. Os métodos de amostragem estão abordados no item 3.3.3.

A metodologia aqui apresentada é resultado de uma série de experimentos. Foram realizados 25 testes até que esta metodologia fosse consolidada e forma a apresentar a reprodutibilidade como aqui será apresentada.

Nos itens a seguir estão descritas as etapas do procedimento experimental citadas anteriormente.

3.3.1 Preparação da Carga

A carga foi preparada a partir da mistura de ferro reduzido P.A., de alta pureza, com as mesmas ligas que são usadas na indústria para a produção do aço SAE 8620. Como fonte de oxigênio foi usado Fe_2O_3 P.A. Essas ligas são:

- Ferro Reduzido P.A.;
- Grafita;
- Ferro-Silício (FeSi75);
- Mn eletrolítico;
- Mn nitrogenado;
- Ni eletrolítico;
- Enxofre;
- Fe_2O_3 P.A.; Ferro-Cromo com baixo carbono. A preparação da carga foi preparada objetivando o percentual de liga conforme determinado pela norma do SAE 8620 e está apresentado na tabela 6. O rendimento foi desenvolvido empiricamente com testes anteriores.

Tabela 6 Descrição da preparação da carga metálica.

	% em massa objetivada [média]	massa [g] objetivada	ligas Utilizadas	rendimento	massa [g] calculada	massa [g] pesada	% em massa obtida [média]
Al	0,0275 +/- 0,0036	0,275	Al	80%	0,344	0,3473	0,015%
Ca	0,0011 +/- 0,0003	0,011	CaSi	20%	0,189	0,1909	0,0005%
Mn	0,82 +/- 0,04	8,227	Mn eletrolítico	100%	6,612	6,622	0,88%
			Mn Nitrogenado	100%	2,025	2,028	
Ni	0,47 +/- 0,02	4,717	Ni eletrolítico	100%	4,717	4,719	0,51%
C	0,21 +/- 0,01	2,05	Grafita	80%	2,57	2,578	0,18%
S	0,0245 +/- 0,0030	0,246	Enxofre	90%	0,221	0,225	0,035%
Si	0,24 +/- 0,01	2,418	FeSi (74% Si)	100%	2,902	2,092	0,24%
O	0,0018 +/- 0,0004	0,018	Fe₂O₃	100%	0,061	0,064	0,002%
Cr	0,47 +/- 0,02	4,700	FeCrBC	100%	10,217	10,217	0,63%
Fe	restante	Restante	Fe reduzido	100%	970,144	970,2	Restante

O Apêndice B apresenta a composição química das ferroligas usadas.

Após a mistura destas ligas, formando a carga que é por sua vez acondicionada em um cadinho de alumina, de pureza 99,9%, conforme figura 17-a. A figura 17-b mostra um desenho do cadinho com suas dimensões. A abertura tem um diâmetro de 150 mm passando para 130 mm de diâmetro na base. Possui um volume aproximado de 2 litros.

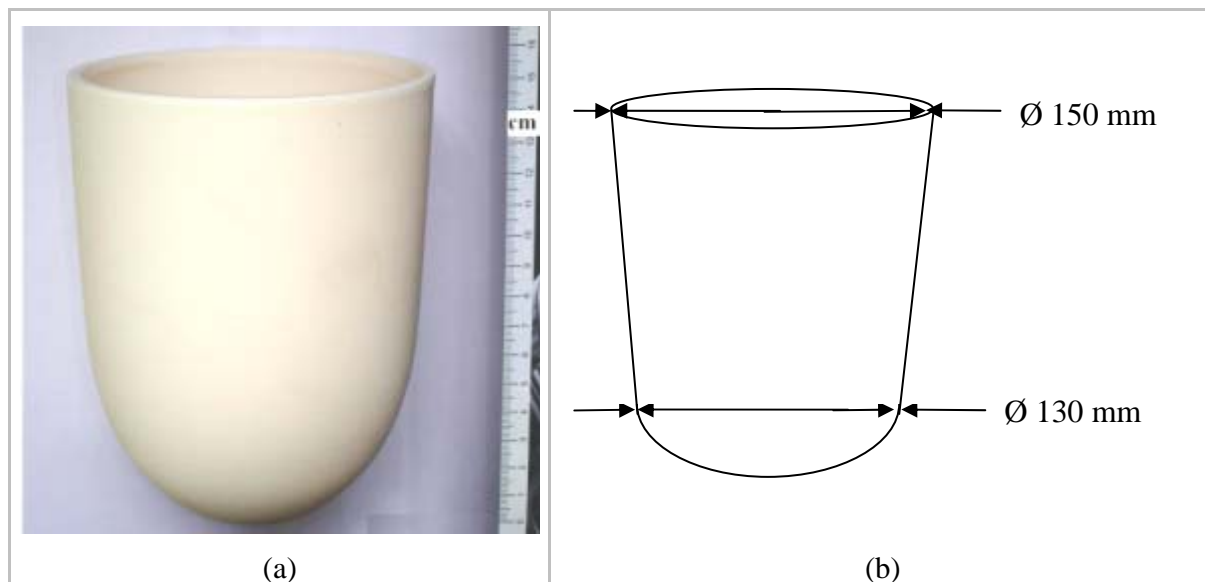


Figura 17 (a) imagem do cadinho de alumina (b) desenho do cadinho representando as suas dimensões.

Após receber a carga metálica o cadinho é inserido no forno, como se pode observar na figura 18.



Figura 18 Detalhe do interior do forno com o cadinho e a carga metálica.

O forno é então fechado e programado, conforme será descrito no item 3.3.2. Após a fusão são feitas adições das ligas: Al e CaSi.

3.3.2 Programação de Aquecimento e Resfriamento do Forno

A temperatura interna do forno foi determinada introduzindo um termopar tipo S (platina - platina 10% ródio), localizado a 10 mm acima do fundo do cadinho; é nessa região que fica o aço, durante os testes. O histórico de aquecimento do forno (no qual se pode ler a taxa de aquecimento, temperatura de trabalho e de resfriamento) pode ser observado na figura 19.

Segue abaixo o programa usado para os 03 (três) testes deste trabalho:

- Temperatura programada de trabalho: 1700 °C;
- Tempo para atingir a temperatura de trabalho: 120 minutos;
- Tempo de manutenção de temperatura constante de operação, a 1700 °C: 40 minutos;
- Taxa de resfriamento: automática.

Como é possível observar na figura 19, existe uma discrepância entre a temperatura programada e a temperatura real na zona quente. Dessa forma quando a temperatura programada for de 1700 °C, a zona quente (localizada a 10 mm acima do fundo do cadinho – essa região é a mesma que está indicada na figura 16 onde fica o aço) estará a 1627 °C. Esse ponto é importante porque é a região onde permanece o aço durante o ensaio. Como se pode observar no gráfico da figura 19, a temperatura é mantida constante durante tempo necessário para realizar o ensaio. Ao término do ensaio, o forno cessa o aquecimento, conseqüentemente, a temperatura começa a cair gradualmente.

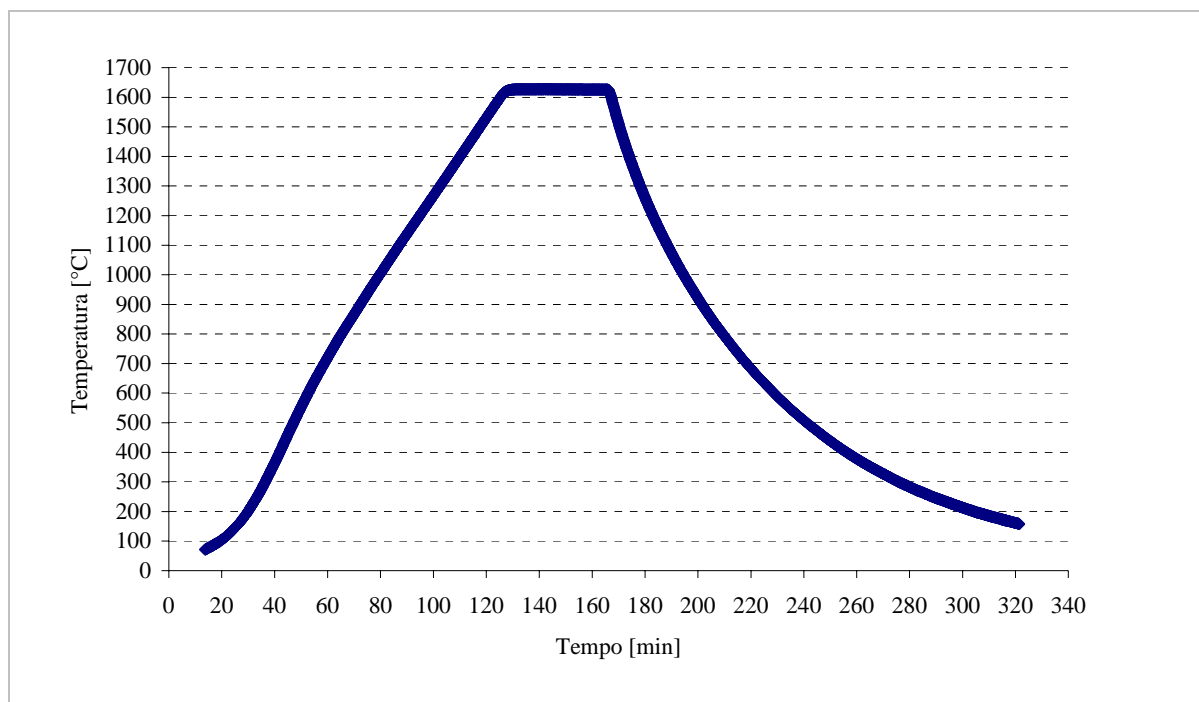


Figura 19 Histórico de aquecimento do forno quando programado para 1700 °C.

3.3.3 Amostragem

As amostras de aço líquido foram retiradas através de amostradores de quartzo evacuados. Na figura 20-a há uma imagem do amostrador de quartzo. A figura 20-b apresenta uma amostra na forma de um pino - e assim chamada - retirada com esse tipo de amostrador.

Após a fusão da carga, foi retirada a primeira amostra chamada de **A0**, a qual representa um aço desoxidado com Si/Mn. Após esta amostragem o aço foi desoxidado com alumínio e, em seguida, tratado com cálcio. A partir deste momento foi iniciada uma seqüência de amostragens com relação ao tempo e as amostras foram chamadas de: **A1**, **A2**, **A3**, **A4** e **F**.

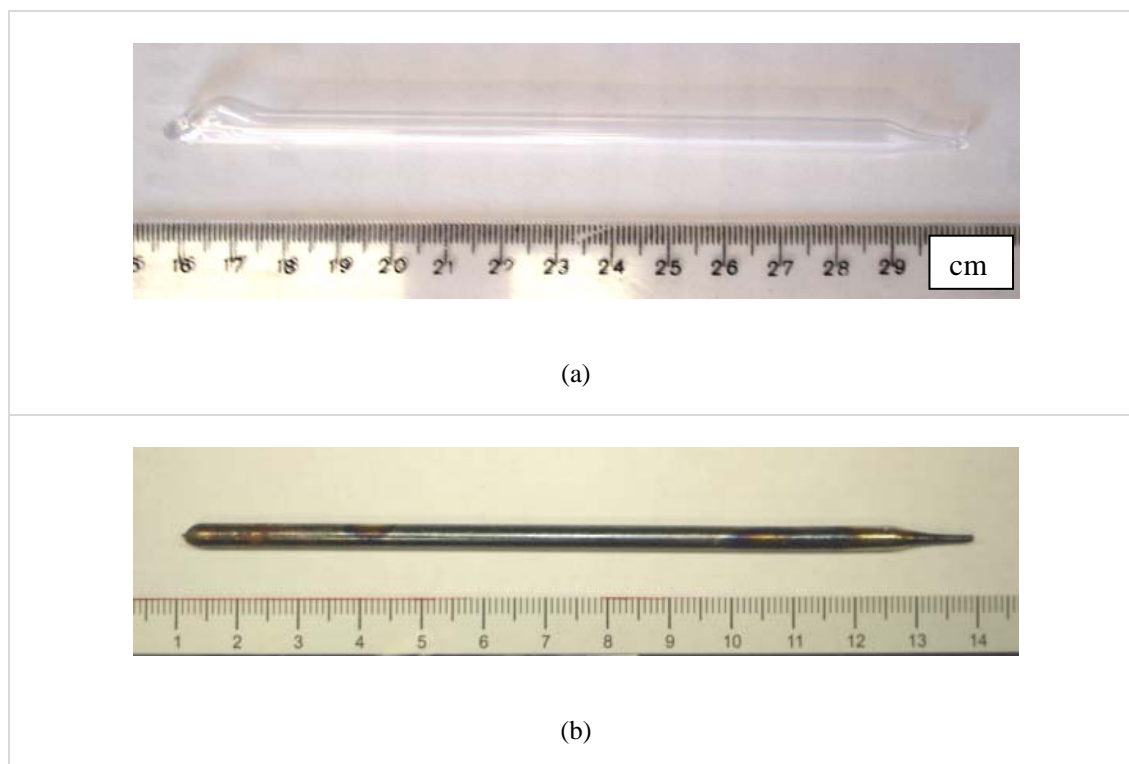


Figura 20 (a) amostrador (tubo de quartzo evacuado), (b) pino - amostra retirada no aço líquido.

As amostras **F** foram retiradas do aço remanescente no cadinho. Esta condição propiciou a condição de resfriamento lento para estas amostras. Esta condição é diferente das outras amostras, ou seja, os pinos que por serem retirados do aço líquido, resfriaram de maneira muito mais rápida.

A seqüência de amostragem, eventos e as práticas adotadas na execução dos testes estão representados na figura 21 onde estão indicados os intervalos médios entre amostragem. Os intervalos exatos para cada ensaio podem ser encontrados no Apêndice C.

Na etapa que compreende o período entre a injeção de alumínio e a injeção de cálcio não foram retiradas amostras de aço líquido. Esta condição para o experimento foi adotada para evitar a remoção excessiva de inclusões. Também pelo fato que a composição química das inclusões formadas pela injeção de alumínio já é muito bem conhecida e consolidada na literatura técnica.

Os intervalos de amostragem seguiram a seguinte rotina: 15 minutos após o forno atingir a temperatura de 1627 °C foi retirada a primeira amostra, A0. Essa temperatura foi mantida constante durante a amostragem e injeção de ligas. 03 minutos após a amostra A0 foi realizada a injeção de alumínio e 04 minutos após foi injetada a liga de CaSi. 03

minutos após a adição desta última liga foi iniciada uma seqüência de amostragem com intervalos de tempo de 03 minutos entre si. 02 minutos após a retirada a última amostra (A4), o forno cessou o aquecimento necessário para manter a temperatura constante a 1627 °C, conseqüentemente, iniciou um resfriamento lento até a temperatura ambiente, na qual foi retirada a amostra final chamada de F.

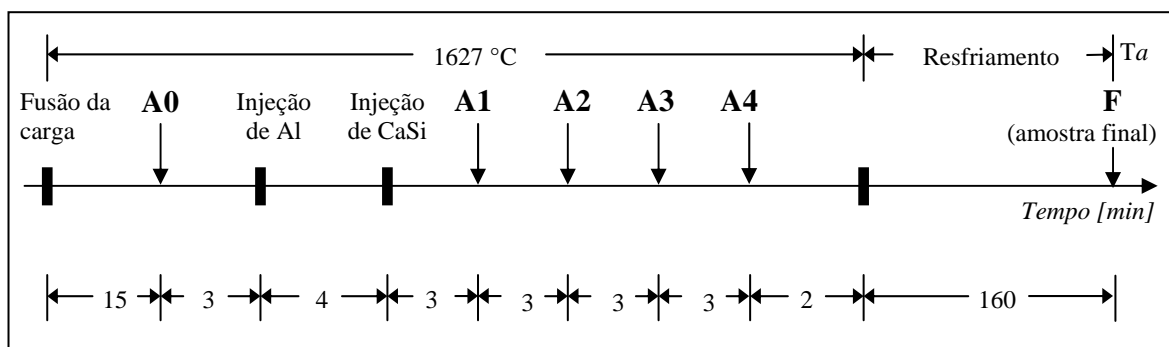


Figura 21 Representação indicando os tempos e práticas adotadas durante os ensaios, apontando os pontos de amostragem; desde “A0” até a amostra final, “F”.

3.3.4 Injeção de Al e CaSi

Para as subseqüentes injeções de Al e CaSi foram utilizados cartuchos, de aço SAE 1020, preenchidos com a liga, presos a uma lança, deste mesmo aço. Um desenho esquemático do sistema de injeção de ligas pode ser visualizado na figura 22.

Em uma das extremidades, o cartucho foi preenchido com alumínio ou CaSi e fechado com uma tampa do mesmo aço. Na outra extremidade uma rosca interna permite a sua fixação na lança. Preso à lança o cartucho foi conduzido através da guia para lança, passando pelo registro, pela porta de acesso e pelo orifício do isolante térmico superior até chegar ao seio do banho líquido. Ali, entrando em contato com o banho, o aço do cartucho submerso funde deixando exposta a liga, dependendo do caso, alumínio ou o CaSi.

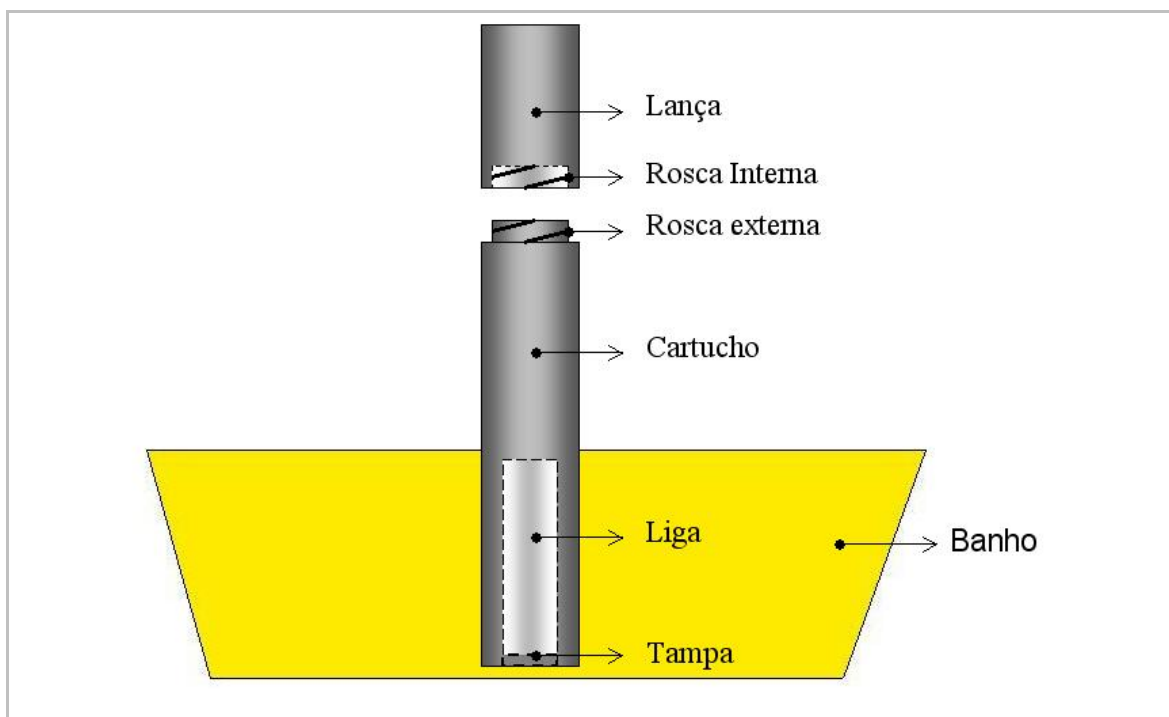


Figura 22 Desenho representativo do instante em que o cartucho, contendo a liga, está submerso no banho.

O aço usado na confecção dos cartuchos de injeção de liga foi o SAE 1020. A massa do cartucho, aproximadamente 7 gramas, pode ser desprezada em relação à interferência da composição química do banho líquido (aproximadamente 1 kg). As amostras possuem massa aproximada de 8 gramas e da mesma forma também pode ser desprezada a sua interferência no banho.

Apesar da pequena massa deste material em relação ao banho, foi realizado um estudo das inclusões características desse aço. Como resultado foi verificado que são compostas por alumina. Na figura 23 é possível observar uma inclusão característica no aço usado para a confecção dos cartuchos. O pico do ferro no gráfico é devido à interação do feixe de elétrons com a matriz composta por ferro (aço), já que a inclusão tem pequeno tamanho, menor que 3 μm .

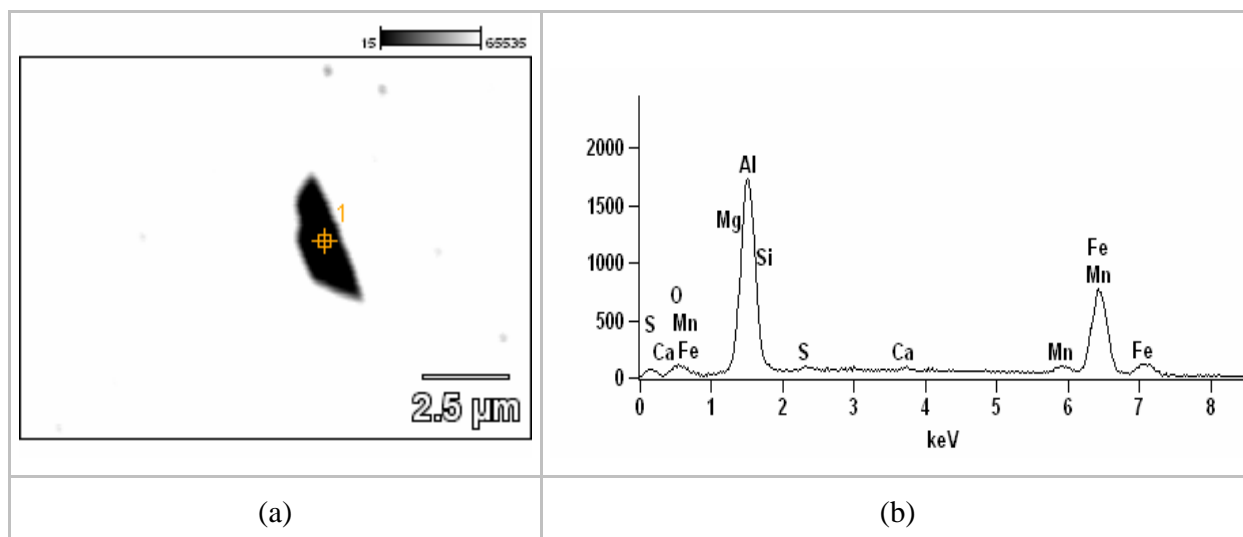


Figura 23 (a) inclusão característica encontrada no cartucho para injeção de ligas, (b) espectro de dispersão de energia analisado no ponto assinalado em (a).

3.3.5 Análises Realizadas

Foram realizadas as seguintes análises:

- Análise da composição química em diferentes pontos no aço remanescente no cadinho para verificar se ocorreu a completa homogeneização química entre o ferro de alta pureza e as ligas, sem a agitação por gases. Com esse mesmo intuito, foram realizadas impressões de Baumann;
- Oxigênio total, para ser usado como dado de entrada na simulação termodinâmica;
- Caracterização de inclusões para verificar as suas características físico-químicas distribuição de fases, morfologia e tamanhos;
- Simulação termodinâmica, com efeito, de comparação com os resultados experimentais na intenção de averiguar as condições de equilíbrio termodinâmico.

A seguir, estão descritos os procedimentos de preparação das amostras em função dos tipos de análises a serem realizadas.

3.3.5.1 Homogeneidade Química do Aço

Para verificar a homogeneidade química do aço remanescente no cadinho foram realizados dois tipos de análise:

- Análise química via espectrômetro de emissão ótica;
- Impressão de Baumann.

Essas análises foram realizadas na seção transversal do aço solidificado no cadinho, na região central. A figura 24-a apresenta uma imagem da vista superior da amostra de aço e em figura 24-b um desenho esquemático da região analisada.

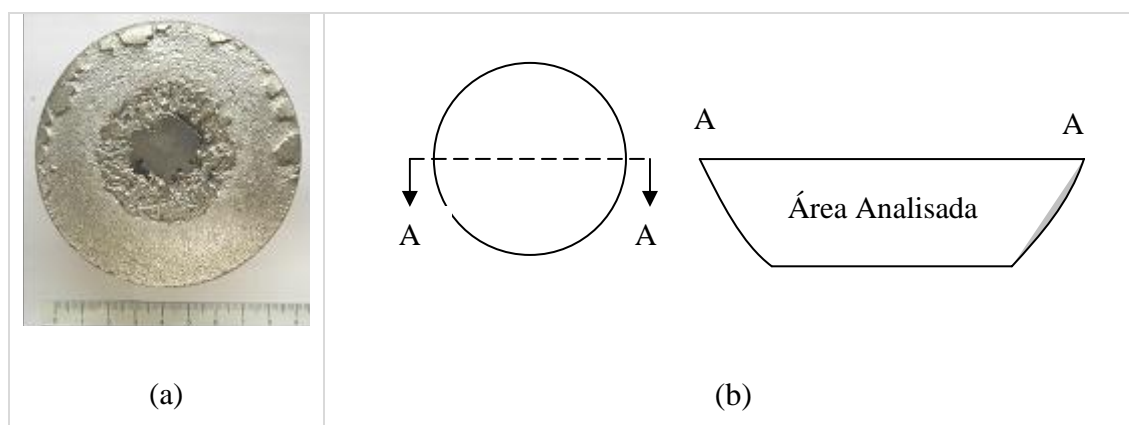


Figura 24 (a) vista superior do aço solidificado no cadinho (b) seção transversal da amostra de aço, indicando a área de análise.

Para a análise química via espectrômetro de emissão ótica, amostra foi cortada com serra resfriada à água e posteriormente lixada com lixa de grana 120 e levada às análises. Feito isso, a amostra foi submetida ao procedimento padrão de preparo, ataque e revelação da impressão de Baumann.

3.3.5.2 Oxigênio Total

Foi utilizado para as análises de oxigênio um determinador simultâneo de oxigênio e nitrogênio localizado no laboratório da Aços Especiais Piratini. O oxigênio é medido pela detecção de radiações na região do infravermelho, enquanto que o nitrogênio é detectado

pela condutividade térmica. O oxigênio da amostra é convertido em dióxido de carbono e analisado nesta forma.

A seguir, será descrita a metodologia de preparação das amostras e análise. Cada corpo de prova retirado da amostra, representado pela seção AA na figura 24-b, foi limado de maneira a remover as camadas de óxidos e outros possíveis contaminantes. A limagem deve ser iniciada com uma lima grossa e posteriormente com uma lima fina. Durante a limagem deve-se ter o cuidado para não aquecer o CP, para diminuir a velocidade de reação desse com o oxigênio atmosférico, assim o CP deve ser constantemente banhado com acetona durante a limagem. Outro cuidado importante é a manipulação que deve ser feita usando uma pinça. O CP é então cortado, por cisalhamento em pequenos pedaços, aproximadamente 0,5 g, que são então analisados no analisador de oxigênio.

3.3.5.3 Caracterização de Inclusões

O MEV/EDS foi empregado para análise das inclusões. Foram realizadas análises percentuais de composição química via MEV/EDS e mapas de distribuição química elementar. Para isso foram utilizados dois aparelhos de diferentes fabricantes, abaixo citados:

- Marca Philips, modelo XL 20 com EDS acoplado de marca EDAX, localizado no Laboratório de Metalurgia Física (LAMEF) desta universidade;
- Marca JEOL modelo JSM 5800, com EDS acoplado, localizado no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) desta universidade;

Os parâmetros de análise no EDS, tanto pontual como para o mapeamento químico, foram baseados nas recomendações da norma ASTM E 2142-01 e são a seguir listados:

- Ângulo entre a superfície e o feixe de elétrons de 90° para evitar erros nas medidas do diâmetro das inclusões;
- Voltagem para aceleração de elétrons entre 15 e 20 kV;
- Tempo de contagem de 100 s;
- *Dead time* abaixo de 40%.

O método usado na preparação dos corpos de prova (CP), para as análises no MEV/EDS é descrito a seguir.

Para cada teste, foram analisadas as amostras retiradas do aço líquido e uma amostra retirada do aço remanescente no cadinho, na mesma seção onde foram realizadas as análises químicas e a impressão de Baumann.

A preparação das amostras seguiu a seguinte rotina: após o corte, os corpos de prova foram submetidos a um processo metalográfico convencional. Foram usadas lixas de 80, 100, 220, 320, 400, 600, 1000 e 1200 mesh, nesta ordem e posteriormente, para o polimento, foi utilizado pasta de diamante de 4 μm e 1 μm , nesta ordem. A figura 25-a mostra uma imagem da seção de uma parte do pino, já polida. Na figura 25-b pode-se observar uma amostra, já polida, do aço solidificado no cadinho.

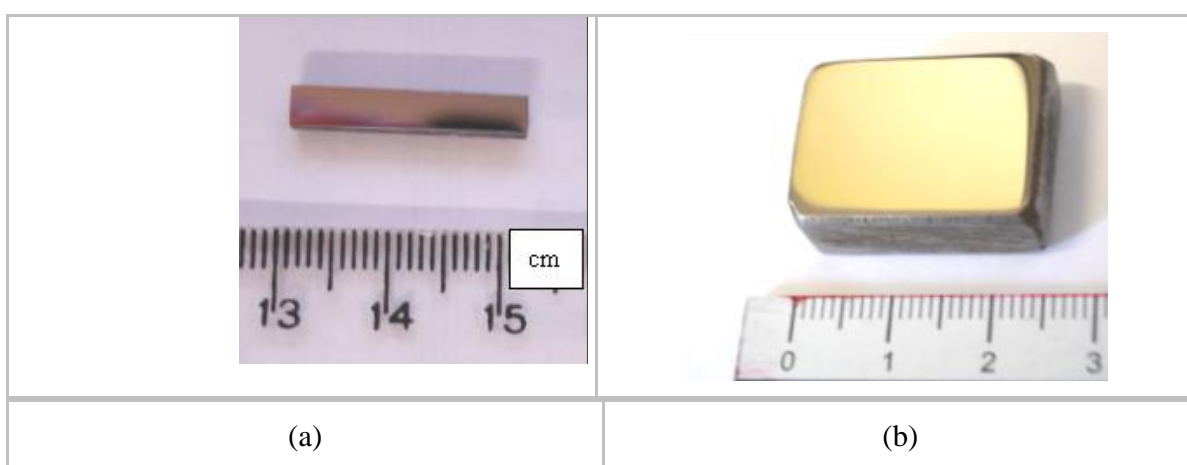


Figura 25 (a) amostra de aço do pino, (b) amostra retirada do aço remanescente no cadinho.

A superfície para análise da amostra foi “varrida” de modo a localizar todas as inclusões dessa seção. Foram realizadas análises químicas pontuais em todas as inclusões localizadas e nas mais características foram registradas na forma de imagem e mapeamento químico. As amostras coletadas do aço líquido tiveram uma área analisada de aproximadamente 80 mm^2 , ao passo que as amostras retiradas do aço que solidificou no cadinho teve uma área analisada de aproximadamente 100 mm^2 . O número de inclusões oxidadas analisadas em cada amostra giram em torno de 20. É importante frisar que são analisadas neste trabalho apenas inclusões óxidas, portanto os sulfetos não foram considerados para efeito de análise.

O software do EDS apresenta os resultados, de forma elementar e não na forma do composto analisado. Assim torna-se necessário converter estes elementos para os óxidos termodinamicamente mais estáveis. Para isto foi utilizada uma planilha eletrônica programada para conversão estequiométrica. Com essa planilha foi realizado, através de

um cálculo estequiométrico, a conversão da percentagem em massa do elemento para a percentagem em massa do seu respectivo óxido.

De posse dos resultados de conversão para óxidos, realiza-se a seleção do diagrama ternário ou pseudoternário mais apropriado para o sistema no qual estes se enquadram e então feita mais uma conversão, esta para obter a percentagem em massa de cada óxido na inclusão em relação ao somatório de todos os óxidos.

3.3.5.4 Simulação do equilíbrio aço/inclusões

Atualmente existem, no mercado, diversos softwares de simulação termodinâmica capaz de fazer estimativas precisas e em curtos espaços de tempo. O software utilizado para as simulações termodinâmicas deste trabalho foi o FactSage. Neste tópico serão descritos os bancos de dados. Uma descrição detalhada dos módulos que compõem o software, bem como da simulação do equilíbrio aço/inclusões, pode ser encontrado no Apêndice C do trabalho de Bielefeldt (2005).

Bancos de dados

No FactSage são disponibilizados dois tipos de bancos de dados termoquímicos:

a. Bancos de dados de constituintes.

- Incluem dados para ΔH (formação), entropia, $C_p(T)$, coeficientes magnéticos, volumes molares, expansividades (T) e compressibilidades (P,T).

b. Bancos de dados de soluções:

- Para ligas, soluções aquosas, cerâmicas, sais, mates, escórias etc.

- O FactSage é capaz de utilizar 14 diferentes modelos de soluções.

Os bancos de dados termoquímicos utilizados foram:

a. **FACT-FeLQ** - Ferro líquido que incorpora o conceito de associado (In-Ho Jung (2004a)), com os seguintes elementos: Fe, Al, C, Ca, Cr, Mn, Mo, N, Ni, O, P, S, Si, Mg. DATABASES FACT (2005).

b. **FACT-SLAGA** - Foram utilizados os seguintes constituintes: MgO, FeO, MnO, SiO₂, CaO, Al₂O₃, MgS, CaS, FeS, MnS. DATABASES FACT (2005).

Para efeito de simulação termodinâmica foram usados os dados da última amostra. Como dados de entrada para os cálculos foram usados os resultados das análises químicas do aço, obtidos através do espectrômetro de emissão ótica, oxigênio total e temperatura medida no histórico de temperatura do forno.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos das análises realizadas. As análises estatísticas que serão apresentadas, neste capítulo, demonstram que não há diferença significativa entre os testes, quanto as inclusões. Dessa forma em cada tópico apenas um dos três será apresentado. Os resultados dos demais testes podem ser encontrados em apêndices indicados ao longo do texto, quando necessário.

4.1 Análise Química das Amostras

Como não ocorre agitação mecânica com gases durante o ensaio, foi avaliada através de um espectrômetro de emissão ótica se as diferentes regiões da amostra variam quanto à composição química. Como se pode observar na figura 26-a foram analisados sete pontos. Os resultados destas análises estão listados na tabela 7. Para confirmar esta homogeneidade química, foram realizadas impressões de Baumann a qual - representando o teste 2 - pode ser visualizada na figura 26-b. Através da análise da imagem observa-se uma distribuição homogênea dos sulfetos em toda seção da amostra.

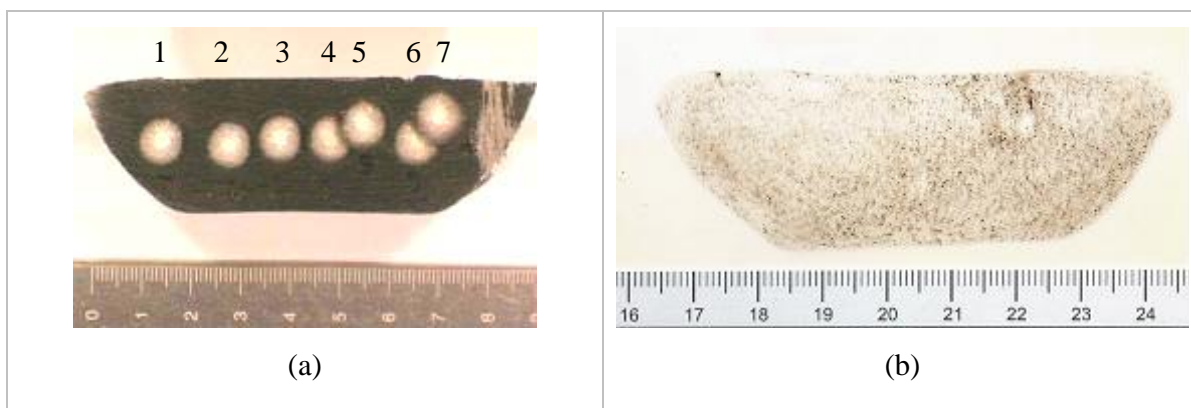


Figura 26 Teste 2: (a) pontos de análise química e (b) impressão de Baumann.

Nota: Os resultados da análise dos pontos indicados nesta figura estão na tabela 7.

Tabela 7 Análise química da amostra solidificada no cadinho para o teste 2.

Teste 2								
Ponto	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo
1	0,224	0,25	0,87	0,007	0,017	0,51	0,5	0,007
2	0,226	0,25	0,87	0,008	0,018	0,52	0,51	0,007
3	0,226	0,24	0,87	0,007	0,016	0,51	0,5	0,007
4	0,293	0,26	0,94	0,010	0,024	0,53	0,54	0,007
5	0,266	0,25	0,90	0,008	0,023	0,52	0,52	0,007
6	0,220	0,24	0,86	0,006	0,014	0,51	0,5	0,007
7	0,230	0,25	0,90	0,009	0,022	0,52	0,52	0,007
Média	0,241	0,25	0,89	0,008	0,019	0,52	0,51	0,007
Dpadrão	0,028	0,007	0,028	0,0013	0,0038	0,008	0,015	0,0000

Ponto	Co	V	Ti	Alsol	Altot	Nb	Ca	N ₂
1	0,004	0,002	0,0009	0,016	0,022	0,002	0,0007	0,0020
2	0,004	0,002	0,0009	0,014	0,021	0,002	0,0007	0,0015
3	0,004	0,002	0,0009	0,016	0,021	0,002	0,0007	0,0000
4	0,004	0,002	0,0009	0,015	0,022	0,002	0,0007	0,0003
5	0,004	0,002	0,0009	0,014	0,021	0,002	0,0007	0,0000
6	0,004	0,002	0,0009	0,014	0,021	0,002	0,0008	0,0004
7	0,004	0,002	0,0009	0,015	0,020	0,002	0,0005	0,0000
Média	0,004	0,002	0,0009	0,015	0,021	0,002	0,0007	0,0018
Dpadrão	0,0000	0,0000	0,0000	0,001	0,001	0,000	0,0001	0,0008

Nota: Os pontos estão indicados na figura 26-a. Não houve adição direta de: P, Mo, Co, V, Ti, Sn, Cu e Nb.

Da mesma forma que os sulfetos, os demais elementos químicos também apresentam uma distribuição bastante homogênea, como se pode avaliar de forma comparativa os pontos na tabela 7.

Os resultados das análises químicas e impressão de Baumann dos testes 1 e 3 podem ser encontrados no Apêndice D.

Na mesma seção da impressão de Baumann foram realizadas análises de oxigênio total, apresentadas na tabela 8, onde as média foram calculadas com base dos resultados de no mínimo três análises de oxigênio total. Esses resultados serão usados como dados de entrada para os cálculos termodinâmicos, apresentados mais adiante.

Tabela 8 Valores de Oxigênio Total das amostras finais: T1F, T2F e T3F.

	Amostras		
	T1F	T2F	T3F
Média [ppm]	20,25	24,61	20,2
Desvio Padrão [ppm]	0,49	0,41	0,3

4.2 Análise de Inclusões Através de MEV/EDS

Na amostra A0 - antes das adições de Al e CaSi - foram encontrados dois diferentes tipos de inclusões. Elas foram classificadas em dois grupos: um contendo um teor considerável de CaO, chamado de A0cCa e outro com um teor bastante baixo de CaO, chamado de A0sCa.

A figura 27 mostra a média da composição química das inclusões do grupo A0sCa dos três testes, onde na nomenclatura está indicado o nome do teste associado ao nome do grupo.

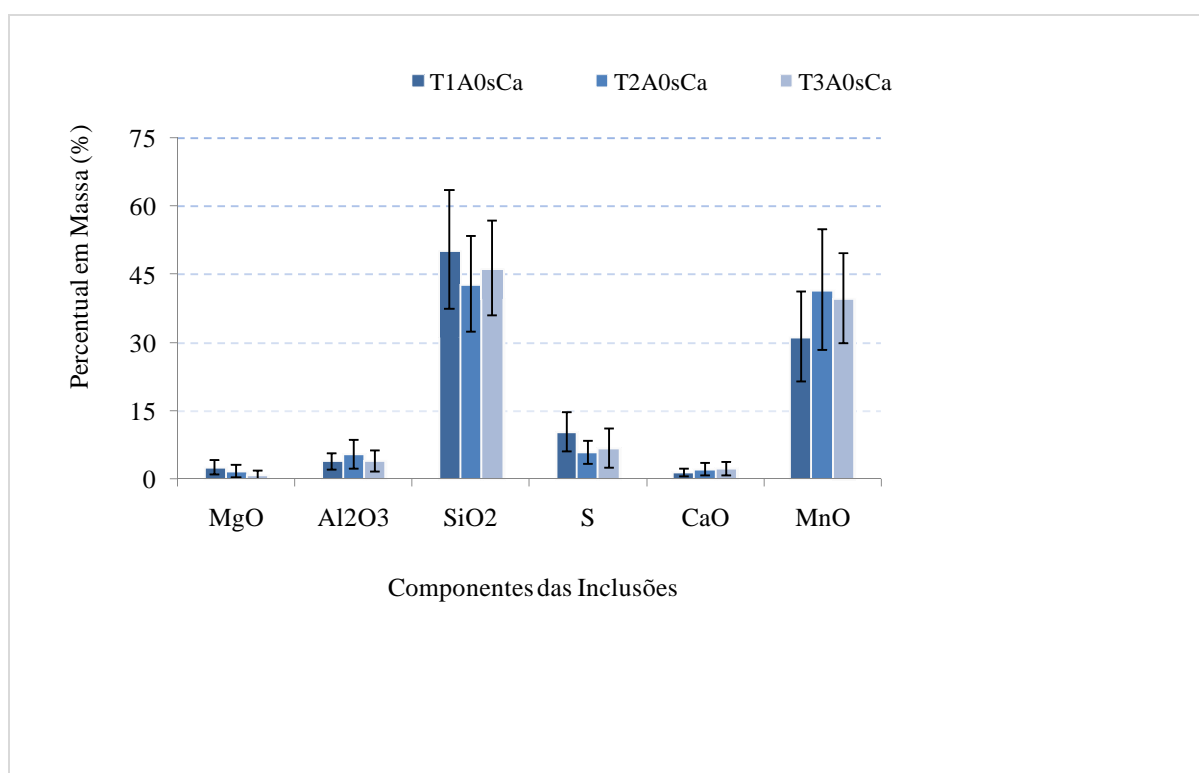


Figura 27 Média e desvio padrão da percentagem em massa dos componentes das inclusões analisadas nas amostras retiradas no aço líquido, antes das adições de Al e CaSi.

A figura 28 mostra a média da composição química das inclusões do grupo A0cCa dos três testes, onde na nomenclatura segue a mesma lógica do outro grupo. Em ambos os grupos se verificam que as inclusões são formadas predominantemente por SiO₂ e MnO com traços de Al₂O₃, MgO e CaO.

Também se verifica a presença de enxofre, provavelmente associado ao manganês. A principal fonte desses elementos residuais está na liga FeSi75, que possui como

impurezas aproximadamente 1,1% de Ca e 1,4% de Al. O fato de haver algumas inclusões com teores maiores de CaO deve ser melhor estudada. Esse comportamento pode ser associado a fenômenos que ocorrem na prática de produção do aço. Importante salientar que o grupo de inclusões A0sCa representa aproximadamente 80% das inclusões analisadas nas provas A0.

Esses resultados estão de acordo com a literatura, já bastante consolidada. A desoxidação dos aços com Si/Mn produz inclusões do tipo MnO-SiO₂, porém na presença de outros desoxidantes fortes como Al e Ca, mesmo que em pequenos teores, aparecem agregados a esse tipo de inclusão os óxidos desses respectivos desoxidantes (Kiessling, 1978; Kang e Lee, 2004).

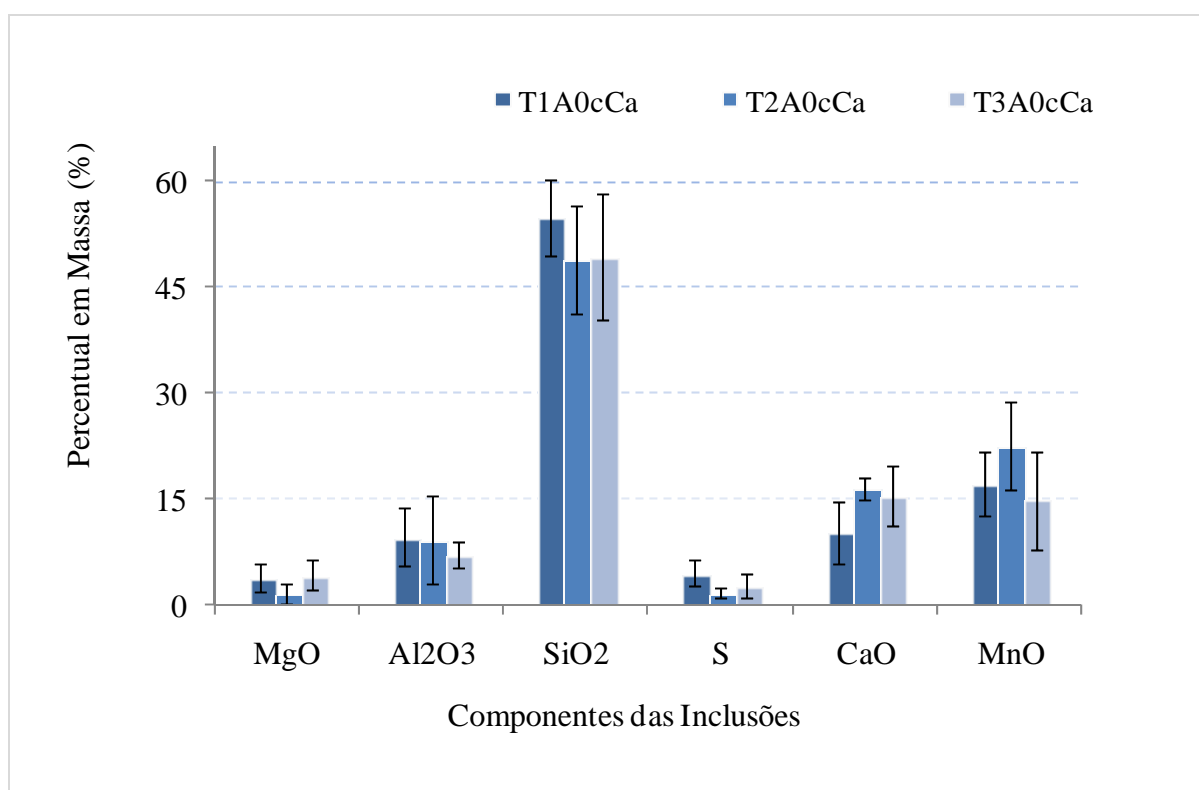


Figura 28 Média e desvio padrão da percentagem em massa dos componentes das inclusões analisadas nas amostras retiradas nos testes, antes das adições de Al e CaSi.

Após a desoxidação com Al e o tratamento com CaSi, essas inclusões evoluíram do sistema MnO-SiO₂ (com traços de CaO, S, Al₂O₃ e MgO) para compostos que se enquadram no sistema CaO-Al₂O₃-MgO (com traços de S, SiO₂ e MgO). O histograma da figura 29 apresenta a média e desvio padrão dos componentes das inclusões analisadas

para as amostras do teste 3, após o tratamento com Al e CaSi. Os demais testes podem ser encontrados no Apêndice F.

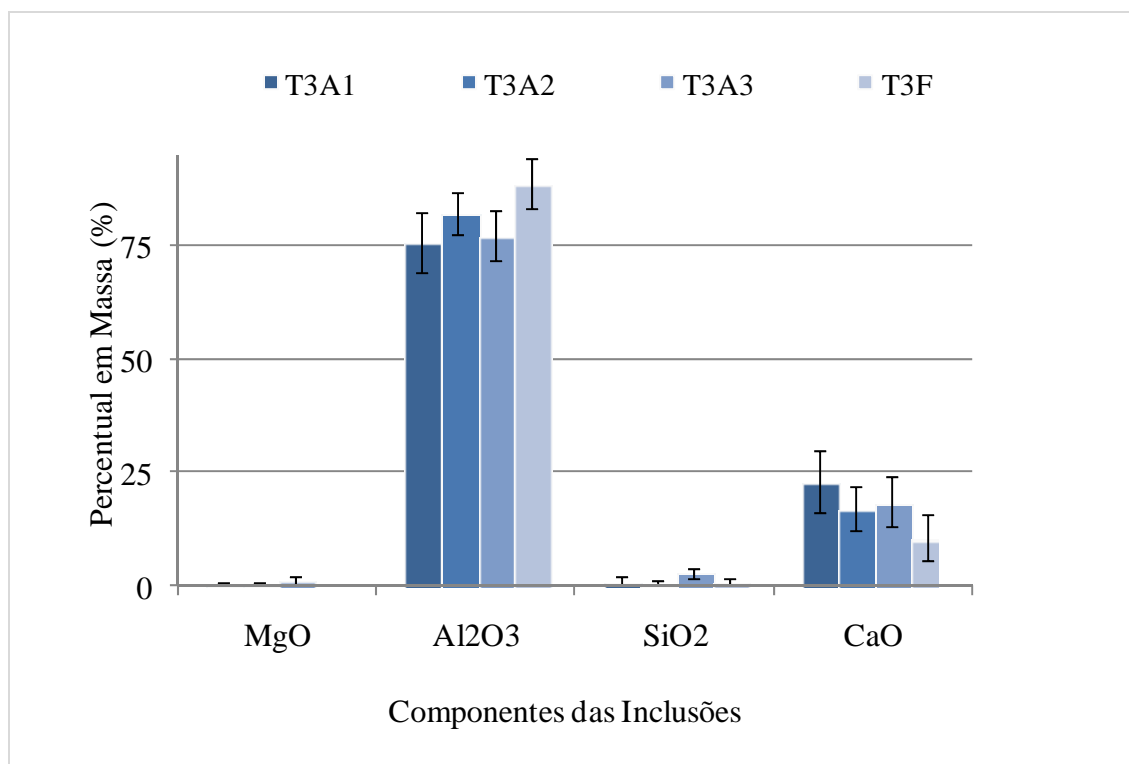


Figura 29 Média e desvio padrão da percentagem em massa dos componentes das inclusões analisadas no teste 3, após o tratamento com Al e CaSi.

Observa-se na figura 29 que há uma diferença significativa entre o teor de alumina da amostra T3F e as demais amostras. Por consequência essa mesma amostra apresenta um teor menor de CaO. O teor de SiO₂ pode ser considerado residual e o MgO é proveniente como impureza da liga de alumínio.

A figura 30 relaciona a composição média das inclusões (CaO e Al₂O₃) no banho de aço antes e depois das adições de Al e CaSi com o tempo. A faixa entre -4 e -2 minutos corresponde à adição de Al. O tempo zero corresponde à adição de CaSi. Os pontos antes do tempo zero correspondem à amostra A0. Os pontos após o tempo zero correspondem às amostras A1 até A4. Pela análise da figura 30, verifica-se que os teores de CaO e Al₂O₃ nas inclusões permanecem constantes, desde 03 minutos após o tratamento com cálcio, até o final do experimento (~20 min). Lu et al (1994) em um estudo sobre a cinética de modificação de inclusões com cálcio, observaram que 01 (um) minuto após a adição de

cálcio já não é mais possível observar a presença de inclusões de alumina, havendo apenas cálcio-aluminatos presentes no banho. Esses resultados, obtidos em laboratório, seguem a mesma tendência dos resultados obtidos por Cicutti (2001) num trabalho em escala industrial.

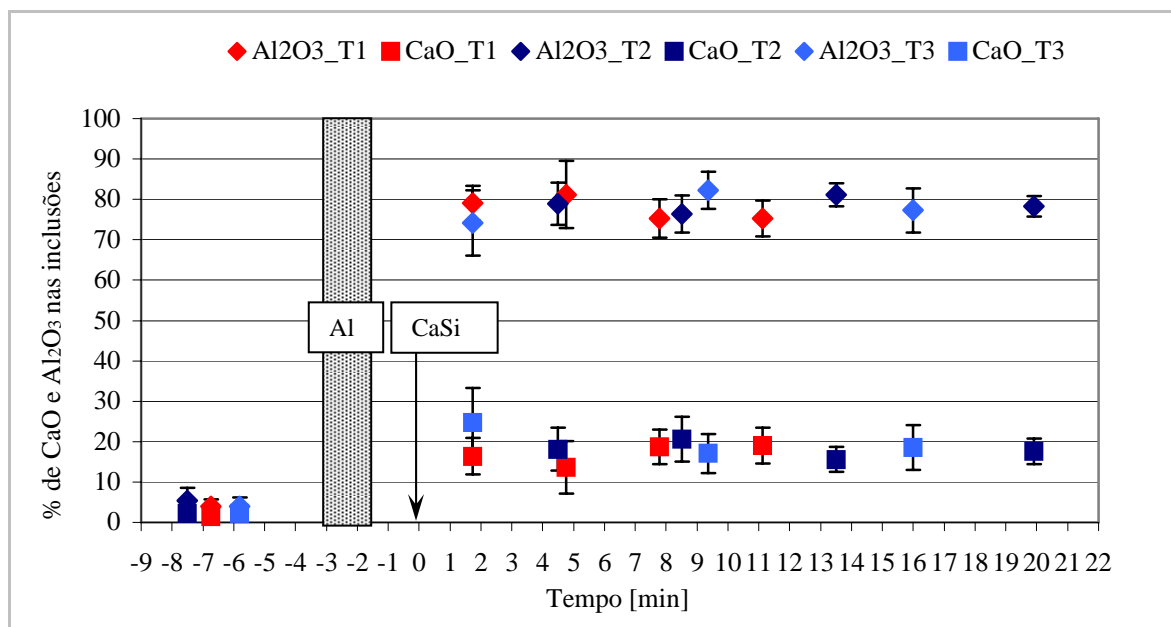


Figura 30 Teores de CaO e Al_2O_3 nas inclusões ao longo do tempo de ensaio.

A seguir são citados dois fatores que podem ter conduzido a esse comportamento:

- 1) a pressão aço líquido em escala industrial é muito maior que num forno de laboratório e
- 2) o fato dos experimentos deste trabalho terem sido conduzido sem escória. Das et al (2005) afirmam em seu trabalho que uma grande quantidade de CaSi deve ser usada para a modificação de inclusões quando for usado sem escória. Segundo o autor, a influência positiva da escória está relacionada ao fato da evaporação do cálcio ser minimizada pela escória. A concentração de cálcio no banho é fortemente influenciada pelas reações de vaporização, desse elemento, durante e após o tratamento com cálcio. O cálcio é disperso na escória a qual, provavelmente, oferece um efeito protetivo.

Análise Estatística

A fim de verificar se os valores entre os testes diferem estatisticamente entre si, foi realizada uma comparação entre os grupos (*One-way ANOVA*).

Para avaliar se a hipótese é nula (H_0), ou seja, de que não há diferença entre os procedimentos, foi usado um nível de significância de 0,03. Este valor indica que sempre existe uma confiança de 97% que a hipótese nula (H_0) seja verdadeira. Comparando os valores de F com os valores de $F_{crítico}$ pode-se afirmar se existe significância entre as médias. Assim se $F < F_{crítico}$, assume-se que não há diferença entre as médias e que a diferença entre elas é meramente devido ao acaso, assumindo-se H_0 (Spiegel, 2004).

Nas tabelas 9, 10 e 11 pode-se encontrar, respectivamente, a comparação dos valores de F e $F_{crítico}$ entre os testes 1, 2 e 3, para as inclusões sem e com CaO.

Tabela 9 Comparação entre os testes 1, 2 e 3 para o grupo A0sCa.

	F	$F_{crítico}$	Diferença
MgO	4,12	3,82	Significativa
Al ₂ O ₃	1,79	3,82	não significativa
SiO ₂	1,45	3,82	não significativa
S	4,75	3,82	Significativa
CaO	1,65	3,82	não significativa
MnO	3,33	3,82	não significativa

Tabela 10 Comparação entre os testes 1, 2 e 3 para o grupo A0sCa.

	F	$F_{crítico}$	Diferença
MgO	2,64	4,55	não significativa
Al ₂ O ₃	0,64	4,55	não significativa
SiO ₂	1,42	4,55	não significativa
S	4,54	4,55	não significativa
CaO	4,54	4,55	não significativa
MnO	2,11	4,55	não significativa

Tabela 11 Comparação entre os testes 1, 2 e 3 para os teores Al₂O₃ e CaO nas amostras após o tratamento com cálcio

	F	$F_{crítico}$	Diferença
Al ₂ O ₃	0,80	3,06	não significativa
CaO	1,59	3,05	não significativa

Como se pode observar não existe diferença significativa entre os três testes, mostrando uma boa reprodutibilidade para um coeficiente de segurança de 97%. Há exceção para o S e MgO, entretanto por serem residuais podem ser relevados.

4.3 Diagramas de Fases

As inclusões do grupo de A0sCa se enquadram no diagrama ternário MnO-Al₂O₃-SiO₂, apresentado na figura 31. As inclusões do grupo A0cCa se enquadram no diagrama pseudoternário (CaO+MnO)-Al₂O₃-SiO₂, encontrado na figura 32. Nesses diagramas, cada ponto representa a média da composição química das inclusões analisadas em cada amostra.

As fases das inclusões do grupo A0sCa são constituídas por fases entre a tridimita e a rodonita. São de interesse metalúrgico, dadas as suas propriedades mostradas na revisão da literatura deste trabalho.

Para o grupo A0cCa, as inclusões são formadas por fases compreendidas entre a tridimita e a pseudowollastonita e da mesma forma, são de interesse metalúrgico.

As inclusões, após a desoxidação com Al e o tratamento com cálcio se enquadram no sistema CaO-Al₂O₃-MgO. Para verificar suas características físico-químicas, a média aritmética da composição química das inclusões analisadas em cada amostra do teste 3 estão plotadas na figura 33, na forma de um ponto, nesse diagrama. Os demais testes podem ser encontrados no Apêndice F.

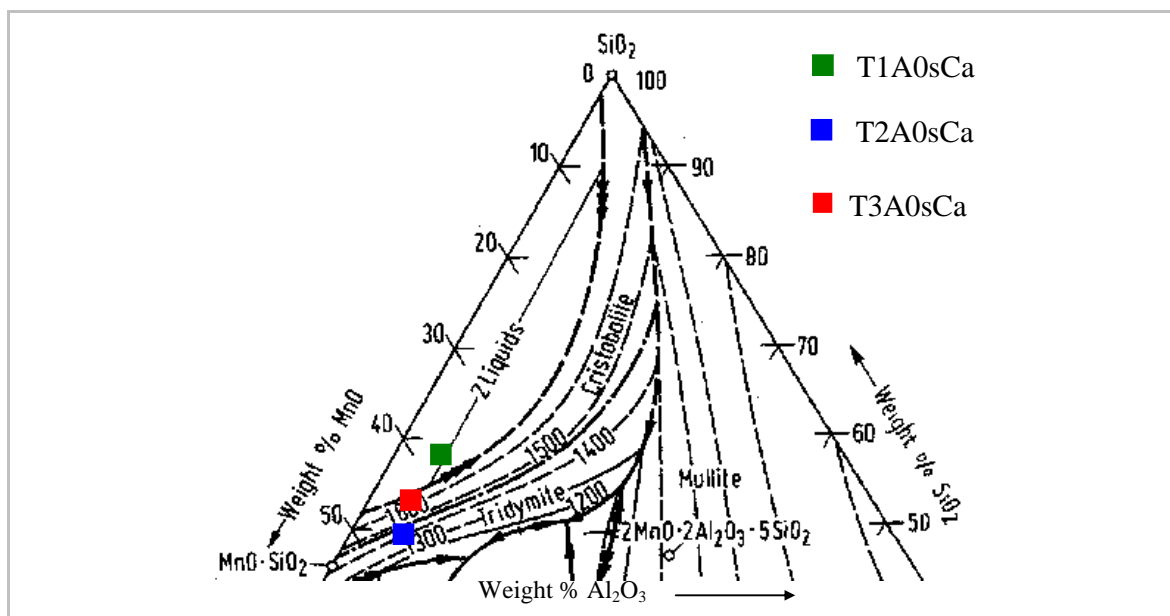


Figura 31 Diagrama ternário MnO-Al₂O₃-SiO₂ onde cada ponto representa a média aritmética da composição química das inclusões do grupo A0sCa.

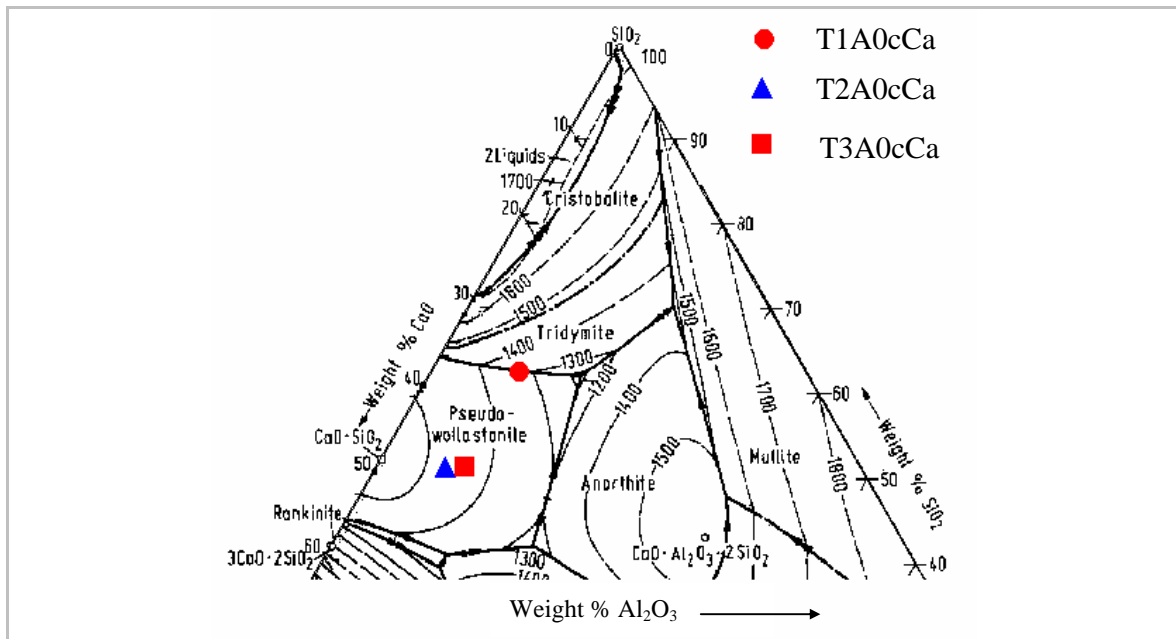


Figura 32 Diagrama pseudoternário (CaO+MnO)-Al₂O₃-SiO₂ onde cada ponto representa a média aritmética da composição química das inclusões do grupo A0cCa.

Como se pode ver na figura 33, a primeira amostra retirada após a adição de cálcio - em torno de 3 minutos - é rica em CaO.

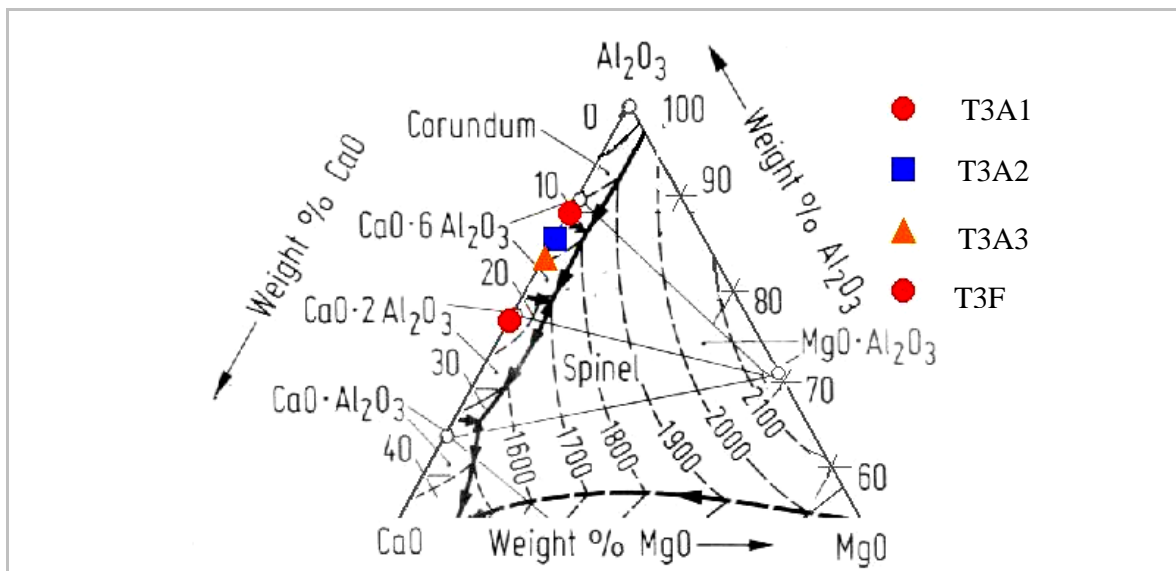


Figura 33 Diagrama ternário CaO-Al₂O₃-MgO onde cada ponto representa a média aritmética da composição química das inclusões das amostras do teste 3.

Novamente verifica-se que, com o tempo, as os cálcio-aluminatos vão migrando para compostos com maiores teores de alumina, como se verifica na amostra T3F. Esse comportamento é relatado por diferentes autores na literatura. São cálcio-aluminatos que se enquadram entre CA₂ e CA₆, compostos esses com interesses metalúrgicos para o aço em estudo, dado que em sua composição química há um teor de enxofre.

4.4 Análise de Inclusões Através de Mapas de Raios X

Neste item serão apresentados os resultados dos mapas de raios X de inclusões características das amostras retiradas antes e após a injeção de Al e CaSi.

Na figura 34, é possível observar a distribuição dos elementos químicos de uma inclusão característica do grupo A0sCa, do teste 1. Como já foi visto, são formadas por fases próximas a tridimita, com temperatura *liquidus* em torno de 1400 °C. São inclusões esféricas, outro indicativo que são líquidas na temperatura de fabricação do aço. São compostas basicamente por SiO₂ e MnO. Também se observa a presença de enxofre, provavelmente associado ao manganês, seguindo a literatura.

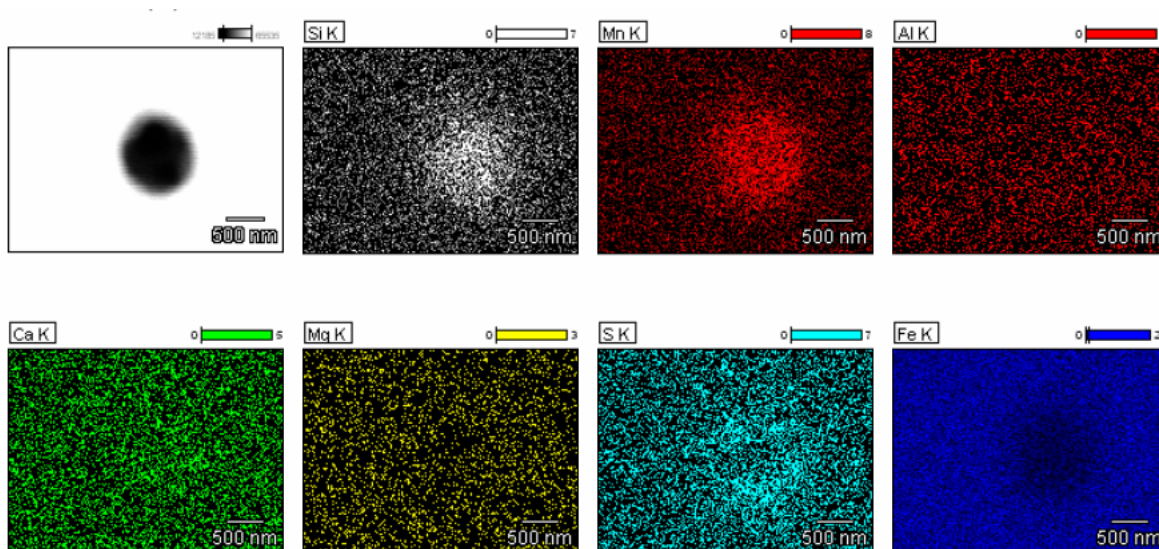


Figura 34 Mapa de raios X característico de uma inclusão da amostra do grupo A0sCa, teste 1.

Na figura 35, encontram-se os mapas de raios X de uma inclusão característica do grupo A0cCa, do teste 2. Também são esféricas, bem homogêneas, bastantes similares às do grupo A0sCa, a grande diferença é a presença de cálcio

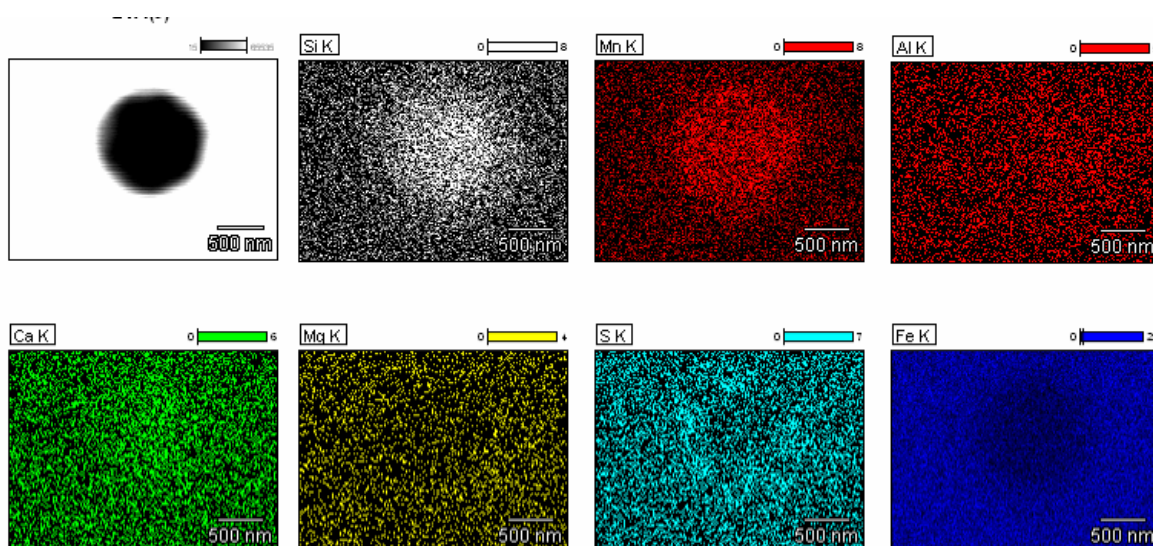


Figura 35 Mapa de raios X característico de uma inclusão da amostra do grupo A0cCa, teste 2.

As figuras 36 e 37 apresentam mapas de raios X de inclusões características da amostra T2A1 - retiradas do aço líquido - e T2F - do aço resfriado no cadinho - respectivamente. Os mapas de raios X, dos demais testes, podem ser encontrados no Apêndice G.

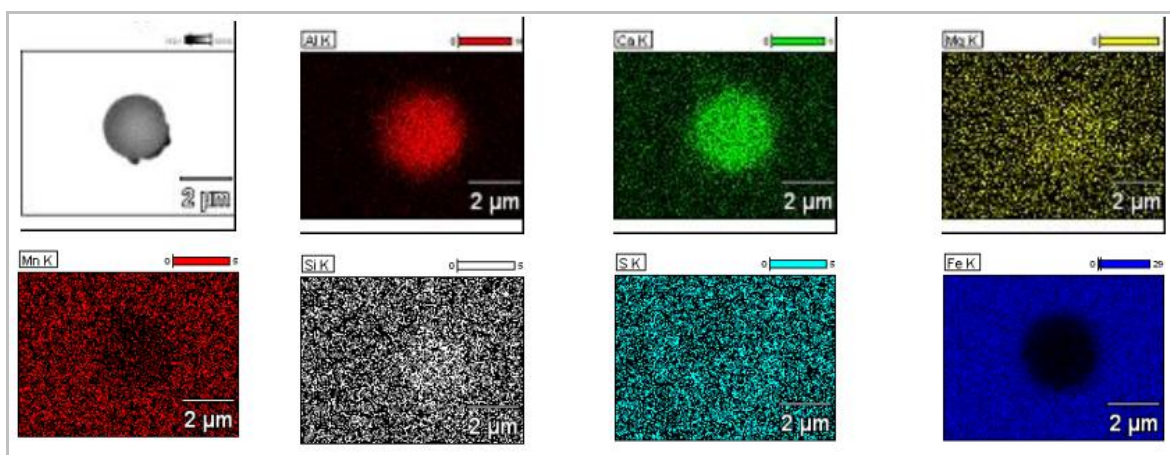


Figura 36 Mapa de raios X característico de uma inclusão da amostra T2A1.

No primeiro caso, observa-se que são homogêneas e esféricas, portanto líquidas a 1627°C. São formadas essencialmente pelos óxidos de alumínio e cálcio, distribuídos de forma bastante homogênea. Quanto ao enxofre, não é possível verificar a formação de anel de sulfeto na superfície das inclusões.

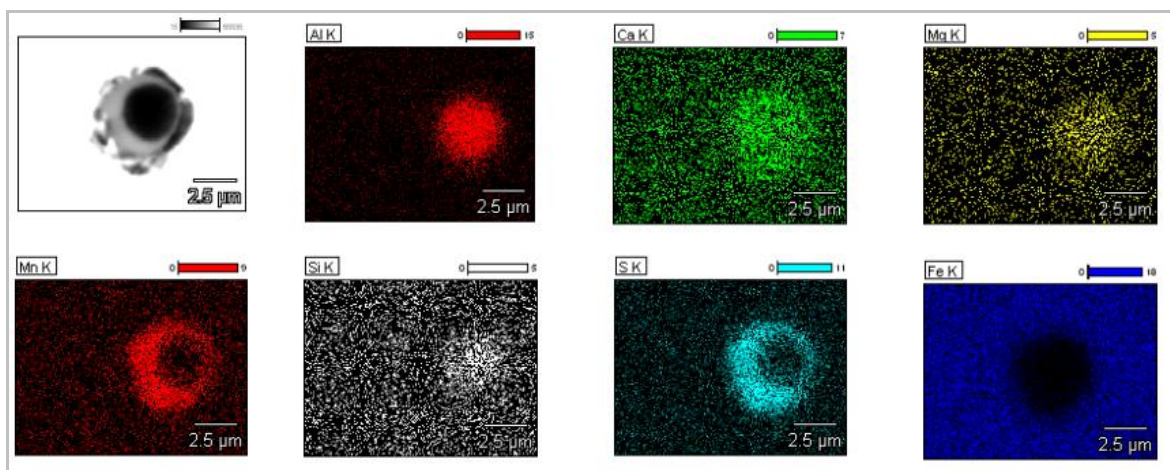


Figura 37 Mapa de raios X característico de uma inclusão da amostra T2F.

Como se pode observar nos mapas mostrados nas figuras 35, 36 e 37, as inclusões estão totalmente modificadas para cálcio-aluminatos homogêneos, o que está de acordo com Lu et al (1994) e Holappa et al (2006). Os autores afirmam que 1 minuto após o tratamento já não é mais possível observar inclusões de alumina.

O anel de sulfeto de cálcio aparece apenas no teste 3, porém de um modo bastante sutil. Observa-se na superfície do cálcio-aluminato, uma expressiva precipitação de um composto formado por enxofre, cálcio e manganês (Ca,Mn)S. Esse fenômeno já era esperado, pois consta de maneira bastante consolidada na literatura. Vale ressaltar que estas inclusões foram analisadas em amostras que solidificaram sob condições de resfriamento lento (dentro do forno). Quando o aço inicia a solidificação a 1540 °C, a formação de sulfetos sólidos inicia gradualmente como resultado do enriquecimento do líquido interdendrítico.

Na figura 38-a é possível verificar que os sulfetos estão alinhados no contorno de grão e na figura 38-c com maior aumento é possível verificar um cálcio-aluminato envolvido por um sulfeto.

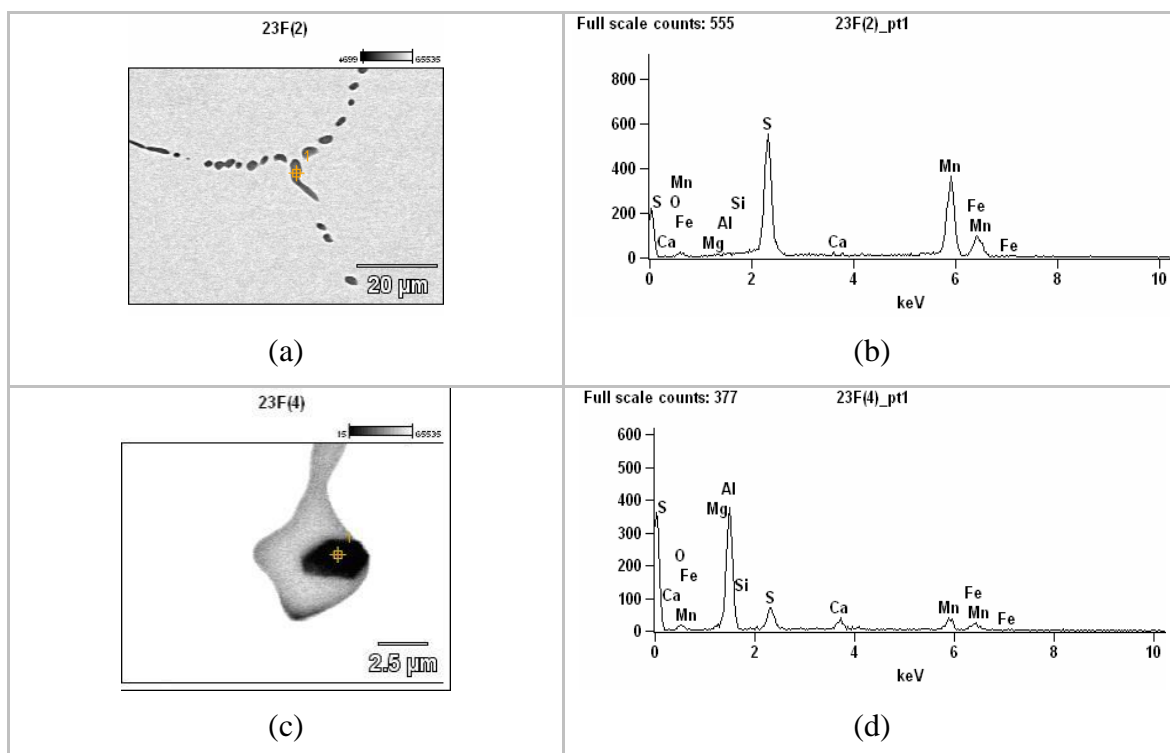


Figura 38 (a) sulfetos alinhados no contorno de grão da amostra resfriada no forno; (b) espectro de dispersão de energia pontual apontado em (a); (c) ampliação da figura (a); (d) espectro de dispersão de energia analisado no ponto assinalado em (c).

4.5 Distribuição de Tamanhos das Inclusões via MEV

A figura 39 mostra o tamanho médio das inclusões por amostra analisadas via MEV dois minutos após a injeção de CaSi. É interessante observar que a adição sequencial de alumínio e CaSi não altera o tamanho das inclusões. As inclusões de cálcio-aluminatos apresentam um tamanho que se mantém constante com o tempo. Essa distribuição de tamanhos foi observada também nos experimentos em laboratório apresentados na literatura (Higuchi et al, 1996 e Anderson, 2001). O aumento do diâmetro médio nas inclusões das amostras F se deve à precipitação dos compostos de (Ca,Mn)S na superfície das inclusões, como mostram os mapas de raios X (figuras 36 e 37).

Pela Lei de Stokes é possível calcular o tempo necessário para que as inclusões flutem até a superfície do aço. Considerando-se uma massa específica das fases óxidas de 3500 kg/m^3 , um diâmetro médio de $2 \text{ }\mu\text{m}$, verifica-se que seria necessário um tempo superior a 80 minutos para que houvesse a flotação total das inclusões do aço. Inclusões de pequeno diâmetro são de difícil remoção. Esse tempo relativamente alto justifica a

necessidade da modificação química e inclusões na indústria. A modificação química pode promover características físico-químicas que as torne aceitáveis ou promover o seu coalescimento. Este último, por sua vez, por aumentar o raio das inclusões, favorece muito a flotação. Por exemplo: se o atual raio de 2 μm fosse alterado para 10 μm , o tempo de flotação cairia de 80 para menos de 5 minutos.

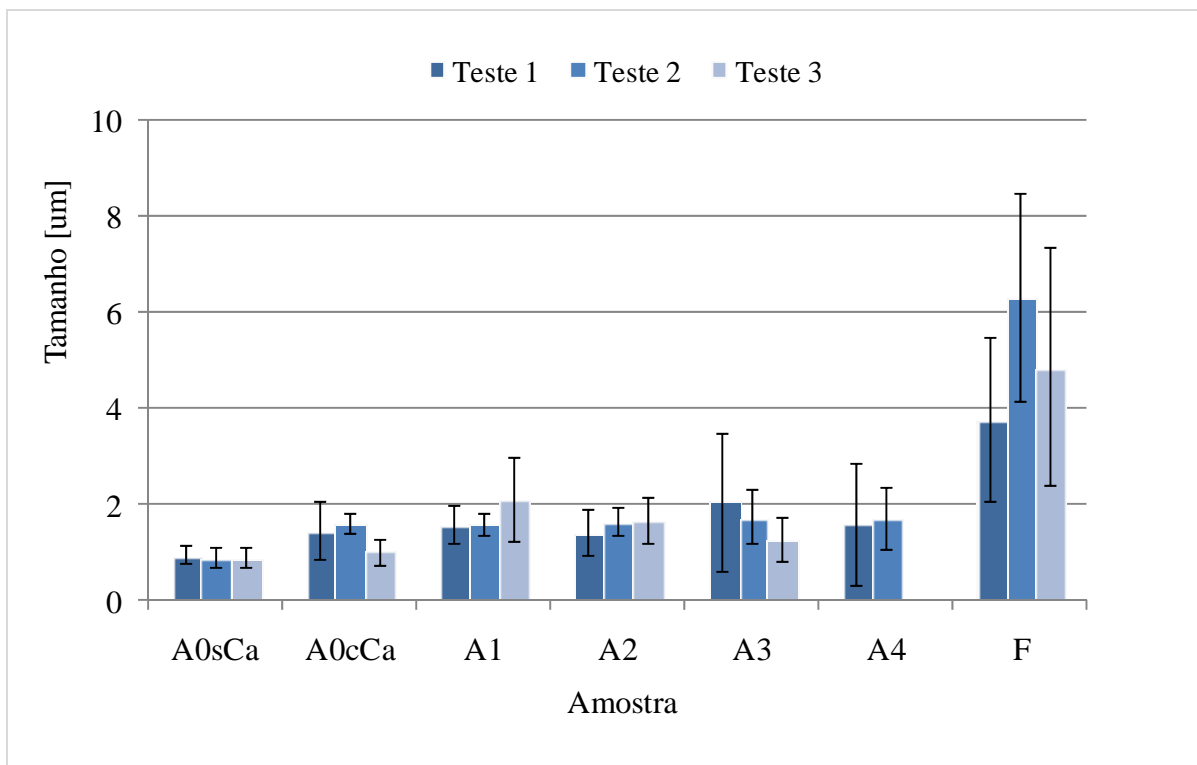


Figura 39 Média e desvio padrão de tamanhos das inclusões analisadas nos ensaios.

4.6 Simulações via FactSage

A figura 40 apresenta uma comparação entre a composição das inclusões das amostras T1F e os cálculos termodinâmicos para essa amostra. Os demais testes podem ser encontrados Apêndice H.

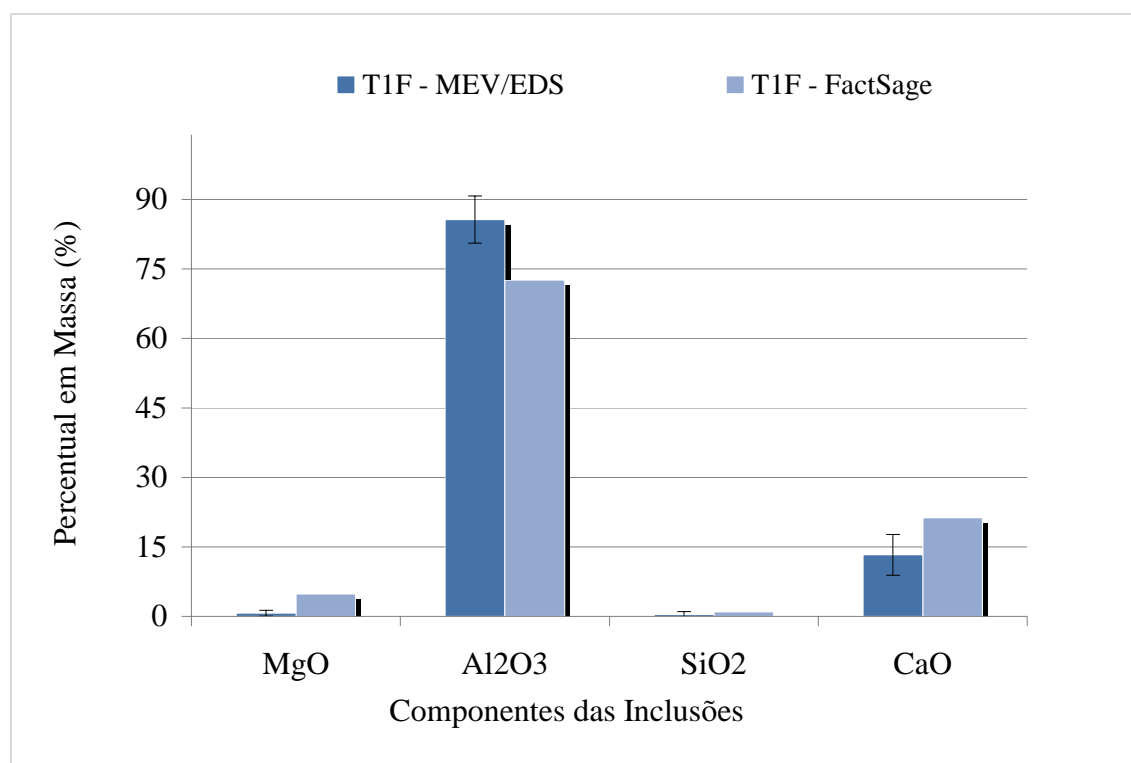


Figura 40 Comparação entre resultados da análise do teste 1 via MEV/EDS e calculados via FactSage.

São encontrados na literatura, estudos que correlacionam resultados industriais e termodinâmica computacional. Esses estudos foram realizados por Bielefeldt (2005) e se apresentam promissores, dada a boa proximidade entre esses resultados.

Através da análise do gráfico da figura 40 observa-se uma boa aproximação entre os resultados calculados através do software FactSage e o analisados via MEV/EDS. Isso indica que o equilíbrio termodinâmico foi atingido ou se está bastante próximo e que o programa termodinâmico empregado possui dados termodinâmicos compatíveis com os resultados dos experimentos.

CONCLUSÕES

Neste trabalho foi avaliada a evolução de inclusões com o tratamento com cálcio para o aço SAE 8620, em escala laboratorial.

As análises de distribuição química e as impressões de Baumann, mostraram que este tipo de experimento pode ser conduzido sem agitação mecânica do banho.

Na desoxidação com Si/Mn a presença de cálcio no banho, proveniente como impurezas nas ligas, mesmo que teores bastante baixos participa ativamente na formação de inclusões formadas majoritariamente por SiO_2 e MnO .

Os experimentos mostraram que a $1627\text{ }^\circ\text{C}$, as inclusões esféricas de MnO-SiO_2 , com ou sem CaO , foram modificadas pela adição de Al e CaSi no banho, para cálcio-aluminatos com composição química que se enquadra entre CA_2 e CA_6 , inclusões estas com interesses metalúrgicos.

Para um tempo superior a três minutos do tratamento do aço com cálcio, já não é possível observar inclusões de alumina, sendo estas já convertidas totalmente para cálcio-aluminatos homogêneos quimicamente. Após esse período, os teores de Al_2O_3 permanecem constantes com o tempo.

A variação do tamanho médio das inclusões com o tempo, no caso em que não ocorre agitação mecânica com gases, é praticamente desprezível.

A formação de $(\text{Ca,Mn})\text{S}$ na superfície de cálcio-aluminatos (que se enquadram entre CA_2 e CA_6), só pode ser observado sob condições de resfriamento lento do aço, ou seja, esse tipo de inclusão serve como substrato para a nucleação heterogênea dos compostos de $(\text{Ca,Mn})\text{S}$ durante a solidificação lenta.

A boa aproximação dos resultados experimentais com os resultados obtidos, via termodinâmica computacional, mostraram que as inclusões analisadas atingiram ou estão bastante próximas do equilíbrio termodinâmico.

A eficiência do método de estudo de inclusões desenvolvido e empregada neste trabalho pode ser confirmada pela boa proximidade verificada entre os resultados deste trabalho com a literatura, pela boa repetibilidade verificada entre os testes, bem como pelas

conclusões apresentadas anteriormente. Portanto, novos experimentos utilizando a metodologia proposta neste trabalho poderão ser conduzidos futuramente.

SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

São sugestões para a continuação do presente trabalho:

Realizar um estudo aprofundado para verificar a influência na formação de inclusões, dos elementos residuais presentes nas ligas usadas na fabricação do aço. Podem ser citados como exemplos desses elementos o alumínio, o magnésio e o cálcio.

O estudo aprofundado do rendimento das ligas, especialmente o CaSi e a liga de alumínio.

Estudar o efeito entre o uso associado de diferentes escórias e o tratamento do aço com CaSi, na formação e/ou modificação de inclusões em aços acalmados ao alumínio. Este tipo de estudo com escórias também pode permitir uma avaliação no rendimento do CaSi.

Estudar a capacidade de remoção de inclusões e dessulfuração através do uso de diferentes escórias.

A interação entre o cálcio dissolvido no aço líquido e as inclusões de alumina, precisa ainda ser melhor entendida. Estudos em intervalos menores que três minutos devem ser realizados a fim de esclarecer as diferentes teorias que tentam explicar os mecanismos de modificação química desse tipo de inclusão.

O trabalho não foi conclusivo em relação à cinética. Não foi possível verificar a validade do modelo do núcleo não reagido na formação dos cálcio-aluminatos, bem como a vaporização do cálcio ao longo do tempo. Esses podem ser tópicos para uma nova série de experimentos.

Comparar resultados obtidos em laboratório com resultados obtidos na prática industrial, usando análises de MEV/EDS, microscopia ótica com análise de imagens, oxigênio ativo e oxigênio total.

Fundir uma liga de aço SAE 8620 (sucata) para comparar com a liga produzida em laboratório.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM E 2142 - 01**: test method for rating and classifying inclusions in steel using the scanning electron microscope. Philadelphia, PA, 2002.

Andersson, M. et al. **The Influence of Different Calcium-based Additions on Desulphurisation and Inclusion Characteristics**. Scandinavian Journal of Metallurgy, Vol. 30, p. 127-135, 2001.

Beskow W. V. et al. **Chemical Characteristics of Inclusions Formed at Various Stages During the Ladle Treatment of Steel**. Ironmaking and Steelmaking, Vol. 29, n° 6, p. 427-435, 2002.

Bielefeldt, Wagner V; **Estudo do Tratamento de Inclusões com Cálcio na Fabricação do Aço SAE 8620**. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2005.

Bielefeldt, Wagner Viana; **Engenharia de Inclusões Aplicada a Produção do Aço SAE 8620 na Aciaria**. Trabalho de Diplomação. Departamento de Engenharia Metalúrgica - UFRGS, pg.77, 2003.

Choudhary, S.K. et al. **Thermodynamic Model for Deoxidation and Inclusion Precipitation in Liquid Steel**. Tata Steel, p. 95-102, Jamshedur, Índia, 2002.

Cicutti C. E. et al. **Optmisation of calcium treament to improve castability**. Steelmaking conference Proceedings, Iron and Steel Society, Baltimore, Maryland Vol 84, p. 871-881, 2001.

Cicutti, C. E. et al. **Control of Micro-Inclusions in Calcium Treated Aluminium Killed Steels**. Ironmaking and Steelmaking, London, Vol. 24, n° 2, p. 155-159, 1997.

Costa e Silva, André Luiz V. da; P. R. Mei; **Aços e Ligas Especiais**. Editora Edgard Blücher, 2ª ed., p. 646, 2006.

Das, N. K. et al. **Effect of Simultaneous Addition of CaO-Al₂O₃ flux and CaSi on the modification of Inclusions in Aluminium-Killed Steel**. Scandinavian Journal of Metallurgy, Vol. 34, p 276-282, 2005.

DATABASES FACT. Disponível em: <<http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/>>. Acesso em 23 jan. 2005.

Dekkers, Rob; **Non-Metallic Inclusions in Liquid Steel**. Ph. D. Thesis. Louven, Katholieke University Leuven, Department MTM, 2002.

Faulring, G. M.; **Inclusions Modifications in Semi-Killed Steels**. Ironmaking and Steelmaking, p. 29-36, julho de 1999.

Fischer, M.A. R.; **Estudo do Desenvolvimento de Aços em um Forno Elétrico Resistivo de Escala Laboratorial**. Trabalho de Diplomação. Departamento de Engenharia Metalúrgica - UFRGS, p. 87, 2006.

Fruehan, R.; **The Making, Shaping and Treating of Steel**. Steelmaking and Refining. Vol. 11° ed. Pittsburgh, The AISE Steel Foundation, 1998.

- Higuchi, Y. et al. **Inclusion Modification by Calcium Treatment**. ISIJ International, Vol. 36, Supplement, p. S151-S1548, 1996.
- Holappa, L. et al. **Mechanism and Kinetics of Transformation of Alumina Inclusions by Calcium Treatment**. Acta Metallurgica Sinica, Vol 19, n° 1, p 1-8, 2006.
- Holappa, L. et al. **Thermodynamic Examination on Inclusion Modification and Precipitation from Calcium Treatment to Solidified Steel**. Ironmaking and Steelmaking, Vol. 30, n° 2, p. 111-115, 2003.
- Ito, Yo-ichi et al. **Kinetics of shape control of Alumina Inclusions with Calcium Treatment in Line Pipe Steel for Sour Service**. ISIJ International, Vol. 36, p. 148-150, 1996.
- Jung, In-Ho; Deckerov, S. A.; Pelton, A. D.; Computer Applications of Thermodynamic Databases to Inclusion Engineering. **ISIJ International**, Vol. 44, n° 3, p. 527-536, 2004a.
- Kang, Youn-Bae e Lee, Hae-Geon; **Inclusions Chemistry for Mn/Si Deoxidized Steels: Thermodynamics Predictions and Experimental Confirmations**. ISIJ International, Vol. 44, n° 6, p. 1006-1015.
- Kang, Youn-Bae et al. **Inclusions Chemistry for Mn/Si Deoxidized Steels: Thermodynamics Predictions and Experimental Confirmations**. ISIJ International, Vol 44, n° 6, p. 1006-1015, 2004.
- Kiessling, Roland et al. **Non-Metallic Inclusions in Steel, Parts V**. London: The Institute of Material, 1989.
- Lu, D. et al. **Kinetics and Mechanisms of Calcium Dissolution and Modification of Oxide and Sulphide Inclusions in Steel**. Ironmaking and Steelmaking, Vol. 21, n° 5, 1994.
- Marcon, Leomar; **Estudo de Inclusões Não-Metálicas em um Aço de Construção Mecânica**. Trabalho de Diplomação. Departamento de Engenharia Metalúrgica - UFRGS, p.109, 2005.
- Park, J. H et al. **Inclusion Control of Fe-16%Cr Stainless Steel Melts by Aluminium Deoxidation and Calcium Treatment**. AIST Transaction, Vol. 4, n°1, 2007.
- Slag Atlas**. Verlag Stahleisen GmbH, 2^a ed., Düsseldorf, 1995.
- Spiegel, R. S. et al. **Teoria e Problemas de Probabilidade e Estatística**. Editora Bookman, 2^a ed., p. 395, 2004.
- Steelmaking Data Sourcebook**; Revised Edition by The Japan Society for Promotion of Science, The 19th Committee on Steelmaking. Gordon and Breach Science Publishers, 1984.
- Turkdogan, E.T. **Fundamentals of Steelmaking**. 1th ed., Cambridge: The Institute of Materials, The University Press. 1996.
- Wijk, O. et al. **The purity of ferrosilicon and its influence on inclusions cleanliness of steel**. ISIJ International, Vol 36, Supplement, p. S132-S135,1996.
- Xiaobing, Z. et al. **Deoxidation Modelling of Steelmaking Process**. 2th International Conference on Process Development. p 6-9, 2004.
- Ye G. et al. **Thermodynamics and Kinetics Of the Modification of Al₂O₃ Inclusions**. ISIJ International, Vol. 36, Supplement, p. S105-S108, 1996.

APÊNDICE A

Dados Técnicos do Forno Elétrico de Altas Temperaturas

A seguir estão descritos os dados técnicos mais relevantes do forno.

- Fabricante: Linn High Therm GmbH, Alemanha.
- Modelo: High Temperature Graphite Vac-Gas furnace / HT 2100 Vac Special.
- Temperatura Contínua e Máxima de Operação, respectivamente: 1950 °C e 2100 °C.
- Vácuo Máximo: 10^{-5} mbar.
- Potência Aparente e Potência Ativa: 18 kVA e 16 kW
- Tensão de Operação (no primário) 3x380 V / 50 - 60 Hz.
- Retorta de Alumina ou Grafita.

A Unidade de Controle

A Unidade de Controle é responsável pela operação e monitoramento de todos os parâmetros relacionados ao forno. Nos itens a seguir serão descritos, de forma sintetizada, os componentes da Unidade de Controle. Um conjunto mais detalhado de informações sobre a Unidade de Controle pode ser encontrado no trabalho de Fischer (2006).

i. Controlador de Programação SE 502

Permite a configuração e armazenamento de programas de aquecimento e/ou resfriamento. Basicamente os programas são configurados através de *steps*. Seleciona-se o tipo de *step*, a duração e a temperatura ao final do mesmo. Desta maneira, inserem-se coordenadas de tempo e temperatura para construir o programa de operação.

ii. Analisador de Gases

Ao passar pelo tubo, o gás inerte se mistura com os gases que são gerados nas reações do aço em estudo, no cadinho. Esta mistura é conduzida para a Unidade de Controle onde passa por um analisador de gases. Este, por sua vez, permite a análise dos seguintes gases, em diferentes *ranges*: O₂ (0 - 25%), CO (0 - 2000 ppm), CO₂ (0 - 5%), SO₂ (0 - 200 ppm), CH₄ (0-5%).

iii. Sistema de Queima e Exaustão de Gases

Após passar pelo analisador de gases, o gás se mistura com outros provenientes da câmara e passam por um sistema de queima antes de serem exauridos e então jogados à atmosfera.

Segurança

A seguir são comentados brevemente os dispositivos de segurança que o Forno Elétrico Resistivo possui e as recomendações de segurança do fabricante.

i. Dispositivos de Segurança

O Forno Elétrico Resistivo possui vários sistemas de segurança que têm o objetivo de prevenir danos ao próprio equipamento, ao patrimônio e, sobretudo aos usuários. A seguir são relacionados e brevemente comentados os dispositivos de segurança associados ao equipamento:

Alarmes

O equipamento possui uma série de sensores que monitoram e alertam ao usuário sobre a ocorrência de algum evento que possa diminuir a segurança na operação do equipamento. Os alarmes ativados podem ser consultados no Controlador SE 502. Após a identificação do alarme e a ação corretiva, pode-se verificar se realmente a causa geradora do alarme foi sanada através da atualização dos alarmes no Controlador SE 502.

ii. Preservação da Integridade do Equipamento

A seguir estão descritos os procedimentos operacionais básicos que devem ser seguidos a fim de manter a integridade física do equipamento.

- O fluxo de gás não deve ser interrompido durante o acesso ao forno quando em operação a alta temperatura para minimizar a entrada de oxigênio no tubo de grafita;
- Evitar abrir o tubo em temperaturas acima de 200 °C, caso contrário o tempo de vida dos vedantes e dos elementos de aquecimento serão reduzidos;
- A chave principal deve ser desligada apenas quando a temperatura no forno estiver abaixo de 200 °C;

O forno pode ser operado em uma temperatura máxima de 2100 °C, apenas com o tubo de grafita. Para o tubo de alumina a temperatura máxima é de 1950 °C.

APENDICE B

A tabela 12 apresenta a composição química das ferroligas usadas na preparação da carga dos testes deste trabalho.

Tabela 12 Composição química das ferroligas usadas neste trabalho.

Quantid.(g)	S	CaSi	Al	FeCrBC	Mn Nitrogenado	Mn Eletrolítico	Gafita	FeMnAC	FeSi 75	Fe ₂ O ₃ P.A.
Al		0,49	99,44						1,48	
C		0,6		0,1	0,05	0,01	93,57	6,7	0,98	
Ca		31								0,05
S	99,18	0,026		0,003		0,01		0,008	0,015	
Si		61,3		0,98	0,09	0,02		0,2	74,29	
Cu			0,01							
Mg			0,25							0,03
Ti			0,01	0,08						
H ₂ O	0,08						0,1			
Cr				54,9						
P				0,029	0,015	0,0015		0,26	0,02	
Mn					75,1	99,7		74,8		0,05
Ni										0,005
N ₂					6,05					
Zn										0,02
Co										0,01
SO ₂										0,01
Cz							6,43			

APÊNDICE C

Intervalos de Práticas, Amostragens e Adições Realizadas nos Testes

As tabelas 13, 14 e 15 apresentam os intervalos de práticas, amostragens e adições realizadas respectivamente nos testes 1, 2 e 3.

Tabela 13 Intervalos de tempo para amostragens e adições de ligas no aço líquido para o teste 1.

Adições/Amostragem	Tempo (min:ss)	Designação das amostras	t após CaSi (min:ss)
Fusão da carga	00:00	-	-
1ª amostra	12:13	T1A0	-
Adição de Al	16:23	-	-
Adição de CaSi	18:36	-	00:00
2ª amostra	20:20	T1A1	01:44
3ª amostra	23:21	T1A2	04:45
4ª amostra	26:23	T1A2	07:47
5ª amostra	29:43	T1A4	11:07

Tabela 14 Intervalos de tempo para amostragens e adições de ligas no aço líquido para o teste 2.

Adições/Amostragem	Tempo (min:ss)	Designação das amostras	t após CaSi (min:ss)
Fusão da carga	00:00	-	-
1ª amostra	14:00	T2A0	-
Adição de Al	16:23	-	-
Adição de CaSi	19:04	-	00:00
2ª amostra	23:47	T2A1	04:43
3ª amostra	27:39	T2A2	08:35
4ª amostra	32:30	T2A3	13:26
5ª amostra	39:00	T2A4	19:56

Tabela 15 Intervalos de tempo para amostragens e adições de ligas no aço líquido para o teste 3.

Adições/Amostragem	Tempo (min:ss)	Designação das amostras	t após CaSi (min:ss)
Fusão da carga	00:00		
1ª amostra	18:00	T3A0	
Adição de Al	20:00	-	
Adição de CaSi	22:10	-	00:00
2ª amostra	23:46	T3A1	01:44
3ª amostra	29:26	T3A2	09:02
4ª amostra	36:44	T3A3	11:02

APÊNDICE D

Análises Químicas do Aço

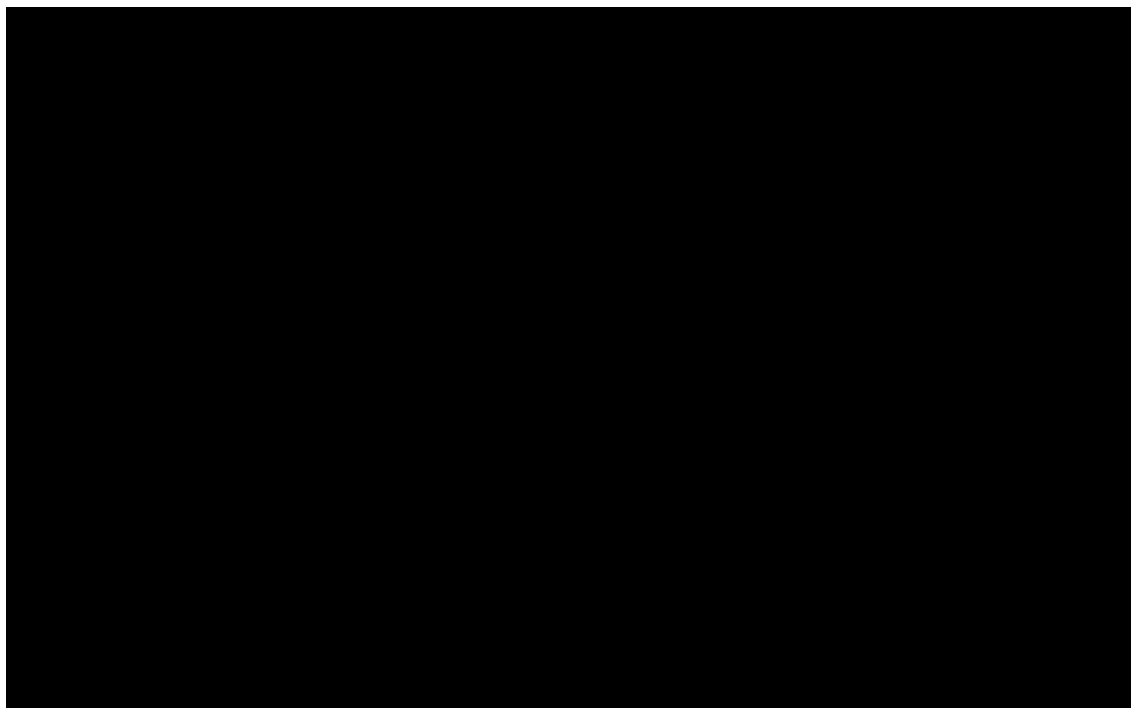
A tabela 16 apresenta a composição química do padrão para o aço SAE 8620, usado no espectrômetro de emissão ótica da Gerdau Aços Especiais Piratini, onde foram realizadas as análises químicas.

Tabela 16 Padrão para espectrômetro de emissão ótica para aço SAE 8620 - Laboratório AEP.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo
0,2	0,25	0,78	0,02	0,02	0,46	0,48	0,154
Co	V	Ti	Alsol	Altot	Nb	Ca	N₂
0,008	0,002	0,0016	0,014	0,015	0,002	0,0007	0,0153

Na tabela 17 é possível visualizar os resultados das análises químicas referentes ao teste 1. Os diferentes pontos analisados podem ser visualizados na figura 41-a. A figura 41-b mostra uma impressão de Baumann da região analisada via espectrômetro de emissão ótica e mostrada na figura 41-a

Tabela 17 Análise química da amostra solidificada no cadinho para o teste 1.



Nota: Os pontos estão indicados na figura 41. Não houve adição direta de: P, Mo, Co, V, Ti, Sn, Cu, e Nb.

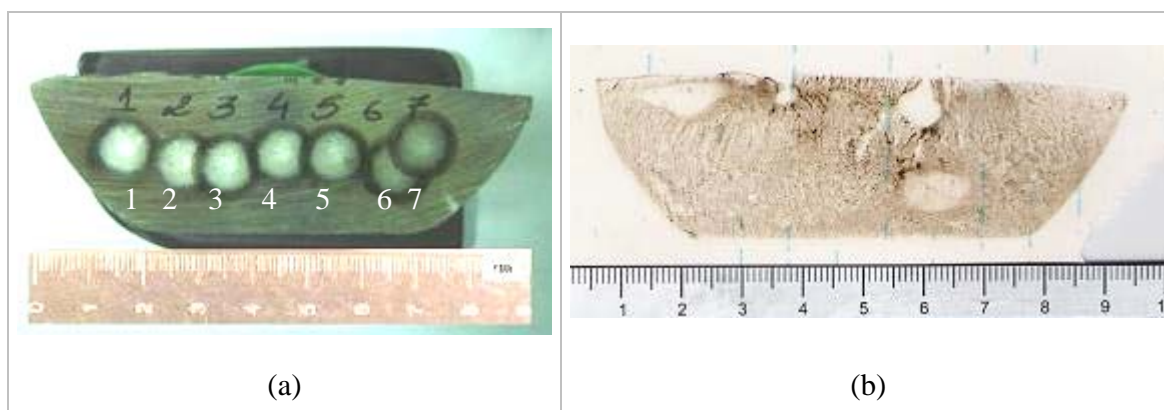


Figura 41 Teste 1: (a) pontos de análise química e (b) impressão de Baumann.

Nota: Os resultados da análise dos pontos indicados nesta figura estão na tabela 17.

A tabela 18 demonstra os resultados das análises químicas referente ao teste 3. Os diferentes pontos analisados podem ser visualizados na figura 42.

Tabela 18 Análise química da amostra solidificada no cadinho para o teste 3.

Teste 3									
Ponto	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Co
1	0,252	0,22	0,85	0,007	0,016	0,58	0,51	0,007	0,0050
2	0,266	0,21	0,85	0,006	0,015	0,58	0,51	0,007	0,0040
3	0,264	0,21	0,86	0,007	0,016	0,59	0,51	0,007	0,0040
4	0,298	0,22	0,88	0,008	0,020	0,60	0,51	0,007	0,0040
5	0,254	0,22	0,85	0,007	0,017	0,59	0,51	0,007	0,0050
6	0,260	0,22	0,85	0,007	0,017	0,59	0,51	0,007	0,0040
7	0,259	0,22	0,85	0,007	0,015	0,58	0,51	0,007	0,0050
8	0,255	0,22	0,85	0,007	0,019	0,59	0,51	0,007	0,0040
Média	0,265	0,22	0,86	0,007	0,017	0,59	0,51	0,007	0,0044
Dpadrão	0,0148	0,005	0,011	0,0005	0,0018	0,007	0,000	0,0000	0,00052

Ponto	V	Ti	Alsol	Altot	Sn	Cu	Nb	Ca	N ₂
1	0,0030	0,0009	0,0250	0,0280	0,020	0,040	0,002	0,0008	0,0017
2	0,0020	0,0008	0,0230	0,0260	0,019	0,040	0,002	0,0007	0,0022
3	0,0020	0,0008	0,0230	0,0260	0,021	0,040	0,002	0,0007	0,0028
4	0,0020	0,0008	0,0230	0,0270	0,024	0,042	0,002	0,0010	0,0010
5	0,0030	0,0009	0,0240	0,0270	0,021	0,040	0,002	0,0008	0,0014
6	0,0030	0,0009	0,0230	0,0270	0,022	0,040	0,002	0,0008	0,0040
7	0,0030	0,0009	0,0230	0,0280	0,020	0,040	0,002	0,0009	0,0020
8	0,0030	0,0009	0,0230	0,0260	0,021	0,040	0,002	0,0007	0,0015
Média	0,0026	0,0009	0,0234	0,0269	0,021	0,040	0,002	0,0008	0,0022
Dpadrão	0,00052	0,00005	0,00038	0,00076	0,0016	0,0008	0,0000	0,00012	0,00101

Nota: Os pontos estão indicados na figura 42. Não houve adição direta de: P, Mo, Co, V, Ti, Sn, Cu e Nb.

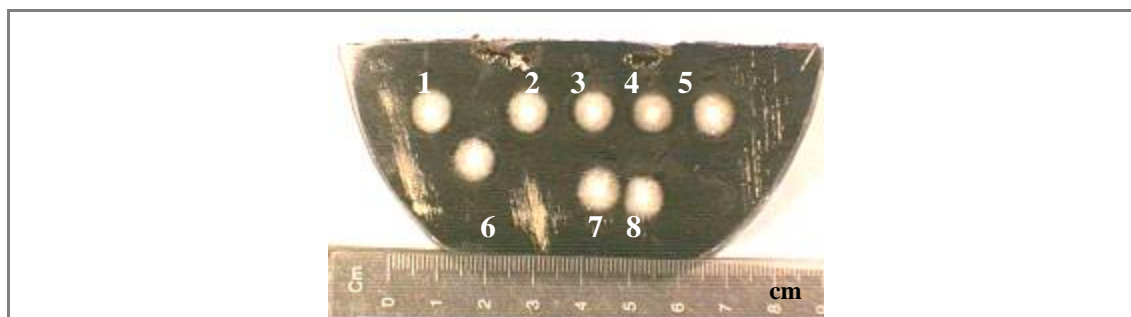


Figura 42 Teste 3: pontos de análise química.

Nota: Os resultados da análise dos pontos indicados nesta figura estão na tabela 18.

Estão listados a seguir os resultados da análise estatística (*One-way ANOVA*) comparando Testes 1, 2 e 3 para cada óxido das inclusões do grupo A0sCa.

MgO

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Teste 1	10	21	2,10	1,69
Teste 2	13	20	1,56	1,12
Teste 3	21	20	0,97	0,87

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	9	2	4,62	4,12	0,02	3,82
Dentro dos grupos	46	41	1,12			
Total	55	43				

Al₂O₃

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Teste 1	12	47	3,94	3,22
Teste 2	14	76	5,43	9,95
Teste 3	21	83	3,93	5,26

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	21,94	2	10,97	1,79	0,18	3,80
Dentro dos grupos	269,95	44	6,14			
Total	291,90	46				

SiO₂

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Teste 1	12	605,42	50,45	171,87
Teste 2	14	601,56	42,97	111,67
Teste 3	21	973,12	46,34	107,79

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	361,92	2	180,96	1,45	0,25	3,80
Dentro dos grupos	5498,12	44	124,96			
Total	5860,03	46				

S

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Teste 1	12	124,34	10,36	19,26
Teste 2	14	82,46	5,89	6,58
Teste 3	21	141,63	6,74	18,95

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	146,19	2	73,10	4,75	0,01	3,80
Dentro dos grupos	676,48	44	15,37			
Total	822,68	46				

CaO

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Teste 1	12	17,27	1,44	0,86
Teste 2	14	30,56	2,18	1,76
Teste 3	21	47,24	2,25	2,07

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	5,52	2,00	2,76	1,65	0,20	3,80
Dentro dos grupos	73,72	44,00	1,68			
Total	79,24	46,00				

MnO

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Teste 1	12	374,74	31,23	97,90
Teste 2	14	584,18	41,73	176,34
Teste 3	21	835,20	39,77	98,66

ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	809,25	2	404,62	3,33	0,04	3,80
Dentro dos grupos	5342,50	44	121,42			
Total	6151,74	46				

Na tabela 20 encontram-se os resultados das análises de inclusões dos testes 1, 2 e 3 para o grupo A0cCa.

Tabela 20 Resultados das análises de inclusões dos testes 1, 2 e 3, grupo A0cCa.

A0cCa																	
MgO			Al ₂ O ₃			SiO ₂			S			CaO			MnO		
Teste			Teste			Teste			Teste			Teste			Teste		
1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
4,5	1,0	2,9	14,5	16,7	7,3	58,1	44,5	55,9	3,2	1,1	1,5	12,0	15,9	14,6	7,8	20,8	17,7
2,6	-	7,9	9,3	7,4	7,2	57,0	41,9	56,6	3,5	2,4	2,9	9,0	16,8	15,5	18,7	31,5	9,8
3,8	1,2	4,3	5,2	11,0	4,9	53,2	50,2	35,0	5,8	1,9	0,8	11,0	14,8	15,2	21,1	21,0	5,0
3,3	3,4	2,8	8,7	1,8	5,5	61,8	58,9	46,3	2,6	0,8	2,3	7,1	18,4	21,6	16,5	16,7	21,5
4,8		2,8	16,1		9,7	52,8		52,7	5,9		5,6	5,5		9,7	15,0		19,5
6,8			5,1			57,2			3,9			17,9			15,8		
4,6			6,9			43,5			7,8			13,7			21,3		
0			10,7			55,3			2,9			5,4			21,1		
Número de inclusões analisadas																	
8	3	5	8	4	5	8	4	5	8	4	5	8	4	5	8	3	5

Estão listados, a seguir, os resultados da análise estatística (*One-way ANOVA*) comparando testes 1, 2 e 3 para cada composto óxido para as inclusões do grupo A0cCa.

MgO						
Anova: fator único						
RESUMO						
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância		
Teste 1	8	30,35	3,79	3,90		
Teste 2	4	5,64	1,41	2,08		
Teste 3	5	20,72	4,14	4,71		
ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	19,78	2	9,89	2,64	0,11	4,55
Dentro dos grupos	52,41	14	3,74			
Total	72,18	16				

Al₂O₃

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Teste 1	8	76,52	9,57	16,35
Teste 2	4	36,85	9,21	38,91
Teste 3	5	34,71	6,94	3,51

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	22,50	2	11,25	0,64	0,54	4,55
Dentro dos grupos	245,22	14	17,52			
Total	267,72	16				

SiO₂

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Teste 1	8	438,95	54,87	29,21
Teste 2	4	195,46	48,87	56,64
Teste 3	5	246,44	49,29	80,56

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	141,35	2	70,67	1,42	0,27	4,55
Dentro dos grupos	696,60	14	49,76			
Total	837,95	16				

S

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Teste 1	8	35,51	4,44	3,33
Teste 2	4	6,19	1,55	0,48
Teste 3	5	13,20	2,64	3,32

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	24,73	2	12,37	4,55	0,03	4,55
Dentro dos grupos	38,01	14	2,72			
Total	62,75	16				

CaO

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Teste 1	8	81,52	10,19	18,88
Teste 2	4	65,83	16,46	2,30
Teste 3	5	76,56	15,31	17,87

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	137,25	2	68,63	4,56	0,03	4,55
Dentro dos grupos	210,54	14	15,04			
Total	347,79	16				

MnO

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Teste 1	8	137,14	17,14	20,75
Teste 2	4	90,02	22,50	39,99
Teste 3	5	73,65	14,73	48,91

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	138,92	2	69,46	2,11	0,16	4,55
Dentro dos grupos	460,85	14	32,92			
Total	599,77	16				

Na tabela 21 (com continuação na tabela 22) estão os resultados das análises de inclusões dos testes 1, 2 e 3 para o grupo A0sCa.

Tabela 21 Resultados das análises de inclusões dos testes 1, 2 e 3, após o tratamento.

Amostra	Al ₂ O ₃			CaO		
	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 1	Teste 2	Teste 3
A1	83,99	73,7	58,0	9,4	22,6	21,6
A1	87,3	84,9	78,3	11,2	12,9	30,2
A1	86,3	76,0	69,1	9,3	21,3	12,7
A1	78,6	70,1	87,3	17,4	26,8	30,2
A1	80,5	81,4	69,7	16,4	16,3	22,3
A1	84,7	85,9	77,7	9,6	10,5	24,1
A1	81,2	83,7	75,1	14,5	12,0	24,5
A1	83,4	87,5	74,5	14,0	8,8	10,6
A1	79,7	78,4	85,2	14,7	18,5	26,1
A1	80,7	89,6	70,7	16,3	7,2	28,3
A1	76,9	74,1	70,1	20,5	23,1	-
A1	73,9	77,1	-	21,1	19,8	-
A1	78,9	75,9	-	15,2	21,0	-
A1	73,9	77,1	-	22,1	19,9	-
A1	75,8	75,9	-	20,3	21,1	-
A1	74,4	85,9	-	22,7	11,1	-
A1	77,3	73,2	-	18,1	24,9	-
A1	-	79,3	-	-	18,9	-
A1	-	80,7	-	-	17,1	-
A1	-	77,1	-	-	19,7	-
A1	-	79,9	-	-	17,5	-
A1	-	75,9	-	-	22,1	-
A1	-	72,2	-	-	23,4	-
A2	66,7	67,9	74,4	22,0	30,4	25,6
A2	88,8	75,9	81,0	6,0	20,3	19,0
A2	83,0	79,7	79,7	11,0	15,9	20,3
A2	85,1	81,1	81,0	9,4	17,8	16,0
A2	79,3	79,0	81,7	16,9	17,2	17,9
A2	72,5	65,5	80,7	20,6	34,5	19,3
A2	-	75,0	86,8	-	18,1	13,2
A2	-	79,3	80,1	-	15,6	17,9
A2	-	78,1	89,0	-	20,3	10,3

Tabela 22 Resultados das análises de inclusões dos testes 1, 2 e 3, após o tratamento (continuação).

Amostra	Al ₂ O ₃			CaO		
	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 1	Teste 2	Teste 3
A2	-	79,1	87,2	-	18,1	11,3
A2	-	77,6	77,4	-	19,5	22,6
A2	-	77,2	88,5	-	19,9	11,3
A2	-	77,4	-	-	20,5	-
A3	78,4	82,3	73,8	18,0	13,1	15,9
A3	68,6	79,6	72,2	19,5	16,4	21,1
A3	79,6	80,0	77,7	15,4	16,1	18,6
A3	76,5	77,0	72,7	19,9	19,5	23,5
A3	79,1	82,9	77,6	15,6	14,6	19,2
A3	75,5	81,2	75,0	14,2	15,1	21,6
A3	68,6	81,3	81,0	23,7	14,2	13,8
A3	71,4	77,1	86,3	25,0	21,9	8,8
A3	73,6	86,1	83,5	22,4	12,1	11,2
A3	82,0	83,4	86,7	14,0	12,7	11,0
A3	81,5	-	78,3	15,8	-	17,4
A3	72,2	-	75,6	25,6	-	20,5
A3	-	-	77,0	-	-	20,0
A3	-	-	70,6	-	-	25,9
A3	-	-	67,5	-	-	28,5
A3	-	-	72,6	-	-	24,6
A3	-	-	76,4	-	-	21,1
A3	-	-	86,1	-	-	10,6
A3	-	-	77,7	-	-	19,0
F	78,1	66,2	92,2	17,5	19,9	6,2
F	93,1	76,7	97,3	6,8	13,6	1,9
F	93,1	88,9	87,2	6,8	8,6	12,8
F	79,1	84,1	79,7	20,6	11,7	16,9
F	85,6	82,6	85,4	13,5	12,8	14,4
F	90,3	82,7	97,8	9,7	13,1	2,2
F	91,5	80,4	84,1	7,0	15,1	15,6
F	84,7	79,4	90,7	12,8	16,1	9,3
F	84,9	-	86,0	13,2	-	14,0
F	87,2	-	85,7	12,3	-	14,3
F	87,5	-	91,9	11,6	-	7,5
F	-	-	85,7	-	-	12,5

Na lista a seguir, encontram-se os resultados da análise estatística Anova comparando testes 1, 2 e 3 para cada composto óxido para as inclusões analisadas após a injeção de cálcio.

Al₂O₃

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Teste 1	46	3694,95	80,32	41,81
Teste 2	54	4260,30	78,89	26,21
Teste 3	54	4335,25	80,28	60,75

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	69,52	2	34,76	0,81	0,45	3,06
Dentro dos grupos	6490,08	151	42,98			
Total	6559,60	153				

CaO

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Teste 1	46	719,60	15,64	27,04
Teste 2	54	951,39	17,62	27,20
Teste 3	53	915,10	17,27	45,87

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	107,58	2	53,79	1,60	0,21	3,06
Dentro dos grupos	5044,02	150	33,63			
Total	5151,60	152				

APÊNDICE F

Médias da Composição Química das Inclusões

Neste Apêndice estão apresentadas as médias da composição química das inclusões das amostras dos testes 2 e 3, na forma de histogramas, figuras 43 e 44 e como pontos em diagramas ternários, nas figuras 45 e 46, respectivamente.

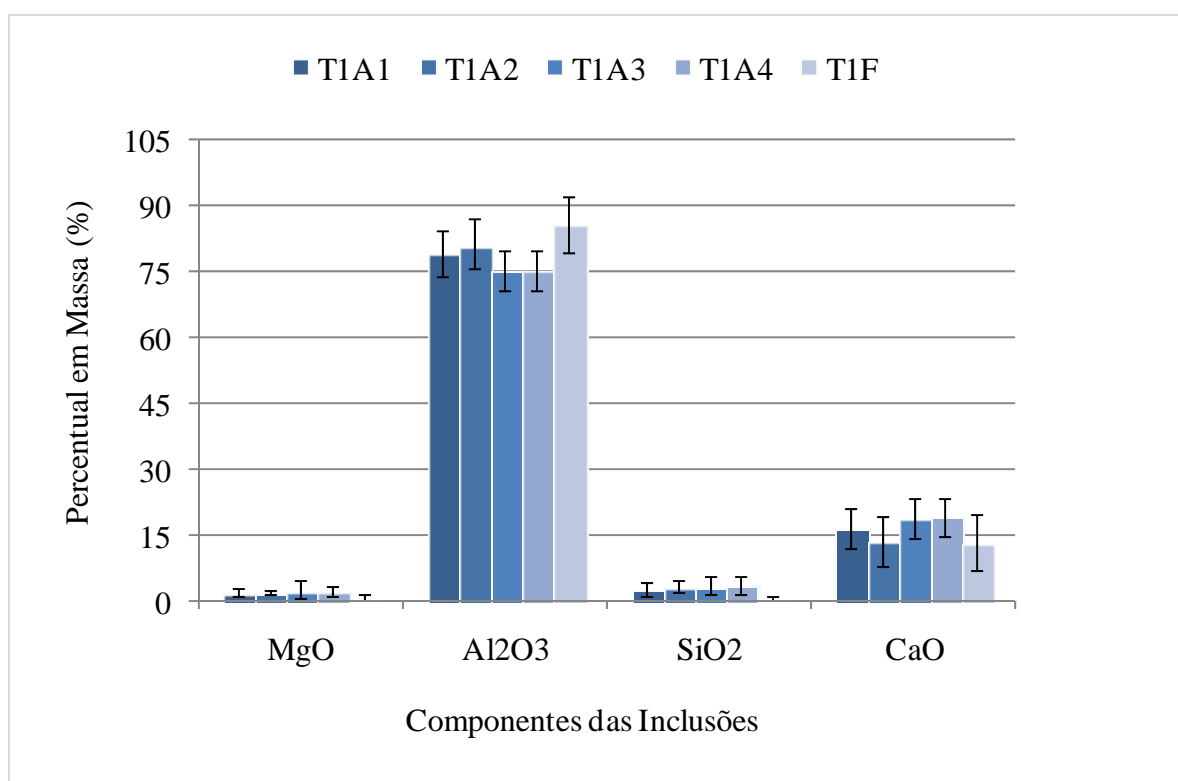


Figura 43 Média e desvio padrão da percentagem em massa dos componentes das inclusões analisadas no teste 1, após o tratamento com Al e CaSi.

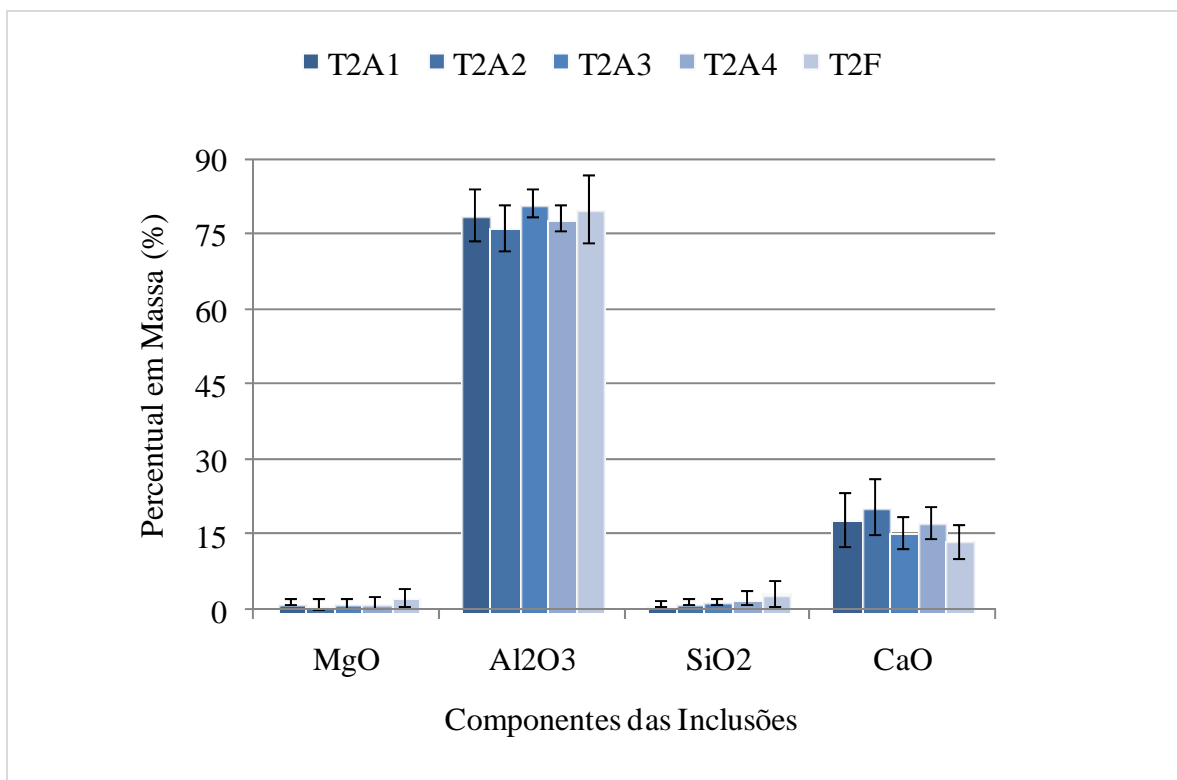


Figura 44 Média e desvio padrão da percentagem em massa dos componentes das inclusões analisadas no teste 2, após o tratamento com Al e CaSi.

Diagramas de Equilíbrio Termodinâmico

Neste item encontram-se os diagramas ternários CaO-Al₂O₃-MgO para os testes 1 e 2. Cada ponto representa a média aritmética das inclusões analisadas em determinada amostra. As figuras 44 e 45 representam o teste 1 e 2, respectivamente.

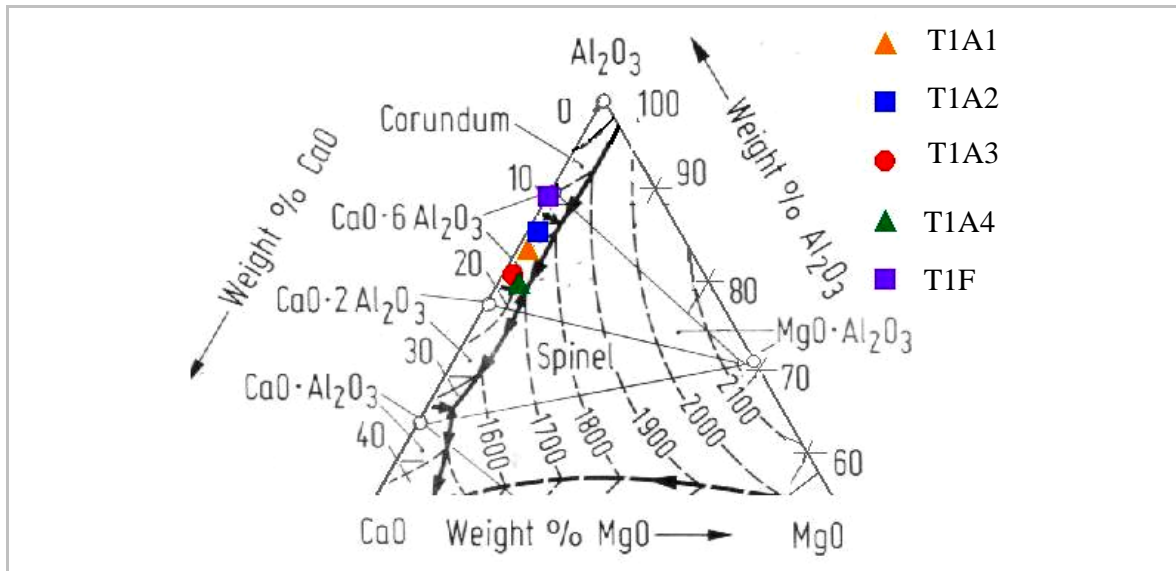


Figura 45 Diagrama ternário CaO-Al₂O₃-MgO onde cada ponto representa a média aritmética da composição química das inclusões das amostras do teste 1.

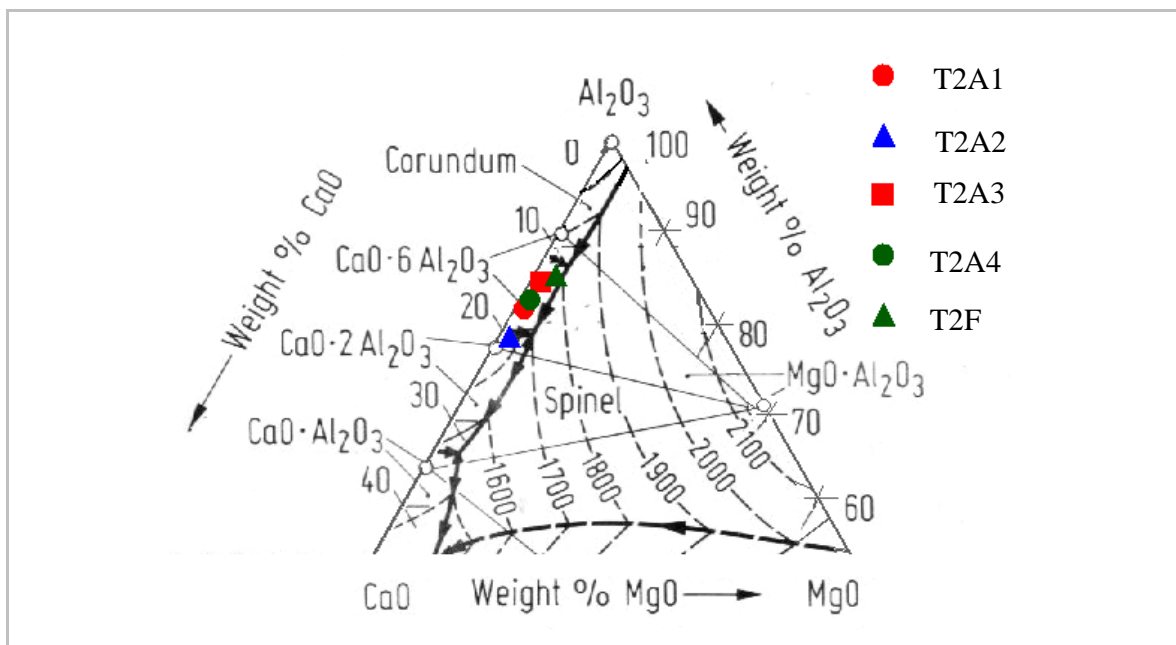


Figura 46 Diagrama ternário CaO-Al₂O₃-MgO onde cada ponto representa a média aritmética da composição química das inclusões das amostras do teste 2.

APÊNDICE G

Mapas de raios X

Neste Apêndice estão os resultados dos mapas de raios X das amostras T1A3 (figura 47), T1F (figura 48), T3A1 (figura 49) e T3F (figura 50).

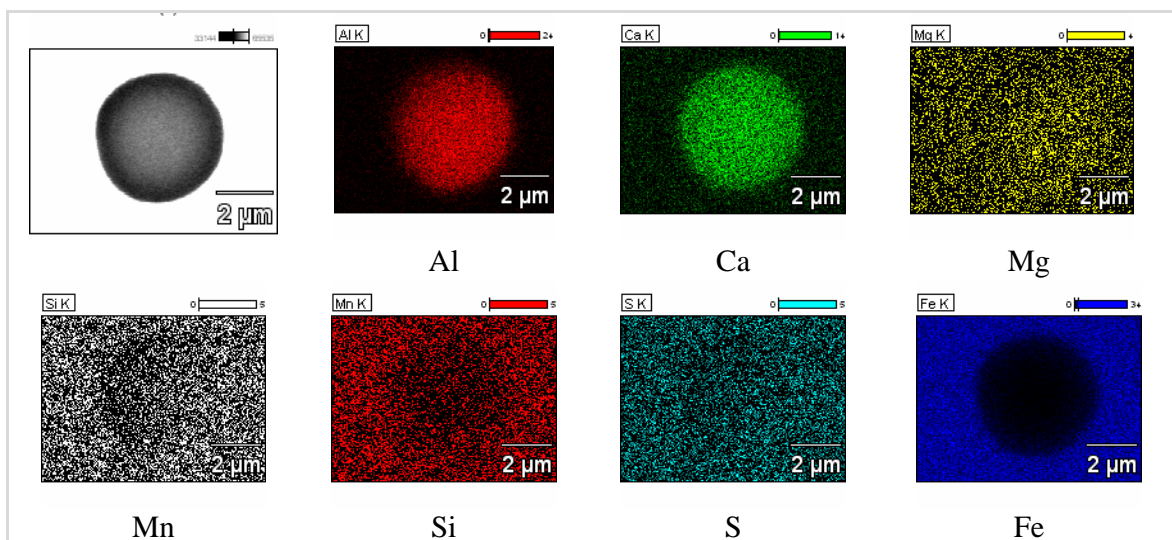


Figura 47 Mapa de raios X característico de uma inclusão da amostra T1A3.

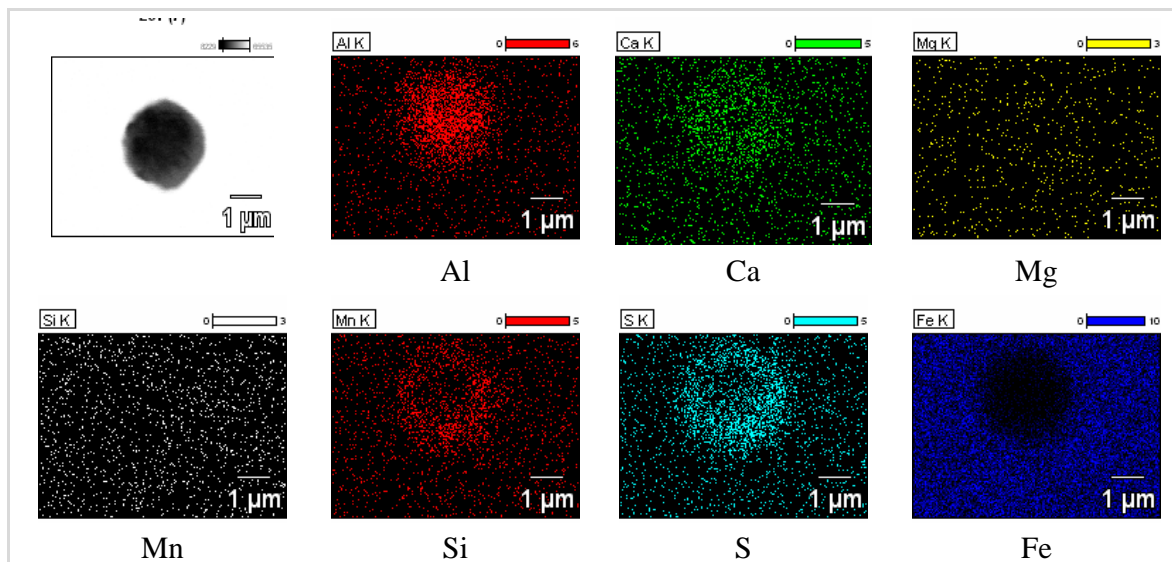


Figura 48 Mapa de raios X característico de uma inclusão da amostra T1F.

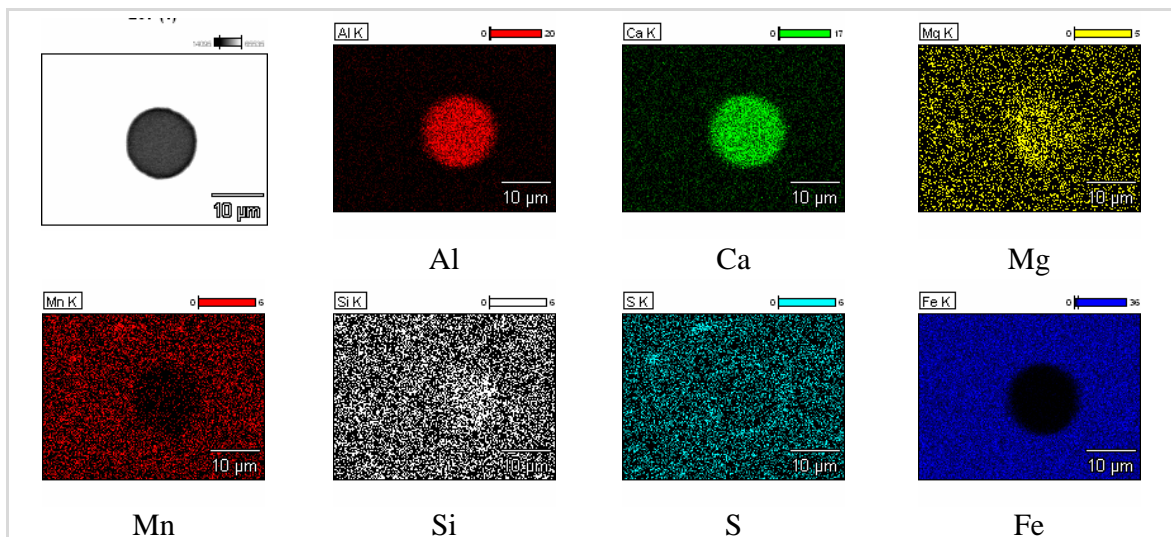


Figura 49 Mapa de raios X característico de uma inclusão da amostra T3A1.

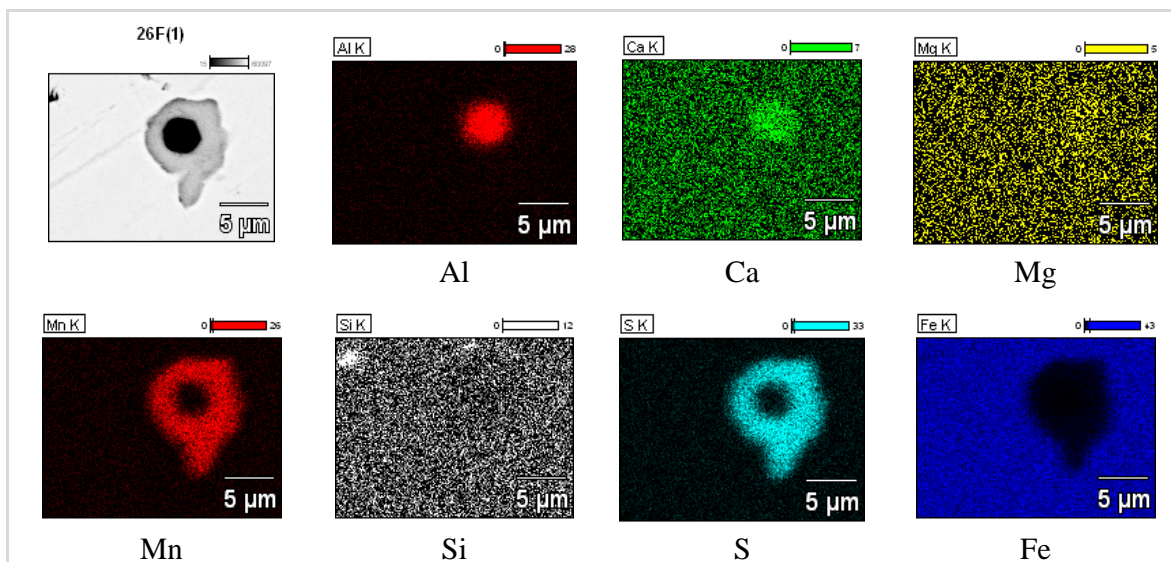


Figura 50 Mapa de raios X característico de uma inclusão da amostra T3F.

APÊNDICE H

Simulação Termodinâmica

Neste Apêndice estão os resultados da simulação termodinâmica para o teste 2 (figura 51) e teste 3 (figura 52).

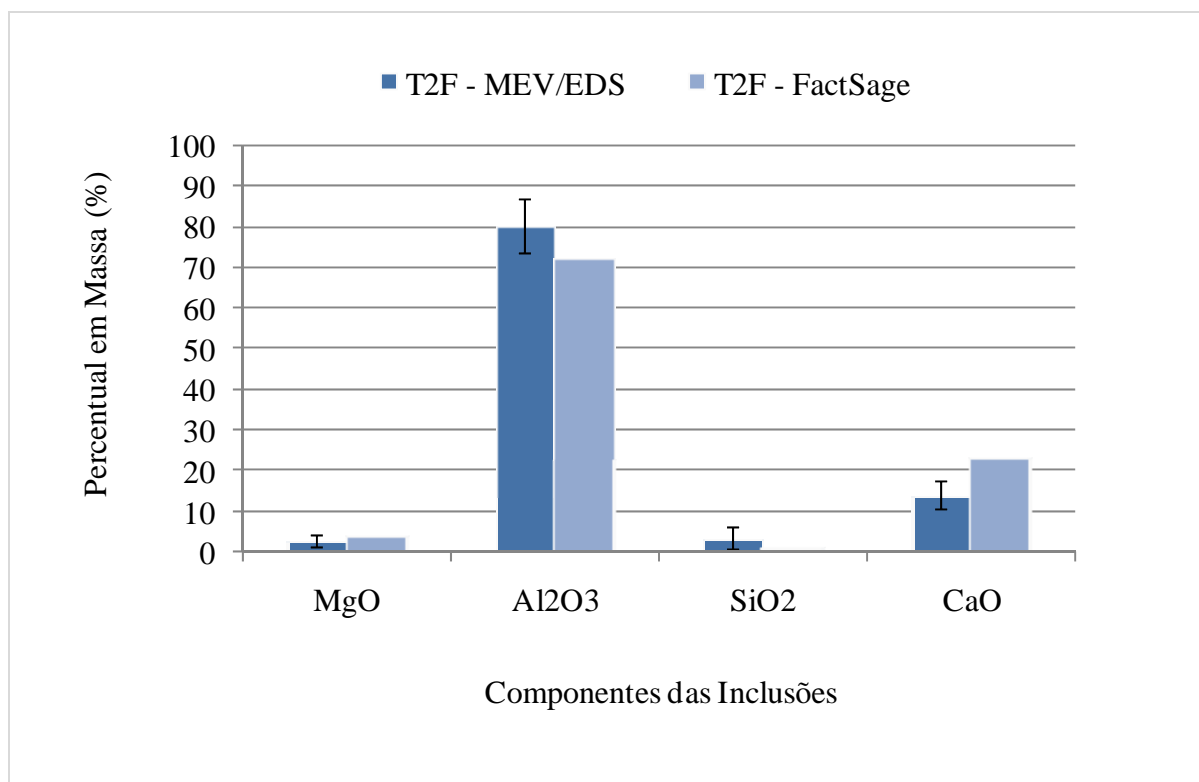


Figura 51 Comparação entre resultados da análise do teste 2 via MEV/EDS com os calculados via FactSage.

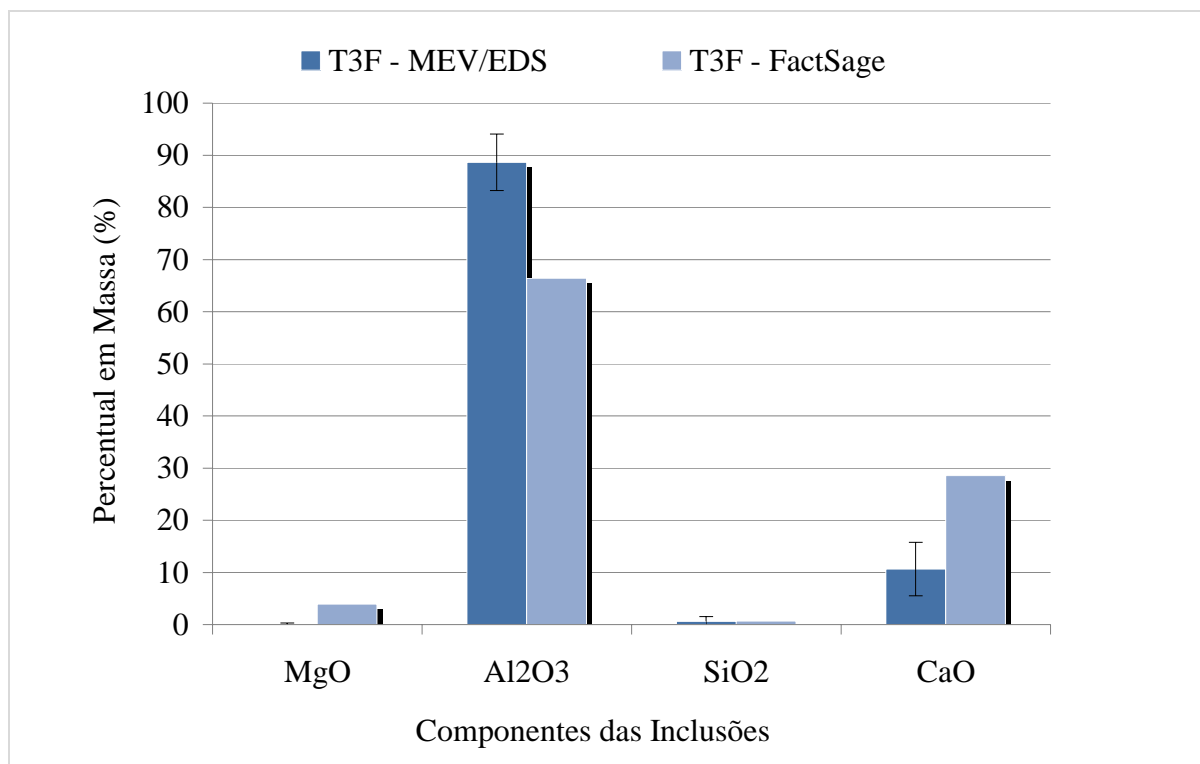


Figura 52

Comparação entre resultados da análise do teste 3 via MEV/EDS com os calculados via FactSage.