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

VERIFICAÇÃO DO EFEITO DE INJEÇÃO DE GÁS ATRAVÉS DE VÁLVULAS SUBMERSAS MULTIPOROS SOBRE A LINGOTABILIDADE E LIMPEZA DO AÇO

VALTER GARCIA DA SILVA JÚNIOR
Engenheiro Metalúrgico

Dissertação para obtenção de título de
Mestre em Engenharia, Modalidade Profissional, Especialidade Siderurgia

Porto Alegre
2009

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

VERIFICAÇÃO DO EFEITO DE INJEÇÃO DE GÁS ATRAVÉS DE VÁLVULAS SUBMERSAS MULTIPOROS SOBRE A LINGOTABILIDADE E LIMPEZA DO AÇO

VALTER GARCIA DA SILVA JÚNIOR
Engenheiro Metalúrgico

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, Modalidade Profissional, Especialidade Siderurgia.

Porto Alegre
2009

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção de título de Mestre em Engenharia, Modalidade Profissional, Especialidade Siderurgia 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 Pérez Bergmann - UFRGS

Prof. Dr. Nestor Cezar Heck - UFRGS

Dr. Fábio Domingos Pannoni - Gerdau Aços Longos Brasil

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGEM

Porto Alegre, 28 de outubro de 2009

Dedico esta Dissertação de Mestrado à minha família e a todos os colegas e professores que contribuíram para a realização e para o sucesso desta etapa de capacitação.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Gerdau pelos investimentos em capacitação nos seus profissionais;

Ao colega Eng. Paulo Carvalho Fernandes pelo conhecimento transmitido desde o início de minha vida profissional dentro da Gerdau;

Aos colegas Eng. Valmor Carnino, Eng. Marino Moscardini dos Passos Junior e Eng. Sandro da Silva Machado pela confiança depositada em mim durante três anos trabalhando diretamente nos processos da Aciaria.

Aos colegas Jader Daniel de Brito e Eder Lopes Chaves pela ajuda prática prestada durante as análises de laboratório.

Ao professor Dr. Antônio Cezar Faria Vilela pela excelente orientação durante o desenvolvimento deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS ..... **VIII**

LISTA DE TABELAS ..... **XIII**

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS ..... **XIV**

RESUMO ..... **XV**

ABSTRACT ..... **XVI**

1 INTRODUÇÃO **1**

2 OBJETIVOS **2**

3 REVISÃO DA LITERATURA **3**

3.1 Desoxidação 3

3.1.1 Desoxidação com Si/Mn 5
3.1.2 Desoxidação com alumínio 6

3.2 Inclusões Não-Metálicas 6

3.2.1 Características físicas das inclusões 11
3.2.2 Lingotabilidade 13
3.2.3 Modificação das inclusões óxidas pela adição de cálcio 16
3.2.4 Diagramas de equilíbrio termodinâmico 20
3.2.5 Remoção das inclusões 25

3.3 Aços Limpos 27

3.3.1 Influência das operações de panela sobre a limpeza dos aços 28
3.3.2 Influência do distribuidor sobre a limpeza dos aços 31
3.3.3 Inertização 33
3.3.4 Selagem nas conexões 37
3.3.5 Gás inerte nas válvulas submersas 38

3.4 Métodos para Avaliar a Limpeza dos Aços 43

3.4.1 Métodos diretos 43
3.4.2 Métodos indiretos 45
3.4.3 Técnica estatística de valores extremos 48

4 MATERIAIS E MÉTODOS **50**

4.1 Aciaria 50

4.2 Planejamento dos Testes 52

4.2.1 O aço 52
4.2.2 Sequencial de teste 52
4.2.3 Válvula submersa multiporos 53
4.2.4 Gás e vazões de gás utilizadas 54
4.2.5 Amostragem 55

4.3 Quantificação dos Resultados 57

4.4.1 Gráficos de lingotabilidade 57

4.4.2 Sucateamento causado por macroinclusões ... 58
4.4.3 Severidade em ultrassom pelo método de imersão ... 60
4.4.4 Análise de oxigênio total (O_{tot}) e nitrogênio (N_2) ... 61
4.4.5 Imagem e composição química das inclusões via MEV/EDS ... 62
4.4.6 Análise de valores extremos ... 63

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO ... 65

5.1 Lingotabilidade ... 65

5.2 Sucateamento Causado por Macroinclusões ... 66

5.3 Severidade em Ensaio de Ultrassom pelo Método de Imersão ... 67

5.3.1 Resultados de severidade por veio ... 67
5.3.2 Resultados de severidade por posição no sequencial ... 68

5.4 Oxigênio Total (O_{tot}) e Nitrogênio (N_2) ... 73

5.4.1 Resultados de O_{tot} e N_2 por veio ... 73
5.4.2 Resultados de O_{tot} e N_2 por posição no sequencial ... 76
5.4.3 Correlação entre os resultados de severidade e O_{tot} ... 81

5.5 Análise de Valores Extremos ... 82

5.5.1 Morfologia e composição química dos óxidos encontrados nos lotes ... 82
5.5.2 Resultados do diâmetro máximo estimado das inclusões por veio ... 86
5.5.3 Resultados do diâmetro máximo estimado das inclusões por posição no sequencial ... 89

5.6 Considerações Finais ... 91

6 CONCLUSÕES ... 92

7 SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTUROS ... 94

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS ... 95

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Equilíbrio de desoxidação em ligas de ferro a 1600°C [1]. 4

Figura 3.2: Inclusão de alumina: (a) dendritas e (b) partículas coalescidas [6]. 8

Figura 3.3: Inclusão líquidas [6]..... 8

Figura 3.4: Fontes de inclusões oxidas [7]. 9

Figura 3.5: Estabilidade das fases óxidas em função das atividades de alumínio e silício variando o conteúdo de manganês a 1550°C (m: mulita; l: silicato de manganês líquido) [1]. 10

Figura 3.6: Influência da rugosidade sobre as condições hidrodinâmicas através da válvula submersa [12]..... 15

Figura 3.7: Relação entre a molhabilidade (θ) e a reatividade ($\Delta G_R°$) do material refratário para válvulas submersas [12] (adaptada para melhor nitidez)..... 16

Figura 3.8: Diagrama binário Al_2O_3-CaO [17]. 17

Figura 3.9: Diagrama de equilíbrio para CaS e $C_{12}A_7$ ou CA em função das porcentagens de S e Al a 1500 e 1550°C [20]. 18

Figura 3.10: Efeito do oxigênio total (10, 20 e 40 ppm) e do enxofre (100 e 250 ppm) sobre a janela líquida à 1550°C [21]. 19

Figura 3.11: Diagrama ternário de equilíbrio termodinâmico para o sistema CaO-Al_2O_3-MgO [17]. 21

Figura 3.12: Trajetória da modificação das inclusões no sistema Al_2O_3-CaO-MgO [13]. ... 22

Figura 3.13: Comparação entre a composição das inclusões em corridas com boa lingotabilidade (pontos claros) e má lingotabilidade (pontos escuros) sobre o sistema Al2O3-CaO-MgO [13]. 23

Figura 3.14: Diagrama ternário do sistema MnO-SiO_2-Al_2O_3 [17]. 23

Figura 3.15: Diagrama pseudoternário do sistema CaO-SiO_2-Al_2O_3 com 5% de MgO [17]. 25

Figura 3.16: Relação entre o teor de oxigênio dissolvido de vazamento e o teor de oxigênio total no distribuidor [6]. 28

Figura 3.17: Relação entre o teor de FeO na escória a perda de alumínio dissolvido da panela para o molde (pontos escuros) e para o distribuidor (pontos claros) [6]. 29

Figura 3.18: Relação entre o teor de FeO+MnO na escória de panela e a variação dos (a) teores de oxigênio total do banho e do (b) teor de inclusões de alumina do distribuidor [6]. 30

Figura 3.19: Representação esquemática dos fenômenos que ocorrem dentro distribuidor [6]. 31

Figura 3.20: Oxigênio total medido no molde dependendo do tempo relativo de lingotamento [29]. 34

Figura 3.21: *Pick up* de nitrogênio medido no molde dependendo do tempo relativo de lingotamento [29]. 34

Figura 3.22: Oxigênio total medido no molde dependendo do tempo relativo de lingotamento de corridas inertizadas [29]. 35

Figura 3.23: *Pick up* de nitrogênio medido no molde dependendo do tempo relativo de lingotamento de corridas inertizadas [29]. 35

Figura 3.24: Dispersão do indice de oxigênio total medido ao longo de primeiras corridas de seqüência: (a) Sem inertização; (b) Com inertização [30]. 36

Figura 3.25: Evolução do sucatamento por macroinclusões em primeiras corridas de seqüência [30]. 37

Figura 3.26: (a) Geometria simulada; (b) Malha computacional [31]. 39

Figura 3.27: Comparação das regiões mais propícias à deposição de alumina para diferentes aberturas de tampão. As figuras (a), (b) e (c) representam as regiões preferenciais na ponta do tampão e as figuras (d), (e) e (f) representam as regiões preferenciais no colo da válvula. A cor preta representa as maiores taxas de deposição de alumina [31]. 40

Figura 3.28: Perfil de variação da pressão ao longo da válvula submersa para as diferentes aberturas de tampão simuladas [31]. 40

Figura 3.29: Comparação da taxa de deposição normalizada em função da abertura do tampão [31]. 41

Figura 3.30: Vista transversal de um corte no centro do tampão e a respectiva porcentagem de gás arrastado para o veio. A cor preta representa a fração volumétrica de gás [31]. 42

Figura 3.31: Comparação das regiões mais propícias à deposição de alumina nas diferentes vazões de gás para uma abertura de tampão de 1,0. As figuras (a), (b) e (c) representam as regiões preferenciais na ponta do tampão e as figuras (d), (e) e (f) representam as regiões preferenciais no colo da válvula. A cor preta representa as maiores taxas de deposição de alumina [31]. 42

Figura 3.32: Comparação da taxa de deposição normalizada em função da injeção de gás [31]. 43

Figura 3.33: Correlação entre o incremento de nitrogênio e o teor de oxigênio total no distribuidor [6]. 46

Figura 3.34: Efeito do cálcio sobre o fluxo de aço através da válvula submersa em aços desoxidados com alumínio [11]..... 47

Figura 3.35: Tamanho máximo previsto das inclusões versus área da amostra para as amostras P1, P2 e P3 [33]..... 49

Figura 4.1: Fluxo de produção dentro da aciaria. 50

Figura 4.2: Detalhamento da região de interesse do lingotamento contínuo: (a) macro-visão mostrando panela, distribuidor e moldes; (b) ampliação da região dos veios, onde o aço escoa do distribuidor para os moldes..... 51

Figura 4.3: Colo da válvula submersa: (a) foto real em vista superior; (b) imagem de simulação computacional, mostrando as regiões de concentração de gás em vermelho (relatório de simulação computacional de injeção de gás)..... 53

Figura 4.4: Acoplamento do tampão no colo da válvula submersa no interior do distribuidor (relatório de simulação computacional de injeção de gás). 54

Figura 4.5: Seqüência de processamento após o lingotamento dos tarugos até a retirada das amostras. 56

Figura 4.6: Amostra de 500 mm de comprimento e bitola de 60,33 mm. 57

Figura 4.7: Monitoramento da lingotabilidade dos três veios de corridas distintas: a) corrida com excelente lingotabilidade; b) corrida com má lingotabilidade... 58

Figura 4.8: Exemplo de indicações de inclusões em uma barra submetida ao ensaio de ultrassom pelo método de imersão. 61

Figura 4.9: Amostra de 500 mm para ensaio de ultrassom: a) região de retirada de amostra para análise de valores extremos; b) pino para análise de oxigênio total e nitrogênio..... 63

Figura 5.1: Gráfico de lingotabilidade das duas primeiras corridas do sequencial onde foram conduzidos os testes: vermelho representa o veio 1; verde representa o veio 2; azul representa o veio 3. 65

Figura 5.2: Sucateamento por macroinclusões nas linhas de inspeção por ultrassom..... 66

Figura 5.3: Resultados de severidade dos veios plotados em forma sequencial..... 67

Figura 5.4: Resultados de severidade obtidos nas barras laminadas dos lotes provenientes do primeiro tarugo de cada veio da primeira corrida. 69

Figura 5.5: Resultados de severidade obtidos nas barras laminadas dos lotes provenientes dos tarugos do meio de cada veio da primeira corrida. 70

Figura 5.6: Resultados de severidade obtidos nas barras laminadas dos lotes provenientes dos tarugos do meio de cada veio da segunda corrida. 72

Figura 5.7: Resultados de oxigênio total (O_{tot}) dos veios plotados em forma sequencial. 74

Figura 5.8: Resultados de nitrogênio (N_2) dos veios plotados em forma sequencial. 75

Figura 5.9: Resultados obtidos das amostras dos lotes provenientes das barras laminadas a partir do primeiro tarugo de cada veio da primeira corrida: (a) O_{tot}; (b) N_2. 76

Figura 5.10: Resultados obtidos das amostras dos lotes provenientes das barras laminadas a partir do tarugo do meio de cada veio da primeira corrida: (a) O_{tot}; (b) N_2. 78

Figura 5.11: Resultados obtidos das amostras dos lotes provenientes das barras laminadas a partir do tarugo do meio de cada veio da segunda corrida: a) O_{tot}; b) N_2. .. 80

Figura 5.12: Correlação existente entre os resultados de severidade e de O_{tot}. 81

Figura 5.13: Imagens de óxidos obtidos via MEV de cada um dos lotes analisados. 83

Figura 5.14: Diagrama ternário do sistema Al_2O_3–CaO–MgO com as composições químicas das amostras dos lotes estudados. 85

Figura 5.15: Diâmetro máximo estimado de inclusão em função da área analisada, plotado para cada um dos veios..... 86

Figura 5.16: Correlação existente entre a média dos coeficientes angulares dos lotes de cada um dos veios e a média dos resultados de: (a) severidade dos lotes de cada um dos veios; (b) O_{tot} dos lotes de cada um dos veios..... 87

Figura 5.17: Diâmetro máximo estimado de inclusão em função da área analisada, plotado para cada posição no sequencial..... 89

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Principais reações envolvidas na desoxidação do aço [2]. 3

Tabela 3.2: Inclusões sólidas em contato com o aço líquido e seus ângulos de contato [1]. 12

Tabela 3.3: Inclusões líquidas em contato com o aço líquido [1]..... 13

Tabela 4.1: Composição química do aço DIN 41CRS4 (DIN Handbook 404). 52

Tabela 4.2: Vazões de gás utilizadas..... 55

Tabela 4.3: Estrutura de amostragem utilizada (i = início de corrida; m = meio de corrida). 56

Tabela 4.4: Identificação dos lotes laminados e inspecionados. 59

Tabela 5.1: Composição Química dos óxidos obtidos via EDS..... 84

Tabela 5.2: Teste de hipóteses para comparação entre posições no sequencial..... 90

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

aM atividade Raoultiana do metal puro

aMO atividade Raoultiana do óxido puro

Aa/At gap entre tampão e válvula submersa. Representa a abertura do tampão.

C_xA_y cálcio aluminatos, onde:

- C – CaO
- A – Al_2O_3

$\Delta G°$ variação da energia livre padrão de Gibbs ($kJ.mol^{-1}$)

EDS Energy Dispersive Spectrum

g aceleração da gravidade (9,81 $m.s^{-2}$)

η coeficiente de viscosidade do aço (0,0025 $kg.s^{-1}.m^{-1}$)

LC Lingotamento Contínuo

M metal

<u>M</u> indica que o metal está em solução no aço líquido

MEV Microscopia Eletrônica de Varredura

MO óxido

μm micrometro (10^{-6} m)

O_{tot} oxigênio total

O_A oxigênio ativo

ppm partes por milhão (10^{-4} %)

r raio da inclusão (m)

ρ_a massa específica do aço líquido ($kg.m^{-3}$)

ρ_i massa específica da inclusão ($kg.m^{-3}$);

V_f velocidade de flotação das inclusões ($m.s^{-1}$)

A1i lote referente ao primeiro tarugo da primeira corrida no veio 1

A1m lote referente ao tarugo do meio da primeira corrida no veio 1

B1m lote referente ao tarugo do meio da segunda corrida no veio 1

A2i lote referente ao primeiro tarugo da primeira corrida no veio 2

A2m lote referente ao tarugo do meio da primeira corrida no veio 2

B2m lote referente ao tarugo do meio da segunda corrida no veio 2

A3i lote referente ao primeiro tarugo da primeira corrida no veio 3

A3m lote referente ao tarugo do meio da primeira corrida no veio 3

B3m lote referente ao tarugo do meio da segunda corrida no veio 3

$L_{máx}$ diâmetro máximo estimado de inclusão

$L_{máx}$* diâmetro máximo estimado de inclusão na área analisada de 150.000 mm^2

RESUMO

A limpeza dos aços está diretamente associada ao conteúdo de óxidos dos mesmos, sendo que os diferentes tipos de inclusões não-metálicas presentes podem prejudicar desde os processos de fabricação e conformação até as características necessárias para a aplicação do produto final. As inclusões se formam e se modificam ao longo dos processos de fabricação, e estão relacionadas principalmente às práticas de refino secundário e de lingotamento. Essas inclusões estão sempre presentes nos aços, de modo que é impossível se produzir um aço completamente livre das mesmas. Atualmente, existe uma série de pesquisas buscando o desenvolvimento de práticas e de processos para incrementar a limpeza dos aços. Entre essas está o desenvolvimento de novos materiais refratários adequados às diversas etapas de uma Aciaria. Com especial importância na limpeza dos aços estão as práticas e tecnologias aplicadas no lingotamento contínuo. Neste trabalho foi avaliada a influência do uso de nitrogênio injetado através de poros no colo das válvulas submersas sobre a lingotabilidade e limpeza dos produtos laminados a partir de tarugos. Para este estudo foram testadas diferentes vazões de gás e depois mensurado seu efeito. As técnicas utilizadas para a avaliação foram: verificação da abertura dos tampões; índice de sucateamento nas linhas de inspeção; severidade em ultrassom pelo método de imersão; análise dos teores de oxigênio total e nitrogênio e análise pelo método de distribuição de valores extremos da maior inclusão estimada. Os resultados práticos foram então comparados entre os lotes escolhidos para o teste. Verificou-se através dos dados coletados boa compatibilidade entre as diferentes variáveis e coerência dos resultados com os relatos da literatura. O uso de gás nitrogênio se mostrou ser potencialmente benéfico para a melhoria da limpeza e lingotabilidade do aço, apesar de mais testes serem necessários para a validação das hipóteses levantadas.

Palavras-chave: Lingotabilidade; aços limpos; inclusões não-metálicas; valores extremos.

ABSTRACT

The steel cleanliness is directly associated to its inclusion content. The different kind of non-metallic inclusion can harm from the manufacturing and forming processes up to the demanding characteristics for the final products. The inclusions are formed and modified along the steel manufacturing process, and they are related mainly to the secondary refining and casting of steel. These inclusions are always present in the steel, so it is hardly possible to produce steels completely free of them. Nowadays, there are several fields of research concerning with the development of practices and processes to improve steel cleanliness. The development of new lining materials which are suitable for each melting shop step is one of these fields. With special importance over the steel cleanliness issue, the practices and technologies applied to the continuous casting process can be cited. In this work, the influence of nitrogen injection though the pores of the submerged entry nozzle over the castability and cleanliness of rolled products was evaluated. For this study, different gas flows were tested and then measured its effects. The techniques used for the evaluation were: stopper rod opening; rejection index during the inspection lines; severity in immersion ultra-sonic inspection; total oxygen and nitrogen content analysis and largest inclusion diameter estimated by extreme values distribution. The practical results for each lot of steel were then compared. It was verified from, the collected data, good compatibility between these different variables and coherency of the results with the experiences reported in the literature. The use of nitrogen gas showed itself to be potentially good for the improvement of cleanliness and castability of steel, though more trials are necessary for the validation of the considered hypothesis.

Keywords: Castability; clean steel; non-metallic inclusions; extreme values.

1 INTRODUÇÃO

A demanda por aços limpos vem crescendo todos os anos, tornando o conceito de qualidade cada vez mais exigente. A limpeza dos aços está diretamente associada ao conteúdo inclusionário dos mesmos, sendo que os diferentes tipos de inclusões não-metálicas presentes podem prejudicar desde os processos de fabricação e conformação até as características necessárias para a aplicação do produto final. Assim, a produção de aços com baixos teores de inclusões permite a produção de estruturas e componentes mais seguros como conseqüência das melhores propriedades mecânicas resultante nos materiais.

As inclusões não-metálicas estão sempre presentes nos aços, de modo que é impossível se produzir um aço completamente livre das mesmas. Essas inclusões se formam e se modificam ao longo dos processos de fabricação, e estão relacionadas principalmente às práticas de refino secundário e de lingotamento. Durante o refino secundário, os produtos da desoxidação geram grandes quantidades de inclusões, as quais são posteriormente modificadas com a finalidade de se obter inclusões com morfologias e/ou temperaturas de fusão favoráveis aos processos subseqüentes. Ainda no refino, a remoção das inclusões é uma etapa que deve ser cuidadosamente conduzida, pois de nada adiantaria a desoxidação se não fosse possível retirar o oxigênio remanescente sob a forma de inclusões. No lingotamento, existe uma série de fenômenos químicos e físicos que podem ser decisivos na qualidade do produto final. A intensidade desses fenômenos é influenciada desde a abertura da válvula gaveta da panela até as condições de fluxo de aço dentro do distribuidor e do distribuidor para o molde. No campo dos refratários surge a possibilidade de aplicação de válvulas submersas porosas já utilizadas no lingotamento contínuo de placas. Uma avaliação criteriosa deve ser realizada a fim de verificar seus benefícios e a viabilidade econômica de sua utilização. Este trabalho relata os estudos para a verificação dos benefícios deste insumo sobre a limpeza e lingotabilidade do aço.

Os aços limpos são uma realidade da qual não se pode fugir. O desenvolvimento de tecnologias e de práticas operacionais visando melhores produtos com menores custos de produção é um desafio diretamente relacionado com a competitividade das empresas, de modo que cada vez mais são desenvolvidos estudos para a otimização dos processos. Assim, busca-se constantemente agregar maior valor aos produtos e satisfazer as necessidades e expectativas dos clientes.

2 OBJETIVOS

Na fabricação dos aços uma das causas mais comuns de interrupções e perda de rendimento metálico é a ocorrência de problemas de lingotabilidade durante o lingotamento contínuo. Buscando a melhoria continua de produtividade dentro de uma usina voltada para a produção de aços especiais, procura-se constantemente por inovações que possam elevar os resultados a patamares cada vez mais desafiadores. Dentro deste contexto, surge a possibilidade de quebrar um paradigma e testar uma tecnologia já amplamente aplicada no lingotamento contínuo de placas, mas que não é muito difundida entre usinas de aços longos. Trata-se das válvulas submersas multiporos para melhoria de lingotabilidade.

O objetivo deste estudo é testar estas válvulas submersas multiporos com injeção de gás nitrogênio visando obter seu benefício em lingotabilidade e limpeza dos aços. Para mensurar este benefício, o distribuidor de um sequencial foi montado com estas válvulas e foram utilizadas diferentes vazões de gás em cada veio a fim de possibilitar as comparações nas diferentes condições de lingotamento. Pretende-se comparar as seguintes variáveis de resposta em cada condição testada:

- Gráficos de lingotabilidade de cada veio;
- Sucateamento por macroinclusões;
- Severidade em ensaio de ultrassom pelo método de imersão;
- Valores de oxigênio total e nitrogênio;
- Análise da morfologia e composição química dos óxidos;
- Determinação dos diâmetros máximos estimados das inclusões através do método de distribuição de valores extremos;
- Verificação da compatibilidade entre estas variáveis.

Espera-se, a partir deste estudo, verificar se há benefício no uso destas válvulas e reunir informações que possam direcionar testes futuros para a consolidação dos resultados obtidos.

3 REVISÃO DA LITERATURA

Na revisão da literatura serão abordados desde os processos de refino secundário, no qual se geram e se modificam a maior parte das inclusões presentes nos aços, até a descrição dos principais métodos para se avaliar a limpeza dos mesmos.

3.1 Desoxidação

A principal função da desoxidação é prevenir a formação de bolhas de monóxido de carbono durante a solidificação do aço e o conseqüente efeito deletério das mesmas [1]. O procedimento para a remoção do oxigênio dissolvido no banho é a adição de elementos desoxidantes ao mesmo, tais como o Al, FeSi, e FeSiMn. Os óxidos formados a partir da desoxidação com os elementos acima precisam então ser removidos do banho para a escória.

O potencial de oxidação de alguns metais em relação a outros metais, bem como o potencial de redução de um óxido em relação a outros óxidos, podem ser avaliadas através dos dados de Energia Livre. Xiaobing et al. [2] apresentaram em seu trabalho as principais reações envolvidas na desoxidação, as quais são mostradas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Principais reações envolvidas na desoxidação do aço [2].

Reação Química	$\Delta G°(kJ.mol^{-1})$
$2\underline{Al} + 3\underline{O} \leftrightarrow Al_2O_3$	$\Delta G° = -1225 + 0,393T$
$\underline{Si} + 2\underline{O} \leftrightarrow SiO_2$	$\Delta G° = -576,44 + 0,218T$
$\underline{Mn} + \underline{O} \leftrightarrow MnO$	$\Delta G° = -288,12 + 0,1283T$

Na Tabela 3.1 os elementos sublinhados estão dissolvidos no banho. Essas reações oferecem subsídios para se estudar os fenômenos de desoxidação bem como os equilíbrios aço/escória e aço/inclusões. Observa-se nesta tabela que o módulo dos valores de variação de energia livre de Gibbs ($\Delta G°$) cresce da reação de desoxidação com alumínio para a reação com manganês, ou seja, a reação com alumínio atinge valores mais negativos que as reações com silício e manganês, respectivamente. Assim, verifica-se que o alumínio possui um potencial desoxidante mais forte que os demais elementos da tabela, pois quanto mais negativa for esta variação de energia mais espontânea será a reação. A Figura 3.1 mostra os resultados das práticas de desoxidação com diferentes desoxidantes.

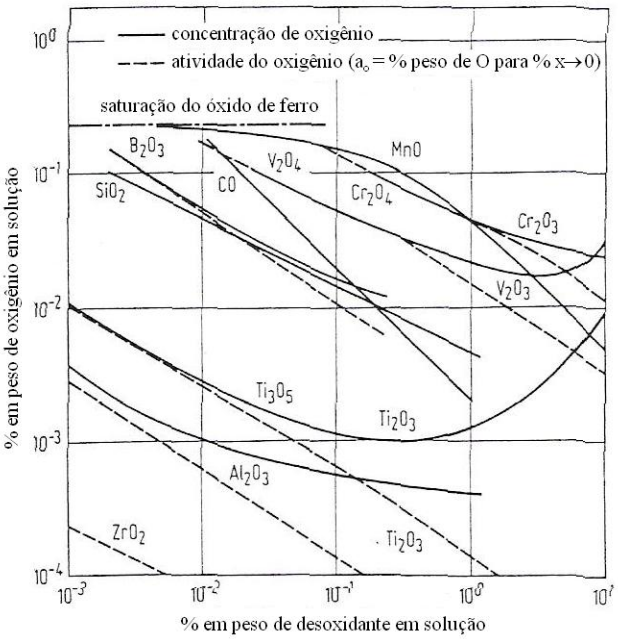


Figura 3.1: Equilíbrio de desoxidação em ligas de ferro a 1600°C [1].

A Figura 3.1 apresenta a quantidade em percentagem de massa de oxigênio em solução no banho – eixo y, em função da quantidade de desoxidante em percentagem de massa, também em solução – eixo x, a 1600ºC. Pode-se observar nessa figura o forte poder desoxidante do alumínio, onde não são necessárias grandes quantidades deste elemento para garantir baixas quantidades de oxigênio em equilíbrio. A vantagem do alumínio perante outros metais na desoxidação foi explicada através do seu potencial de oxidação, conforme a Tabela 3.1.

Para as reações de oxidação envolvendo metais puros (M) e óxidos (MO) em seus estados padrões, isto é, aM = 1 e aMO = 1, têm-se:

$2M + O_2 \rightarrow 2MO$ Equação 3.1

No entanto, calcular a atividade de cada óxido em um sistema de diversos componentes, como é o caso do refino do aço, pode ser bastante complexo. Nesse caso, a atividade de cada componente óxido será menor que a unidade [3] e o cálculo dessas atividades deve ser feito considerando-se os coeficientes de interação de cada elemento [2].

Existem dois tipos de desoxidação: a simples, utilizando-se apenas um tipo de desoxidante, tendo-se como produto um óxido puro, e a complexa, quando se utilizam mais de um tipo de desoxidante. Esta última é importante para se obter características desejáveis, tais como inclusões de baixo ponto de fusão ou modificação de inclusões.

Os principais elementos utilizados na desoxidação dos aços são [4]:

- Mn, como ferroliga de baixo ou alto carbono;
- Si, como ferro liga de baixo ou alto carbono; ou como liga silício manganês;
- Al de elevada pureza.

A escolha dos desoxidantes depende do tipo de aço e suas aplicações e do grau de limpeza desejado. De acordo com o tipo de desoxidante, os aços podem ser classificados em [4]:

- não-acalmados, desoxidados com Fe/Mn até aproximadamente 100-200 ppm de oxigênio dissolvido;
- semi-acalmados, desoxidados com:
    - Si/Mn até 50-70 ppm de oxigênio dissolvido;
    - Si/Mn/Al até 25-40 ppm de oxigênio dissolvido;
    - Si/Mn/Ca até 15-20 ppm de oxigênio dissolvido.
- acalmados, desoxidados com alumínio até 2-4 ppm de oxigênio dissolvido.

3.1.1 Desoxidação com Si/Mn

A desoxidação parcial com Si/Mn, seguida de desoxidação com alumínio, possibilita diminuir a quantidade de inclusões de alumina no aço. Ambos Si e Mn são adicionados na forma de ferroligas.

Dependendo das concentrações de Si e Mn adicionados na desoxidação, o produto de desoxidação poderá ser silicato de manganês líquido ou sílica sólida. Sabe-se bem que a adição desses dois elementos juntos proporciona uma redução do teor de oxigênio dissolvido no banho maior que se fosse realizada uma desoxidação com ambos os elementos separados [4]. Isso pode ser explicado pelo fato de que na desoxidação complexa o coeficiente de atividade dos óxidos é menor que a unidade [3].

A desoxidação com Si/Mn pode ser expressa pelas reações abaixo.

$\underline{Si} + 2\underline{O} \rightarrow SiO_2$ Equação 3.2

$\underline{Mn} + \underline{O} = MnO$ Equação 3.3

Na prática, sempre existe um teor residual de alumínio nas ligas FeSi, de modo que o diagrama binário $MnO\text{-}SiO_2$ dá lugar à um diagrama ternário $MnO\text{-}SiO_2\text{-}Al_2O_3$. Assim, os produtos de desoxidação serão formados de manganês-alumino-silicatos.

3.1.2 Desoxidação com alumínio

O alumínio é considerado um desoxidante forte, de modo que os aços com ele desoxidados atingem teores bastante baixos de oxigênio dissolvido. As inclusões formadas após a desoxidação com alumínio são tipicamente alumina pura ou com pequenas quantidades de magnésio, normalmente menores que 4% [5]. No entanto, o produto de desoxidação gerado – alumina, conforme Equação 3.4 – possui elevado ponto de fusão nas temperaturas de fabricação do aço, o que pode se tornar extremamente prejudicial ao processo quando esta não for removida eficientemente. Para isso, usa-se então o tratamento do aço com cálcio, a fim de se modificar a morfologia das inclusões.

$2\underline{Al} + 3\underline{O} = Al_2O_3$ Equação 3.4

Outra vantagem da desoxidação com o Al é o teor residual desse elemento que fica dissolvido no aço. O Al, junto com o nitrogênio em solução no aço, forma o nitreto de alumínio, o qual atua no controle do tamanho de grão austenítico. O nitreto de alumínio é considerado um dos mais eficientes inibidores de crescimento de grão.

3.2 Inclusões Não-Metálicas

As inclusões não-metálicas estão sempre presentes nos aços. Podem ser originárias dos processos de refino e solidificação ou ainda oriundas de fontes externas.

Existem dois tipos de inclusões não-metálicas: Endógenas, originárias de produtos de desoxidação e reoxidação do banho ou quando o aço é solidificado; e Exógenas, originárias de erosão de refratários, arraste de pó de molde ou da incorporação de escória no banho. As inclusões endógenas são inerentes ao processo e estão em equilíbrio químico com os constituintes do aço, de modo que não podem ser completamente eliminadas, apenas minimizadas. Já as exógenas podem ser eliminadas através de melhores controles dos processos [1].

As inclusões não metálicas podem ser classificadas pelo formato, composição química ou tamanho. Dekkers [5] relata em seu trabalho seis tipos de inclusões de alumina com relação ao formato:

(a) Inclusões esféricas:

- óxidos de alumínio pequenos e aproximadamente perfeitamente esféricos, com diâmetro médio de 0,5μm;
- inclusões maiores com diâmetro médio de 2,6 μm, podendo apresentar pequenas quantidades de manganês ou sílica.

(b) Inclusões facetadas:

- inclusões octaédricas com aproximadamente 2,4 μm de tamanho médio, normalmente contendo magnésio em uma quantidade média de 2,1%;
- inclusões poliédricas pequenas de alumina pura, menores que 5 μm;
- inclusões poliédricas grandes de alumina pura, maiores que 5 μm.

(c) Inclusões planas, principalmente hexagonais ou trigonais, mas, ocasionalmente, retangulares. Apresentam comprimento médio de 2,9 μm e espessura menor que 0,1 μm. Algumas vezes apresentam traços de magnésio (1,7% em média).

(d) Dendritas de alumina pura, variando de 5 a 20 μm de tamanho. São raramente observadas, pois tendem a quebrar durante a deformação.

(e) Aglomerados de uma rede de alumina. O diâmetro pode superar os 100 μm.

(f) Agregados de partículas facetadas. O maior diâmetro pode chegar a pouco mais de décimos de micrômetros.

Cada um desses tipos de inclusões pode ser formado dependendo das circunstâncias em que o aço líquido é desoxidado. Inclusões esféricas, por exemplo, podem ser resultantes de modificação de inclusões de alumina pura com cálcio. Ainda, para 1 ppm de oxigênio em uma amostra de 1 g de aço, pode haver uma única partícula de óxido de 100 μm ou 10^9 partículas de 0,1 μm de diâmetro[5].

As principais fontes de inclusões, segundo Zhang [6], são:

a) Produtos de desoxidação, como por exemplo, a alumina. A alumina é formada da reação do oxigênio dissolvido no banho com o alumínio adicionado como desoxidante.

A alumina é dendrítica quando formada em ambientes altamente oxidados, Figura 3.2(a), ou resultar da colisão de partículas menores, Figura 3.2(b);

b) Produtos de reoxidação, como a alumina, são formados quando o alumínio remanescente no banho é oxidado pelo FeO, MnO, SiO_2 ou outros óxidos da escória ou revestimentos refratários; ou por exposição ao ar atmosférico;

c) Arraste de escória formando inclusões líquidas, Figura 3.3;

d) Sujeira no distribuidor, quebra de refratários, etc. São geralmente grandes e irregulares, servindo de substrato para a nucleação heterogênea de outras inclusões;

e) Reações químicas de modificação de inclusões, como por exemplo, modificação da alumina com cálcio.

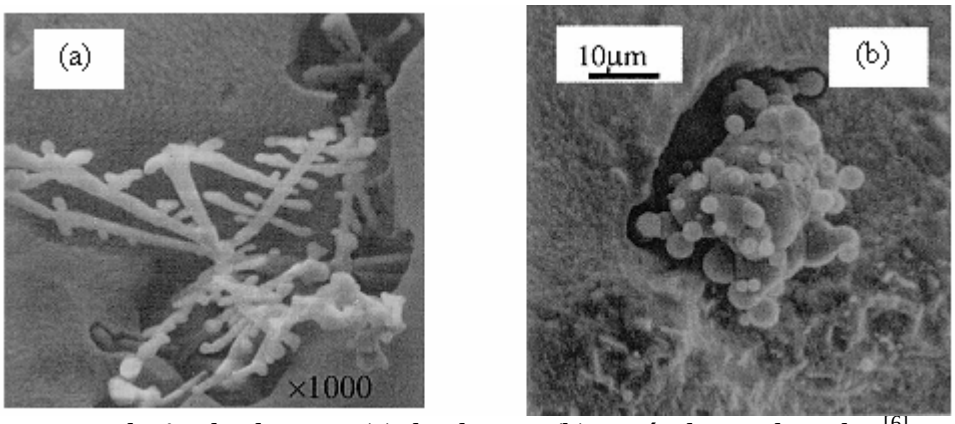


Figura 3.2: Inclusão de alumina: (a) dendritas e (b) partículas coalescidas [6].

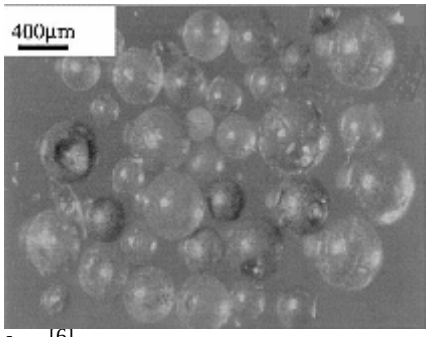


Figura 3.3: Inclusão líquidas [6].

Com relação às inclusões endógenas provenientes da desoxidação, quando o conteúdo de oxigênio é maior que o equilíbrio, ambas as inclusões líquidas e sólidas podem se formar e crescer em grandes tamanhos, especialmente se o teor de oxigênio for alto. Assim, pode haver crescimento dendrítico de inclusões sólidas no aço líquido (Figura

3.2(a)), o que pode comprometer seriamente as propriedades mecânicas e a lingotabilidade dos aços se essas inclusões não forem removidas antes do lingotamento [5].

Inclusões provenientes da reoxidação do aço também podem causar problemas de lingotabilidade (no item 3.2.2 será abordado o conceito de lingotabilidade). A reoxidação aumenta o teor de oxigênio dissolvido no aço, contribuindo para a formação de novos grupos de inclusões oxidas, bem como com a redução do rendimento dos elementos desoxidantes que devem ficar em solução no aço. Após a desoxidação, o diâmetro típico das inclusões se situa entre 1 e 5 μm. No entanto, de acordo com Millman [1], se ocorrer reoxidação logo antes do lingotamento, então a faixa de tamanho das inclusões variará entre 1 e 60μm. Ele cita como principais fontes de reoxidação o ar atmosférico, o nível de oxidação da escória e refratários instáveis quimicamente. Com relação à reoxidação por ação da escória, mesmo que essa esteja com baixos níveis de oxidação, o esvaziamento da panela para o distribuidor pode causar, a partir de certa quantidade de aço, um vórtice que propicia a incorporação de escória pelo aço. Cramb [7] mostra a distribuição de inclusões e suas respectivas fontes conforme Figura 3.4.

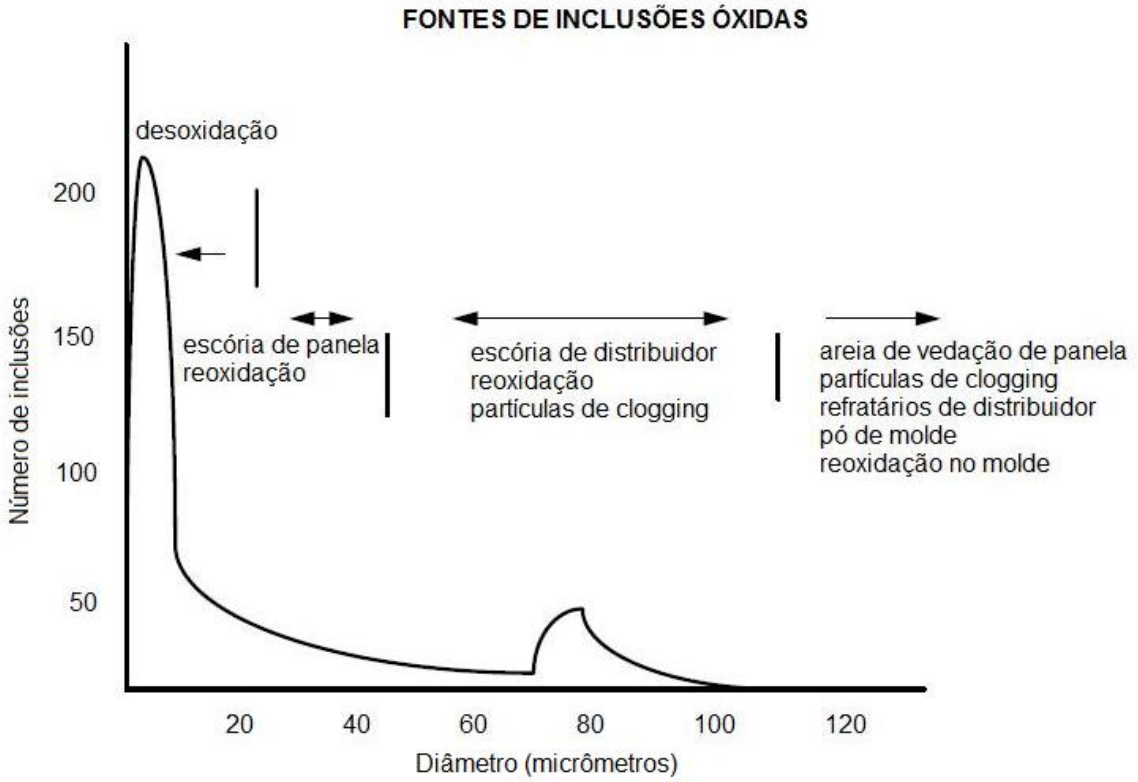


Figura 3.4: Fontes de inclusões oxidas [7].

Na Figura 3.4, Cramb [7] estende a faixa de inclusões formadas por reoxidação até tamanhos superiores a 100 μm, diferente do que foi reportado por Millmann [1]. Nessa figura o autor também apresenta a distribuição das inclusões provenientes de outras fontes.

As inclusões podem ser responsáveis por problemas ao longo do processo ou causar defeitos no produto final. Não somente a quantidade de inclusões, mas também o cuidado quanto ao tamanho é muito importante. Às vezes, uma única inclusão entre 20 e 150μm pode causar um defeito catastrófico no produto [1]. Assim, evitar inclusões maiores que certo tamanho crítico, torna-se extremamente importante para o processo. Dependendo da aplicação do produto, a presença de inclusões pode prejudicar propriedades mecânicas como a conformabilidade e a resistência à fadiga [6].

A quantidade, os tipos, os tamanhos e a distribuição das inclusões não-metálicas derivam principalmente dos processos de refino na panela, mas também das condições do fluxo de aço no distribuidor e molde. Por exemplo, devido a baixa concentração de oxigênio dissolvido no banho nos aços acalmados ao alumínio (< 5 ppm), o número de inclusões que podem precipitar durante a solidificação é pequeno, no entanto não é insignificante.

Em aços desoxidados com silício, manganês e alumínio, os produtos de desoxidação são determinados pela temperatura e composição química finais. A Figura 3.5 mostra as fases oxidas estáveis a 1550°C, plotadas em função das atividades do alumínio e do silício para as quantidades de manganês de 0, 0,25 e 1,0%, respectivamente.

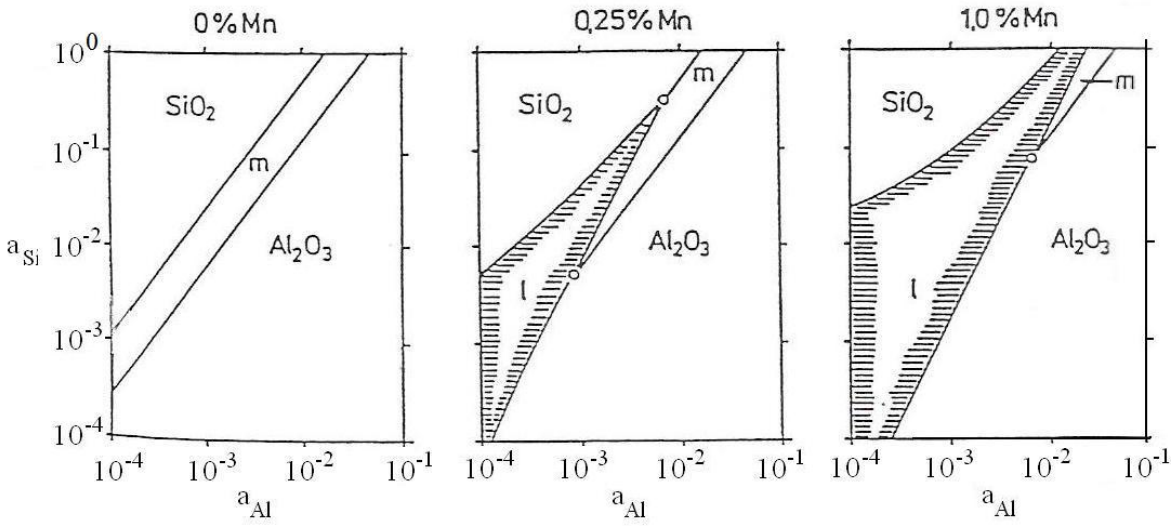


Figura 3.5: Estabilidade das fases óxidas em função das atividades de alumínio e silício variando o conteúdo de manganês a 1550°C (m: mulita; l: silicato de manganês líquido) [1].

Como se pode observar na Figura 3.5, quando não há a presença de Mn apenas três fases sólidas ou parcialmente sólidas são formadas: sílica, mulita[1] e alumina. Ao se aumentar o teor de Mn, há a formação de mais uma fase, sendo esta composta de silicato de manganês líquido, que aumenta com o teor de Mn no aço. Com isso, fica demonstrado que inclusões endógenas podem ser tanto sólidas como líquidas, dependendo do tipo e das quantidades de desoxidantes adicionados e, portanto, das condições de refino.

3.2.1 Características físicas das inclusões

As inclusões não-metálicas resultantes da desoxidação têm massas específicas menores que a do aço líquido. A diferença entre a massa específica do aço e a das inclusões favorece diretamente a cinética de remoção das inclusões, de acordo com a Lei de Stokes, conforme será visto mais adiante. Portanto, quanto menor for a massa específica das inclusões, mais favorável será a cinética de sua remoção.

Existem também outras características físicas que influenciam a remoção das inclusões, como por exemplo, a temperatura de fusão. Inclusões de alto ponto de fusão tendem a ser poligonais e prejudicar nas etapas posteriores de conformação do aço, no entanto, essas inclusões sólidas apresentam algumas vantagens na cinética de remoção.

A Tabela 3.2 mostra que quase todas as inclusões sólidas possuem grande ângulo de contato metal/inclusão, isto é, baixa molhabilidade, de modo que ao alcançarem a interface metal/escória há uma grande força motriz para serem incorporadas por esta e não voltarem para o banho. Quanto maior o ângulo de contato, maior a facilidade de remoção das inclusões [1].

[1] Mulita: fase refratária do sistema sílica (SiO_2) – alumina (Al_2O_3).

Tabela 3.2: Inclusões sólidas em contato com o aço líquido e seus ângulos de contato [1].

Inclusão	Temperatura do aço (°C)	Ângulo de Contato
Al_2O_3	1600	135
SiO_2	1600	115
CaO	1600	132
TiO_2	1600	84
Cr_2O_3	1600	88
ZrO_2	1550	122
MgO	1600	125
MnO	1550	113
SiC 91%	1500	60
Grafita	1460	120
TiN	1550	132
BN	1550	112
CaS	1550	87
$CaO-MgO-SiO_2$	1450	104-120
$CaO-SiO_2-Al_2O_3$	1450	96-114

A Tabela 3.2 mostra para cada tipo de inclusão sólida, na temperatura do aço, os ângulos de contato. Observa-se que embora as inclusões de alumina sólida sejam comprovadamente deletérias, as mesmas possuem grande ângulo de contato, sendo facilmente removidas do aço. O ângulo de contato destas inclusões é consideravelmente maior que o ângulo das inclusões de sulfetos de cálcio e muito semelhante ao das inclusões de cal e sílica, lembrando que estas duas são as principais constituintes da formação das escórias. Essas inclusões também são estáveis na interface metal/refratário, de modo que pode haver a completa remoção das mesmas se elas sinterizarem na superfície do refratário.

Comparando inclusões líquidas às inclusões sólidas de mesmo tamanho e densidade, as líquidas são mais difíceis de remover. A Tabela 3.3 mostra que essas inclusões líquidas possuem pequeno ângulo de contato metal/inclusão.

Tabela 3.3: Inclusões líquidas em contato com o aço líquido [1].

Inclusão		Temperatura do aço (°C)	Ângulo de Contato
$CaO-Al_2O_3$	36\64	1600	65
$CaO-Al_2O_3$	50\50	1600	58
$CaO-Al_2O_3$	58\42	1600	54
$CaO-Al_2O_3-SiO_2$	44\45\11	1600	43
$CaO-Al_2O_3-SiO_2$	40\40\20	1600	40
$CaO-Al_2O_3-SiO_2$	33\33\33	1600	36
$CaO-Al_2O_3-SiO_2$	26\26\49	1600	13
$CaO-SiO_2$	58\42	1600	29
$CaO-SiO_2$	50\50	1600	31
$CaO-CaF_2$	5\95	1600	47
$CaO-CaF_2-Al_2O_3$	11\87\2	1600	36
$CaO-CaF_2-Al_2O_3$	14\71\15	1600	28
$CaO-CaF_2-Al_2O_3$	15\56\30	1600	34
$CaO-CaF_2-Al_2O_3$	45\8\47	1600	41

A Tabela 3.3 mostra os ângulos de contato para cada tipo de inclusão líquida e suas respectivas frações de massa na temperatura do aço. Observa-se que todas as inclusões líquidas possuem o ângulo de contato substancialmente menor que os ângulos observados nas inclusões sólidas, de modo que elas são facilmente molhadas pelo banho, o que dificulta sua remoção. No entanto, embora as inclusões sólidas sejam mais facilmente removíveis, para as inclusões remanescentes no banho as líquidas são preferíveis, pois acabam assumindo formato esférico, o que reduz a concentrações de tensões e os danos que podem ser causados nos processos de conformação posteriores.

3.2.2 Lingotabilidade

Não existe uma definição precisa para lingotabilidade. Ela depende do tipo de metal e do processo. Para os processos de lingotamento contínuo dos aços, a lingotabilidade está diretamente relacionada com a fluidez do metal e com a tendência de ocorrência de *clogging* [8]. Quanto melhor a lingotabilidade, menor a tendência à formação de *clogging*.

A formação do *clogging* no lingotamento contínuo é um processo comum e bastante conhecido. O *clogging* é originado da presença de inclusões não-metálicas que se depositam nas paredes das válvulas submersas, reduzindo o diâmetro do canal e proporcionando a obstrução do fluxo de aço, até o total entupimento e interrupção do lingotamento. No entanto, não é apenas na produtividade que o *clogging* interfere. De acordo com Zhang [9] e Alders et al. [10], a qualidade interna dos produtos lingotados é severamente afetada quando pedaços de *clogging* se destacam e são arrastados pelo fluxo de aço, levando à formação das macroinclusões. Em seu trabalho, Faulring [11] afirma que o fluxo de aço através das válvulas submersas depende unicamente da prática de desoxidação. No entanto, Dekkers [5] afirma que os depósitos em aços médio carbono tratados com cálcio são atribuídos principalmente às perdas térmicas. Um baixo superaquecimento do aço, aliado à colisão de inclusões sólido-líquidas, favorece a formação de um fluxo de aço com alta viscosidade, favorecendo o *clogging*.

A localização dos depósitos é extremamente variada: entre os tampões e as válvulas; ao longo dos canais das válvulas; ou na saída das válvulas. Segundo Nadif et al. [12], bastam apenas de 1 a 5% do total de inclusões do distribuidor (20 a 80 ppm) para bloquear totalmente o canal de uma válvula.

Em seu trabalho, Fuhr et al. [13] caracterizaram a existência de três diferentes tipos de depósitos em válvulas submersas. O primeiro tipo aparece como uma camada vítrea cobrindo a parede interna da válvula. Esses depósitos são compostos principalmente por silicatos de manganês com quantidades variáveis de Al_2O_3 e CaO. No entanto, segundo os autores, esse tipo de depósito não é o principal causador de *clogging*. O segundo tipo ocorre no lado externo da parte inferior da válvula, sendo composto principalmente por CaO, SiO_2 e Al_2O_3, apresentando traços de MgO e MnO, entre outros óxidos. A composição desses depósitos, bem como sua localização na válvula, leva a crer que são formados, provavelmente, pelo contato com o pó de molde. O terceiro tipo de depósitos é o mais observado nas ocorrências de *clogging*, possuindo formato irregular e sendo composto basicamente por cálcio-aluminatos com teores variáveis de MgO. Esta composição é bem próxima àquelas inclusões observadas nos produtos finais.

No entanto, não é apenas a composição química das inclusões que influi na formação dos depósitos. Alguns autores afirmam que as condições hidrodinâmicas através das válvulas influenciam fortemente na formação de *clogging* [12]. De acordo com esses autores, a turbulência aumenta o potencial de contato entre a inclusão e a parede da

válvula. Quanto maior for esse contato, mais partículas ficarão aderidas e maior será a rugosidade da parede. A Figura 3.6 mostra a influência da rugosidade sobre as condições hidrodinâmicas através da válvula submersa.

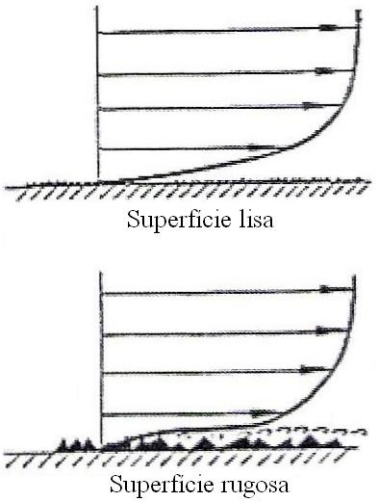


Figura 3.6: Influência da rugosidade sobre as condições hidrodinâmicas através da válvula submersa [12].

Sabendo-se que a rugosidade das paredes das válvulas exerce influência sobre o regime de escoamento do aço, verifica-se na Figura 3.6 que quanto maior for a rugosidade na parede maior tenderá a ser a turbulência no fluxo de aço, aumentando com isso a probabilidade das partículas se aderirem até formarem *clogging*.

O mecanismo de fixação de partículas aos refratários é explicado pela relação existente entre as tensões interfaciais e os ângulos de molhamento das partículas. Alguns estudos tentaram quantificar as forças de atração entre partícula e refratário, demonstrando que as partículas de alumina se aderem às paredes dos refratários porque as forças de atração são maiores que as forças do fluxo de aço. A única forma de se evitar a aderência de partículas, exceto por injeção de gás, seria a redução dessas forças de atração entre partícula e refratário. No entanto, para partículas de alumina esta meta é inatingível, pois seria necessário utilizar refratários com baixos ângulos de molhamento para reduzir as forças de atração [12]. Conforme pode ser visto na Figura 3.7, é impossível encontrar materiais refratários para válvulas submersas com baixos ângulos de molhamento e sem altas reatividades.

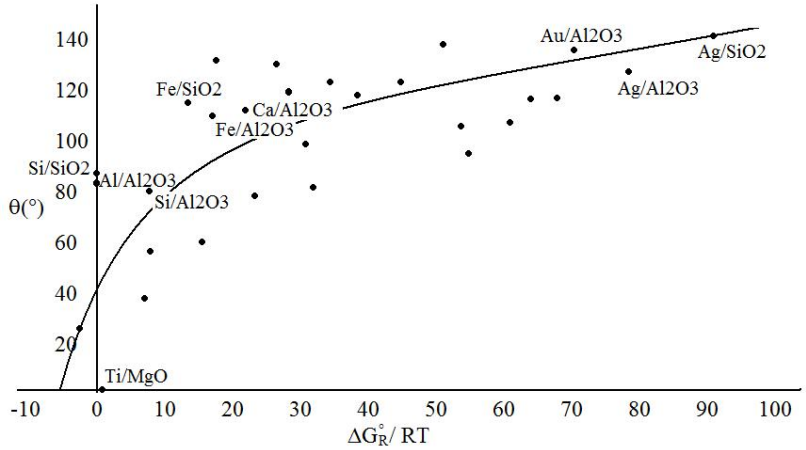


Figura 3.7: Relação entre a molhabilidade (θ) e a reatividade ($\Delta G_R°$) do material refratário para válvulas submersas [12] (adaptada para melhor nitidez).

Observa-se na Figura 3.7 que para baixos ângulos de contato a reatividade do material aumenta (aumenta com a diminuição do valor de ΔG°/RT). A reatividade pode ser definida como a espontaneidade com que o material se dissolve. Altas reatividades proporcionam uma maior dissolução do material refratário ao aço. Por essas razões, não há disponível um material totalmente capaz de evitar *clogging*. Existe, no entanto, diversos estudos para o desenvolvimento de válvulas mais resistentes e adequadas aos processos. Hong [14] mostra em seu trabalho bons resultados de lingotabilidade alcançados com válvulas de $MgO-Al_2O_3-C$, enquanto que para Hongxia et al. [15] válvulas de $MgO-Al_2O_3$ aditivadas e livres de C apresentaram desempenho superior na produção de aços especiais ligados.

Uma forma de se evitar o crescimento dos depósitos de inclusões na parede interna das válvulas é a injeção de gás inerte, normalmente pela ponta do tampão [16]. Esta prática, que ainda possui suas restrições, será abordada mais adiante. Amplamente utilizada, a solução para o *clogging* ainda é o tratamento do aço com cálcio ao final da metalurgia secundária.

3.2.3 Modificação das inclusões óxidas pela adição de cálcio

O tratamento com cálcio é uma prática comum em muitas usinas, usada para transformar inclusões sólidas de óxidos de alumínio em inclusões líquidas. Um dos principais objetivos da modificação de inclusões, além da obtenção de inclusões menos deletérias, é evitar *clogging*. No entanto, esta prática é aplicada normalmente em estágios mais avançados de refino secundário, para assim garantir que a maior quantidade de

inclusões sólidas e de grande tamanho já tenha sido removida do banho. Em alguns casos o cálcio também é usado na dessulfuração [5].

A Figura 3.8 mostra a diagrama binário de equilíbrio termodinâmico Al_2O_3-CaO.

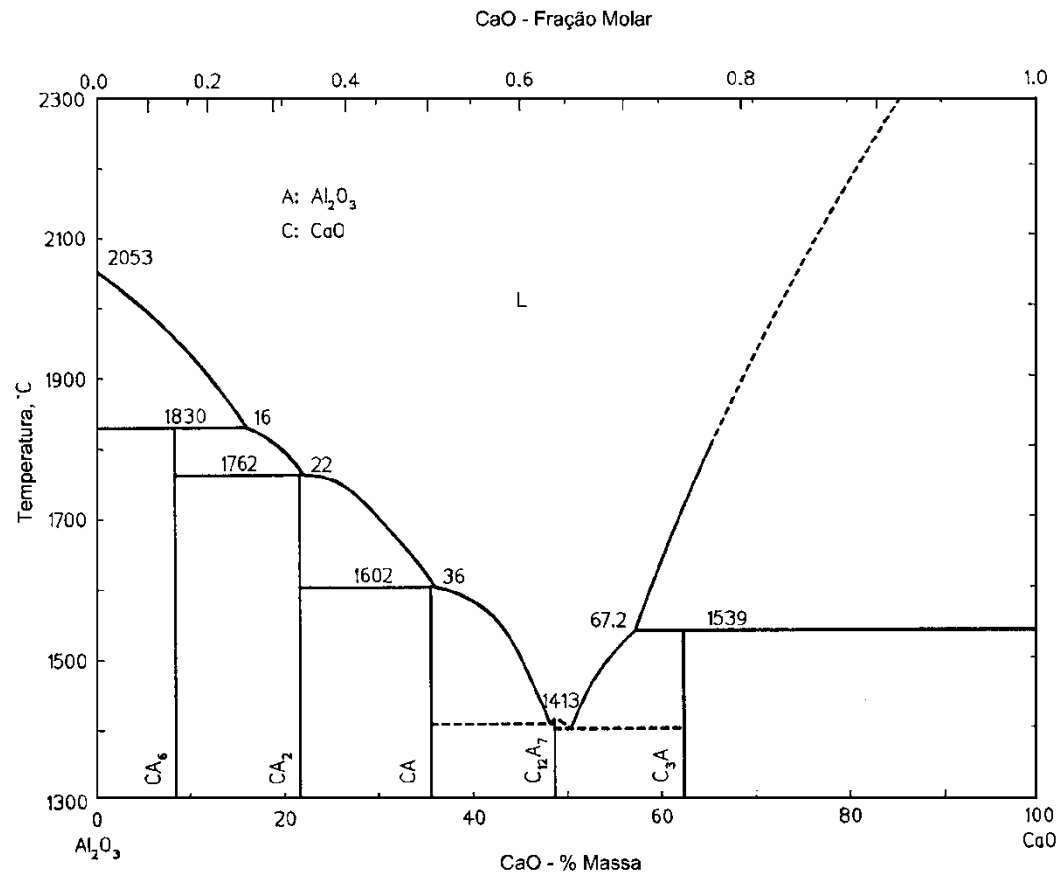


Figura 3.8: Diagrama binário Al_2O_3-CaO [17].

Na Figura 3.8 se pode observar que a inclusão com menor ponto de fusão é o cálcio-aluminato $C_{12}A_7$ ($12CaO.7Al_2O_3$), que está totalmente líquido na temperatura de fabricação do aço (entre 1500 e 1650°C). A região do diagrama em torno dessa inclusão representa o que se chama de "janela líquida", isto é, inclusões que não causam problemas de lingotabilidade. O termo "janela líquida" é usado para expressar as condições que irão gerar inclusões líquidas. Sabe-se que a lingotabilidade é aumentada significativamente quando as inclusões do metal líquido também se encontram no estado líquido [8].

Segundo Mapelli [18], o tratamento com cálcio é o método mais difundido para se evitar a obstrução das válvulas submersas pelo acúmulo de partículas sólidas em seu interior. No entanto, a adição de cálcio poderá tanto modificar as inclusões de alumina quanto formar sulfeto de cálcio, dependendo das concentrações de alumínio e enxofre dissolvidos no banho. Em aços com alto teor de enxofre poderá ocorrer a formação de CaS

que, assim como a Al_2O_3, também possui alto ponto de fusão. O CaS exerce papel importante na constituição do *clogging*. Além do mais, se for usado cálcio em excesso, haverá a formação também excessiva de inclusões ricas em cálcio, as quais podem causar erosão da válvula submersa [19]. Segundo Dekkers [5], o cálcio é um desoxidante mais forte que o alumínio, podendo reduzir os teores de oxigênio a níveis bem baixos (0,4 ppm no equilíbrio). Como os refratários das panelas são compostos basicamente de Al_2O_3 e MgO, são instáveis em presença de aço tratado com cálcio. Assim, poderá haver decomposição dos mesmos (erosão) e, até mesmo, formação de espinélio junto ao MgO decomposto.

Segundo Larsen [20], o equilíbrio entre sulfeto de cálcio, cálcio-aluminatos, alumínio e enxofre no aço pode ser representada pela Equação 3.5.

$$15CaS + 33(CaO.Al_2O_3) = 4(12CaO.7Al_2O_3) + 10\underline{Al} + 15\underline{S} \qquad \text{Equação 3.5}$$

De acordo com a Equação 3.5, é necessário que as concentrações de Al e S dissolvidos no banho não excedam o equilíbrio representado por essa reação. Se o conteúdo desses elementos extrapolarem aquele do equilíbrio, a reação ocorrerá para a esquerda, no sentido de formar inclusões sólidas de CaS e CA.

O equilíbrio representado pela Equação 3.5 é ilustrado na Figura 3.9.

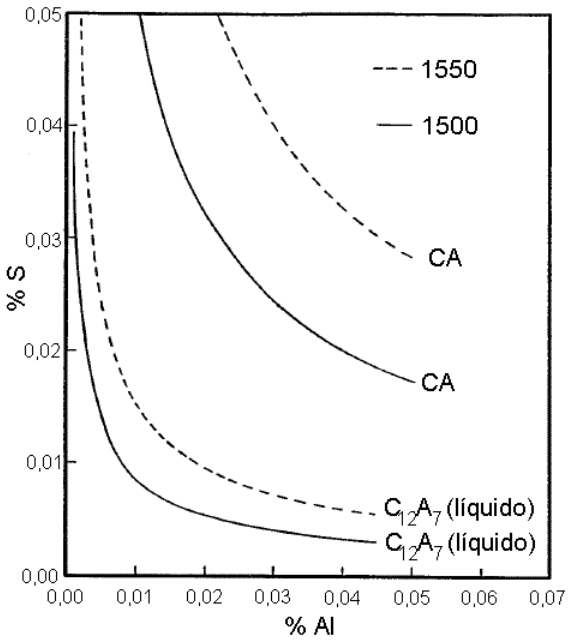


Figura 3.9: Diagrama de equilíbrio para CaS e $C_{12}A_7$ ou CA em função das porcentagens de S e Al a 1500 e 1550°C [20].

A Figura 3.9 está plotada para as temperaturas de 1500 e 1550°C, em função das porcentagens de S e Al. Acima da linha $C_{12}A_7$ a fase óxida em equilíbrio será CA.

Portanto, para se obter inclusões líquidas, a composição do aço deverá estar abaixo da linha $C_{12}A_7$. Conforme afirmado por Larsen [20], como a atividade do $C_{12}A_7$ é menor que a unidade, é possível haver formação de inclusões líquidas para composições de aço logo acima dessa linha. Porém, a adição de Ca deve ser suficiente para após modificar as inclusões de alumina em CA, formar sulfetos até reduzir o conteúdo de enxofre a teores abaixo dessa linha do $C_{12}A_7$. Contudo, normalmente o cálcio não é adicionado com intuito de dessulfuração, não sendo então suficiente para reduzir a composição de enxofre para abaixo da linha das inclusões líquidas. Assim, os sulfetos formados, em equilíbrio com inclusões de CA, poderão causar *clogging*. Ainda em seu trabalho, o autor afirma que para se transformar as inclusões oxidas em aluminatos líquidos são necessários baixos teores de enxofre no banho.

A Figura 3.10 mostra o efeito dos teores de oxigênio e enxofre sobre a janela líquida de inclusões [21].

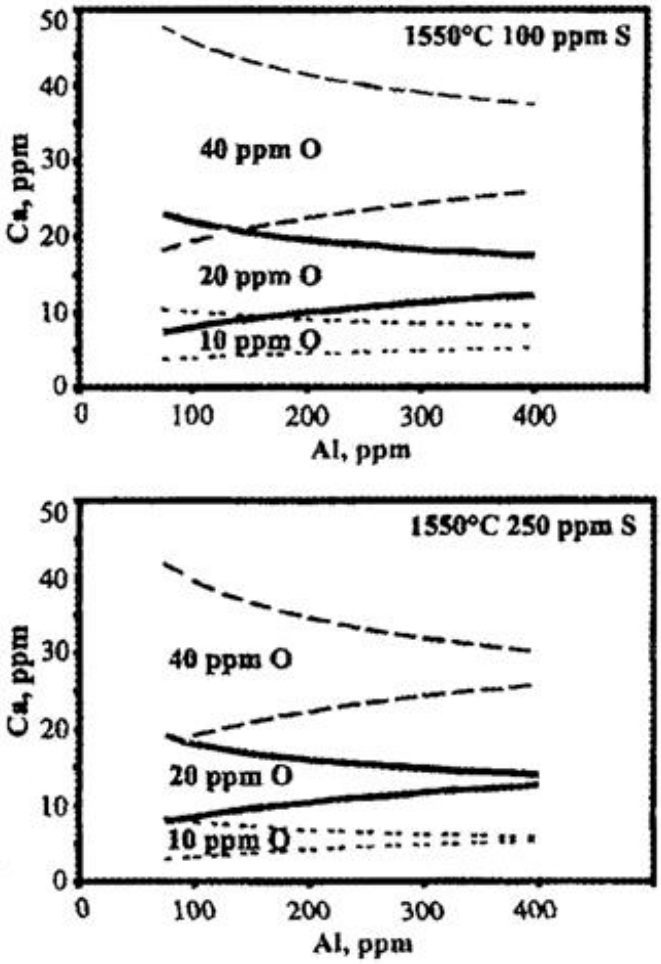


Figura 3.10: Efeito do oxigênio total (10, 20 e 40 ppm) e do enxofre (100 e 250 ppm) sobre a janela líquida à 1550°C [21].

Na Figura 3.10 se observa a janela líquida para os teores de oxigênio de 10, 20 e 40 ppm e para as concentrações de 100 e 250 ppm de enxofre, na temperatura constante de 1550°C. Para a formação de inclusões líquidas, a adição de cálcio – em função do teor de alumínio – deve estar entre as linhas de saturação de sulfeto de cálcio (linhas superiores para cada concentração de oxigênio) e as linhas de saturação de cálcio-aluminatos sólidos (linhas inferiores). Observa-se para ambas as concentrações de enxofre que quanto menor o teor de oxigênio, menor será a quantidade de cálcio necessária para alcançar a janela líquida, contudo, mais estreita será essa janela. Observa-se também, através das posições das linhas de saturação do CaS, que quanto maior o teor de enxofre ainda mais estreita será a janela. Embora não esteja explícito nessa figura, cabe ressaltar que a temperatura também exerce influência sobre as linhas de saturação do diagrama. A janela líquida fica mais estreita com a redução da temperatura [8]. Um dos efeitos da redução de temperatura é o aumento da viscosidade do aço, dificultando a flotação das inclusões. Outro efeito é que quanto menor a temperatura do meio, mais próxima à linha *solidus* fica a temperatura da inclusão.

Após a adição de cálcio, é desejável saber se a modificação foi eficiente. Apesar de ser difícil, na teoria é possível se determinar a extensão da modificação através da medição do oxigênio ativo no banho [20]. Para Holappa et al. [21] é evidente que a quantidade de oxigênio influi na quantidade de cálcio a ser adicionado para modificar as inclusões oxidas em aluminatos de cálcio. À medida que a alumina é convertida em aluminatos de cálcio líquidos, sua atividade vai diminuindo. Assumindo que o teor de alumínio não varie, é esperado que o teor de oxigênio dissolvido diminua (Equação 3.4). Para modificações incompletas com CaO o decréscimo do teor de oxigênio dissolvido é pequeno, em torno de 10% [20]. No entanto, para modificações completas em aluminatos de cálcio líquidos, o decréscimo é representativo, podendo ultrapassar os 70%. Portanto, medindo-se o teor de oxigênio dissolvido antes e após a adição do cálcio, pode-se obter uma prévia de quão eficiente foi o tratamento.

3.2.4 Diagramas de equilíbrio termodinâmico

Em geral, para se determinar a evolução das inclusões não-metálicas do aço, diversas amostras são coletadas ao longo do processo. Conforme for o tipo do aço sendo produzido e o estágio de fabricação em que o aço se encontrar, as inclusões apresentarão

diferentes composições químicas e morfologias, enquadrando-se em diferentes sistemas de equilíbrio termodinâmico.

Sistema $CaO – Al_2O_3 – MgO$

A Figura 3.11 mostra o diagrama ternário de equilíbrio termodinâmico para o sistema CaO-Al_2O_3-MgO.

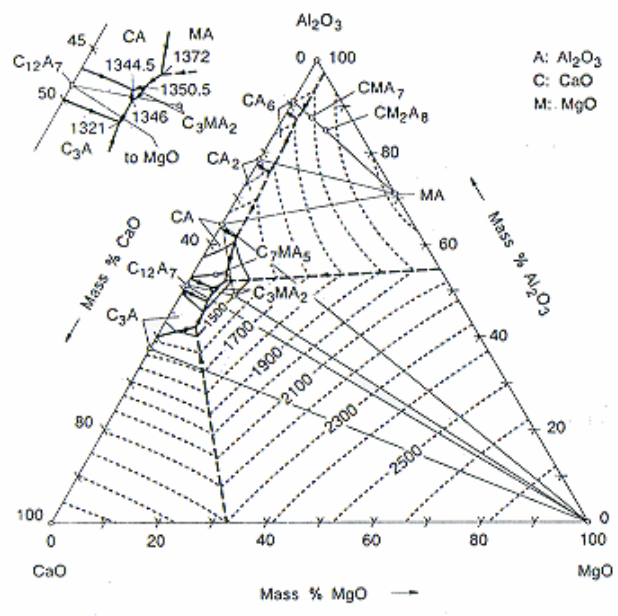


Figura 3.11: Diagrama ternário de equilíbrio termodinâmico para o sistema CaO-Al_2O_3-MgO [17].

Na Figura 3.11 se pode ver, através das isotermas, que a região de menor temperatura se localiza numa estreita porção do diagrama em torno das inclusões de composição $C_{12}A_7$, conforme já foi visto anteriormente no texto. Essa região representa a zona de formação de inclusões líquidas na temperatura de fabricação do aço, sendo considerada a janela líquida, onde se conseguem as melhores condições de lingotabilidade [8].

Segundo Fuhr et al. [13], observa-se logo após o vazamento grande quantidade de inclusões de alumina pura, sendo estas atribuídas à desoxidação com alumínio nos aços acalmados ao alumínio. À medida que as operações de refino secundário avançam, as inclusões vão se enriquecendo de CaO e MgO. O aumento de CaO na composição das

inclusões pode ser relacionado com a intensa interação das mesmas com a escória devido à agitação vigorosa do banho para promover a dessulfuração. Com relação ao MgO, além da interação com a escória se pode citar o conteúdo residual de Mg existente no alumínio usado na desoxidação. Outra fonte de magnésio pode ser o desgaste dos refratários básicos, ricos neste elemento. Este efeito é mais esperado em aços acalmados ao alumínio, uma vez que o baixo teor de oxigênio no banho cria condições termodinâmicas favoráveis à dissolução do material refratário, no sentido de restituir a condição de equilíbrio entre o aço e o refratário. Segundo Pistorius [22], os espinélios ($MgO-Al_2O_3$) se formam durante processos com tempos extensos de contato dos aços acalmados ao alumínio com os refratários. No entanto, de acordo com Tian et al. [23], refratários do sistema MgO-CaO raramente poluem o aço, sendo ainda largamente aplicados no sentido de purificar o aço por absorver impurezas como P, S, entre outros elementos prejudiciais. Em estudo realizado por Fuhr et al. [13], quando o aço é tratado com cálcio a composição das inclusões migra da alumina pura, passando por uma região de enriquecimento de MgO – região do espinélio – até alcançar, quando o teor de CaO é suficiente, a região líquida do sistema Al_2O_3-CaO-MgO, conforme a trajetória indicada na Figura 3.12.

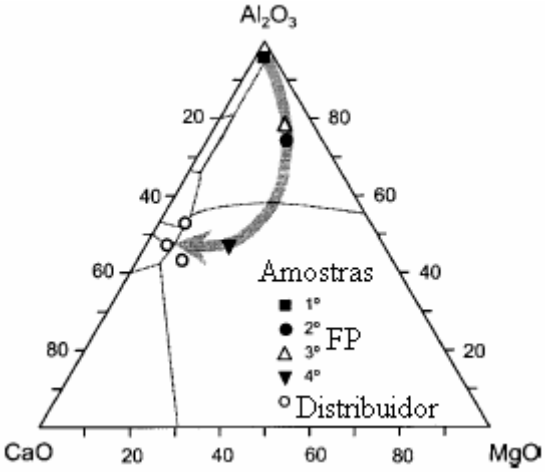


Figura 3.12: Trajetória da modificação das inclusões no sistema Al_2O_3-CaO-MgO [13].

Conforme a trajetória na Figura 3.12, quando a modificação não é efetiva a composição das inclusões não atinge a região líquida, permanecendo na região da formação de espinélio. O epinélio é sólido na temperatura de fabricação do aço, sendo um dos principais responsáveis pelos problemas de lingotabilidade. Neste mesmo trabalho os autores comparam a composição das inclusões em corridas com boa e má lingotabilidade, Figura 3.13.

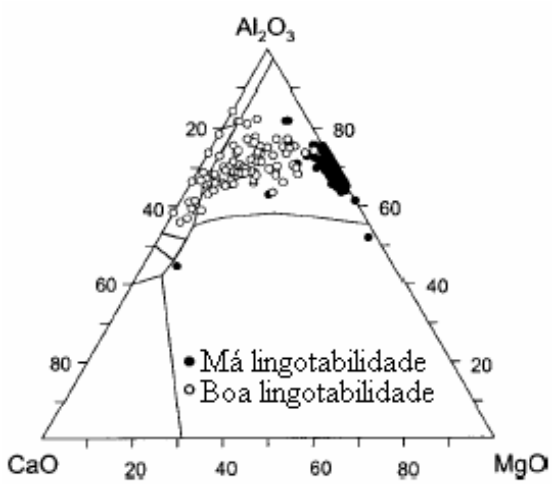


Figura 3.13: Comparação entre a composição das inclusões em corridas com boa lingotabilidade (pontos claros) e má lingotabilidade (pontos escuros) sobre o sistema Al2O3-CaO-MgO [13].

Observa-se na Figura 3.13 que nas corridas onde houve ocorrência de *clogging* as inclusões estavam localizadas na região de formação do espinélio (pontos escuros). Portanto o espinélio está associado à má lingotabilidade.

Sistema MnO-Al_2O_3-SiO_2

A Figura 3.14 mostra o diagrama ternário de equilíbrio termodinâmico para o sistema MnO-Al_2O_3-SiO_2.

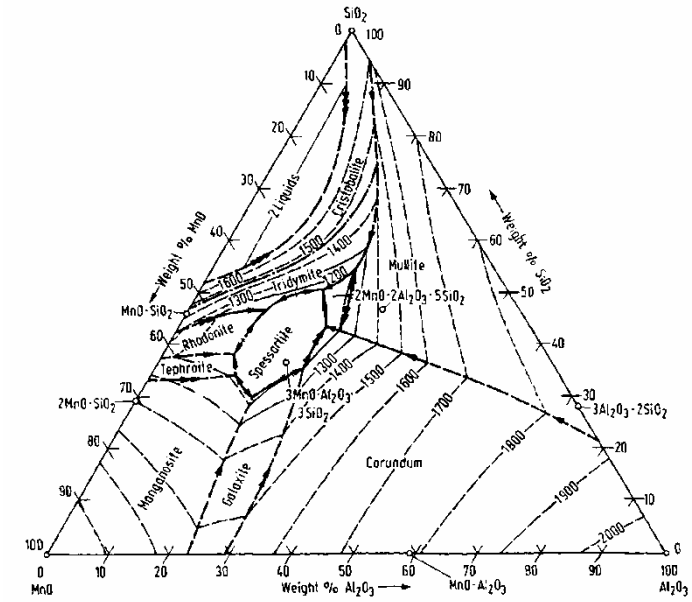


Figura 3.14: Diagrama ternário do sistema MnO-SiO_2-Al_2O_3 [17].

Na Figura 3.14 se pode ver que as isotermas convergem para a região central do diagrama, formando a fase de menor ponto de fusão para a temperatura de fabricação do aço. Essa fase é a espessartita. De acordo com Bielefeldt et al. [24], para aços semi-acalmados os produtos de desoxidação se formam no sistema MnO-Al_2O_3-SiO_2, sendo que a zona preferencial para a formação de inclusões nesse sistema é a espessartita. A espessartita apresenta baixo ponto de fusão, baixa dureza, é deformável e apresenta excelentes características de flotação [3].

Este sistema é normalmente aplicado para o ajuste de inclusões na produção de aços com usinabilidade melhorada, onde é desejável um sistema livre de inclusões de alumina. Nestes casos a desoxidação é feita por ligas de Mn, de modo a se obter uma desoxidação balanceada onde os relativamente altos teores de oxidação dão origem a inclusões do tipo MnO-SiO_2, as quais são plásticas em trabalho a quente e tendem a se dissipar e ter seu efeito negligenciável durante e após a laminação [25].

Sistema CaO-SiO_2-Al_2O_3

Como na prática industrial é comum a presença de MgO incorporado pelas inclusões, será comentado o diagrama pseudoternário do sistema CaO-SiO_2-Al_2O_3 com 5% de MgO. Segundo Fuhr [13], o alumínio usado na desoxidação possui um teor residual de MgO que pode contribuir na modificação das inclusões. O desgaste dos refratários das panelas também pode ser considerado uma fonte de magnésio.

A Figura 3.15 mostra o diagrama pseudoternário de equilíbrio termodinâmico para o sistema CaO-SiO_2-Al_2O_3.

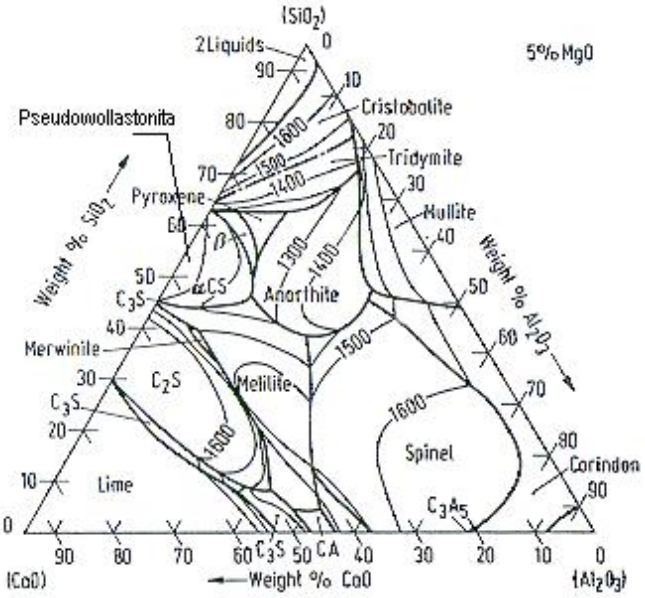


Figura 3.15: Diagrama pseudoternário do sistema CaO-SiO_2-Al_2O_3 com 5% de MgO [17].

Esse diagrama é bastante complexo, apresentando diversas fases e fases intermediárias de interesse metalúrgico. Após a desoxidação do aço com FeSi, formando inclusões ricas em sílica, é comum modificar a composição da escória aumentando-se o teor de CaO. Essa modificação visa mover a composição das inclusões para a região entre a pseudowollastonita e a anortita. Essa região é a de menor temperatura de fusão deste sistema.

3.2.5 Remoção das inclusões

A remoção das inclusões é tão importante quanto à desoxidação e quanto à modificação das inclusões, uma vez que os produtos de desoxidação sob a forma de inclusões não-metálicas presentes no aço são extremamente prejudiciais, tanto ao produto final quanto aos processos de lingotamento e de conformação.

A remoção ocorre quando as inclusões entram em contato com a escória, devido à tensão superficial da escória ser similar ao da inclusão [4]. Para que isso ocorra, existe uma série de práticas operacionais para promover e agilizar o transporte das inclusões através do aço até a escória. As premissas básicas para que a remoção ocorra são: inclusões sólidas são mais fáceis de remover devido ao seu ângulo de contato inclusão/metal, conforme já abordado no texto; a inclusão deve ter a menor densidade possível; inclusões grandes são

mais fáceis de serem removidas. Essas duas últimas estão associadas ao processo natural de flotação, calculada pela Lei de Stokes, Equação 3.6.

$$V_f = \frac{\left[2gr^2\left(\rho_a - \rho_i\right)\right]}{9\eta} \qquad \text{Equação 3.6}$$

Onde:

- V_f: velocidade de flotação das inclusões ($m.s^{-1}$);
- g: aceleração da gravidade (9,81 $m.s^{-2}$);
- r: raio da inclusão (m);
- ρ_a: massa específica do aço líquido ($kg.m^{-3}$);
- ρ_i: massa específica da inclusão ($kg.m^{-3}$);
- η: coeficiente de viscosidade do aço (0,0025 $kg.s^{-1}.m^{-1}$).

De acordo com a Lei de Stokes, a velocidade de flotação das inclusões é diretamente proporcional ao quadrado do raio das mesmas e diretamente proporcional à diferença de densidade entre o aço e a inclusão. No entanto, é necessário tempo para que ocorra o crescimento das inclusões por colisões e as mesmas flutuem com maior velocidade. Segundo Millman [26], uma inclusão de alumina de 100 μm demorará em torno de 4,8 min para percorrer 2,5 m a partir do seio do banho e alcançar a superfície, enquanto que uma inclusão menor, com cerca de 20 μm de diâmetro, demorará em torno de 119 min.

Além da flotação, outras práticas operacionais usuais para promover a remoção das inclusões são a agitação mecânica e o projeto adequado do distribuidor, conforme será visto mais adiante no texto. A agitação do banho pela injeção de gás inerte através do aço líquido, além de favorecer a dissolução do desoxidante, acelera o crescimento das inclusões por coalescência, beneficiando a flotação pela lei de Stokes. Outro efeito da rinsagem com argônio é o de aderir as partículas de inclusões pequenas às bolhas de gás, facilitando o transporte das mesmas através do banho. A agitação do banho também propicia o aumento da interação do aço com a escória, facilitando o contato das inclusões com a mesma [26]. Assim, a capacidade de se introduzir uma agitação eficiente no aço é fundamental na produção de aços limpos. Segundo Thomas [25], apesar de o aumento do volume de gás de rinsagem beneficiar a cinética de remoção de inclusões, o uso de plugues

adicionais para este fim pode levar a efeitos adversos se eles não forem cuidadosamente estudados e posicionados nas panelas.

Por fim, em uma simulação matemática conduzida por Zhang [9], foi mostrado que em lingotamento de tarugos a 2 $m.min^{-1}$, onde a profundidade de penetração do jato é alta, até mesmo inclusões de 300 μm são difíceis de flotar e serem removidas do aço – 20% das inclusões grandes são removidas, enquanto que apenas 5% das pequenas o são. Deste modo, para o autor, a remoção prévia das inclusões é a chave para se evitar *clogging* e minimizar o arraste de inclusões para o interior do produto lingotado.

3.3 Aços Limpos

Não há uma única definição para aços limpos. Qualquer definição específica deve considerar os requisitos para a produção ou aplicação do produto. Uma definição aceitável para aços limpos é citada por Millman [1]: "Quando inclusões não-metálicas são responsáveis, direta ou indiretamente, por limitações na fabricação ou comprometimento de propriedades mecânicas, o aço pode ser considerado como não limpo. No entanto, quando não se observa esse efeito deletério, independente da quantidade, tipo e distribuição de tamanhos das inclusões, o aço pode ser considerado limpo".

A demanda por aços cada vez mais limpos vem crescendo todos os anos. Não apenas o controle sobre inclusões não-metálicas é necessário, mas também o controle dos teores de enxofre, fósforo, hidrogênio, nitrogênio, carbono e elementos residuais provenientes da sucata, como Sn, Sb, Cu, Pb, Cd, entre outros [6]. O entendimento e o controle de cada uma dessas impurezas são vitais para a produção efetiva e eficiente de aços limpos. Assim, embora existam pontos básicos em comum na termodinâmica de produção dos aços, provavelmente existam tantas práticas de produção de aços limpos quanto for a quantidade de usinas existentes, de modo que cada prática deva ser adaptada às condições operacionais específicas de cada conjunto de equipamentos [25].

Com relação aos elementos residuais, pouco se pode fazer em resultado ao acúmulo desses elementos na sucata, principal matéria-prima das aciarias elétricas. Já com relação às inclusões não-metálicas, sua distribuição de tamanhos, morfologia e composição, além da quantidade, estão sendo largamente estudadas em vista da melhoria da limpeza dos aços.

A limpeza dos aços é controlada por um grande leque de operações e práticas ao longo do processo, incluindo o momento e o local da adição de desoxidantes e ligas, a seqüência dos tratamentos de refino, agitação do banho, geometria do distribuidor, entre outras.

O refino e as operações de lingotamento controlam a limpeza dos aços. Por exemplo, um estudo sobre a remoção de inclusões mostrou que as operações na panela reduzem as inclusões em 65-75%; o distribuidor reduz 20-25%; e o molde remove de 5 a 10% das inclusões [6].

3.3.1 Influência das operações de panela sobre a limpeza dos aços

Existem diversos fatores que exercem influência sobre a limpeza dos aços durante as operações de panela. Em seu trabalho, Zhang [6] cita a modificação das inclusões com cálcio, a qual já foi reportada anteriormente no texto; a influência do oxigênio no vazamento; os teores de FeO e MnO na escória; e as práticas de agitação do banho.

A quantidade de oxigênio no banho no vazamento é normalmente alto, na ordem de 200 a 1000 ppm para a maioria das práticas industriais. Adições de alumínio no vazamento criam grandes quantidades de alumina. No entanto, cerca de 85% da alumina formada são inclusões grandes e flotam rapidamente para a escória da panela.

A Figura 3.16 mostra que a correlação entre o oxigênio do vazamento e a limpeza dos aços [6].

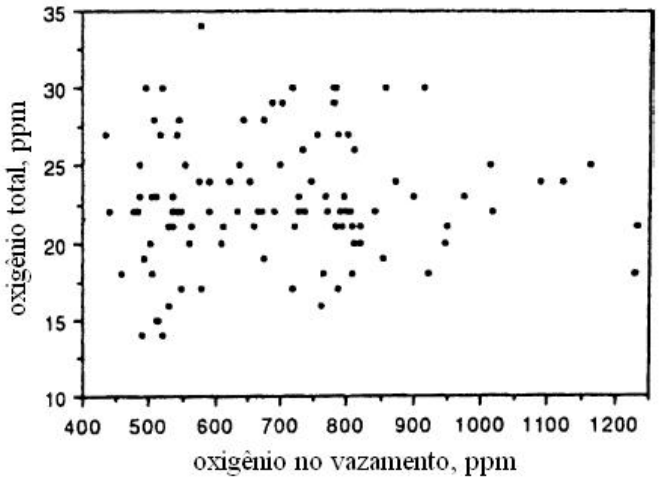


Figura 3.16: Relação entre o teor de oxigênio dissolvido de vazamento e o teor de oxigênio total no distribuidor [6].

A Figura 3.16 mostra que não há correlação direta entre o teor de oxigênio dissolvido de vazamento e o conteúdo inclusionário do aço medido no distribuidor. O resultado mostrado nesta figura explica uma prática comum à maioria das usinas, onde as grandes adições de alumínio são feitas durante o vazamento do forno, de modo que as inclusões maiores flotem e as menores tenham mais tempo para serem removidas ao longo do processo de refino secundário. O objetivo é baixar a oxidação do aço nos primeiros instantes da metalurgia da panela. Por esta razão, adições tardias de alumínio são normalmente evitadas [25].

Uma importante fonte de reoxidação do banho é a passagem de escória do forno para a panela, a qual possui uma grande quantidade de FeO e MnO. Os íons de oxigênio fornecidos por este óxidos da escória reagem com o alumínio do banho para formar alumina sólida no aço líquido, segundo as reações apresentadas nas equações 3.5 e 3.6 [6]:

$3FeO + 2\underline{Al} = Al_2O_3 + 3\underline{Fe}$ $\Delta G° = -853.700 + 239,9\ T\ (J.mol^{-1})$ Equação 3.5

$3MnO + 2\underline{Al} = Al_2O_3 + 3\underline{Mn}$ $\Delta G° = -337.700 + 1,4\ T\ (J.mol^{-1})$ Equação 3.6

A Figura 3.17 mostra a influência do FeO da escória sobre o alumínio dissolvido do banho.

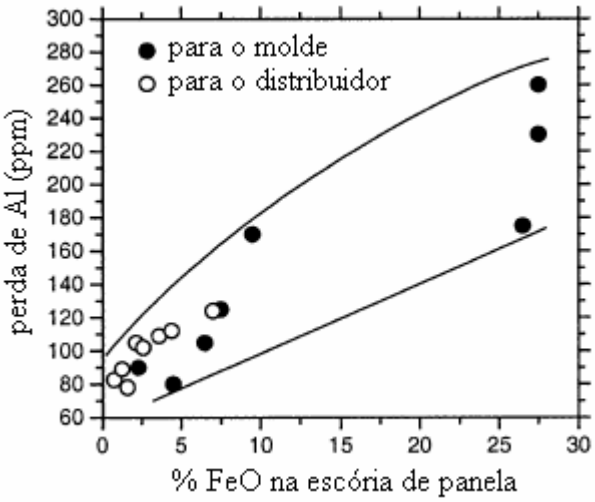


Figura 3.17: Relação entre o teor de FeO na escória a perda de alumínio dissolvido da panela para o molde (pontos escuros) e para o distribuidor (pontos claros) [6].

A Figura 3.17 mostra a correlação entre a perda de alumínio dissolvido no banho e o teor de FeO na escória. Esta figura ilustra as equações 3.5 e 3.6, mostrando que quanto maior for o teor de FeO na escória, tanto maior será o consumo de alumínio dissolvido do banho e a conseqüente formação de alumina.

Da mesma forma como mostrado na Figura 3.17, a Figura 3.18 mostra como os teores de oxigênio total do banho (a) e o teor de inclusões de alumina do distribuidor (b) variam em função do teor de FeO+MnO na escória de panela.

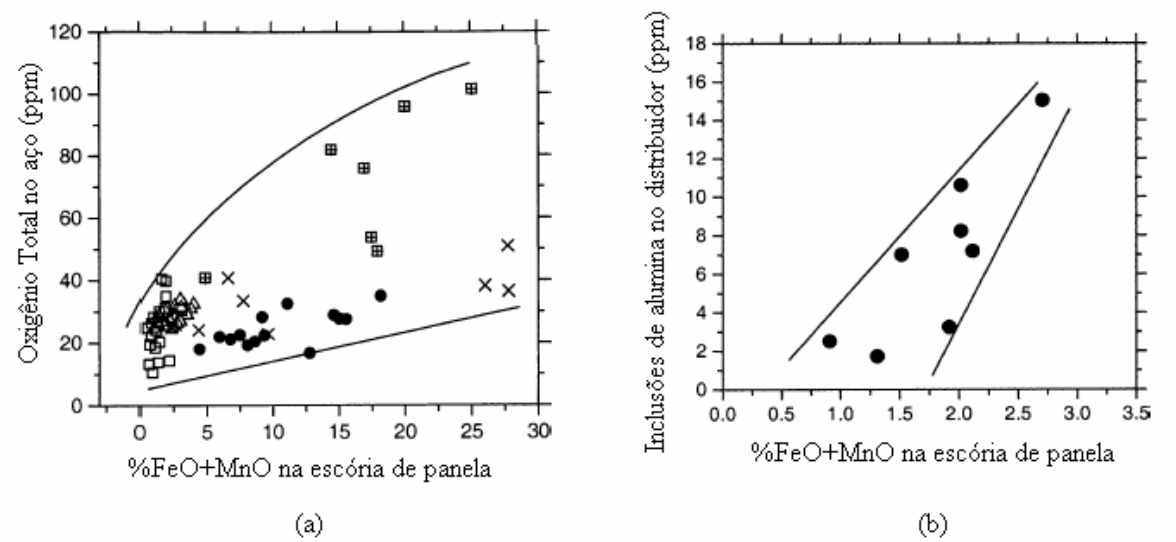


Figura 3.18: Relação entre o teor de FeO+MnO na escória de panela e a variação dos (a) teores de oxigênio total do banho e do (b) teor de inclusões de alumina do distribuidor [6].

Na Figura 3.18, observa-se em ambos os casos que com o aumento do teor de FeO+MnO da escória, aumenta-se o potencial para a geração de inclusões. Segundo Nadif et al. [16], quando uma escória oxidada entra em contato com um banho desoxidado, formam-se gradientes de concentração de oxigênio e desoxidantes a partir da interface. Assim, na camada de reação, as atividades do oxigênio e dos desoxidantes são tais que as inclusões precipitam. Para os autores, o teor de FeO objetivado em uma escória não deve ultrapassar 5%. Uma alternativa para se atingir este teor seria o uso de desoxidantes de escórias, tais como carbureto de cálcio ou produtos a base de alumínio.

A agitação do banho é uma prática amplamente utilizada para a homogeneização química e térmica do banho. Outro benefício da agitação é o favorecimento dos mecanismos de remoção de inclusões. Segundo Fruehan [4], a agitação mecânica pela injeção de gás inerte permite uma melhor dissolução do desoxidante no banho, além de acelerar o crescimento das inclusões por coalescência ou por formação de agregados. Millman [26] destaca o efeito da agitação sobre o aumento do contato metal/escória, efeito esse que favorece a incorporação das inclusões pela escória. No entanto, destaca também a dificuldade em se conseguir um controle preciso da agitação por injeção de gás, de modo que altas taxas de injeção podem proporcionar a abertura de um "olho" na escória. Essa

abertura na escória permite o contato do aço com o ar e a conseqüente reoxidação do banho.

Por fim, para Nadif et al. [16], o uso de escórias com alta viscosidade e tensão interfacial, tanto na panela quanto no distribuidor, reduz a probabilidade de emulsificação de escória que leva à formação de inclusões. Este efeito pode ser benéfico durante regimes transientes ou durante a drenagem de panelas e distribuidores, quando ocorre a formação dos vórtices.

3.3.2 Influência do distribuidor sobre a limpeza dos aços

Não são somente as operações de refino secundário que exercem influência sobre a limpeza dos aços. As operações de lingotamento também são de suma importância para se atingir os níveis desejados de limpeza dos mesmos. Para se atingir tal objetivo, é preciso ter um controle eficiente desde a abertura da panela para o distribuidor até o ajuste adequado da escória do mesmo. Ainda, existem muitos outros parâmetros, não de menor importância, a serem otimizados. Destaca-se, por exemplo, o desenho do distribuidor, o qual já deve prever o tempo de residência do aço necessário para que se atinjam as especificações de qualidade de acordo com o tipo de aço sendo produzido. Assim, deve-se projetar a capacidade do distribuidor e, mais recentemente estudado, o uso de modificadores de fluxo, como barreiras e inibidores.

A Figura 3.19 mostra, esquematicamente, os fenômenos que podem ocorrer no distribuidor.

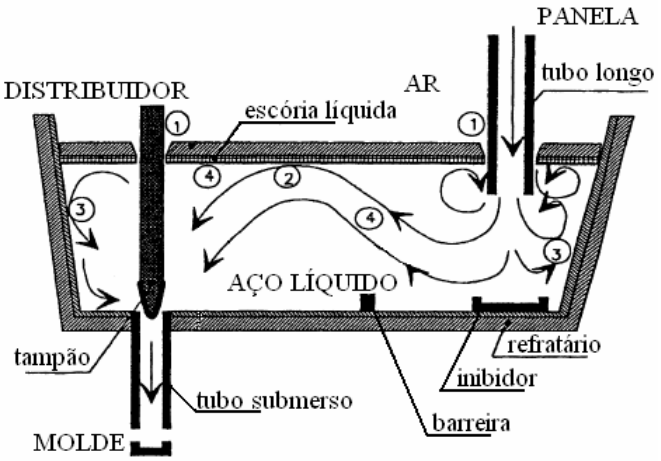


Figura 3.19: Representação esquemática dos fenômenos que ocorrem dentro distribuidor [6].

Na Figura 3.19, observa-se:

(1) oxidação do banho pelo ar no vazamento da panela;

(2) oxidação do Al pelo FeO, MnO e SiO_2 da escória; incorporação de Al_2O_3 pelo aço; e absorção das inclusões pela escória devido à flotação;

(3) erosão dos refratários e redução do FeO e SiO_2 pelo Al;

(4) reações de desoxidação e remoção de inclusões.

O fluxo turbulento do aço líquido em distribuidores de lingotamento contínuo pode ser causado pela alta velocidade com que o aço vem da panela. Esse fluxo turbulento provoca turbulência na superfície, respingos, desgaste de refratários, incorporação de escória pelo aço e dificuldades de flotação de inclusões, tornando em vão muito dos esforços dos aciaristas em busca de aços mais limpos [27].

Durante a troca de panelas, o nível do distribuidor cai rapidamente, de modo que na abertura da nova panela esse nível também deva subir rapidamente, a fim de se atingir o nível normal de lingotamento. Isso é feito abrindo-se completamente a panela, o que pode causar fluxos mais de três vezes maiores que os ideais, promovendo então turbulência [27]. Os inibidores de turbulência são instalados nos distribuidores para eliminar os respingos do início de seqüências, reduzirem a turbulência durante o lingotamento e reduzir os gradientes de velocidade e os distúrbios na superfície do aço. Segundo Palafox-Ramos [28], o uso desses inibidores produz um melhor controle de fluxo nos distribuidores, pois reduz consideravelmente a turbulência durante o vazamento da panela para o distribuidor.

Em distribuidores sem modificadores de fluxo – como inibidores, por exemplo, – os veios mais próximos à região de transferência do aço da panela para o distribuidor tendem a apresentar um fluxo mais aquecido e mais sujo, pois não há tempo suficiente de residência do aço para promover a homogeneização térmica e a flotação de inclusões [27]. Conseqüentemente há uma perda de qualidade do material. Segundo Zhang [6], o uso de inibidores aumenta o tempo de residência do aço líquido dentro do distribuidor, promovendo uma maior remoção de inclusões. Para Palafox-Ramos [28], os principais benefícios do uso dos inibidores são o aumento de produtividade, garantia da qualidade, taxa de fluxo de aço constante, estabilidade térmica e maior remoção de inclusões.

3.3.3 Inertização

Segundo Nadif et al. [12], são várias as fontes de reoxidação: uso de ferroligas oxidadas; contato do aço com escórias oxidadas; contato do aço com refratários instáveis; contato do aço com o ar atmosférico. A reoxidação que gera as inclusões pode acontecer durante qualquer uma das etapas de fabricação do aço quando o mesmo ainda se encontra na fase líquida. No entanto, esta reoxidação se torna mais crítica a partir da etapa de metalurgia secundária, aumentando o grau de criticidade na medida em que o processo vai avançando e a etapa de lingotamento vai se aproximando, pois assim existirá cada vez menos tempo para que as inclusões flotem (item 3.2.5). De interesse maior no lingotamento contínuo fica a reoxidação por contato do aço com o ar atmosférico, conforme já citado anteriormente no texto (item 3.2).

A reoxidação no lingotamento contínuo pode ocorrer nas seguintes situações:

– Durante a transferência do aço da panela para o distribuidor: quando a selagem do tubo longo não é eficiente; quando há fissuras na peça refratária do tubo longo; quando baixa o nível de aço dentro do distribuidor, principalmente nas trocas de panelas – reoxidação direta do aço em regimes transientes [29];

– Durante a transferência do aço do distribuidor para os moldes: quando a selagem da válvula gaveta do distribuidor não está boa; quando existem fissuras nas peças refratárias;

– Nos moldes: quando a camada de pó fluxante não é suficientemente espessa para bloquear o contato do aço com o ar;

– Dentro do distribuidor: quando a camada de escória de distribuidor não é suficientemente espessa ou fechada para bloquear o contato do aço com o ar atmosférico; quando há fluxos turbulentos dentro do distribuidor; durante o enchimento do distribuidor em primeiras corridas de seqüência [10].

A prática mais difundida para minimizar a reoxidação durante o enchimento do distribuidor, ainda que não seja unânime, é a inertização do mesmo. Nas usinas da Ásia, especialmente no Japão, acredita-se muito nos benefícios da inertização, enquanto que na América do Norte esta não é uma prática amplamente utilizada [12].

Bannenberg [29] estudou os efeitos da inertização em seu trabalho realizado na planta alemã Dillinger Hüttenwerke. Ele mostrou inicialmente a evolução do oxigênio total ao longo do tempo em corridas de aço com baixo teor de enxofre, Figura 3.20.

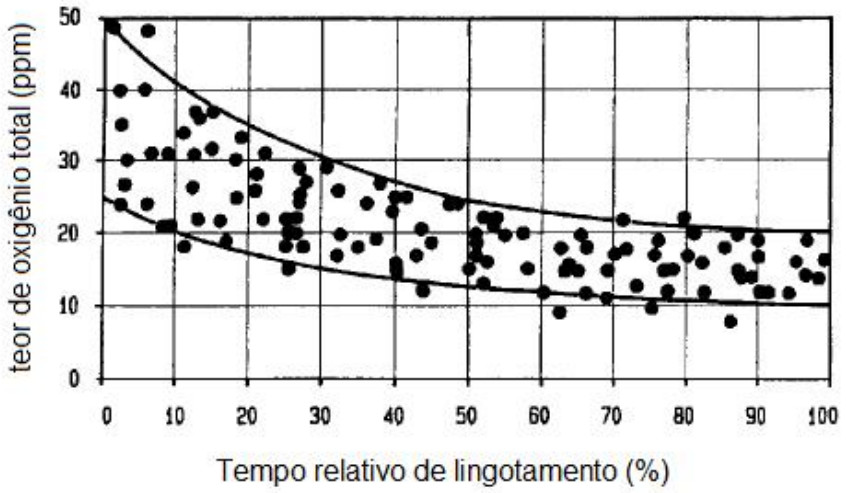


Figura 3.20: Oxigênio total medido no molde dependendo do tempo relativo de lingotamento [29].

A Figura 3.20 mostra claramente que o teor médio de oxigênio total cai de 35 ppm para 20 ppm aos 40% do tempo da corrida e depois cai para 15 ppm no final da mesma. A Figura 3.21 mostra um comportamento semelhante para o nitrogênio.

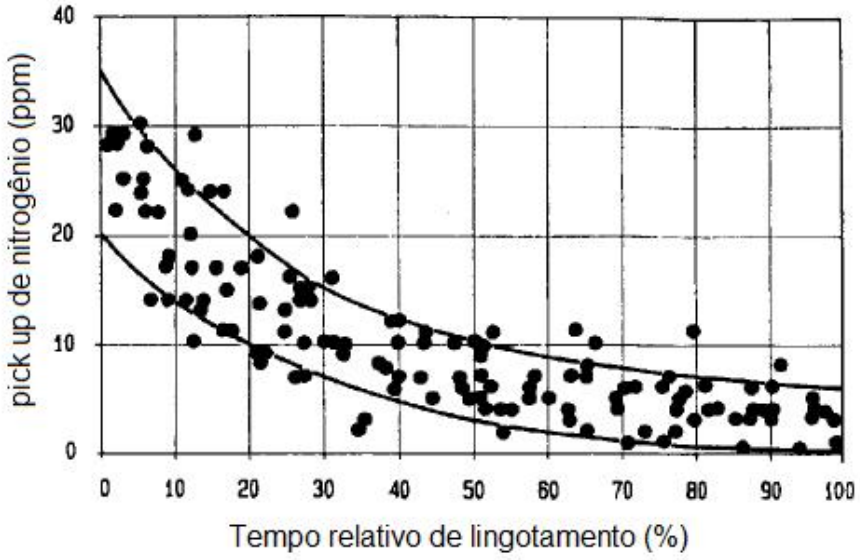


Figura 3.21: *Pick up* de nitrogênio medido no molde dependendo do tempo relativo de lingotamento [29].

Da mesma forma que na figura anterior, o nitrogênio na Figura 3.21 também cai ao longo da corrida. Como aproximadamente 78% do ar atmosférico são compostos de nitrogênio, infere-se que na medida em que se esgota essa fonte de gás o *pick up* de nitrogênio no aço tende a cair, assim como a geração de inclusões devido à existência de oxigênio proveniente dessa mesma fonte. Neste mesmo trabalho, o autor mostrou os efeitos

benéficos da inertização, onde se consegue uma redução do teor de oxigênio total e do *pick up* de nitrogênio já no início das corridas, Figuras 3.22 e 3.23.

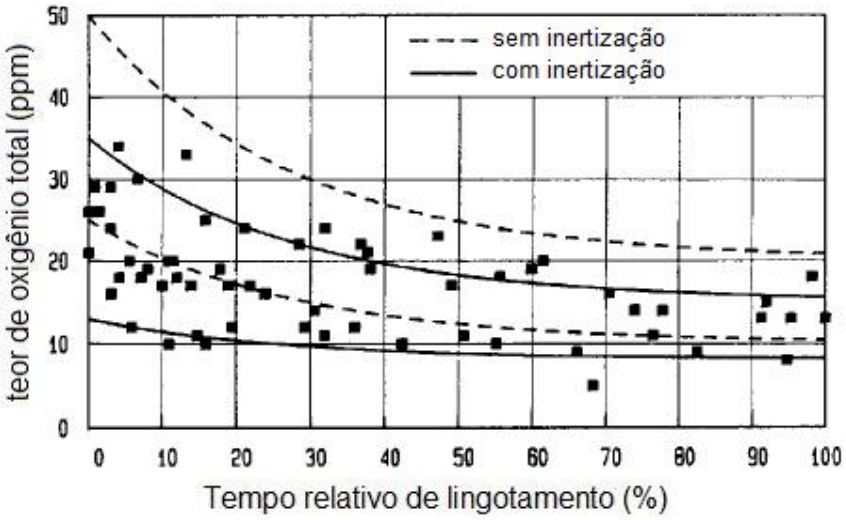


Figura 3.22: Oxigênio total medido no molde dependendo do tempo relativo de lingotamento de corridas inertizadas [29].

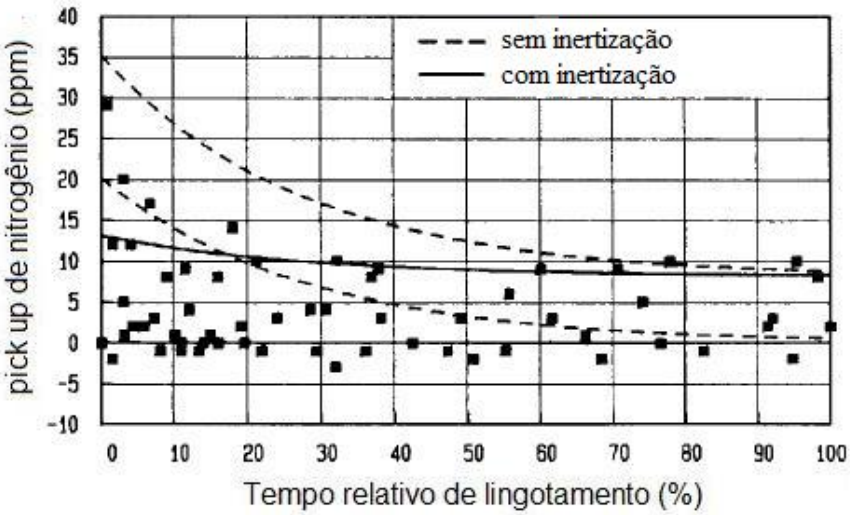


Figura 3.23: *Pick up* de nitrogênio medido no molde dependendo do tempo relativo de lingotamento de corridas inertizadas [29].

Nas Figuras 3.22 e 3.23 se observa a dispersão de pontos medidos dependendo do tempo relativo da corrida. Para facilitar a análise, em ambas às figuras a faixa compreendida entre as linhas pontilhadas representa a dispersão de pontos medidos em corridas sem inertização (sobreposição às Figuras 3.20 e 3.21). Observa-se que tanto a evolução do oxigênio total quanto a evolução do *pick up* de nitrogênio apresentaram uma queda quando houve inertização. Para o caso do *pick up* de nitrogênio a influência é mais nítida, enquanto que para o oxigênio total o benefício da inertização parece ser um pouco

menos evidente. Segundo Bannenberg, o maior teor de oxigênio total do início das corridas inertizadas também pode ter influência da presença de materiais óxidos proveniente do refratário do distribuidor durante as etapas de montagem e aquecimento, ou também de partículas soltas que são arrastadas durante o enchimento. Comportamento semelhante relativo ao benefício da inertização também foi observado por Fernandes [30], conforme pode ser visto na Figura 3.24.

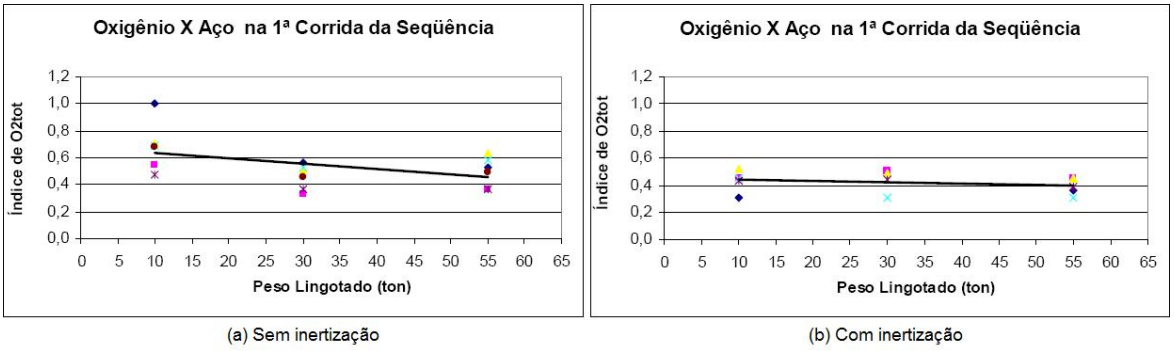


Figura 3.24: Dispersão do indice de oxigênio total medido ao longo de primeiras corridas de seqüência: (a) Sem inertização; (b) Com inertização [30].

Na Figura 3.24 (a), sem inertização, se observa uma queda nítida do índice de oxigênio total entre os primeiros tarugos lingotados e os tarugos do meio da corrida – de aproximadamente 0,7 para aproximadamente 0,5. Já na Figura 3.24 (b), com inertização, se observam valores estáveis de índice de oxigênio total desde o início da corrida – em torno do índice 0,4.

Para Alders et al. [10], apesar dos benefícios sobre o *pick up* de nitrogênio, a inertização não trouxe benefício significativo sobre a evolução do oxigênio total. Da mesma forma como foi suposto por Bannenberg [29], os autores também destacam que o maior teor de oxigênio total nos primeiros instantes das corridas não é causado pela reoxidação por contato com o ar atmosférico, mas sim pela presença de óxidos pré-existentes dentro do distribuidor. Outro ponto observado neste trabalho é que a inertização não melhorou os índices de limpeza das primeiras corridas de seqüência, diferentemente do que foi observado por Fernandes [30], como pode ser visto na Figura 3.25.

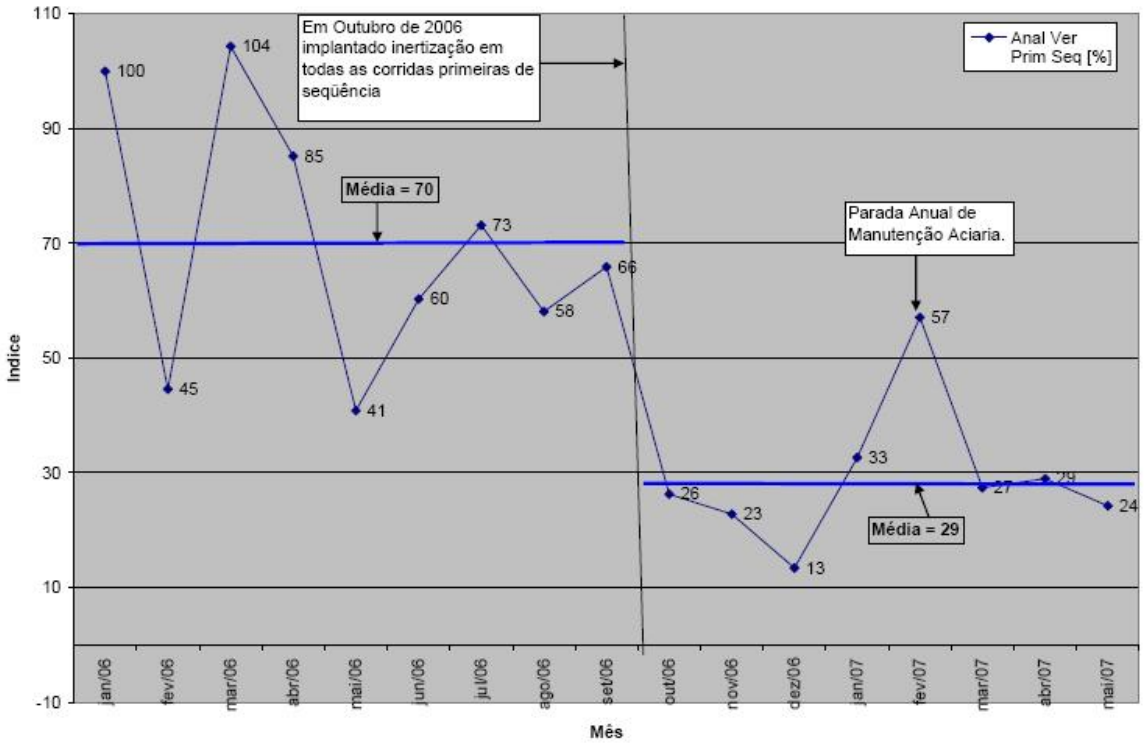


Figura 3.25: Evolução do sucatamento por macroinclusões em primeiras corridas de seqüência [30].

Conforme pode ser visto na Figura 3.25, o índice médio de sucatamento por macroinclusões em primeiras corridas de seqüência caiu de 70 para 29 após a implementação da inertização em 100% das corridas.

3.3.4 Selagem nas conexões

Existem muitas técnicas visando à selagem nas conexões entre panela e tubo longo. A utilização de uma peça refratária delgada entre a válvula da panela e a cabeça do tubo longo – o *Gasket* –, é uma destas técnicas. Esta, porém, se mostra muito eficiente para tubos longos novos, mas não para peças reutilizadas ao longo de um sequencial, pois o desgaste por erosão da parede interna da cabeça do tubo longo, introduzida pelo atrito do jato de aço que desce da panela, acaba por deteriorar a geometria simétrica da peça, criando zonas onde não se consegue um contato perfeito entre o tubo longo e o *Gasket* [12]. Aliado ao uso do *Gasket* há a purga de gás inerte, normalmente argônio, que visa criar uma nuvem inerte em torno das conexões. O fluxo intenso de aço através da seção fina do tubo longo gera regiões de baixa pressão no sistema, tornando propícia a sucção de ar

atmosférico devido ao efeito Venturi[2]. Com a introdução desta nuvem de argônio, se houver falhas na vedação, a baixa pressão tende a sugar esse gás, minimizando a probabilidade de contato do aço com o oxigênio do ar atmosférico.

Outra região onde se torna desejável o uso de gás inerte são as conexões das válvulas gavetas do distribuidor no caso dos lingotamentos sem tampões. Este sistema é mais comum no lingotamento de placas. Muitas técnicas foram desenvolvidas, uma delas com a injeção combinada de argônio com grafita. A grafita ajuda a garantir o aperto das conexões, sendo que é injetado no início da primeira corrida e pode ser re-injetado periodicamente ao longo do sequencial.

As válvulas submersas também podem ter injeção de gás. A proteção do jato durante o enchimento do molde é muito importante, pois todas as inclusões formadas por reoxidação a partir deste momento terão pouquíssimo tempo para flotar no molde e serem removidas do aço. Outro problema da reoxidação do aço neste instante da corrida é seu efeito deletério na formação de *clogging*. Evitar *clogging* pode ser a principal justificativa do uso de gás inerte nas válvulas submersas.

3.3.5 Gás inerte nas válvulas submersas

Uma das técnicas mais utilizadas para minimizar a formação do *clogging* no colo das válvulas submersas é a injeção de gás argônio através dos tampões [16]. De acordo com os estudos relatados pelo autor, o gás injetado pela ponta do tampão gera uma nuvem de gás que impermeabiliza a superfície refratária das válvulas e do tampão, de modo que se consiga um menor ângulo de molhamento entre as inclusões e a mesma, conforme explanado no item 3.2.2. No entanto, problemas de infiltração de ar no sistema de injeção de argônio podem causar um efeito contrário devido à injeção direta de traços de ar atmosférico diretamente na região de formação de *clogging*. O problema de infiltração de ar é facilmente identificado quando a formação de *clogging* ocorre em apenas um dos veios de lingotamento, mostrando claramente que ali existe um problema de isolamento do sistema. Variações na pressão de gás de entrada também podem ser um bom indicador [16]. Este sistema exige tecnologia de automação, cuidados durante a montagem do tampão poroso e do circuito de injeção de gás, e o desenvolvimento das pressões e vazões ideais de purga de gás – este último adequado à realidade de cada usina.

---

[2] Simplificando, o efeito Venturi diz que, em líquidos incompressíveis, quando existe um estreitamento brusco da secção de escoamento, ocorre um aumento brusco da velocidade e uma diminuição da pressão do fluido.

O uso de argônio através dos tampões porosos também trás outros efeitos adversos quando do lingotamento de seções pequenas. O fluxo descendente de gás acaba por ser arrastado juntamente com o aço através das válvulas submersas. Devido à grande profundidade de penetração do jato dentro do molde, o gás argônio ao tentar subir à superfície pode ficar aprisionado entre as dendritas da casca de aço em solidificação, levando à formação de *pinholes* e *blowholes*. Uma técnica ainda pouco utilizada no lingotamento de tarugos, mas que pode trazer uma grande solução para este problema é a injeção de gás pelo colo da válvula.

Contini et al. [31] estudaram o mecanismo de deposição de inclusões de alumina empregando um modelo fluidodinâmico computacional para caracterizar o escoamento do aço na região da válvula tampão. A geometria simulada pode ser vista na Figura 3.26.

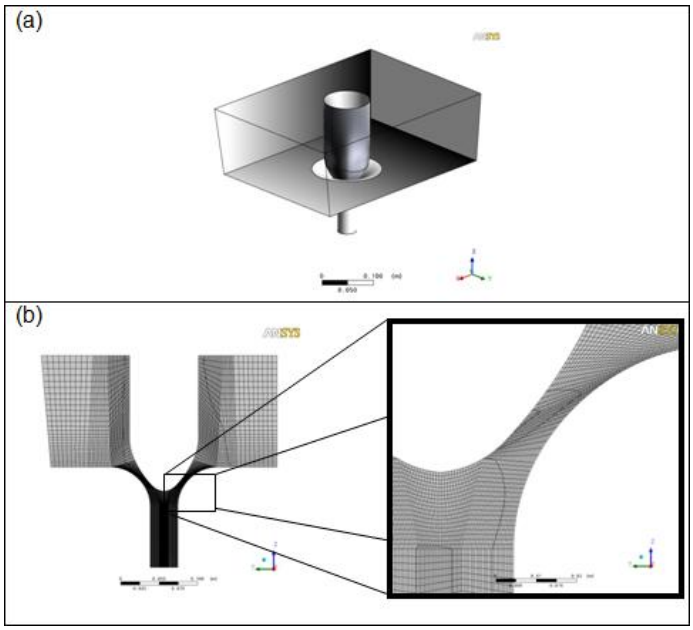


Figura 3.26: (a) Geometria simulada; (b) Malha computacional [31].

A Figura 3.26 (a) mostra o acoplamento entre o tampão e o colo da válvula. A Figura 3.26 (b) mostra a malha geométrica adotada para as simulações. Na ampliação, é possível observar o refinamento da malha da região do *gap* existente entre o tampão (parte superior) e o colo da válvula (parte inferior), por onde passa o aço durante o lingotamento.

A Figura 3.27 mostra as principais zonas de deposição de inclusões de alumina para a geometria simulada.

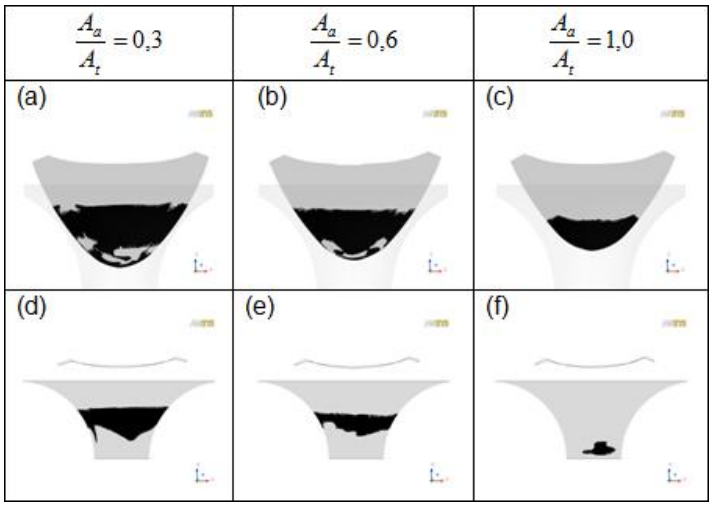


Figura 3.27: Comparação das regiões mais propícias à deposição de alumina para diferentes aberturas de tampão. As figuras (a), (b) e (c) representam as regiões preferenciais na ponta do tampão e as figuras (d), (e) e (f) representam as regiões preferenciais no colo da válvula. A cor preta representa as maiores taxas de deposição de alumina [31].

Na Figura 3.27 as áreas pretas representam as zonas de maior taxa de deposição de alumina. A razão de área A_a/A_t representa o *gap* entre as duas peças refratárias. Razões maiores representam maiores aberturas. Pode-se observar nesta figura que quanto maior é a abertura do tampão menor é a deposição no colo da válvula e no tampão, Figura 3.27 (c) e (f). Este fenômeno pode ser relacionado com a variação da pressão ao longo da válvula, como visto na figura 3.28.

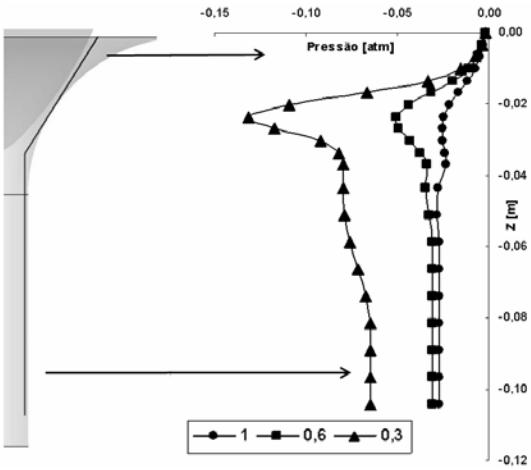


Figura 3.28: Perfil de variação da pressão ao longo da válvula submersa para as diferentes aberturas de tampão simuladas [31].

A Figura 3.28 mostra os perfis de pressão existentes na região de passagem de aço. Observa-se que na zona de maior deposição ilustrada na Figura 3.27 existe um

abaixamento da pressão devido ao efeito Venturi, pois há um aumento da velocidade na região de estrangulamento. Para a razão de área de 0,3, onde ocorre a maior deposição de alumina, o abaixamento de pressão é muito mais acentuado. A Figura 3.29 apresenta as taxas de deposição calculadas para as três aberturas de tampão simuladas.

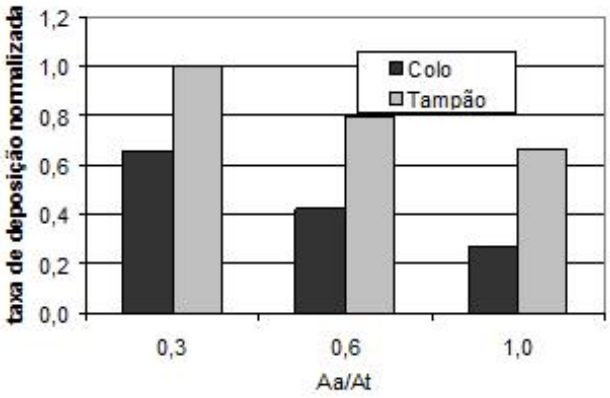


Figura 3.29: Comparação da taxa de deposição normalizada em função da abertura do tampão [31].

Os resultados mostrados na Figura 3.29 reforçam os resultados obtidos na Figura 3.27, onde se consegue menores taxas de deposição à medida que se abrem os tampões. Este fenômeno é explicado pela redução da turbulência gerado por menores velocidades de passagem de aço. Conforme foi debatido na seção 3.2.2, quanto menor a turbulência menor será a tendência à formação de depósitos de óxidos [12].

Ainda em seu trabalho, Contini et al. [31] simularam a taxa de deposição de alumina para o caso de utilização de válvulas com injeção de nitrogênio. O gás utilizado na simulação foi o nitrogênio. Acredita-se, na prática, que por ser um gás não inerte ele seja parcialmente solubilizado no aço, de modo que exista uma menor probabilidade de geração de defeitos do tipo *pinhole* e *blowhole*. Sua menor massa específica em relação ao argônio também pode ser um fator de vantagem para a separação do mesmo do aço e a conseqüente minimização de geração de defeitos. A simulação feita pelos autores mostra a distribuição de gás para três vazões diferentes, conforme mostra a Figura 3.30.

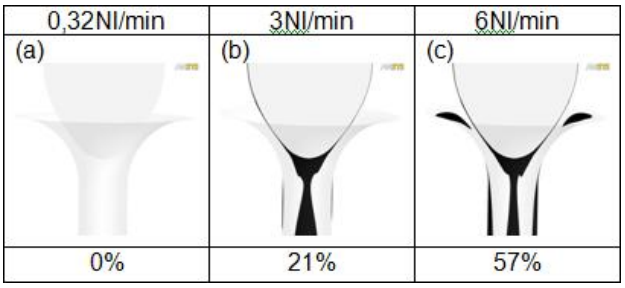


Figura 3.30: Vista transversal de um corte no centro do tampão e a respectiva porcentagem de gás arrastado para o veio. A cor preta representa a fração volumétrica de gás [31].

Na Figura 3.30, para uma vazão de 0,32 Nl.min^{-1} não há passagem de gás para o veio, enquanto que para vazões de 3 e 6 Nl.min^{-1} o percentual de gás injetado que passa para o veio é de 21% e 57%, respectivamente. No entanto, para vazões baixas, a eficiência de redução da taxa de deposição também é menor, conforme pode ser vista na Figura 3.31.

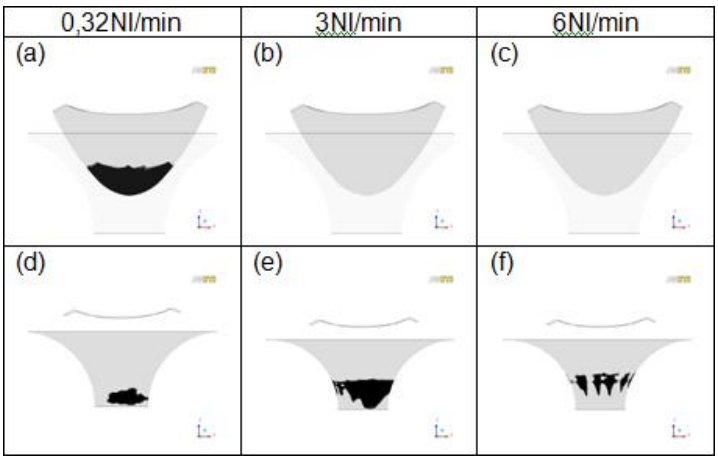


Figura 3.31: Comparação das regiões mais propícias à deposição de alumina nas diferentes vazões de gás para uma abertura de tampão de 1,0. As figuras (a), (b) e (c) representam as regiões preferenciais na ponta do tampão e as figuras (d), (e) e (f) representam as regiões preferenciais no colo da válvula. A cor preta representa as maiores taxas de deposição de alumina [31].

A Figura 3.31 mostra as principais zonas de deposição de inclusões de alumina nas três vazões testadas para a abertura de tampão de 1,0. Para a vazão de 6 Nl.min^{-1}, apesar do maior volume arrastado (Figura 3.30), houve uma diminuição das regiões preferenciais de deposição na ponta do tampão, não havendo diferença significativa no colo da válvula submersa.

A Figura 3.32 sumariza os resultados obtidos com a injeção de nitrogênio.

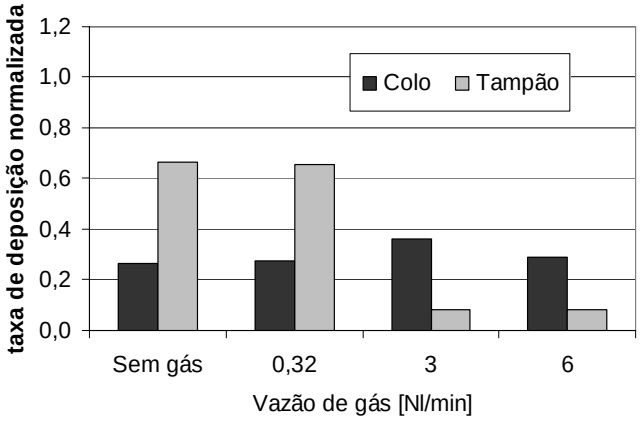


Figura 3.32: Comparação da taxa de deposição normalizada em função da injeção de gás [31].

A Figura 3.32 mostra claramente a influência da injeção de nitrogênio sobre a redução da taxa de deposição normalizada de partículas de alumina no tampão, sem ganho significativo no colo da válvula. Os autores deste trabalho de simulação ressaltam que os resultados são provenientes de um modelo de escoamento multifásico e de transporte de partículas e devem ser validados com a prática industrial sempre que possível.

3.4 Métodos para Avaliar a Limpeza dos Aços

Existem técnicas diretas e indiretas para a avaliação da limpeza dos aços. Os métodos diretos são mais caros, porém, fornecem informações precisas e quantitativas. Já os métodos indiretos, mais rápidos e mais baratos, fornecem apenas dados qualitativos. A seguir é feita uma breve explicação de alguns métodos utilizados, segundo o trabalho de Zhang [6].

3.4.1 Métodos diretos

Avaliação de inclusões em seções sólidas

a. Microscopia Ótica: é o método mais tradicional, onde a quantificação é feita visualmente através da superfície polida de uma amostra. A maior limitação deste método está relacionada com erros de interpretação das imagens.

a. Análise de Imagens: método semelhante ao primeiro, porém, com a vantagem de ser mais rápido – devido à digitalização das imagens –, e possibilitar a análise de áreas maiores. A maior limitação está relacionada à qualidade da preparação das amostras, onde arranhões e/ou pites[3] podem causar erros de interpretação.

b. Impressão de Baumman: técnica de revelação macrográfica que permite revelar macroinclusões de sulfetos e trincas. Esse método é apenas qualitativo.

c. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS): método que permite revelar a morfologia tridimensional da inclusão, bem como sua composição química. Requer preparação qualificada das amostras.

d. Espectrometria de Emissão Ótica com Análise de Discriminação de Pulso: esse método analisa elementos dissolvidos no aço líquido.

e. Espectrometria de Massa a Laser: um feixe de laser ioniza as partículas, obtendo-se um espectro que é comparado com um padrão existente, revelando assim os elementos presentes.

f. Espectroscopia Fotoelétrica de Raios-X: este método usa raios-X para mapear a composição química de inclusões maiores que 10 μm.

g. Espectroscopia de Elétrons Auger: este método usa um feixe de elétrons para mapear a composição de áreas pequenas da superfície de amostras planas.

Avaliação de inclusões em volumes sólidos

a. Ultrassom: método não-destrutivo para detecção de inclusões maiores que 20 μm em porções sólidas de aço.

b. Detecção de Inclusões Mannesmann: amostras laminadas são inspecionadas para a detecção de inclusões e/ou porosidades maiores que 40 μm.

c. Microscopia de Varredura Acústica: amostras cônicas são inspecionadas por um detector em formato espiral.

[3] Forma de corrosão localizada e de alta intensidade, caracterizada por pequenos pontos oxidados sobre a superfície metálica, onde a profundidade oxidada é geralmente maior que o diâmetro do ponto oxidado.

d. Raios-X: a amostra é fatiada, de modo que cada fatia é submetida aos raios-X. Posteriormente as radiografias são processadas por análise de imagens.

e. Eletrólise: análise via úmida onde as amostras de aço totalmente dissolvidas em HCl. As inclusões remanescentes são coletadas para as análises.

f. Fusão por Feixe de Elétrons: amostras de aço acalmado ao alumínio são fundidas sob vácuo para permitir a flotação das inclusões.

g. Fusão em Cadinho Frio: a amostra é fundida da mesma forma que no método de fusão por feixe de elétrons. Após a solidificação da amostra, as inclusões da superfície são coletadas para análise posterior.

h. Decomposição Térmica Fracionada: quando a temperatura da amostra excede a temperatura de fusão do aço, as inclusões podem ser reveladas na superfície do líquido e então decompostas.

Avaliação de inclusões em aço líquido

Existem inúmeras maneiras de se detectar a quantidade e o tamanho das inclusões no aço líquido, tais como técnicas de ultrassom para sistemas líquidos; analisadores de limpeza em metais líquidos; e técnicas de varredura por microscopia laser.

3.4.2 Métodos indiretos

Medição do oxigênio total (O_{tot})

O oxigênio total do aço é a soma do oxigênio livre e do oxigênio combinado sob a forma de óxidos. O oxigênio livre (ou ativo – O_A) pode ser medido facilmente ao longo do processo através do uso de sensores. O oxigênio livre é controlado basicamente pelo equilíbrio termodinâmico entre o oxigênio e os elementos desoxidantes, como o alumínio. Sabendo os teores de oxigênio total e do oxigênio livre, fazendo-se a diferença entre ambos, tem-se o teor de oxigênio combinado, o qual nos dá uma indicação quanto ao nível de inclusões presentes no banho.

Incremento de nitrogênio

A diferença entre os teores de nitrogênio no distribuidor e na panela dá um indicativo quanto à reoxidação do banho pelo contato com o ar atmosférico. Como o ar é composto principalmente por nitrogênio, quando há reoxidação, espera-se, também, um aumento do teor desse elemento no aço. Salienta-se que o incremento de oxigênio no aço devido à reoxidação é muito maior que o medido para o nitrogênio, pois a cinética de absorção do primeiro é muito mais rápida. A Figura 3.33 mostra a correlação entre o incremento de nitrogênio e o teor de oxigênio total no distribuidor.

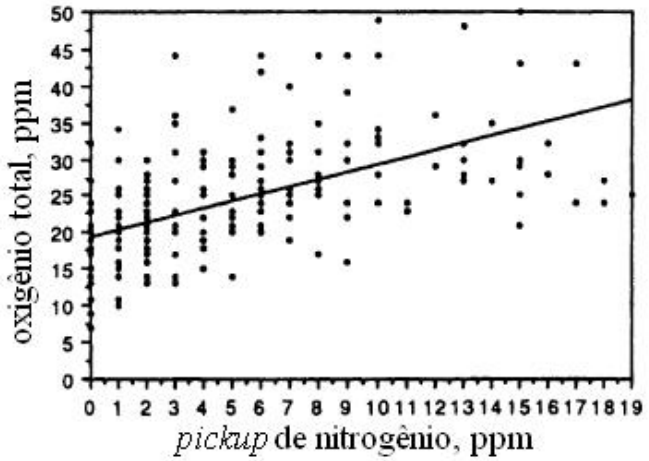


Figura 3.33: Correlação entre o incremento de nitrogênio e o teor de oxigênio total no distribuidor [6].

A Figura 3.33 mostra o *pick up* de oxigênio total em função do *pick up* de nitrogênio em amostras retiradas no distribuidor durante o lingotamento contínuo. Observa-se pela tendência que o *pick up* de um é acompanhado do *pick up* do outro.

Perda de alumínio dissolvido

A perda de alumínio dissolvido dá uma indicação da ocorrência de reoxidação do banho. Contudo, esse indicativo é menos preciso que o incremento de nitrogênio.

Composição da escória

A evolução da composição da escória antes e após as operações de refino fornece informações sobre a eficiência da incorporação das inclusões pela escória. Podem ser feitas também correlações entre a composição da escória e das inclusões para se inferir sobre

suas origens. No entanto, esse método é pouco preciso devido às variações termodinâmicas do processo e à falta de representatividade das amostragens da escória.

Lingotabilidade

O termo "lingotabilidade" se refere a uma série de indicativos gerados por métodos indiretos de análise das condições de lingotamento. Por exemplo, a lingotabilidade pode ser determinada pelas variações de nível de aço no molde ou pelas variações de posição do tampão. Quando houver excesso de inclusões, as partículas depositadas no interior da válvula submersa irão reduzir a seção de passagem de aço, o que irá ocasionar uma variação no fluxo de aço do distribuidor para o molde. Como a velocidade de lingotamento tende a ser constante, a abertura do tampão irá variar para tentar compensar essa variação de fluxo e estabilizar o nível de aço no molde. Assim, quanto mais estável for o nível de aço no molde e a posição do tampão, melhor será a lingotabilidade da corrida.

Uma pior lingotabilidade do aço, assim como a ocorrência de *clogging*, pode ser um indicativo da falta de limpeza do aço. Esse fenômeno, conforme já foi abordado anteriormente, ocorre, por exemplo, devido à presença de pequenas inclusões de alumina sólida no aço do distribuidor. Como não existe um método direto para se determinar a extensão do entupimento da válvula submersa, usa-se a lingotabilidade para isso.

Faulring [11] correlaciona em seu trabalho o fluxo de aço através da válvula submersa com a razão entre o teor de cálcio e o teor de alumínio no distribuidor em aços desoxidados com alumínio. A Figura 3.34 mostra essa correlação.

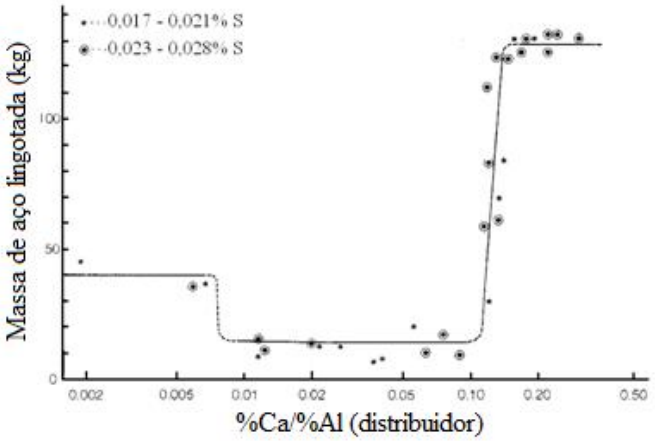


Figura 3.34: Efeito do cálcio sobre o fluxo de aço através da válvula submersa em aços desoxidados com alumínio [11].

Na Figura 3.34 o fluxo de aço através da válvula submersa é representado pela massa de aço lingotada (kg). Pode-se observar que entre as razões de Ca/Al de 0,01 a 0,10 o fluxo de aço através da válvula submersa atinge os valores mais baixos, independente da faixa de enxofre. Para valores em torno de 0,10 o fluxo de aço tende a subir vertiginosamente. Esse comportamento pode ser explicado pela eficiência da modificação das inclusões. Para as razões a partir de 0,10, dar-se-á a formação de inclusões de baixo ponto de fusão, até se atingir o fluxo máximo atribuído as inclusões $C_{12}A_7$. Conclui-se também que inclusões resultantes de adições insuficientes de cálcio podem piorar o fluxo de aço em relação às inclusões alumina pura – razão zero. É necessário ressaltar que melhores lingotabilidades estão associadas às inclusões de baixos pontos de fusão.

Ainda, em muitas usinas, a lingotabilidade é expressa por meio de uma "nota" dada à corrida, sendo esta atribuída a partir de critérios específicos de cada máquina de lingotamento contínuo e definidos de acordo com as variações do nível dos tampões.

3.4.3 Técnica estatística de valores extremos

Esta técnica une ferramentas estatísticas às técnicas diretas de avaliações de inclusões, conforme a norma ASTM E2283 – 03 [32].

Em seu estudo Fontana et al. [33] colheu amostras de aço ao longo do refino secundário do aço em uma planta siderúrgica para a posterior caracterização de inclusões através de diferentes técnicas. Uma das técnicas utilizadas foi a de análise via estatística de valores extremos. O objetivo foi validar esta técnica ao longo do processo, onde se espera uma redução do tamanho das inclusões decorrente da evolução da limpeza do aço. O resultado da análise estatística demonstrou a eficácia da evolução da limpeza do aço no decorrer do processo de fabricação conforme já era esperado, validando a aplicação desta técnica. A Figura 3.35 mostra o resultado obtido.

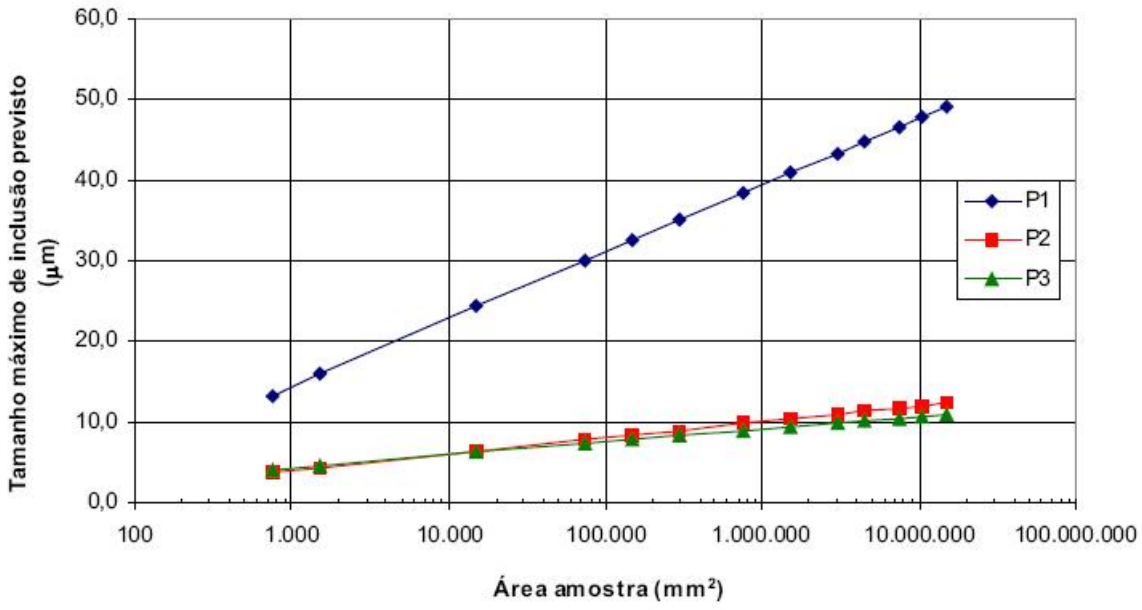


Figura 3.35: Tamanho máximo previsto das inclusões versus área da amostra para as amostras P1, P2 e P3 [33].

Na Figura 3.35 se observa que o tamanho máximo previsto das inclusões tende a decrescer da amostra P1 (primeira amostra retirada, quando o aço é mais sujo) para a amostra P2. Pouca variação é percebida entre as amostras P2 e P3 (P3 corresponde à última amostra retirada, momento em que o aço está mais limpo). O mesmo comportamento é presenciado na declividade das retas, onde em P1 a declividade é mais acentuada que o observado em P2 e P3, ou seja, estatisticamente o tamanho das inclusões depende menos da área em P2 e P3.

Estes resultados evidenciam o efeito esperado da evolução da limpeza do aço ao longo do refino, comprovando a eficácia do método ASTM E 2283 – 03 para avaliação de distribuição de inclusões.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A crescente demanda por aços limpos, especialmente na produção de aços para a indústria automobilística, tem fomentado o estudo e o desenvolvimento de novos processos para a siderurgia. A cada ano uma grande quantidade de trabalhos é apresentada nos mais diversos fóruns de engenharia e ciência dos materiais. Os campos de pesquisa variam desde o desenvolvimento de matérias-primas até a aplicação de novos materiais. Este trabalho se enquadra na busca de práticas operacionais para a fabricação de aços limpos (*clean steel*).

4.1 Aciaria

Todos os testes foram conduzidos em uma aciaria de uma planta siderúrgica voltada para a produção de aços para a indústria automobilística. A Figura 4.1 ilustra o fluxo de produção dentro desta aciaria.

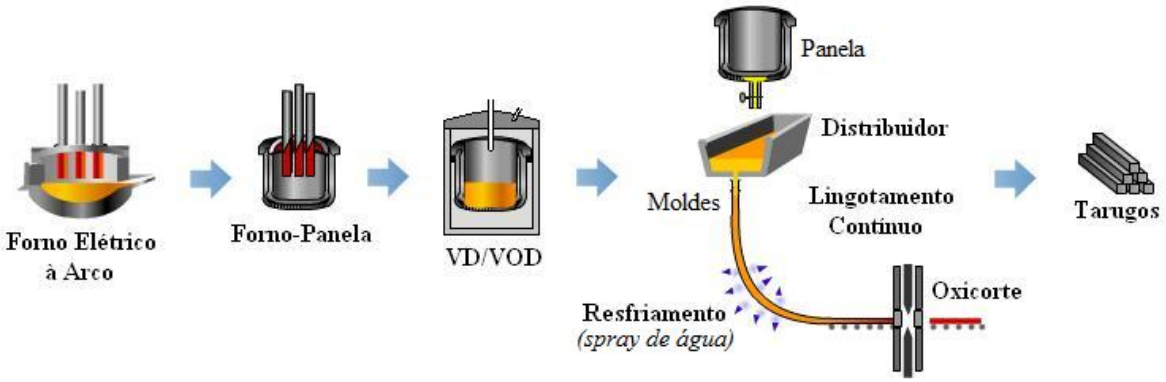


Figura 4.1: Fluxo de produção dentro da aciaria.

A aciaria ilustrada na Figura 4.1 possui um forno elétrico a arco com capacidade de 70 t; um forno panela; uma estação de tratamento sob vácuo; e uma máquina de lingotamento contínuo de tarugos curva de três veios com moldes em seção quadrada de 150 ou 240 mm. As panelas possuem capacidade de 65 t e são agitadas com gás inerte. No lingotamento, o distribuidor é tipo delta com 16 t de capacidade. Este trabalho está focado na etapa de lingotamento contínuo. A Figura 4.2 detalha a região de interesse do lingotamento contínuo para este trabalho.

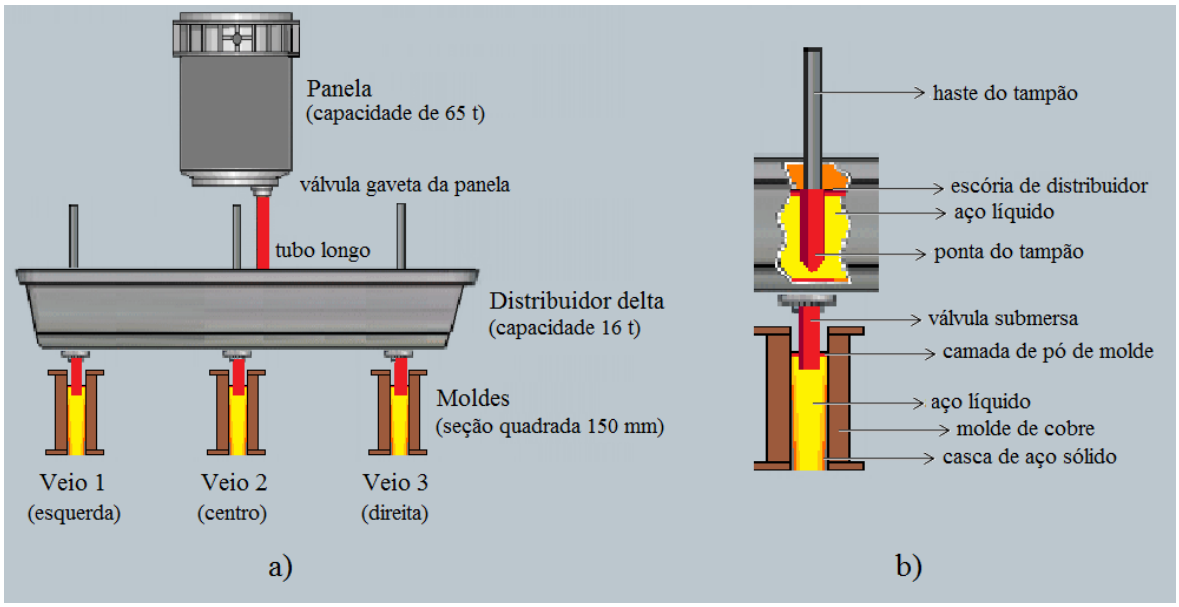


Figura 4.2: Detalhamento da região de interesse do lingotamento contínuo: (a) macro-visão mostrando panela, distribuidor e moldes; (b) ampliação da região dos veios, onde o aço escoa do distribuidor para os moldes.

Na Figura 4.2 (a), o aço é transferido da panela com capacidade de 65 t para o distribuidor delta com capacidade de 16 t através de um tubo refratário longo selado com argônio na região de contato com a válvula gaveta da panela. O aço do distribuidor é dividido entre os três veios de lingotamento, onde é formada a casca sólida quadrada na seção de 150 mm. Na ampliação mostrada na Figura 4.2 (b), a cobertura do aço no distribuidor é feita com escória sintética à base de cálcio-aluminatos. A transferência do aço do distribuidor para os moldes é feita através de válvulas submersas (SEN) com vazão controlada por movimento sobe/desce do tampão. A lubrificação do aço nos moldes é feita com pó de molde. O nível de aço nos moldes é controlado através de sistema com fonte radioativa em cada um dos veios. Esta máquina está equipada com agitador eletromagnético nos moldes e no final do comprimento metalúrgico dos tarugos lingotados, com objetivo de homogeneizar estrutura solidificada e minimizar segregações centrais. Ainda sobre esta máquina de lingotamento, o resfriamento secundário é com *spray* de água e a oscilação dos moldes é mecânica. O corte dos tarugos é feito com tochas de oxicorte.

4.2 Planejamento dos Testes

4.2.1 O aço

Foi selecionado o aço DIN 41CRS4, muito produzido na aciaria e com histórico de ocorrência de *clogging* e rejeição por macroinclusões. A Tabela 4.1 mostra a composição química conforme a norma DIN.

Tabela 4.1: Composição química do aço DIN 41CRS4 (DIN Handbook 404).

	C	Si	Mn	P	S	Cr
Máx	0,45	0,40	0,90	0,035	0,040	1,20
Min	0,38	0,00	0,60	0,000	0,020	0,90

A composição química do aço DIN 41CRS4 não possui peculiaridades para justificar sua maior propensão à formação de macroinclusões em relação a outros aços semelhantes. A razão desta maior propensão na usina onde foram conduzidos os testes ainda não foi estudada.

As aplicações do aço DIN 41CRS4 vão desde a fabricação de cubos de rodas, pontas de eixo, componentes de suspensão até a produção de parafusos, entre outras aplicações.

4.2.2 Sequencial de teste

Foi programado um sequencial de quatro corridas deste aço, das quais se planejou avaliar a lingotabilidade, a limpeza e a evolução da distribuição de inclusões nas duas primeiras corridas do sequencial (corridas A e B). A razão da avaliação apenas nas primeiras duas corridas está nas limitações operacionais relacionadas à amostragem dos tarugos. Optou-se por um sequencial de quatro corridas em função do baixo rendimento metálico para seqüenciais menores e do desempenho desconhecido das válvulas submersas em teste, pois a programação de seqüenciais maiores poderia gerar contratempos e paradas de processos no caso destas válvulas não resistirem a seqüenciais longos.

Para a realização dos testes, todos os parâmetros de refino foram mantidos conforme os padrões estabelecidos, sendo que nenhum evento especial que pudesse interferir nos resultados foi reportado em qualquer uma das corridas testadas. Com exceção

das válvulas submersas, no lingotamento contínuo todas as variáveis também foram mantidas conforme os padrões.

4.2.3 Válvula submersa multiporos

Para a confecção das válvulas submersas multiporos o fornecedor utilizou a mesma geometria e o mesmo material refratário empregado na fabricação das válvulas convencionais. No colo destas válvulas existem 16 orifícios por onde sai o gás injetado. A Figura 4.3 mostra o colo da válvula submersa.

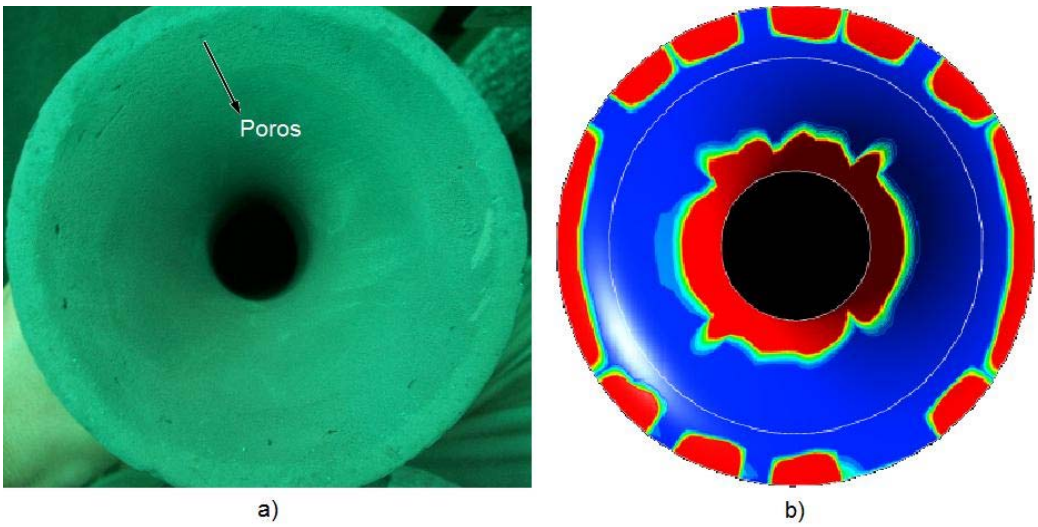


Figura 4.3: Colo da válvula submersa: (a) foto real em vista superior; (b) imagem de simulação computacional, mostrando as regiões de concentração de gás em vermelho (relatório de simulação computacional de injeção de gás).

Na Figura 4.3 (a) é possível visualizar os poros ao longo de toda a circunferência do colo da válvula. Esta é a região que fica em contato com o tampão durante a alimentação dos moldes com aço ao longo do lingotamento. A Figura 4.3 (b) mostra esquematicamente o colo da válvula, com a mesma geometria da válvula real, simulando as regiões de concentração de gás durante a injeção – zonas em vermelho. Esta figura foi retirada de uma simulação computacional realizada para a planta e é meramente ilustrativa. A simulação realizada não será abordada neste trabalho. A Figura 4.4 a seguir mostra, também ilustrativamente, o acoplamento do tampão no colo da válvula submersa no interior do distribuidor.

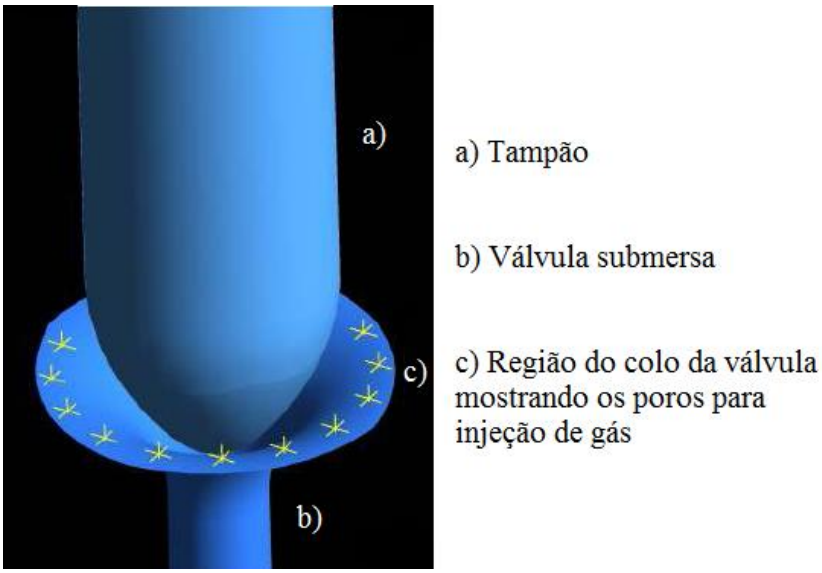


Figura 4.4: Acoplamento do tampão no colo da válvula submersa no interior do distribuidor (relatório de simulação computacional de injeção de gás).

Informações como geometria e composição química da válvula submersa, bem como detalhes sobre o processo de confecção da mesma não serão fornecidas neste trabalho por serem considerados segredo industrial do fabricante.

4.2.4 Gás e vazões de gás utilizadas

O gás utilizado nos testes foi o nitrogênio. Não se utilizou argônio porque uma experiência prévia da planta com injeção deste gás através de orifícios nos tampões, visando obter o mesmo benefício proposto neste trabalho, levou a problemas de rejeição dos tarugos por excesso de porosidades, os chamados *pinholes*. O nitrogênio, além de possuir massa específica menor e flotar mais rapidamente até a superfície do aço, não é inerte, ou seja, uma fração dele solubiliza no aço, reduzindo a probabilidade de incorporação de bolhas entre as dendritas e a conseqüente formação das porosidades. Cabe ressaltar que para o tipo de aço das corridas testadas é permitido *pick up* de nitrogênio, pois este aço não possui restrições quanto ao conteúdo deste elemento em sua especificação. No entanto, para outros tipos de aço o *pick up* de nitrogênio que esta prática pode introduzir pode torná-la inviável, devendo ser avaliada a utilização de um gás inerte.

A configuração adotada para o teste com as vazões de nitrogênio aplicadas em cada um dos veios podem ser vistas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Vazões de gás utilizadas.

Corrida	Veio	Vazão	Gás
A e B	1 (esquerda)	X	N_2
	2 (centro)	sem gás	N_2
	3 (direita)	3X	N_2

Na Tabela 4.2, a vazão utilizada no veio 3 é três vezes maior que a utilizada no veio 1. No veio central – veio 2 –, não foi injetado gás. Outras configurações também foram cogitadas, porém, todas as possibilidades introduzem algum tipo de ruído indesejável que pode impactar nos resultados. Escolheu-se essa configuração porque se acredita que ela seja a que minimiza estes ruídos, permanecendo apenas aquele referente à diferença de fluxo de aço entre os veios periféricos e o veio central do distribuidor. A realização de testes com outras configurações fica como sugestão para trabalhos futuros. Ainda sobre a Tabela 4.2, a determinação das vazões de teste foi baseada em uma simulação computacional realizada para a planta. Esta simulação não será abordada neste trabalho.

As vazões foram reguladas e mantidas através de um controlador de gás automático disponível no lingotamento contínuo. O software utilizado para o controle das vazões é o *FC Tecnik*. Foi realizada uma manutenção preventiva em todo o sistema e tubulações para certificar a estabilidade do fluxo de gás e a ausência de vazamentos de gás nas conexões. Esta medida é essencial, uma vez que vazamentos podem ser pontos de infiltração de ar atmosférico, podendo causar o efeito oposto esperado, ou seja, a reoxidação do aço na região do colo da válvula submersa.

4.2.5 Amostragem

Os tarugos lingotados foram separados e identificados em lotes conforme a corrida e o veio de lingotamento. Nas posições escolhidas para a amostragem os tarugos foram segregados em lotes distintos e então identificados conforme a Tabelas 4.3.

Tabela 4.3: Estrutura de amostragem utilizada (i = início de corrida; m = meio de corrida).

Corrida	Veio	Posição	Lote
A	**1** (esquerda)	**i** (início)	**A1i**
	2 (centro)		**A2i**
	3 (direita)		**A3i**
	1 (esquerda)	**m** (meio)	**A1m**
	2 (centro)		**A2m**
	3 (direita)		**A3m**
B	**1** (esquerda)	**m** (meio)	**B1m**
	2 (centro)		**B2m**
	3 (direita)		**B3m**

Na Tabela 4.3 a posição "i" equivale ao início da corrida (1º tarugo de cada veio) e a posição "m" equivale à porção intermediária da corrida, ou seja, o meio de cada corrida. Cada lote equivale a um tarugo. Na primeira corrida se optou por separar o primeiro tarugo lingotado de cada veio, pois se sabe que esta é uma das porções da corrida com grande probabilidade de existência de inclusões provenientes da oxidação durante o enchimento do distribuidor e dos detritos refratários proveniente da montagem dos mesmos. O início da segunda corrida não apresenta tal peculiaridade, de modo que não se considerou necessário a análise dos primeiros tarugos da mesma.

Os tarugos identificados conforme a Tabela 4.3 foram laminados e então extraídas as amostras. A Figura 4.5 mostra simplificadamente o ponto do processo de onde foram retiradas as amostras.

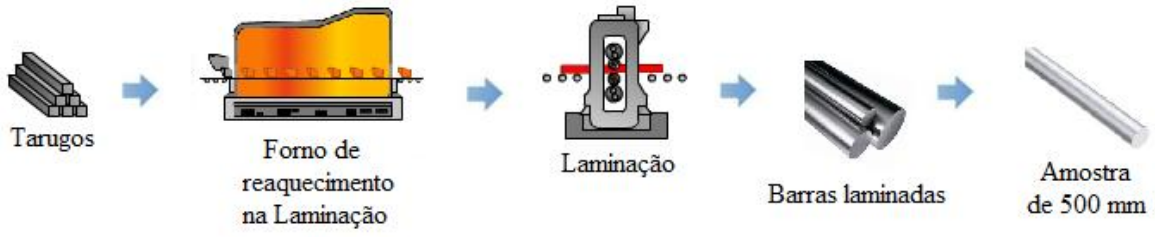


Figura 4.5: Seqüência de processamento após o lingotamento dos tarugos até a retirada das amostras.

Na Figura 4.5 os tarugos são reaquecidos e laminados até a retirada das amostras. Para cada lote de tarugo laminado foi extraída uma amostra de 500 mm de comprimento e bitola de 60,33 mm. A Figura 4.6 mostra esquematicamente as amostras nas medidas padrão para ensaios de ultrassom pelo método de imersão.

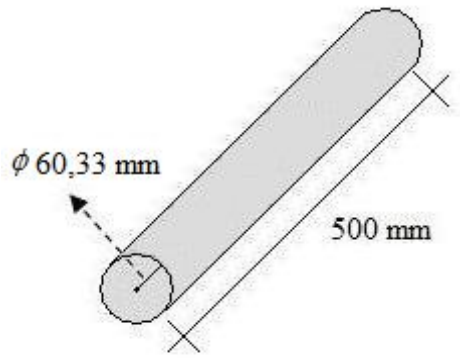


Figura 4.6: Amostra de 500 mm de comprimento e bitola de 60,33 mm.

As amostras retiradas conforme a Figura 4.6 foram identificadas de acordo com a nomenclatura utilizada na Tabela 4.3.

4.3 Quantificação dos Resultados

De acordo com a revisão da literatura, existem técnicas diretas e indiretas para a avaliação da limpeza dos aços. Para este trabalho foram utilizados alguns destes dois tipos técnicas para verificar o efeito da injeção de gás nas válvulas submersas sobre a limpeza e lingotabilidade de duas corridas. Foram utilizadas as seguintes variáveis de resposta para a comparação das amostras dos lotes: gráficos de lingotabilidade das corridas, sucateamento causado por macroinclusões, severidade em ultrassom, oxigênio total (O_{tot}) e nitrogênio (N_2) dos lotes, análise da morfologia das inclusões via microscopia eletrônica de varredura (MEV e EDS) e estimativa da maior inclusão não-metálicas endógenas de cada lote a partir da distribuição de valores extremos (norma ASTM E 2283–03). A seguir uma breve explanação sobre cada uma destas variáveis de resposta.

4.4.1 Gráficos de lingotabilidade

Em todas as corridas da Aciaria onde foram realizados os testes a variação da posição dos tampões é avaliada ao longo de cada corrida. A resposta é um gráfico que mostra a altura do tampão em relação ao colo da válvula submersa ao longo do tempo de lingotamento. A Figura 4.7 mostra um exemplo de como é feito o monitoramento.

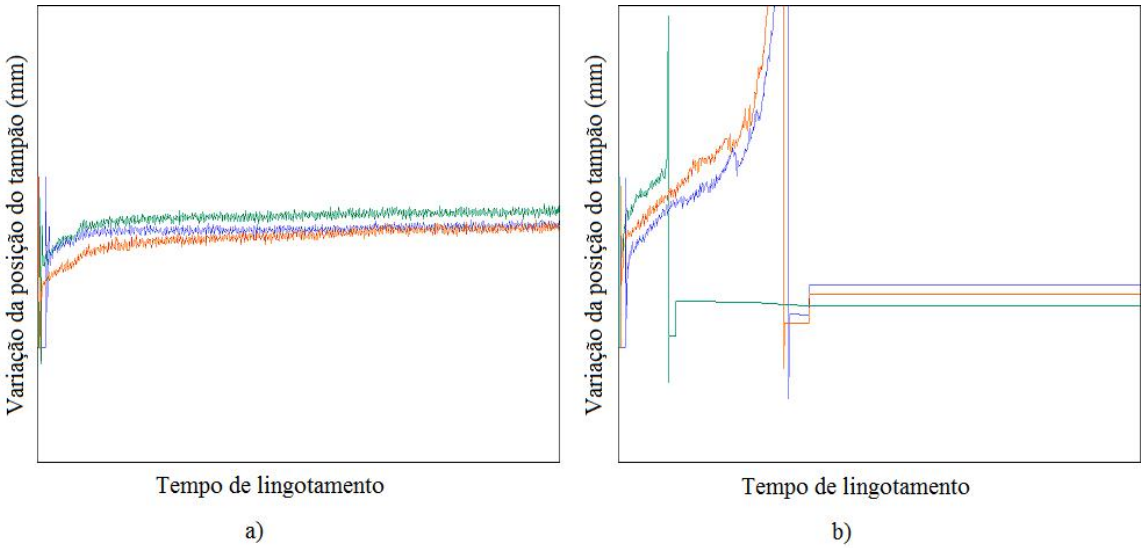


Figura 4.7: Monitoramento da lingotabilidade dos três veios de corridas distintas: a) corrida com excelente lingotabilidade; b) corrida com má lingotabilidade.

A Figura 4.7 (a) mostra o monitoramento de uma corrida com excelente lingotabilidade. Observa-se estabilidade da posição do tampão dos três veios ao longo de toda a corrida. A Figura 4.7 (b) mostra o monitoramento de uma corrida com má lingotabilidade, onde há ocorrência de *clogging* antes da metade da corrida. Neste caso se observa instabilidade da posição dos tampões desde o início da corrida, com a abertura dos mesmos ao longo do tempo de lingotamento, até atingir o nível máximo de abertura possível. A partir deste momento se tem a perda dos veios um a um. Esse efeito se dá pela deposição de inclusões na região do colo da válvula, a qual vai reduzindo a seção de passagem de aço através das mesmas, forçando a abertura do tampão para compensar esta redução de seção e manter o fluxo de aço constante para dentro dos moldes.

Para as corridas investigadas neste trabalho, pretende-se avaliar se há ou não diferença de estabilidade entre o nível de abertura dos tampões em cada veio.

4.4.2 Sucateamento causado por macroinclusões

Todas as corridas laminadas passam por etapas de inspeção para detecção de defeitos. Para a detecção de defeitos internos, os lotes são submetidos à inspeção por ultrassom nas linhas de inspeção, onde é possível detectar descontinuidades que podem levar a rejeição do material. Uma das causas destas descontinuidades são as inclusões não metálicas. A decisão de rejeição por macroinclusões é definida de acordo com padrões

estabelecidos de sinal de resposta. Dependendo do volume rejeitado, amostras dos lotes são enviadas ao laboratório para a caracterização do defeito.

No ensaio de ultrassom pelo método pulso-eco, a pressão exercida mecanicamente no transdutor excita o cristal piezelétrico, gerando uma onda longitudinal que percorre o material até encontrar um refletor (defeito). A onda retorna até o transdutor e é convertida novamente em sinal elétrico pelo efeito piezelétrico. O sinal do eco é assim convertido em percurso sônico, fornecendo o ecograma. No ecograma, o eixo *y* representa a intensidade do eco (%) e o eixo *x* representa o percurso sônico (mm).

Os tarugos das corridas investigadas foram separados em lotes distintos, agrupados pela corrida e pela condição de lingotamento (com ou sem injeção de gás). A Tabela 4.4 mostra a identificação dos lotes.

Tabela 4.4: Identificação dos lotes laminados e inspecionados.

Corrida	Condição	Lote	Peso aproximado
A	**C**om injeção de gás (veios 1 e 3)	**AC**	40 t
	Sem injeção de gás (veio 2)	**AS**	20 t
B	**C**om injeção de gás (veios 1 e 3)	**BC**	40 t
	Sem injeção de gás (veio 2)	**BS**	20 t

Na Tabela 4.4, o final “C” na identificação do lote indica “com” injeção de gás. O final “S” indica “sem” injeção de gás. Os tarugos não puderam ser separados por veio da mesma forma como na Tabela 4.3 por limitação inteiramente operacional. Na Tabela 4.3 cada um dos lotes (tarugos) foi laminado apenas para a realização de ensaios. Já na Tabela 4.4, os lotes foram laminados para atender pedidos de clientes, os quais entram na programação dos processos com pesos pré-estabelecidos. Neste caso, se fossem gerados vários lotes de pesos menores, ocorreria dificuldade de programação de produção.

Os lotes identificados conforme a Tabela 4.4 foram inspecionados em uma linha de inspeção do fabricante *Nutronik*. O método de ensaio adotado nesta linha é o teste por imersão, baseado nos mesmos princípios do pulso-eco, onde se utiliza como acoplante a água. Esta linha possui arranjo de seis transdutores alinhados, onde cada transdutor tem 8 mm de diâmetro. Foi utilizada freqüência de 5 MHz. A calibração da linha de inspeção é regulada de forma que permita a detecção de defeitos equivalentes a 2 mm (menor defeito detectável), já que o padrão desta linha apresenta defeito artificial SDH (*side drilled hole*) de 1 mm de diâmetro por 50 mm de comprimento. Nesta linha de inspeção, os transdutores

giram ao redor do perímetro da barra durante o deslocamento da mesma ao longo do seu eixo longitudinal. A velocidade de deslocamento das barras é de 1,2 $m.s^{-1}$.

4.4.3 Severidade em ultrassom pelo método de imersão

As amostras retiradas de cada lote foram submetidas ao ensaio de ultrassom pelo método de imersão em água, o qual faz uma varredura de todo o volume de material da barra, fornecendo uma visão bidimensional da localização dos defeitos (perímetro *x* comprimento). Este ensaio foi realizado em um equipamento da marca *Krautkrämer*, modelo *UPR4*. Foi utilizado um cabeçote de 8,95 mm de diâmetro e freqüência de ultrassom de 10 MHz. O princípio deste ensaio é o mesmo descrito no item 4.4.2. A diferença está na sensibilidade de detecção, que em função da maior freqüência é maior neste caso.

Neste ensaio de ultrassom pelo método de imersão é possível detectar defeitos de até 290 μm. No entanto, devido à alta sensibilidade de detecção, existe uma maior probabilidade de existência de ruídos no sinal de resposta. O tempo de ensaio também é maior neste equipamento. Estas duas restrições inviabilizam a utilização deste método em escala de produção, pois o elevado tempo de ensaio não permitiria a sua realização em todos os lotes e a elevada sensibilidade levaria a um grande índice de rejeição dos mesmos por defeitos falsos.

Neste ensaio são quantificados todos os tipos de defeitos internos, incluindo além das inclusões, as porosidades e as trincas internas. Devido à grande sensibilidade do equipamento, algumas variações na microestrutura do material também podem ser detectadas e quantificadas. Para minimizar os efeitos da variação de microestrutura sobre os resultados, as amostras de 500 mm de comprimento são previamente submetidas ao tratamento térmico de normalização com um ciclo padronizado para o aço DIN 41CRS4. Com este tratamento térmico se consegue uma estrutura mais homogênia e com menor ruído. Outro fator que pode gerar ruídos na detecção é a rugosidade superficial das barras. Para minimizar este efeito as amostras são usinadas após o tratamento térmico, removendo-se cerca de 3 mm no diâmetro com o intuito de preparar a superfície da amostra para o ensaio.

A quantificação dos defeitos é feita por um índice chamado de severidade. A severidade é a soma do comprimento dos defeitos dividida pelo volume inspecionado, sendo sua unidade $mm.dm^{-3}$. Deste modo, quanto mais suja a corrida maior será sua severidade. A Figura 4.8 mostra um exemplo de um relatório obtido em um ensaio de ultrassom pelo método de imersão.

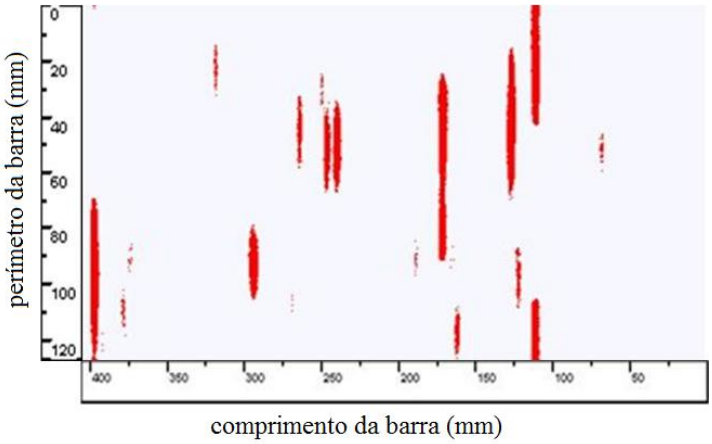


Figura 4.8: Exemplo de indicações de inclusões em uma barra submetida ao ensaio de ultrassom pelo método de imersão.

Na Figura 4.8 o eixo *x* representa o comprimento varrido na barra, sendo de 407 mm neste exemplo. O eixo *y* representa o perímetro da barra, sendo de 128,40 mm neste exemplo. A severidade calculada para este caso é de 165 $mm.dm^{-3}$, para um comprimento total de defeitos de 69 mm.

Embora possa haver influência de outros defeitos internos sobre o cálculo da severidade, a experiência prática na usina mostra que as inclusões são os defeitos que realmente afetam a ordem de grandeza dos resultados em amostras devidamente normalizadas. Deste modo, o resultado de severidade pode ser utilizado com boa aproximação para a avaliação da limpeza dos aços.

4.4.4 Análise de oxigênio total (O_{tot}) e nitrogênio (N_2)

A análise de O_{tot} dos lotes fornece uma aproximação do conteúdo inclusionário do aço. Lembrando o item 3.4.2, o O_{tot} é a soma do oxigênio dissolvido com o oxigênio presente sobre a forma de óxidos (inclusões). Assim, em aços mais sujos se espera um teor de O_{tot} maior, pois existe um maior conteúdo de inclusões.

O conteúdo de N_2 permite detectar se houve ou não reoxidação do aço por contato com o ar atmosférico, pois a composição do ar é rica neste gás. Deste modo, se houve incorporação de oxigênio, também deve ter ocorrido incorporação de nitrogênio (item 3.4.2).

Para os lotes em teste, estas análises foram realizadas em um determinador simultâneo de O_{tot} e N_2 da marca *Leco*, modelo *TC-436*. Foram analisadas seis amostras por lote e o teor de O_{tot} e N_2 medidos em partes por milhão (ppm).

Neste equipamento o teor de O_{tot} é medido por detecção infravermelha. O N_2 é medido por condutividade térmica. A amostra – pino, conforme Figura 4.9 (b) – precisa ser previamente limada para a remoção da oxidação superficial. A amostra é mantida em acetona para evitar reoxidação pelo ar atmosférico. A determinação inicia pela colocação de um cadinho de grafite vazio entre os dois eletrodos do forno. Este cadinho é selado e purgado de todos os gases atmosféricos. Uma corrente alta é passada pelo cadinho, de modo que é gerada uma grande quantidade de calor. Os gases presos no cadinho são liberados espontaneamente. A seguir, uma amostra é colocada no cadinho. Uma alta corrente é passada novamente, gerando calor e repelindo os gases da amostra. Para prevenir liberação espontânea de gases do cadinho durante a análise, esta corrente é mais baixa. O oxigênio liberado da amostra se combina com o carbono do cadinho gerando monóxido de carbono. Os gases da amostra passam pelo óxido de cobre de terra rara aquecido, que converte o monóxido de carbono em dióxido de carbono. Os gases da amostra passam então pela célula de infravermelho[4] que detecta o oxigênio como dióxido de carbono. Após a detecção, este gás é removido para não interferir na análise de nitrogênio. O fluxo de gás passa então pela célula de condutividade térmica[5] que detecta o este elemento. O gás de transporte utilizado é o hélio, pois sua condutividade térmica é suficientemente diferente à do nitrogênio, evitando assim distorções no resultado [34].

4.4.5 Imagem e composição química das inclusões via MEV/EDS

Através da morfologia e composição química das inclusões é possível inferir sobre suas origens com base nas informações disponíveis na literatura.

---

[4] Cada composto absorve em uma região infravermelha diferente. Assim, como cada molécula tem seu próprio espectro, a identidade e quantidade de um composto podem ser determinadas através deste método.
[5] A célula de condutividade térmica detecta diferenças de condutividade térmica dos gases.

Para a verificação da morfologia das inclusões, algumas inclusões escolhidas aleatoriamente, uma de cada lote, foram submetidas ao microscópio eletrônico de varredura (MEV), onde suas imagens foram registradas para uma magnitude de 2000 *x*. O equipamento utilizado foi um MEV da marca *Zeiss*, modelo *LEO 440 V.02.04*.

Para a determinação da composição química das inclusões utilizou-se o método EDS (*Energy Dispersive Spectrum*). Para este fim se utilizou a microsonda presente no MEV e o software *INCA*.

4.4.6 Análise de valores extremos

A norma internacional ASTM E 2283–03 descreve a metodologia para caracterizar estatisticamente a distribuição das maiores inclusões não metálicas endógenas em um determinado lote de aço. Esta técnica consiste em medições metalográficas quantitativas seguidas da aplicação de formulações estatísticas para a estimativa da distribuição dos valores extremos de inclusões. Com esta distribuição é possível calcular o maior diâmetro estimado de inclusão em determinada área analisada. Baseado nestes resultados é possível comparar diferentes lotes de aços.

Para esta técnica são necessárias seis amostras por lote. Essas seis amostras foram retiradas das amostras de 500 mm de comprimento utilizadas para o ensaio de ultrassom pelo método de imersão. Procurou-se retirar as amostras eqüidistantes umas das outras (aproximadamente a cada 100 mm). A Figura 4.9 mostra esquematicamente a amostra laminada de 500 mm e os locais de onde foram extraídas as seis amostras para análise.

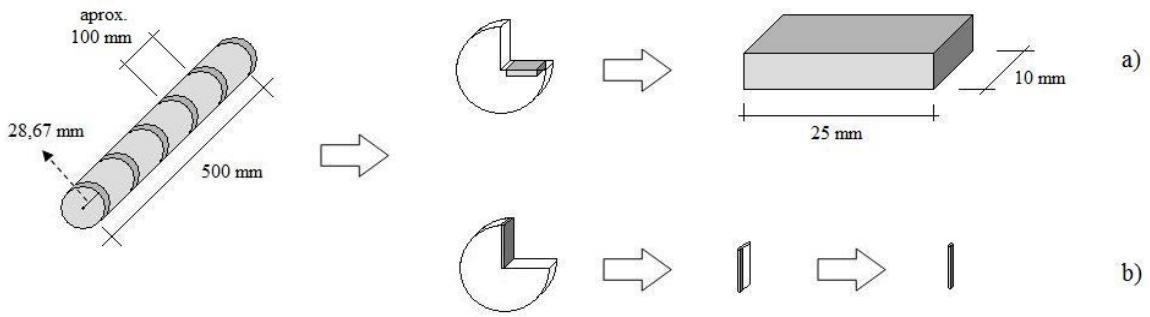


Figura 4.9: Amostra de 500 mm para ensaio de ultrassom: a) região de retirada de amostra para análise de valores extremos; b) pino para análise de oxigênio total e nitrogênio.

A Figura 4.9 (a) mostra a região de meio raio de cada fatia da amostra de 500 mm – conforme a norma ASTM E 45 –, de onde se retiraram as seis amostras de 250 mm^2 de área de plano para análise de valores extremos. Estas amostras foram preparadas de acordo com a norma ASTM E 3. A Figura 4.9 (b) mostra a região de retirada dos pinos para análise de O_{tot} e N_2, conforme descrito no item 4.4.4 deste trabalho.

Para cada uma das seis amostras, quatro planos precisam ser analisados. Em cada plano, um total de 150 mm^2 precisa ser varrido e as inclusões não metálicas endógenas medidas para a determinação do maior diâmetro da maior inclusão. São necessários 24 diâmetros para se estabelecer a distribuição de valores extremos das maiores inclusões endógenas do aço, ou seja, é preciso o diâmetro da maior inclusão de cada um dos quatro planos das seis amostras. No entanto, para este estudo, foram registrados os diâmetros das duas maiores inclusões de cada plano totalizando 48 medidas, pois de acordo com a norma existe a probabilidade de existir causas especiais que devam ser desconsideradas. No caso da existência de causas especiais, seu valor deve ser descartado e, então, passa-se a utilizar o valor do segundo maior objeto observado no respectivo plano. O teste para verificar a existência de causas especiais é refeito para avaliar se o novo valor utilizado pode ser considerado.

Para a captura das imagens foi utilizado um microscópio óptico da marca *Olympus*, modelo *BX60M*, no qual foi acoplada uma câmera digital da marca *Leica*, modelo *DFC290*. Foi utilizada magnitude óptica de 200x. Para as análises de imagem foi utilizado o software *Leica Material* com módulo *Particle Sizing* utilizado para a determinação do tamanho de partículas. Nas análises de imagem foram utilizadas como referência as normas ASTM E 768, ASTM E 1122 e ASTM E 1245.

Não foram considerados sulfetos nestas análises, pois a idéia foi avaliar apenas a distribuição dos óxidos no aço. A diferenciação entre óxidos e sulfetos foi feita com base na morfologia e com o ajuste de intensidade de luz no microscópio.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta os resultados obtidos conforme as variáveis de resposta propostas na metodologia, mostrando-os tanto individualmente como também a interação existente entre eles.

5.1 Lingotabilidade

A primeira variável de resposta disponibilizada para a análise das corridas é o gráfico de lingotabilidade, pois os dados para a montagem do mesmo são coletados de forma *on-line*. A Figura 5.1 a seguir apresenta este gráfico.

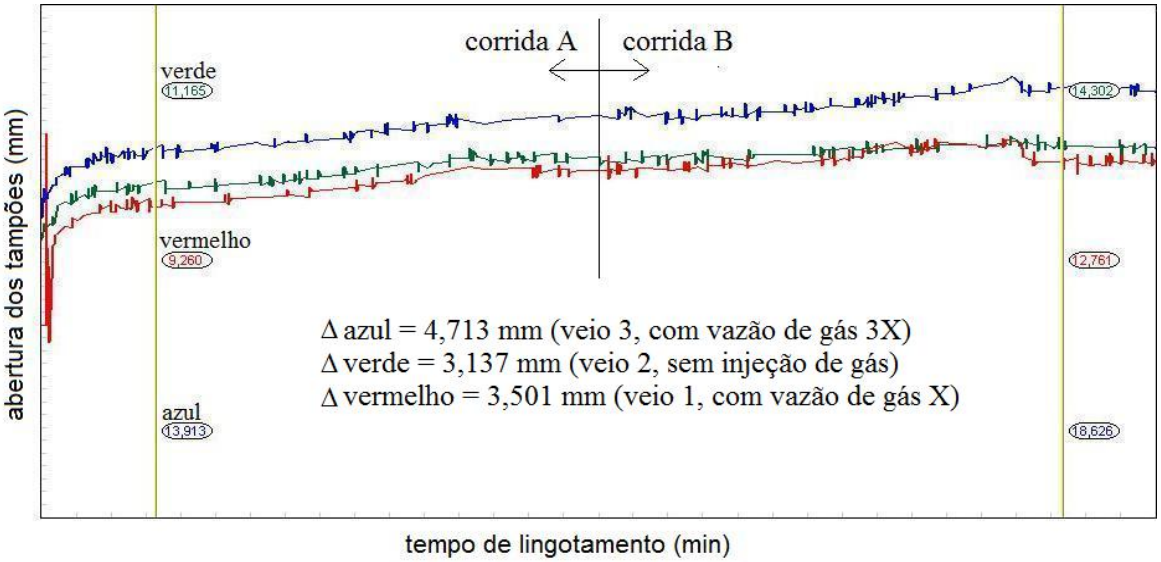


Figura 5.1: Gráfico de lingotabilidade das duas primeiras corridas do sequencial onde foram conduzidos os testes: vermelho representa o veio 1; verde representa o veio 2; azul representa o veio 3.

A Figura 5.1 mostra a abertura dos tampões ao longo do tempo de lingotamento das primeiras duas corridas do sequencial (corrida A e corrida B). O tempo aproximado do sequencial no eixo *x* do gráfico é de 120 min, sendo que para cada corrida o tempo de lingotamento é de cerca de 60 min. O eixo *y* representa o nível de abertura dos tampões em milímetros. Nesta figura, as linhas vermelha, verde e azul representam os veios 1 (vazão de gás X), 2 (sem injeção de gás) e 3 (vazão de gás 3X), respectivamente. Observa-se que as três linhas apresentam estabilidade semelhante ao longo das duas corridas. A máxima variação presenciada entre o início e o final do sequencial foi de 4,713 mm no veio 3 (vazão de gás 3X). A menor variação foi presenciada no veio 2 (sem injeção de gás). No

entanto, a diferença entre estas duas variações é de apenas 1,576 mm, ou seja, a variação (Δ) de abertura dos tampões entre o início da corrida A e o final da corrida B em cada um dos três veios não possui diferença significativa. A razão das linhas estarem desencontradas está na montagem das válvulas submersas, pois pode haver pequenas diferenças na montagem das mesmas. Desta forma, quando os tampões são fechados para a partida da máquina, eles podem não coincidir na cota "zero" do fundo do distribuidor. Cabe ressaltar que a escala está em milímetros, ou seja, a diferença entre o posicionamento inicial dos tampões não chegou a 5 mm.

Ainda sobre a Figura 5.1, o gráfico mostra uma boa lingotabilidade para ambas as corridas, pois além da pequena variação entre início e fim, também não se observaram variações abruptas de abertura ao longo das mesmas. A razão da pequena variação se deve a pouca deposição de inclusões na região do colo da válvula submersa, de modo que não houve congestionamento na passagem de aço (formação de *clogging*). A inexistência de variações abruptas é um indício de boa limpeza do aço, pois revela uma baixa probabilidade de desprendimento de partículas óxidas para o interior dos moldes [9, 10].

Por se tratar de duas corridas aparentemente limpas, sem diferença representativa de abertura de tampões entre os veios com ou sem injeção de gás, nada se pode inferir – através desta variável – sobre o efeito da injeção de gás na lingotabilidade das mesmas.

5.2 Sucateamento Causado por Macroinclusões

Após a laminação e inspeção dos lotes nas linhas de ultrassom, é emitido o relatório com os índices de sucateamento dos mesmos. A Figura 5.2 mostra os resultados obtidos.

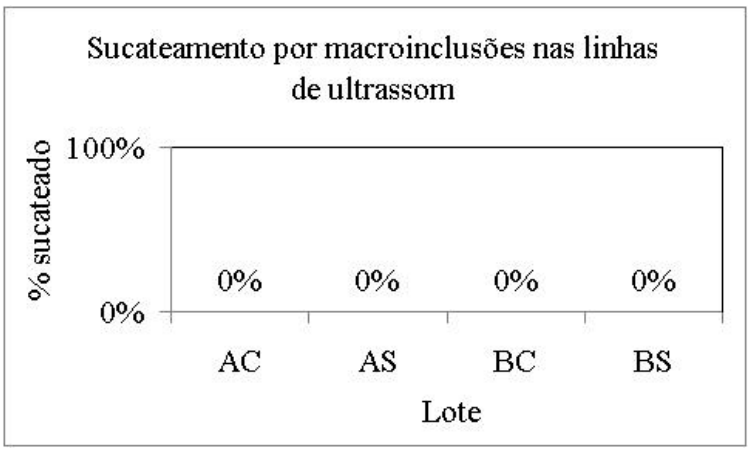


Figura 5.2: Sucateamento por macroinclusões nas linhas de inspeção por ultrassom.

A Figura 5.2 mostra que não houve sucateamento em nenhum dos lotes de ambas as corridas onde foram conduzidos os testes de injeção de gás. Este resultado reforça o conceito debatido no item 5.1, onde a boa estabilidade observada nos três veios, aliada à ausência de variações abruptas na posição dos tampões, minimizaria a probabilidade de desprendimento e arraste de partículas provenientes dos depósitos do colo da válvula submersa para o interior dos moldes, refletindo em uma boa limpeza do aço nos tarugos [9, 10].

Baseado nos resultados expostos na Figura 5.2, de que não houve sucateamento em nenhum dos lotes, independente da condição com ou sem injeção de gás, nada se pode inferir – através desta variável – sobre o efeito da injeção de gás na limpeza das mesmas.

5.3 Severidade em Ensaio de Ultrassom pelo Método de Imersão

5.3.1 Resultados de severidade por veio

A Figura 5.3 mostra, de forma sequencial, o resultado de severidade para cada um dos veios.

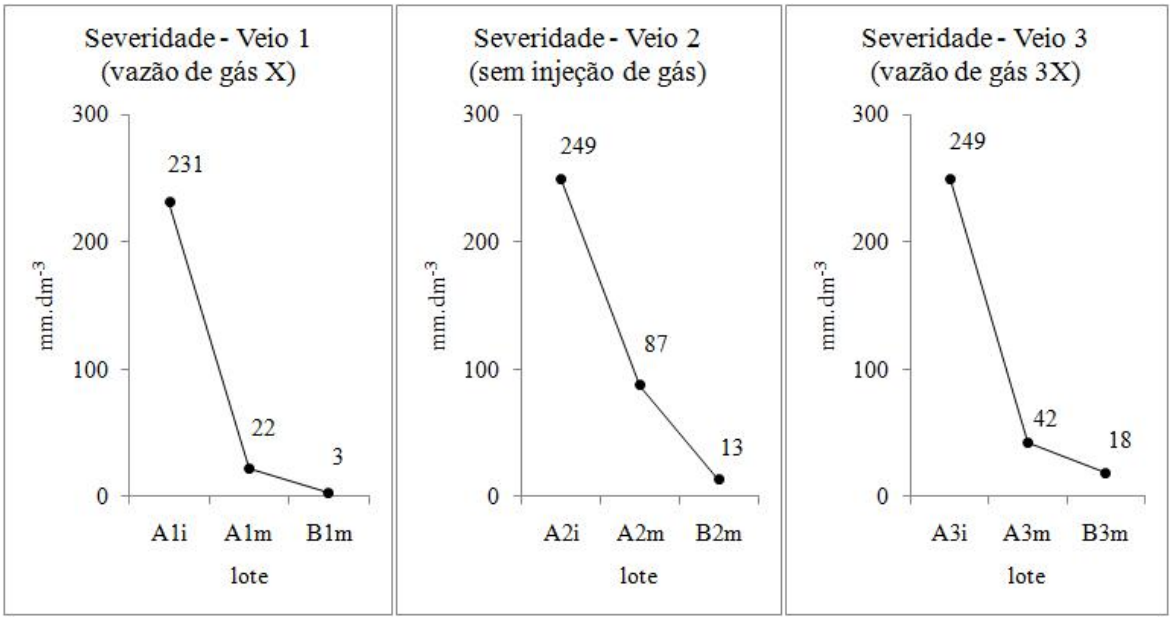


Figura 5.3: Resultados de severidade dos veios plotados em forma sequencial.

Na Figura 5.3 é possível visualizar os resultados de severidade de cada um dos veios em forma sequencial, ou seja, para cada um dos veios é possível ver o resultado ao longo do tempo, onde o primeiro resultado representa a severidade do primeiro tarugo, o

segundo resultado representa a severidade do tarugo do meio da primeira corrida, e o terceiro resultado representa a severidade do tarugo do meio da segunda corrida. Pode-se ver, para os três veios, uma redução contínua da severidade ao longo do sequencial. Este resultado é coerente com o esperado, pois se sabe que a primeira corrida de um sequencial tende a ser mais suja [29, 30]. Analogamente, o primeiro tarugo de cada veio da primeira corrida é aquele com maior probabilidade de conter impurezas provenientes da reoxidação durante o enchimento do distribuidor ou dos detritos remanescentes da montagem do mesmo [10, 29, 30]. Para os tarugos lingotados após certo tempo, a limpeza tende a estabilizar em valores mais baixos, da mesma forma que é observado na segunda corrida. Estes resultados são comparados aos resultados de oxigênio total no item 5.4.3.

5.3.2 Resultados de severidade por posição no sequencial

Para facilitar a comparação entre veios para os lotes equivalentes à mesma posição no sequencial, as Figuras 5.4 a 5.6 mostram os mesmos resultados separados por posição.

Primeiro tarugo de cada veio

A Figura 5.4 mostra os resultados dos lotes provenientes do primeiro tarugo de cada veio da primeira corrida.

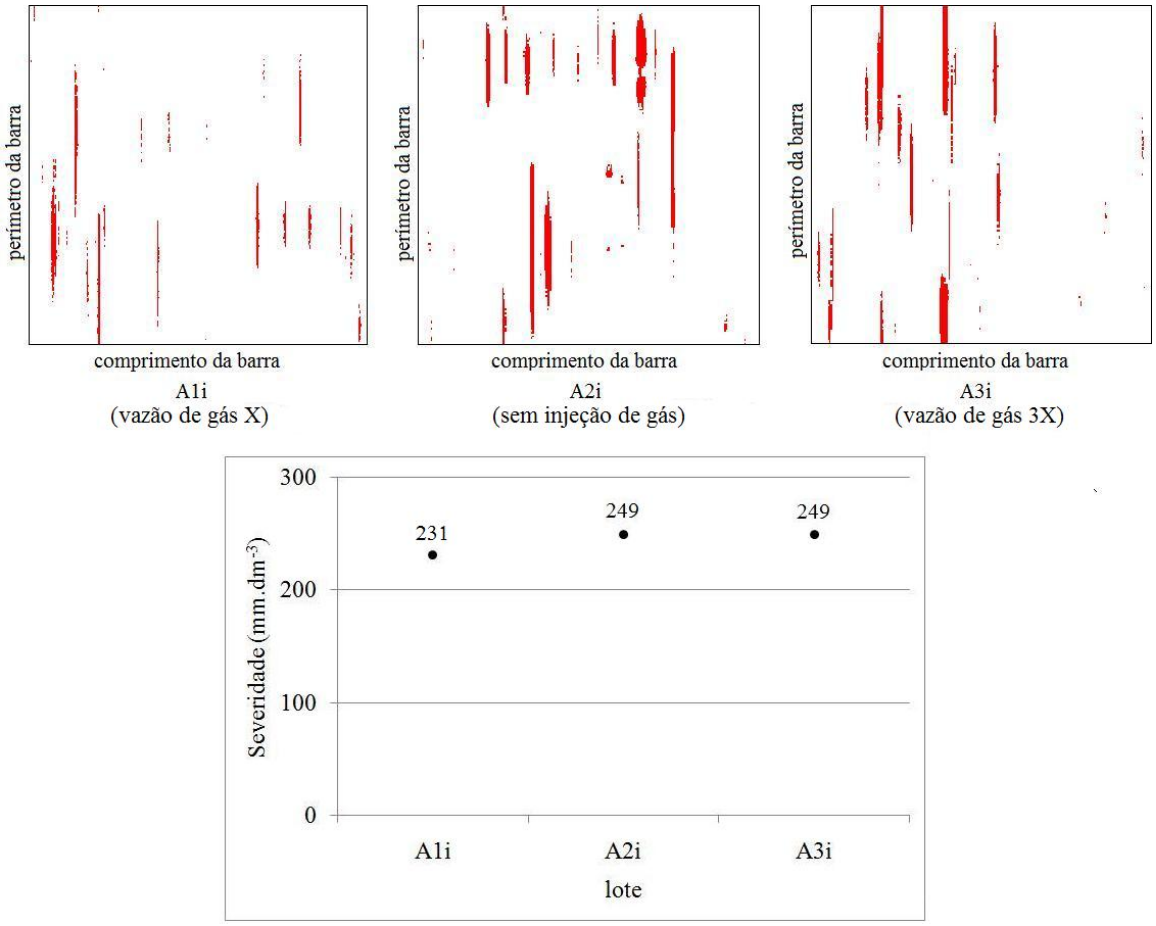


Figura 5.4: Resultados de severidade obtidos nas barras laminadas dos lotes provenientes do primeiro tarugo de cada veio da primeira corrida.

Na parte superior da Figura 5.4 estão os relatórios de descontinuidades internas de cada uma das amostras retirada do primeiro tarugo de cada um dos veios que foram submetidas ao ensaio de ultrassom pelo método de imersão. As indicações de descontinuidades mostram resultados semelhantes nos lotes A2i e A3i. O lote A1i mostra um resultado um pouco diferente, com indicações um pouco menos intensas que as mostras dos outros dois lotes. Na parte inferior da Figura 5.4 se pode observar para cada um destes lotes, lado a lado, a quantificação dos resultados de severidade obtidos nas amostras dos três veios. O resultado de severidade do lote A1i é um pouco menor que a severidade dos demais, estando de acordo com as indicações de descontinuidades mostradas na parte superior da figura. A severidade do lote A1i (com vazão de gás X) foi quantificada em 231 $mm.dm^{-3}$, enquanto a severidade dos outros dois lotes (sem injeção de gás e com vazão de gás 3X, respectivamente) foram quantificadas em 249 $mm.dm^{-3}$. Embora o resultado do lote A1i seja menor, de modo que possa estar havendo algum fenômeno diferente no mesmo, na prática é difícil afirmar que exista diferença representativa entre este resultado e

o verificado nos lotes A2i e A3i, pois a diferença numérica entre eles é pequena. Os resultados de oxigênio total apresentados no item 5.4 estão de acordo com esta hipótese.

Tarugos do meio da primeira corrida

A Figura 5.5 mostra os resultados dos lotes provenientes dos tarugos do meio da primeira corrida.

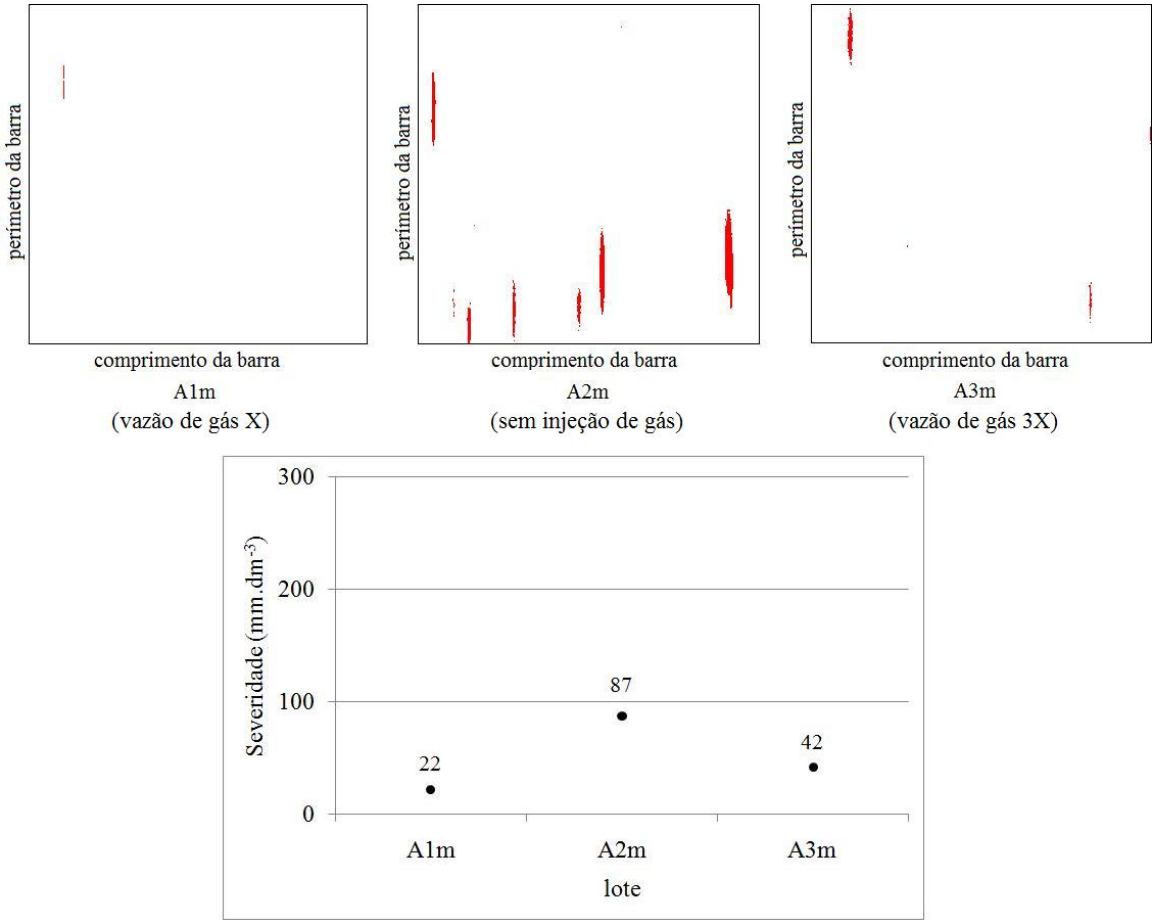


Figura 5.5: Resultados de severidade obtidos nas barras laminadas dos lotes provenientes dos tarugos do meio de cada veio da primeira corrida.

Na parte superior da Figura 5.5 estão os relatórios de descontinuidades internas de cada uma das amostras retirada do tarugo do meio da primeira corrida em cada um dos veios, as quais foram submetidas ao ensaio de ultrassom pelo método de imersão. Ao contrário dos resultados verificados nos primeiros tarugos da primeira corrida, as indicações de descontinuidades nesta posição do sequencial mostram resultados bastante diferentes entre si, com indicações bem mais intensas no lote A2m, seguido dos lotes A3m e A1m, respectivamente. A parte inferior da Figura 5.5 mostra lado a lado, para cada um

dos lotes, a quantificação dos resultados de severidade obtidos nas amostras dos três veios. A severidade do lote A2m (sem injeção de gás) foi quantificada em 87 $mm.dm^{-3}$. A severidade do lote A3m (com vazão de gás 3X) foi quantificada em 42 $mm.dm^{-3}$. A severidade do lote A1m (com vazão de gás X) foi quantificada em 22 $mm.dm^{-3}$. Percebe-se uma grande diferença entre o resultado do lote A1m e A2m, chegando a 65 $mm.dm^{-3}$. Entre os lotes A2m e A3m a diferença é um pouco menor, mas ainda grande, chagando a 45 $mm.dm^{-3}$. A diferença verificada entre os lotes A1m e A3m, ambos com injeção de gás, é bem menor, chegando a 20 $mm.dm^{-3}$.

Com base nestes resultados é possível afirmar que a diferença entre o veio 2 (sem injeção de gás) e os demais veios (com injeção de gás) é mais representativa. De acordo com o exposto, a injeção de gás poderia estar exercendo influência positiva sobre as indicações de descontinuidade interna, pois os veios com injeção apresentaram índices de severidade substancialmente menores. Quanto à diferença entre os resultados dos lotes dos veios com injeção de gás é possível – mas não definitivo – que as diferentes vazões de gás utilizadas em cada um dos veios estejam introduzindo um fenômeno distinto entre os mesmos, pois embora a diferença entre os resultados de severidade verificada seja menor, ela existe. Outros ensaios são necessários para estudar tal influência (itens 5.4 e 5.5).

Outra explicação plausível para os resultados diferenciados entre os lotes A1m, A2m e A3m seja o efeito de limpeza do distribuidor, ou seja, talvez na posição intermediária da primeira corrida ainda houvesse partículas provenientes da reoxidação ou da montagem do distribuidor [10, 29] que, por questões de fluxo de escoamento do aço, tenham sido distribuídas de forma diferenciada entre os três veios, levando a maior quantidade de impurezas para o veio central, o mais próximo ao jato de aço proveniente da panela [27].

Tarugos do meio da segunda corrida

A Figura 5.6 mostra os resultados dos lotes provenientes dos tarugos do meio da segunda corrida.

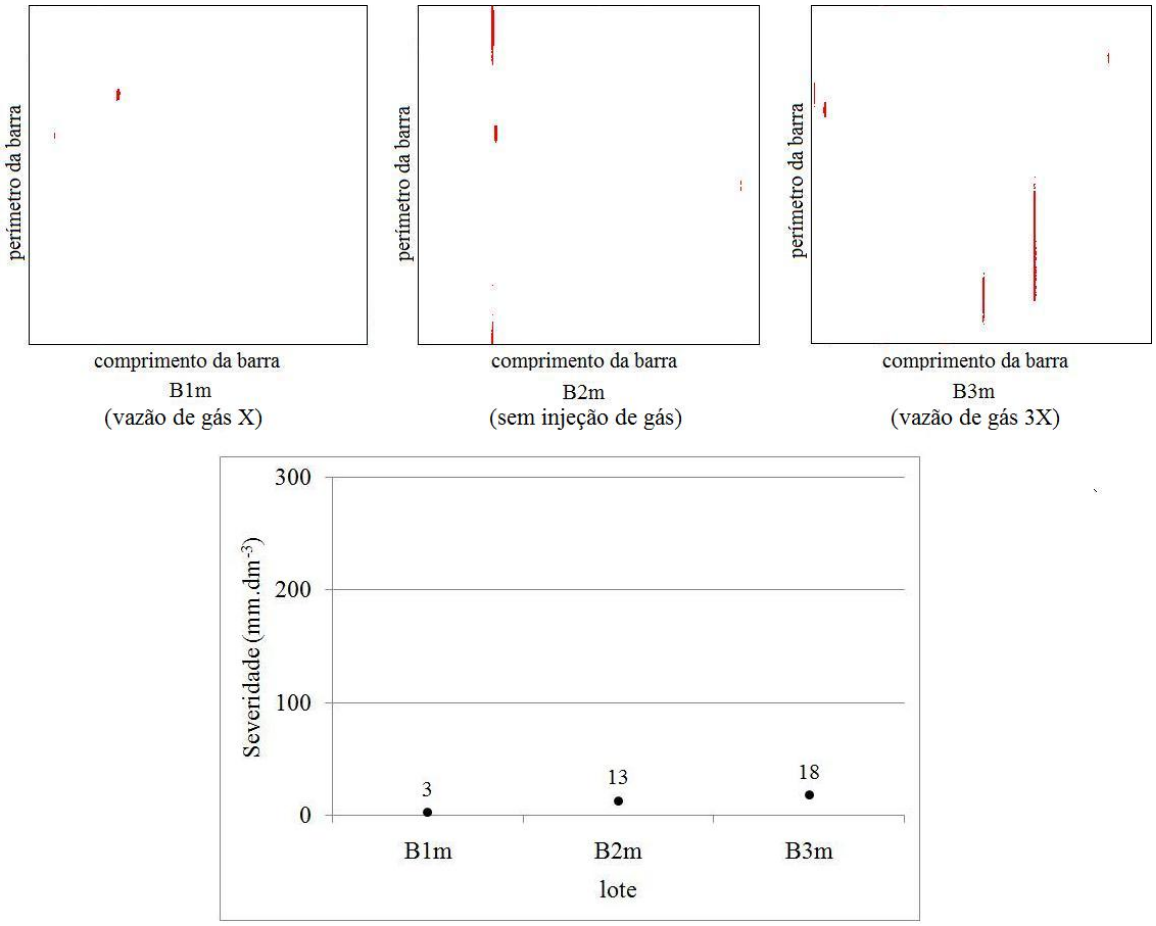


Figura 5.6: Resultados de severidade obtidos nas barras laminadas dos lotes provenientes dos tarugos do meio de cada veio da segunda corrida.

Na parte superior da Figura 5.6 estão os relatórios de descontinuidades internas de cada uma das amostras retirada do tarugo do meio da segunda corrida em cada um dos veios, as quais foram submetidas ao ensaio de ultrassom pelo método de imersão. De forma semelhante à Figura 5.4, as indicações de descontinuidades mostram resultados semelhantes nos lotes B2m e B3m. O lote B1m mostra um resultado um pouco diferente, com indicações um pouco menos intensas que as mostras dos outros dois lotes. Na parte inferior da Figura 5.6 se pode observar para cada um destes lotes, lado a lado, a quantificação dos resultados de severidade obtidos nas amostras dos três veios. O resultado de severidade do lote B1m é menor que a severidade dos demais, estando de acordo com as indicações de descontinuidades mostradas na parte superior da figura. A severidade do lote B1m (com vazão de gás X) foi quantificada em 3 $mm.dm^{-3}$. Quanto aos outros lotes, nesta posição do sequencial surge um resultado um pouco diferente: a severidade do lote B2m (sem injeção de gás) foi quantificada em 13 $mm.dm^{-3}$, menor que a severidade do lote B3m (com vazão de gás 3X), a qual foi quantificada em 18 $mm.dm^{-3}$. No entanto, embora exista diferença entre esses dois lotes (5 $mm.dm^{-3}$), nesta ordem de grandeza os resultados podem

ser afetados pela leitura de outros defeitos ou até mesmo por pequenas variações na microestrutura das amostras. Deste modo, talvez esta diferença não seja representativa na avaliação da limpeza do aço. A diferença entre os lotes B1m e B2m é de 10 $mm.dm^{-3}$. A diferença entre os lotes B1m e B3m é de 15 $mm.dm^{-3}$.

Da mesma forma que foi verificada nas outras duas posições do sequencial, no meio da segunda corrida a severidade da amostra do veio 1 (lote B1m com vazão de gás X) também foi menor e com uma diferença grande com relação aos demais veios. Este resultado sugere que exista benefício na injeção de gás, mas que aparentemente exista também uma vazão que otimize este benefício, pois nos resultados do primeiro tarugo da primeira corrida e do tarugo do meio da segunda corrida não houve diferença representativa entre os lotes dos veios 2 (sem injeção de gás) e 3 (com vazão 3X). Nos lotes do meio da primeira corrida houve diferença entre os três veios, sendo que no veio 3 (lote A3m com vazão de gás 3X) o resultado foi intermediário entre o veio com vazão de gás X e o veio sem injeção de gás. Fica como sugestão para trabalhos futuros um estudo para determinação das vazões de gás que otimizem o benefício da injeção do mesmo.

Os resultados de severidade mostram de forma coerente a evolução da limpeza do aço ao longo de um sequencial. Estes resultados apresentam uma evolução semelhante nos três veios. É possível que haja influência da injeção de gás sobre os resultados, no entanto, mais ensaios são necessários para ter uma conclusão mais precisa (itens 5.4 e 5.5).

5.4 Oxigênio Total (O_{tot}) e Nitrogênio (N_2)

5.4.1 Resultados de O_{tot} e N_2 por veio

A Figura 5.7 mostra, de forma sequencial, o resultado de O_{tot} para cada um dos veios.

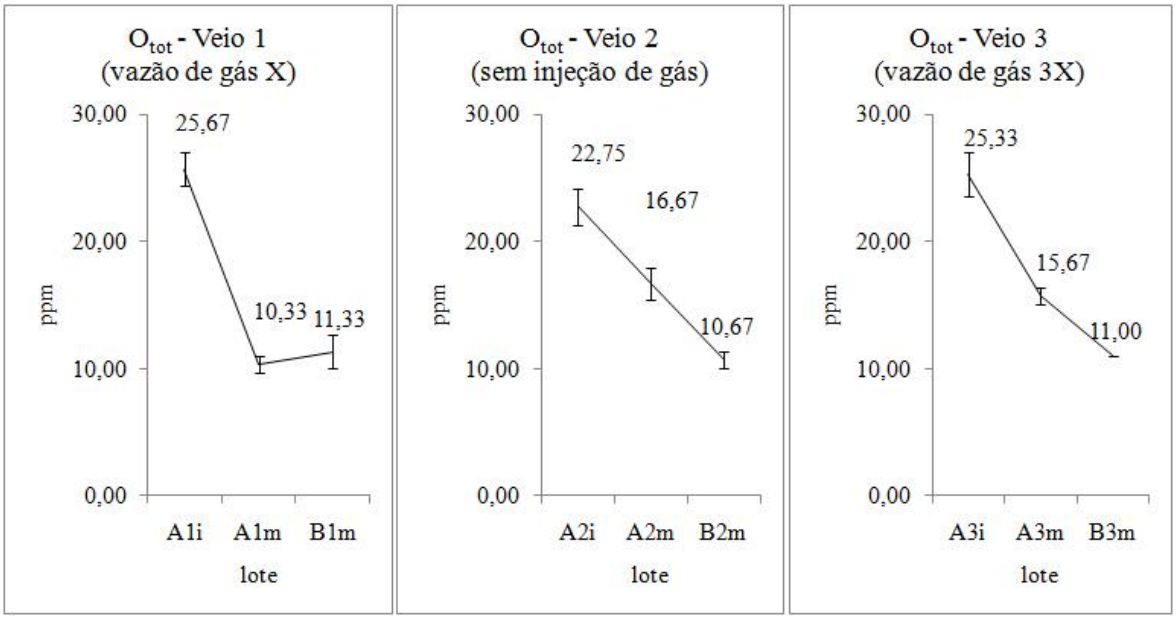


Figura 5.7: Resultados de oxigênio total (O_{tot}) dos veios plotados em forma sequencial.

Na Figura 5.7 é possível visualizar os resultados de O_{tot} de cada um dos veios em forma sequencial, ou seja, para cada um dos veios é possível ver o resultado ao longo do tempo, onde o primeiro resultado representa o O_{tot} do primeiro tarugo, o segundo resultado representa o O_{tot} do tarugo do meio da primeira corrida, e o terceiro resultado representa o O_{tot} do tarugo do meio da segunda corrida. Pode-se ver, para os três veios, uma redução do teor de O_{tot} ao longo do sequencial. Para o resultado do veio 1 é possível verificar uma acentuada redução do nível de oxidação do primeiro tarugo para o meio da primeira corrida, estabilizando a partir de então. Para os veios 2 e 3, verifica-se um comportamento semelhante, mas mais gradativo, onde no meio da primeira corrida o O_{tot} atinge um valor intermediário. O comportamento de redução do teor de O_{tot} é esperado ao longo do sequencial à medida que as impurezas são removidas [29, 30]. Sabe-se que nos primeiros tarugos de um sequencial a grande quantidade de óxidos é proveniente ou da reoxidação durante o enchimento do distribuidor ou do material refratário remanescente da montagem do mesmo [10, 29]. Neste caso é possível que os óxidos responsáveis pelo teor de O_{tot} sejam provenientes principalmente dos detritos de refratários provenientes da montagem do distribuidor – inclusões exógenas –, uma vez que este sequencial foi inertizado conforme o padrão. Medições de O_{tot} mostraram o benefício da inertização no processo e o índice de sucateamento por macroinclusões após a implementação desta prática caiu drasticamente [30]. Outra evidência de reoxidação negligenciável durante o enchimento do distribuidor pode ser visto pela evolução de N_2 no sequencial, Figura 5.8.

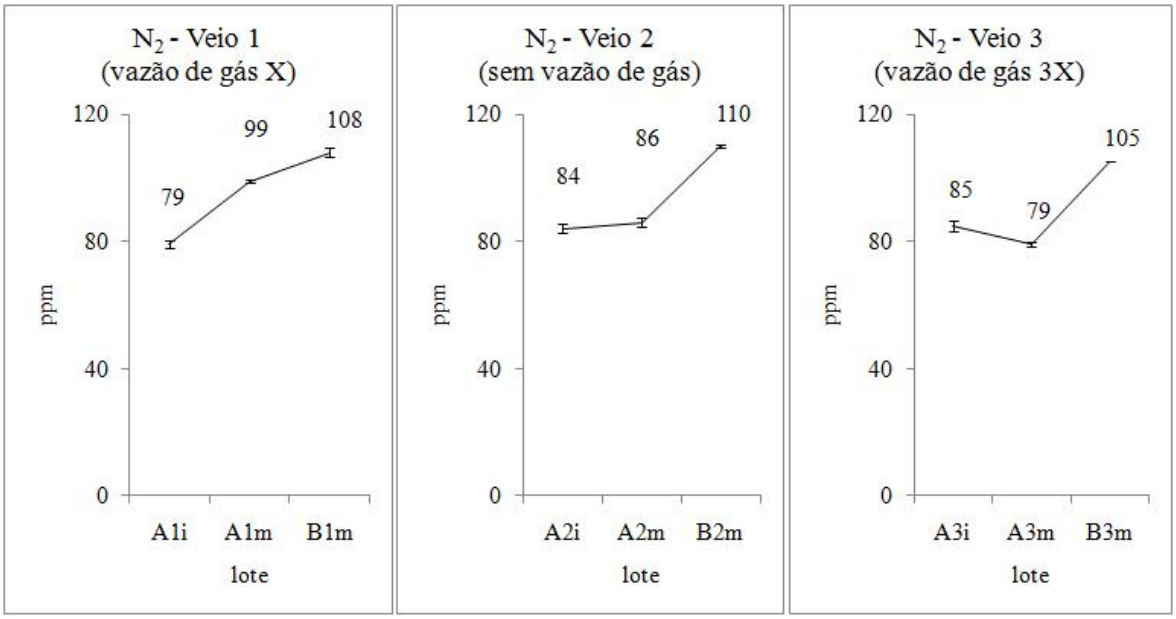


Figura 5.8: Resultados de nitrogênio (N_2) dos veios plotados em forma sequencial.

Na Figura 5.8 é possível visualizar os resultados de N_2 de cada um dos veios em forma sequencial, ou seja, para cada um dos veios é possível ver o resultado ao longo do tempo, onde o primeiro resultado representa o N_2 do primeiro tarugo, o segundo resultado representa o N_2 do tarugo do meio da primeira corrida, e o terceiro resultado representa o N_2 do tarugo do meio da segunda corrida. Pode-se observar, nos três veios, um comportamento ascendente do teor de N_2 do aço entre a primeira e a segunda corrida. No veio 1 se observa um aumento bastante acentuado do primeiro tarugo para o tarugo do meio da primeira corrida. No veio 2 este aumento é quase nulo. No veio 3 houve uma pequena redução. Estas diferenças estão relacionadas diretamente com a variabilidade presente nas amostras. Os valores mais altos de N_2 observados na segunda corrida provavelmente são conseqüência do processo de refino secundário, uma vez que o controle do conteúdo de N_2 é extremamente difícil, pois a eficiência do processo de desgaseificação é singular em cada corrida.

De qualquer forma, a Figura 5.8 comprova a eficiência da prática de inertização para minimizar reoxidação [30] e reforça a possibilidade de que o teor de O_{tot} dos primeiros tarugos é proveniente dos detritos refratários remanescentes da montagem do distribuidor, pois se tivesse ocorrido reoxidação, o perfil de evolução de N_2 deveria ser inverso, ou seja, deveria acompanhar o mesmo perfil de evolução de O_{tot} [6], com valores de N_2 mais altos no primeiro tarugo de cada veio da primeira corrida e reduzindo ao longo do sequencial.

5.4.2 Resultados de O_{tot} e N_2 por posição no sequencial

As Figuras 5.9 a 5.11 mostram os resultados de O_{tot} e N_2 separados por posição ao longo do sequencial.

Primeiro tarugo de cada veio

A Figura 5.9 mostra os resultados obtidos para os lotes das barras laminadas a partir do primeiro tarugo de cada veio na primeira corrida.

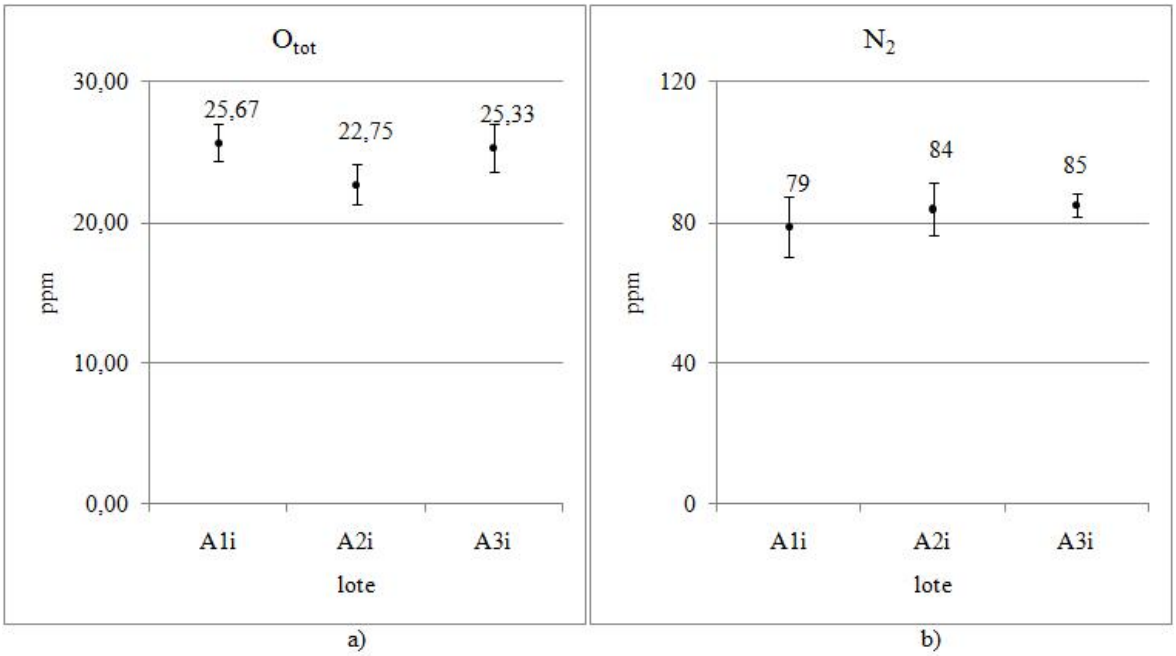


Figura 5.9: Resultados obtidos das amostras dos lotes provenientes das barras laminadas a partir do primeiro tarugo de cada veio da primeira corrida: (a) O_{tot}; (b) N_2.

Na Figura 5.9 se pode observar, lado a lado, os resultados de O_{tot} e N_2, obtidos nas amostras dos lotes provenientes do primeiro tarugo de cada veio da primeira corrida. Verifica-se na Figura 5.9 (a) que os teores de O_{tot} dos três veios na posição equivalente ao tarugo inicial da primeira corrida possuem valores semelhantes situados entre 20 e 30 ppm, apresentando também variabilidades semelhantes. A Figura 5.9 (b) mostra um comportamento semelhante ao do O_{tot}, onde os teores de N_2 estão situados em torno dos 80 ppm e com pequena variabilidade. Pelos valores mostrados na Figura 5.9 não se pode atribuir *pick up* de N_2 à injeção de gás através das válvulas submersas, pois além dos valores apresentarem a mesma ordem de magnitude, o lote do veio sem injeção de gás

(A2i) apresentou teor de N_2 praticamente igual ao lote do veio com a maior injeção de gás (A3i).

Os resultados mostrados nesta figura não comprovam a existência de benefício da injeção de gás sobre a limpeza do aço, pois não existe diferença representativa entre os veios. Porém, conforme já discutido, existe a possibilidade de nos primeiros tarugos deste sequencial o teor de O_{tot} ser proveniente principalmente do material refratário remanescente da montagem do mesmo. Se esta hipótese é verdadeira, existem duas linhas de raciocínio contraditórias: a primeira é que o gás deveria beneficiar a flotação destas partículas, pois conforme prevê a lei de Stokes, inclusões grandes – típicas de detritos refratários – possuem maior facilidade de flotar [26]; a outra linha de raciocínio é que o fluxo de aço turbulento do início do sequencial teria dificultado a flotação destas partículas, promovendo seu arraste para os moldes [27]. Aparentemente o efeito da turbulência estaria predominando sobre o efeito da flotação de inclusões, pois os valores de O_{tot} nesta posição do sequencial são maiores que nas demais posições onde a turbulência é menor. Outro indício que ajuda a reforçar a predominância do efeito da turbulência é o fato de no lote A2i, veio 2 (sem injeção de gás), o valor de O_{tot} ser praticamente igual ao dos outros dois lotes (A1i e A3i), ou seja, a injeção de gás nos veios 1 e 3 não fez diferença.

Embora não haja evidências de ocorrência de reoxidação no início da primeira corrida, atribuir o nível mais alto de oxidação do aço aos detritos refratários é apenas uma hipótese. Nos resultados discutidos no item 5.5 não foi evidenciada a presença de inclusões exógenas. Para esclarecer melhor as origens das inclusões ao longo da corrida fica a sugestão de um trabalho para a caracterização mais detalhada da morfologia das mesmas.

Tarugos do meio da primeira corrida

A Figura 5.10 mostra os resultados obtidos para os lotes das barras laminadas a partir dos tarugos do meio de cada veio na primeira corrida.

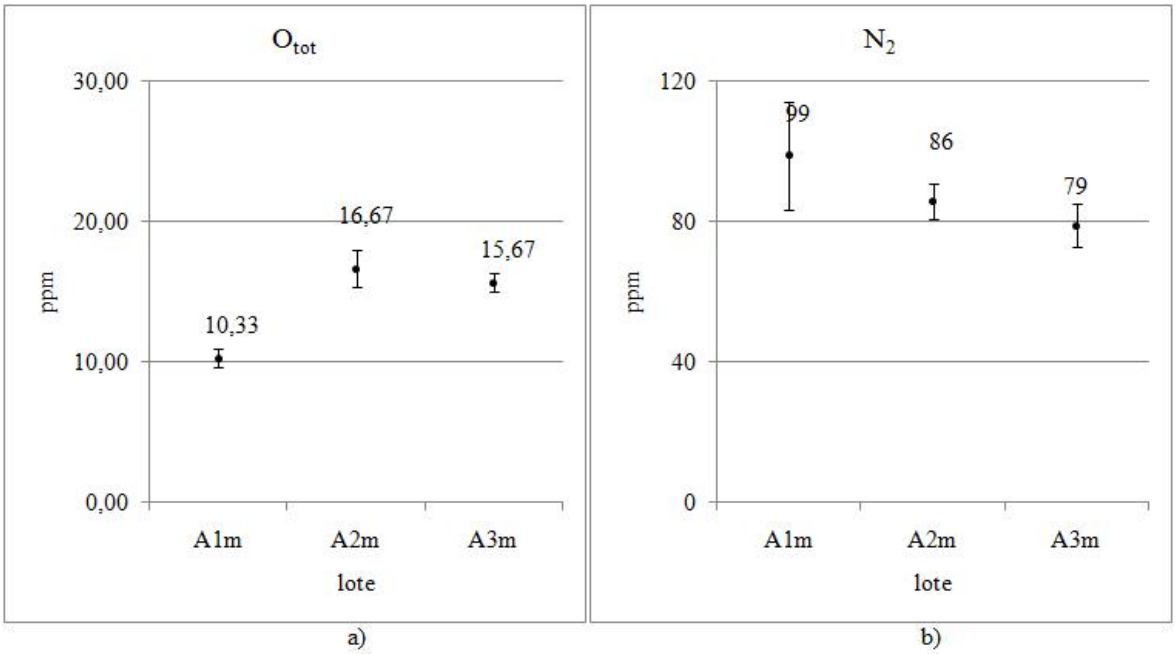


Figura 5.10: Resultados obtidos das amostras dos lotes provenientes das barras laminadas a partir do tarugo do meio de cada veio da primeira corrida: (a) O_{tot}; (b) N_2.

Na Figura 5.10 se pode observar, lado a lado, os resultados de O_{tot} e N_2 obtidos nas amostras dos lotes provenientes do tarugo do meio de cada veio da primeira corrida. Verifica-se na Figura 5.10 (a) teores de O_{tot} diferentes entre o lote A1m e os demais lotes. O lote A1m apresenta teor de O_{tot} de 10,33 ppm, enquanto que os outros dois lotes apresentam teores em torno de 6 ppm maior. A Figura 5.10 (b) mostra os resultados de N_2 obtidos. Pelos valores mostrados nesta figura não se pode atribuir *pick up* de N_2 à injeção de gás, pois o lote do veio com maior vazão de injeção (A3m) apresentou o menor valor de N_2. Também não se pode atribuir estas diferenças de valores a uma possível reoxidação, pois o lote do veio com maior teor de N_2 (A1m) foi o que apresentou menor valor de O_{tot}.

Diferentemente da possibilidade levantada no primeiro tarugo de cada veio, nesta posição da corrida o teor de O_{tot} proveniente dos materiais refratários remanescentes da montagem do mesmo seria menor, pois a maior quantidade já teria sido removida nos tarugos anteriores. Neste caso pode ter ocorrido influência da injeção de gás sobre a limpeza do aço, onde se espera uma maior quantidade de impurezas no veio onde não há injeção de gás – veio 2. Esta hipótese também se apóia nas duas teorias consideradas: a da lei de Stokes [26] e a do regime de escoamento do aço [27]. Neste caso as duas teorias estariam beneficiando a flotação das inclusões de maneira cooperativa, pois como neste ponto da corrida o fluxo de aço já estaria estabilizado em uma condição laminar, o efeito de flotação estaria se desenvolvendo mais intensamente. Assim, a injeção de gás nos veios

1 e 3 estaria propiciando uma condição de maior limpeza do aço. Com relação à diferença observada entre os veios 1 e 3, esta pode ser atribuída a formação de fluxo de gás turbulento localizado na região do colo da válvula submersa do veio com maior vazão de injeção de gás – veio 3. Conforme visto na literatura, a formação de fluxo turbulento aumenta a área de contato das inclusões com a parede refratária das mesmas, criando condições favoráveis para o crescimento de depósitos e o conseqüente desprendimento e arraste de partículas oxidas [12]. Com relação ao veio com menor vazão de injeção de gás – veio 1 –, a formação de um fluxo de gás laminar ascendente pode beneficiar a flotação de pequenas inclusões que chegam à região do colo da válvula submersa, de modo que estas sejam agregadas pela escória, levando ao lingotamento de tarugos com um menor conteúdo de óxidos.

Ainda sobre a Figura 5.10, a diferença entre os valores de N_2 medidos em diferentes amostras é resultado da variabilidade presente nas mesmas. Cabe ressaltar que com exceção ao lote do veio 1, tanto os valores de N_2 quanto suas variabilidades são muito semelhantes. Não foi encontrada uma explicação para o valor e variabilidade diferenciada no lote do veio 1 (A1m).

Tarugos do meio da segunda corrida

A Figura 5.11 mostra os resultados obtidos para os lotes das barras laminadas a partir dos tarugos do meio de cada veio na segunda corrida.

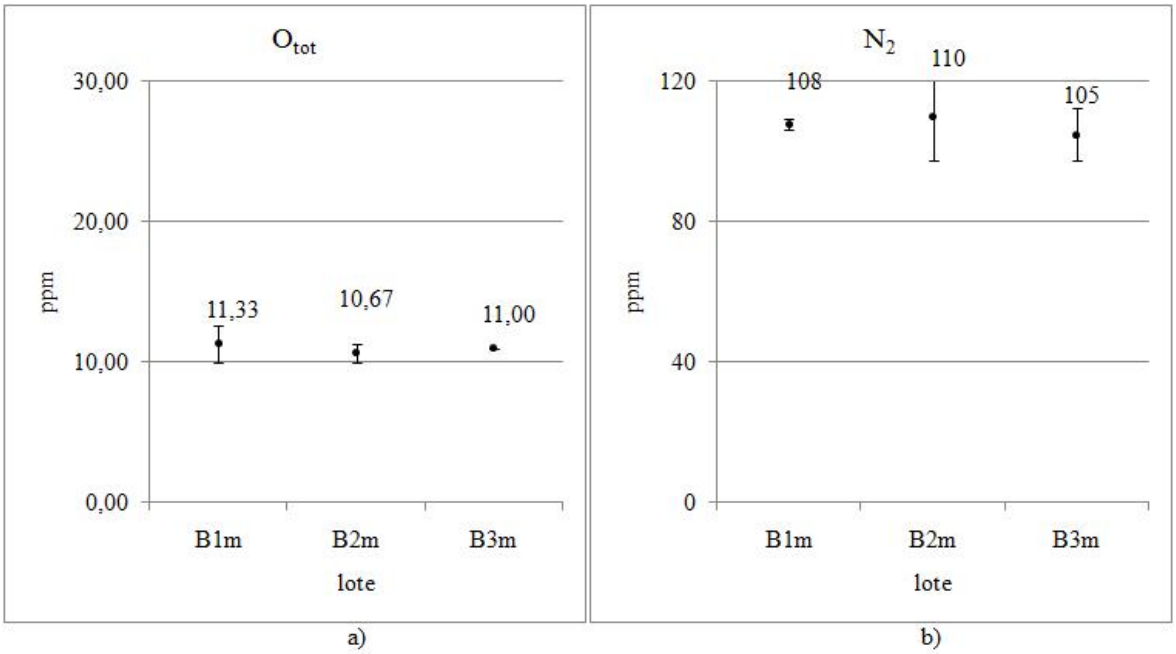


Figura 5.11: Resultados obtidos das amostras dos lotes provenientes das barras laminadas a partir do tarugo do meio de cada veio da segunda corrida: a) O_{tot}; b) N_2.

Na Figura 5.11 se pode observar, lado a lado, os resultados de O_{tot} e N_2, obtidos nas amostras dos lotes provenientes do tarugo do meio de cada veio da segunda corrida. Verifica-se na Figura 5.11 (a) que os teores de O_{tot} dos três veios são praticamente iguais, sendo 11,33, 10,67 e 11,00 ppm para os lotes dos veios 1, 2 e 3, respectivamente. Os valores medidos também apresentam pequena variabilidade. A Figura 5.11 (b) mostra um comportamento semelhante ao do O_{tot}, onde os teores de N_2 estão situados entre 105ppm e 110ppm. As variabilidades nos teores de N_2 dos lotes dos veios 2 e 3 (B2m e B3m) são semelhantes e maiores que a verificada no lote do veio 1 (B1m). Não se pode atribuir *pick up* de N_2 à injeção de gás através das válvulas submersas, pois o lote do veio 2 (B2m) foi novamente o que apresentou o maior valor medido, ainda que não tenha sido injetado gás no mesmo.

Os resultados mostrados na Figura 5.11 não comprovam a existência de benefício da injeção de gás sobre a limpeza do aço, pois não existe diferença representativa entre os veios. Uma possível explicação para a estabilidade encontrada nestes resultados é uma diferença entre a limpeza da primeira para a segunda corrida. Pode ser que as condições de processo da segunda corrida tenham levado à produção de um aço mais limpo. Outra hipótese é que na segunda corrida do sequencial as impurezas remanescentes da montagem do distribuidor já tenham sido removidas, de modo que apenas os óxidos provenientes das reações de desoxidação estejam presentes no aço. Esta segunda hipótese é mais plausível,

pois não foram detectadas diferenças significativas entre o processamento das duas corridas em teste. Ainda sobre estes resultados, a hipótese de haver apenas os óxidos provenientes da desoxidação durante o processo de refino secundário, pode explicar o fato de não se poder atribuir influência da injeção de gás nesta posição do sequencial, pois se não há óxidos suficientes para a formação ou crescimento de depósitos na região do colo da válvula submersa, o gás pode se tornar supérfluo.

Os resultados discutidos na seção 5.3 e 5.4 levantam a hipótese da influência de existência de inclusões exógenas no processo. No entanto, as análises de severidade e O_{tot} são quantitativas e não levam em consideração questões de morfologia das inclusões. Mesmo que não haja evidências de ocorrência de reoxidação com a formação de inclusões endógenas, os resultados discutidos no item 5.5 também não evidenciam a presença de inclusões exógenas. Para esclarecer melhor as origens das inclusões ao longo do sequencial fica a sugestão de um trabalho mais detalhado para a caracterização da morfologia das mesmas.

5.4.3 Correlação entre os resultados de severidade e O_{tot}

Da mesma forma como foi observado nos resultados de severidade (Figura 5.3), os resultados de O_{tot} (Figura 5.7) também estão coerentes com o comportamento esperado de evolução de limpeza do aço ao longo de um sequencial, onde se espera uma redução do conteúdo de inclusões após a primeira corrida. A Figura 5.12 demonstra a correlação existente entre os resultados de severidade e de O_{tot}.

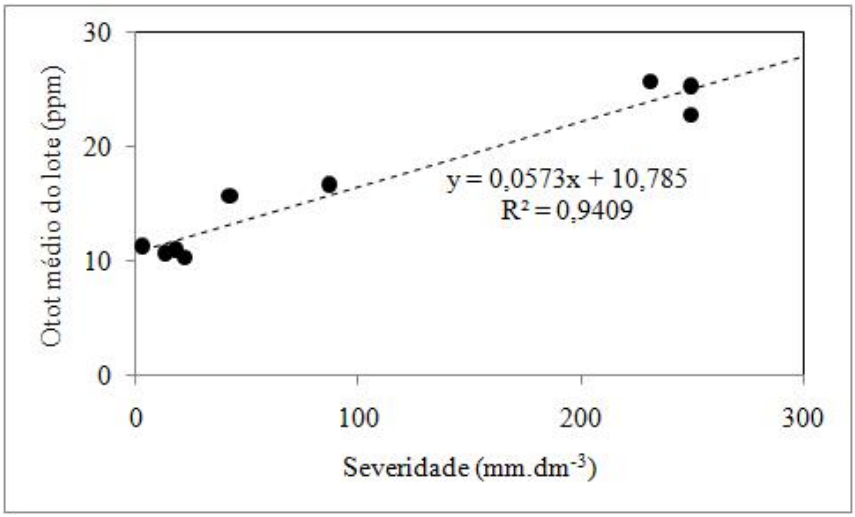


Figura 5.12: Correlação existente entre os resultados de severidade e de O_{tot}.

A Figura 5.12 mostra o teor de O_{tot} (eixo *y*) plotado em função da severidade (eixo *x*). Utilizaram-se, para a construção deste gráfico, os valores de O_{tot} e severidade mostrados nas Figuras 5.3 e 5.7. A Figura 5.12 mostra um coeficiente de correlação de 0,9409 entre as variáveis. Este valor é considerado bastante alto para a realidade das práticas industriais, visto a grande quantidade de ruídos que existem nos processos. Portanto, com base na Figura 5.12, é possível validar tanto os resultados de severidade quanto os de O_{tot}, pois quanto maior for a oxidação do aço, maior tenderá ser seu conteúdo inclusionário. Conseqüentemente, mais descontinuidades – as inclusões – serão detectadas nos ensaios de ultrassom.

5.5 Análise de Valores Extremos

Conforme a metodologia descrita no item 4.4.6, foi estabelecida as distribuições de valores extremos dos nove lotes analisados neste trabalho. Com estas distribuições, calculou-se o maior diâmetro estimado de inclusão para cada lote na área padrão prevista na norma (150.000 mm^2). A partir destes valores, foram construídos gráficos extrapolando os maiores diâmetros estimados em função de uma determinada área inspecionada. As informações fornecidas por estes gráficos permitem comparar o perfil de distribuição de tamanho de inclusões entre cada um dos lotes. Ainda utilizando os maiores diâmetros estimados na área padrão, foram realizados testes de hipóteses também previsto na norma ASTM E2283 – 03, onde é possível verificar se um lote apresenta diferença representativa em relação a outros lotes quanto à variável em teste.

A seguir, cada um destes resultados é apresentado e discutido, iniciando pela apresentação da morfologia e composição química típica das inclusões presentes nas duas corridas onde foram conduzidos os testes.

5.5.1 Morfologia e composição química dos óxidos encontrados nos lotes

A morfologia e composição química das inclusões ajudam a compreender melhor suas origens ao longo do processo de fabricação do aço. A Figura 5.13 mostra exemplos de óxidos de cada um dos lotes obtidos via microscopia eletrônica de varredura (MEV).

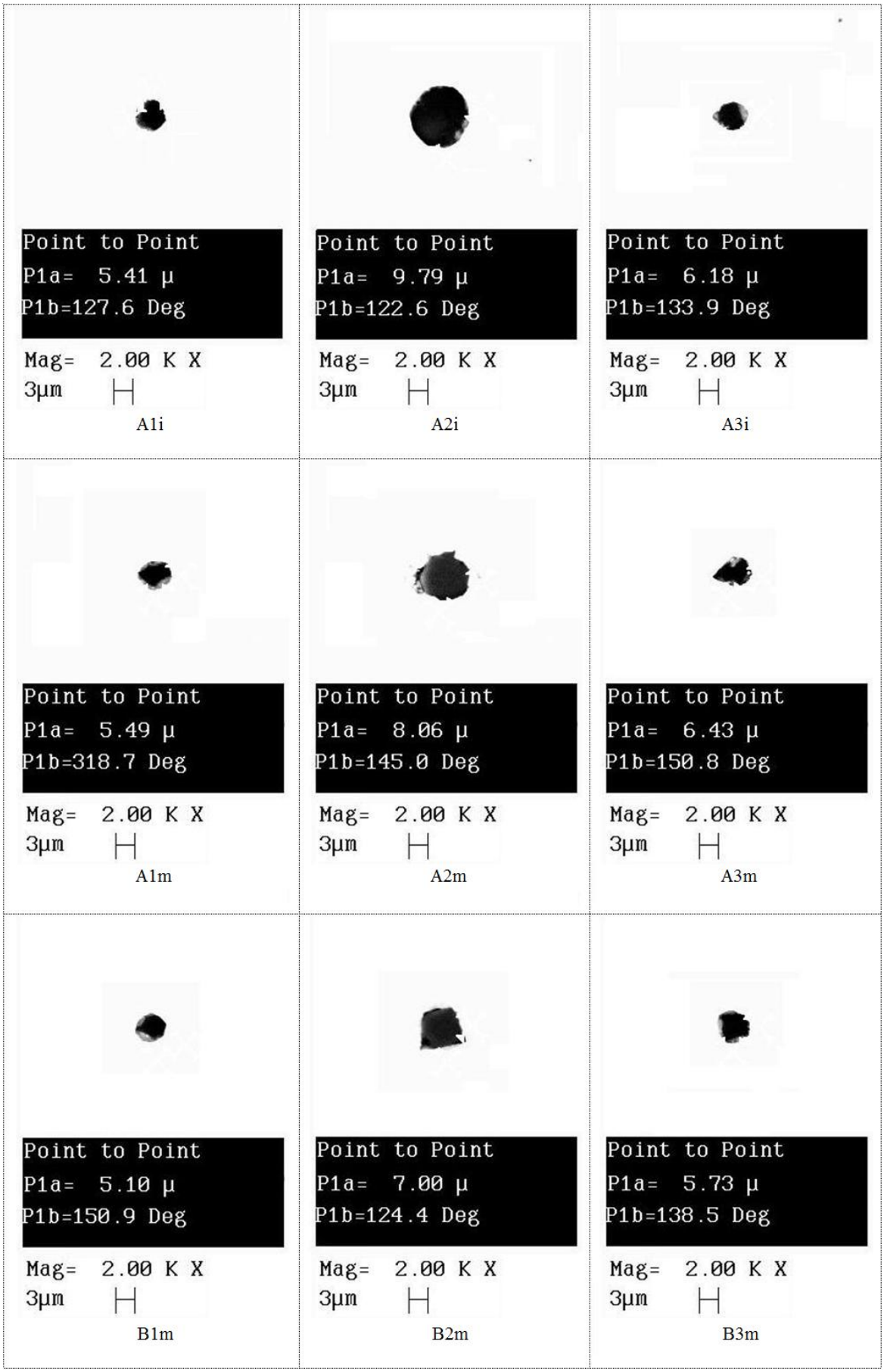


Figura 5.13: Imagens de óxidos obtidos via MEV de cada um dos lotes analisados.

A Figura 5.13 mostra imagens obtidas via MEV de óxidos escolhidos aleatoriamente em cada um dos lotes. Pode-se observar que todos os óxidos analisados possuem formato globular. Esta figura revela a mesma morfologia verificada em todos os óxidos medidos via microscopia óptica para a realização das análises estatísticas de valores extremos. A Tabela 5.1 apresenta a composição química destes óxidos obtidos via EDS.

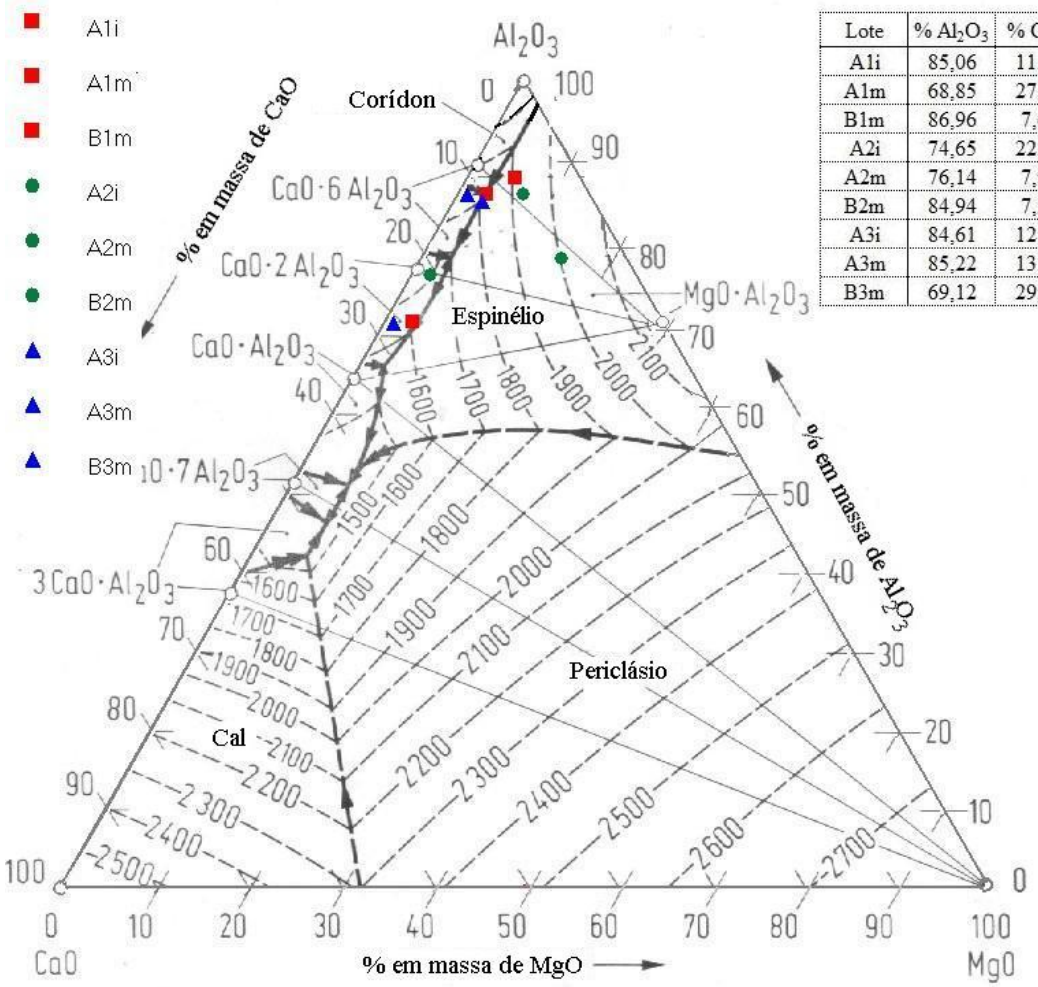
Tabela 5.1: Composição Química dos óxidos obtidos via EDS.

Lote	% Na_2O	% MgO	% Al_2O_3	% SiO_2	% S	% CaO	% MnO
A1i	0,14	3,42	74,91	2,08	4,65	10,89	3,91
A1m	0,00	2,33	42,25	0,46	16,13	17,17	21,66
B1m	0,27	5,94	80,76	3,71	0,71	7,55	1,05
A2i	0,00	2,93	53,22	1,26	12,33	16,93	13,34
A2m	0,00	14,23	67,68	0,23	5,59	7,52	4,76
B2m	0,14	7,50	79,94	1,09	2,45	7,30	1,58
A3i	0,00	3,45	77,16	3,99	2,38	11,29	1,74
A3m	0,00	1,86	75,86	0,72	4,14	12,22	5,20
B3m	0,49	1,81	47,81	1,56	13,34	20,70	14,29

Na Tabela 5.1 é possível ver a composição química das inclusões analisadas. O óxido mais abundante é Al_2O_3, seguido de CaO. Os demais constituintes aparecem todos com percentuais menores. Esta composição de inclusões está de acordo com a morfologia das inclusões apresentada na Figura 5.13, caracterizando cálcio-aluminatos globulares típicos dos aços desoxidados ao alumínio e tratados com cálcio [5, 6, 8]. Nestas inclusões podem aparecer resíduos de enxofre provenientes do aço e outros óxidos provenientes da oxidação dos elementos de liga do banho, tais como Si e Mn. O MgO normalmente é proveniente dos refratários.

Os resultados mostrados na Tabela 5.1 contradizem a possibilidade levantada nos itens 5.3 e 5.4 do trabalho, onde os resultados de severidade e O_{tot} poderiam estar sendo influenciados pela presença de inclusões exógenas, reforçando a necessidade de um trabalho para esclarecer melhor as origens das inclusões ao longo do sequencial.

Com o auxílio do software *Pro-DT*, os óxidos da Tabela 5.1 foram convertidos para uma combinação de três óxidos equivalentes, de modo a tornar possível plotá-los no respectivo diagrama ternário, o do sistema Al_2O_3–CaO–MgO. A Figura 5.14 mostra este diagrama.



Lote	% Al_2O_3	% CaO	% MgO
A1i	85,06	11,49	3,45
A1m	68,85	27,87	3,28
B1m	86,96	7,61	5,43
A2i	74,65	22,53	2,82
A2m	76,14	7,95	15,91
B2m	84,94	7,53	7,53
A3i	84,61	12,09	3,30
A3m	85,22	13,64	1,14
B3m	69,12	29,41	1,47

Figura 5.14: Diagrama ternário do sistema Al_2O_3–CaO–MgO com as composições químicas das amostras dos lotes estudados.

Observa-se na Figura 5.14 que com exceção à amostra A2m, a qual apresentou um teor de MgO maior que as demais, os óxidos analisados se concentram na região dos cálcio-aluminatos. Também sobre esta figura, percebe-se que todas as amostras apresentam uma característica em comum: estão na região do diagrama rico em alumina. Lembrando o item 3.2.3, o tratamento do aço com cálcio é o método mais difundido para se evitar a formação do *clogging* [18]. Este método consiste em adicionar ligas de cálcio, normalmente fio de CaSi, para transformar as inclusões de alumina em cálcio-aluminatos líquidos menos deletérias ao processo de lingotamento e aos posteriores processos de transformação mecânica.

Com base nestes resultados, onde as inclusões estão concentradas na região do diagrama pobre em CaO, imagina-se que poderia ser possível aumentar o teor de cálcio para a modificação das inclusões, de modo a trazer a composição química das mesmas para as regiões de mais baixo ponto de fusão – janela de lingotabilidade [17]. No entanto, para

um resultado satisfatório, seria necessário dispor de um estudo acerca da janela de lingotabilidade deste aço, pois adições excessivas de cálcio podem, além de formar cálcio-aluminatos, potencializar a formação de inclusões de sulfeto de cálcio que também são deletérias aos processos [20, 21]. Nos registros de corridas do aço DIN 41CRS4 da usina, existem sucateamentos por macroinclusões tanto de inclusões de cálcio-aluminatos pobres em CaO, quanto de inclusões de sulfeto de cálcio, justificando não ser simples o acerto do tratamento com cálcio neste aço. O estudo acerca da janela de lingotabilidade pode ser realizado através de softwares de simulação termodinâmica, mas não faz parte do escopo deste trabalho.

Ainda sobre a Figura 5.14, o fato das inclusões serem pobres em cálcio, mas ainda assim não haver problema de lingotabilidade nas duas corridas avaliadas (corridas A e B na Figura 5.1), pode estar relacionado à boa eficiência da remoção de inclusões. Lembrando o item 3.2.5, a remoção das inclusões depende da escória [4], condições de rinsagem [25] e flotação [26], entre outros controles. A combinação dos resultados mostrados nas Figuras 5.1 e 5.14 sugerem uma boa eficiência de remoção de inclusões.

5.5.2 Resultados do diâmetro máximo estimado das inclusões por veio

A Figura 5.15 mostra o diâmetro máximo estimado de inclusão ($L_{máx}$) plotado em função da área analisada para cada lote em cada um dos veios.

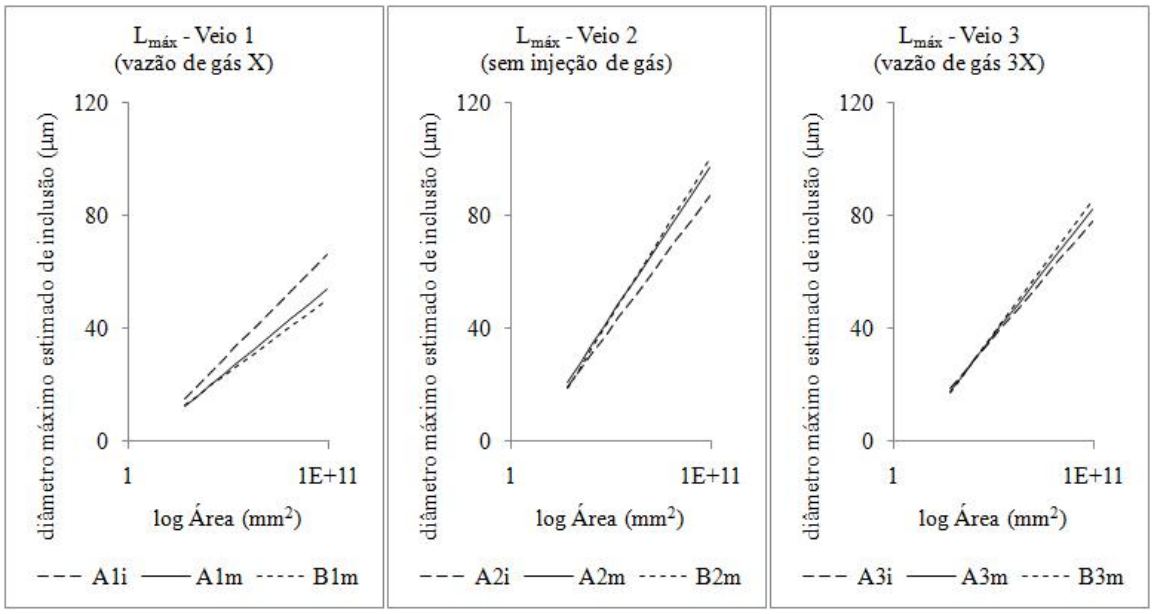


Figura 5.15: Diâmetro máximo estimado de inclusão em função da área analisada, plotado para cada um dos veios.

A Figura 5.15 mostra, em cada veio, o diâmetro máximo estimado plotado em função da área para cada um dos lotes. Observa-se que os lotes do veio 1 (vazão de gás X) apresentam as menores inclinações das retas (coeficiente angular), enquanto que os lotes do veio 2 (sem injeção de gás) apresentam as maiores. Os lotes do veio 3 (vazão de gás 3X) apresentam inclinações intermediárias. Esta figura mostra que, estatisticamente pelo método ASTM E2283 – 03, quanto maior o coeficiente angular, maior será a inclusão encontrada para uma determinada área analisada. Assim, a partir da Figura 5.15 é possível afirmar que os lotes do veio 2 são os que apresentam os maiores diâmetros máximos estimados de inclusão, seguidos dos veios 3 e 1, respectivamente. Este comportamento reflete os resultados de severidade e O_{tot} discutidos anteriormente. A Figura 5.16 mostra a correlação existente entre coeficiente angular médio por veio e a média dos resultados de severidade e oxigênio total por veio.

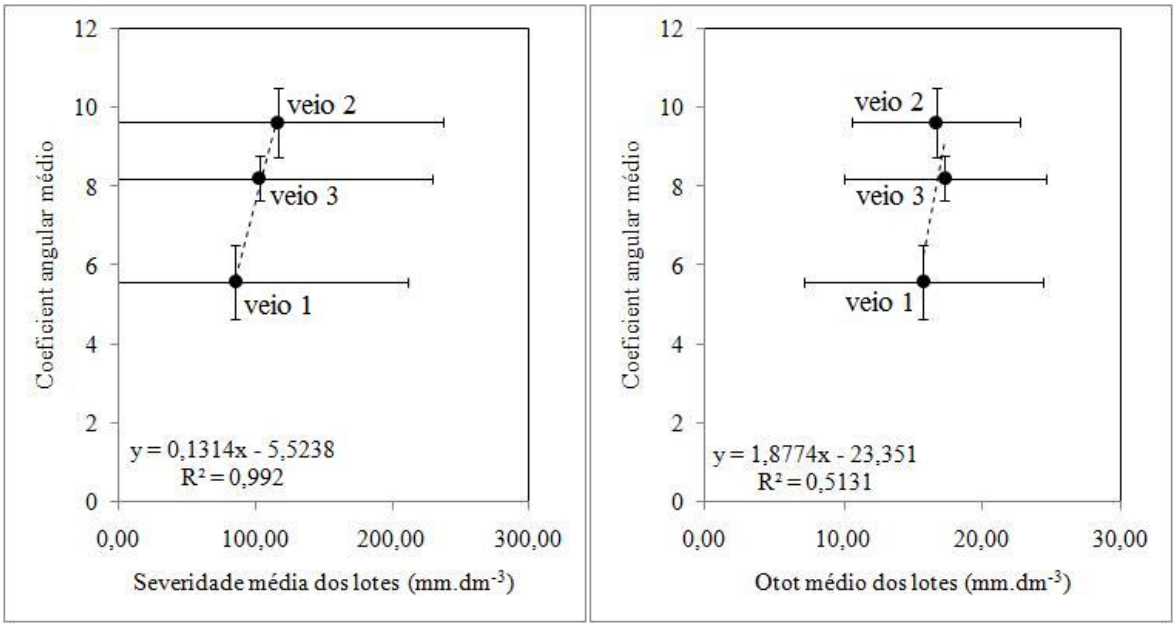


Figura 5.16: Correlação existente entre a média dos coeficientes angulares dos lotes de cada um dos veios e a média dos resultados de: (a) severidade dos lotes de cada um dos veios; (b) O_{tot} dos lotes de cada um dos veios.

Na Figura 5.16, o eixo *y* representa a média dos coeficientes angulares dos lotes de cada um dos veios. O eixo *x* representa a média dos resultados de severidade dos lotes de cada um dos veios (a) e a média dos resultados de O_{tot} dos lotes de cada um dos veios (b). Todos os pontos estão plotados com seus respectivos desvios padrões. Observa-se, tanto na Figura 5.16 (a) quanto na Figura 5.16 (b), um comportamento linear ascendente entre os resultados dos eixos *x* e *y*, mostrando excelente correlação entre as variáveis. O veio 1 (vazão de gás X) é o que apresenta o menor coeficiente angular médio, assim como a

menor severidade média e o menor O_{tot} médio. O veio 2 (sem injeção de gás) apresenta os valores mais desfavoráveis. Embora para a Figura 5.16 (a) a correlação seja maior (coeficiente igual a 0,992), cabe lembrar a excelente correlação encontrada entre os resultados de severidade e O_{tot} mostrados na Figura 5.12, o que não desvaloriza a correlação mostrada na Figura 5.16 (b). Ainda sobre a Figura 5.16, os maiores desvios padrões para os valores no eixo *x* se devem ao fato de que a média utilizada considera os valores de severidade e O_{tot} ao longo de cada veio. Apenas lembrando, o primeiro tarugo de um determinado veio apresenta os maiores valores, sendo que estes decrescem ao longo do sequencial. Os desvios padrões dos valores no eixo *y* são bem menores, mostrando boa estabilidade de tamanho máximo estimado de inclusões dentro de um mesmo veio, ou seja, a condição de injeção de gás exerce influência de modo a refletir nos resultados ao longo de todo o sequencial, mantendo aproximadamente constante a diferença entre veios.

Com base nas correlações mostradas na Figura 5.16, é possível afirmar que quanto maior for o teor de O_{tot} – e conseqüentemente a severidade –, tanto maior tenderá ser a inclinação da reta, ou seja, estatisticamente, para uma determinada área analisada, quanto maior for a oxidação do aço, maior tenderá ser as inclusões.

Combinando estas informações às discutias nas seções 5.3 e 5.4, pode-se afirmar que a injeção de gás no colo das válvulas submersas multiporos exerce influência sobre a distribuição de tamanhos de inclusão no aço, pois as inclusões tendem a ser maiores no veio sem injeção de gás – veio 2. Com relação à diferença observada entre os veios 1 e 3, esta pode ser atribuída a formação de fluxo de gás turbulento localizado na região do colo da válvula submersa do veio 3, o qual utilizou a maior vazão de injeção de gás (vazão de gás 3X). Conforme visto na literatura, a formação de fluxo turbulento aumenta a área de contato das inclusões com a parede refratária das mesmas, criando condições favoráveis para o crescimento de depósitos e o conseqüente desprendimento e arraste de partículas oxidas maiores para o interior dos moldes [9, 10, 12]. Com relação ao veio 1, o qual utilizou a menor vazão de injeção de gás (vazão de gás X), a formação de um fluxo de gás laminar ascendente pode beneficiar a flotação de pequenas inclusões que chegam à região do colo da válvula submersa deste veio, de modo que estas sejam agregadas pela escória do distribuidor. Deste modo, como menos inclusões chegam à região do colo da válvula submersa do veio 1, menos inclusões se aderem na parede refratária desta região, minimizando o efeito do crescimento de depósitos que levam à formação de inclusões maiores.

5.5.3 Resultados do diâmetro máximo estimado das inclusões por posição no sequencial

A Figura 5.17 mostra o diâmetro máximo estimado de inclusão ($L_{máx}$) plotado em função da área analisada para cada lote em cada posição no sequencial.

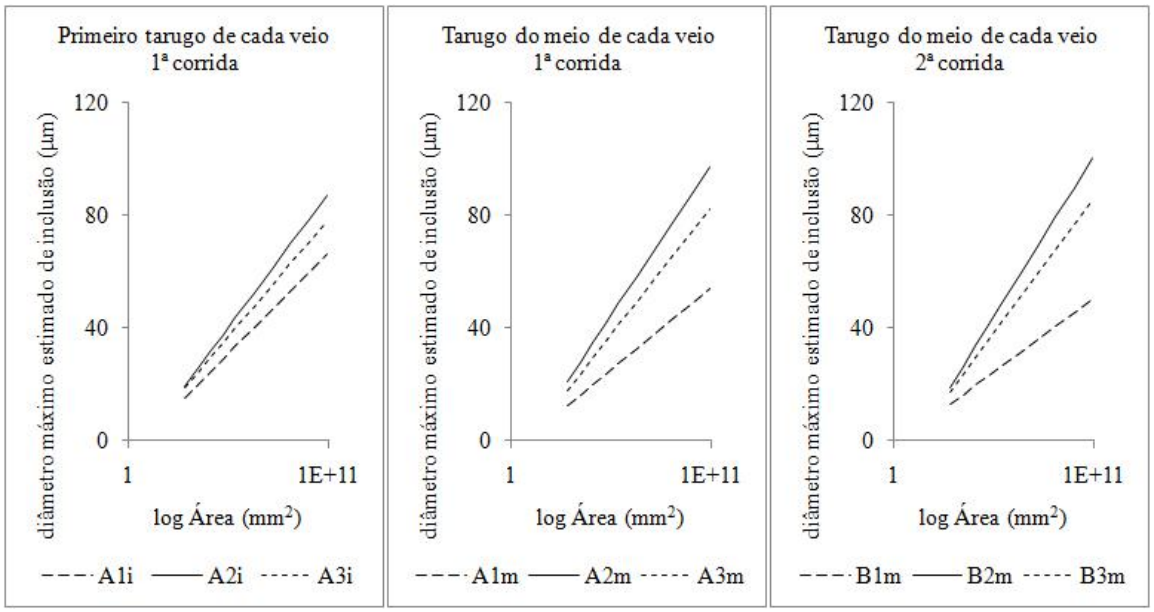


Figura 5.17: Diâmetro máximo estimado de inclusão em função da área analisada, plotado para cada posição no sequencial.

A Figura 5.17 mostra, em cada posição no sequencial, o diâmetro máximo estimado plotado em função da área para cada um dos lotes. Observa-se nas três posições do sequencial que os resultados seguem sempre o mesmo comportamento, onde as inclinação da retas (coeficiente angular) nos lotes do veio 1 (vazão de gás X) são sempre as menores – linha tracejada larga – e nos lotes do veio 2 (sem injeção de gás) são sempre as maiores – linha contínua. Esta figura mostra coesão com os resultados mostrados na Figura 5.16. Observa-se também na Figura 5.17 que existe uma diferença acentuada entre os resultados do veio 1 e do veio 3. Embora a diferença visual verificada entre estes veios no primeiro tarugo não pareça ser grande, o teste de hipóteses (previsto na norma ASTM E 2283–03) aplicado para a comparação entre eles confirmou a existência de diferença representativa entre os resultados dos mesmos. Entre os resultados dos veios 2 e 3 a diferença é bem menor, não sendo representativa em quaisquer das posições ao longo do sequencial. Esta afirmação também é embasada no teste de hipóteses realizado. A Tabela 5.2 mostra o teste de hipóteses.

Tabela 5.2: Teste de hipóteses para comparação entre posições no sequencial.

Lote	L_{max}*	SE
A1i	28,69	3,39
A1m	23,66	2,74
B1m	22,80	2,47
A2i	37,67	4,46
A2m	41,50	5,00
B2m	40,79	5,36
A3i	34,88	3,90
A3m	35,05	4,26
B3m	35,76	4,48

Comparação entre os lotes *x – y*	Int. 95% de conf.		Resp.
	min	máx	
A1i – A2i	-14,58	-3,38	menor
A1m – A2m	-23,55	-12,13	menor
B1m – B2m	-23,88	-12,09	menor
A2i – A3i	-3,13	8,71	indifer
A2m – A3m	-0,12	13,02	indifer
B2m – B3m	-1,95	12,01	indifer

$L_{máx}$ é o maior diâmetro previsto de inclusão para a área padrão prevista na norma ASTM E 2283-03.*

A Tabela 5.2 mostra, para cada lote, o valor de $L_{máx}$* calculado a partir da distribuição de valores extremos. Esta tabela mostra ainda os erros padrões (SE) também calculados através das distribuições de valores extremos. Com base no máximo diâmetro estimado de dois lotes distintos e seus respectivos erros padrões, calcula-se o intervalo com 95% de confiança para os dois lotes *x* e *y* que se deseja comparar. Assim, se o intervalo contém zero, não há diferença representativa entre $L_{máx}$* dos lotes *x* e *y* em comparação. Se zero é menor que o intervalo, então $L_{máx}$* do lote *x* é maior que do lote *y*. Caso contrário, se zero é maior que o intervalo, então $L_{máx}$* do lote *x* é menor que do lote *y*. Observa-se nas comparações realizadas que os valores de $L_{máx}$* dos lotes do veio 1 são sempre menores que os valores dos demais veios. Não existe diferença representativa entre $L_{máx}$* dos lotes dos veios 2 e 3.

Os resultados discutidos nesta seção tornam mais provável a hipótese considerada de que realmente há efeito na injeção de gás nitrogênio no colo das válvulas submersas.

Relembrando a hipótese adotada, a injeção de gás no veio 1 estaria formando um fluxo laminar que minimizaria a aderência e o crescimento de inclusões nos refratários da região do colo da válvula submersa. O veio 2 não teria este benefício por não haver injeção de gás. No veio 3 a vazão mais alta de gás introduziria um fluxo turbulento que beneficiaria o contato das inclusões com os refratários. Tanto no veio 2 quanto no 3 seria gerada a condição ideal para o crescimento de depósitos que com o tempo são arrancados e arrastados em tamanhos maiores, levando à presença de inclusões maiores nos produtos lingotados. Paralelamente, as inclusões maiores do distribuidor flotariam com maior facilidade, sendo beneficiadas também pela injeção de gás através do colo da válvula submersa [26]. O fluxo de gás laminar no veio 1 intensificaria este efeito em relação ao veio 3 [12].

Assim, pode-se afirmar que o método de avaliação da distribuição de valores extremos para determinação dos maiores diâmetros estimados das inclusões estaria confirmando a realidade esperada, da mesma forma que relatado na literatura, onde o veio com as condições mais favoráveis de processo – veio 1 – estaria lingotando tarugos com menores inclusões endógenas [33].

5.6 Considerações Finais

A motivação para a condução deste estudo surgiu da busca por inovações nas práticas de produção de aços limpos. A idéia de utilizar válvulas submersas multiporos no lingotamento contínuo de tarugos visando a melhoria de lingotabilidade é uma quebra de paradigmas bastante grande para a usina onde os testes foram conduzidos, pois apesar desta ser uma prática muito difundida nas usinas de aços planos, não foi encontrado na literatura informações sobre tentativas prévias de utilização deste recurso em usinas de aços longos.

Sendo este um desenvolvimento novo, não se sabia ao certo qual a melhor metodologia a ser seguida para a quantificação dos efeitos da injeção de gás no colo das válvulas submersas multiporos. Optou-se então pelos meios mais utilizados na usina para análise de lingotabilidade e limpeza dos aços, pois a confiabilidade dos resultados fornecidos por estes métodos já são consolidados. No entanto, o método de análise de valores extremos nunca havia sido utilizado, sendo uma novidade para na usina da mesma forma que as válvulas submersas multiporos.

Um dos desafios deste estudo foi integrar os métodos utilizados de modo a obter compatibilidade entre todos os resultados. Este objetivo foi alcançado, uma vez que todos os resultados mostraram coerência uns com os outros. O método de análise de valores extremos se mostrou bastante preciso e promissor para ser utilizado em futuros trabalhos, uma vez que os resultados fornecidos por este método refletiram muito bem os fenômenos esperados. Pode-se afirmar que a metodologia utilizada foi satisfatória para o propósito do trabalho.

Por fim, as válvulas submersas multiporos se mostraram potencialmente benéficas no lingotamento contínuo de tarugos, nunca esquecendo a necessidade de mais testes para esclarecer melhor alguns fenômenos e validar as hipóteses discutidas.

6 CONCLUSÕES

O sequencial onde foi conduzido o teste apresentou excelente lingotabilidade, não sendo observada diferença representativa entre as variações de abertura dos tampões dos três veios, independente da condição com ou sem injeção de gás. Também não foram observadas variações abruptas em nenhum dos mesmos, evidenciando a estabilidade das duas corridas ao longo do sequencial.

Nenhum dos lotes das duas corridas apresentou sucateamento por motivo de macroinclusões durante o ensaio de ultrassom nas linhas de inspeção após a laminação, independente da condição com ou sem injeção de gás dos mesmos.

Os resultados do ensaio de ultrassom pelo método de imersão nas amostras dos lotes mostraram altos valores de severidade no primeiro tarugo de cada veio, com redução ao longo do sequencial, evidenciando a melhoria da limpeza do aço ao longo do mesmo.

O veio 1, utilizando vazão de gás X, foi o que apresentou o resultado mais favorável de severidade. O veio 3, sem injeção de gás, apresentou o resultado menos favorável. O veio 2 apresentou resultados intermediários aos dos veios 1 e 3.

Os lotes provenientes do primeiro tarugo de cada veio apresentaram os maiores valores de severidade. Comparando-se os valores entre os veios, percebe-se pouca diferença entre os resultados de lotes de uma mesma posição, com exceção aos lotes do tarugo do meio de cada veio da segunda corrida, onde no veio 2, sem injeção de gás, o valor foi substancialmente maior que nos demais.

Os resultados de oxigênio total dos lotes também apresentaram redução ao longo do sequencial. A primeira corrida apresentou os valores mais altos de oxigênio total, da mesma forma como foi observado nos resultados de severidade. Comparando-se os valores de oxigênio total por posição no sequencial, percebe-se pouca diferença entre os resultados, independente da condição com ou sem injeção de gás de cada veio. Os resultados de severidade e oxigênio total apresentaram excelente correlação entre si.

Ainda sobre os resultados de severidade e oxigênio total, os maiores valores na primeira corrida – e do primeiro tarugo de cada veio – para estas variáveis são reflexo da maior oxidação em início de seqüenciais. As origens desta maior oxidação não ficaram claras.

Os resultados das análises de nitrogênio em cada um dos lotes mostraram valores ascendentes ao longo do sequencial em cada um dos três veios, independente da condição com ou sem injeção de gás nos mesmos. No entanto, não se pode atribuir *pick-up* deste elemento nos tarugos, pois no veio 2, onde não houve injeção de gás, os valores medidos foram os mais altos.

Não se pode atribuir fenômeno de reoxidação no sequencial, pois embora os teores de nitrogênio tenham crescido ao longo do mesmo, os teores de oxigênio total apresentaram redução.

A morfologia das inclusões analisadas via MEV de cada um dos lotes revela óxidos globulares. A análise química via EDS das mesmas mostra se tratar de cálcio-aluminatos com baixo conteúdo de cálcio.

Pelo método de análise de valores extremos, foi possível constatar que os lotes do veio 1, com vazão de gás X, apresentaram os menores diâmetros máximos estimados estatisticamente para uma determinada área analisada. Os lotes provenientes do veio 2, sem injeção de gás, foram os que apresentaram os maiores diâmetros máximos de inclusão estimados.

Ainda sobre o método de valores extremos, os resultados separados por veios mostraram excelente correlação com os resultados de severidade e oxigênio total, onde os lotes do veio 1, com vazão de gás X, apresentaram os menores valores de severidade, oxigênio total e também de diâmetro máximo estimado de inclusão. Os lotes do veio 2, sem injeção de gás, apresentaram os maiores valores destas variáveis. Os lotes do veio 3, com vazão de gás 3X, apresentaram valores intermediários. Os resultados separados por posição no sequencial confirmam a tendência de menores diâmetros máximos estimados de inclusão nos lotes do veio 1, assim como maiores diâmetros máximos estimados de inclusão nos lotes do veio 2.

Todos os ensaios mostraram compatibilidade entre os resultados, sugerindo boa precisão dos métodos utilizados para análise de lingotabilidade e limpeza dos aços.

As válvulas submersas multiporos se mostraram potencialmente benéficas no lingotamento contínuo de tarugos. Porém, os resultados sugerem existir uma vazão de gás que otimize os efeitos da injeção do mesmo. Assim, mais testes se fazem necessários para a comprovação deste benefício.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTUROS

Ao longo do desenvolvimento deste trabalho foram levantadas algumas hipóteses que não puderam ser comprovadas apenas com base nos resultados discutidos. As dúvidas que ficam dão espaço para o desenvolvimento de outros trabalhos para complementar as conclusões aqui tiradas.

Algumas sugestões para trabalho futuros são:

- Validação das hipóteses apresentadas através da realização de mais seqüenciais nas mesmas condições onde foram realizados estes testes;
- Realização de testes com configurações diferentes de injeção de gás a fim de eliminar a variável “veio central e periférico”.
- Detalhamento da morfologia das inclusões da primeira corrida do sequencial para determinação de suas origens;
- Realização de testes das válvulas submersas porosas com injeção de gás argônio para comparação com os resultados obtidos nos testes com nitrogênio;
- Avaliação da eficácia de injeção de gás no colo das válvulas submersas variando a temperatura e a velocidade de lingotamento;
- Determinação das vazões de argônio e nitrogênio que otimizem o benefício da injeção de gás;
- Estudo da viabilidade econômica da utilização das válvulas submersas porosas no processo;
- Determinação da janela de lingotabilidade do aço DIN 41CRS4 através de simulações termodinâmicas.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] MILLMAN, S. Clean Steel – Basic Features and Operation Practices. IISI Study on Clean Steel, IISI Committee on Technology, p. 39–60, 2004.

[2] XIAOBING, Z. et al. Deoxidation Modelling of Steelmaking Process. 2nd International Conference on Process Development, p. 6–9, 2004.

[3] CHOUDHARY, S. K.; CHANDRA, S.; GHOSH, A. Thermodynamic Model for Deoxidation and Inclusion Precipitation in Liquid Steel. Tata Steel, p. 95–102, Jamshedpur - India, 2002.

[4] FRUEHAN, R. J. The Making, Shaping and Treating of Steel. Steelmaking and Refining Volume, 11th Edition, The AISE Steel Foundation, Pittsburgh. 1998.

[5] DEKKERS, R. et al. Non-metallic Inclusions in Aluminium Killed Steels. Ironmaking and Steelmaking, vol. 29, nº6, p. 437–444, 2002.

[6] ZHANG, L.; THOMAS, B. G. State of the Art in Evaluation and Control of Steel Cleanliness. ISIJ International, vol. 43, nº3, p. 271–291, 2003.

[7] CRAMB, A. W. Oxide Defects that are Found in Continuous Cast Product. Brimacombe Continuous Casting Course, May 14th 10 a.m. –11 a.m., Vancouver - Canada, 2007.

[8] JANKE, D. et al. Improvement of Castability and Quality of Continuously Cast Steel. ISIJ International, vol. 40, nº1, p. 31–39, 2000.

[9] ZHANG, L.; LIU, S. Steel Cleanliness Control During Continuous Casting Process. p. 642–649.

[10] ALDERS, A. et al. Inert Tundish Practice to Prevent Clogging. p. 18–25.

[11] FAULRING, G. M.; FARREL, J. W.; HILTY, D. C. Steel Flow Through Nozzles: Influence of Calcium. Iron & Steelmaker, vol. 7, nº2, p. 14–20, 1980.

[12] NADIF, M. et al. Control of Steel Re-Oxidation and CC Nozzle Clogging. IISI Study on Clean Steel, IISI Committee on Technology, p. 87–164, 2004.

[13] FUHR, F. et al. Relationship Between Nozzle Deposits and Inclusion Composition in the Continuous Casting of Steels. Iron & Steelmaker, p. 53–58, december 2003.

[14] HONG, G.; CHO, M. Inclusion Build Up Phenomena on Submerged Entry Nozzle for Calcium-Treated Molten Steel. 9th Biennial Worldwide Congress on Refractories, p. 773–775, Orlando – Fl, USA, november 2005.

[15] HONGXIA, L. et al. Study on Anti-Clogging SEN for Special Alloy Steel. 9th Biennial Worldwide Congress on Refractories, p. 758–761, Orlando – Fl, USA, november 2005.

[16] NADIF, M. et al. Control of Steel Re-Oxidation and CC Nozzle Clogging: an Overview. 7th International Conference on Clean Steel, Hungarian Mining and Metallurgical Society, Balatonfured - Hungary, p. 493–500, June 2007.

[17] SLAG ATLAS. Verlag Stahleisen GmbH, 2ª edição, Düsseldorf, 1995.

[18] MAPELLI, C.; VEDANI, M. State of the Art in the Inclusion Control Within Ca Treated Al-Killed Steels. La Metallurgia Italiana, p. 25–30, 2001.

[19] STORY, S. R. et al. Inclusion Analysis to Predict Casting Behavior. Iron & Steel Tecnology, p. 163–169, Indianapolis, September 2004.

[20] LARSEN, K.; FRUEHAN, R. J. Calcium Modification of Oxide Inclusions. Transactions of the Iron & Steel Society of AIME, vol. 12, p. 125–132, 1991.

[21] HOLAPPA, L. et al. Thermodynamic Examination on Inclusion Modification and Precipitation from Calcium Treatment to Solidified Steel. Ironmaking and Steelmaking, vol. 30, nº2, p. 111–115, 2003.

[22] PISTORIUS, P. C.; PRESOLY, P.; TSHILOMBO, K. G. Magnesium: Origin and Role in Calcium-Treated Inclusions. Sohn International Symposium ADVANCED PROCESSING OF METALS AND MATERIALS VOLUME 2 – THERMO AND PHYSICOCHEMICAL PRINCIPLES: IRON AND STEEL MAKING, The Minerals, Metals & Materials Society, p. 373–378, 2006.

[23] TIAN, L. et al. Study on Remove Inclusion of Molten Steel by Basic Refractory. Supplement of China's Refractories, vol. 16, p. 273–276, 2007.

[24] BIELEFELDT, W. V. et al. Evolução das Inclusões no Processamento do Aço SAE 8620 via Aciaria Elétrica. 59º Congresso Anual da ABM - Internacional, p. 1020–1029, São Paulo, julho de 2004.

[25] THOMAS, K.; BEDFORD, C.; WILSON, W. S. Ultraclean Steelmaking and Evaluation Techniques for Engineering Steel Applications. p. 313–322.

[26] MILLMAN, S. Ladle Operations. IISI Study on Clean Steel, IISI Committee on Technology, p. 61–74, 2004.

[27] MORALES, R. D. et al. Influence of a Turbulence Inhibitor on Steel Cleanliness Processed in a Bloom Caster. Steelmaking Conference Proceedings, vol. 81, p. 325–333, Toronto, 1998.

[28] PALAFOX-RAMOS, J. et al. Melt Flow Optimization Using Turbulence Inhibitors in Large Volume Tundishes. Ironmaking and Steelmaking, vol 28, nº2, p. 101–109, 1991.

[29] BANNENBERG, N.; HARSTE, K. Improvements in Steel Cleanliness by Tundih Inertization. La Revue de Métallurgie, p. 71–76, Janvier 1993.

[30] FERNANDES, P. C.; CELIBERTO, A. M.; BOSCHETTI, J. L. Implantação do Sistema de Purga de Gás Inerte no Distribuidor da Gerdau Aços Especiais Piratini. 16ª Conferência de Aciaria, IAS, Rosário – Argentina, 2007.

[31] CONTINI, A. C. et al. Estudo do Mecanismo de Clogging do Ponto de Vista Fluidodinâmico na Região da Válvula Tampão Através da Ferramenta de CFD. 40º Seminário de Aciaria – Internacional, ABM, São Paulo – Brasil, maio de 2009.

[32] ASTM E2283–03. Standard Practice for Extreme Value Analysis of Nonmetllic Inclusions in Steel and Other Microstrutural Features. Annual Book of ASTM Standards 2005, Section Three, Volume 03.01, p. 1301–1308.

[33] FONTANA, W. A. et al. Caracterização de Inclusões em Aços Através de Técnicas de Análise de Imagem, Ultrassom e Estatística de Valores Extremos. 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, Vitória – ES, Brasil, julho de 2007.

[34] Manual do equipamento Determinador Simultâneo de O_{tot} e N_2: fabricante *LECO*, modelo *TC-436*.