

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

Estudo do Tratamento de Inclusões com Cálcio na Fabricação do Aço SAE 8620

Wagner Viana Bielefeldt

Dissertação para obtenção do título de Mestre
em Engenharia

Porto Alegre
2005

Wagner Viana Bielefeldt
Engenheiro Metalúrgico

Estudo do Tratamento de Inclusões com Cálcio na Fabricação do aço SAE 8620

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

Área de Concentração: Metalurgia
Extrativa/Tecnologia Mineral

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

Co-orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto
Mendes Moraes

Porto Alegre
2005

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

Orientador: Prof. Dr. Antônio Cezar Faria Vilela
Co-orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Mendes Moraes

Banca Examinadora:

Prof. Dr. André Luiz Vasconcelos da Costa e Silva - IBQN/UFF - RJ

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

Prof. Dr. Nestor Cezar Heck - UFRGS - RS

Dr. Luis Augusto Colebergue Kluszo - Gerdau Aços Especiais Piratini - RS

Prof. Dr. Antônio Cezar Faria Vilela
Coordenador do PPGEM

Dedico a meus pais, Davi e Sônia e aos
meus irmãos Michelle e Marcos.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Antônio Cezar Faria Vilela pelo estímulo, confiança e orientação.

Ao professor Dr. Carlos Alberto Mendes Moraes pelas oportunidades, pelo estímulo e esforço pessoal.

As equipes de Aciaria e Pesquisa e Desenvolvimento da Gerdau Aços Especiais Piratini pelo apoio na execução dos experimentos.

Ao Laboratório Químico e Metalúrgico da Gerdau Aços Especiais Piratini pelas numerosas análises químicas.

Ao Laboratório de Metalurgia Física da UFRGS por ceder espaço para preparação das amostras e pelas análises de MEV.

A Gerdau Aços Especiais Piratini pelo apoio financeiro à bolsa de mestrado e ao projeto de pesquisa.

Aos bolsistas Leomar Marcon, Susana Barros da Silva e Márcio Costa Viana pela contribuição na realização deste trabalho.

Aos colegas José Ernesto Azevedo, Janaína Gonçalves e Feliciane Andrade Brehm pela amizade e apoio.

Aos colegas Fabrício Pinheiro dos Santos e Rodrigo Spezia pela parceria nos estudos.

Ao Eng. Paulo Leal pelas sugestões e observações valiosas.

Aos demais colegas do Laboratório de Siderurgia pela cooperação.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

E a Deus por estar sempre presente.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	7
LISTA DE TABELAS.....	11
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	12
RESUMO.....	14
ABSTRACT	15
1 INTRODUÇÃO	16
2 REVISÃO DA LITERATURA	18
2.1 O QUE SÃO INCLUSÕES NÃO-METÁLICAS?	18
2.2 ENGENHARIA DE INCLUSÕES	20
2.3 FORMAÇÃO E MODIFICAÇÃO DE INCLUSÕES	22
2.3.1 Aços acalmados ao Mn-Si ou <i>Mn-Si Semi-Killed Steels</i>	23
2.3.2 Aços acalmados ao Al ou <i>Aluminium Killed Steels</i>	26
2.4 TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL	43
2.4.1 Modelos termodinâmicos	43
2.4.2 Bancos de dados e <i>softwares</i> termodinâmicos	46
2.4.3 Termodinâmica computacional na siderurgia.....	47
2.4.4 Modelos combinados	52
2.4.5 <i>Software FactSage</i> - breve histórico	53
2.5 MÉTODOS PARA AVALIAR A LIMPEZA DOS AÇOS	54
2.5.1 Métodos diretos.....	54
2.5.2 Métodos indiretos	58
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	60
3.1 PLANTA INDUSTRIAL	60
3.2. PRODUÇÃO DE AÇOS ESPECIAIS VIA ACIARIA ELÉTRICA	62
3.2.1 Pátio de sucata	62
3.2.2 Forno elétrico a arco	63
3.2.3 Forno-panela	63
3.2.4 Desgaseificação a vácuo	65
3.2.5 Lingotamento contínuo	66
3.2.6 Lingotamento convencional.....	68
3.3 MATERIAL UTILIZADO	69
3.4 ESTUDO DO PROCESSO DE ELABORAÇÃO DO AÇO SAE 8620	70

3.4.1 Planejamento experimental	70
3.4.2 Coleta de dados	72
3.4.3 Equipamentos utilizados na amostragem e análises químicas	74
3.5 EVOLUÇÃO DAS INCLUSÕES AO LONGO DO PROCESSO.....	76
3.5.1 Preparação dos corpos de prova para análise de inclusões	77
3.5.2 Análise de inclusões via microscopia eletrônica de varredura	77
3.6 SIMULAÇÃO DO EQUILÍBRIO AÇO/INCLUSÕES.....	79
3.6.1 Bancos de dados	79
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	81
4.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA E TEMPERATURA DO PROCESSO PÓS-VÁCUO.....	81
4.1.1 Elementos C, Si, Mn, P, Cr, Ni e Mo	81
4.1.2 Elementos S, O total e ativo, Ca, Al e Mg.....	85
4.1.3 Temperaturas no processo do SAE 8620.....	93
4.2 CARACTERIZAÇÃO DE INCLUSÕES.....	94
4.2.1 Diagramas ternários	94
4.2.2 Mapas de raios-X.....	99
4.2.3 Frações líquida e sólida das inclusões.....	100
4.2.4 Distribuição de tamanho	102
4.3 MODELO TERMODINÂMICO	103
4.3.1 Prova PVD.....	104
4.3.2 Prova PAI	106
4.3.3 Prova PCaSi	108
4.3.4 Prova PF	109
5 CONCLUSÕES.....	118
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	120
REFERÊNCIAS	121
APÊNDICE A	127
APÊNDICE B.....	128

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Distribuição de tamanho das inclusões de alumina na panela e distribuidor.....	19
Figura 2 - Número de inclusões em um cubo de aço de 1 cm ³ em função do teor de oxigênio total e tamanho da inclusão.	19
Figura 3 - Diagrama característico do sistema MnO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	24
Figura 4 - Diagrama ternário do sistema CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	25
Figura 5 - Diagrama pseudo-ternário do sistema CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ com 5% de MgO.	25
Figura 6 - Diagramas pseudo-ternários do sistema CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ com 10% e 15% de MgO.	26
Figura 7 - Arranjo esquemático da válvula submersa e as áreas onde ocorrem entupimentos.	27
Figura 8 - Exemplos de comportamento típico de lingotamento contínuo.	28
Figura 9 - Correlação entre o diagrama Al ₂ O ₃ -CaO com a lingotabilidade.	29
Figura 10 - Efeito do cálcio no fluxo da válvula em aços desoxidados com alumínio.	29
Figura 11 - Resistência ao impacto de um aço AISI 4140: aço convencional e um aço tratado com cálcio em função do teor de enxofre.	32
Figura 12 - Inclusões de óxidos e sulfetos na condição como laminado.	33
Figura 13 - Diagrama binário Al ₂ O ₃ -CaO.	36
Figura 14 - Relação entre os teores de cálcio e oxigênio total de aços acalmados ao Al após tratamento com CaSi.	37
Figura 15 - Atividade do oxigênio em aço contendo 0,01% Al e 0,04% Al em equilíbrio com cálcio-aluminatos a 1600 °C.	38
Figura 16 - Diagrama ternário do sistema CaO-Al ₂ O ₃ -MgO.	39
Figura 17 - Composição das inclusões em corridas com boa e má lingotabilidade, em aços resulfurados.	40
Figura 18 - Proporção de inclusões sólidas observadas em amostras do distribuidor para diferentes corridas com e sem problemas e lingotabilidade.	41
Figura 19 - Regiões de inclusões líquidas indicadas no diagrama ternário Ca-Al-S.	42
Figura 20 - Efeito do nível de oxigênio no tipo e quantidade de inclusões não-metálicas precipitadas no banho de aço H1008.	48
Figura 21 - Fases não-metálicas calculadas em equilíbrio com o aço (a) e (b).	49
Figura 22 - Linhas de saturação para cálcio-aluminatos e CaS e a janela líquida para diferentes níveis de enxofre a 1600, 1550 e 1520 °C.	50
Figura 23 - Efeito do oxigênio total (10, 20 ou 40 ppm) na janela líquida com 100 ou 250 ppm de enxofre.	51

Figura 24 - Variação da composição das inclusões dependente do teor de cálcio a 1590 °C. .	52
Figura 25 - Mapa de raios-X por EDS dos elementos em inclusão de amostra do distribuidor.	56
Figura 26 - Mapa de raios-X por EDS dos elementos em inclusão de amostra de barras.....	56
Figura 27 - Fluxo de produção da Gerdau Aços Especiais Piratini.....	61
Figura 28 - Pátio de Sucata da Gerdau AEP: (a) Retirada da sucata dos caminhões. (b) Guilhotina da prensa tesoura.	62
Figura 29 - FEA da Gerdau Aços Especiais Piratini.	63
Figura 30 - Ilustração esquemática de um forno-panela.....	64
Figura 31 - (a) Sistema de adição de ligas no FP da Gerdau AEP. (b) Injeção de carbono.	64
Figura 32 - Ilustração esquemática de um desgaseificador a vácuo do tipo tanque.....	65
Figura 33 - Operação de injeção de fios na panela.....	66
Figura 34 - Lingotamento Contínuo da Gerdau AEP.....	66
Figura 35 - Distribuidor da Gerdau AEP.....	67
Figura 36 - Lingotamento convencional da Gerdau AEP.	68
Figura 37 - Diagrama esquemático da metodologia realizada neste trabalho.	69
Figura 38 - Localização dos pontos de amostragem ao longo do processo.....	73
Figura 39 - Amostradores utilizados para coleta de amostras de aço.....	74
Figura 40 - Partes que compõem o amostrador utilizado no FP (tipo (b))......	75
Figura 41 - (a) Medidores de temperatura utilizados. (b) Medidores de oxigênio ativo utilizados.....	76
Figura 42 - Seqüência de preparação dos corpos de prova para análise.....	77
Figura 43 - Microscópio Eletrônico de Varredura com EDS acoplado.....	77
Figura 44 - Análise de inclusões via MEV/EDS: (a) inclusão analisada via MEV (elétrons secundários), (b) espectro de análise química desta inclusão.....	78
Figura 45 - Resultados de análise para C ao longo das provas.	81
Figura 46 - Resultados de análise para Si ao longo das provas.	82
Figura 47 - Resultados de análise para Mn ao longo das provas.....	82
Figura 48 - Resultados de análise para P ao longo das provas.....	83
Figura 49 - Resultados de análise para Cr ao longo das provas.	83
Figura 50 - Resultados de análise para Ni ao longo das provas.	84
Figura 51 - Resultados de análise para Mo ao longo das provas.....	84
Figura 52 - Resultados de análise para S ao longo das provas.....	85
Figura 53 - Análises de oxigênio total ao longo das provas.....	86

Figura 54 - Análise estatística das médias de oxigênio total ao longo das provas.....	87
Figura 55 - Remoção de oxigênio total durante rinsagem de limpeza a vazão de 37 NI/min. .	88
Figura 56 - Comparação entre valores obtidos na Dillinger e Gerdau AEP.....	88
Figura 57 - Leitura de oxigênio ativo via sensor CELOX ao longo das provas.....	89
Figura 58 - Resultados de análise para Ca e Al ao longo das provas.....	90
Figura 59 - Evolução dos teores de Ca e Al ao longo do tempo de tratamento.	91
Figura 60 - Comparação dos teores de Ca e Al entre Gerdau AEP e o trabalho de Valdez et al (2000).....	91
Figura 61 - Resultados da análise de Mg para a corrida H ao longo das provas.....	92
Figura 62 - Resultados da análise de Mg para as corrida A, B, F e H na prova PF.	92
Figura 63 - Perfil de temperaturas ao longo do processo de elaboração do aço SAE 8620.....	93
Figura 64 - Diagrama ternário para a prova PVD.	94
Figura 65 - Diagrama ternário para a prova PAI.	95
Figura 66 - Diagrama ternário para a prova PCaSi.	96
Figura 67 - Diagrama ternário para a prova PF.....	97
Figura 68 - Variação dos teores de CaO e Al ₂ O ₃ nas inclusões ao longo das provas.	98
Figura 69 - Variação do teor de CaO nas inclusões ao longo do tempo.....	98
Figura 70 - Mapas de raios-X de uma inclusão da amostra PVD - corrida G.	99
Figura 71 - Mapas de raios-X de uma inclusão da amostra PF - corrida G.....	100
Figura 72 - Diagrama ternário CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ a 1600 °C para a prova PVD.....	101
Figura 73 - Diagrama ternário CaO-Al ₂ O ₃ -MgO a 1540 °C para a prova PF.	102
Figura 74 - Distribuição de tamanhos das inclusões (em µm) analisadas via MEV ao longo das provas.	103
Figura 75 - Comparação entre dados simulados e analisados via MEV/EDS para a corrida F.	105
Figura 76 - Comparação entre dados simulados e analisados via MEV/EDS para a corrida G.	105
Figura 77 - Comparação entre dados simulados e analisados via MEV/EDS para a corrida H.	105
Figura 78 - Comparação entre dados simulados e analisados via MEV/EDS para a prova PAI.	106
Figura 79 - Influência da variação de oxigênio na composição das inclusões da prova PAI.	107
Figura 80 - Influência da variação de cálcio na composição das inclusões da prova PAI.	108

Figura 81 - Comparação entre dados simulados e analisados via MEV/EDS para a prova PCaSi.	109
Figura 82 - Comparação entre dados simulados e analisados via MEV/EDS para a prova PF.	110
Figura 83 - Recálculo da composição química das inclusões na PF. Simulação e MEV/EDS.	110
Figura 84 - Variação de Ca e seu efeito na composição das inclusões na prova PF.	111
Figura 85 - Efeito do oxigênio na “janela líquida” para teor de enxofre de 250 ppm a 1550 °C.	112
Figura 86 - Efeito do oxigênio na “janela líquida” para teor de enxofre de 250 ppm a 1550 °C. Comparação entre gráficos obtidos por Holappa et al (2003) (A) e via <i>FactSage</i> (B).	113
Figura 87 - Janela líquida para o aço SAE 8620 na prova PF.	114
Figura 88 - Média de Ca e Al na janela líquida para o aço SAE 8620 na prova PF.	115
Figura 89 - Determinação da composição das inclusões para diferentes teores de cálcio, para o aço SAE 8620 na prova PF.	116
Figura 90 - Determinação da composição das inclusões para diferentes teores de cálcio, para o aço SAE 8620 na prova PF.	117

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados relevantes sobre a espessartita.....	23
Tabela 2 - Injeção de cálcio e eficiência de retenção do cálcio na panela e no distribuidor.	35
Tabela 3 - Propriedades dos cálcio-aluminatos, CaO e sulfetos.....	35
Tabela 4 - Composição química do aço SAE 8620 em % em massa.	69
Tabela 5 - Composição química das corridas F, G e H.	104
Tabela 6 - Composição química média do aço na PAI, considerando 11 corridas analisadas.	106
Tabela 7 - Composição química do aço na prova PCaSi, considerando 11 corridas analisadas.	108
Tabela 8 - Composição química do aço na PF, considerando 11 corridas analisadas.....	109
Tabela 9 - Diferença na composição química das inclusões na PF entre Mg = 0 e 2 ppm.	116

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AEP - Aços Especiais Piratini
AISI - American Iron and Steel Institute
ARBL - Alta Resistência e Baixa Liga
ASTM - American Society for Testing and Materials
atm - atmosferas
CME - Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS
Er - fator de eficiência de retenção de cálcio
(Er)_d - fator de eficiência de retenção de cálcio no distribuidor
(Er)_p - fator de eficiência de retenção de cálcio na panela
Eu - eficiência do cálcio empregado
FEA - Forno Elétrico a Arco
FP - Forno Panela
FPI - Formalismo dos Parâmetros de Interação
FPIU - Formalismo dos Parâmetros de Interação Unificado
g - fase gás
 g^o_i - energia de Gibbs molar padrão
G - energia de Gibbs do sistema
K - temperatura absoluta Kelvin
l - fase líquida
LC - Lingotamento contínuo
Ld - limite de decisão
MS Excel - Microsoft Excel
Nl/min - normal litro por minuto
 n_i - moles
PEX - Programa de Experiência
 P_i - pressão parcial do gás
S - entropia
SAE - Society of Automotive Engineers
Sx - desvio padrão das médias
ppm - partes por milhão $10^{-4}\%$
VD - degaseificação a vácuo (*Vacuum Degassing*)
VG - válvula gaveta
VL - válvula (ou tubo) longa

VOD - descarburização via injeção de oxigênio sob vácuo (*Vacuum Oxygen Decarburizing*).

X_i - fração molar

W_{sol} - quantidade dissolvida no aço líquido

WOS - quantidade retida como inclusões de óxidos e sulfetos

$W'OS$ - quantidade que reagiu com S e alumina e flotou

W_{sl} - quantidade que reagiu com a escória da panela

W_v - quantidade queimada na superfície do banho

ZAC - Zona Afetada pelo Calor

γ_i - coeficiente de atividade

μm - micrometro 10^{-6} m

[] - espécies dissolvidas no aço

() - espécies dissolvidas na fase inclusão

RESUMO

O tratamento de modificação de óxidos (e sulfetos) com cálcio tornou-se usual na produção de aços de elevada limpeza interna. O conhecimento da composição química de inclusões, dependendo da composição do aço líquido, é requisito fundamental para garantir a lingotabilidade desses aços e propriedades mecânicas adequadas dependendo da aplicação dos mesmos. O objetivo deste trabalho foi o estudo da composição química de inclusões ao longo do processo de refino secundário, com enfoque no tratamento com cálcio. Para tanto, foram comparados dados experimentais (planta industrial) com simulações via termodinâmica computacional (*software FactSage*). A metodologia utilizada consistiu em: a) obtenção de dados experimentais para determinar os dados de entrada das simulações; b) utilizar os bancos de dados e a rotina de minimização da Energia de Gibbs do *software FactSage*, para calcular o equilíbrio entre as fases aço líquido (modelo associado) e inclusões (escória - modelo quase-químico modificado) e; c) comparar os resultados obtidos na planta industrial com os simulados via *FactSage*. O acompanhamento do processo de elaboração do aço na Gerdau Aços Especiais Piratini (AEP) foi fundamental para identificar eventuais desvios de processo, bem como para interpretar eventuais discrepâncias entre os resultados. Na simulação de todas as provas, verificou-se que é fundamental um baixo desvio-padrão na análise dos elementos, se o objetivo é simular um padrão de elaboração de aço. Como resultado deste trabalho, verificou-se ainda que entre 10 e 14 ppm é a faixa ideal de cálcio para a formação de inclusões líquidas com teor mínimo de CaS, para os níveis de oxigênio, enxofre e alumínio do SAE 8620 na etapa final do processo de elaboração desse aço na AEP. É importante destacar que faixas mais amplas de cálcio podem ser utilizadas, dependendo do tipo de processo na aciaria e do tipo de produto requerido.

ABSTRACT

The oxide (and sulphide) modification via calcium treatment became usual in the production of highly clean steels. The knowledge of inclusion chemical composition, depending on the liquid steel composition, is a fundamental requirement to guarantee the steel castability and suitable mechanical properties depending on the application. The aim of this work was the study of the chemical composition of inclusions along the secondary refining process, focusing on the calcium treatment. So, experimental data (industrial plant) was compared with computational thermodynamic simulations (FactSage software). The methodology consisted: a) to collect experimental data to serve by the simulation data entry; b) to use the databases and the Gibbs Energy minimization routine of the FactSage software to calculate the phase equilibrium between liquid steel (associate model) and inclusions (slag – modified quasi-chemical model) and; c) to compare industrial plant data with the FactSage simulations. A good knowledge of the steelmaking process cognized through on-site observation was fundamental to identify eventual process deviation as well as to explain discrepancies between experimental data and simulations results. In the simulations of all process stages, a low deviation in element analyses turned out to be paramount importance if the objective is to simulate a procedure for steelmaking. As a result of this work, the ideal range for liquid inclusion formation with minimum CaS content was determined to be between 10 and 14 ppm for the levels of oxygen, sulfur and aluminium of the SAE 8620 steel grade in the final stage of its steelmaking process. It is also important to conclude that wider ranges can be used, depending on the type of the process used in the steel plant and the type of product required.

1 INTRODUÇÃO

A fabricação de aços de alta qualidade tem se tornado cada vez mais complexa, exigindo das siderúrgicas um grande esforço na total compreensão dos fenômenos metalúrgicos envolvidos em sua manufatura. O empirismo deixa de ser regra, pois atualmente certos elementos que influenciam as propriedades dos aços são adicionados na faixa de partes por milhão (10^{-4} %), o que implica num controle de processo bastante apurado. Um fenômeno importante são as inclusões não-metálicas. Praticamente inevitáveis durante o processo de fabricação de aços, seus mecanismos básicos de formação, crescimento e aglomeração são relativamente conhecidos. No entanto, o controle de inclusões em aços tornou-se tão importante que é comum encontrar-se referências sobre “Metalurgia de Óxidos” ou “Engenharia de Inclusões”. Um ramo particularmente importante é o tratamento de modificação de inclusões com cálcio.

O potencial do tratamento com cálcio é conhecido desde a metade do século 20, quando a termodinâmica do cálcio tornou-se bem conhecida e as ligas de cálcio passaram a ser produzidas de forma comercial. Na década de 70, diferentes técnicas de injeção de cálcio foram desenvolvidas e os efeitos do cálcio no aço líquido foram satisfatoriamente esclarecidos. A aplicação do tratamento com cálcio para melhorar a lingotabilidade foi intensamente estudada e bem estabelecida na década de 80, segundo Holappa et al (2003).

Neste momento existe uma forte demanda por aços para construção mecânica de usinabilidade melhorada. Esses aços contêm teores de enxofre, por exemplo, entre 0,030-0,040%, mais altos do que o “convencional” (por exemplo, 0,010-0,015%). Esses aços são, cada vez mais, desoxidados com Al, para garantir uma baixa população de inclusões no produto final e o controle do tamanho de grão para se obter, conseqüentemente, melhores propriedades mecânicas. No entanto, as aciarias enfrentam diversos problemas em relação a lingotabilidade desses aços. O controle dos teores de Al, Ca, S e O no aço líquido passa a ser crítico, pois um teor baixo de cálcio, por exemplo, implica em problemas de entupimento de válvulas (*clogging*) por inclusões de Al_2O_3 . Altos teores de cálcio podem implicar em problemas de *clogging* pela formação de inclusões de CaS.

O objetivo geral deste trabalho foi estabelecer uma metodologia englobando a identificação, estudo e previsão de inclusões, na etapa crítica do refino secundário que é o tratamento de inclusões com cálcio, em um aço acalmado ao alumínio com o teor de enxofre máximo de 0,040%.

O primeiro objetivo específico deste trabalho foi estabelecer conceitos básicos para o estudo de inclusões, tais como: suas origens, os tipos de inclusões formadas, dependendo do tratamento e sua influência na elaboração e uso dos aços.

O segundo objetivo específico foi definir uma metodologia para análise de inclusões, utilizando diferentes técnicas de análise química e microscopia. Salienta-se que o uso combinado das mesmas contribui positivamente considerando as limitações de cada tipo de análise utilizada individualmente.

O terceiro objetivo específico foi empregar a termodinâmica computacional para compreender e descrever o comportamento das inclusões no aço líquido ao longo do processo de elaboração do aço na aciaria.

Pretende-se que a união desses três objetivos torne possível estabelecer correlações entre o estudo teórico e o processo produtivo, trazendo uma série de vantagens. A mais evidente é a de ser possível prever e compreender - com elevado grau de confiança - o comportamento das inclusões, dependendo da composição do aço líquido e da temperatura ao longo do tratamento com cálcio. Outra vantagem é que a aplicação cuidadosa da termodinâmica computacional pode reduzir drasticamente o empirismo no desenvolvimento de processos para controle de inclusões não-metálicas em aços. Esses fatores contribuem não somente para aumentar a eficiência dos processos de fabricação, como também para melhorar a qualidade de produtos existentes e viabilizar o desenvolvimento econômico de novos produtos.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Na revisão da literatura, optou-se iniciar pelos conceitos mais amplos até se atingir o foco principal do trabalho, como será visto a seguir.

2.1 O QUE SÃO INCLUSÕES NÃO-METÁLICAS?

Kiessling (1978) define como sendo dois os tipos de inclusões comumente encontrados em aços. Essa classificação é baseada na origem das inclusões:

a) inclusões endógenas - Essas inclusões são formadas nas reações de refino (inclusões primárias) ou no resfriamento do aço - por precipitação (inclusões secundárias) - ou seja, por meio de reações relacionadas à adição de elementos que possuem alta afinidade pelo oxigênio, enxofre e nitrogênio;

b) inclusões exógenas - São inclusões geralmente formadas por quebra ou desgaste excessivo do refratário da panela ou distribuidor, arraste de escória, pó de molde ou pó de cobertura do distribuidor, entre outros fatores. São comumente compostas por óxidos, possuem forma irregular e ocorrem esporadicamente, geralmente nos produtos semi-acabados (lingotes, placas, blocos e tarugos).

A distribuição de tamanho das inclusões também é muito importante, porque macro-inclusões são muito prejudiciais às propriedades mecânicas. Um kg de um típico aço baixo carbono acalmado ao alumínio contém entre 10^7 - 10^9 inclusões, incluindo somente 400 inclusões de 80 - 130 μm , 10 inclusões de 130 - 200 μm e menos do que 1 inclusão de 200 - 270 μm . (ZHANG; THOMAS, 2003).

A figura 1 mostra um exemplo de distribuição de tamanho das inclusões, onde são relacionados os diâmetros equivalentes das inclusões sólidas versus o teor de alumina no aço em ppm (considerando as inclusões como Al_2O_3). (ZHANG; THOMAS, 2003). Pode-se observar que a partir do diâmetro de 12 μm existe uma diminuição da quantidade de inclusões no distribuidor, quando comparado com a panela. Isso mostra que diminui a quantidade de inclusões grandes no distribuidor. Segundo Zhang; Thomas (2003), o aço no distribuidor é mais limpo, apesar do pequeno aumento no número de inclusões e no teor de oxigênio total neste exemplo.

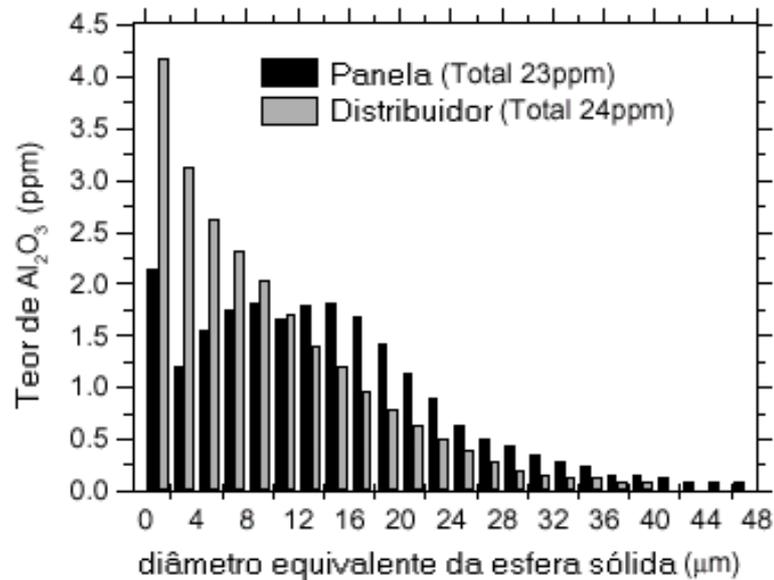


Figura 1 - Distribuição de tamanho das inclusões de alumina na panela e distribuidor.
Fonte: ZHANG; THOMAS (2003).

O número de inclusões depende diretamente dos teores de oxigênio do aço, como pode ser visto na figura 2 (HOLAPPA; HELLE, 1995). Pode-se observar que, para inclusões de 5 µm de diâmetro, a diferença no número de inclusões para um teor de oxigênio de 1 e 50 ppm pode ser 100 vezes maior, assumindo neste caso que todo oxigênio está na forma de inclusões de Al_2O_3 .

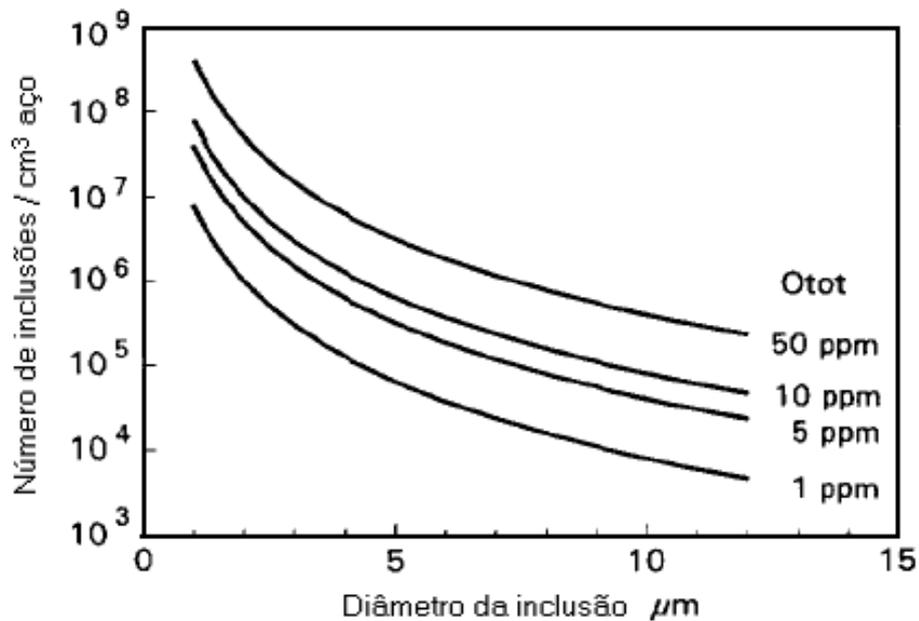


Figura 2 - Número de inclusões em um cubo de aço de 1 cm³ em função do teor de oxigênio total e tamanho da inclusão.

Fonte: HOLAPPA; HELLE (1995).

Holappa; Helle (1995) apresentam o conceito de que, embora sua limpeza interna tenha aumentado enormemente durante as últimas décadas, o aço pode ser considerado um material com características de um “compósito”, pois a presença de inclusões não-metálicas é inevitável.

Devido ainda a alta afinidade de alguns elementos pelo oxigênio (destacando-se alumínio, cálcio e magnésio), as micro-inclusões não podem ser totalmente eliminadas. Assim, procura-se diminuir a sua quantidade por meio de refino até níveis aceitáveis, modificando, ao mesmo tempo, a morfologia das inclusões remanescentes para tipos que causem o mínimo efeito prejudicial e/ou alterem as propriedades metal-mecânicas do aço, principalmente ductilidade, fadiga e resistência ao impacto.

2.2 ENGENHARIA DE INCLUSÕES

Silva (2002) relata que, nas últimas três décadas, três importantes ocorrências caracterizaram a questão da limpeza (ou limpidez) interna dos aços:

a) o conceito que determinadas inclusões são resultado inevitável do processo de elaboração, proposto há várias décadas, foi assimilado, resultando na chamada “engenharia de inclusões”, isto é, no controle de processos de modo a obter inclusões adequadas à aplicação prevista para o aço;

b) o nível aceitável de inclusões foi reduzido drasticamente, especialmente em produtos planos e;

c) a conjugação dessas duas ocorrências e das ações daí decorrentes impôs a obsolescência das metodologias clássicas de medição de limpeza interna e fomentou o desenvolvimento de grande número de novas técnicas para a medição desta característica.

O conceito de engenharia de inclusões é abrangente. Envolve várias técnicas, desde a caracterização do tipo de inclusões que ocorrem em determinado ponto do processo de produção do aço até o uso de termodinâmica computacional para prever o tipo de inclusão mais adequado para determinado tipo de aço.

Embora seja muito comum na literatura o uso do termo *clean steel* para designar aços de elevada limpeza interna, deve-se ter uma exata compreensão deste termo.

Cramb (1997) analisa em seu trabalho que o termo *clean steel*, em uma visão abrangente, descreve aços que possuem baixos níveis de elementos como: enxofre, fósforo, nitrogênio, oxigênio e hidrogênio; níveis controlados de elementos residuais como: cobre, chumbo, zinco, níquel, cromo, bismuto, estanho, antimônio e magnésio; e uma baixa

freqüência de defeitos no produto final que possam ser atribuídos à formação de óxidos durante a fabricação do aço.

Cramb (1997) relata ainda que, devido à natureza abrangente do termo *clean steel*, pode-se fazer uma divisão em:

a) Aços de alta pureza ou *high purity steels*: aços com baixos níveis de soluto, por exemplo, carbono < 30 ppm em chapas para a indústria automotiva;

b) Aços de baixo residual ou *low residual steels*: aços com baixos níveis de impurezas originadas das matérias-primas, por exemplo, cobre e estanho na sucata;

c) Aços limpos ou *clean steel*: baixa freqüência de defeitos no produto final que possam ser atribuídos à formação de óxidos durante a fabricação do aço.

Atribuindo também o conceito de aços limpos à quantidade mínima de inclusões, Holappa; Helle (1995) definem em seu trabalho os conceitos de controle de inclusões e limpeza inclusionária como: “o controle de inclusões em aços está intimamente ligado ao conceito de aços limpos, chamados comumente de *clean steel* ou ainda *ultra-clean steel*”.

Holappa; Helle (1995) afirmam ainda que a tecnologia de fabricação do aço teve um grande avanço durante os últimos 25 anos, o qual resultou em notável redução das impurezas no aço. Além disso, a idéia de aço limpo muitas vezes inclui requisitos especiais para as inclusões com respeito a sua composição, morfologia, tipo, tamanho e distribuição no aço líquido, na solidificação dos lingotes ou placas e no produto final.

Na produção de aços limpos, especificações de teor e tamanho de inclusões em aços comerciais variam com o produto, por exemplo, de <5 µm de diâmetro em aços ultra limpos para <100 µm de diâmetro para a fabricação de chapas. Uma meta comum, todavia, é minimizar a quantidade e tamanho das inclusões e controlar sua distribuição no produto final. (BESKOW ET AL, 2002).

Beskow et al (2002) relatam ainda que numerosas investigações têm sido realizadas há algumas décadas para atingir essa meta, e podem ser classificadas em três grupos: estudos laboratoriais, investigações industriais e modelos matemáticos.

Estudos laboratoriais têm examinado os inúmeros comportamentos das inclusões (utilizando fornos de escala de laboratório), em particular, seus mecanismos de formação e separação. (BESKOW ET AL, 2002).

Investigações industriais, por sua vez, têm principal interesse na obtenção de suas composições, quantidades e distribuição de tamanhos, através de análises estatísticas e caracterização morfológica. Em ambas as investigações, laboratorial e industrial, muito

esforço tem sido empregado no estudo de colisão e aglomeração de inclusões. (BESKOW ET AL, 2002).

Colisões e aglomerações de inclusões também têm sido estudadas via modelamento matemático. O desenvolvimento de processos e suas otimizações com respeito à engenharia de inclusões necessitam um entendimento profundo do comportamento das inclusões durante todo o processo de elaboração do aço. De fato, os resultados dos estudos laboratoriais não podem ser incorporados a menos que os mecanismos de formação, crescimento e separação de inclusões no processo de fabricação do aço estejam bem entendidos. Além disso, muitos modelos também devem aproximar a operação desses mecanismos sob condições industriais reais. (BESKOW ET AL, 2002).

Embora a demanda por aços limpos aumente cada vez mais, grande ênfase tem sido dada não apenas à limpeza total, mas sim a existência de inclusões menos deletérias à utilização do aço. Em vista disso, um controle apurado deve ser realizado em todo o processo de produção do aço. No item 2.3 será relatado que o surgimento de determinados tipos de inclusões depende: do(s) tipo(s) de desoxidante(s) empregado(s) e, nas etapas subseqüentes à desoxidação, da composição da escória e adição de determinados elementos no aço.

2.3 FORMAÇÃO E MODIFICAÇÃO DE INCLUSÕES

A produção de aços limpos, com ou sem modificação de inclusões, está intimamente ligada ao controle do oxigênio ativo no aço líquido, desde o primeiro estágio na aciaria até o lingotamento, e com a correta prática de desoxidação.

Choudhary et al (2002) descrevem em seu trabalho o processo de desoxidação, que pode ser simples ou complexo. A desoxidação simples ocorre quando é usado somente um desoxidante (geralmente alumínio) e o produto de desoxidação (inclusões de Al_2O_3) formado é, geralmente, um óxido puro. Na desoxidação complexa, mais de um desoxidante é empregado (geralmente Mn e Si). Nesse caso, o produto de desoxidação é uma solução de óxidos (escória) em que a atividade de cada componente é menor do que 1. Conseqüentemente, o oxigênio pode ser removido em grande quantidade com uma pequena quantidade de desoxidante, quando comparado com a desoxidação simples. Além disso, os produtos de desoxidação (óxidos complexos de MnO e SiO_2) são líquidos, de fácil coalescência e relativa rapidez de flotação. A desoxidação complexa é ferramenta vital para modificar a forma e composição das inclusões.

Dependendo do nível de oxigênio ativo requerido ao final da desoxidação, pode-se utilizar diferentes combinações de desoxidantes. Turkdogan (1996) classifica os aços desoxidados em três categorias:

- (i) Aços resulfurados desoxidados com FeMn com 100 a 200 ppm de O ativo.
- (ii - a) Aços semi-acalmados desoxidados com Si / Mn com 50 a 70 ppm de O ativo.
- (ii - b) Aços semi-acalmados desoxidados com Si / Mn / Al com 25 a 40 ppm de O ativo.
- (ii - c) Aços semi-acalmados desoxidados com Si / Mn / Ca com 15 a 20 ppm de O ativo.
- (iii) Aços acalmados com Al com 2 a 4 ppm de O ativo.

Neste trabalho, será dada ênfase às combinações (ii-a) e (iii), como pode ser visto a seguir.

2.3.1 Aços acalmados ao Mn-Si ou *Mn-Si Semi-Killed Steels*

Muitos aços comerciais são desoxidados com manganês e silício (chamados de *semi-killed steels*) com o objetivo de minimizar a presença de inclusões de alumina, pois esse tipo de inclusão é extremamente prejudicial ao produto final (principalmente em trefilados de pequeno diâmetro). Manganês e silício são adicionados através da utilização de ferroligas, principalmente FeSi e FeSiMn. As ferroligas, principalmente FeSi, contêm uma certa quantidade de alumínio como impureza. Em alguns casos, a adição de alumínio é realizada de forma proposital, dependendo do nível de oxigênio ativo que se deseja atingir. Desta forma, os produtos de desoxidação gerados são compostos formados no sistema MnO-Al₂O₃-SiO₂.

Choudhary et al (2002) afirmam que o tipo de inclusão preferido no sistema MnO-Al₂O₃-SiO₂ é a espessartita. Inclusões de espessartita possuem baixa dureza e são deformáveis, têm baixa temperatura liquidus, baixa viscosidade e baixa molhabilidade. No entanto, no diagrama ternário MnO-Al₂O₃-SiO₂, a espessartita existe somente em uma estreita faixa de composição. A prática de desoxidação pode ser controlada para produzir inclusões de espessartita (3MnO-Al₂O₃-3SiO₂ contendo 43% MnO, 20,6% Al₂O₃ e 36,4% SiO₂) em aços desoxidados com Mn-Si-Al. A tabela 1 mostra algumas informações relevantes sobre a espessartita.

Tabela 1 - Dados relevantes sobre a espessartita.

Fonte: KIESSLING (1978).

Ponto de fusão	Densidade	Microdureza
1195 °C	4,18 g/cm ³	1000-1100 kf/mm ²

A figura 3 mostra o diagrama ternário característico do sistema $\text{MnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ onde se pode observar a região da espessartita. As linhas tracejadas que indicam valores de temperatura, são as linhas liquidus dos diferentes compostos. (SLAG ATLAS, 1995).

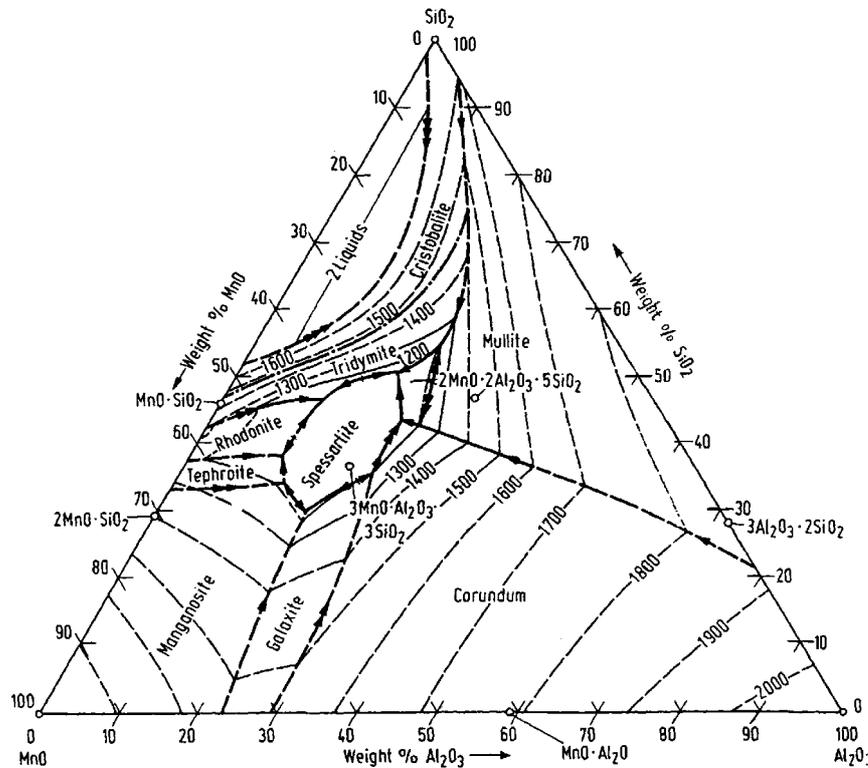


Figura 3 - Diagrama característico do sistema $\text{MnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.
Fonte: SLAG ATLAS (1995).

Após a adição de silício e manganês como elementos desoxidantes, é comum na produção de aços para cordoalhas de pneus (chamados de *tire cords steels*) a retirada da escória formada e a adição de wollastonita ($\text{CaO}-\text{SiO}_2$, contendo cerca de 47,5% CaO , 51% de SiO_2 e pequenos traços de outros elementos minerais) para a formação de nova escória. O objetivo é modificar as inclusões remanescentes de espessartita para inclusões entre a região da pseudo-wollastonita e a anortita, como relatado no trabalho de Faulring (1999). A região entre a pseudo-wollastonita (CS) e a anortita (CAS) é a de menor ponto de fusão, como se pode observar no diagrama ternário $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ da figura 4.

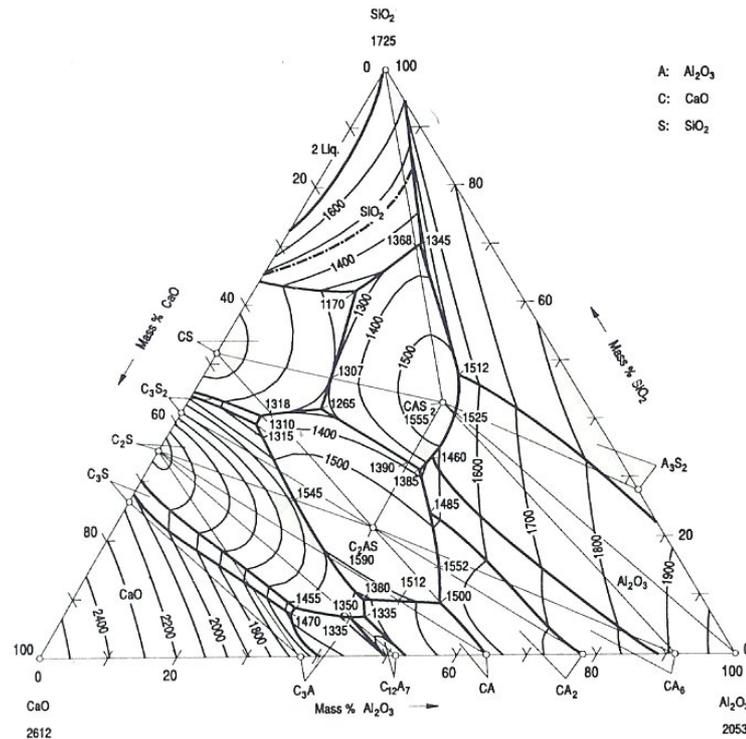


Figura 4 - Diagrama ternário do sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.
Fonte: SLAG ATLAS (1995).

A incorporação de MgO , na escória da panela, modifica a disposição das fases no diagrama do sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, como observado nos diagramas pseudo-ternários das figuras 5 e 6.

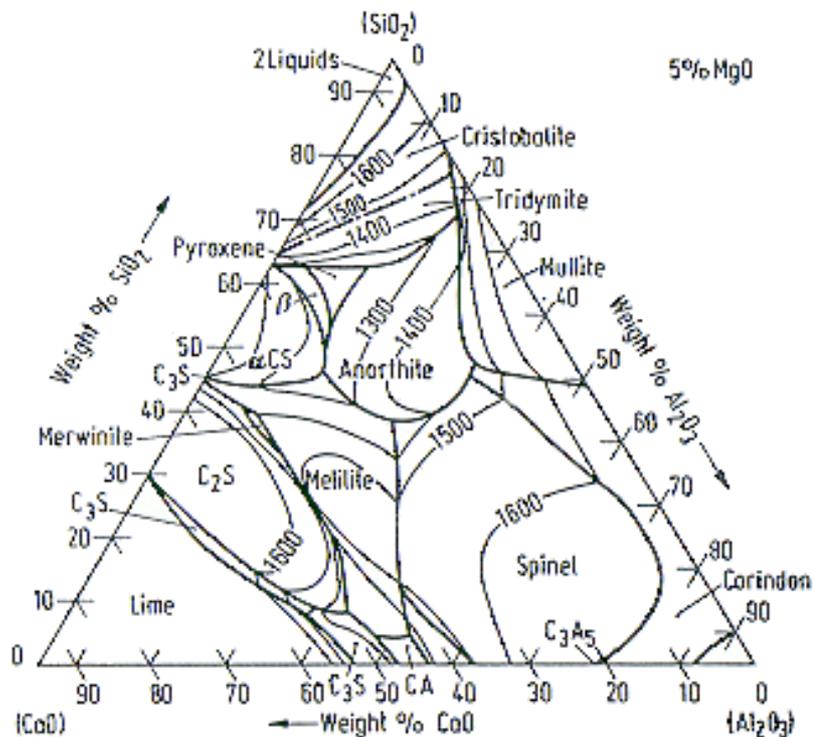


Figura 5 - Diagrama pseudo-ternário do sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ com 5% de MgO .
Fonte: SLAG ATLAS (1995).

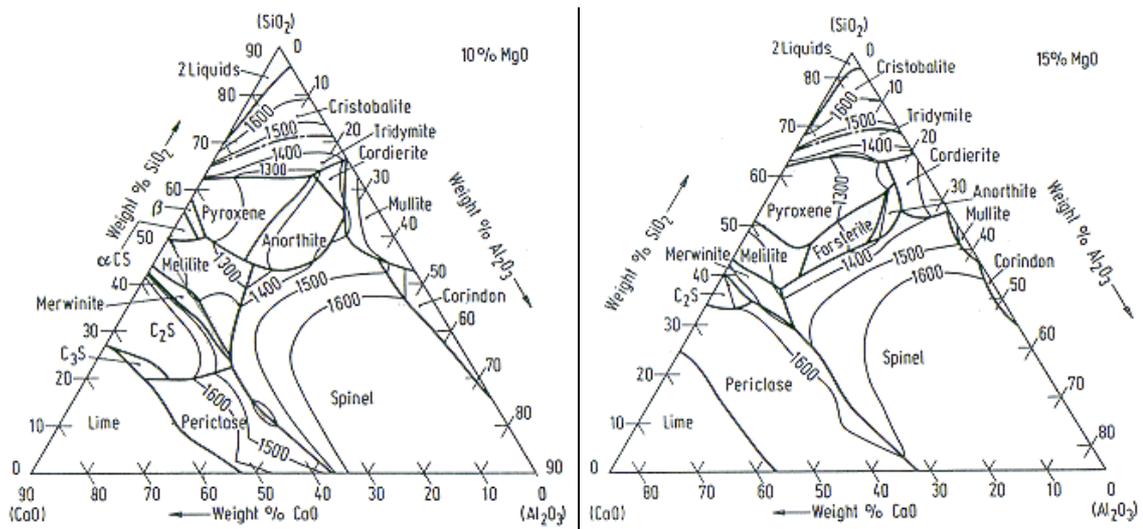


Figura 6 - Diagramas pseudo-ternários do sistema CaO-Al₂O₃-SiO₂ com 10% e 15% de MgO.
Fonte: SLAG ATLAS (1995).

2.3.2 Aços acalmados ao Al ou *Aluminium Killed Steels*

A grande maioria dos aços comerciais é desoxidada por alumínio. A vantagem do emprego de um forte desoxidante, capaz de auxiliar no controle de grão austenítico e na remoção de nitrogênio de solução, a custos razoáveis, tornou a desoxidação por alumínio uma opção quase universal. Entretanto, o aço completamente desoxidado por alumínio tende a ter uma população de inclusões de alto ponto de fusão e baixa plasticidade (SILVA, 2002).

Assim, em determinados casos, como na produção de fios de pequenos diâmetros para cordoalhas de pneus ou em aplicações como molas de válvulas para motores de combustão interna, inclusões de alta dureza podem causar ruptura do arame ou redução drástica na resistência à fadiga.

Desta forma, o tratamento das inclusões de alumina através da adição de cálcio tornou-se ferramenta fundamental na produção de aços acalmados ao alumínio, como será descrito a seguir.

2.3.2.1 Considerações operacionais na fabricação de aços acalmados ao alumínio

É importante definir em primeiro lugar o conceito de lingotabilidade dos aços. Esse conceito está relacionado com as características de fluidez e de resfriamento do aço e do grau de entupimento das válvulas do distribuidor. Infelizmente, não existe uma definição precisa para lingotabilidade. (JANKE ET AL, 2000). O estudo do entupimento das válvulas do distribuidor, diretamente relacionado com as inclusões não-metálicas, será mais bem desenvolvido a seguir.

Holappa et al (2003) relatam em seu trabalho que, na década de 60, quando o lingotamento contínuo (LC) tornou-se largamente utilizado, problemas de entupimento nas válvulas do LC, principalmente em pequenas seções, foram encontrados. A análise do material encontrado nas válvulas mostrou que era principalmente formado por *clusters* de alumina.

Bannenberg (1995) explica que o termo entupimento de válvulas ou *nozzle clogging* significa a acumulação de alumina ou compostos com alto teor de alumina, constringindo o fluxo da válvula submersa. Duas regiões são consideradas mais susceptíveis: a área acima da abertura da válvula e a zona em que o aço sai da válvula para o molde, como se pode observar na figura 7.

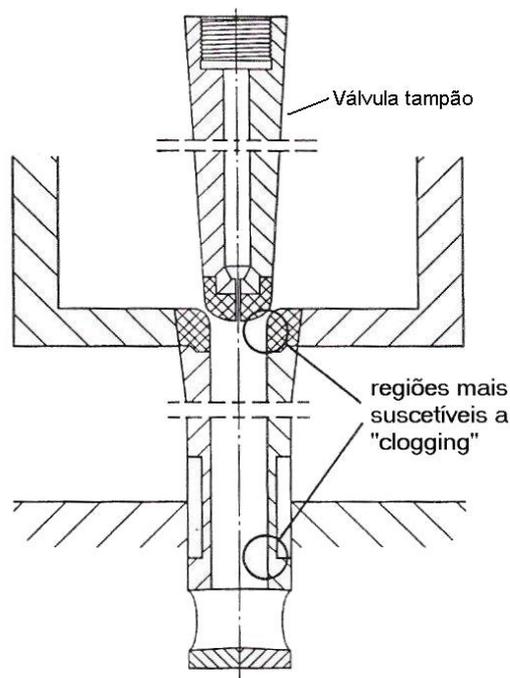


Figura 7 - Arranjo esquemático da válvula submersa e as áreas onde ocorrem entupimentos.

Fonte: BANNENBERG (1995).

O acesso direto à válvula, para permitir a determinação da extensão do entupimento da mesma, é impossível durante o lingotamento. Informações adicionais são necessárias. A posição da válvula tampão ou a mudança na sua posição ao longo do tempo é geralmente usada para medir o *clogging*.

A figura 8 mostra três exemplos típicos do comportamento da altura do nível do molde e a posição da válvula tampão (*stopper*) durante o lingotamento. A parte esquerda da figura mostra a situação típica de *clogging*, a parte central a situação ideal e, a situação da direita mostra erosão na válvula.

Em corridas envolvendo *clogging* na válvula, a posição do *stopper* se torna mais elevada do que em corridas onde não há formação de *clogging*. Quedas abruptas na posição do *stopper* ocorrem em paralelo à grande flutuação no nível do molde, particularmente durante a limpeza mecânica do *stopper*. A parte direita da figura mostra uma corrida em que ocorreu o fenômeno de erosão ao redor do *stopper*. Nesse caso em particular, o teor de cálcio residual foi extremamente alto após um intensivo tratamento, resultando no excessivo desgaste do material de que é feito o *stopper*. (BANNENBERG, 1995).

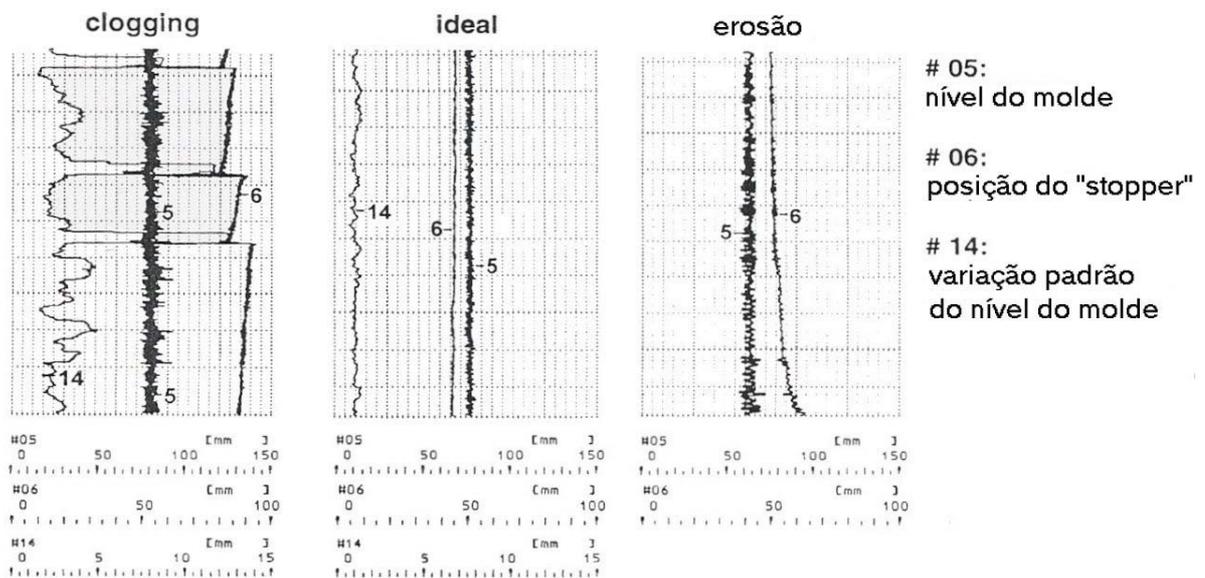


Figura 8 - Exemplos de comportamento típico de lingotamento contínuo.

Fonte: BANNENBERG (1995).

Pode-se correlacionar a lingotabilidade dos aços de acordo com o tipo de inclusões formado após o tratamento com cálcio. A figura 9 mostra a relação entre o tipo de inclusão formado, com respeito à formação de cálcio-aluminatos, a lingotabilidade (classificada entre “boa” e “má”) e a razão cálcio/oxigênio total (considerando todo o cálcio dissolvido no aço associado a inclusões de óxido, por isso $\text{Ca}_{\text{oxigênio}}$). Pode-se observar que um tratamento pouco eficiente pode até mesmo piorar a lingotabilidade do aço, entre 1-2% e 20% de CaO nas inclusões. A lingotabilidade melhora a partir de 20% de CaO e razão $\text{Ca}_{\text{oxigênio}}/\text{O}_{\text{total}}$ igual a 0,35. A lingotabilidade atinge o seu máximo em 35% de CaO e razão $\text{Ca}_{\text{oxigênio}}/\text{O}_{\text{total}}$ igual a 0,6 no estudo realizado por Bannenberg (1995).

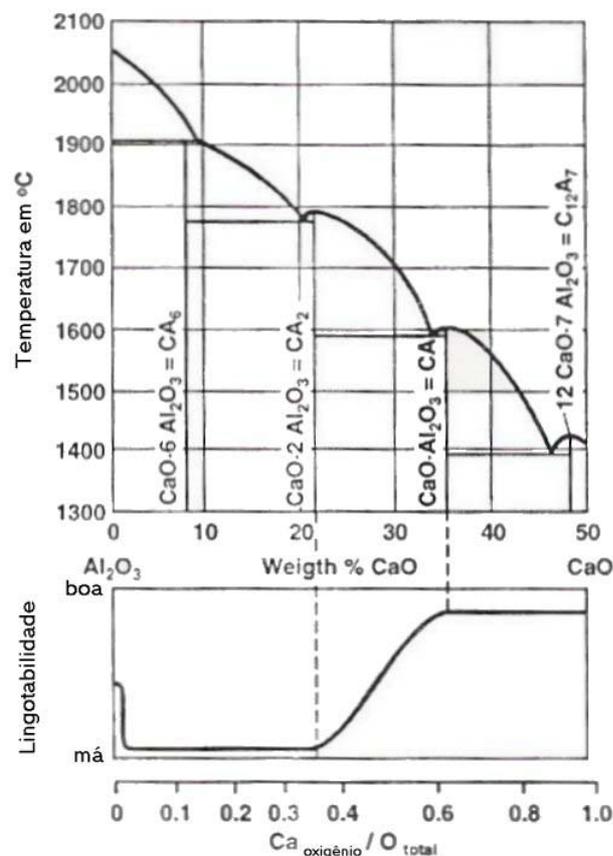


Figura 9 - Correlação entre o diagrama Al_2O_3 -CaO com a lingotabilidade.
Fonte: BANNENBERG (1995).

Faulring et al (1980) chegaram na mesma conclusão em um dos primeiros estudos científicos sobre a influência do cálcio no fluxo de aço na válvula. Eles afirmam que a quantidade de cálcio e alumínio no distribuidor determina o tipo de inclusões que precipitará e, por conseqüência, determina o fluxo na válvula. A figura 10 relaciona o fluxo na válvula (utilizando a massa de aço lingotada em um distribuidor em escala de laboratório) com a

relação cálcio/alumínio no distribuidor, para um aço com 0,017 a 0,021% de S e um aço com 0,023 a 0,028% de S. Observa-se tendência semelhante a figura 9. Para pequenos teores de cálcio (razão Ca/Al \sim 0,008) a lingotabilidade é melhor do que entre $0,008 > \text{Ca/Al} < 0,10$. Esse trecho de pior lingotabilidade é maior na figura 9. Nas duas figuras verifica-se um aumento acentuado na lingotabilidade quando $\text{Ca/Al} = 0,4$ na figura 9 e $\text{Ca/Al} = 0,1$ na figura 10.

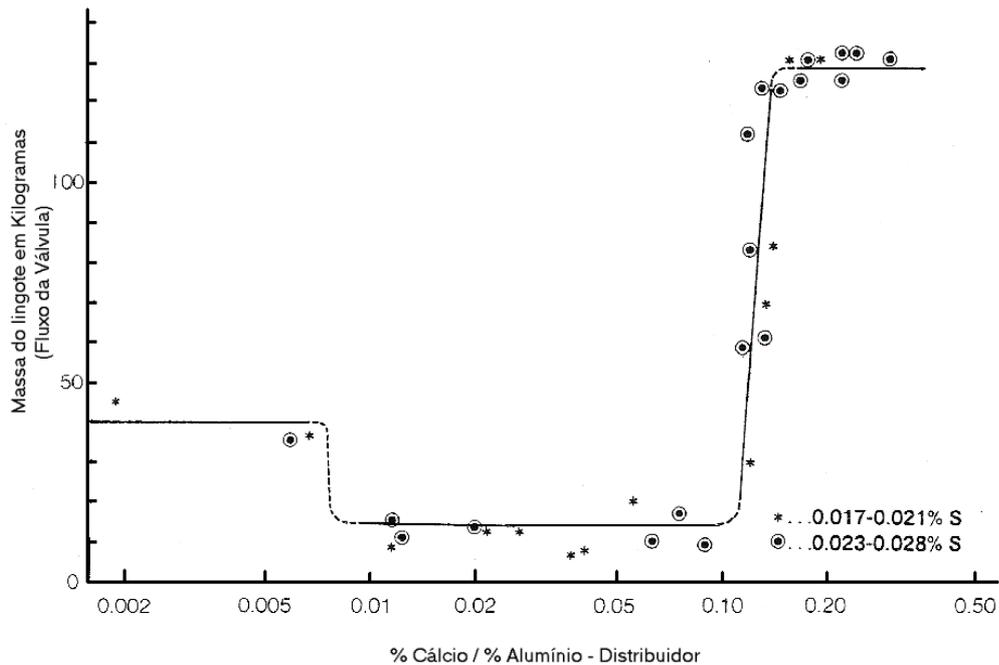


Figura 10 - Efeito do cálcio no fluxo da válvula em aços desoxidados com alumínio.
Fonte: Faulring et al (1980).

Torna-se fundamental, então, conhecer o comportamento das inclusões antes e depois do tratamento com cálcio.

2.3.2.2 Tratamento com cálcio

O potencial do tratamento com cálcio é conhecido desde a metade do século 20, quando a termodinâmica do cálcio tornou-se bem conhecida e as ligas de cálcio passaram a ser comercialmente produzidas. Na década de 60, ligas como CaSi e CaSiMn já eram usadas para melhorar as características das inclusões e limpeza do aço. No entanto, os resultados eram discrepantes, por problemas na técnica de adição de cálcio e controle deficiente da composição química do aço durante e após o tratamento com cálcio. Na década de 70, a técnica de injeção de cálcio foi desenvolvida e os efeitos do cálcio no aço líquido foram satisfatoriamente esclarecidos. A aplicação do tratamento com cálcio para melhorar a lingotabilidade foi intensamente estudada e bem estabelecida na década de 80. (HOLAPPA ET AL, 2003).

Segundo Cicutti et al (1996), o tratamento com cálcio é comumente usado para controlar a forma e composição das inclusões de óxidos e sulfetos em aços acalmados ao alumínio.

Andersson e Seetharaman (2000) e Turkdogan (1996) afirmam que o tratamento com cálcio tornou-se usual, trazendo uma série de vantagens:

- a) a quantidade de clusters de alumina e MnS diminuem;
- b) a morfologia e distribuição das inclusões são modificadas;
- c) a lingotabilidade dos aços acalmados ao Al é melhorada;
- d) as propriedades do material, como ductilidade, tenacidade e usinabilidade são melhoradas;
- e) minimiza defeitos superficiais causados por inclusões em tarugos, blocos e placas;
- f) aumenta a usinabilidade a altas velocidades de corte e prolonga a vida das ferramentas;
- g) minimiza a suscetibilidade dos aços a trincas de reaquecimento, por exemplo, nas zonas afetadas pelo calor (ZAC) em soldas;
- h) minimiza a suscetibilidade de aços ARBL (Alta Resistência e Baixa Liga) a trincas induzidas pelo hidrogênio.

O efeito do tratamento com cálcio nas propriedades mecânicas pode ser compreendido no gráfico da figura 11. A figura 11 mostra a redução da anisotropia no teste de impacto Charpy-V em um aço AISI 4140 temperado e revenido (HOLAPPA; HELLE, 1995).

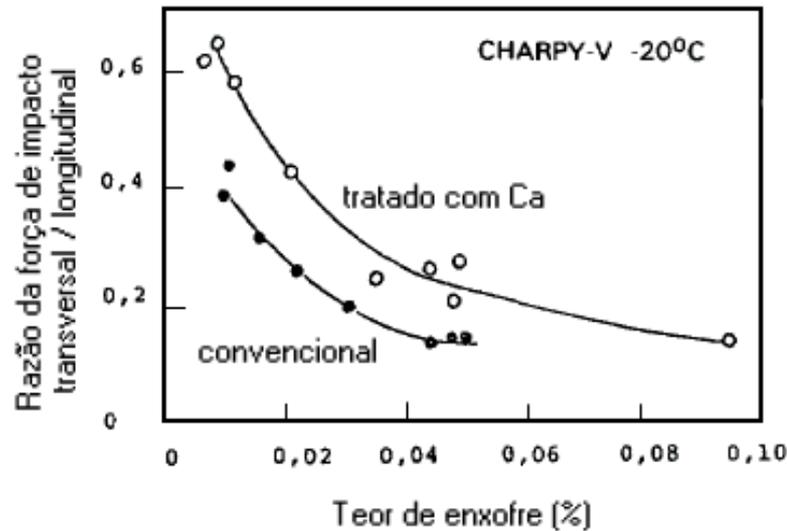
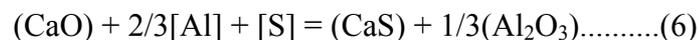
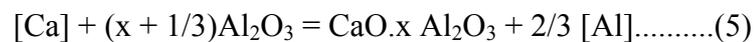
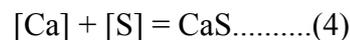
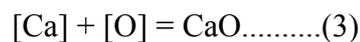
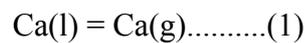


Figura 11 - Resistência ao impacto de um aço AISI 4140: aço convencional e um aço tratado com cálcio em função do teor de enxofre.

Fonte: HOLAPPA; HELLE (1995).

Janke et al (2000) afirmam que é bem claro que o princípio da modificação de inclusões de alumina sólida é a reação entre o cálcio dissolvido e Al_2O_3 para produzir inclusões líquidas de $CaO-Al_2O_3$ evitando a formação de fases intermediárias de CA_6 , CA_2 , CA e CaO (C e A representando CaO e Al_2O_3 , respectivamente).

Fruehan (1998) relaciona as principais reações que podem ocorrer em aços acalmados ao alumínio contendo inclusões de alumina e sulfetos:

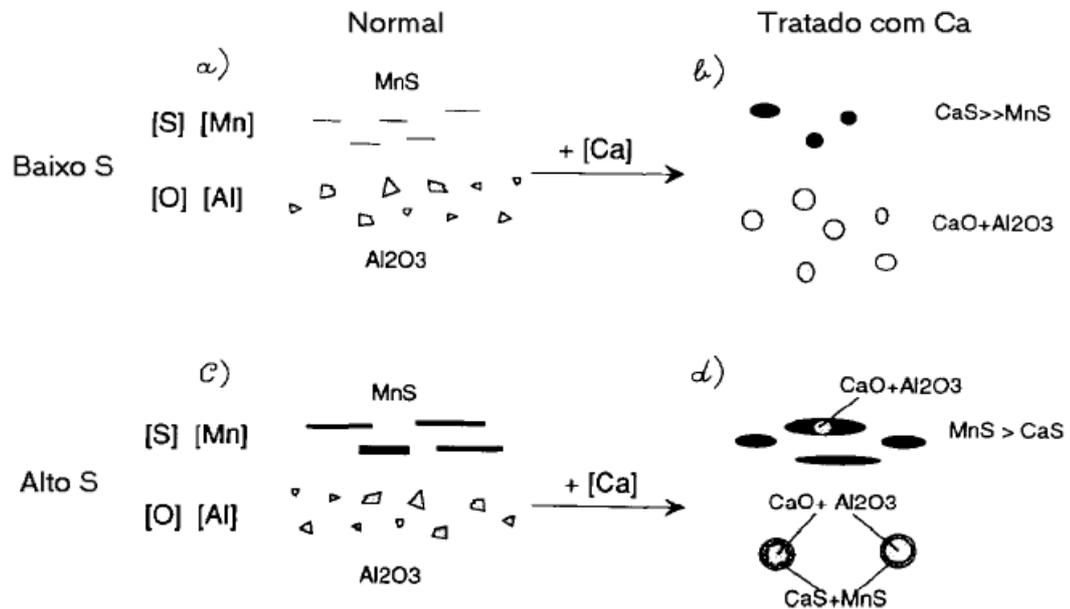


[] espécies dissolvidas no aço.

() espécies dissolvidas na fase inclusão.

Segundo Fruehan (1998), para aços com teores de S relativamente baixos, a reação (5) irá ocorrer primeiro, seguida pela reação (6). A questão crítica é o teor de enxofre para que a reação (4) seja predominante e, conseqüentemente, a quantidade de cálcio adicionada seja insuficiente para modificar as inclusões de alumina de acordo com a reação (5).

A figura 12 mostra o tipo de óxidos e sulfetos formados em aços não tratados e tratados com cálcio, dependendo do teor de enxofre (baixo ou alto) no aço na condição de laminado.



- a) baixo enxofre, desoxidado com Al b) o mesmo + tratamento com cálcio.
 c) alto enxofre, desoxidado com Al d) o mesmo + tratamento com cálcio.

[] espécies dissolvidas no aço.

Nota: a dimensão das inclusões não está em escala.

Figura 12 - Inclusões de óxidos e sulfetos na condição como laminado.

Fonte: HOLAPPA; HELLE (1995).

O cálcio converte a alumina dura e sólida gradualmente para cálcio-aluminatos líquidos (com teor de CaO maior do que 35%), que possuem forma globular no banho de aço líquido e também durante a solidificação e laminação do aço. Boa parte do enxofre deve estar na forma de sulfetos de cálcio (CaS), em aços de baixo teor de enxofre ($S \leq 0,005\%$) e somente uma quantidade mínima vai precipitar como MnS. É importante salientar que o CaS não se deforma durante a laminação (figura 12b). Se o teor de enxofre é alto ($S \geq 0,030\%$), não é possível na prática manter todo o enxofre na forma de sulfetos de cálcio, devido à reação de dessulfuração, mas na forma de MnS contendo algum CaS (figura 12d). Eles são deformáveis, mas menos do que o MnS na forma pura. Sulfetos também podem estar combinados com fases óxidas na forma de “oxisulfetos” como mostrado na figura 12d. (HOLAPPA; HELLE, 1995).

No entanto, a eficiência do tratamento por Ca é baixa, por causa de sua alta pressão de vapor, baixa solubilidade no aço e baixa temperatura de ebulição (~ 1500 °C). Essas

características trazem grandes dificuldades na prática de operação e determinação do comportamento do cálcio em aço líquido. As perdas na adição de cálcio variam entre 75 e 90%, devido à vaporização, reação com a atmosfera e escória da panela, segundo Andersson e Seetharaman (2000).

Segundo Janke et al (2000), algumas conclusões sobre o comportamento do cálcio têm sido obtidas de diversas investigações:

- a) o cálcio é solúvel em ferro líquido em uma faixa limitada. A solubilidade do cálcio em ferro líquido a 1600 °C está na faixa de 0,030 a 0,040% em massa;
- b) os elementos C, Si, Mn, Ni e Al contribuem para aumentar a solubilidade do cálcio em ferro líquido;
- c) reações extremamente fortes entre cálcio e oxigênio em ferro líquido e as características do cálcio mencionadas são responsáveis pela dificuldade na determinação dos parâmetros de interação entre Ca e O em ferro líquido;
- d) o cálcio dissolvido em aço líquido reage com impurezas no aço e também com inclusões de óxidos e sulfetos (resultando na modificação de sua composição e morfologia).

Turkdogan (1996) mostra que o balanço de massa para o consumo de cálcio pode ser resumido como:

$$\text{Quantidade injetada } W = W_{\text{sol}} + W_{\text{OS}} + W'_{\text{OS}} + W_{\text{sl}} + W_{\text{v}} \dots\dots\dots(7)$$

W_{sol} = quantidade dissolvida no aço líquido.

W_{OS} = quantidade retida como inclusões de óxidos e sulfetos.

W'_{OS} = quantidade que reagiu com S e alumina e flotou.

W_{sl} = quantidade que reagiu com a escória da panela.

W_{v} = quantidade queimada na superfície do banho.

Os estudos de dados de plantas industriais e considerações teóricas do autor indicam que:

$$W_{\text{sol}} \ll W_{\text{OS}} \dots\dots\dots(8)$$

Levando em conta essa simplificação, a eficiência do cálcio empregado (Eu) é aproximada por:

$$Eu = \frac{W_{\text{OS}} + W'_{\text{OS}}}{W} \dots\dots\dots(9),$$

e o fator de eficiência de retenção de cálcio (Er) é dado por:

$$Er = \frac{W_{\text{OS}}}{W} \dots\dots\dots(10)$$

Ainda segundo Turkdogan (1996), a experiência mostra que a eficiência de retenção do cálcio decresce com o aumento da quantidade de cálcio acima de determinado valor, dependendo da quantidade de oxigênio total na forma de inclusões. Por causa da flotação de inclusões do banho, durante o intervalo para o lingotamento no distribuidor, $(Er)_d$ será menor do que na panela $(Er)_p$. A tabela 2 relaciona a quantidade de cálcio injetada com a eficiência de retenção do cálcio na panela e no distribuidor.

Tabela 2 - Injeção de cálcio e eficiência de retenção do cálcio na panela e no distribuidor.

Fonte: TURKDOGAN (1996).

kg Ca/t injetada	$(Er)_p$	$(Er)_d$
0,16	0,24 a 0,30	0,12 a 0,15
0,36	0,12 a 0,18	0,06 a 0,09

Adições de cálcio são usualmente feitas na forma de ligas como CaSi, CaC₂ ou CaAl, dependendo da especificação do teor de silício no aço. Atualmente, a forma mais utilizada é a de tubos de aços recheados com CaSi em pó.

Conhecer qual é o tipo de cálcio-aluminato que se forma em determinadas condições passa a ser uma informação útil, de acordo com Madias (1998). Os cálcio-aluminatos se comportam de maneira muito diferente tanto durante o lingotamento do aço como na deformação a quente. Isso se deve às suas diferentes propriedades, como se pode observar na tabela 3.

Tabela 3 - Propriedades dos cálcio-aluminatos, CaO e sulfetos.

Inclusão	Densidade g/cm ³	T. Fusão (°C)	Dureza Vickers HV	Expansão Térmica (1x10 ⁻⁶ /°C)
Al ₂ O ₃	3,96	2050	3750	8
CA ₆	3,38	1850	2200	9
CA ₂	2,91	1750	1100	-
C ₃ A	3,04	1535	-	10
CA	2,98	1605	930	7
C ₁₂ A ₇	2,83	1455	-	8
CaO	3,34	2570	400	-
CaS	2,50	2450	-	15
MnS	3,99	1610	170	18

Nota: C = CaO e A = Al₂O₃. Fonte: CICUTTI ET AL (1997).

As diferentes propriedades descritas na tabela 3 fazem com que a lingotabilidade seja muito diferente quando se tem CA₆ em equilíbrio com o aço, do que quando se tem C₁₂A₇. De todos os cálcio-aluminatos, o C₁₂A₇ está totalmente líquido na temperatura de trabalho do aço

e não ocasiona problemas de lingotabilidade, o que pode ser observado no diagrama binário Al_2O_3 -CaO da figura 13. Pode-se observar que o ponto de fusão do C_{12}A_7 é o menor entre todos os cálcio-aluminatos, cerca de 1413 °C. Pode ser visto que inclusões com fase líquida começam a serem formadas em 35% de CaO.

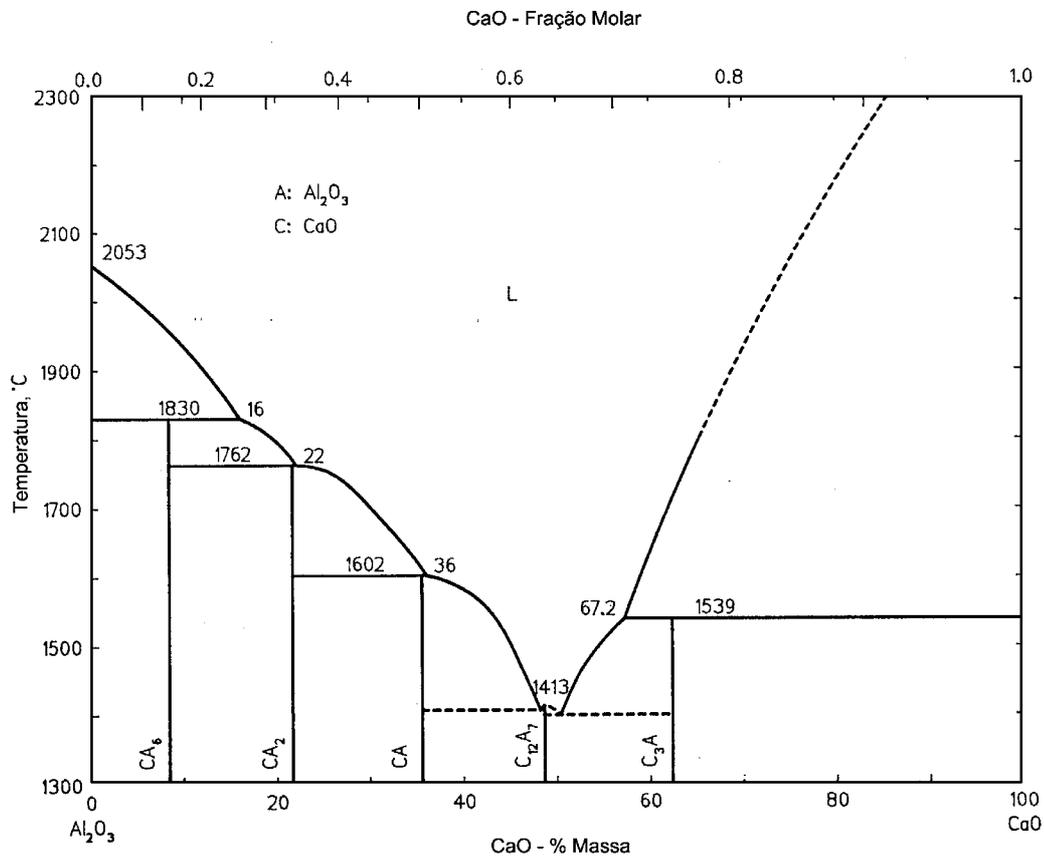


Figura 13 - Diagrama binário Al_2O_3 -CaO.
Fonte: SLAG ATLAS (1995).

Os teores de oxigênio e de enxofre no aço influenciam na quantidade de cálcio necessária na conversão das inclusões de alumina para cálcio-aluminatos. Turkdogan (1996) reuniu dados sobre tratamento com cálcio de várias estações de forno-painel, como se pode observar na figura 14.

As linhas pontilhadas indicam a composição dos cálcio-aluminatos (CA_x) calculada pela reação $[\text{Ca}] + (x + 1/3)\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{CaO} \cdot x \text{Al}_2\text{O}_3 + 2/3 [\text{Al}]$ e o diagrama de equilíbrio de fases para o sistema CaO- Al_2O_3 . As áreas sombreadas marcadas com L são de amostras retiradas na painela poucos minutos após a injeção de CaSi, e as áreas sombreadas marcadas com T são as amostras do distribuidor. Devido à flotação de inclusões do banho, os teores de cálcio e oxigênio total são sempre menores no distribuidor do que na painela logo após o fim do tratamento. Para um determinado teor de oxigênio total, inicialmente na forma de inclusões de alumina, uma maior quantidade de cálcio é retida em aços de baixo teor de enxofre. Em

aços com $S < 50$ ppm, ocorre a conversão quase completa das inclusões de alumina em cálcio-aluminatos líquidos. Em aços de alto enxofre ($>0,01\%$), a conversão é parcial, resultando em cálcio-aluminatos sólidos envolvidos com uma fina camada de cálcio-aluminatos líquidos, ou cálcio-aluminatos sólidos com um núcleo de alumina que não reagiu. Alguns sulfetos de cálcio também são associados com essas inclusões de cálcio-aluminatos. (TURKDOGAN, 1996).

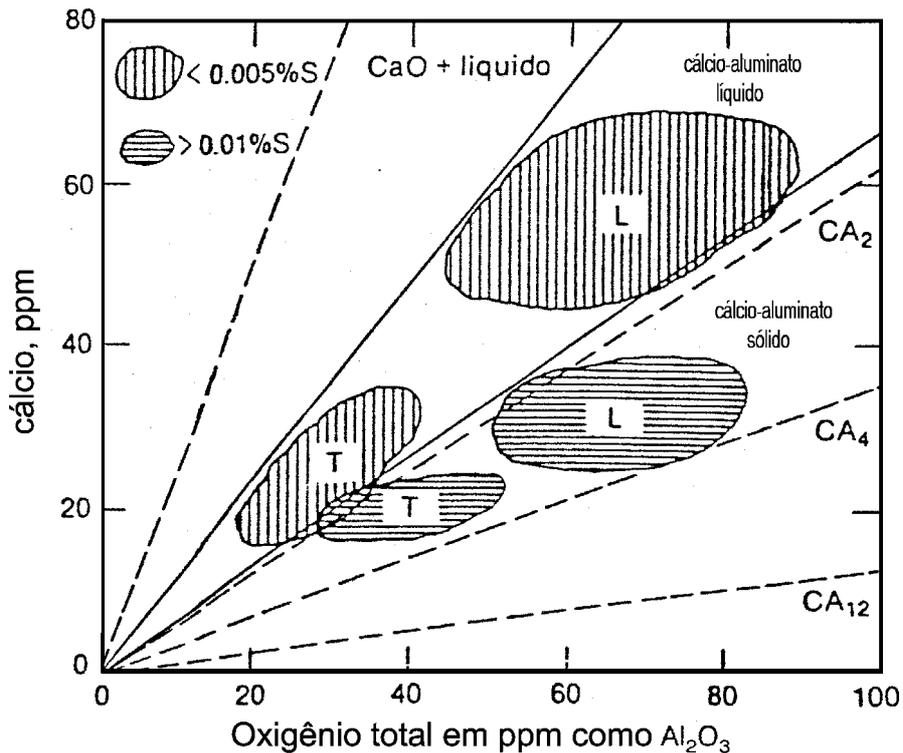


Figura 14 - Relação entre os teores de cálcio e oxigênio total de aços acalmados ao Al após tratamento com CaSi.

Fonte: TURKDOGAN (1996).

Larsen; Fruehan (1991) realizaram um estudo da modificação dos óxidos pelo cálcio, comparando dados experimentais com a prática industrial. Os autores relatam que a predição teórica baseada em dados termodinâmicos concorda com os resultados das amostras de corridas executadas em laboratório e na indústria. Isso indica que as reações entre o cálcio dissolvido e as inclusões são relativamente rápidas, o que está de acordo com outros trabalhos.

Larsen; Fruehan (1991) afirmam ainda que, com base nos resultados e predições, para se obter a completa modificação dos óxidos para cálcio-aluminatos líquidos em aços acalmados ao alumínio, o teor de enxofre deve ser muito baixo. Por exemplo, em um aço contendo 0,04% de Al a 1550 °C, o teor de enxofre deve ser menor do que 0,007%. Outra

importante consideração é a temperatura de lingotamento. Quanto maior a temperatura, mais fácil é a formação de inclusões de $C_{12}A_7$. Para 0,04% de Al, se a temperatura for de 1600 °C, o teor de enxofre deve ser menor do que 0,012%. Para 0,015% de Al, a 1550 °C o teor de S deve ser menor do que 0,013%, e a 1600 °C o teor de S deve ser menor do que 0,019%.

Larsen; Fruehan (1991) afirmam também que, durante o processo na aciaria, é difícil saber se o tratamento com cálcio foi bem sucedido. Teoricamente, é possível determinar a extensão da modificação das inclusões pela medição da atividade do oxigênio usando um sensor apropriado. Na figura 15, a atividade do oxigênio em ppm é mostrada como função do tipo de inclusão para um aço contendo 0,01 ou 0,04% de Al. Para uma modificação parcial ou incompleta das inclusões de alumina, a queda na atividade do oxigênio é pequena, cerca de 10%. No entanto, na modificação completa das inclusões de alumina para cálcio-aluminatos líquidos, a queda é significativa, de 42 a 73%. Os autores concluem que a medida com um sensor de oxigênio, antes e depois do tratamento, pode indicar quanto efetivo foi o tratamento para modificação de inclusões com cálcio.

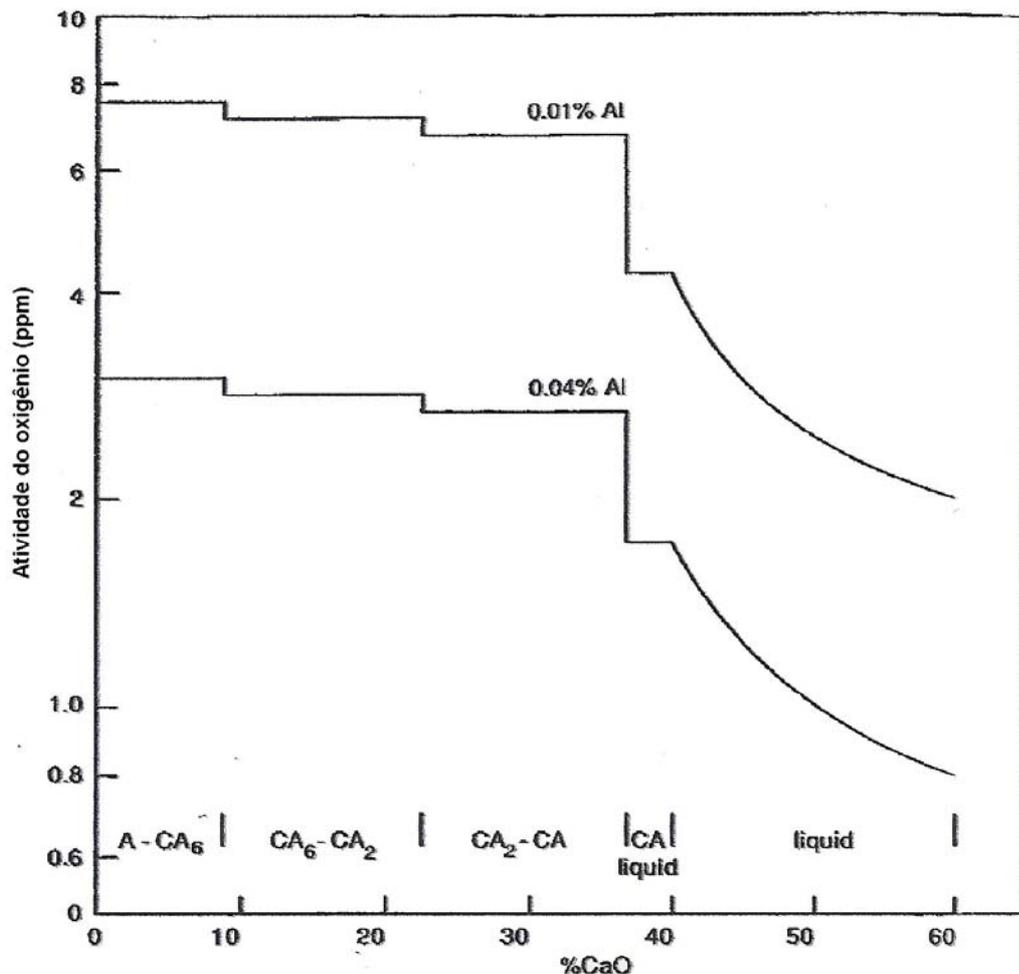


Figura 15 - Atividade do oxigênio em aço contendo 0,01% Al e 0,04% Al em equilíbrio com cálcio-aluminatos a 1600 °C.

Fonte: LARSEN; FRUEHAN (1991).

Além da influência do enxofre e do oxigênio nas inclusões, outro elemento importante na formação de inclusões é o magnésio. A presença de magnésio é observada tanto em micro-inclusões como em macro-inclusões apresentando-se geralmente na forma de espinélio.

O efeito do espinélio de MgO de diminuir a lingotabilidade se explica em função de sua alta temperatura liquidus. Se o teor de MgO nas inclusões é perto de 10%, mesmo que se tenham aluminatos de cálcio líquidos, há risco de formação de inclusões sólidas, de acordo com Madias (1998).

Pode-se avaliar a influência do MgO analisando-se o diagrama ternário do sistema CaO-Al₂O₃-MgO da figura 16. Pode-se observar o extenso campo de precipitação primária do espinélio MgO-Al₂O₃ (MA)

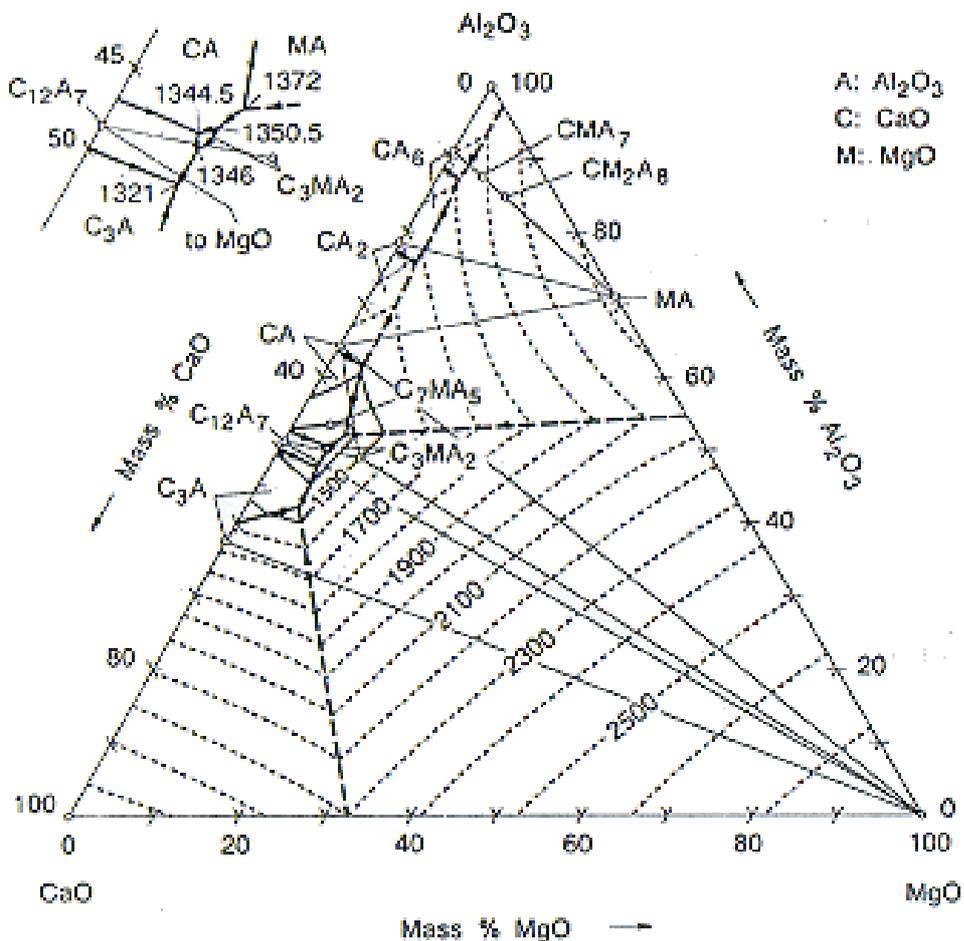


Figura 16 - Diagrama ternário do sistema CaO-Al₂O₃-MgO.
Fonte: SLAG ATLAS (1995).

A presença de MgO nas inclusões pode ser explicada de três formas:

- Adição de MgO para tornar a escória mais fluida (até cerca de 12%);
- Diminuir a interação da escória com o refratário da panela;
- Desgaste dos refratários contendo MgO na sua composição (principalmente na linha de escória).

Fuhr et al (2003a) investigaram a contribuição de cada tipo de inclusão nos problemas de *clogging*. Foram retiradas amostras de aço no distribuidor em diferentes corridas com boa e má lingotabilidade. Em cada amostra, uma área de cerca de 60 mm² foi analisada, e o número, tamanho e composição das inclusões foi registrado. A figura 17 compara a composição de inclusões óxidas em corridas com boa e má lingotabilidade. A composição das inclusões é clara. Nas corridas onde eventos de *clogging* foram detectados, a composição das inclusões está localizada na região do espinélio Al₂O₃-MgO.

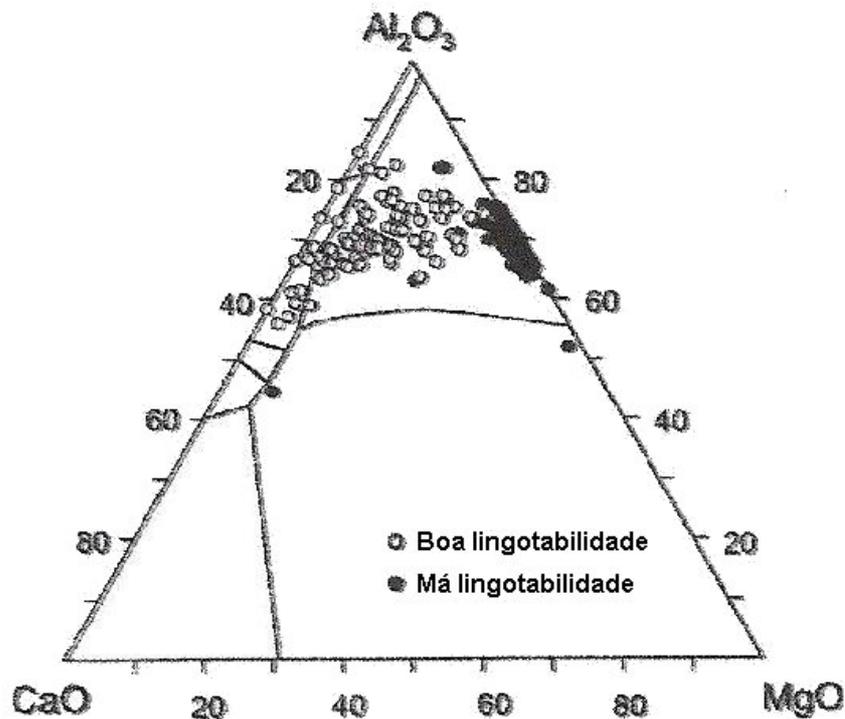


Figura 17 - Composição das inclusões em corridas com boa e má lingotabilidade, em aços resulfurados.

Fonte: FUHR ET AL (2003a).

Fuhr et al (2003a) também correlacionaram a fração sólida das inclusões com a lingotabilidade do aço. Para avaliar a fração sólida dos óxidos, informações do diagrama CaO-Al₂O₃-MgO foram colocadas em um programa de computador. Esse programa foi desenvolvido para estimar a fração sólida das inclusões como função da composição e da temperatura do aço. No caso dos sulfetos, somente a proporção de CaS é importante, porque ele é sólido na temperatura de trabalho do aço líquido. Enquanto que o MnS observado nas amostras de aço podem ter sido formado no resfriamento das amostras.

Os resultados desse estudo são mostrados na figura 18.

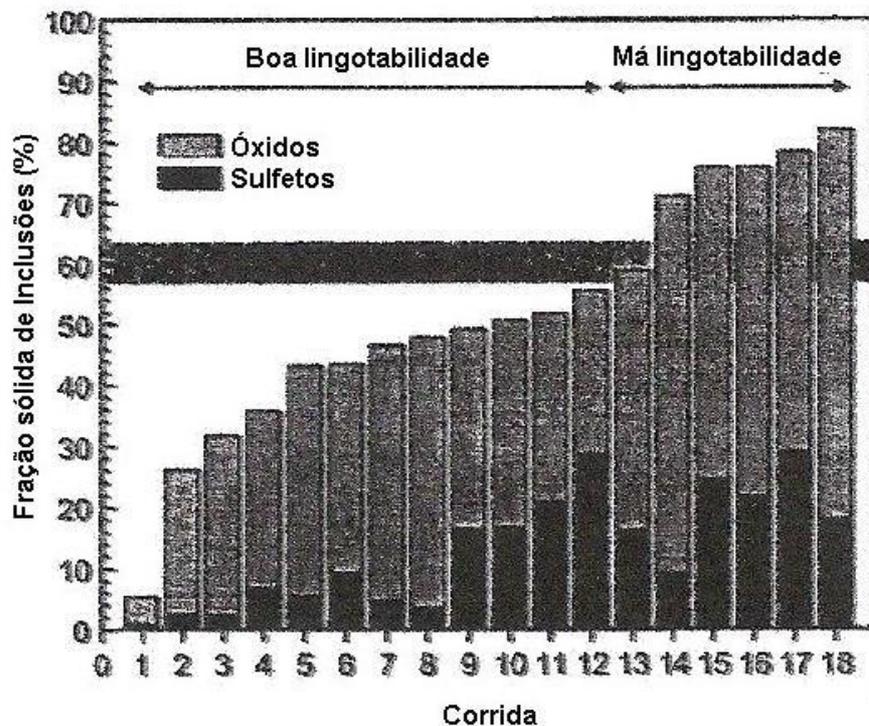


Figura 18 - Proporção de inclusões sólidas observadas em amostras do distribuidor para diferentes corridas com e sem problemas e lingotabilidade.

Fonte: FUHR ET AL (2003a).

Segundo Fuhr et al (2003a), de acordo com os resultados, problemas de lingotabilidade ocorrem mais evidentemente quando a proporção de inclusões sólidas é maior do que 60-70%. Os resultados sugerem também que inclusões de óxidos influem tanto quanto os sulfetos na fração sólida total das inclusões.

Story et al (2004) descrevem em seu trabalho técnicas para a rápida identificação de inclusões em aços. Uma dessas técnicas realiza a plotagem de inclusões em um diagrama ternário Ca-Al-S. No diagrama da figura 19, são mostradas as fronteiras de inclusões líquidas consideradas pelos autores. Pode-se identificar uma região de inclusões 100% líquidas (sombreado), onde o teor de CaS é baixo. Também se pode identificar uma região de inclusões 50% líquidas (em azul), onde a porcentagem de CaS pode chegar a cerca de 20%. E por fim, a região onde o CaS é predominante (em vermelho), onde as inclusões são sólidas. Se as inclusões estiverem a esquerda da fronteira líquida, erosão nas válvulas pode ocorrer. Por outro lado, se as inclusões estiverem à direita da janela líquida, *clogging* pode ocorrer. Se as inclusões estiverem dentro da janela líquida, o lingotamento deve ser estável.

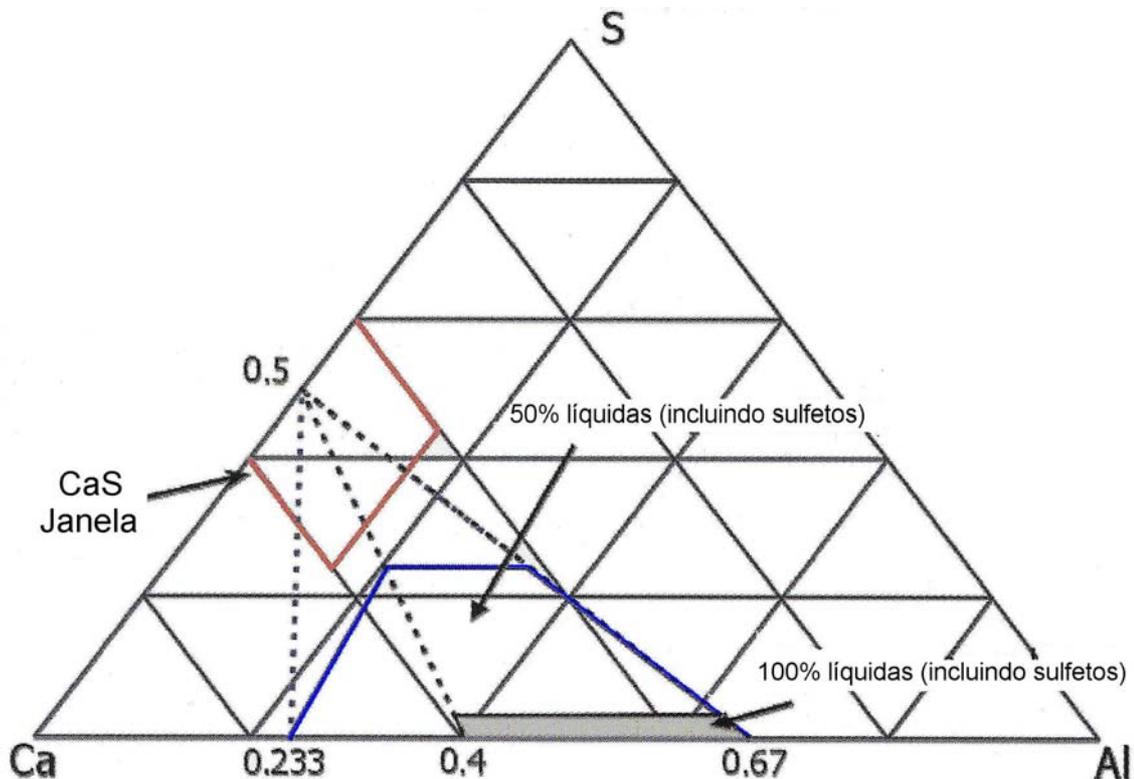


Figura 19 - Regiões de inclusões líquidas indicadas no diagrama ternário Ca-Al-S.
Fonte: STORY ET AL (2004).

2.4 TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL

A necessidade crescente de se produzir aços cada vez mais limpos tem levado pesquisadores e indústrias a utilizar uma série de ferramentas para atingir estes objetivos.

Moraes et al (2002) afirmam que além das ferramentas mais conhecidas como, por exemplo, a microscopia ótica - utilizada no controle do tipo, forma e tamanho de inclusões - outras ferramentas utilizadas são:

- a) modelos computacionais de controle de processo e balanço de massa já empregados *on-line* pelas indústrias;
- b) modelos matemáticos de predição de formação de estruturas na solidificação, de escoamento no distribuidor e molde do lingotamento contínuo - formulados e estudados de forma *off-line* (universidades, institutos de pesquisa das empresas ou não);
- c) modelos físicos em água (modelos “frios”) para validação dos modelos matemáticos.

Cada vez mais a termodinâmica é utilizada como técnica para a otimização da produção, não somente do aço, mas de inúmeros materiais. Na fabricação do aço é dada grande ênfase a três grandes áreas: desoxidação, dessulfuração e modificação de inclusões.

2.4.1 Modelos termodinâmicos

Segundo Moraes et al (2002), modelos termodinâmicos computacionais bastante amplos têm sido empregados para avaliar os fenômenos que ocorrem, por exemplo, na interface metal líquido/escória, escória/inclusões e metal líquido/inclusões durante o refino do aço. No processo de produção do aço está envolvido um grande número de reações químicas, especialmente em relação às interações metal/escória e metal/inclusões.

Calcular o equilíbrio químico destas reações é tarefa complexa, por isto programas computacionais que resolvam tais cálculos são poderosas ferramentas. O modelamento de processos por meio de cálculos termodinâmicos torna possível tanto otimizar processos, já conhecidos, como simular novos processos e desenvolvimento de novas ligas. Uma breve descrição dos modelos termodinâmicos utilizados neste trabalho será mostrada nos itens 2.4.1.1 a 2.4.1.3.

2.4.1.1 Modelo de minimização da Energia de Gibbs

Oertel (1997) relata que diferentes algoritmos para o cálculo das condições de equilíbrio são empregados por diferentes programas. De forma geral, a estratégia mais comum é a minimização da energia livre do sistema, a partir do modelo desta função para cada fase e da fixação de um número suficiente de variáveis termodinâmicas para que o problema tenha solução única.

O modelo de minimização de energia de Gibbs segue a equação. (EQUISAGE.PPT, 2004):

$$G = \sum_{\substack{\text{gás} \\ \text{ideal}}} n_i (g_i^o + RT \ln P_i) + \sum_{\substack{\text{fases} \\ \text{puras} \\ \text{condensadas}}} n_i g_i^o + \sum_{\substack{\text{solução} \\ 1}} n_i (g_i^o + RT \ln X_i + RT \ln \gamma_i) + \\ + \sum_{\substack{\text{solução} \\ 2}} n_i (g_i^o + RT \ln X_i + RT \ln \gamma_i) + \dots \dots \dots (11)$$

onde:

n_i - moles

P_i - pressão parcial do gás

X_i - fração molar

γ_i - coeficiente de atividade

g_i^o - energia de Gibbs molar padrão

O módulo do *software FactSage* chamado *Equilib* determina a combinação de n_i , P_i e X_i que minimiza a energia de Gibbs (G) total do sistema.

2.4.1.2 Modelo termodinâmico para aço líquido

O formalismo dos parâmetros de interação (FPI) desenvolvido por Wagner (1952), tem sido amplamente usado na metalurgia para calcular a atividade/coeficientes de atividade de elementos dissolvidos em aço líquido. Muitos experimentos têm sido conduzidos para avaliar os parâmetros de interação entre elementos como O, C, S, N, entre outros, em ferro líquido e são bem documentados na literatura. Para elementos dissolvidos no aço líquido é muito utilizada a compilação realizada por Sigworth e Elliot (1974). Muito utilizado também é o *Steelmaking Data Sourcebook*, cuja primeira edição foi publicada em 1968 (em japonês) e revisada em 1984 (em inglês), pelo 19º Comitê de Fabricação do Aço da Sociedade Japonesa para a Promoção da Ciência.

No entanto, o FPI às vezes é falho em reproduzir dados experimentais, especialmente em dois casos: a) em região altamente concentrada e, b) contendo fortes desoxidantes como Al, Ca e Mg. (KANG ET AL, 2004).

Para resolver esses problemas, Bale e Pelton (1997), entre outros trabalhos, desenvolveram o Formalismo de Parâmetros de Interação Unificado (FPIU) que modificou o formalismo de Wagner. Além disso, para reproduzir o fenômeno de desoxidação quando desoxidantes fortes existem, Jung et al (2004b) propuseram o uso de compostos como AlO, CaO, SiO, entre outros, em ferro líquido com o FPIU. Por essa razão, FPIU com compostos pode ser usado para descrever as propriedades termodinâmicas para o aço líquido, de acordo com Kang et al (2004).

Recentemente, um novo banco de dados, FACT, para o aço líquido foi desenvolvido com o novo Modelo Associado para a descrição do fenômeno de desoxidação em aço líquido. Esse banco de dados foi desenvolvido para 15 sistemas de desoxidação Fe-M-O (M = Ca, Mg, Ba, Al, Ti, Cr, V, Mn, Si, B, Ce, Nb, La, Ta, Zr), de acordo com Jung et al (2004a).

2.4.1.3 Modelo termodinâmico para escórias

Com relação à escória, os modelos termodinâmicos tornam-se extremamente complexos. Oertel et al (1999) relatam em seu trabalho que, embora as propriedades das soluções metálicas sejam, em geral, definidas pelo solvente e afetadas pelo soluto e o comportamento químico do solvente e do soluto, freqüentemente, seja descrito por modelos simples e acessíveis para cálculos automáticos, esse não é o caso das escórias. A descrição sistemática do comportamento químico e físico das escórias é um tópico ainda em desenvolvimento. Atualmente, existem vários modelos que são usados para descrever as propriedades termodinâmicas dos sistemas de escórias relevantes na fabricação do aço, e decidir qual modelo será utilizado não é uma tarefa fácil.

Kowalski et al (1995) descrevem os seguintes modelos de soluções para escórias: O Modelo de Células; Modelo de Solução Associada; Modelo de Sub-Rede e Modelo Quase-Químico. Kowalski et al (1995) mostram ainda a descrição termodinâmica desses modelos, bem como diagramas de fase calculados a partir deles. Importantes também são os modelos de escórias desenvolvidos pelo *Royal Institute of Technology* (KTH - Kungliga Tekniska Högskolan) (SICHEN ET AL, 2000) e pelo *Institut de Recherche Sidérurgique* (IRSID). (GAYE ET AL, 1989), (LEHMANN ET AL, 2000).

O banco de dados para escórias do *FactSage* utiliza o Modelo Quase-Químico (*Quasichemical Model*). Os fundamentos desse modelo podem ser estudados em Pelton (1997). O aperfeiçoamento deste modelo para vários tipos de soluções foi descrito em uma série de artigos de Pelton et al (2000, 2001a, 2001b) e Chartrand et al (2001). Aplicações

desse modelo no estudo de sistemas binários e ternários de escórias podem ser estudadas em Blander et al (1987), Pelton et al (1986) e Eriksson et al (1993).

2.4.2 Bancos de dados e *softwares* termodinâmicos

Qualquer programa termodinâmico computacional deve estar provido de um banco de dados completo e consistente, que tenha o máximo de informações sobre o sistema em estudo. Segundo Kowalski et al (1995), os principais bancos de dados metalúrgicos acessíveis são:

- a) CSIRO, *Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization*, Austrália;
- b) FACT, *Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics*, Canadá;
- c) HSC, (ESM software - EUA);
- d) MANLABS (Cambridge, Massachusetts), EUA;
- e) MTDATA (National Physical Laboratory), UK;
- f) THERDAS, (Department of Theoretical Process Metallurgy (LTH), RWTH), Aachen, Alemanha;
- g) ThermoCalc, Suécia.

Os pacotes comerciais de *softwares* e bancos de dados mais utilizados (comerciais), segundo Gaye et al (2003) são: Thermo-Calc, FACT, ChemSage, MTDATA e GEMINI2. Eles têm encontrado muitas aplicações na indústria metalúrgica, de materiais e química.

Não comercialmente, pode-se destacar o *software Chemical Equilibrium Calculation for the Steel Industry* (CEQCSI) que utiliza em grande parte os modelos termodinâmicos do IRSID para escórias, segundo Gaye et al (2003).

Cabe destacar ainda que algumas universidades e institutos de pesquisa têm formado consórcios de bancos de dados termoquímicos integrados, ou *Integrated Thermochemical Databases* (ITD's). O consórcio mais conhecido é o do *Scientific Group Thermodata Europe* (SGTE), que é formado pelos seguintes centros (SGTE, 2004):

- a) **Canadá**
 - ThermFact Group, Montreal.
- b) **França**
 - Institute National Polytechnique (LTPCM), Grenoble.
 - Association THERMODATA, Grenoble.
 - IRSID, Maizières-lès-Metz.
 - Université Paris Sud (LCPMB), Châtenay-Malabry.

c) **Alemanha**

- Department of Theoretical Process Metallurgy (LTH), RWTH, Aachen.
- Max Planck Institut für Metallforschung, PML, Stuttgart.
- GTT-Technologies, Herzogenrath.

d) **Suécia**

- Department of Materials Science and Engineering, Royal Institute of Technology, Stockholm.
- Thermo-Calc Software AB, Stockholm.

e) **Reino Unido**

- National Physical Laboratory, Teddington.
- AEA Technology, Harwell.

f) **Estados Unidos**

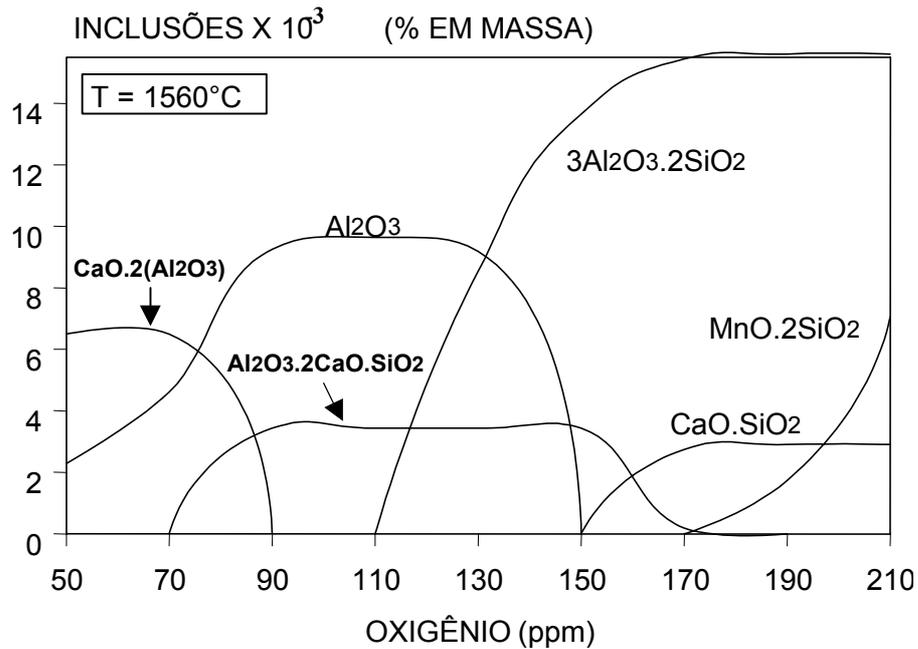
- The Spencer Group, Ithaca, NY.

O objetivo principal da formação desses consórcios é a uniformização e unificação dos dados termodinâmicos existentes e dos estudos experimentais para a obtenção de dados ainda não disponíveis.

2.4.3 Termodinâmica computacional na siderurgia

Neste tópico, procurou-se mostrar diferentes exemplos do uso da termodinâmica assistida pela computação na siderurgia, utilizando diversos programas e modelos.

Carreño-Galindo et al (2000) desenvolveram um trabalho onde modelos termodinâmicos foram empregados para analisar a operação de vazamento e posterior desoxidação do aço sobre diferentes seqüências de adição de desoxidantes. De acordo com este trabalho, conforme a seqüência de adições dos desoxidantes, diferentes níveis de oxigênio no aço serão obtidos e, conseqüentemente, diferentes tipos de inclusões serão formados. A figura 20 mostra o efeito do nível de oxigênio no tipo e quantidade de inclusões não-metálicas precipitadas no banho de aço H1008 a 1560 °C.



Aço H1008: 0,08% C, 0,1% Si, 0,012 % S, 0,4 % Mn, 0,012% P, 0,030% Ni, 0,05% Cu.

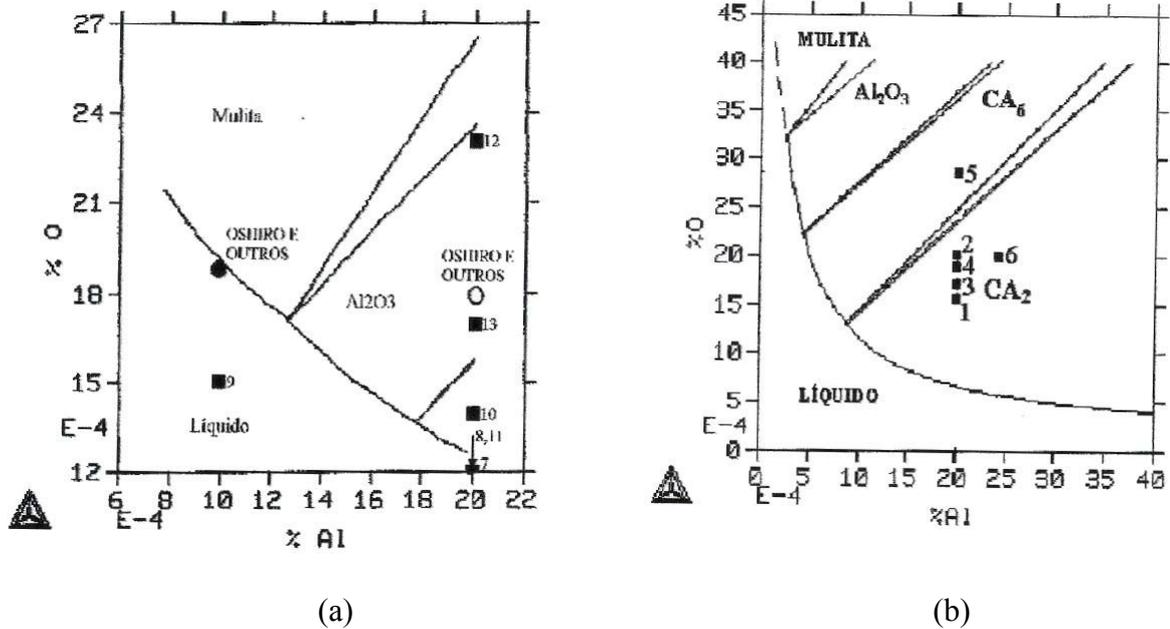
Figura 20 - Efeito do nível de oxigênio no tipo e quantidade de inclusões não-metálicas precipitadas no banho de aço H1008.

Fonte: CARREÑO-GALINDO ET AL (2000).

Lachmund et al (2001) realizaram uma investigação sobre os aspectos termodinâmicos e cinéticos das reações de dessulfuração na metalurgia secundária. Para investigar a remoção de enxofre, foram realizadas corridas com panelas de 185 toneladas onde foram variados parâmetros como: vazão de gás de agitação, pressão externa ao banho (operações sob vácuo) e composição do aço. Os resultados mostraram que é possível reduzir a quantidade de enxofre em 90% com um tratamento de vácuo de 10 minutos sob condições adequadas.

Neto et al (2004) analisaram de forma crítica os dados disponíveis relativos às propriedades termodinâmicas e diagramas de fase do sistema MnO-TiO₂. O objetivo central foi criar um banco de dados termodinâmico para avaliar as condições em que óxidos de titânio podem precipitar em aços. Os autores utilizaram o *software ThermoCalc*.

Pimentel et al (1999) realizaram a caracterização dos aços CrSi e CrV, bem como empregaram a termodinâmica computacional para encontrar as condições adequadas - práticas de elaboração e variáveis de processo - que permitam obter um material com alta limpeza interna, e com as inclusões remanescentes de características adequadas ao bom desempenho do aço. Os autores utilizaram o *software ThermoCalc*. Para calcular as fases não-metálicas em equilíbrio com o aço para mola de válvula, foi necessária a utilização da composição química do aço (%C, %Si, %Al e %O). Os resultados desse cálculo se encontram na figura 21 (a) e (b).



(a) 0,5% C, 1,5% Si, 0,7 % Cr, 0,7 % Mn a 1520 °C.

(b) 0,5% C, 0,2% Si, 0,65 % Cr, 0,65 % Mn a 1520 °C.

Figura 21 - Fases não-metálicas calculadas em equilíbrio com o aço (a) e (b).

Fonte: PIMENTEL ET AL (1999).

Mapelli (2003) investigou duas classes de aços inoxidáveis para avaliar as inclusões não-metálicas após a solidificação. O sistema Fe - Cr - Ni - Si - Mn - O foi estudado. O autor utilizou o *software ThermoCalc*.

Holappa et al (2003) utilizaram o *software ChemSage* e seus bancos de dados com o modelo quase-químico para escórias para calcular a formação de inclusões em um aço 0,35% C - 0,25% Si - 0,50% Mn. Na primeira série de cálculos, o teor de oxigênio foi mantido constante (20 ppm). Três temperaturas foram examinadas: 1600, 1550 e 1520 °C. Na figura 22, os limites da área (ou janela) líquida foram determinados nessas três temperaturas pelo cálculo das linhas de saturação de cálcio-aluminatos ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$) e a linha de saturação de CaS, respectivamente. A quantidade de cálcio adicionada foi calculada por método interativo para se obter cada saturação como função do teor de alumínio. A figura 22 mostra claramente que o crescimento do teor de enxofre aumenta a estabilidade do CaS e deste modo contrai a janela líquida. Por outro lado, o teor de enxofre tem somente um efeito marginal na formação dos cálcio-aluminatos, assim cada gráfico possui somente uma linha de saturação de cálcio-aluminatos.

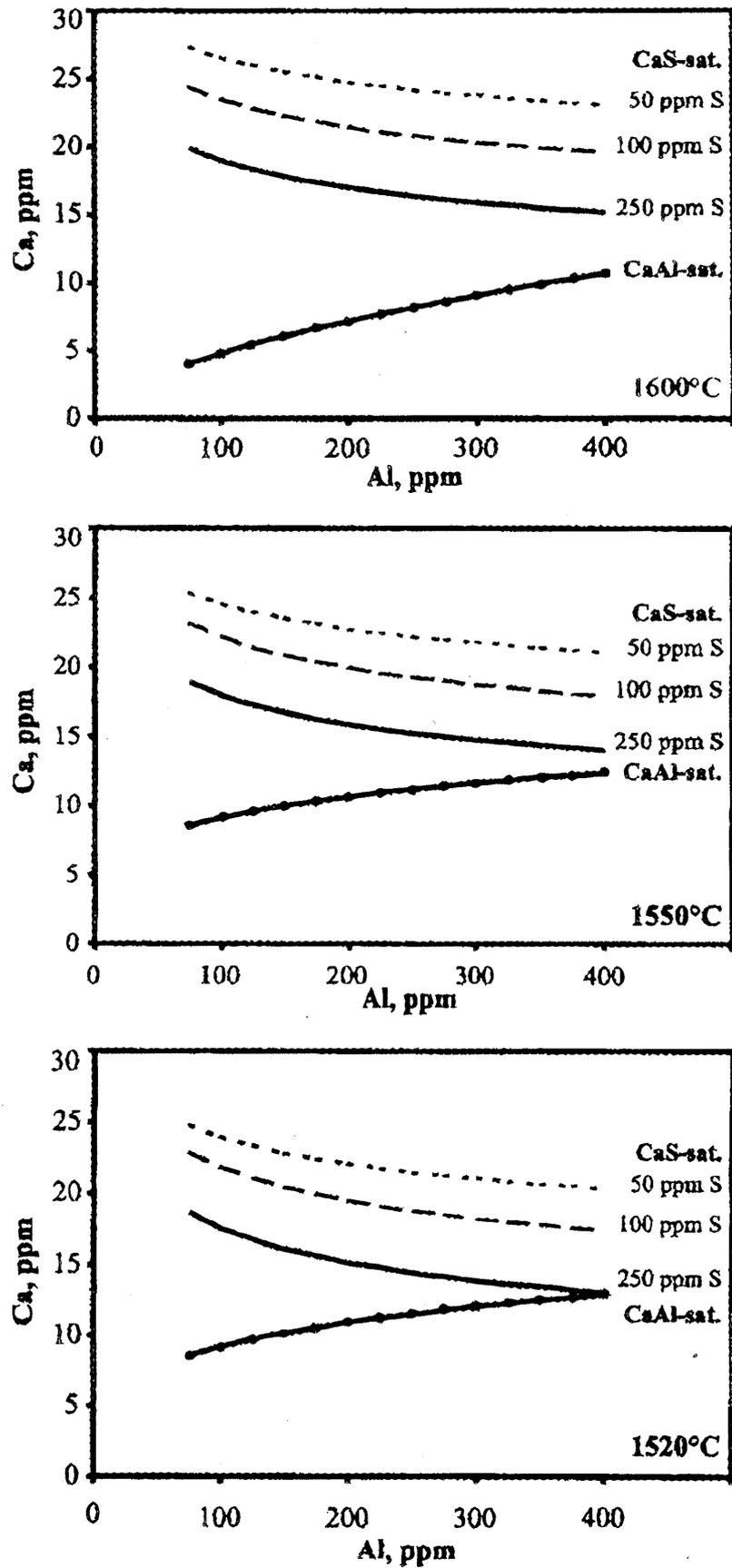


Figura 22 - Linhas de saturação para cálcio-aluminatos e CaS e a janela líquida para diferentes níveis de enxofre a 1600, 1550 e 1520 °C.

Fonte: HOLAPPA ET AL (2003).

Na figura 23, os resultados para um teor de oxigênio de 10, 20 e 40 ppm combinado com um nível de enxofre de 250 ppm são mostrados. Com um teor de oxigênio baixo, a janela líquida é obtida com uma pequena quantidade de cálcio e é muito estreita. Quando o teor de oxigênio aumenta, a adição de cálcio aumenta e a janela é bastante ampliada. O efeito do enxofre pode ser visto na posição das linhas de saturação de CaS: um alto teor de enxofre faz com que a janela fique ainda mais estreita. Na prática, a dispersão do teor de oxigênio e a difícil predição do rendimento do cálcio podem trazer problemas no tratamento com cálcio. (HOLAPPA ET AL, 2003).

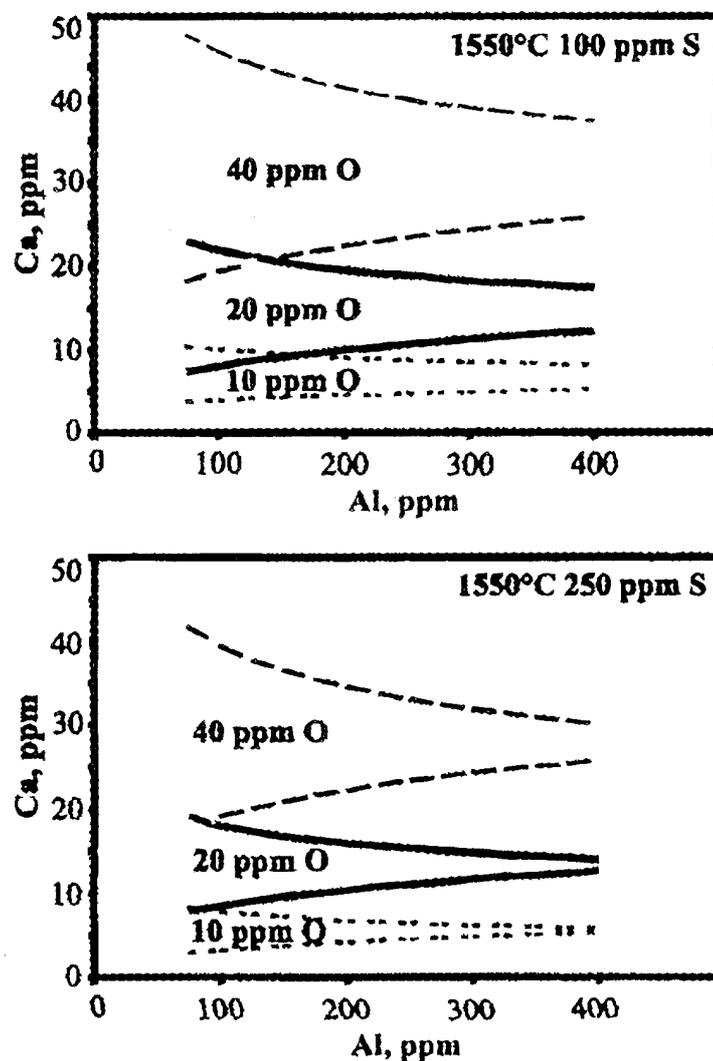


Figura 23 - Efeito do oxigênio total (10, 20 ou 40 ppm) na janela líquida com 100 ou 250 ppm de enxofre.

Fonte: HOLAPPA ET AL (2003).

Cicutti et al (1997) desenvolveram um modelo termodinâmico simples baseado em dados previamente publicados para prever a formação de inclusões em aços tratados com cálcio. Foi estudada a evolução da composição das inclusões dependente do teor de cálcio para um aço 0,24% C - 0,30% Si - 1,3% Mn - 0,015 P - 0,025% S - 0,040% Al - 0,0040% O a 1590 °C. Os resultados podem ser analisados no gráfico da figura 24.

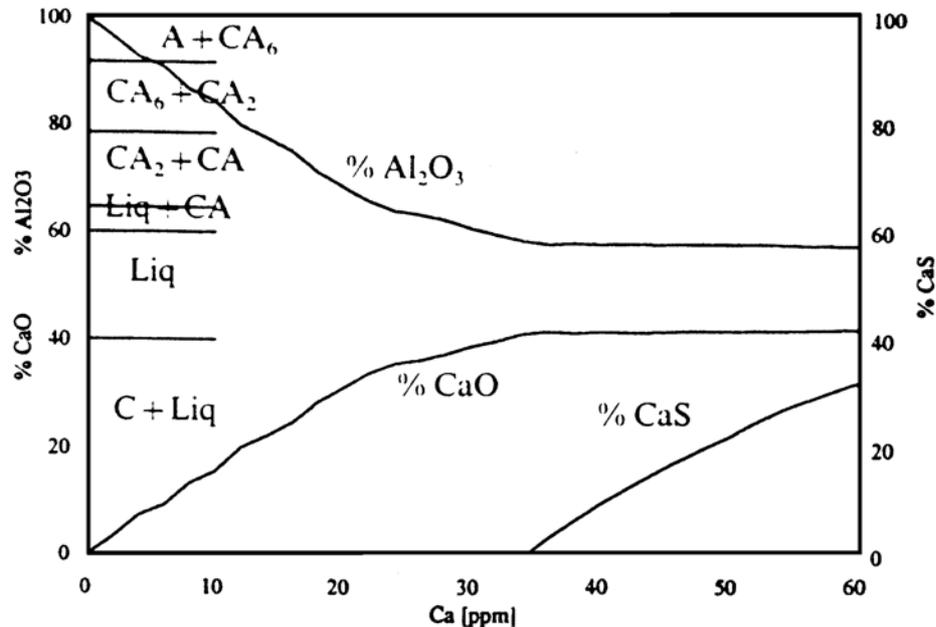


Figura 24 - Variação da composição das inclusões dependente do teor de cálcio a 1590 °C.
Fonte: CICUTTI ET AL (1997).

Pode ser visto que para baixos teores de cálcio, os cálcio-aluminatos possuem uma alta porcentagem de Al_2O_3 e são sólidos ou parcialmente sólidos. Com o aumento do teor de cálcio, a porcentagem de CaO também aumenta e os cálcio-aluminatos tornam-se líquidos. No entanto, quando o teor de cálcio atinge um certo nível (~ 34 ppm), inicia a precipitação de CaS .

2.4.4 Modelos combinados

Gaye et al (2003) apontam como tendência o acoplamento entre modelos termodinâmicos e cinéticos, bem como o acoplamento entre modelos termodinâmicos com programas que usam a dinâmica dos fluidos computacional (*Computational Fluid Dynamic - CFD*). Os *softwares* comerciais *ThermoCalc* e *DICTRA* são atualmente os únicos que realizam o acoplamento entre modelos termodinâmicos e cinéticos.

Com relação ao acoplamento com modelos CFD, que utilizam as equações de escoamento e energia térmica unidos a modelos de soluções e de dados termodinâmicos pode-

se citar, em primeiro lugar, o trabalho de Jonsson et al (2001). Nesse trabalho, é apresentada uma revisão sobre o uso de modelos fundamentais para estudo de operações de refino em panelas siderúrgicas. Jones et al (2000) realizaram um trabalho de acoplamento do *software* CFX com o *software* termodinâmico *ChemApp*. O objetivo deste trabalho foi realizar estudos sobre a interação metal/escória. Jonsson et al (1998) estudaram o refino de enxofre em panelas agitadas com gás, utilizando um *software* CFD acoplado a um modelo termodinâmico próprio.

Frente ao exposto, programas computacionais que fazem a união entre os bancos de dados e os modelos termodinâmicos tornam-se fundamentais. O Laboratório de Siderurgia do Centro de Tecnologia da UFRGS utiliza, desde 2001, um dos *softwares* termodinâmicos computacionais mais conhecidos em sua área - *FactSage*. No próximo item será detalhado o surgimento e constante aperfeiçoamento deste software.

2.4.5 Software *FactSage* - breve histórico

Segundo Bale et al (2002), o atual *software FactSage* é a fusão de dois bem conhecidos pacotes de softwares no campo da termoquímica computacional: *FACT-Win* (originalmente *F*A*C*T**) e *ChemSage* (originalmente *SOLGASMIX*).

*F*A*C*T** - “*Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics*” – iniciou em 1976 como um projeto de pesquisa entre duas universidades canadenses, McGill University (W. T. Thompson) e a École Polytechnique de Montreal (C. W. Bale e A. D. Pelton). O programa inicial foi escrito em FORTRAN em cartões perfurados e realizava cálculos termodinâmicos envolvendo substâncias puras e gases ideais. Em 1979, o programa já podia ser acessado via Datapac e Telnet (linha discada) e já era utilizado como ferramenta de ensino. Na década de 90, o *software* passou a ser utilizado em PC's via sistema operacional DOS. Em 1996, módulos de demonstração passaram a ser oferecidos via Internet. A versão para Windows foi liberada em 1999 e oferecia bancos de dados termoquímicos plenamente integrados. O campo de atuação deste *software* tem se expandido da área da química metalúrgica para outros campos da termodinâmica química. Ele tem sido utilizado por pirometalurgistas, químicos inorgânicos, engenheiros químicos e de corrosão, eletroquímicos, etc. Desde 1979 ele incorporou o minimizador de Energia de Gibbs, *SOLGASMIX*.

O *software SOLGASMIX* foi desenvolvido por G. Eriksson (GTT-Technologies, Alemanha). Em sua primeira versão, já era possível realizar cálculos de equilíbrio em sistemas multicomponentes de fases de soluções não-ideais. A cooperação com K. Hack

(GTT-Technologies, Alemanha) produziu o programa interativo *SOLGASALLOY* (1984) com o modelo de Energia de Gibbs integrado. A combinação com o banco de dados do SGTE (em cooperação com o grupo MTDS do NPL, Teddington, Reino Unido), levou ao desenvolvimento do *ChemSage* (1990). O desenvolvimento contínuo permitiu o acréscimo de um pós-processador gráfico e um módulo para calcular diagramas de fase (1999).

Em abril de 2001, *F*A*C*T* e *ChemSage* foram fundidos em um pacote único, o *FactSage 5.0* (seguido pelos *updates FactSage 5.1* em 2002, *FactSage 5.2* em junho de 2003 e *FactSage 5.3* em 2004).

2.5 MÉTODOS PARA AVALIAR A LIMPEZA DOS AÇOS

O estudo e o controle da limpeza dos aços devem ser realizados a partir de métodos confiáveis. A quantidade, a distribuição por tamanho, a morfologia e a composição das inclusões devem ser avaliadas em todos os estágios da fabricação a fim de acompanhar a eficiência dos tratamentos de modificação e eliminação das inclusões. As técnicas disponíveis vão desde os métodos diretos, os quais são precisos, mas onerosos, até os métodos indiretos, mais baratos e rápidos, porém com resultados apenas indicativos. (ZHANG; THOMAS, 2003).

2.5.1 Métodos diretos

Podem-se avaliar diretamente as inclusões no produto semi-acabado ou final. Para tanto, existem técnicas onde são avaliadas seções sólidas (em duas dimensões) ou em volumes sólidos de aço (em três dimensões).

2.5.1.1 Avaliação do conteúdo de inclusões em seções sólidas de aço

Dependendo da técnica, permite obter resultados tanto quantitativos como qualitativos. (ZHANG; THOMAS, 2003):

a) Microscopia Ótica: consiste em examinar superfícies polidas de amostras de aço e quantificar as inclusões por olho humano. Esta técnica apresenta limitações no que se refere às inclusões de geometria complexa e à dificuldade de detecção quando o tamanho individual é muito pequeno. (ZHANG; THOMAS, 2003). Os métodos de avaliação de inclusões de produtos semi-acabados ou finais (tarugo, placa, barra), tal como a ASTM E 45 – 97 baseiam-

se nesta técnica. (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) 2002a). Compara-se a forma e a distribuição de inclusões desconhecidas com outras de composição química conhecida. Os resultados são expressos na forma de índices que indicam o tamanho médio e o tipo: sulfetos, aluminatos, silicatos ou óxidos globulares. Outra forma de se expressar os resultados é a indicação da quantidade de inclusões encontradas em relação a uma determinada área. (BIELEFELDT ET AL, 2004).

b) Análise de Imagens: semelhante à técnica anterior, uma superfície polida é analisada, mas a quantificação é realizada através da digitalização de imagem. A diferenciação é realizada através dos diferentes tons de cinza e dos fatores de forma das inclusões. As regiões analisadas eventualmente podem ser maiores do que na técnica anterior, porém este método está sujeito a erros de interpretação por considerar todos os defeitos superficiais tais como porosidades, manchas de secagem e riscos provenientes da preparação da amostra. (ZHANG; THOMAS, 2003). Para esta técnica também existem normas, a ASTM E 1122 – 96 (ASTM 2002b) e a ASTM E 1245 – 00 (ASTM 2002c), que se baseiam praticamente nos mesmos princípios da ASTM E 45.

c) Impressão de Baumman: exame macrográfico apenas indicativo, mas que diferencia porosidades e/ou trincas de macro-inclusões ricas em enxofre. (ZHANG; THOMAS, 2003).

d) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) / Espectrômetro de Dispersão de Energia (EDS): permite a detecção de inclusões menores, fornece a composição química dos elementos presentes e também uma visualização tridimensional, desde que haja uma boa preparação da amostra. (ZHANG; THOMAS, 2003). As normas ASTM E 1508 – 98 (ASTM 2002d) e a ASTM E 2142 – 01 (ASTM 2002e) apresentam os procedimentos para este tipo de análise.

Uma variante no uso do MEV / EDS é a possibilidade de se realizar mapas de raios-X por EDS dos elementos das inclusões. Castro et al (2003), em seu trabalho sobre inclusões em aço médio carbono com restrições no silício e tratado com CaFeAl, utilizaram mapas de raios-X por EDS para verificar a homogeneidade das inclusões. O objetivo geral do trabalho foi avaliar o efeito potencial das inclusões no desgaste dos cilindros de laminação a quente, substituindo a liga CaSi por CaFeAl. Os níveis de limpeza interna, composição química e tamanho de inclusões não se alteraram com a substituição da liga de CaSi por CaFeAl. A figura 25 mostra o mapa de distribuição dos elementos para uma inclusão de amostra coletada no distribuidor.

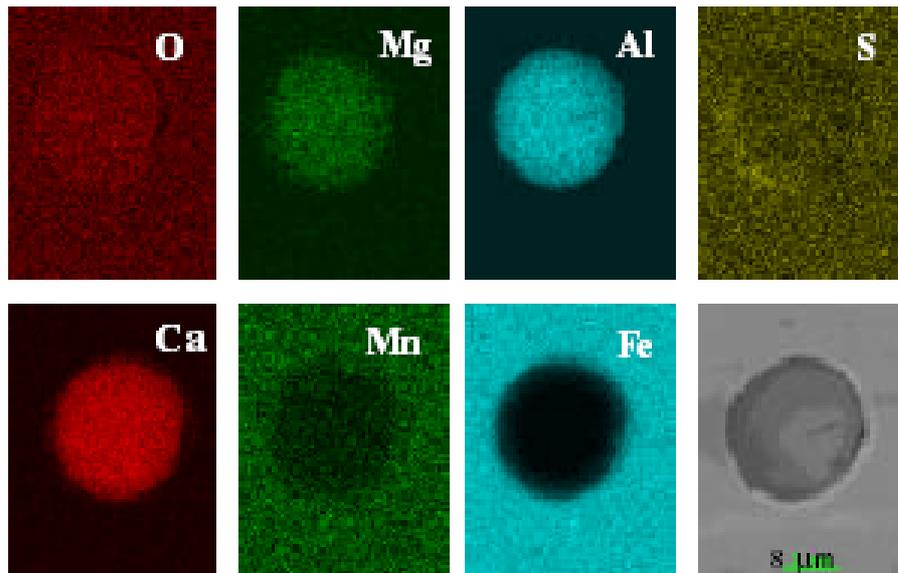


Figura 25 - Mapa de raios-X por EDS dos elementos em inclusão de amostra do distribuidor.
Fonte: CASTRO ET AL (2003).

Fuhr et al (2003b) utilizaram BaO na escória da panela como um traçador para determinar a origem de macro-inclusões encontradas em tubos para a indústria petrolífera. Os autores utilizaram mapas de raios-X por EDS para verificar a presença de Ba nas inclusões. A figura 26 mostra o mapa de raios-X por EDS dos elementos para uma inclusão de uma amostra de barra. Isso permitiu verificar que as macro-inclusões eram originadas da escória da panela e se incorporavam ao aço durante a transferência do aço da panela para o distribuidor, onde ocorria uma excessiva passagem de escória.

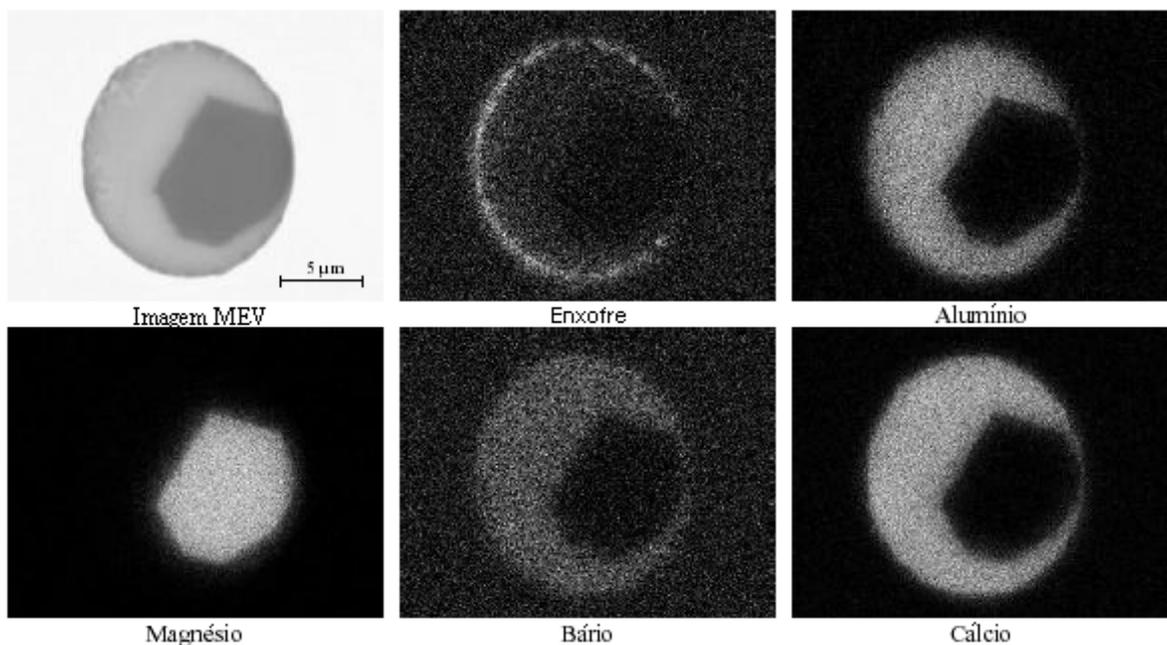


Figura 26 - Mapa de raios-X por EDS dos elementos em inclusão de amostra de barras.
Fonte: FUHR ET AL (2003b).

A utilização de mapas de raios-X por EDS dos elementos das inclusões permite verificar a presença de fases cristalinas nas inclusões e sua homogeneidade química, como complemento a análise pontual via EDS.

Segundo Fernandes et al (2003), a composição química elementar fornecida pelo MEV pode ser usada ainda para compor diagramas de fase ternários. Os diagramas de fase ternários (podendo ter ainda um quarto elemento, cujo efeito nas fronteiras de fase é negligenciável) são uma ferramenta usada para a representação e interpretação da composição química das inclusões. Isso torna bem mais fácil avaliar o comportamento das fases não-metálicas que formam as inclusões.

e) Espectrometria de Emissão Ótica com Análise de Discriminação de Pulso: baseia-se na análise dos elementos dissolvidos no aço líquido. Existe uma técnica na qual se mede o oxigênio total, a distribuição por tamanhos e sua composição em 10 minutos de análise. (ZHANG; THOMAS, 2003).

f) Espectroscopia de Elétrons Auger: um feixe de elétrons mapeia os elementos químicos de uma pequena área da superfície plana. (ZHANG; THOMAS, 2003).

2.5.1.2 Métodos de inspeção em volumes sólidos de aço

Podem ser vistos a seguir alguns métodos de inspeção em volumes sólidos de aço. Os itens a) até g) foram retirados do trabalho de Zhang; Thomas (2003).

a) Ultra-som convencional: através deste método não-destrutivo, são detectadas inclusões maiores que 20 μm em amostras de aço solidificadas.

b) Detecção de Inclusões Mannesmann (MIDAS): amostras laminadas são inspecionadas por ultra-som para detectar inclusões sólidas e porosidades. Só detecta inclusões maiores de 40 μm .

c) *Scanning Acoustic Microscope*: amostras cônicas são inspecionadas automaticamente por um detector em forma de espiral. São detectadas inclusões em todas as profundidades.

d) Detecção por Raios-X: a amostra subdividida em várias fatias é inspecionada pelo método convencional de raios-X e as radiografias são processadas por análise de imagens.

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

f) *Cold Crucible melting*: amostras são inicialmente fundidas pelo método anterior. Após o resfriamento, a superfície é dissolvida e as inclusões, coletadas para análise posterior.

g) Dissolução / Eletrólise: amostras de 200 g a 2 kg são completamente dissolvidas em ácido (HCl) e as inclusões são coletadas para análise posterior. Quando se deseja manter as inclusões de FeO a dissolução pode ser realizada por eletrólise, pela qual se aplica corrente elétrica na amostra submersa em solução de FeCl_2 ou FeSO_4 . Este método revela inclusões individuais. Fernandes et al (2002) apresentam em seu trabalho os procedimentos e os resultados obtidos pelo método de dissolução da matriz para amostras de tarugos de aço da qualidade SAE 1015 desoxidado ao alumínio.

2.5.1.3 Avaliação no aço líquido

A avaliação da quantidade e distribuição de inclusões no aço líquido pode ser realizada por Ultra-som, Análise *Coulter* ou por *Laser*. Este último acompanha o movimento de inclusões individuais e avalia sua nucleação, colisão e aglomeração. (ZHANG; THOMAS, 2003).

2.5.2 Métodos indiretos

Devido a questões de custo, tempo necessário para as análises e dificuldade de realizar medidas diretas, a siderurgia utiliza outras técnicas para avaliar a limpeza interna dos aços, tais como:

a) Medição do oxigênio total: O oxigênio total do aço é a soma do oxigênio livre (dissolvido) e o combinado na forma de óxidos. A primeira forma é facilmente medida através de sensores e depende basicamente do equilíbrio termodinâmico. Assim, se for descontado o teor de oxigênio livre do valor total, pode-se inferir o nível de inclusões no aço. (ZHANG; THOMAS, 2003).

b) Teor de nitrogênio: Este indicador fornece informações sobre a interação do banho líquido com o ar atmosférico durante as operações de transferência. Isto pode ocorrer devido à rápida absorção do ar por causa do alto nível de desoxidação apresentado pelo aço nas etapas finais de sua fabricação. (ZHANG; THOMAS, 2003).

c) Análise da composição da escória: A análise da evolução da composição química de escória durante as operações de fabricação do aço pode ser interpretada de modo a se estimar a absorção das inclusões pela escória. Além disso, podem ser feitas correlações entre a composição da escória e das inclusões para se estudar suas origens. Estes métodos, no

entanto, são difíceis devido à dificuldade de se obter amostragens representativas e às variações no equilíbrio termodinâmico. (ZHANG; THOMAS, 2003).

d) Entupimento da válvula submersa (*clogging*): Este pode ser um indicador da falta de pureza do aço. O entupimento pode ocorrer devido à presença de pequenas inclusões de alumina associada a uma baixa temperatura de lingotamento. (ZHANG; THOMAS, 2003).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PLANTA INDUSTRIAL

A Gerdau Aços Especiais Piratini (Gerdau AEP), siderúrgica da Gerdau S.A., produz aços especiais longos destinados principalmente à indústria automotiva.

Sua planta industrial está localizada no município de Charqueadas, no Rio Grande do Sul, distante 55 quilômetros da capital Porto Alegre.

Os aços produzidos na Gerdau AEP passam por atualizados processos de elaboração através dos mais modernos equipamentos de metalurgia secundária, utilizando os processos de lingotamento contínuo e lingotamento convencional de última geração totalmente automatizados. Seus produtos finais atendem às mais modernas especificações do mercado automotivo. Seu laminador de barras e fio-máquina possui blocos acabadores com capacidade de atingir tolerâncias dimensionais de 1/3 da norma EN1013, com controles de temperatura que proporcionam um processo de deformação termomecânica de laminação.

A empresa possui as certificações ISO9001 e ISO/TS16949 e ISO14001. Em 2002, ganhou o Prêmio Nacional da Qualidade na categoria de empresa de grande porte com fins lucrativos. Seus produtos são acompanhados em todas as etapas do processo, e sua inspeção final é feita em equipamentos de ensaios não-destrutivos.

A equipe de desenvolvimento de processos e produtos trabalha conjuntamente com universidades através de convênios além dos contratos internacionais de desenvolvimento tecnológico com empresas *benchmark* de mercado; e sempre utilizando os mais atualizados equipamentos em seus laboratórios.

A figura 27 mostra o fluxo de produção da empresa, com destaque para a aciaria.

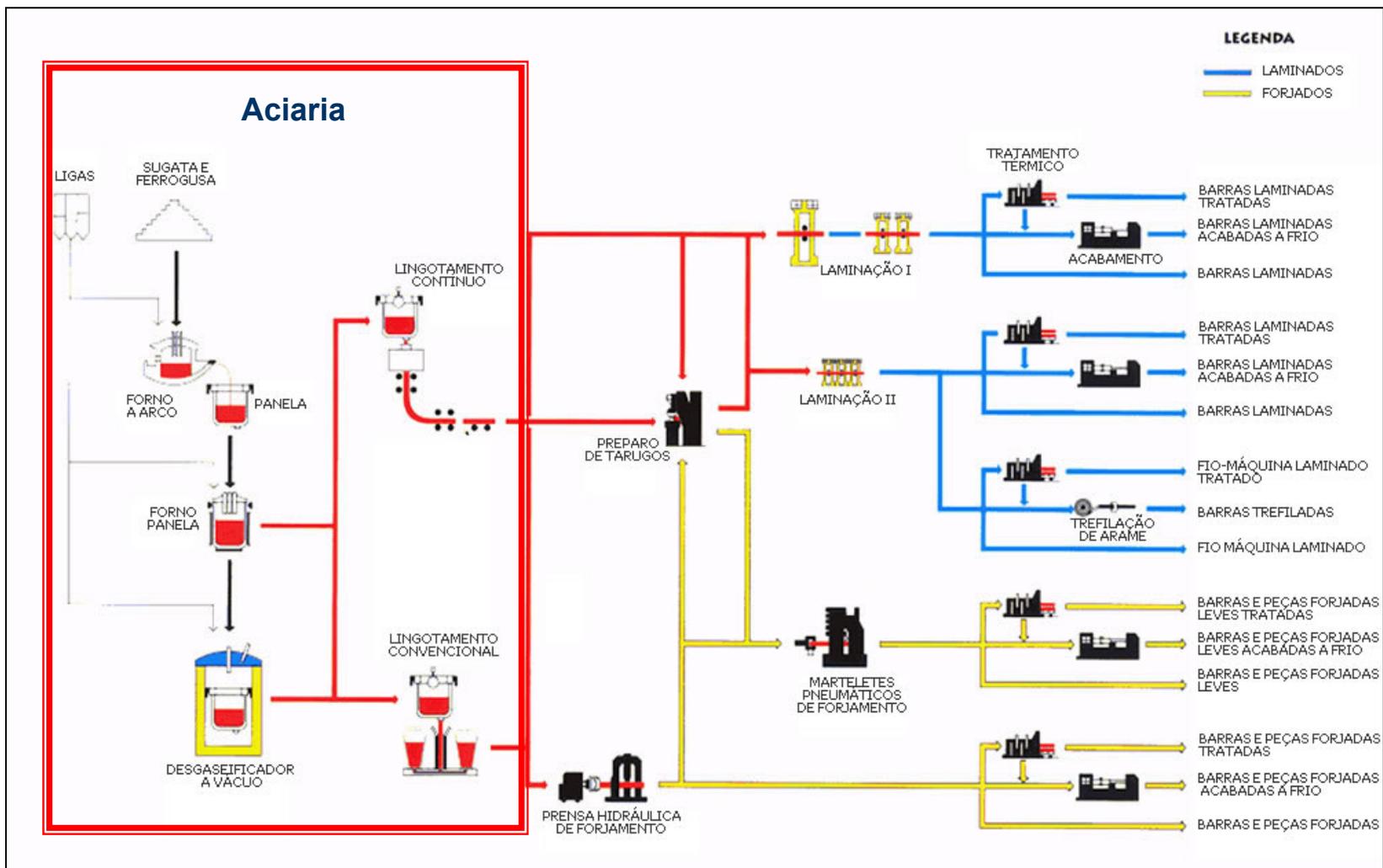


Figura 27 - Fluxo de produção da Gerdau Açços Especiais Piratini.
 Fonte: PRODUÇÃO GERDAU AEP (2005).

3.2. PRODUÇÃO DE AÇOS ESPECIAIS VIA ACIARIA ELÉTRICA

A fabricação de aços especiais em aciarias elétricas é composta geralmente por:

- a) Pátio de sucata;
- b) Forno elétrico a arco (FEA);
- c) Forno-panela (FP);
- d) Sistema de desgaseificação a vácuo (VD/VOD);
- e) Lingotamento contínuo e/ou convencional.

Conforme pode ser visto na figura 27, trabalha-se com um Pátio de sucata, FEA, FP, Sistema de desgaseificação VD/VOD, Lingotamento contínuo de três veios de tarugos de seção quadrada e Lingotamento convencional (lingoteiras). Atualmente, 95% da produção de aço da Gerdau AEP passa pelo Lingotamento Contínuo. A aciaria possui capacidade de produção de 375.000 t/ano.

3.2.1 Pátio de sucata

A obsolescência de produtos ferrosos gera sucata ferrosa, principal matéria-prima utilizada nos fornos elétricos de fusão. A sucata responde por parte importante do custo final do aço. O domínio dos custos em sucata pode significar a diferença entre lucro e prejuízo.

Os objetivos do pátio de sucata são: separação dos contaminantes, separação dos diferentes tipos de sucata, adequação do tamanho e limpeza. O tipo e tamanho da sucata são fatores importantes na produtividade dos fornos, assim objetiva-se utilizar sucatas mais limpas e mais densas. A figura 28 mostra a retirada da sucata dos caminhões e a guilhotina da prensa tesoura do pátio de sucata da Gerdau Aços Especiais Piratini.



Figura 28 - Pátio de Sucata da Gerdau AEP: (a) Retirada da sucata dos caminhões. (b) Guilhotina da prensa tesoura.

Fonte: Cortesia da Gerdau AEP (2005).

3.2.2 Forno elétrico a arco

Neste equipamento é realizada a fusão da carga, composta em sua maioria de sucata e outros componentes em diversas proporções, tais como: ferro-gusa, ferro fundido, escorificantes e, dependendo da qualidade de aço, é também realizada adição de ligas. A fusão da carga é realizada através da formação de um arco elétrico entre eletrodos de grafita, o qual libera calor. Para auxiliar a fusão da carga, o FEA da Gerdau AEP conta com um sistema de injeção de oxigênio, carbono e gás natural (COJET). No FEA, devido ao ambiente oxidante, é realizada a descarburização e remoção de fósforo do aço. O FEA da Gerdau AEP é do fabricante VAI-FUCKS e possui capacidade de 70 toneladas. Na figura 29 pode-se observar o FEA da Gerdau AEP.



Figura 29 - FEA da Gerdau Aços Especiais Piratini.
Fonte: FEA Gerdau AEP (2005).

3.2.3 Forno-panela

No forno-panela são realizadas as operações de adição de ligas (que irão definir a composição química final do aço), correção da escória, desoxidação, dessulfuração, remoção de inclusões e controle da temperatura do aço líquido. Desde a chegada da panela ao forno-panela até a sua saída para o lingotamento contínuo, é realizada a agitação do banho com gases inertes. Na Gerdau AEP é utilizado gás argônio em vazão constante. Sua função é favorecer a flotação de inclusões e homogeneizar a temperatura do banho. A injeção de gás (rinsagem) é feita utilizando-se um *plug* poroso no fundo da panela. O FP da Gerdau AEP foi produzido pela ASEA/SKF e as panelas possuem capacidade de 65 toneladas. Uma ilustração esquemática de um forno-panela pode ser observada na figura 30 e detalhes da operação do FP na figura 31.

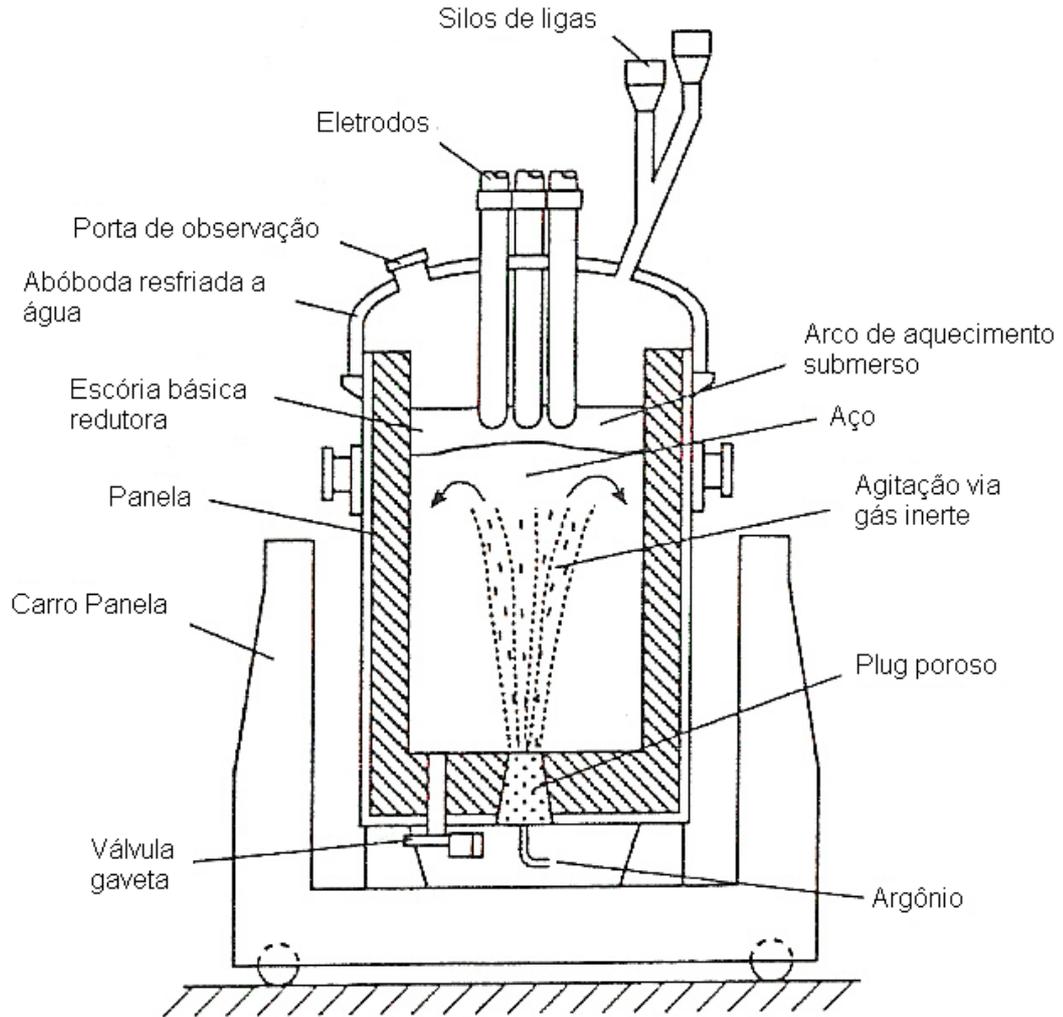


Figura 30 - Ilustração esquemática de um forno-panela.
Fonte: TURKDOGAN (1996).



Figura 31 - (a) Sistema de adição de ligas no FP da Gerdau AEP. (b) Injeção de carbono.
Fonte: Cortesia da Gerdau AEP (2005).

3.2.4 Desgaseificação a vácuo

Possui a função de retirar gases do aço líquido, principalmente nitrogênio e hidrogênio em aços de construção mecânica. Na Gerdau AEP é empregado um sistema de desgaseificação do fabricante MANNESMANN DEMAG, do tipo VD/VOD *Twin Station* (dois tanques e uma tampa), VD - desgaseificação a vácuo (*Vacuum Degassing*), VOD - descarburização via injeção de oxigênio sob vácuo (*Vacuum Oxygen Decarburizing*). Na figura 32, pode-se observar um diagrama esquemático de um desgaseificador do tipo tanque.

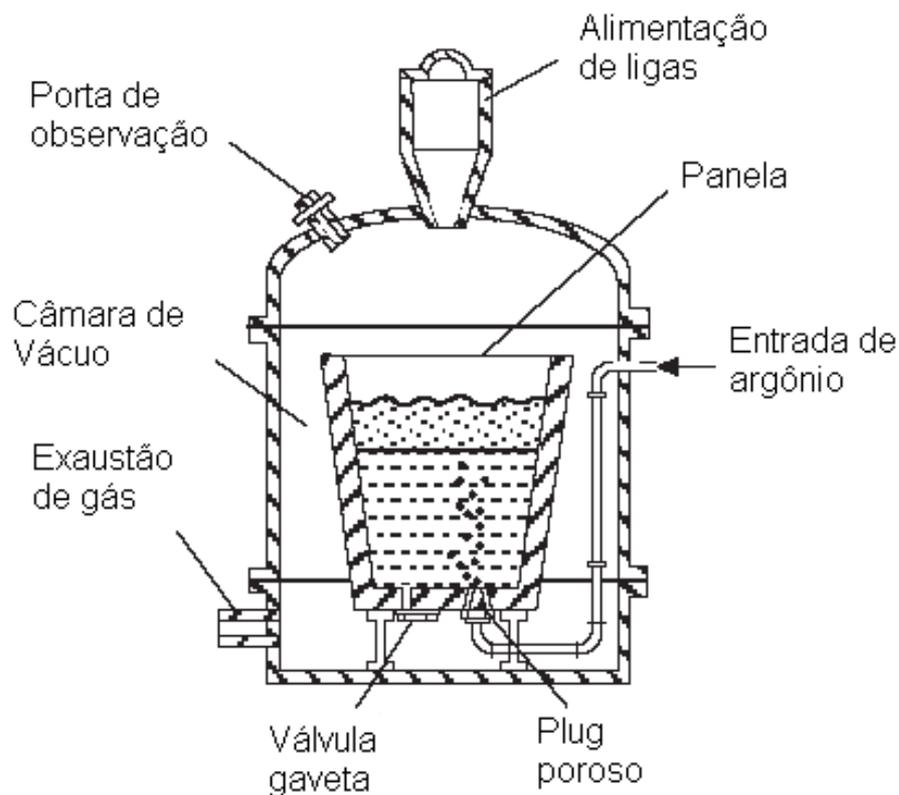


Figura 32 - Ilustração esquemática de um desgaseificador a vácuo do tipo tanque.

Fonte: FRUEHAN (1998).

O VD/VOD da Gerdau AEP conta também com uma injetora de fios. Dependendo do tipo e especificação do aço, podem ser adicionados, por exemplo, CaSi, Al, C, S, etc. A figura 33 mostra a operação de injeção de fios na panela.



Figura 33 - Operação de injeção de fios na panela.
Fonte: Cortesia da Gerdau AEP (2005).

3.2.5 Lingotamento contínuo

O Lingotamento contínuo, LC, é composto de panela, distribuidor e molde. Nesta etapa, existem diversas fontes de contaminação do aço, principalmente aquelas relacionadas a reoxidação, arraste de escória, *clogging* e interação metal-refratário, que afetam diretamente na quantidade de inclusões no aço. A máquina de LC é do fabricante Concast. A figura 34 mostra a panela, distribuidor e moldes do lingotamento contínuo da Gerdau Aços Especiais Piratini.

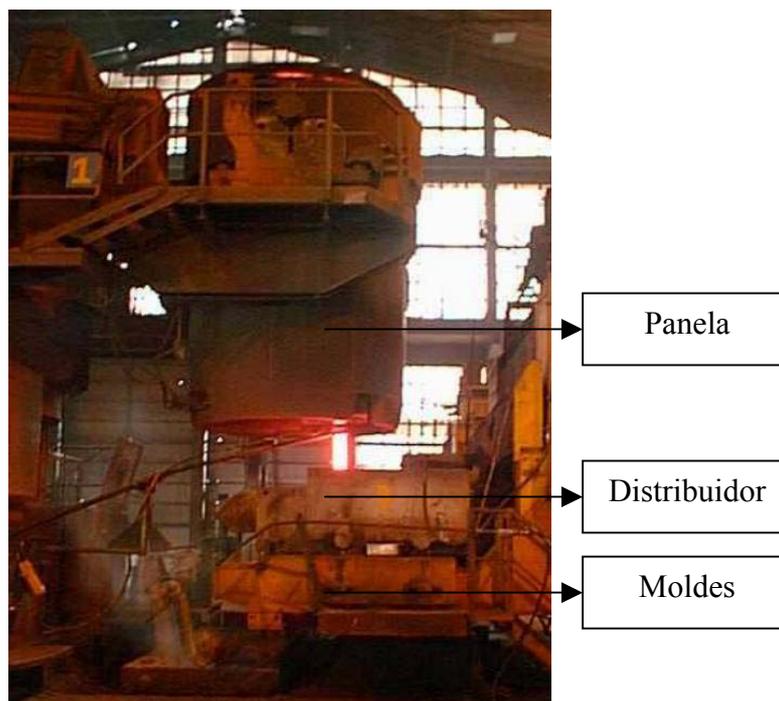


Figura 34 - Lingotamento Contínuo da Gerdau AEP.
Fonte: Cortesia da Gerdau AEP (2005).

3.2.5.1 *Panela e distribuidor*

O distribuidor é responsável por receber o aço líquido da panela e distribuí-lo para os veios da máquina de LC. No caso da Gerdau AEP, a panela conta com abertura por válvula gaveta (VG), sendo a transferência para o distribuidor feito com válvula (ou tubo) longa (VL), que protege o aço do contato com o ar, reduzindo a reoxidação. Especial atenção é dada à conexão VG-VL, onde é realizada uma “selagem” com gás argônio, a fim de se evitar ao máximo a reoxidação do aço pelo ar. O distribuidor da empresa conta com uma barreira, que serve para modificar as linhas de fluxo do aço líquido, facilitando a flotação de inclusões. É utilizado um fluxante sintético sobre o aço, a fim de formar uma escória que evite perdas excessivas de energia térmica do sistema, a reoxidação do banho e tenha capacidade de reter inclusões. O controle da vazão de aço para o molde se dá por meio de válvula tampão. A figura 35 mostra a vista superior do distribuidor da Gerdau AEP.



Figura 35 - Distribuidor da Gerdau AEP.
Fonte: Cortesia da Gerdau AEP (2005).

3.2.5.2 *Molde*

É onde ocorre o início da solidificação do aço, chamada solidificação primária. Cuidados com relação ao surgimento de inclusões são tomados principalmente no sentido de se evitar o contato aço-ar, desgaste excessivo de refratários e arraste de escória do molde.

No caso da Gerdau AEP, é utilizado um molde quadrado de cobre nas seções quadradas de 150 mm, 180 mm ou 240 mm. A transferência de aço do distribuidor para o molde se dá por meio de válvula submersa, o que evita a reoxidação e ajuda na centralização do jato. No molde utilizam-se diferentes fluxantes sintéticos, dependendo da qualidade de aço

produzida, com injeção automática. A empresa ainda conta com agitadores eletromagnéticos no molde e no resfriamento secundário, a fim de evitar a segregação dos elementos de liga (principalmente em aços de alta liga). Finalmente, a solidificação final do aço se dá por meio de jatos de água, no chamado resfriamento secundário.

3.2.6 Lingotamento convencional

Na Gerdau AEP quando se deseja produzir lingotes de tamanhos especiais, principalmente para a forjaria, utiliza-se o lingotamento convencional. A capacidade de cada lingoteira varia de 1320 kg a 7350 kg. A produção de lingotes é cerca de 15000 t/ano. A figura 36 mostra o Lingotamento Convencional da Gerdau AEP.



Figura 36 - Lingotamento convencional da Gerdau AEP.
Fonte: Cortesia da Gerdau AEP (2005).

3.3 MATERIAL UTILIZADO

O aço em estudo é o da qualidade SAE 8620: aço com baixo teor de liga para cementação. A tabela 4 apresenta a composição típica deste material.

Tabela 4 - Composição química do aço SAE 8620 em % em massa.

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo
Mínimo.	0,18	0,15	0,70	-	-	0,40	0,40	0,15
Máximo.	0,23	0,35	0,90	0,035	0,040	0,60	0,70	0,25

Fonte: ASM HANDBOOK, 1991.

O enriquecimento superficial de carbono nos aços proporcionado pela cementação visa produzir uma superfície de alta dureza e resistência ao desgaste, suportada por um núcleo tenaz. Para que o aço produzido atenda esses requisitos, diversos fatores devem ser levados em consideração durante a etapa de elaboração na aciaria, tais como:

- a) controle dos elementos residuais (Cu, Sn, etc) pela seleção da sucata;
- b) controle da passagem de escória durante o vazamento;
- c) controle do nível de oxidação do aço no forno-panela;
- d) adição de cálcio para modificar as inclusões de alumina, formadas na desoxidação por Al.

Face ao exposto, a fabricação desse aço mostra-se tarefa complexa, justificando um estudo detalhado do processo atual de produção, objetivando a otimização do processo para a obtenção de inclusões de tamanho, forma e quantidade controladas.

Segundo Chiaverini (1988), as aplicações típicas desses aços correspondem a uma série de componentes da indústria automobilística, incluindo engrenagens de transmissão, coroas, pinhões, engrenagens de diferenciais, parafusos, eixos de comando de válvulas, pinos de pistão, etc. Peças desses mesmos tipos são empregadas no estado cementado em tratores, caminhões, aviões, máquinas operatrizes, entre outros.

3.4 ESTUDO DO PROCESSO DE ELABORAÇÃO DO AÇO SAE 8620

A primeira ação foi a elaboração de um planejamento experimental, o qual será visto no item 3.4.1.

3.4.1 Planejamento experimental

As linhas centrais para o desenvolvimento do trabalho foram as seguintes:

- a) caracterização química e morfológica das inclusões antes e depois do tratamento com cálcio;
- b) através da utilização da simulação termodinâmica computacional, obter correlações entre a prática industrial e os resultados obtidos pelos modelos termodinâmicos;
- c) a partir dessas correlações, estabelecer as condições em que sejam formadas inclusões menos deletérias para a limpeza interna do produto final.

Para tanto, foi montado um esquema geral para a realização deste estudo, que pode ser analisado na figura 37. Pode-se observar que existem cinco divisões básicas que alimentam a análise de resultados, são elas:

- a) Coleta de dados das corridas amostradas - descrita no item 3.4.2, item 3.4.3 e no apêndice A;
- b) Análises químicas - descrita no item 3.4.3.2;
- c) Análise de inclusões via MEV - descrita no item 3.5;
- d) Simulação via *FactSage* - descrito no item 3.6 e no apêndice B;
- e) Bibliografia - descrita na Revisão Bibliográfica e ao longo do trabalho quando necessário.

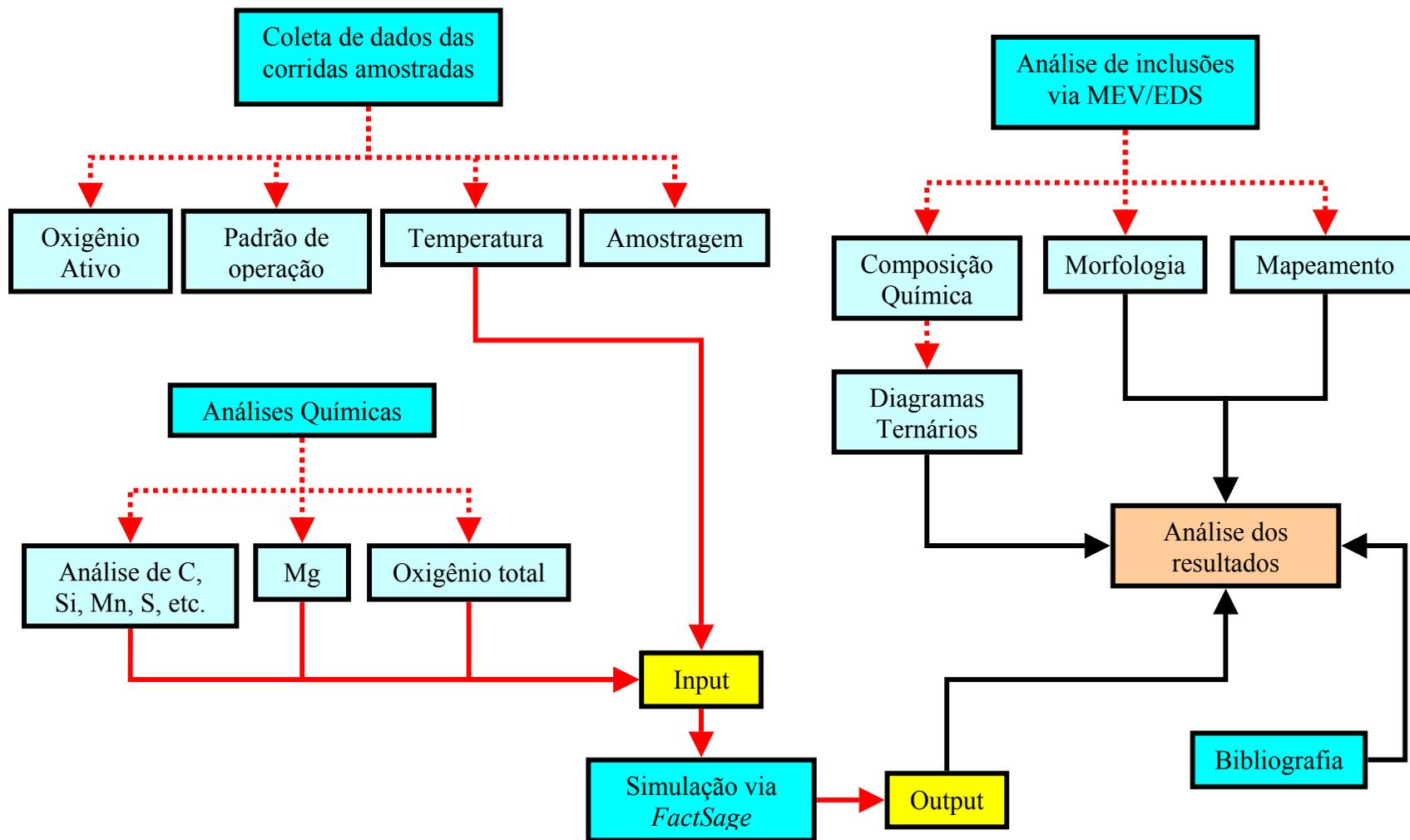


Figura 37 - Diagrama esquemático da metodologia realizada neste trabalho.

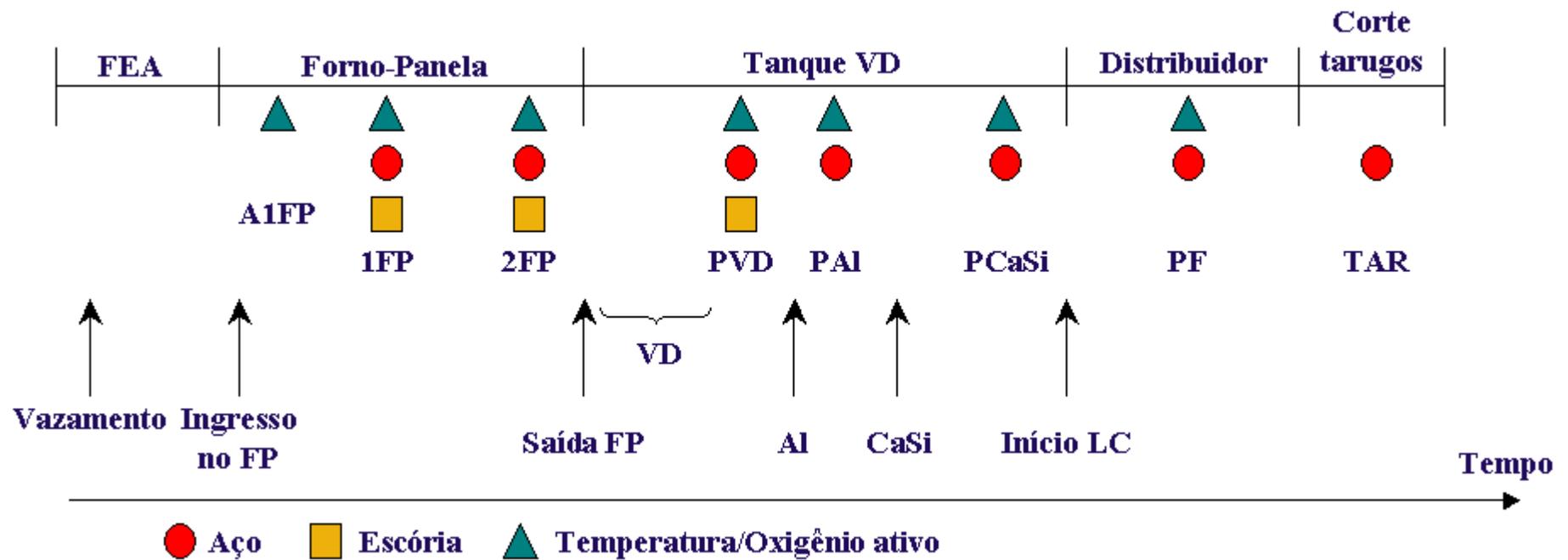
3.4.2 Coleta de dados

Em conjunto com os engenheiros da planta, realizou-se um planejamento experimental, a fim de se determinar:

- a) o tipo de amostragem mais adequado;
- b) quais as informações mais relevantes;
- c) como obter essas informações com confiabilidade.

Para alcançar esses objetivos foi desenvolvido um Programa de Experiência (PEX) (apêndice A) para a realização de uma amostragem sistemática durante o processo de elaboração do aço SAE 8620. O PEX tem o objetivo de padronizar e estabelecer procedimentos para a emissão de programas de experiência. O PEX é aplicado nos casos em que há desenvolvimento de produtos, alteração significativa no processo que envolva mudança no fluxo de fabricação ou no processo de fabricação, entre outros. O PEX é, então, uma ferramenta de acompanhamento e controle de um processo novo na usina no qual se deve dedicar atenção extra nos procedimentos operacionais uma vez que estes não são procedimentos de rotina. Com isso, tem-se ferramenta apropriada para tornar o processo produtivo mais ágil e flexível, porém monitorado, controlado e avaliado.

Foram acompanhadas 11 corridas no total, sendo retiradas 2 amostras por ponto de amostragem, devido ao uso de diferentes tipos de amostradores, os quais serão descritos no item 3.4.3.1. O esquema geral de amostragem pode ser visto na figura 38. As amostras 1FP e 2FP são padrões de processo. Por isso, essas provas não aparecem no PEX e somente uma amostra em cada corrida foi retirada, pois o foco do trabalho foi a partir da etapa de vácuo. As amostras de tarugo foram utilizadas para a determinação do oxigênio total nessa etapa.



A1FP - Medida de temperatura na chegada da panela ao forno-panela. Alguns minutos antes da prova 1FP.

1FP - Análise química padrão para determinar a primeira adição de ligas.

2FP - Análise química padrão para determinar a segunda adição de ligas e sobreaquecimento para as etapas de vácuo e lingotamento.

PVD - Após a etapa de degaseificação, antes da adição de alumínio.

PAI - Após a adição de alumínio.

PCaSi - Após a adição de CaSi, ao final do período de flotação (antecedendo ao ajuste de enxofre).

PF - No distribuidor, quando metade da panela foi lingotada.

TAR - Amostra de tarugo do veio central, na metade da corrida.

Figura 38 - Localização dos pontos de amostragem ao longo do processo.

3.4.3 Equipamentos utilizados na amostragem e análises químicas

As amostras de aço utilizadas para análise química foram posteriormente utilizadas para análise de inclusões. A análise de inclusões será descrita no item 3.5.2.

3.4.3.1 Equipamentos utilizados na amostragem

O amostrador utilizado para a coleta das amostras de aço é do fabricante Heraeus Electro-Nite, modelo Samp-O-Line. A figura 39 mostra os dois tipos de amostradores utilizados.

O amostrador (a) é usado para retirar amostras no distribuidor. Este amostrador contém um tubo de quartzo, e sua extremidade é posicionada a 45° da superfície do banho.

Já o amostrador (b) é utilizado para retirar amostras na panela, sendo que o preenchimento da amostra é resultado da pressão ferrostática. Uma boa amostra é obtida com uma combinação de três variáveis principais: penetração, profundidade de imersão e tempo de imersão. Todas estas variáveis são controladas pelo operador. O amostrador deve ser imerso rapidamente abaixo da camada de escória, para evitar qualquer contaminação de escória. Uma profundidade de imersão de 300 a 400 mm em geral é suficiente. O tempo de imersão gira em torno de 3 a 7 segundos. Os amostradores de imersão podem ter alguns comprimentos do tubo de papelão que são padrões: 900, 1200 ou 1600 mm. (ALVES JÚNIOR, 2004).

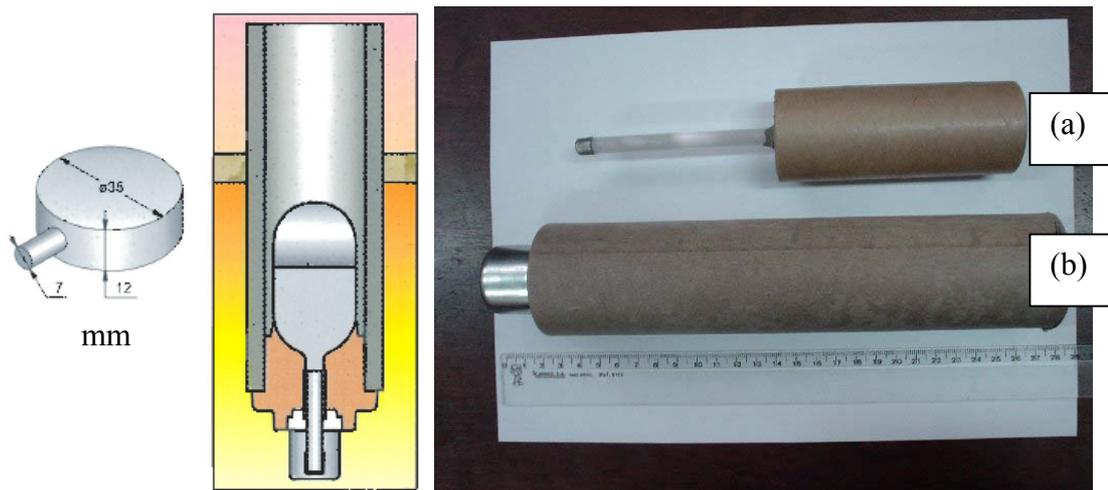


Figura 39 - Amostradores utilizados para coleta de amostras de aço. (a) amostrador utilizado no distribuidor. (b) amostrador utilizado na panela.

Os amostradores podem ou não conter um material desoxidante para a amostra. Os desoxidantes mais comuns são alumínio, zircônio e titânio. Os desoxidantes devem satisfazer algumas condições básicas: fácil dissolução no metal líquido, ter uma alta cinética de reação, baixo custo e não influir em nenhuma característica da amostra que será analisada. O zircônio é um desoxidante universal, pois pode ser utilizado para qualquer tipo de aço, desde os efervescentes até os acalmados ao alumínio. O zircônio produz uma amostra com ótima qualidade metalúrgica e alta dureza. (ALVES JÚNIOR, 2004).

O problema na utilização de amostradores com desoxidantes reside no fato de que eles alteram a composição das inclusões retidas na amostra. Foram utilizados então dois tipos de amostradores no FP, com e sem Zr. O amostrador do distribuidor (a) não contém desoxidante. A figura 40 mostra as partes que compõem o amostrador utilizado no FP (do tipo (b)).



Figura 40 - Partes que compõem o amostrador utilizado no FP (tipo (b)).

3.4.3.2 Equipamentos utilizados nas análises químicas e medições de temperatura e oxigênio ativo

As seguintes análises químicas foram realizadas no laboratório químico da Gerdau AEP, de acordo com procedimentos internos da empresa:

a) As análises dos elementos químicos no aço foram realizadas em um Espectrômetro de Emissão Ótica ARL modelo 3560.

b) As análises de carbono e enxofre foram realizadas no Determinador Simultâneo de Carbono e Enxofre, marca LECO modelo CS-444 LS.

c) As análises de nitrogênio e oxigênio total foram realizadas no Determinador Simultâneo de Nitrogênio e Oxigênio, marca LECO modelo TC-436.

As análises químicas de magnésio em aço foram realizadas utilizando a técnica de Espectrofotometria de Absorção Atômica. Como a análise exige a dissolução completa das amostras e este é um procedimento demorado, optou-se por analisar um número mínimo de amostras.

Outras análises foram realizadas dentro da aciaria, durante o acompanhamento das corridas:

a) O controle de temperatura foi realizado utilizando medidores de temperatura do fabricante Heraeus Electro-Nite, como mostrado na figura 41 (a).

b) A análise de oxigênio ativo foi feita utilizando medidores do fabricante Heraeus Electro-Nite, modelo CELOX, como mostrado na figura 41 (b).



(a)



(b)

Figura 41 - (a) Medidores de temperatura utilizados. (b) Medidores de oxigênio ativo utilizados.

Fonte: HERAEUS ELECTRO-NITE (2005).

3.5 EVOLUÇÃO DAS INCLUSÕES AO LONGO DO PROCESSO

Para entender como ocorre a formação e modificação das inclusões durante o processamento do aço - particularmente as micro-inclusões - é necessária a obtenção do chamado “perfil das micro-inclusões”. Esse perfil pode ser caracterizado como a evolução da composição química e morfológica das inclusões ao longo das etapas de elaboração do aço na aciaria.

A análise das micro-inclusões também pode fornecer dados sobre o efeito de cada adição de liga sobre a composição química e distribuição das inclusões.

3.5.1 Preparação dos corpos de prova para análise de inclusões

Os corpos de prova foram preparados por método metalográfico tradicional: corte, lixamento em lixas de granas 100, 220, 320, 400, 600 e 1000 (em água) e posteriormente polidos com pasta de diamante de 4 μm e 1 μm (em álcool). Os corpos de prova não passaram por ataque químico. A figura 42 mostra da esquerda para a direita, o corpo de prova original, após o corte e após o polimento.



Figura 42 - Sequência de preparação dos corpos de prova para análise.

3.5.2 Análise de inclusões via microscopia eletrônica de varredura

Os corpos de prova preparados foram analisados em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) Philips XL-20 (figura 43), situado no Laboratório de Metalurgia Física (LAMEF) da Escola de Engenharia da UFRGS, no qual através da utilização do EDS acoplado modelo EDAX CDU-LEAP-DETECTOR, realizou-se a análise química elementar das inclusões.



Figura 43 - Microscópio Eletrônico de Varredura com EDS acoplado.

Cada corpo de prova, com superfície de aproximadamente 300 mm², foi analisado de modo a se encontrar o número máximo de inclusões possível. Foram selecionadas as inclusões maiores de 4 µm. O pico de ferro, quando pequeno, foi desconsiderado da análise. Este pode aparecer devido a uma eventual interação do feixe com a matriz de aço, por isso a análise de inclusões muito pequenas (<4 µm) deve ser realizada com cuidado.

A figura 44 (a) mostra o aspecto de uma inclusão analisada via MEV (elétrons secundários). A figura 44 (b) mostra o espectro de análise química desta inclusão.

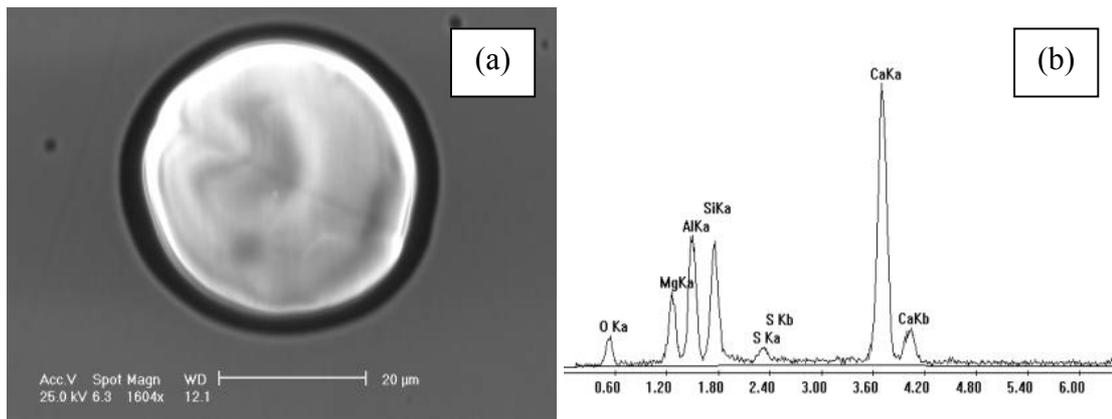


Figura 44 - Análise de inclusões via MEV/EDS: (a) inclusão analisada via MEV (elétrons secundários), (b) espectro de análise química desta inclusão.

Foram adotados os seguintes parâmetros operacionais na análise via MEV / EDS:

- a) Ângulo em relação ao detector (Tilt): 0°;
- b) Distância ao detector (WD): 12 mm;
- c) Voltagem: entre 15 e 25 kV;
- d) Tempo de análise: ~100s;
- e) Tempo morto *: 40%;
- f) Taxa de contagem *: ~2000.

* Estes dois parâmetros foram obtidos em função do ajuste do tamanho do feixe (spot).

O programa do EDS apresenta os resultados em porcentagem elementar em massa e atômica, sendo que o primeiro foi utilizado para os cálculos de conversão para óxido (não realizados para o enxofre) através de uma tabela em MS Excel. Esta tabela utiliza fórmulas básicas de proporção direta entre a massa molecular do óxido em questão, a massa atômica do elemento e a massa encontrada na análise. O oxigênio, portanto, é calculado por estequiometria. Por exemplo:

$$\% \text{Ca} = 5\% \rightarrow \% \text{CaO} = 5 \times (40 + 16) / 40 = 7\%$$

Após esta conversão, a soma dos percentuais de óxidos ultrapassa os 100%, sendo necessário, portanto, normalizar através de novos cálculos de proporção.

De posse destes resultados, foi realizada a seleção do diagrama ternário mais apropriado segundo a composição dos óxidos e feita mais uma conversão, esta para permitir a plotagem das inclusões no ternário selecionado. Foram analisadas cinco corridas em cada prova. Para as diferentes provas, nem sempre as corridas coincidem, devido ao fato de que não foi possível realizar a amostragem de todas as provas em algumas corridas. Foi utilizado o *software* não-comercial Pro-DT - que utiliza o mesmo princípio da tabela de conversão do MS Excel - para a plotagem das inclusões nos diagramas ternários selecionados.

Adicionalmente, as inclusões foram classificadas por tamanho: 4-10 μm , 10-20 μm , 20-50 μm e $>50 \mu\text{m}$. Neste caso, foram medidas as mesmas inclusões escolhidas para análise química via EDS.

Também foram realizados mapas de raios-X de cada elemento na superfície das amostras (inclusões). O objetivo foi verificar se as inclusões são homogêneas, isto é, se existe a presença de diferentes fases nas inclusões. Para isso, foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL - JSM 5800, com EDS acoplado, localizado no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS. Foram analisadas 1 inclusão representativa de cada prova, da corrida G.

3.6 SIMULAÇÃO DO EQUILÍBRIO AÇO/INCLUSÕES

Este tópico foi dividido em três partes:

- a) Descrição dos bancos de dados, item 3.6.1;
- b) Descrição dos módulos que compõe o software, apêndice B;
- c) Simulação do equilíbrio aço/inclusões, apêndice B.

3.6.1 Bancos de dados

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

a) Bancos de dados de substâncias puras:

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

b) Bancos de dados de soluções reais:

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

- O *FactSage* mantém 14 diferentes modelos de soluções.

Os bancos de dados utilizados foram :

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

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

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA E TEMPERATURA DO PROCESSO PÓS-VÁCUO

Foi realizada uma separação em dois grupos de elementos. O primeiro grupo representa principalmente a composição nominal do aço. Já o segundo grupo é formado por elementos que contribuem na formação/modificação das inclusões nas etapas estudadas neste trabalho. Os resultados apresentados abrangem as provas PVD, PAI, PCaSi e PF, etapa foco deste trabalho.

4.1.1 Elementos C, Si, Mn, P, Cr, Ni e Mo

As figuras 45 a 51 mostram a evolução da média dos teores dos elementos químicos C, Si, Mn, P, Cr, Ni e Mo no aço ao longo das provas das 11 corridas acompanhadas. O mínimo e o máximo da faixa para cada elemento estão representados na escala do eixo y de cada gráfico. As barras verticais representam o desvio-padrão de cada média.

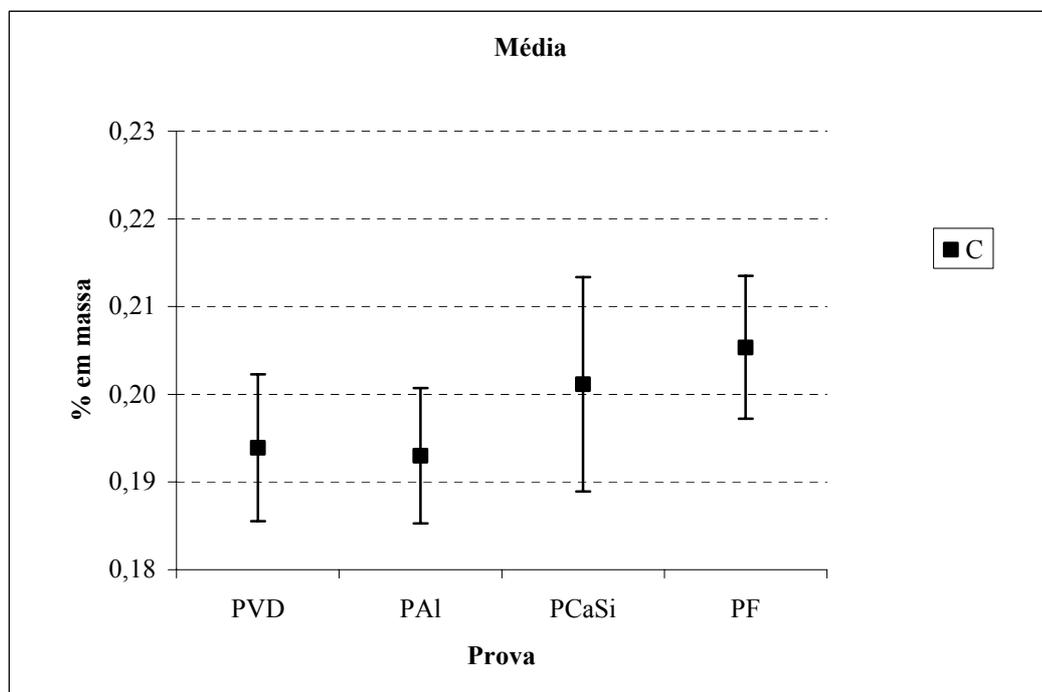


Figura 45 - Resultados de análise para C ao longo das provas.

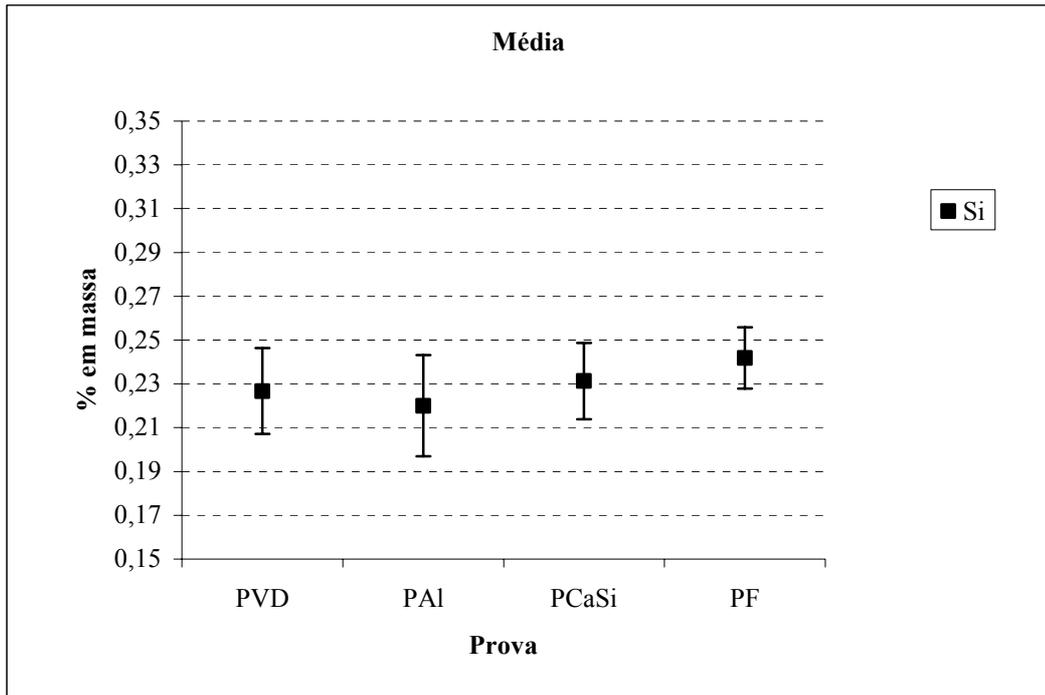


Figura 46 - Resultados de análise para Si ao longo das provas.

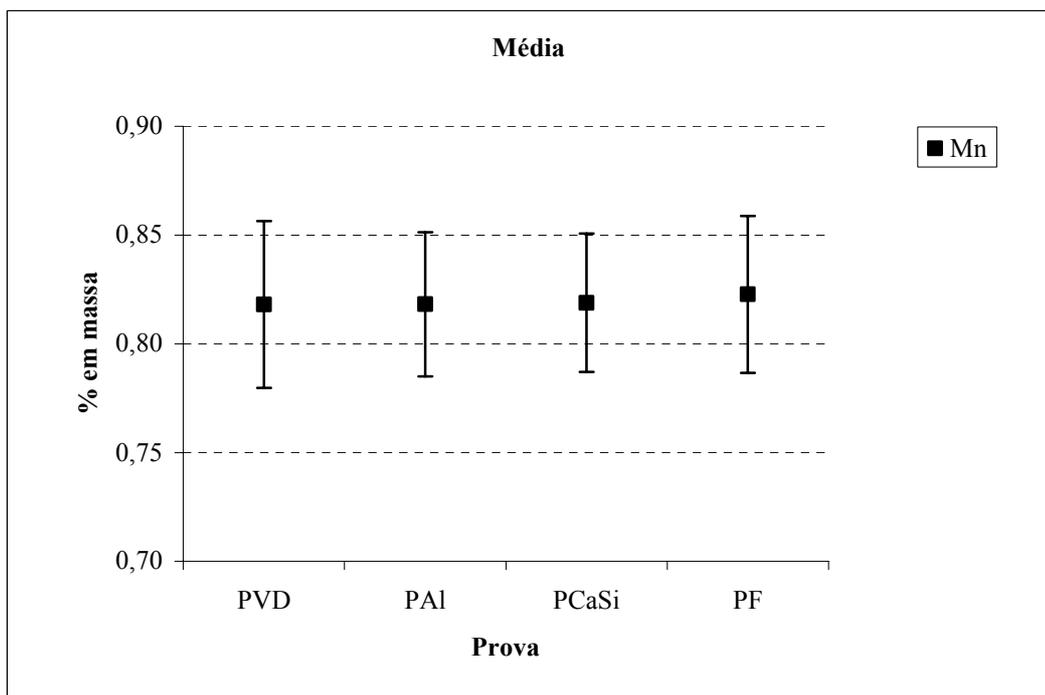


Figura 47 - Resultados de análise para Mn ao longo das provas.

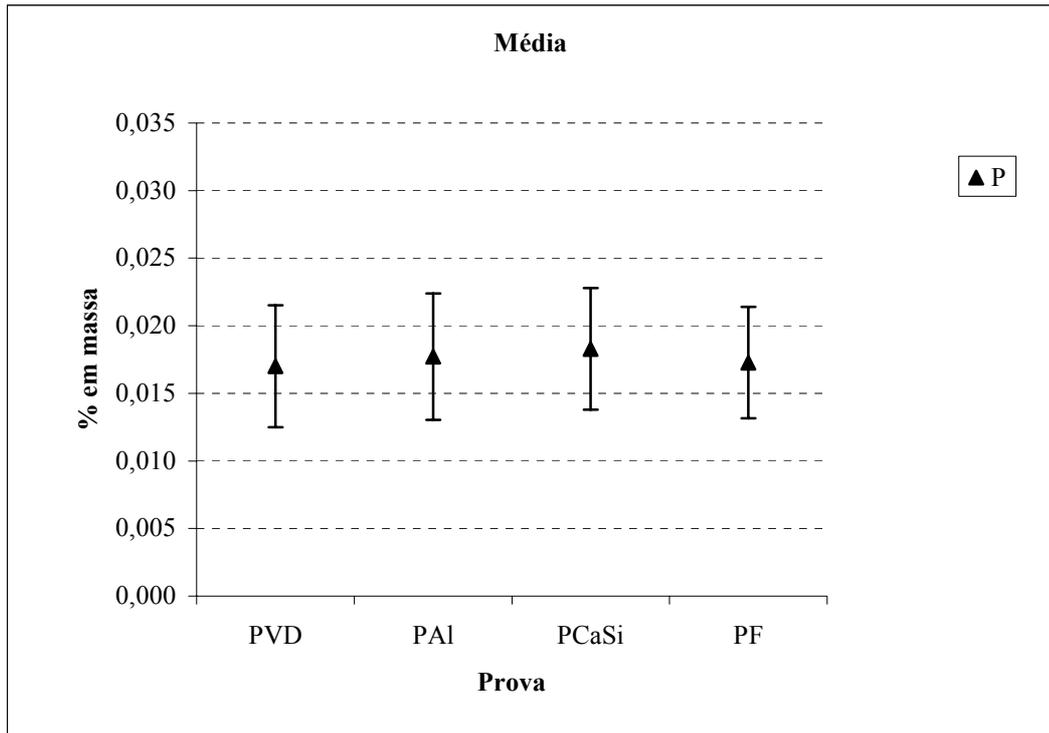


Figura 48 - Resultados de análise para P ao longo das provas.

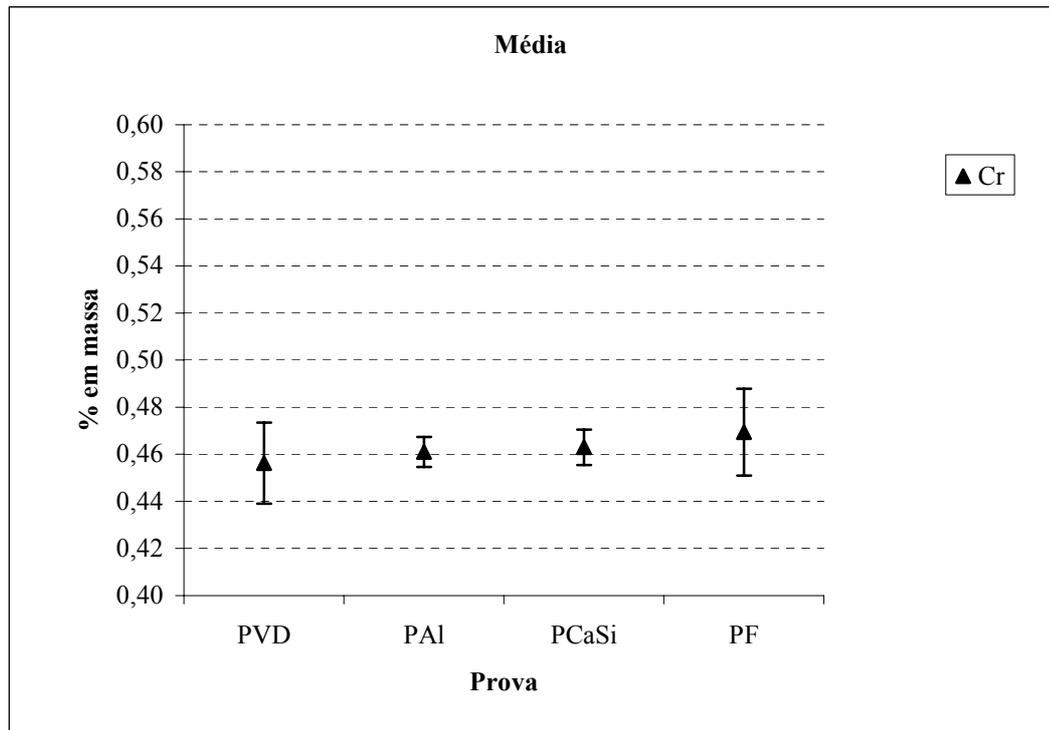


Figura 49 - Resultados de análise para Cr ao longo das provas.

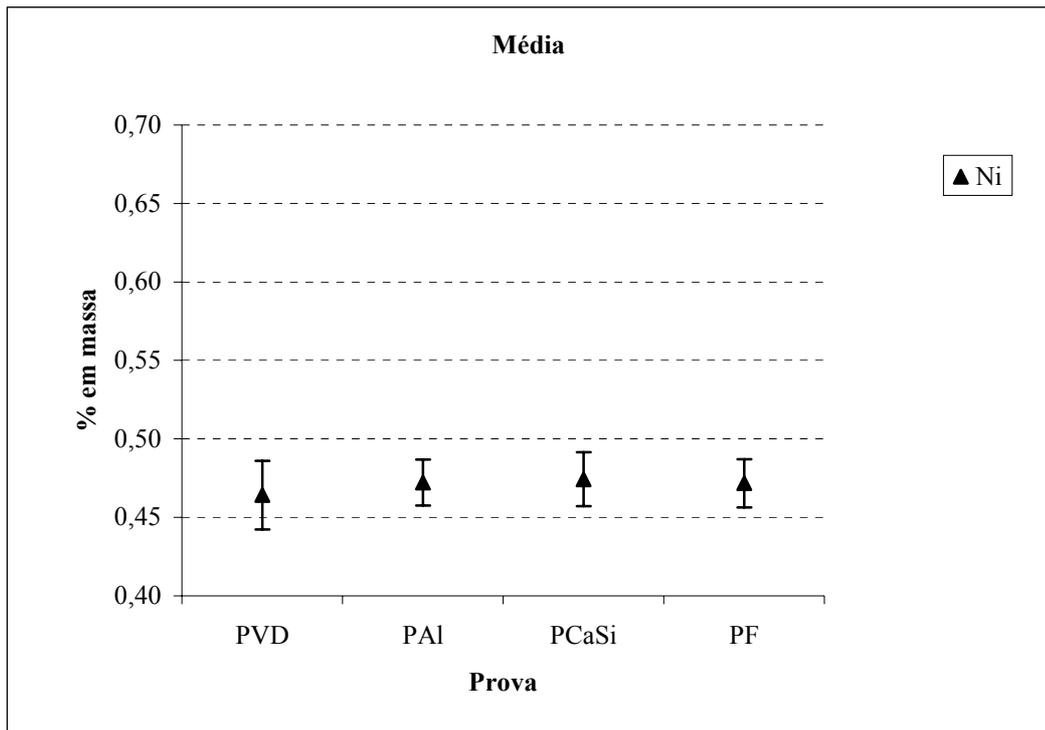


Figura 50 - Resultados de análise para Ni ao longo das provas.

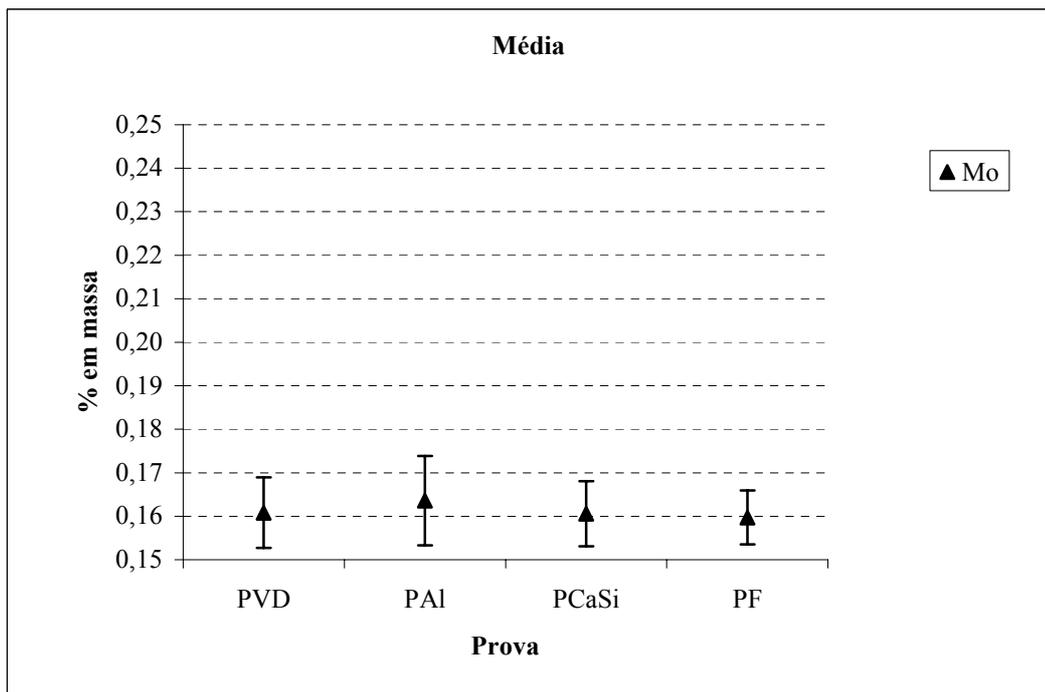


Figura 51 - Resultados de análise para Mo ao longo das provas.

Para os grupos de elementos apresentados nas figuras 43 a 51, pode-se verificar que a média não muda de forma significativa ao longo do processo, com base no valor dos desvios-padrão para cada elemento. Isso é de se esperar, pois após a retirada da prova PVD somente é

realizado o ajuste fino de alguns elementos, tipicamente carbono, níquel e manganês, dependendo da indicação do sistema de adição de ligas.

4.1.2 Elementos S, O total e ativo, Ca, Al e Mg

Os elementos S, O total e ativo, Ca, Al e Mg são fortes formadores de inclusões, por isso formam um grupo à parte.

4.1.2.1 Análise de S

A figura 52 mostra a evolução da média e desvio-padrão (barras verticais) dos teores de enxofre no aço ao longo do processo para as corridas acompanhadas.

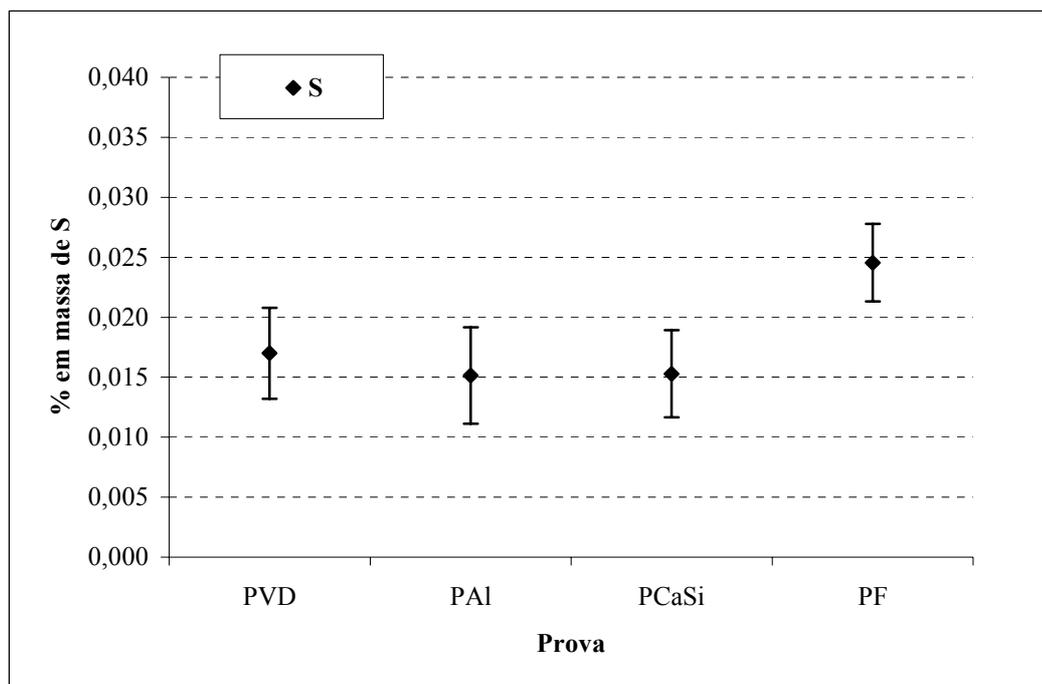


Figura 52 - Resultados de análise para S ao longo das provas.

Até a prova PCaSi, a variação do teor de enxofre no aço é pouco significativa. Após a PCaSi, ocorre a injeção do fio de S na panela para o ajuste final da faixa de composição química (máximo 0,040% de S). Também foi realizada uma análise estatística para os resultados da análise de enxofre no aço. Foi utilizado o modelo estatístico de análise de variância (*Analysis of Variance - ANOVA*), mais especificamente a comparação de vários grupos a níveis fixos (*One-way ANOVA*), segundo os procedimentos descritos em Ribeiro e Caten (2003). Os resultados indicam que estatisticamente não existe diferença significativa

entre as provas PVD, PAI e PCaSi. Existe diferença significativa entre a prova PF e as demais provas, como era esperado, devido ao já citado ajuste de S.

4.1.2.2 Análise de oxigênio total e ativo

Segundo Zhang; Thomas (2003), o oxigênio total é a soma do oxigênio ativo e o combinado sob a forma de inclusões não-metálicas. O oxigênio ativo pode ser medido utilizando sensores (neste caso, CELOX). O oxigênio ativo não varia de forma significativa após a adição do fio de Al, e atinge valores muito baixos, como será visto na figura 57. Desta forma, o oxigênio total pode ser utilizado como medida indireta da quantidade total de inclusões. Devido à pequena população de inclusões grandes (maiores do que 20 μm), a medida de oxigênio total representa ainda a população de micro-inclusões no aço líquido. Essa medida é utilizada por algumas empresas para indicar o índice de limpeza dos seus produtos.

Os resultados da média e desvio-padrão (barras verticais) ao longo das provas para as corridas acompanhadas estão na figura 53.

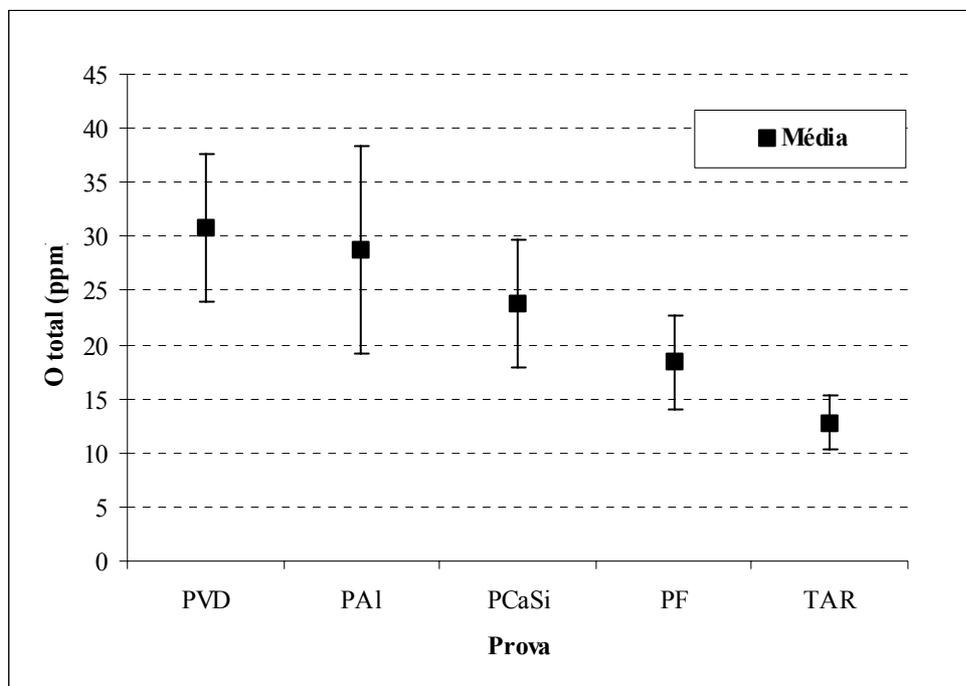


Figura 53 - Análises de oxigênio total ao longo das provas.

Pode-se observar uma queda gradual nos valores de oxigênio total ao longo do processo, como previsto. Também foi realizada uma análise estatística (*One-way ANOVA*),

para os resultados de oxigênio total. Os resultados estatísticos podem ser observados na figura 54.

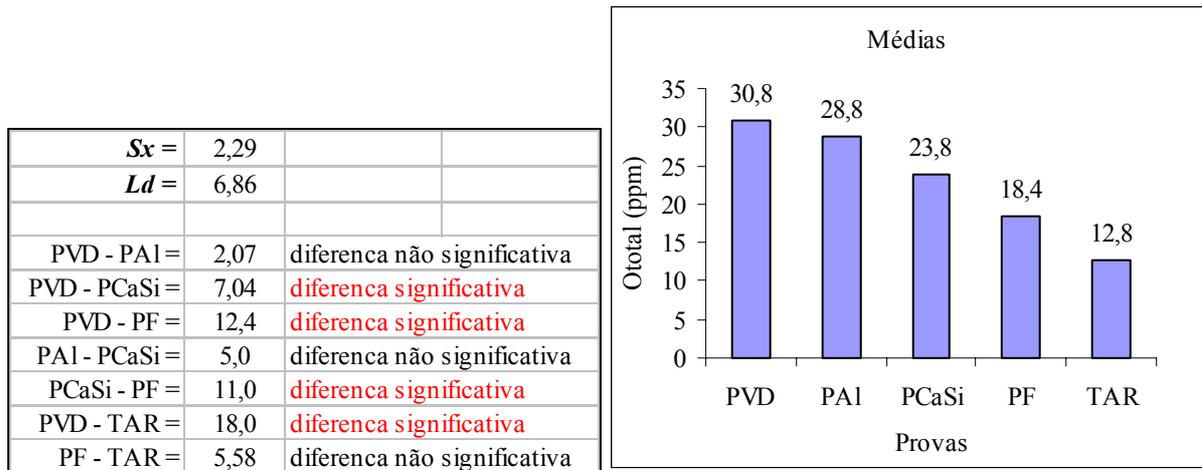


Figura 54 - Análise estatística das médias de oxigênio total ao longo das provas.

Os resultados mostram diferenças significativas em quatro das sete diferenças entre médias analisadas, quando se compara cada diferença entre as médias com o limite de detecção (Ld). Adicionalmente, a análise dos componentes que formam a variância mostra que:

- 49,87% da variabilidade total observada nos valores de oxigênio total se deve a diferenças entre as provas e;
- 50,13% da variabilidade total observada nos valores de oxigênio total se deve a diferenças dentro das provas.

Esses resultados indicam a necessidade de diminuir o ruído na análise de oxigênio total.

Podem-se comparar os resultados da figura 53 com os encontrados por Lachmund; Xie (2003). Os autores realizaram medições de oxigênio total após a etapa de vácuo e adição de Al na usina integrada alemã Dillinger Hüttenwerke. A capacidade das painéis utilizadas na Dillinger Hüttenwerke é de 185 t. As curvas obtidas por Lachmund; Xie (2003) podem ser analisadas na figura 55.

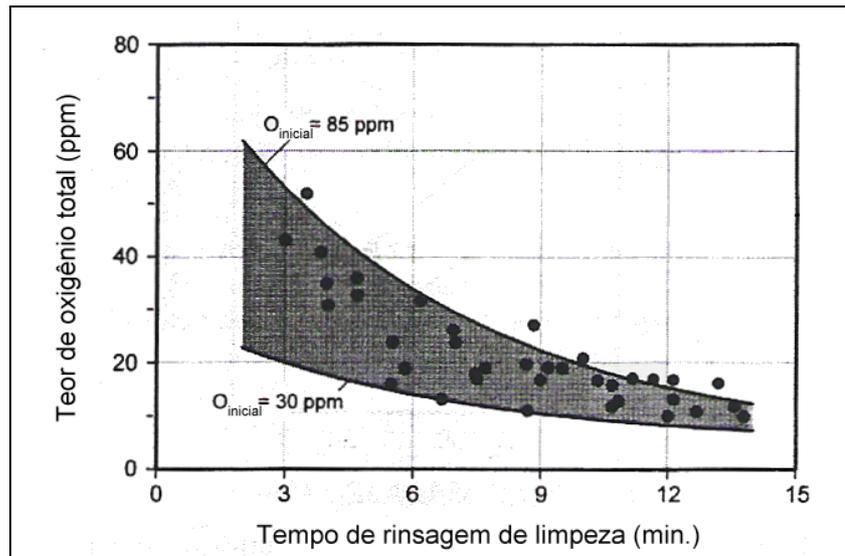


Figura 55 - Remoção de oxigênio total durante rinsagem de limpeza a vazão de 37 NI/min.
Fonte: LACHMUND; XIE (2003).

Para efeito de comparação foram traçadas as curvas dos valores de oxigênio total da Gerdau AEP e Dillinger (figura 56), utilizando os pontos em comum das figuras 53 e 55. O tempo zero na figura 56 corresponde à prova PAI na Gerdau AEP e o início da área hachurada da figura 55 para a Dillinger. O tempo de 10 minutos na figura 56 corresponde aproximadamente à prova PCaSi na Gerdau AEP e ao tempo de 10 minutos na figura 55 para a Dillinger.

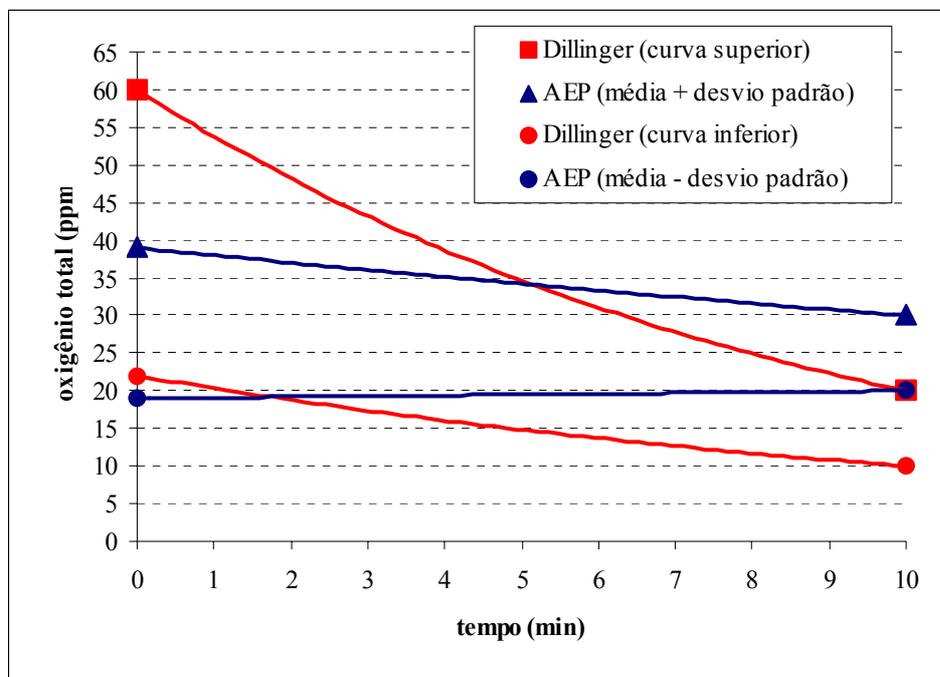


Figura 56 - Comparação entre valores obtidos na Dillinger e Gerdau AEP.

Observou-se a diminuição dos teores de oxigênio total ao longo do tempo, com formatos de curvas semelhantes.

Durante a amostragem, também foram realizadas análises de oxigênio ativo via sensor CELOX ao longo das provas coletadas. Os resultados da média e desvio-padrão (barras verticais) ao longo das provas para as corridas acompanhadas podem ser analisados na figura 57.

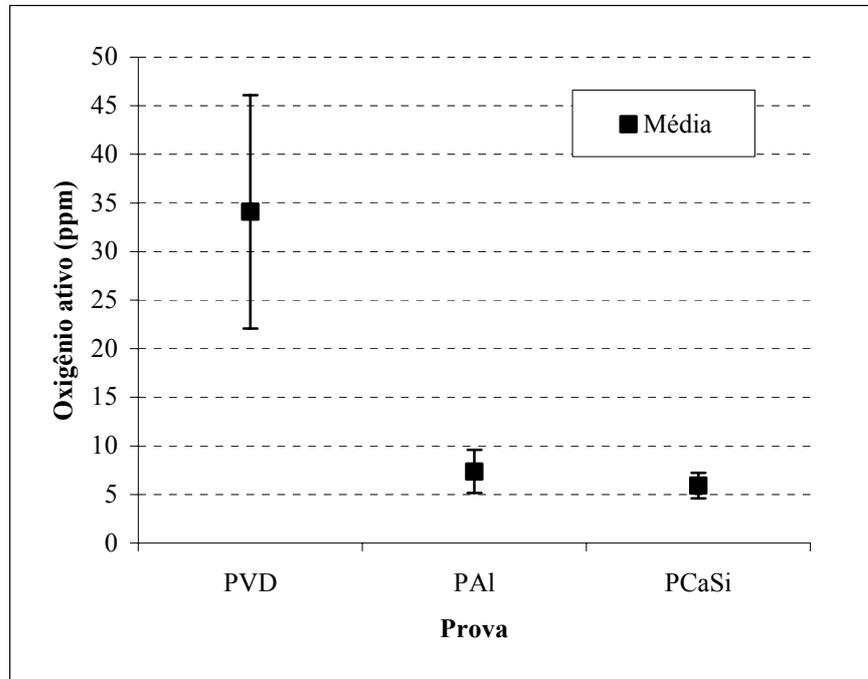


Figura 57 - Leitura de oxigênio ativo via sensor CELOX ao longo das provas.

Pode-se observar na figura 57 que o teor de oxigênio ativo cai para níveis muito baixos após a adição do fio de Al (PAI), devido a forte ação desoxidante do mesmo, mantendo-se em um nível constante.

4.1.2.3 Análise de Ca, Al e Mg

Os resultados da média e desvio-padrão (barras verticais) ao longo das provas das corridas acompanhadas para cálcio e alumínio podem ser analisados na figura 58.

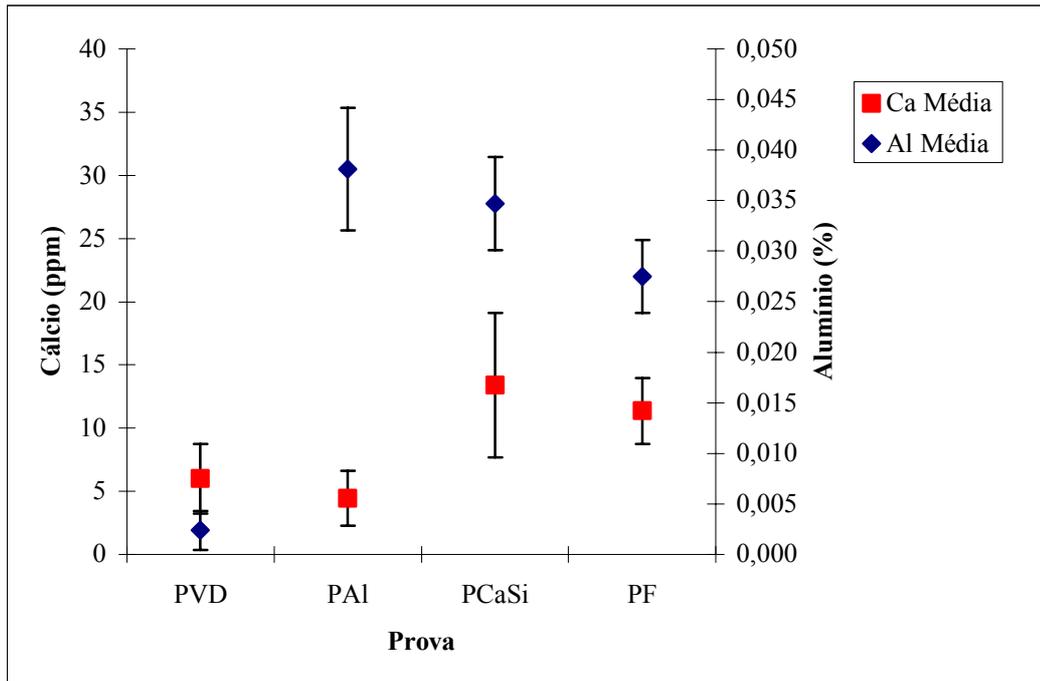


Figura 58 - Resultados de análise para Ca e Al ao longo das provas.

Pode-se observar na figura 58 que há queda dos teores de cálcio e alumínio ao longo do tratamento, mais marcadamente entre a PCaSi e PF. Isso é devido provavelmente a dois fatores: flotação de inclusões durante o tratamento (predominante) e a reoxidação do aço pela exposição ao ar, formando inclusões de Al_2O_3 , sendo que durante a transferência panela-distribuidor, a reoxidação tende a ser maior.

Valdez et al (2000) estudaram a influência do tempo transcorrido ao longo do tratamento com cálcio na evolução dos teores de cálcio e alumínio, conforme pode ser observado na figura 59. Para efeito de comparação, foram plotados em um único gráfico (figura 60) os pontos que as figuras 58 e 59 possuem em comum.

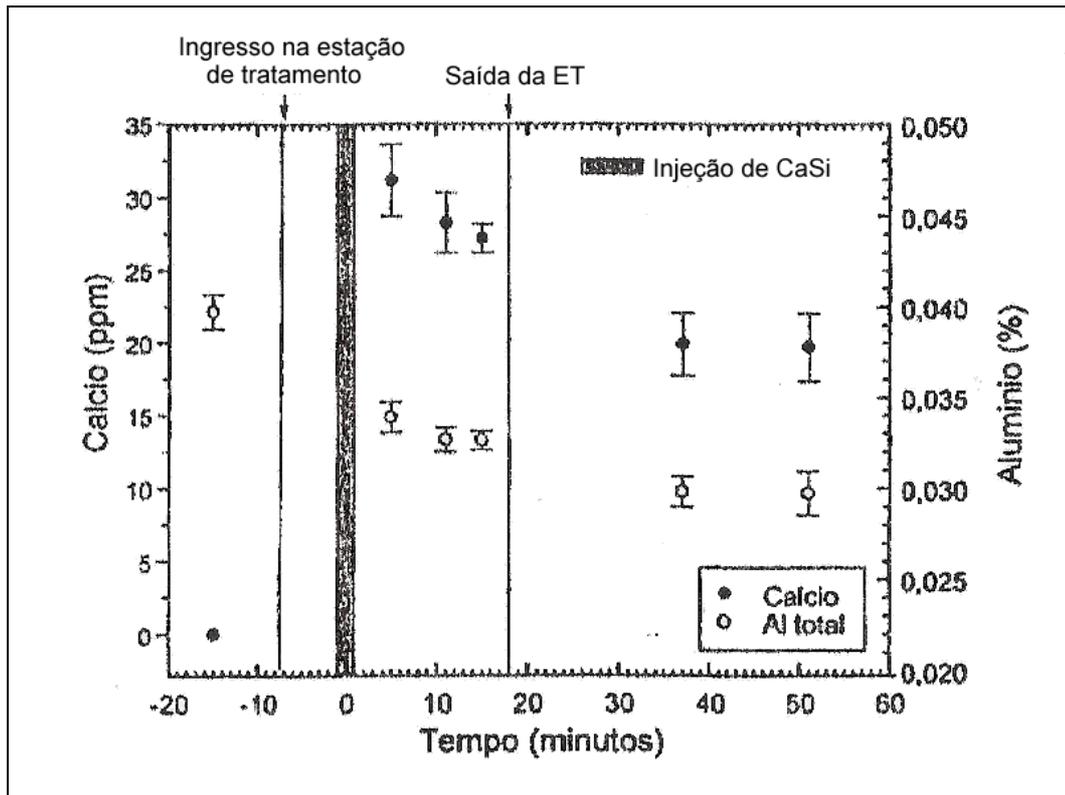


Figura 59 - Evolução dos teores de Ca e Al ao longo do tempo de tratamento.
Fonte: VALDEZ ET AL (2000).

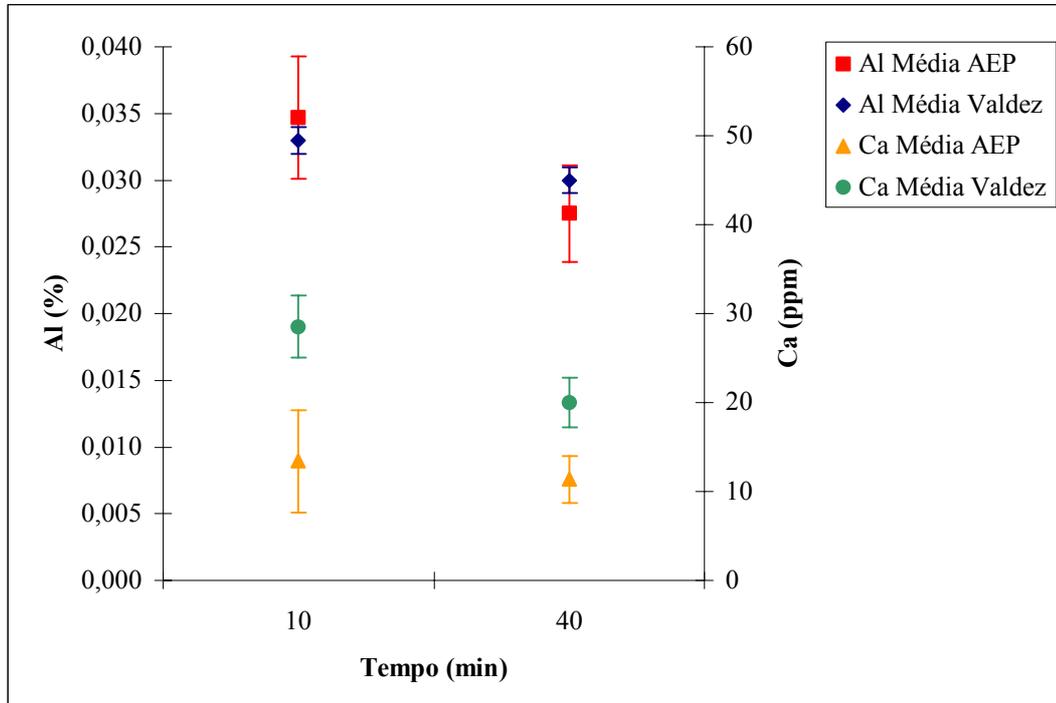


Figura 60 - Comparação dos teores de Ca e Al entre Gerdau AEP e o trabalho de Valdez et al (2000).

Valdez et al (2000) observaram tendência de queda semelhante ao caso da Gerdau AEP e sugerem ainda que a queda de ambos os elementos deve-se à eliminação de inclusões compostas de 90-95% Al_2O_3 , provavelmente produtos de reoxidação do aço durante a transferência panela-distribuidor. O teor de cálcio para o caso de Valdez et al (2000) é maior, provavelmente, devido ao menor teor de enxofre no aço, pois a aplicação do mesmo é na produção de placas.

A análise de magnésio não é rotineira, desta forma poucos resultados foram obtidos. Os resultados obtidos para a corrida H estão na figura 61. Os resultados obtidos na prova PF para as corridas A, B, F e H estão na figura 62, onde a barra vertical indica o desvio-padrão da média das corridas A, B, F e H.

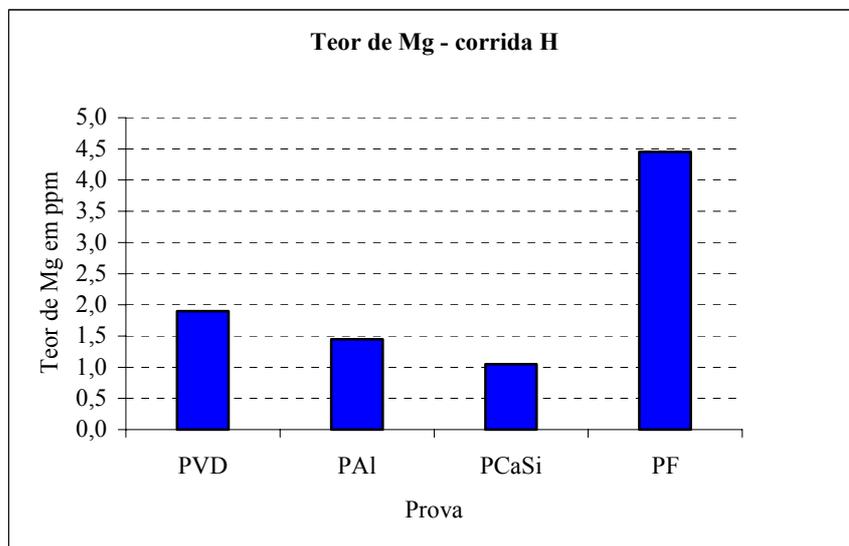


Figura 61 - Resultados da análise de Mg para a corrida H ao longo das provas.

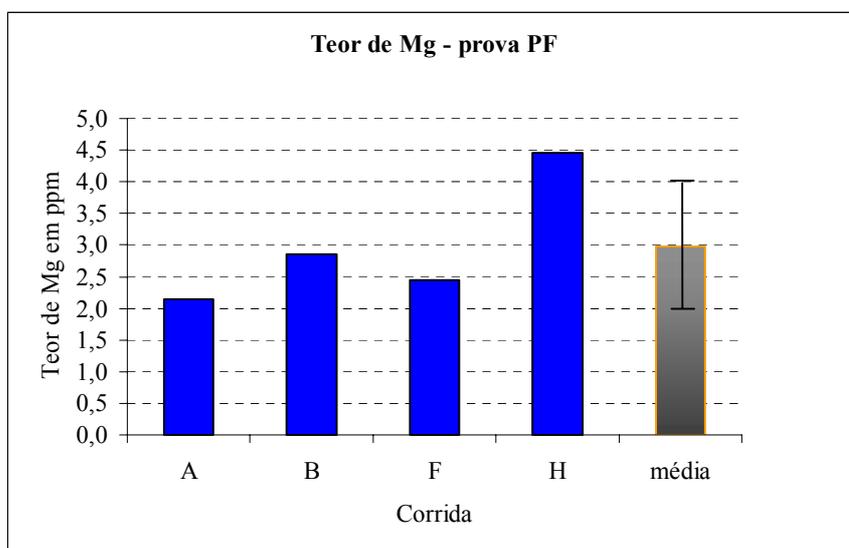


Figura 62 - Resultados da análise de Mg para as corrida A, B, F e H na prova PF.

Souvenot et al (1994) reportam o teor de magnésio em aços semi-acalmados (caso da prova PVD) em torno de 0,4 ppm. Beskow et al (2002) consideraram o teor de Mg em um aço acalmado ao alumínio ≈ 2 ppm.

4.1.3 Temperaturas no processo do SAE 8620

Conhecer o valor da temperatura em cada etapa é importante, pois a temperatura pode influenciar na composição das inclusões e, neste trabalho, as médias são dados de entrada na simulação termodinâmica do processo. A figura 63 mostra o perfil médio de temperaturas ao longo das provas, para as corridas do SAE 8620 acompanhadas.

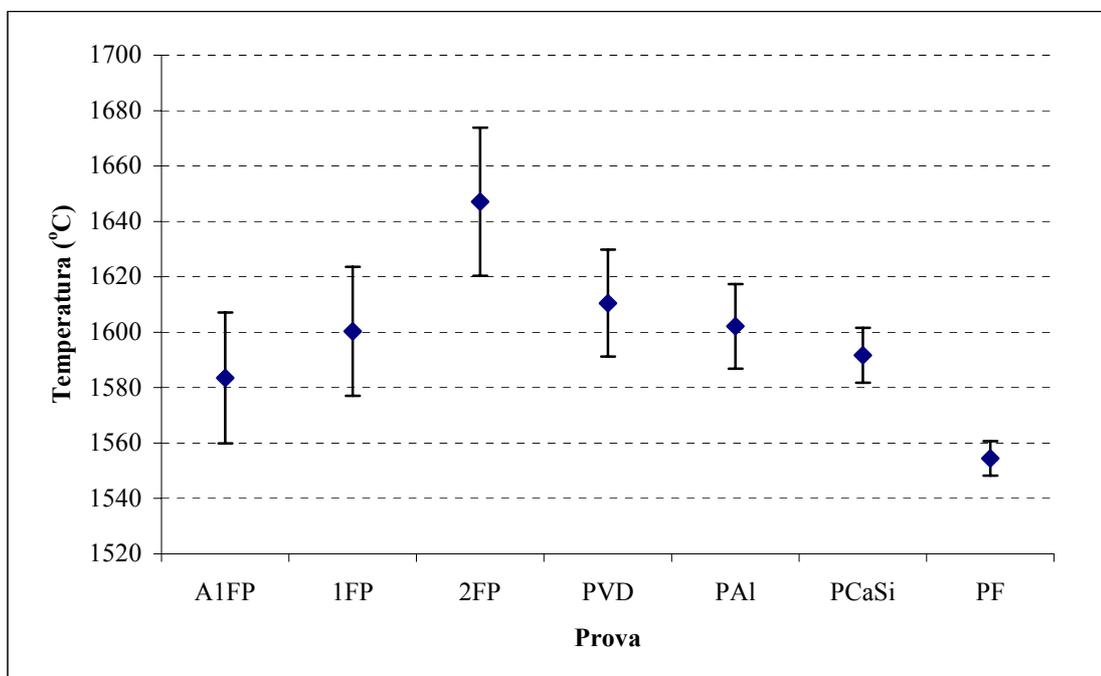


Figura 63 - Perfil de temperaturas ao longo do processo de elaboração do aço SAE 8620.

Pode-se observar o aquecimento do aço entre as provas A1FP e 2FP para as etapas posteriores do processo. Entre as provas PVD e PCaSi existe uma variação de aproximadamente 20 °C. Entre as provas PCaSi e PF a variação é de aproximadamente 40 °C. A diferença de temperatura entre as provas PVD - PCaSi e PCaSi - PF é devido ao maior tempo entre as provas PCaSi - PF, praticamente duas vezes maior.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DE INCLUSÕES

A caracterização de inclusões consistiu na determinação dos diagramas ternários, na análise dos mapas de raios-X, na análise da fração líquida e sólida das inclusões e na distribuição de tamanho das inclusões ao longo das provas.

4.2.1 Diagramas ternários

A figura 64 mostra as inclusões da prova PVD no diagrama ternário CaO-SiO₂-Al₂O₃ com 5% de MgO fixo. O MgO incorpora-se às inclusões, principalmente, devido ao desgaste do refratário, como foi visto na revisão bibliográfica.

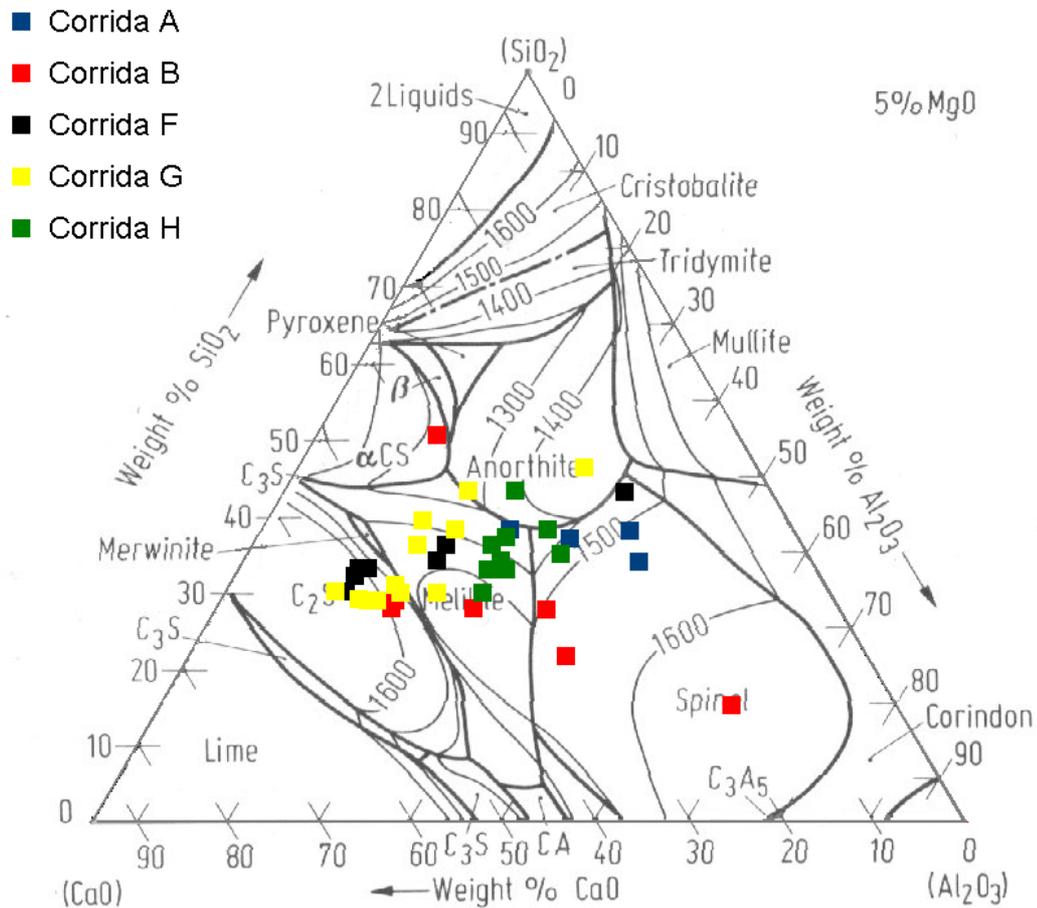


Figura 64 - Diagrama ternário para a prova PVD.

Pode-se observar que as inclusões encontram-se predominantemente na isoterma de 1500 °C. Como a temperatura do aço nesta prova é de 1610 °C em média, as inclusões são predominantemente líquidas. As inclusões estão concentradas próximas à região da melilita, o

que era o esperado para esta prova. Essas inclusões caracterizam-se por óxidos formados na interação da escória com o aço de acordo com o nível de oxidação do aço líquido, como visto no item 2.3.1 sobre a modificação das inclusões em aços semi-acalmados para o sistema $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

As figuras 65, 66 e 67 mostram as inclusões das provas PAI, PCaSi e PF, respectivamente, no diagrama ternário $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$. Pode-se observar que as inclusões encontram-se distribuídas entre a região dos cálcio-aluminatos e a região do espinélio $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$. A composição das inclusões está afastada da região do cálcio-aluminato $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, totalmente líquido a $1600\text{ }^\circ\text{C}$. Esse fato já era esperado devido ao teor de enxofre deste aço, e está de acordo com a bibliografia. No entanto, existem algumas diferenças entre as provas.

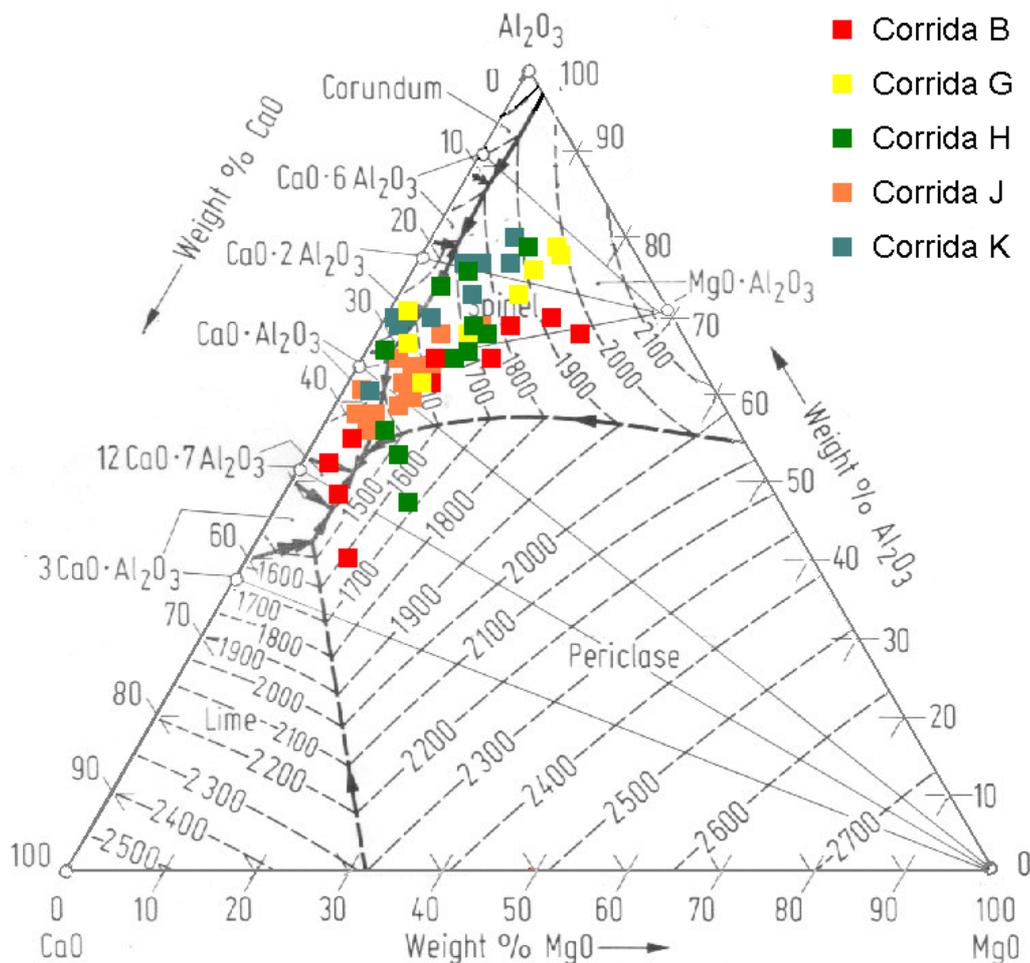


Figura 65 - Diagrama ternário para a prova PAI.

Na prova PAI, grande parte das inclusões está na região dos cálcio-aluminatos e na região do espinélio. No entanto, como essa prova é retirada logo após a adição do fio de Al, esperava-se que as inclusões majoritárias fossem compostas de Al_2O_3 . Essas inclusões possuem, em geral, tamanho reduzido (geralmente menores do que $4\ \mu\text{m}$), de acordo com Dekkers et al (2002), o que torna difícil sua localização na amostra e análise química no MEV. As inclusões encontradas nessa prova possuem a forma predominantemente esférica e tamanho entre 4 e $20\ \mu\text{m}$.

Na prova PCaSi, após a adição de cálcio (figura 66) as inclusões estão concentradas entre 30 e 45% de CaO, sendo formadas por cálcio-aluminatos com teor de MgO de até 15%, o que era esperado.

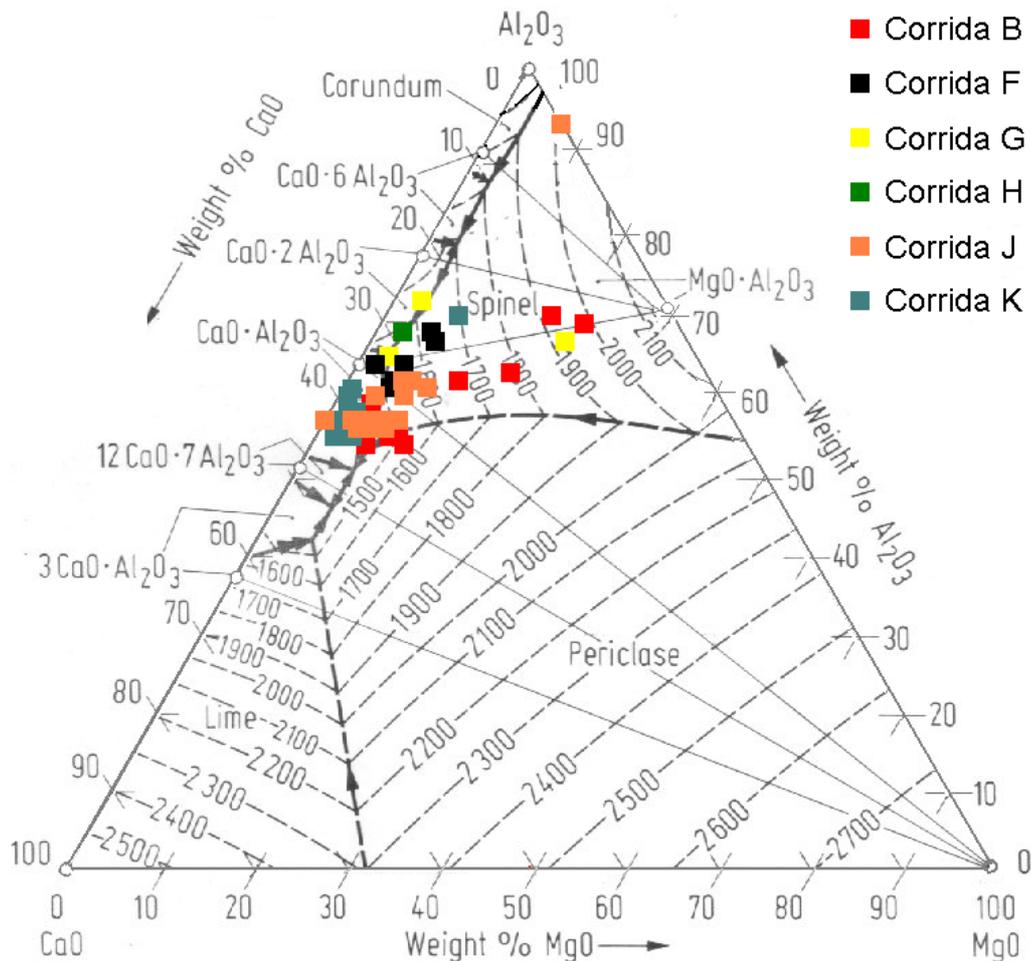


Figura 66 - Diagrama ternário para a prova PCaSi.

Na prova PF, figura 67, as inclusões possuem um maior percentual de alumina, provavelmente devido a dois fatores. O fator principal é que com a diminuição da temperatura, ocorre uma maior precipitação de alumina nas inclusões. Outro fator, em menor escala, é a reoxidação do aço na transferência panela/distribuidor. Esse aumento no teor de alumina nas inclusões não prejudica a lingotabilidade do aço, de acordo com a revisão bibliográfica. O teor de CaS encontrado nas inclusões foi baixo, menor do que 2%.

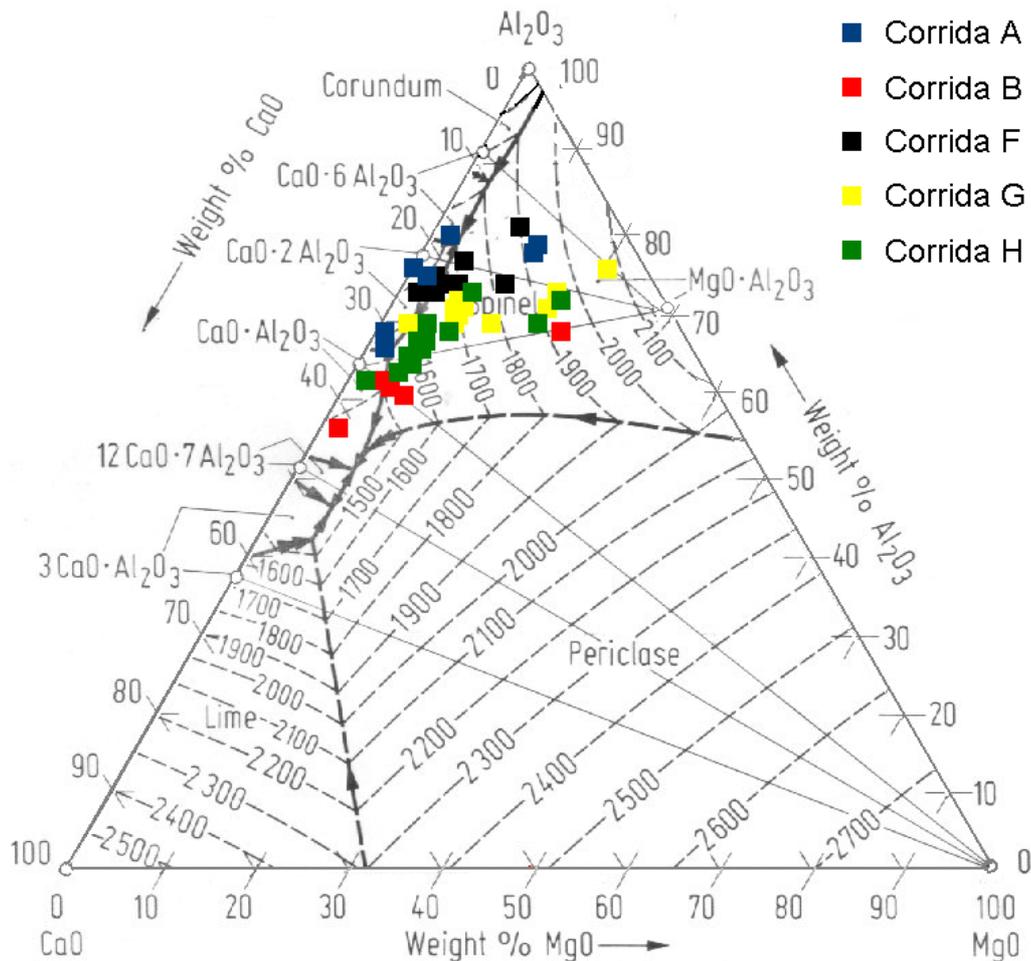


Figura 67 - Diagrama ternário para a prova PF.

Procurou-se avaliar também a variação de CaO e Al_2O_3 nas inclusões antes e após a adição do CaSi . A figura 68 mostra a porcentagem média de CaO e Al_2O_3 nas inclusões ao longo das provas, e o respectivo desvio-padrão (barras verticais) para cada prova. Na figura 68 estão incluídas as provas PVD e PAI, anteriores a adição de cálcio. Pode-se observar um aumento no teor de alumina nas inclusões entre a PVD e PAI, devido a adição do alumínio. Nota-se também que a variação de CaO e Al_2O_3 entre as provas PCaSi e PF não é tão

significativa, quando compara-se com os resultados de Valdez et al (2000), figura 69, que chegaram a essa mesma conclusões na análise dos seus resultados.

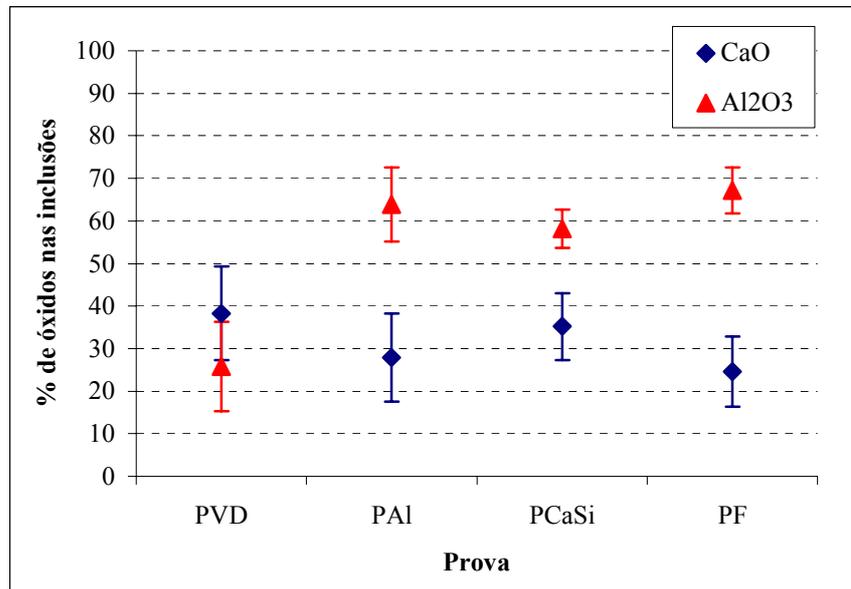


Figura 68 - Variação dos teores de CaO e Al₂O₃ nas inclusões ao longo das provas.

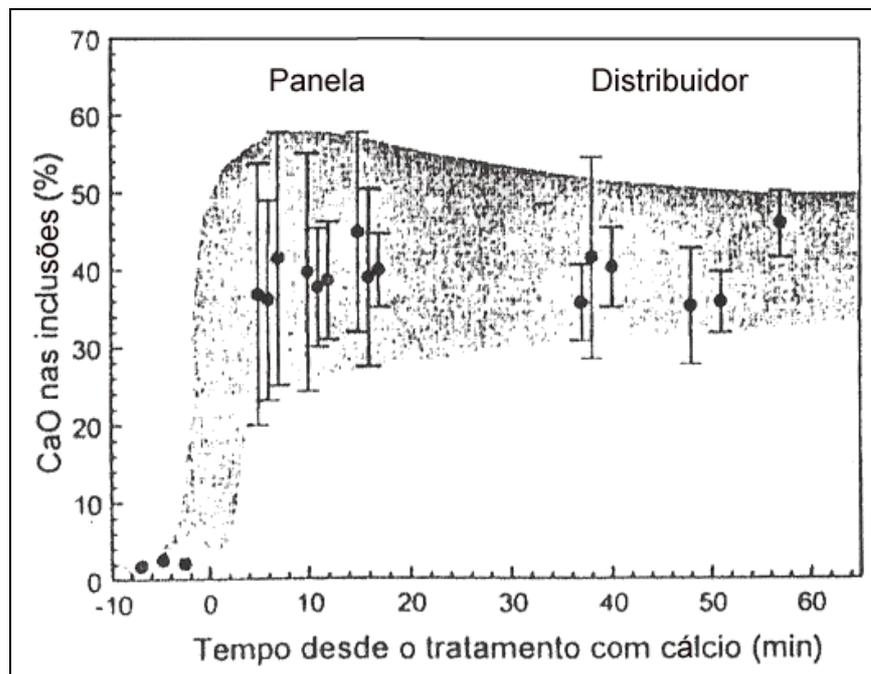


Figura 69 - Variação do teor de CaO nas inclusões ao longo do tempo.

Fonte: VALDEZ ET AL (2000).

4.2.2 Mapas de raios-X

Nas figuras 70 e 71 podem-se observar: a imagem original obtida via MEV, a posição da inclusão no diagrama ternário e o seu respectivo mapa de raios-X para as provas PVD e PF da corrida G. Esta corrida foi considerada representativa de todas as corridas analisadas.

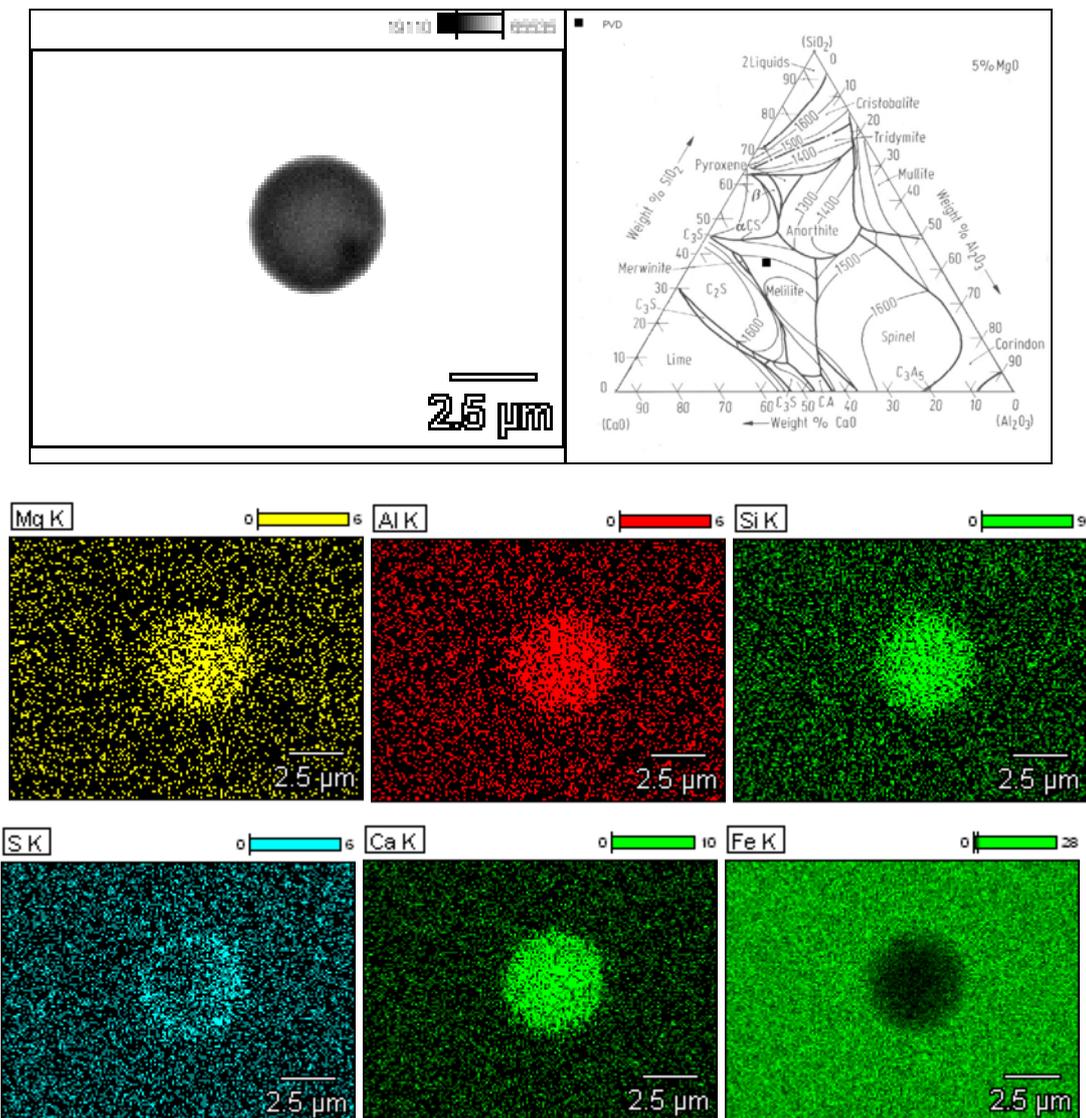


Figura 70 - Mapas de raios-X de uma inclusão da amostra PVD - corrida G.

Pode-se observar na figura 70 a distribuição homogênea dos elementos na inclusão, com exceção do enxofre. Ele forma um tipo de anel em torno da inclusão, normalmente formado por CaS, como observado na revisão bibliográfica. Pode-se observar também que o ferro não compõe a inclusão e sim está presente na matriz da amostra, como esperado.

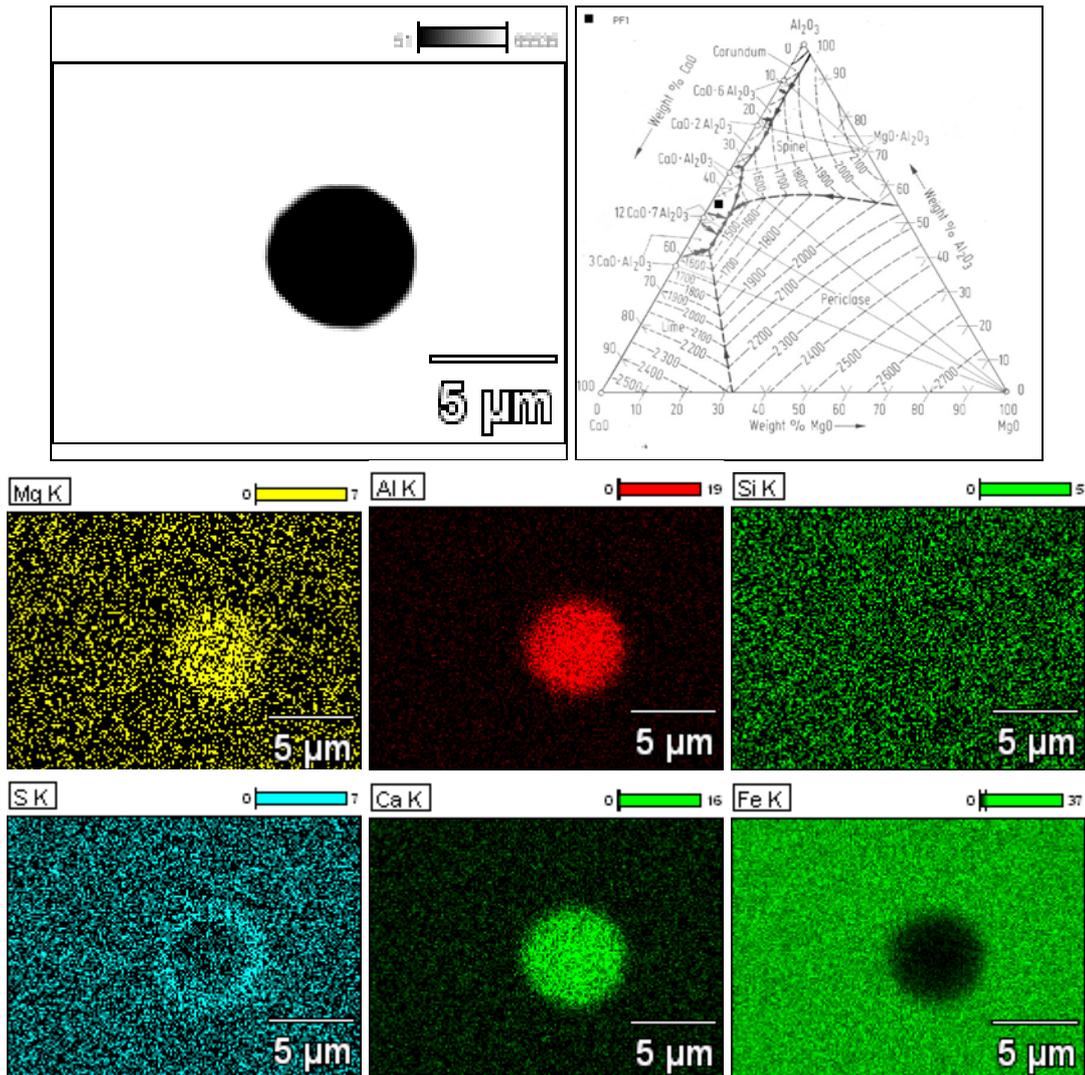


Figura 71 - Mapas de raios-X de uma inclusão da amostra PF - corrida G.

Pode-se observar na figura 71 a distribuição homogênea dos elementos na inclusão, com exceção do enxofre. Pelo fato de que a inclusão está próxima do eutético no diagrama ternário da figura 67, existe a formação de um anel de CaS mais espesso do que o da inclusão da figura 70. Pode-se observar também que o ferro não compõe a inclusão e sim está presente na matriz da amostra, como é esperado.

4.2.3 Frações líquida e sólida das inclusões

O uso dos diagramas ternários permite determinar os compostos que formam as inclusões. Entretanto, é difícil determinar a fração líquida e sólida nos diagramas ternários convencionais. A solução encontrada foi calcular os diagramas ternários nas temperaturas de interesse. Foram escolhidas as provas PVD e PF, sendo que a PVD representa as inclusões antes da adição do alumínio e do CaSi e a prova PF é a prova mais importante do ponto de

vista do processo de elaboração do aço. Os diagramas das figuras 72 e 73 foram calculados usando o módulo *Phase Diagram* do software *FactSage*. As inclusões foram inseridas usando o módulo *Figure* do mesmo software.

A figura 72 mostra o diagrama ternário para a prova PVD na temperatura de 1600 °C. Pode-se observar que a região líquida do diagrama (sombreado) é bastante extensa e que a maioria das inclusões está na região líquida na temperatura de 1600 °C.

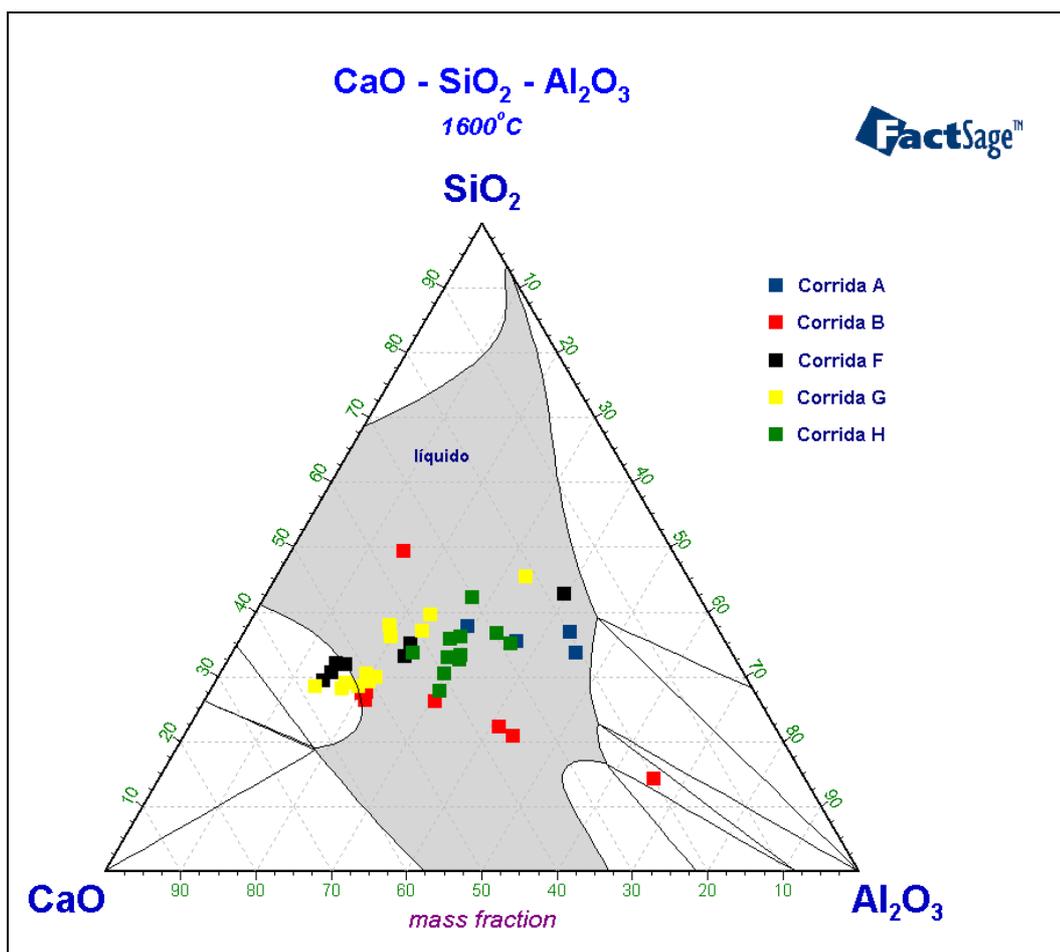


Figura 72 - Diagrama ternário CaO-SiO₂-Al₂O₃ a 1600 °C para a prova PVD.

A figura 73 mostra o diagrama ternário para a prova PF na temperatura de 1540 °C. Em primeiro lugar, pode-se observar que a região líquida neste diagrama é mais restrita do que a do diagrama ternário da figura 72. Pode-se observar também que cerca de 2/3 das inclusões ou estão completamente na região líquida indicada no diagrama (sombreada), ou possuem fase líquida predominante, que pode ser calculada via regra da alavanca no diagrama.

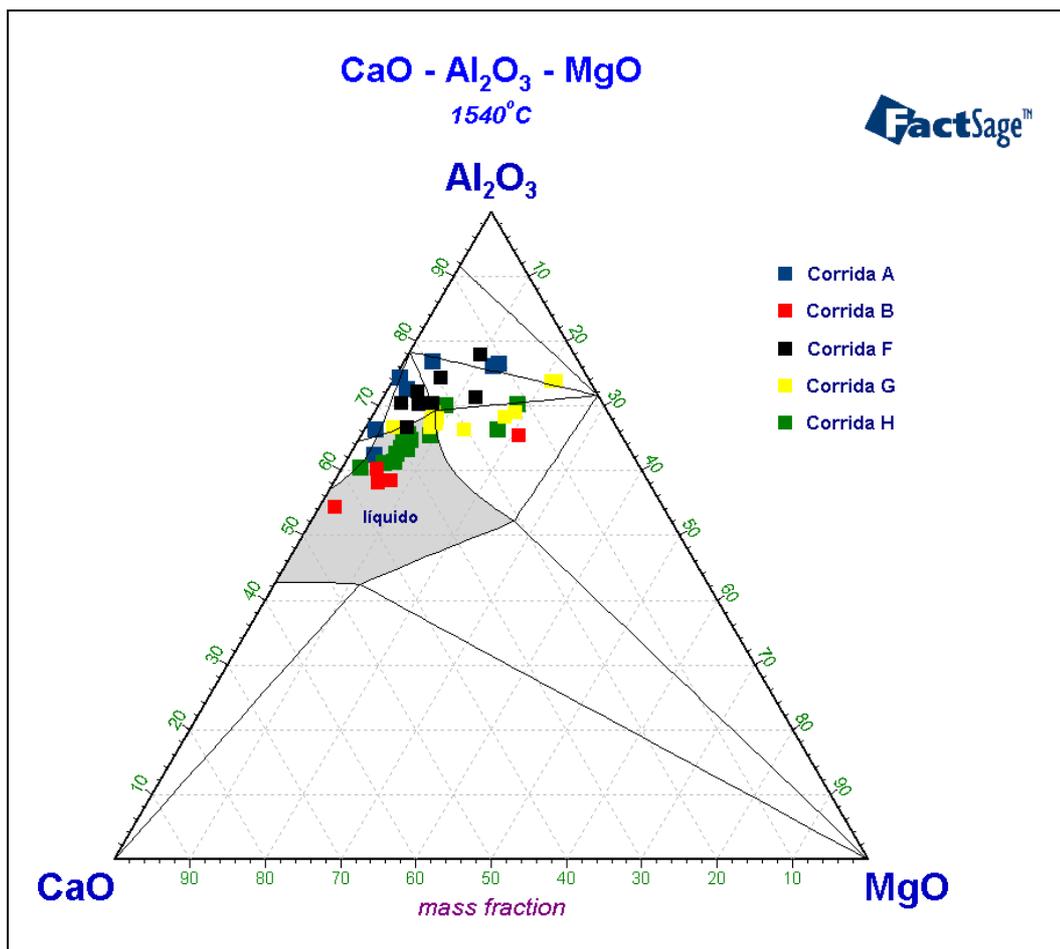


Figura 73 - Diagrama ternário CaO-Al₂O₃-MgO a 1540 °C para a prova PF.

4.2.4 Distribuição de tamanho

A figura 74 mostra a distribuição de tamanhos das inclusões analisadas via MEV ao longo das provas. Para cada prova, foram avaliadas as mesmas corridas indicadas nos diagramas ternários do item 4.2.2.

Para a prova PVD, existe um percentual maior de inclusões maiores do que 10 µm. Isso se deve ao fato de que, durante o vácuo, colisões e aglomerações de inclusões se intensificam. Outro fato é que essas inclusões possuem SiO₂ em sua composição, formando inclusões maiores.

A partir da prova PAI, o percentual de inclusões maiores do que 20 µm cai significativamente, até que na PF cerca de 95% das inclusões tem o tamanho máximo de 20 µm. Esse é o efeito da prática de flotação de inclusões, o que é desejado.

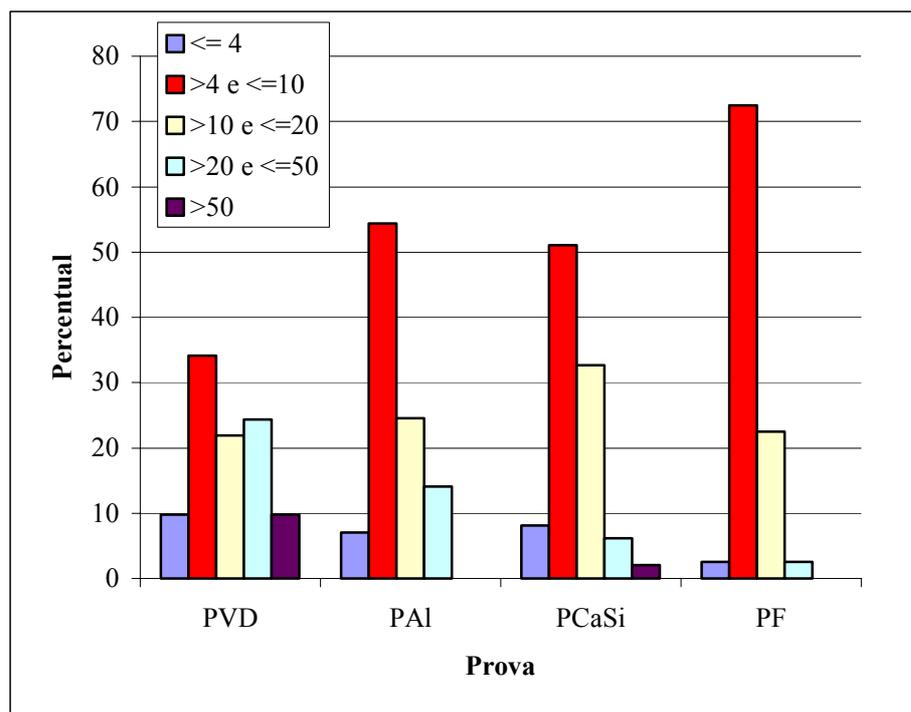


Figura 74 - Distribuição de tamanhos das inclusões (em μm) analisadas via MEV ao longo das provas.

4.3 MODELO TERMODINÂMICO

A aplicação mais importante dos modelos termodinâmicos é prever o comportamento químico de diferentes sistemas multicomponentes. Do ponto de vista da aciaria, torna possível a otimização dos processos de elaboração dos aços.

A análise química do aço fornece a composição química dos elementos presentes. Desta forma não é possível determinar quais elementos estão na forma dissolvida e quais estão na forma de inclusões não-metálicas, bem como as quantidades correspondentes. A partir da utilização do software termodinâmico é possível identificar as diversas fases (neste caso, aço líquido e inclusões), suas proporções e quantidades em equilíbrio termodinâmico.

Neste tópico serão apresentados os resultados produzidos a partir dos modelos termodinâmicos para aço e inclusões do *software FactSage* ao longo das provas pós-vácuo do aço SAE 8620.

Todos os teores dos elementos são totais, inclusive oxigênio e alumínio.

4.3.1 Prova PVD

Para a prova PVD, o objetivo inicial foi simular a média das 11 corridas acompanhadas para esta prova. O alto desvio-padrão para as análises de alumínio (média de 24 ppm e desvio-padrão de 19 ppm (70%)) e de cálcio (média de 6 ppm e desvio-padrão de 3 ppm (50%)) impossibilitou o uso da média destas corridas.

Dessa forma, optou-se por analisar as corridas de forma individual. Não foram analisadas todas as 11 corridas acompanhadas, e sim as corridas com análise de inclusões disponível, para que se pudesse fazer a comparação dos resultados da análise de inclusões com a simulação termodinâmica. Essas corridas (A, B, F, G e H) são as mesmas mostradas no diagrama ternário da prova PVD (figura 61).

A tabela 5 mostra a composição química (teores de Al, S, Ca, O e Mg) das corridas F, G e H na prova PVD. Os teores dos outros elementos (C, Si, Mn, etc) estão dentro da média das 11 corridas acompanhadas. As corridas A e B não foram simuladas devido aos altos valores da análise do alumínio (50 e 60 ppm, respectivamente), considerados muito discrepantes, o que pode ter sido erro de análise.

Tabela 5 - Composição química das corridas F, G e H.

	Corridas		
	F	G	H
Al	10	10	10
S	0,023%	0,017%	0,021%
Ca	6	8	7
O	27	40	30
Mg	1	1	1
Valores em ppm			

As figuras 75, 76 e 77 mostram o resultado obtido por simulação e o resultado de análise via MEV/EDS para as corridas F, G e H respectivamente. A temperatura considerada foi de 1600 °C nos três gráficos.

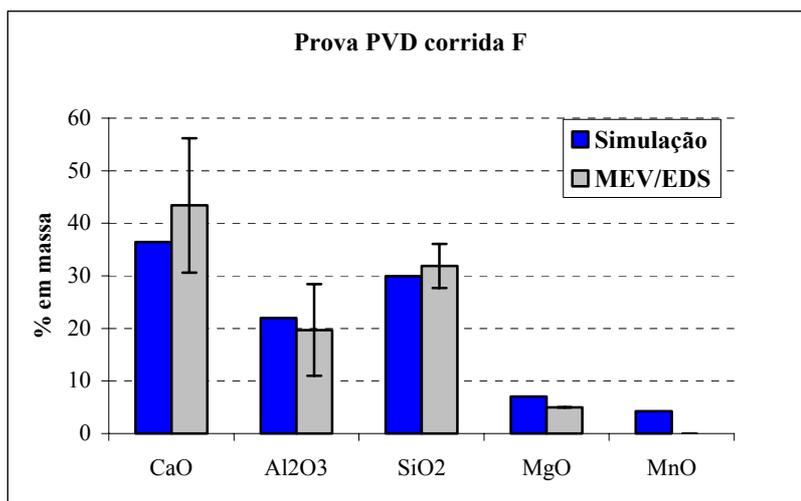


Figura 75 - Comparação entre dados simulados e analisados via MEV/EDS para a corrida F.

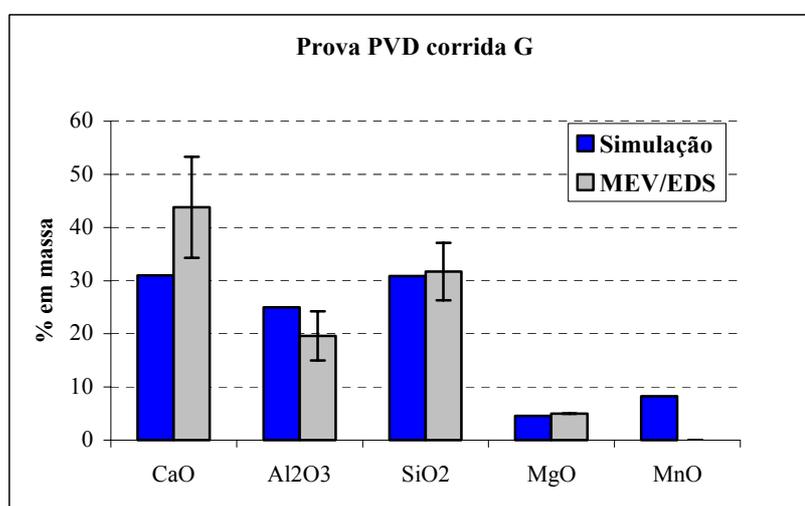


Figura 76 - Comparação entre dados simulados e analisados via MEV/EDS para a corrida G.

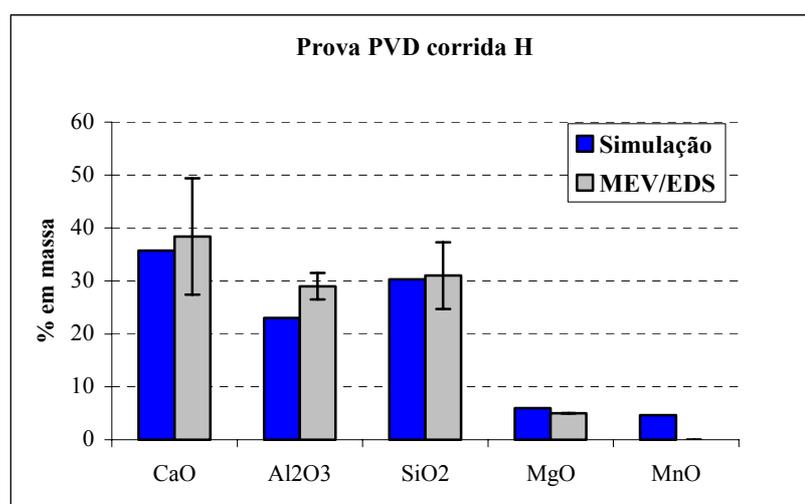


Figura 77 - Comparação entre dados simulados e analisados via MEV/EDS para a corrida H.

Pode-se observar que foi obtida uma boa correlação entre os resultados simulados e os analisados.

4.3.2 Prova PAI

Como dados de entrada para simular o equilíbrio na prova PAI, utilizaram-se os dados da tabela 6, que são a média das 11 corridas acompanhadas para esta prova e fixou-se a temperatura em 1600 °C.

Tabela 6 - Composição química média do aço na PAI, considerando 11 corridas analisadas.

Elemento	% em massa	Elemento	% em massa
C	0,19	Cr	0,46
Mn	0,82	Mo	0,16
Si	0,22	Ni	0,47
S	0,015	N ₂	0,0116
O	0,0029	P	0,018
Al	0,038	Mg	0,0003
Ca	0,0004	Fe	Restante

A figura 78 compara os resultados obtidos para as inclusões via *FactSage* com a análise via MEV/EDS.

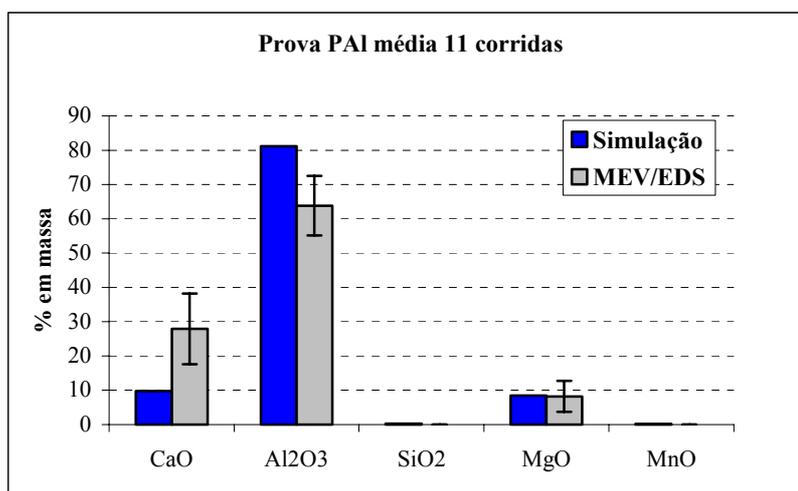


Figura 78 - Comparação entre dados simulados e analisados via MEV/EDS para a prova PAI.

Em primeiro lugar, pode-se observar que a SiO₂ presente na prova PVD foi completamente reduzida pela adição do alumínio. Existe uma discrepância entre a simulação e a análise via MEV/EDS para os teores de CaO e Al₂O₃ nas inclusões. Provavelmente não

sejam as inclusões representativas da prova PAI e sim inclusões remanescentes da etapa anterior (desgaseificação a vácuo), onde a SiO_2 foi reduzida pelo alumínio.

Resolveu-se avaliar até que ponto a composição das inclusões da prova PAI é dependente dos teores de oxigênio e cálcio no aço. São estes os elementos que possuem os maiores desvios-padrão na análise química (oxigênio: média 29 ppm e desvio-padrão de 10 ppm e cálcio: média de 4 ppm e desvio-padrão de 2 ppm). Os intervalos de variação de oxigênio e cálcio nas figuras 79 e 80 correspondem à média +/- o desvio-padrão na prova PAI.

Na figura 79, pode-se avaliar a influência do oxigênio na composição das inclusões da prova PAI. O elemento que possui maior variação é a Al_2O_3 , que pode variar de 50 a 80%, dependendo do teor de oxigênio total. Salienta-se que, mesmo com teores menores de oxigênio (por exemplo, 15 ppm), as inclusões possuem alta porcentagem de alumina em sua composição (cerca de 60%).

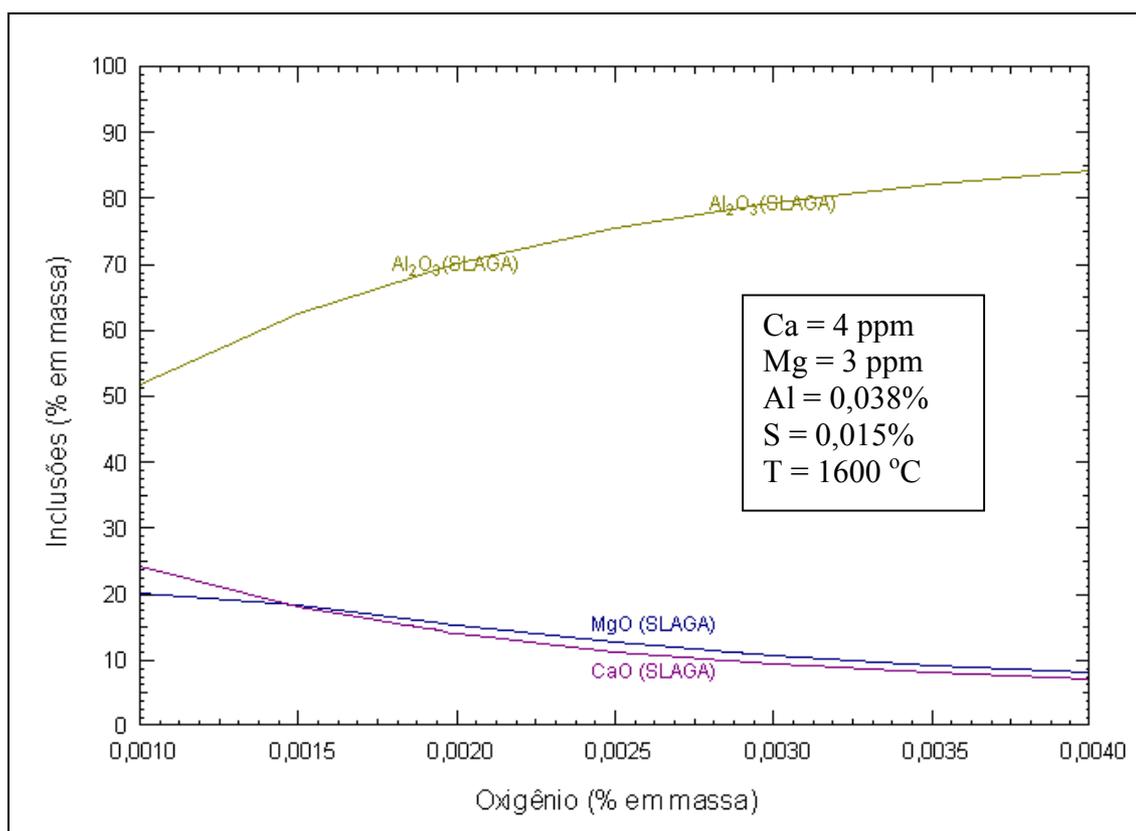


Figura 79 - Influência da variação de oxigênio na composição das inclusões da prova PAI.

Na figura 80, pode-se avaliar a influência do cálcio na composição das inclusões da prova PAI. Pode-se observar que o CaO e Al_2O_3 possuem tendências distintas: à medida que o teor de cálcio aumenta, o CaO aumenta e o teor de Al_2O_3 cai.

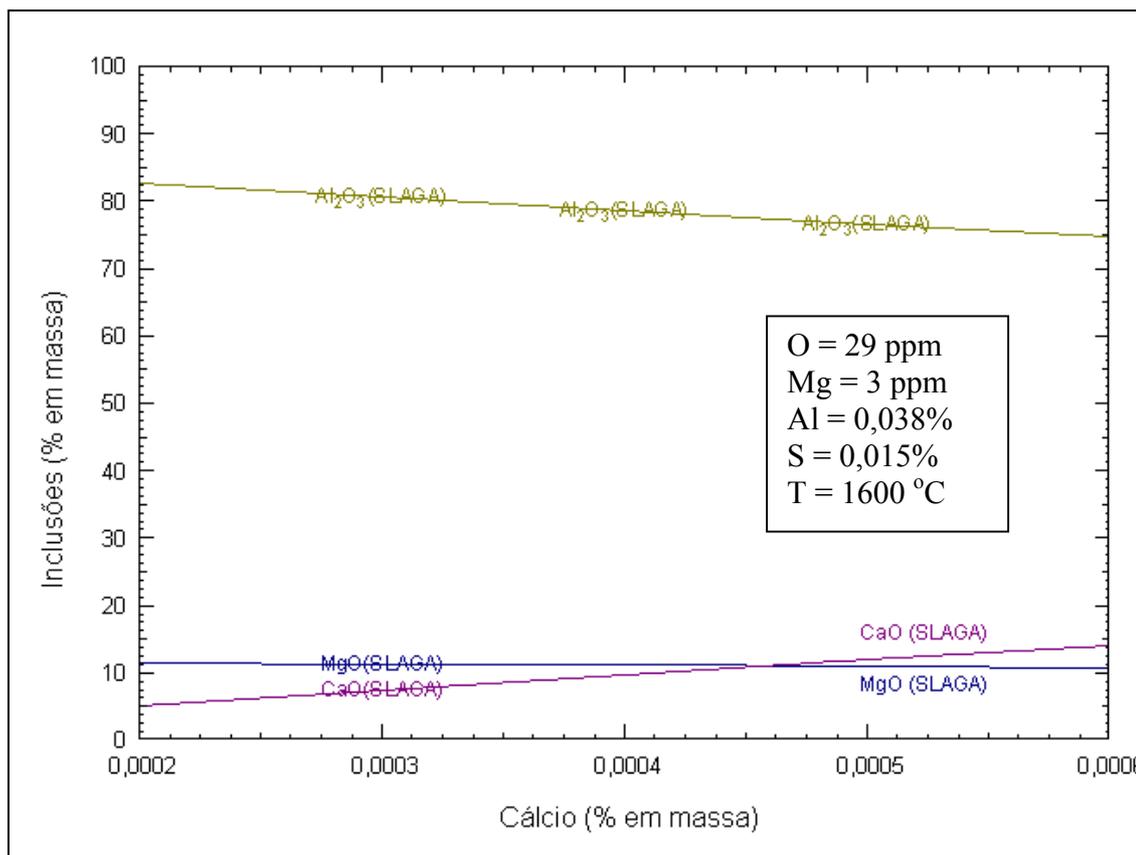


Figura 80 - Influência da variação de cálcio na composição das inclusões da prova PAI.

É importante salientar que a variação dos elementos nas inclusões na figura 80 não foi tão expressiva quanto na figura 79. Então, o oxigênio tem uma maior influência na composição das inclusões do que o cálcio na PAI, principalmente devido ao reduzido teor de cálcio (praticamente residual) no aço.

4.3.3 Prova PCaSi

Como dados de entrada para simular o equilíbrio na prova PCaSi, utilizaram-se os dados da tabela 7, que são a média das 11 corridas acompanhadas para esta prova e fixou-se a temperatura em 1600 °C.

Tabela 7 - Composição química do aço na prova PCaSi, considerando 11 corridas analisadas.

Elemento	% em massa	Elemento	% em massa
C	0,20	Cr	0,46
Mn	0,82	Mo	0,16
Si	0,23	Ni	0,47
S	0,015	N ₂	0,0113
O	0,0024	P	0,018
Al	0,035	Mg	0,0003
Ca	0,0013	Fe	Restante

A figura 81 compara os resultados obtidos para as inclusões via *FactSage* com a análise via MEV/EDS.

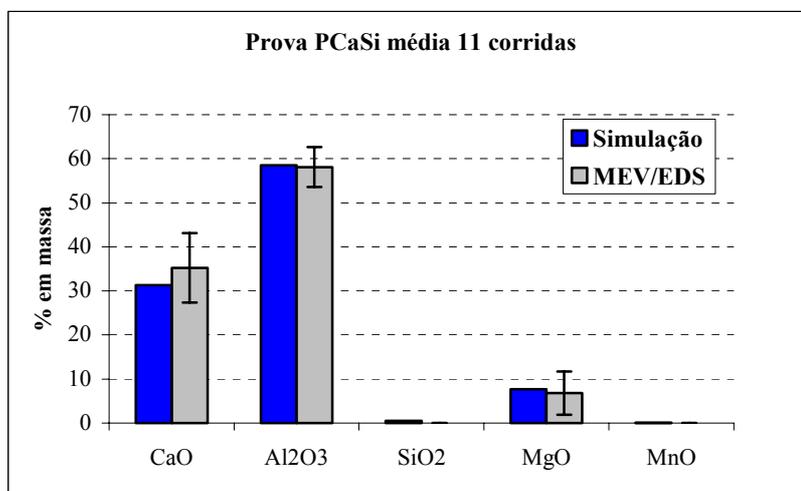


Figura 81 - Comparação entre dados simulados e analisados via MEV/EDS para a prova PCaSi.

Pode-se observar a boa correlação entre os resultados simulados via *FactSage* e os resultados das análises via MEV/EDS. O baixo desvio-padrão nas análises na prova PCaSi torna o uso da média das análises químicas adequado para a simulação neste caso.

4.3.4 Prova PF

Como dados de entrada para simular o equilíbrio na prova PF, utilizaram-se os dados da tabela 8, que são a média das 11 corridas acompanhadas para esta prova e fixou-se a temperatura em 1540 °C (temperatura objetivada para lingotamento deste aço).

Tabela 8 - Composição química do aço na PF, considerando 11 corridas analisadas.

Elemento	% em massa	Elemento	% em massa
C	0,21	Cr	0,47
Mn	0,82	Mo	0,16
Si	0,24	Ni	0,47
S	0,025	N ₂	0,0122
O	0,0018	P	0,017
Al	0,0275	Mg	0,0003
Ca	0,0011	Fe	Restante

A figura 82 compara os resultados obtidos para as inclusões via *FactSage* com a análise via MEV/EDS.

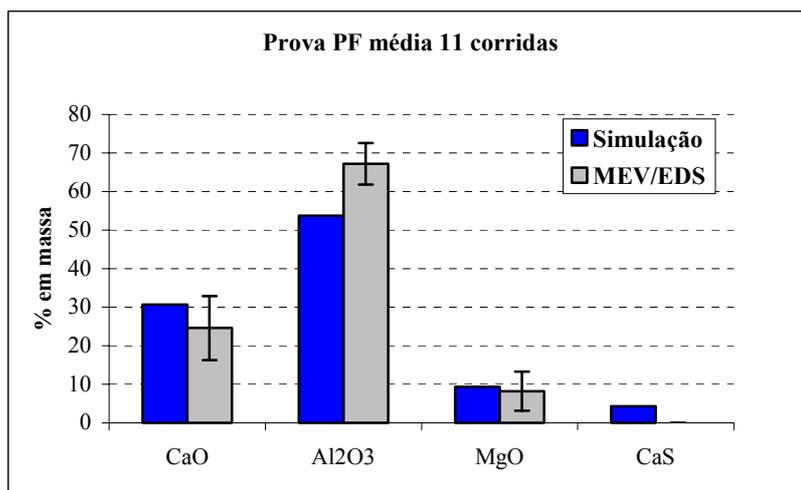


Figura 82 - Comparação entre dados simulados e analisados via MEV/EDS para a prova PF.

Nesta prova, pode-se observar que o teor de CaO obtido via simulação é maior do que na análise via MEV/EDS. Com relação à alumina, foi observado o inverso.

Retirou-se do cálculo da média das inclusões analisadas via MEV/EDS as inclusões de MgO > 10%, para que se pudesse representar melhor o tipo predominante de inclusão formado. Realizou-se novamente a simulação ajustando o teor de magnésio para 2 ppm, para que o resultado da simulação se aproxime do novo valor médio do teor de MgO nas inclusões. Os resultados estão mostrados na figura 83.

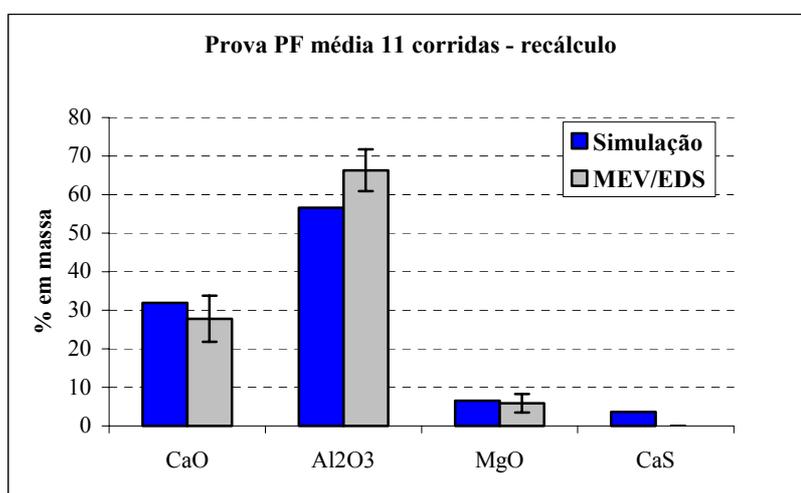


Figura 83 - Recálculo da composição química das inclusões na PF. Simulação e MEV/EDS.

Pode-se observar na figura 83 que o teor de CaO obtido via simulação corresponde melhor à análise via MEV/EDS do que o valor obtido na figura 82. Para a alumina, o novo valor encontrado está mais próximo do desvio-padrão da análise via MEV/EDS.

Na prova PF, é importante determinar os teores dos elementos Ca, Al, O e S em que as inclusões formadas são líquidas ou parcialmente líquidas (fase líquida predominante), pois

essas são as inclusões que estarão presentes no produto final (caso não sejam eliminadas). Desta maneira, realizou-se uma simulação onde a porcentagem em massa de cálcio variou entre 0 e 30 ppm. Os teores dos outros elementos (tabela 8) foram mantidos constantes. Foi construído um gráfico “teor de cálcio X composição das inclusões”, como pode ser visto na figura 84.

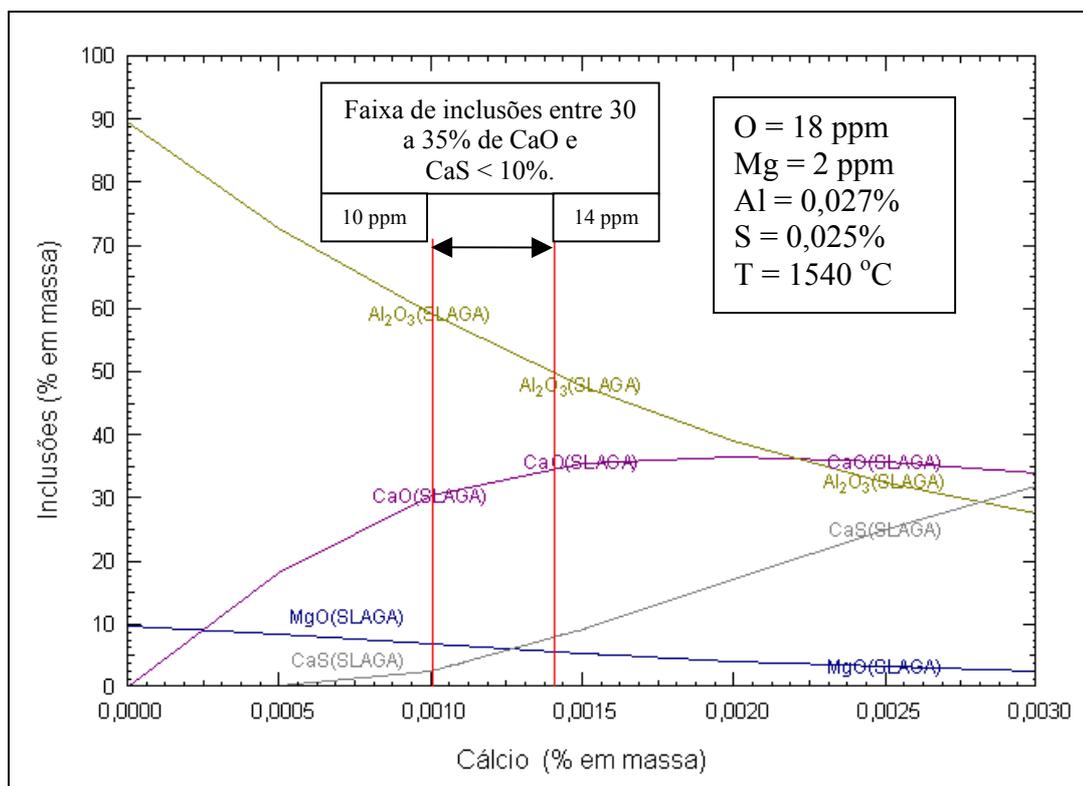


Figura 84 - Variação de Ca e seu efeito na composição das inclusões na prova PF.

Como resultado, pode-se observar que, acima de 10 ppm (0,0010%) de cálcio, inicia-se a formação de cálcio-aluminatos líquidos, com cerca de 35% de CaO. Ao mesmo tempo, inicia-se a formação de CaS. Entre 10 e 14 ppm de cálcio, como visto na figura 84, seria a faixa ideal de cálcio para a formação de inclusões líquidas com teor mínimo de CaS, para os níveis de oxigênio, enxofre e alumínio do SAE 8620 nesta etapa do processo. Esta faixa ideal de cálcio para a formação de inclusões líquidas com teor mínimo de CaS pode ser chamada também de “janela líquida”.

Holappa et al (2003) calcularam a “janela líquida” em um aço 0,35% C - 0,50% Mn - 0,25% Si - 0,025% S. Na figura 85, os resultados para um teor de oxigênio de 10, 20 e 40 ppm combinado com um nível de enxofre de 250 ppm são mostrados.

O gráfico deve ser lido da seguinte maneira: os pontos A - B e C - D delimitam os limites das curvas superior e inferior da janela líquida, respectivamente, para o teor de

oxigênio de 20 ppm. Os pontos da curva inferior (C - D) mostram que, acima desta curva, as inclusões começam a ter um teor de CaO próximo à região líquida do diagrama binário Al_2O_3 -CaO. Os pontos da curva superior (A - B) mostram que, acima desta curva, as inclusões tendem a ficar cada vez mais ricas em CaS, sem modificação da composição dos cálcio-aluminatos. De maneira análoga, delimitam-se as janelas líquidas para os teores de oxigênio de 40 e 10 ppm.

Com um teor de oxigênio baixo, a janela líquida é obtida com uma pequena quantidade de cálcio, mas a janela é muito estreita. Quando o teor de oxigênio aumenta, a adição de cálcio aumenta e a janela é bastante ampliada. Para um baixo teor de alumínio (> 100 ppm), as inclusões também possuem SiO_2 em sua composição. (HOLAPPA ET AL, 2003).

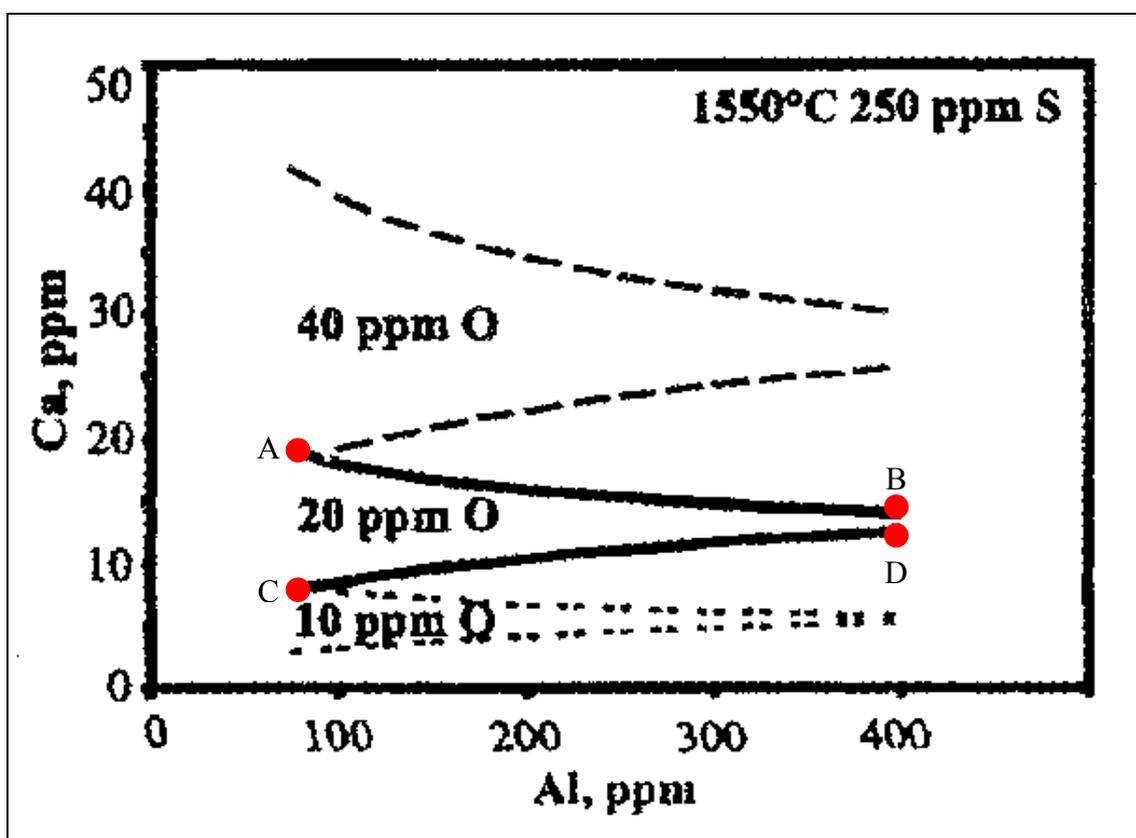


Figura 85 - Efeito do oxigênio na “janela líquida” para teor de enxofre de 250 ppm a 1550 °C.
Fonte: HOLAPPA ET AL (2003).

Os resultados obtidos na figura 85 foram simulados via *FactSage*, utilizando os dados de Holappa et al (2003). Pode-se observar uma excelente correlação entre o gráfico obtido via *FactSage* com o gráfico de Holappa et al (2003) na figura 86.

Composição do aço para os dois gráficos		
Fe	restante	
C	0,35	%
Mn	0,5	%
Si	0,25	%
S	0,025	%
O	40, 20, 10	ppm
Al	<X>	ppm
Ca	<Y>	ppm

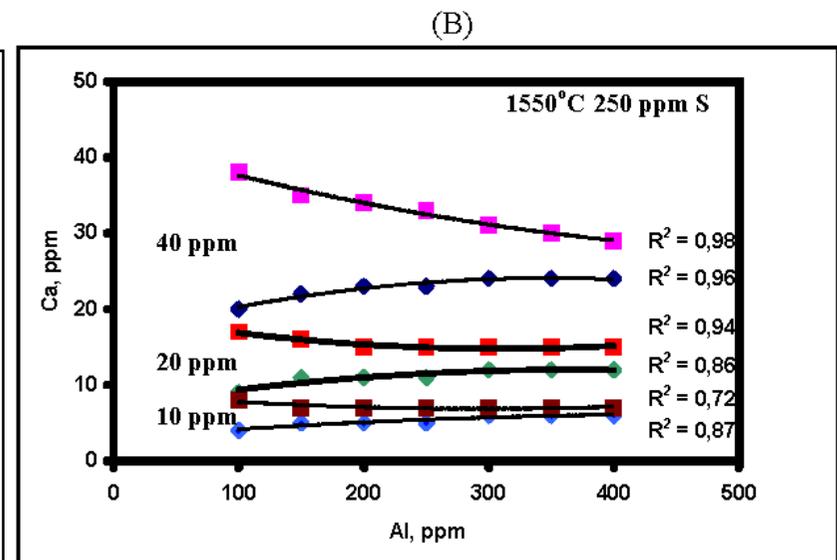
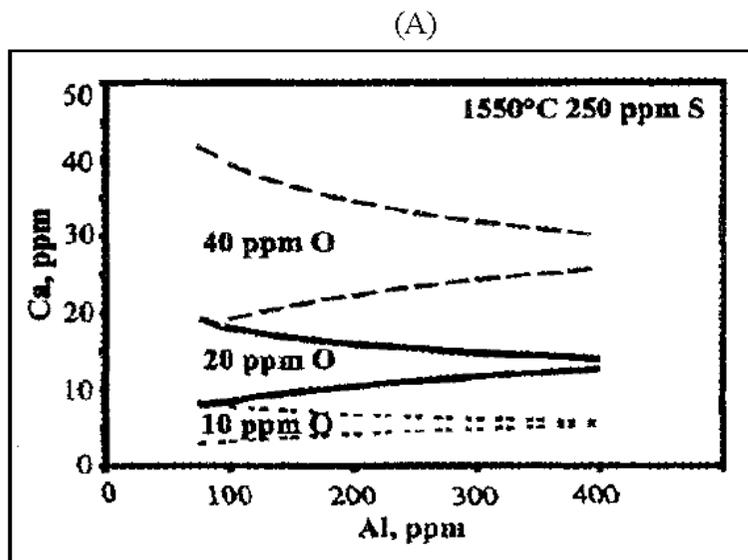


Figura 86 - Efeito do oxigênio na “janela líquida” para teor de enxofre de 250 ppm a 1550 °C. Comparação entre gráficos obtidos por Holappa et al. (2003) (A) e via *FactSage* (B).

Realizou-se então o cálculo da janela líquida do aço SAE 8620 na PF, como se pode observar na figura 87. Foram utilizados os seguintes critérios na construção das curvas:

a) mínimo de 35% de CaO nas inclusões para a determinação dos pontos da curva inferior da janela líquida;

b) máximo de 5% de CaS nas inclusões para a determinação dos pontos da curva superior da janela líquida.

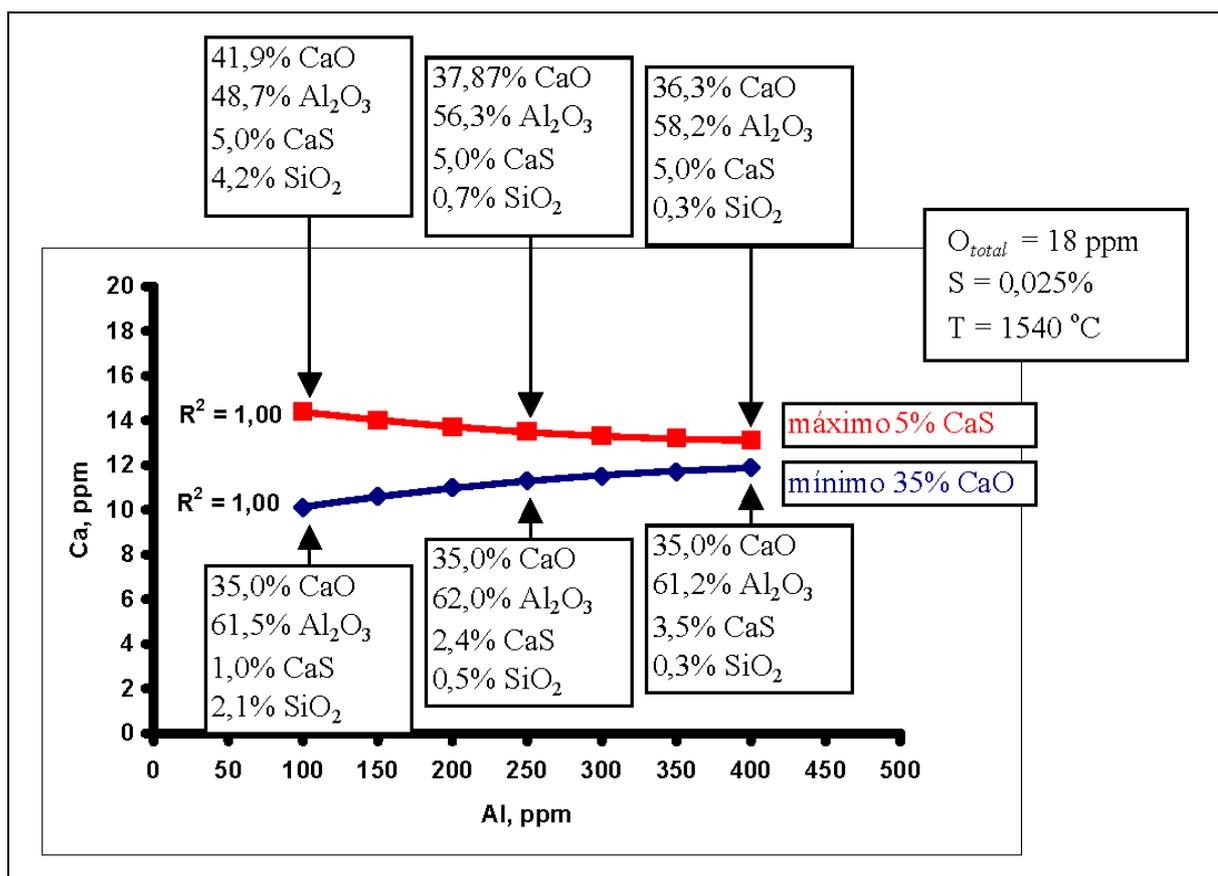


Figura 87 - Janela líquida para o aço SAE 8620 na prova PF.

A figura 88 (que é complementar à figura 87) mostra que, entre 0,025 e 0,030% de alumínio (faixa para o Al na PF - média 0,027%), a janela líquida está entre 11 e 13 ppm de cálcio. A figura 88 mostra também a composição das inclusões em 0,027% de Al. O ponto A representa a composição das inclusões na curva superior e o ponto B na curva inferior da janela líquida. Considerando a média do cálcio na PF = 11 ppm e o desvio-padrão = 3 ppm (para as 11 corridas acompanhadas), parte das corridas está abaixo do limite inferior da janela líquida.

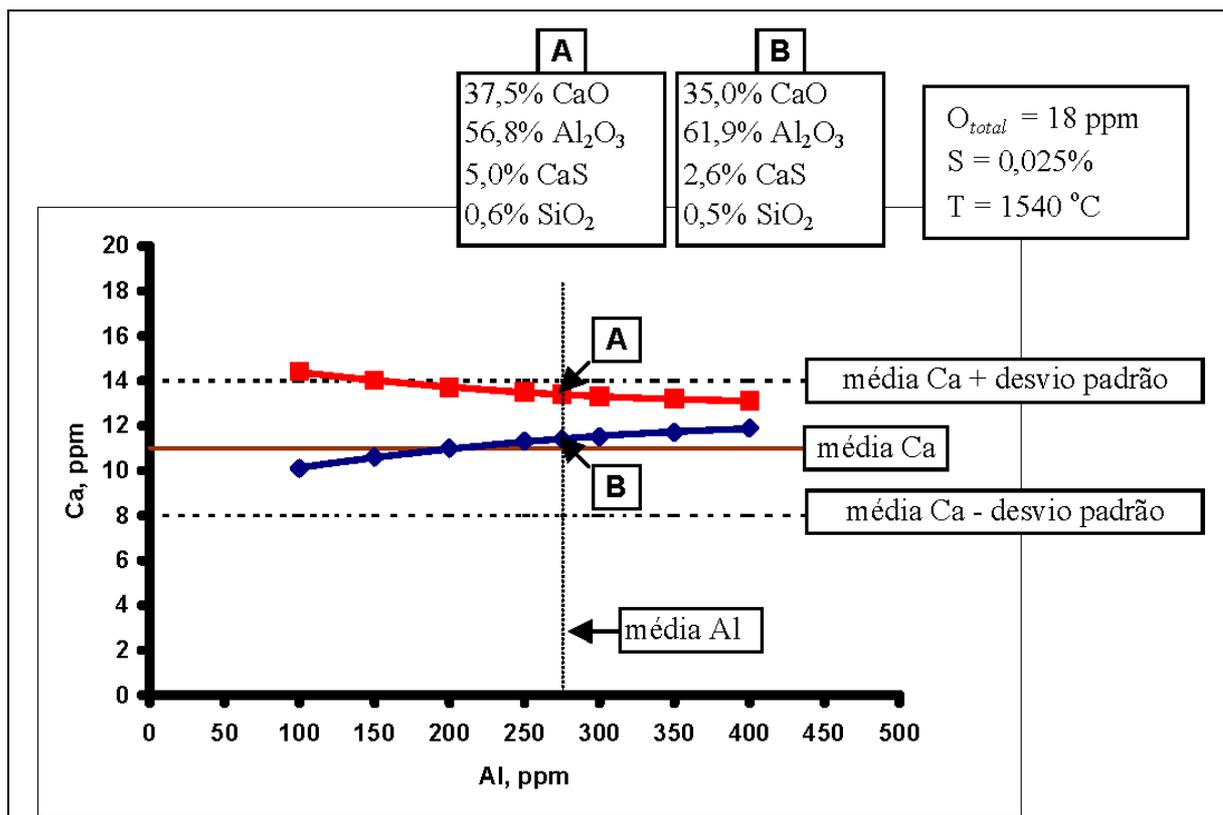


Figura 88 - Média de Ca e Al na janela líquida para o aço SAE 8620 na prova PF.

Os valores de 11 e 13 ppm são diferentes dos encontrados na figura 84 (10 e 14 ppm). Isso é devido provavelmente a influência do magnésio no aço. Holappa et al (2003) não consideraram o magnésio no aço em seus cálculos, tampouco foi considerado no cálculo nas figuras 87 e 88. A figura 89 mostra a influência do magnésio na composição das inclusões do aço SAE 8620 na PF, comparando as curvas calculadas sem a presença de magnésio e considerando 3 ppm de Mg no aço.

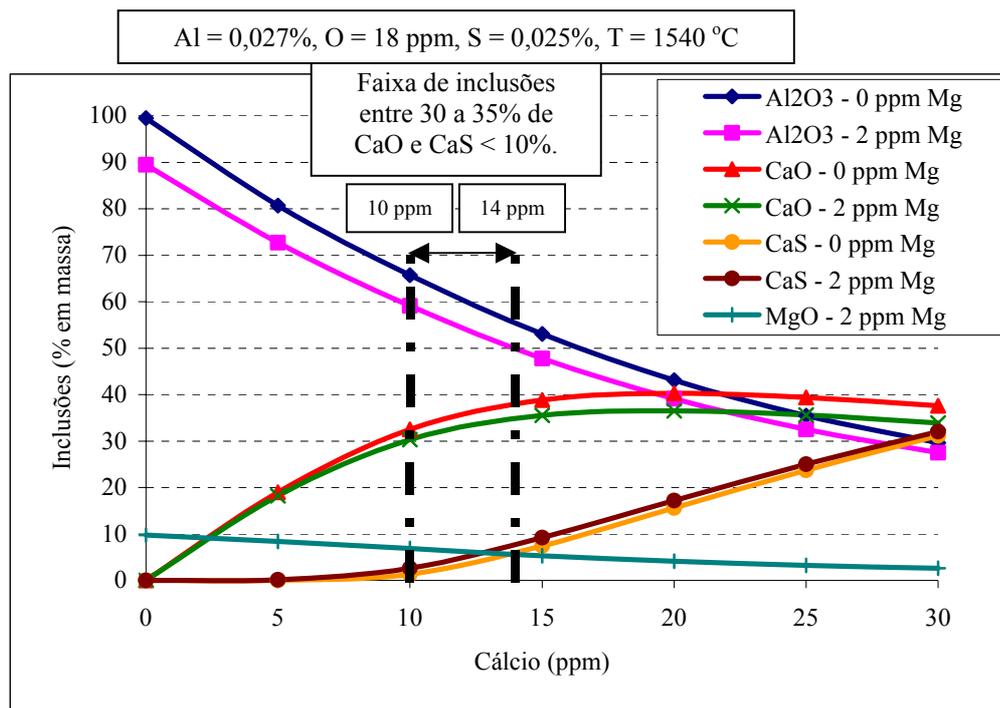


Figura 89 - Determinação da composição das inclusões para diferentes teores de cálcio, para o aço SAE 8620 na prova PF.

Pode-se observar na figura 89 que, entre 10 e 14 ppm de cálcio, o magnésio influencia mais significativamente na formação de Al₂O₃ do que na formação de CaO e CaS. A tabela 9 mostra a diferença percentual na composição química das inclusões simuladas na PF entre Mg = 0 ppm e Mg = 2 ppm. Os valores são os da figura 89.

Tabela 9 - Diferença na composição química das inclusões na PF entre Mg = 0 e 2 ppm.

	10 ppm Ca	14 ppm Ca
CaO	2,2	3,3
Al ₂ O ₃	6,6	5,2
CaS	-1,3	-1,8

Valores em %.

O magnésio não é considerado nos cálculos termodinâmicos em praticamente todos os estudos na literatura sobre o tratamento de inclusões com cálcio. É importante salientar que os cálculos são para baixos teores de magnésio. No entanto, altos teores de magnésio, formando inclusões com mais de 10% de MgO, podem formar espinélio de MgO-Al₂O₃, que são inclusões sólidas. Elas podem causar problemas de lingotabilidade e defeitos no produto final.

Na prática industrial é difícil atingir na maioria das corridas uma faixa tão estreita, seja ela de 10 a 14 ppm ou de 11 a 13 ppm. Isso é devido à dificuldade de se trabalhar com as ligas de cálcio, devido ao baixo rendimento das ligas, do teor de oxigênio, da temperatura e de outros fatores, como a técnica de adição de cálcio utilizada. Torna-se imperativo saber como a composição das inclusões modificar-se-á dependendo do teor de cálcio no aço. Na figura 90, podem-se observar as diversas curvas calculadas para o aço SAE 8620 na prova PF.

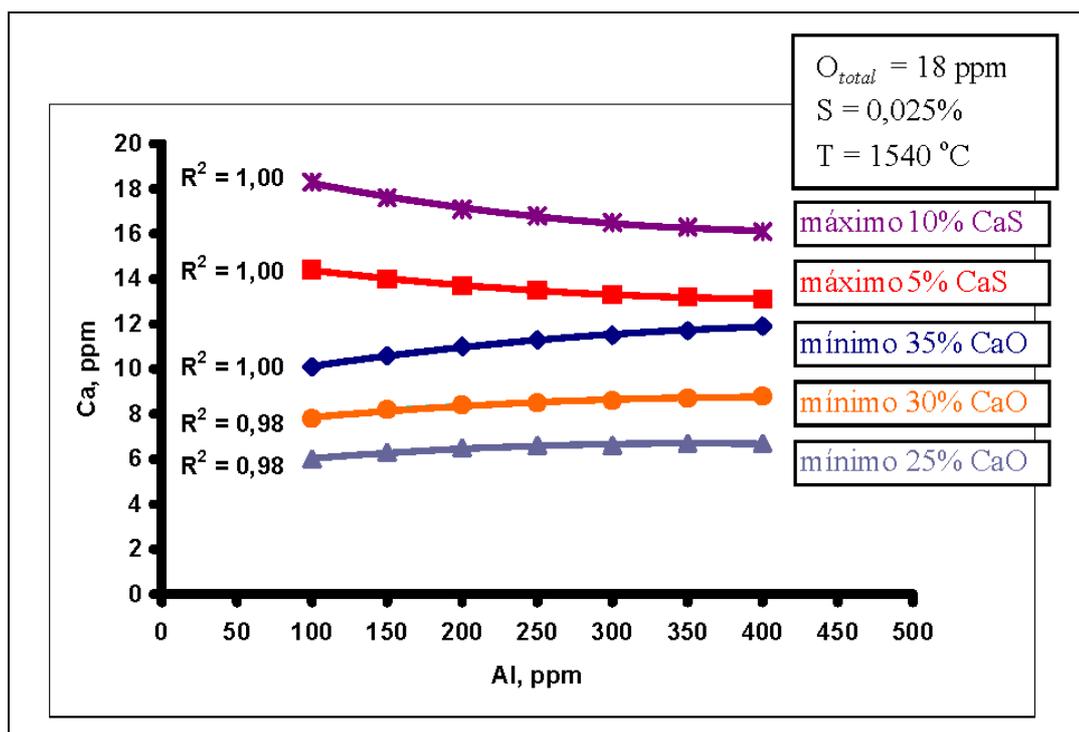


Figura 90 - Determinação da composição das inclusões para diferentes teores de cálcio, para o aço SAE 8620 na prova PF.

A figura 90 mostra que teores de cálcio de 6 ppm formam cálcio-aluminatos do tipo CA_2 , inclusões parcialmente sólidas e que podem causar *clogging* no distribuidor de LC. Por outro lado, dependendo do tipo de aplicação do aço, pode-se objetivar esse tipo de inclusão para evitar, por exemplo, inclusões excessivamente alongadas na laminação. A figura 90 ilustra também que quanto mais flexível o processo, ou seja, se o processo puder ter uma maior variação na composição das inclusões, maior pode ser a janela. Por exemplo, em 0,025% Al, o cálcio pode variar de 6 (mínimo 25% CaO) a 17 ppm (máximo 10% CaS). No entanto, para essa grande variação de cálcio, boa parte das inclusões não serão completamente líquidas.

5 CONCLUSÕES

O acompanhamento do processo de elaboração do aço SAE 8620 foi fundamental para identificar eventuais desvios de processo, bem como para interpretar eventuais discrepâncias entre os resultados de análises químicas e de inclusões.

A utilização de diferentes técnicas de caracterização de inclusões mostrou-se fundamental para se atingir os objetivos propostos nesse trabalho.

Foi importante avaliar de que forma os teores de Al, Ca, S, O e Mg mudam ao longo do processo de fabricação de um aço tipo SAE 8620. Em cada prova, tem-se uma situação diferente a ser avaliada e o controle da composição química é passo importante para a simulação e posterior otimização do processo.

A análise de oxigênio total mostrou-se uma boa técnica para a avaliação da limpeza interna do aço. Além disso, conhecer o teor de oxigênio total em cada prova é um dado fundamental para a simulação do processo. No entanto, esforços são necessários para diminuir o ruído (dispersão) nas análises.

Conseguiu-se avaliar a composição das inclusões em diferentes etapas, correlacionando-se as variáveis de processo com o tipo de inclusões formado.

Na prova pós-vácuo (PVD), pode-se verificar que grande parte das inclusões são líquidas na temperatura do aço líquido. Isso é importante para a flotação e absorção dessas inclusões pela escória da panela.

Entre as provas pós adição de CaSi (PCaSi) e PF, não observou-se diferença significativa na composição das inclusões.

Na prova final (PF), pode-se observar que cerca de 2/3 das inclusões ou estão completamente na região líquida indicada no diagrama ternário, ou possuem fase líquida predominante, que pode ser calculada via regra da alavanca.

Com relação à distribuição de tamanho das inclusões, encontrou-se um percentual maior de inclusões maiores do que 10 μm na prova pós-vácuo (PVD), pela presença de SiO_2 nas inclusões. Para as demais provas, o percentual de inclusões menores que 10 μm aumenta bastante, característico de inclusões geradas na desoxidação por alumínio e posteriormente tratadas com cálcio.

Na simulação de todas as provas, verificou-se que é fundamental um baixo desvio-padrão na análise dos elementos, se o objetivo é simular um padrão de elaboração de aço.

Entre 10 e 14 ppm de cálcio seria a faixa ideal de cálcio para a formação de inclusões líquidas com teor mínimo de CaS, para os níveis de oxigênio, enxofre e alumínio do SAE 8620 nesta etapa do processo.

O magnésio influencia mais significativamente na formação de Al_2O_3 do que na formação de CaO e CaS, para diferentes teores de cálcio para o aço SAE 8620.

Faixas mais amplas de cálcio podem ser consideradas, dependendo do tipo de processo na aciaria e do tipo de produto requerido.

Conseguiu-se construir uma metodologia bastante completa para a análise de inclusões durante diferentes etapas do processo de elaboração do aço SAE 8620. Essa metodologia pode ser aplicada, com adaptações, para outros processos/tipos de aço.

Mostra-se neste trabalho que a aplicação conjunta das técnicas de caracterização de inclusões e a termodinâmica computacional podem reduzir drasticamente o empirismo no desenvolvimento de processos para controle de inclusões não-metálicas em aços. Desta forma, contribui para aumentar a eficiência dos processos de fabricação, melhorar a qualidade de produtos existentes e viabilizar o desenvolvimento econômico de novos produtos.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A realização deste trabalho permitiu que se fizessem algumas sugestões para a sua continuação e otimização:

Investigação mais apurada da distribuição dos elementos químicos nas inclusões, incluindo as amostras de tarugo;

Correlacionar a razão Ca/Al no aço com o tipo de inclusões formado e a lingotabilidade do aço;

Verificar se existe uma relação entre o tamanho médio das inclusões e sua composição química;

Realizar uma análise mais aprofundada da distribuição de tamanho das inclusões ao longo do processo de fabricação de aço;

Determinar o tipo de amostrador mais adequado para diminuir o ruído na análise de oxigênio total e também permitir a análise simultânea de inclusões e composição química do aço;

Desenvolver bancos de dados termodinâmicos baseados na literatura e comparar os resultados com os resultados obtidos utilizando os bancos de dados do *FactSage*;

Desenvolver novos estudos - conforme a metodologia proposta neste trabalho - em aços críticos com relação a lingotabilidade e limpeza interna.

REFERÊNCIAS

- ALVES JÚNIOR, O. Amostradores de Imersão para Metais Líquidos. **Catálogo Técnico**. Heraeus Electro-Nite Brasil, 2004.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM E 45 - 97**: practice for determining the inclusion content of steel. Philadelphia, PA, 2002a.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM E 1122 - 96**: practice for obtaining JK inclusion ratings using automatic image analysis. Philadelphia, PA, 2002b.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM E 1245 - 00**: practice for determining the inclusion content of metals by automatic image analysis. Philadelphia, PA, 2002c.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM E 1508 - 98**: guide for quantitative analysis by energy-dispersive spectroscopy. Philadelphia, PA, 2002d.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM E 2142 - 01**: test method for rating and classifying inclusions in steel using the scanning electron microscope. Philadelphia, PA, 2002e.
- ANDERSSON, M.; SEETHARAMAN, S. Inclusion Modification by Calcium Treatment of Al-Killed Steel: a Thermodynamic Perspective. **Supplement 6 of Doctoral Thesis ANDERSSON, M.**, Department of Materials Science and Engineering - Division of Metallurgy - Royal Institute of Technology - Stockholm, Sweden - September 2000.
- ASM HANDBOOK. **Heat Treating**. Ohio: ASM International, 1991. v. 4.
- BALE, C. W. et al. FactSage Thermochemical Software and Databases. **Calphad**, v. 26, p. 189-228, 2002.
- BALE, C. W.; PELTON, A. D. The Unified Interaction Parameter Formalism: Thermodynamic Consistency and Applications. **Metallurgical and Materials Transaction B**, v. 24B, p. 807-816, 1993.
- BANNENBERG, N. Inclusion Modification to Prevent Nozzle Clogging. In: STEELMAKING CONFERENCE PROCEEDINGS, Nashville, **Proceedings...** p. 457-463, 1995.
- BESKOW, K. et al. Chemical Characteristics of Inclusions Formed at Various Stages During the Ladle Treatment of Steel. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 29, nº 6, p. 427-435, 2002.
- BIELEFELDT, W. V. et al. Evolução das Inclusões no Processamento do Aço SAE 8620 via Aciaria Elétrica. In: Congresso Anual da ABM - Internacional, 59, São Paulo. **Anais...** p. 1020-1029, 2004.
- BLANDER, M.; PELTON, A. D. Thermodynamic Analysis of Binary Liquid Silicates and Prediction of Ternary Solution Properties by Modified Quasichemical Equations. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 51, p. 85-95, 1987.

CARREÑO-GALINDO, V. et al. Thermodynamic Analysis of Steel Deoxidation Process During Tapping and Refining Operations. **Steel Research**, n. 71, v. 4, p. 107-114, 2000.

CASTRO, F. et al. Inclusions in a Medium C AlCaFe - Treated Steel with Si Restrictions. In: IAS Steelmaking Conference, 14., 2003, San Nicolas, Argentina. **Proceedings...**, p. 663-672,

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

CICUTTI, C.; MADIAS, J.; GONZALEZ, J. Control of Microinclusions in Calcium Treated Aluminium Killed Steels. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 24, n. 2, p. 155-159, 1997.

CHARTRAND, P.; PELTON, A. D. The Modified Quasichemical Model III – Two Sublattices. **Metallurgical and Materials Transaction A**, v. 32A, p. 1397-1408, 2001.

CHIAVERINI V. **Aços e Ferros Fundidos**. São Paulo: ABM, 6 ed. p. 283-288, 1988.

CRAMB, A. W. High Purity, Low Residual and Clean Steels. In: Impurities in Engineering Materials. Marcel Dekker: New York, NY. p. 49-91. 1999.

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

DEKKERS, R. et al. Non-metallic Inclusions in Aluminium Killed Steels. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 29, n. 6, p. 437-444, 2002.

EQUISAGE.PPT - Apresentação do MS PowerPoint disponível no software FactSage 5.2, 2004.

ERIKSSON, G.; PELTON, A. D. Critical Evaluation and Optimization of the Thermodynamic Properties and Phase Diagrams of the CaO-Al₂O₃, Al₂O₃-SiO₂ and CaO-Al₂O₃-SiO₂ Systems. **Metallurgical and Materials Transaction B**, v. 24B, p. 807-816, 1993.

FAULRING, G. M.; FARRELL, J. W.; HILTY, D. C. Steel Flow Through Nozzles: Influence of Calcium. **Iron & Steelmaker (I&SM)**, v. 7, n. 2, p. 14-20, 1980.

FAULRING, G. M. Inclusions Modifications in Semi-Killed Steels. **Ironmaking and Steelmaking**, p. 29-36, 1999.

FEA GERDAU AEP. Disponível em: <<http://www.gerdau.com.br/gerdauacosespeciais/afp/index.asp>>. Acesso em 04/07/2005.

FERNANDES M.; CHEUNG, N.; GARCIA A. Investigation of Nonmetallic Inclusions in Continuously Cast Carbon Steel by Dissolution of the Ferritic Matrix. **Materials Characterization**, n. 48, p. 255-261, 2002.

FERNANDES M. et al. Investigation of the Chemical Composition of Nonmetallic Inclusions Utilizing Ternary Phase Diagrams. **Materials Characterization**, n. 49, p. 437-443, 2003.

FRUEHAN, R. J. The Making, Shaping and Treating of Steel - Steelmaking and Refining Volume. 11. Ed. Pittsburgh, PA: AISE Steel Foundation, 1998.

FUHR, F. et al. Relationship Between Nozzle Deposits and Inclusion Composition in the Continuous Casting of Steels. **Iron and Steelmaker**, p. 53-58, December 2003a.

FUHR, F. et al. Use of BaO as Ladle Slag Tracer to Investigate the Source of Non-Metallic Inclusions. In: 14th IAS Steelmaking Conference, p. 349-357, San Nicolas, Argentina, 2003b.

GAYE, H.; RIBOUD P. V.; WELFRINGER, J. Use of Slag Model to Describe Slag-Metal Reactions and Inclusions Precipitation. In: International Conference on Slags, Fluxes and Salts, 3., 1989. **Proceedings...** p. 259-262.

GAYE, H.; FARAL, M.; LEHMANN, J. Computational Thermodynamics Applied to Steel Elaboration. **La Revue de Métallurgie-CIT / Science et Gene des Matériaux**, p. 125-134, 2003.

HERAEUS ELECTRO-NITE. Disponível em:

<<http://www.electro-nite.be/Products/Products.aspx>> Acesso em 05 jun. 2005.

HOLAPPA, L.; HELLE, A. S. Inclusion Control in High-Performance Steels. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 53, p. 177-186, 1995.

HOLAPPA, L. et al. Thermodynamic Examination on Inclusion Modification and Precipitation from Calcium Treatment to Solidified Steel. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 30, n. 2, p. 111-115, 2003.

JANKE, D. et al. Improvement of Castability and Quality of Continuously Cast Steel. **ISIJ International**, v. 40, n. 1, p. 31-39, 2000.

JONES, N. W. et al. Slag/Metal Interactions During Furnace Tapping Operations. In: International Conference on Slags, Fluxes and Salts, 6., 2000. **Proceedings...** p. 1-12, 2000.

JONSSON, P.; JONSSON, L. The Use of Fundamental Process Models in Studying Ladle Refining Operations. **ISIJ International**, v. 41, n. 11, p. 1289-1302, 2001.

JONSSON L.; SICHEN Du; JONSSON P. A New Approach to Model Sulphur Refining in a Gas-Stirred Ladle - A Coupled CFD and Thermodynamic Model. **ISIJ International**, v. 38, n. 3, p. 260-267, 1998.

JUNG, IN-HO; DECTEROV, S. A.; PELTON, A. D. Computer Applications of Thermodynamic Databases to Inclusion Engineering. **ISIJ International**, v. 44, n. 3, p. 527-536, 2004a.

JUNG, IN-HO; DECTEROV, S. A.; PELTON, A. D. A Thermodynamic Model for Desoxidation Equilibria in Steel. **Metallurgical and Materials Transaction B**, v. 35B, p. 493-507, 2004b.

KANG, Y.B.; LEE, H.G. Inclusions Chemistry for Mn/Si Deoxidized Steels: Thermodynamic Predictions and Experimental Confirmations. **ISIJ International**, v. 44, n. 6, p. 1006-1015, 2004.

KIESSLING, R. Non Metallic Inclusions in Steels Parts I-IV. London: The Institute of Materials, 1978.

KOWALSKI, M.; SPENCER, P. J.; NEUSCHÜTZ, D. Phase Diagrams, in Slag Atlas. 2. ed. Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmbH, 1995.

LACHMUND, H.; YONGKUN, X.; HARSTE K. Thermodynamic and Kinetic Aspects of the Desulphurisation Reaction in Secondary Metallurgy. **Steel Research**, n. 72, v. 11, p. 452-459, 2001.

LACHMUND, H.; XIE Y. High Purity Steels: A Challenge to Improved Steelmaking Processes. **Ironmaking and Steelmaking**. v. 30, n. 2, p. 125-129, 2003.

LARSEN, K.; FRUEHAN, R. J. Calcium Modification of Oxide Inclusions. **Transactions of the Iron & Steel Society of AIME**, v. 12, p. 125-132, 1991.

LEHMANN, J.; GAYE, H.; ROCABOIS P. The IRSID Slag Model for Steelmaking Process Control. In: International Conference on Mathematical Modelling and Simulation of Metal Technologies, 1., 2000. **Proceedings...** p. 89-96, Israel, November 13-15, 2000.

MADIAS, J. Palestra sobre Inclusões em Aços Acalmados com Alumínio e Tratados com Cálcio. Instituto Argentino de Siderurgia, p. 22-56, 1998.

MAPELLI, C. Study of the Non-Metallic Inclusions in Duplex Stainless Steels Performed by a Thermodynamic Formalism for Non-Dilute Alloys. **Revue de Metallurgie. Cahiers D'Informations Techniques**, v. 100, n. 1, p. 65-72, Janeiro de 2003.

MORAES, C. A. M. et al. Análise Termodinâmica das Interfaces Metal-Escória e Metal-Inclusões na Produção do Aço - Utilização de Modelo Termodinâmico Computacional e sua Combinação com Modelos de Escoamento. In: Congresso Anual da ABM - Internacional, 57., **Anais...** São Paulo, p. 348-358, julho de 2002.

NETO, F. B.; SILVA, A. C.; AVILLEZ, R. R. Análise Termodinâmica de Sistemas Contendo Óxidos de Titânio Visando o Controle de Inclusões Não-Metálicas em Aços. In: Congresso Anual da ABM - Internacional, 59., **Anais...** São Paulo, p. 948-958, julho de 2004.

OERTEL, L. C.; SILVA, A. C. Application of Thermodynamic Modeling to Slag-Metal Equilibria in Steelmaking. **Calphad**, v. 23, p. 379-391, 1999.

OERTEL L. C.; SILVA A. C. Aplicações do Modelamento Termodinâmico para a Previsão do Equilíbrio Metal-Escória em Aciaria. In: Seminário sobre Fusão, Refino e Solidificação dos Aços, 38., **Anais...** p. 439-455, 12 a 14/05 de 1997.

PELTON, A. D.; BLANDER, M. Thermodynamic Analysis of Ordered Liquid Solutions by a Modified Quasichemical Approach - Application to Silicate Slags. **Metallurgical and Materials Transaction B**, v. 17B, p. 805-815, 1986.

PELTON, A. D. Solution Models. In: Advanced Physical Chemistry for Process Metallurgy. N. Sano et al. Editors. 1997, Academic Press: San Diego, CA. p. 87-116.

PELTON, A. D. et al. The Modified Quasichemical Model I - Binary Solutions. **Metallurgical and Materials Transaction B**, v. 31B, p. 651-660, 2000.

PELTON, A. D.; CHARTRAND, P. The Modified Quasichemical Model II - Multicomponent Solutions. **Metallurgical and Materials Transaction A**, v. 32A, p. 1355-1360, 2001a.

PELTON, A. D.; CHARTRAND, P. The Modified Quasichemical Model IV - Two Sublattice Quadruplet Approximation. **Metallurgical and Materials Transaction A**, v. 32A, p. 1409-1416, 2001b.

PIMENTEL, M. F. et al. Efeitos das Práticas de Elaboração do Aço Sobre a Limpeza Interna dos Aços para Mola de Válvula (SAE 6150 e SAE 9254). In: Congresso Anual da ABM, 54., **Anais...** São Paulo, p. 101-111, julho de 1999.

PRODUÇÃO GERDAU AEP.

Disponível em: <http://www.gerdau.com.br/acosfinospiratini/afp/afp_producao.asp>. Acesso em 23 jan. 2005.

RIBEIRO, J. L. D.; CATEN, C. **Projeto de Experimentos**. Edição ano 2003. Porto Alegre. Escola de Engenharia, 2003.

SGTE. Scientific Group Thermodata Europe. Disponível em: <<http://www.sgte.org/>>. Acesso em 14 out. 2004.

SICHEN, Du et al. Thermochemical Modelling of Multicomponent Slags. In: International Conference on Mathematical Modelling and Simulation of Metal Technologies, 1., **Proceedings...** p. 218-233, Israel, November 13-15, 2000.

SIGWORTH, G. K.; ELLIOTT, J. F. The Thermodynamics of Liquid Dilute Iron Alloys. **Metal Science**, v. 8, p. 298-310, 1974.

SILVA, A. C. Refino dos Aços - Avanços e Perspectivas. In: Simpósio Aços: Perspectivas para os próximos 10 anos, p. 55-62, Rio de Janeiro, 2002.

SLAG ATLAS., 2. ed. Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmbH, 1995.

STEELMAKING DATA SOURCEBOOK. Sociedade Japonesa para a Promoção da Ciência. 19^o Comitê de Fabricação do Aço. Gordon and Breach Science Publishers, 1986.

SOUVENOT, F. et al. Secondary Steelmaking Slag Treatment for Inclusions Control in Semi-Killed Steels. In: Electric Furnace Conference Proceedings. p. 423 - 428, 1994.

STORY, S. R.; PICCONE, T. J.; FRUEHAN, R. J. Inclusion Analysis to Predict Casting Behavior. **Iron & Steel Technology**, p. 163-169, sept. 2004.

TURKDOGAN, E. T. Fundamentals of Steelmaking. The Institute of Materials, Londres, 1996.

VALDEZ, M. et al. Influencia del Tiempo Transcurrido Luego del Tratamiento con Calcio en la Composición del Acero y las Inclusiones. In: Seminário sobre Fusão, Refino e Solidificação dos Metais, 36., **Anais...** Vitória, 2000.

WAGNER, C. Thermodynamic of Alloys. Addison-Wesley Press Inc., Cambridge Mass., 1952.

ZHANG, L.; THOMAS, B. G. State of the Art in Evaluation and Control of Steel Cleanliness. **ISIJ International**, v. 43, n. 3, p. 271-291, 2003.

APÊNDICE A

PROGRAMA DE EXPERIÊNCIA - PEX

N° PEX	Rev.	Descrição	Tipo	Pág.
225/03	D	Amostragem durante o processo de produção da qualidade SAE 8620	Processo	127/ 1

Aplicação:	Qualidade SAE 8620 seção 150mm
Validade:	Corridas de SAE 8620
Pontos Críticos:	Amostragem para análise do aço e inclusões para estudo de otimização da adição de CaSi
Estudo do R&R (dimensional):	Não é necessário

Objetivo: Estudo para projeto de engenharia de inclusões, LASID/Wagner.

Observações:

-As medições de oxigênio ativo e temperatura devem ser inseridas por apontamento no registro de corrida.

-Na retirada de provas extras para análise de inclusões, utilizar amostrador sem desoxidante.

-As provas extras de aço retiradas deverão ser identificadas e guardadas na cabina do forno-panela, a serem retiradas por Wagner-Lasid.

-Este PEX somente deverá ser realizado com o acompanhamento do Eng. Wagner, do LASID

Fluxo	O Que	Como	Quem
VD	Junto com a PVD: -Retirar 1 prova extra. -Retirar prova de aço extra para análise de inclusões. -Medir oxigênio ativo e temperatura.	CELOX, amostradores	Oper. VD
VD	Imediatamente antes da adição do fio de CaSi: -Retirar uma prova de aço, a ser chamada de PAI; -Retirar prova de aço extra para análise de inclusões; -Medir oxigênio ativo e temperatura.	CELOX, amostradores	Oper. VD
VD	Imediatamente antes do transporte da panela para o LC e antes do fio de S: -Retirar uma prova de aço, a ser chamada de PCaSi; -Retirar prova de aço extra para análise de inclusões; -Medir oxigênio ativo e temperatura.	CELOX, amostradores	Oper. VD
LC	-Retirar uma prova extra juntamente com a PF. -Medir temperatura. -Identificar com número de corrida e guardar na cabine do LC, a ser retirada por Wagner-Lasid.	Amostradores	Oper. Plataforma LC
LC	Retirada de amostra: -1 bloco de 100mm, veio 2, no meio de corrida.	Corte com maçarico	Oper. de cabine e corte LC
Sala de Macros	-Cortar amostra de 10mm de espessura a partir da amostra de 100mm. Identificar a amostra com número de corrida e número do tarugo	Corte com serra	Fortunato

Cópias	Emitente	Área	Data
Aciaria	P. Fernandes	ACI	15/06/2004

APÊNDICE B

MODULOS DISPONÍVEIS NO *SOFTWARE*

O *software* é dividido em grupos de módulos, como se pode observar na figura 1.



Figura 1 - Tela de apresentação do *software* FactSage.

Os módulos disponíveis no *software* são os seguintes:

a) Módulos de informações

- **Slide Show** : lista de apresentações em MS Power Point contendo explicações e exemplos de aplicações dos módulos.
- **General** : para acessar a ajuda ou entrar em contato com os desenvolvedores do *software*.

b) Módulos de visualização e manipulação de bancos de dados

- **View Data** : lista as substâncias puras e exibe seus dados, lista as fases de cada tipo de solução.
- **Compound**: é possível entrar com substâncias puras em um banco de dados construído pelo usuário.

- **Solution:** é possível entrar com propriedades de misturas não ideais em um banco de dados construído pelo usuário.

c) Módulos de cálculos.

Esses módulos acessam os bancos de dados, permitindo realizar uma variedade de cálculos termoquímicos e produzir vários tipos de tabelas e figuras.

- **Reaction:** é possível calcular as propriedades termodinâmicas das espécies ou das reações químicas.

- **Predom:** para calcular e plotar diagramas de predominância usando o banco de dados de substâncias puras.

- **E_{pH}** : para calcular e plotar diagramas de E_{pH} (Pourbaix) usando o banco de dados de substâncias puras.

- **Equilib:** este módulo utiliza o modelo de minimização da energia de Gibbs para simular equilíbrios heterogêneos complexos usando o banco de dados de substâncias puras e de soluções.

- **Phase Diagram:** para calcular e plotar diagramas de fase usando o banco de dados de substâncias puras e de soluções.

- **Optimize:** para otimização do banco de dados termodinâmico e de diagramas de fase.

d) Módulos de manipulação dos resultados.

Esses módulos acessam os resultados produzidos pelos módulos de cálculo e permitem construir tabelas e gráficos ou ainda criar misturas ou soluções para serem reutilizadas nos módulos de cálculo.

SIMULANDO O EQUILÍBRIO AÇO/INCLUSÕES

Os passos para a realização de uma simulação são os seguintes (figuras 2 a 4):

- 1º. Abrir um novo arquivo;
- 2º. Definir os reagentes. Podem-se especificar as condições iniciais de temperatura e pressão para cada reagente em *initial conditions* (condições iniciais). Depois de definidos quais serão os reagentes, clica-se em *next* para ir para a próxima janela;
- 3º. Definir os prováveis compostos que serão formados e as soluções que serão consideradas;
- 4º. Definir as condições finais de temperatura e pressão;
- 5º. Calcular o equilíbrio.

Nos resultados, o *software* também apresenta os valores das grandezas termodinâmicas, como Energia Livre e Entalpia.

Nas janelas *List* e *Results* é possível verificar a distribuição de um elemento nas diversas fases formadas, verificar a quantidade dos elementos em gramas, mol e % em massa e construir gráficos.

É possível exportar os resultados para o Microsoft Excel, e assim construir gráficos e tabelas comparativas.

Como a versão do *FactSage 5.2* é em ambiente Windows, sua manipulação é muito simples. A principal meta é entender como ocorrem os fenômenos termodinâmicos e interpretar de maneira correta os resultados obtidos.

Reactants Janela de reagentes

Adicionar um novo reagente

Tabela de reagentes

Equilib possui 4 janelas:

Janela **Reactants**

Janela **List**

Janela **Results**

Janela de **Menu**

Reactants - Equilib

File Edit Table Units Data Search Help

T(K) P(atm) Energy(J) Mass(mol) Vol(l)

1 - 4

Abrir

1º passo: Clicar para criar um novo arquivo

Mass(mol)	Species	Phase	T(K)	P(total)**	Stream#	Data
1	Mg	solid	1000.00	1.0	1	FACT
+ 3	Cu2O	solid	1000.00	1.0	1	FACT
+ 2	Fe3C	solid-1 solid-a	1000.00	1.0	1	FACT
+ 1	Ar	gas	1000.00	1.0	1	FACT

2º passo: Definir os reagentes

Lista de bancos de dados de compostos e soluções

initial conditions Para seleccionar quais serão as condições iniciais.

initial conditions

Next >>

Pressionar «Next» para ir até a janela de **Menu**

FactSage 5.0 Compound: FACT Solution: FACT

Figura 2 - Inserção dos dados de entrada no *software* FactSage.

The image shows the FactSage 5.0 software interface with several callouts explaining the steps for defining simulation conditions:

- Janela Menu:** Points to the 'F Menu' button in the top-left corner.
- Sumário da janela Reactants:** Points to the 'Reactants (4)' section containing the chemical formula: $Mg + 3 Cu_2O + 2 Fe_3C + Ar$.
- 3º passo:** A yellow box with a red border containing the text: "Seleção dos produtos compostos, ex.: fase gás ideal e fase sólido puro. Seleção das soluções, ex.: fase ferro líquido e fase escória." It points to the 'Products' section where 'gas ideal' and 'solid' are selected.
- 4º passo:** A yellow box with a green border containing the text: "Condições finais: ex.: 25°C, 1 atm." It points to the 'Final Conditions' section where T(C) is set to 25 and P(atm) is set to 1.
- 5º Pressionar para calcular o equilíbrio:** A yellow box with a blue border containing the text: "5º Pressionar para calcular o equilíbrio." It points to the 'Calculate >>' button in the 'Equilibrium' section.

The interface also shows a 'Salvar' (Save) button, an 'Abrir' (Open) button, and a 'Nova reação' (New reaction) button. The 'Equilibrium' section includes options for 'normal', 'predominant', and 'open' calculations, and a 'Calculate >>' button.

Figura 3 - Definição das condições de simulação.

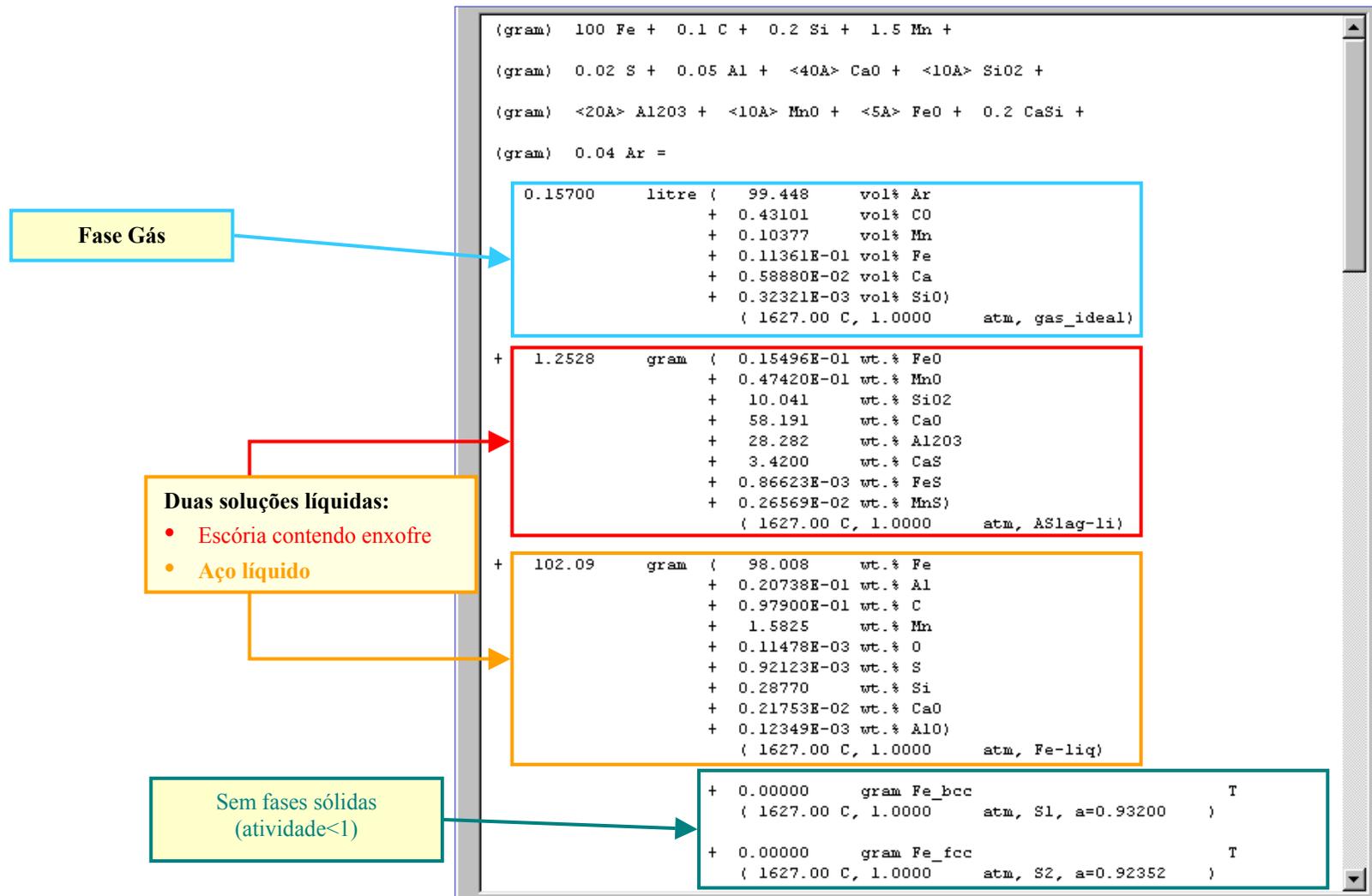


Figura 4 - Apresentação dos resultados do *software FactSage* (dessulfuração com CaSi).