

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR MARCOLINO FERNANDES NETO
..... E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 29 / 03 / 2001

Mauro Garcia
ORIENTADOR

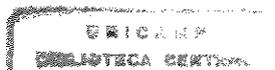
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

**Análise de Inclusões Não-Metálicas em Aço de
Baixo Carbono Desoxidado ao Alumínio
Produzido por Lingotamento Contínuo**

Autor: Marcolino Fernandes Neto
Orientador: Prof. Dr. Amauri Garcia

29/01

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE



UNIDADE	30		
N.º CHAMADA:	T/ UNICAMP		
	F391a		
V.	Ex.		
TOMBO BC/	46200		
PROC.	76-392/01		
C	<input type="checkbox"/>	D	<input checked="" type="checkbox"/>
PRECOS	R\$ 11,00		
DATA	25/10/01		
N.º CPD			

CM00161004-B

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Análise de Inclusões Não-Metálicas em Aço de Baixo Carbono Desoxidado ao Alumínio Produzido por Lingotamento Contínuo

**Autor: Marcolino Fernandes Neto
Orientador: Prof. Dr. Amauri Garcia**

Curso: Engenharia Mecânica
Área de Concentração: Materiais e Processos

Tese de doutorado apresentada à Comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2001
S.P. - Brasil

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

F391a

Fernandes Neto, Marcolino

Análise de inclusões não-metálicas em aço de baixo carbono desoxidado ao alumínio produzido por lingotamento contínuo / Marcolino Fernandes Neto.-- Campinas, SP: [s.n.], 2001.

Orientador: Amauri Garcia.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

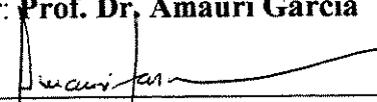
1. Aço - Inclusões. 2. Fundição contínua. 3. Termodinâmica. 4. Diagramas de fase ternária. I. Garcia, Amauri. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

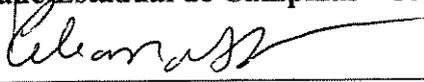
TESE DE DOUTORADO

**Análise de Inclusões Não-Metálicas em Aço de
Baixo Carbono Desoxidado ao Alumínio
Produzido por Lingotamento Contínuo**

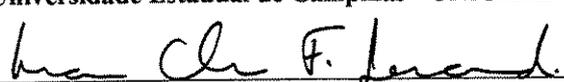
Autor: Marcolino Fernandes Neto
Orientador: Prof. Dr. Amauri Garcia



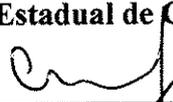
Prof. Dr. Amauri Garcia, Presidente
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP



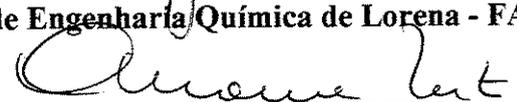
Profa. Dra. Célia Marina Freire
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP



Profa. Dra. Maria Clara Fillipini Ierardi
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP



Prof. Dr. Carlos Ângelo Nunes
Faculdade de Engenharia Química de Lorena - FAENQUIL



Prof. Dr. Carlos de Moura Neto
Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA

Campinas, 28 de março de 2001

Dedicatória:

A minha querida esposa, Aparecida Maria de Lourdes Costa, pelo apoio, incentivo e compreensão durante todos os anos que dediquei aos estudos de Pós-Graduação, para a realização deste trabalho.

Aos meus irmãos, Norma Elisabete Fernandes Lima, Rosa Malena Fernandes Lima, Margarida Márcia Fernandes Lima, Gilberto Fernandes lima, Eder Elias de Lima e José Lanzilote Elias de Lima.

Aos meus pais, Júlio Fernandes de Lima e Maria Elias de Lima, base de minha formação.

Agradecimentos

Este trabalho não poderia ser realizado sem a colaboração e apoio de diversas pessoas e instituições às quais presto os meus sinceros agradecimentos:

A Deus Pai, criador do Universo, pela oportunidade de participar do mundo dos mortais.

A minha querida esposa, Aparecida, pelo apoio, incentivo e compreensão em todos os momentos que dediquei aos estudos de Pós-Graduação.

Ao Prof. Amauri Garcia pela orientação, objetividade, direcionamento deste trabalho e continuidade do grupo de pesquisa.

Ao Engenheiro Dr. Joaquim Costa pela sugestão do tema e apoio durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

À Companhia Siderúrgica Belgo-Mineira, Usina de João Monlevade, Minas Gerais, em especial aos Engenheiros André Cunha, Joaquim Costa e Wellerson Ribeiro, pelo apoio, estágios concedidos e fornecimento de todas as amostras de aço necessárias para a realização deste trabalho.

Aos colegas do grupo de pesquisa Carlos Santos, Jaime Spim, José Quaresma, Wislei Osório, José Pires e Noé Cheung pelo agradável convívio e imensurável espírito de solidariedade e companheirismo.

Ao CNPq, pela concessão de bolsa durante o período de elaboração deste trabalho.

À Coordenação de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica – UNICAMP na pessoa do Prof. Kamal Ismail pelo custeio financeiro em eventos científicos para a divulgação de resultados deste trabalho.

À técnica do Laboratório de Caracterização de Materiais, Rita Jacon, pelo apoio no desenvolvimento da parte experimental deste trabalho.

À Prof. Maria Clara Fillipini Ierardi pelo incentivo durante a realização deste trabalho.

A todos que, direta ou indiretamente, tornaram possível o desenvolvimento deste trabalho.

“A imaginação leva-nos muitas vezes a mundos que nunca existiram.
Sem ela, porém, não iríamos a parte alguma.”
Carl Sagan

Resumo

FERNANDES NETO, Marcolino. Análise de Inclusões Não-Metálicas em Aço de Baixo Carbono Desoxidado ao Alumínio Produzido por Lingotamento Contínuo. Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2001. 216 p. Tese (Doutorado)

Este trabalho trata da análise de inclusões não-metálicas formadas ao longo das várias etapas do processo industrial de elaboração do aço SAE 1015, desoxidado ao alumínio, produzido via lingotamento contínuo na forma de tarugos, visando conhecer e entender melhor a formação de inclusões com o objetivo de obter um produto siderúrgico de melhor qualidade. Inicialmente, utilizou-se o método metalográfico convencional com o auxílio de microscópio eletrônico de varredura (MEV) acoplado a um sistema de análise por energia dispersiva (EDS), determinando o tamanho, a forma, a distribuição e a composição química elementar das inclusões presentes nas amostras de aço. Na busca de obter maior precisão na caracterização das inclusões, foi desenvolvido um método de separação das inclusões da matriz ferrítica, através da dissolução dessa matriz em ácido clorídrico (HCl). A partir dos resultados da composição química elementar das inclusões, foi desenvolvido um software que fornece, de maneira simples e rápida, em forma de relatório, as inclusões representadas em diagrama de fases ternário, obtendo-se de modo visível as fases constituintes de tais inclusões. Essa técnica constitui-se em uma ferramenta útil que possibilita conhecer e controlar melhor as inclusões presentes nos produtos siderúrgicos. Um estudo termodinâmico e cinético das reações químicas de formação de inclusões em aços foi realizado para avaliar se, em determinadas condições, é possível ocorrer a formação de um determinado tipo de inclusão. A partir desse estudo, foi proposto e desenvolvido um software que faz a ligação entre um modelo matemático de solidificação e um modelo termodinâmico, sendo capaz de prever a formação de inclusões ao longo do processo de lingotamento contínuo de aços.

Palavras Chaves:

Inclusões não-metálicas, Lingotamento contínuo, Termodinâmica, Diagrama de fases ternário

Abstract

FERNANDES NETO, Marcolino. Analysis of Non-Metallic Inclusions of Low Carbon Steel Killed by Aluminum Produced by Continuous Casting . Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2001. 216 p. Tese (Doutorado)

This work investigates the non-metallic inclusions which are formed along the several stages of the industrial process of elaboration of the SAE 1015 steel, killed by aluminum, produced by continuous casting in the billets form, seeking a better understanding of the formation of inclusions with the objective of attaining a siderurgical product of better quality. Initially, a conventional metallographic method was used with the aid of a scanning electron microscope (SEM) connected to an energy-dispersive spectrometer system (EDS), determining: size, form, distribution and the elementary chemical composition of the inclusions. In order to have the inclusions more accurately characterized a method of separation of inclusions from the ferritic matrix was developed, by using the dissolution of the metallic matrix in hydrochloric acid (HCl). A software which uses as input data the results of the elementary chemical composition of the inclusions was developed, can supply in a simple and quick way, in a report form where the inclusions are represented in ternary phase diagrams. This permits being obtained the constituents of such inclusions to be determined, consisting on an useful tool which facilitates a better knowledge and control of inclusions in siderurgical products. A thermodynamic and kinetic study of reactions of formation of inclusions in steels was accomplished in order to determine conditions which favors the formation of a particular type of inclusion. After this study, a software is proposed, which permits the connection between a mathematical solidification model and a thermodynamic model, and it is able to predict the formation of inclusions along the continuous casting of steel.

Key words:

Non-metallic inclusions, Continuous casting, Thermodynamics, Ternary phase diagrams

Índice

Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xvi
Nomenclatura	xvii
1 – Introdução	1
1.1 – Considerações Iniciais	1
1.2 – Objetivo do Trabalho	6
2 – Inclusões Não-Metálicas nos Aços	8
2.1 – Classificação dos Tipos de Inclusões Não-Metálicas nos Aços	9
2.2 – Inclusões Formadas Durante o Processo de Desoxidação de Aços ao Alumínio	14
2.3 – Medidas Sugeridas para Minimizar a Ocorrência de Inclusões em Aços Desoxidados ao Alumínio	18
2.4 – Investigação da Origem e Natureza das Inclusões nos Aços	22
2.5 – Métodos de Determinação e Identificação de Inclusões nos Aços	24
3 – Lingotamento contínuo de Aços	29
3.1 - Introdução	29
3.2 - O Processo de Lingotamento Contínuo de Aços	31
3.3 - A Máquina de Lingotamento Contínuo de Aços	32
3.4 Produtos do Lingotamento Contínuo de Aços	43
3.5 Principais Tipos de Máquinas de Lingotamento Contínuo	44
4 - Termodinâmica das Reações Químicas	47
4.1 - Introdução	47
4.2 – Conceitos	47
4.3 – Energia Livre e Equilíbrio Termodinâmico	48
4.4 – Energia Livre e Equilíbrio Termodinâmico de Fases Gasosas	51
4.5 – Energia Livre e Equilíbrio Termodinâmico entre Fases Condensadas Puras e Gases	55
4.6 - Energia Livre e Equilíbrio Termodinâmico entre Fases Condensadas Não Puras e Gases	56

4.7 – Soluções Metalúrgicas	59
4.8 – Soluções Ideais	60
4.9– Soluções Não Ideais	62
4.10 – Soluções Diluídas (Lei de Henry)	64
4.11 – Solução Diluída com Vários Componentes: Coeficientes de Interação	71
4.12 – Modelo Físico para a Energia Livre	73
4.13 - Análise da Cinética de Reações Químicas de um Sistema Industrial	82
5 - Análise Experimental	87
5.1 - Acompanhamento da Evolução de Formação de Inclusões Não-Metálicas em Aço de Baixo Carbono Desoxidado ao Alumínio	87
5.2 - Desenvolvimento de um Método de Dissolução da Matriz Ferrítica em Ácido Clorídrico (HCl)	91
6 - Resultados e Discussões	96
6.1 - Inclusões Observadas nas Diferentes Etapas de Fabricação do Aço SAE 1015	96
6.2 - Representação e Interpretação da Composição Química de Inclusões em Diagrama de Fases Ternário	159
6.3 - Interação Entre um Modelo Matemático de Solidificação e um Modelo Termodinâmico de Previsão de Inclusões Não-Metálicas ao Longo do Processo de Lingotamento Contínuo de Aço	173
6.3.1 - Modelo matemático de solidificação do processo de lingotamento contínuo de placas de aços	173
6.3.2 - Modelo termodinâmico das reações químicas de formação de inclusões não-metálicas	177
6.3.3 - Interação entre o modelo matemático de solidificação e o termodinâmico	184
7 - Conclusões e Propostas para Trabalhos Futuros	190
8.1 Conclusões	190
8.2 – Propostas para Trabalhos Futuros	192
Bibliografia	194
Apêndice	205

Lista de Figuras

Figura 1.1 – Fluxograma do processo de produção da Companhia Siderúrgica Belgo-Mineira de João Monlevade MG	2
Figura 2.1 – Inclusões de alumina: (a) na forma esférica e (b) na forma agrupada	11
Figura 2.2 – Seqüência de adições de desoxidantes e ligas na etapa de desoxidação do aço SAE 1015 de baixo teor de carbono desoxidado ao alumínio	15
Figura 2.3 – Aspectos da morfologia e da composição química de inclusões encontradas em aços desoxidados ao alumínio	16
Figura 2.4 – Evolução de oxigênio total em aço desoxidado ao alumínio durante o tratamento em forno panela	17
Figura 2.5 – Diagrama ternário Al_2O_3 - SiO_2 - CaO . A região “II” indica a composição química de escória sintética para aços desoxidados ao alumínio	21
Figura 2.6 – Representação esquemática da modificação de inclusões no tratamento com cálcio	23
Figura 2.7 – Resumo das técnicas de identificação de inclusões nos aços	26
Figura 3.1 - Esquema comparativo das etapas dos processos de lingotamento convencional e contínuo	30
Figura 3.2 – Desenho esquemático da seqüência de etapas de um processo de lingotamento contínuo de placas de aço	32
Figura 3.3 - Planta de um sistema de lingotamento contínuo de placas	33
Figura 3.4 – Torre de painelas	34
Figura 3.5 - Painela posicionada sobre o distribuidor	34
Figura 3.6 - Válvula gaveta da painela	35
Figura 3.7 – Tubo cerâmico de proteção do jato de aço líquido entre a painela e o distribuidor	36
Figura 3.8 – Válvula gaveta do distribuidor	37
Figura 3.9 - Válvula tampão do distribuidor	37
Figura 3.10 – Tubo de imersão utilizados entre o distribuidor e o molde	38

Figura 3.11 – Sistema de proteção do jato de aço líquido para tarugos	39
Figura 3.12 – Sistema de molde para lingotamento contínuo de tarugos	40
Figura 3.13 – Esquema de seções transversais de moldes para tarugo, bloco e placa	41
Figura 3.14 - Esquema do sistema metal/molde	42
Figura 3.15 – Principais tipos de máquinas de lingotamento contínuo de aço	45
Figura 4.1 - Esquema de “recipiente fechado” contendo o sistema (Si-O ₂ -SiO ₂) no estado-padrão à temperatura “T”	50
Figura 4.2 – Esquema de um “recipiente fechado” contendo o sistema (Si-O ₂ -SiO ₂) no estado de equilíbrio à temperatura “T”	51
Figura 4.3 - Esquema de “recipientes fechados” mostrando um trabalho de expansão ou compressão para passar o gás de uma situação para outra à temperatura “T”	51
Figura 4.4 - Esquema de “recipientes fechados” mostrando um sistema no estado puro (a) e outro no estado não puro (b), à temperatura “T”	57
Figura 4.5 – Esquema gráficos mostrando: (a) Lei de Raoult e (b) Conseqüência da Lei de Raoult	62
Figura 4.6 - Esquema de gráficos mostrando o desvio da Lei de Raoult: (a) Desvio negativo da idealidade e (b) Desvio positivo da idealidade	64
Figura 4.7 - Esquema de gráficos mostrando a variação da atividade “versus” fração molar: (a) Solução com desvio negativo (b) Solução com desvio positivo	66
Figura 4.8 - Esquema gráfico mostrando a variação da atividade “versus” fração molar e a reta da lei de Henry extrapolada até a fração molar igual a 1	68
Figura 4.9 - Esquema gráfico mostrando a variação da atividade “versus” fração molar e ponto (P) correspondente à concentração de 1% em peso do soluto “B”	70
Figura 4.10 - Esquema do modelo físico para a energia livre	74
Figura 4.11 – Esquema de “recipientes fechados” mostrando a transformação de um sistema no estado-padrão (a - inicial) para o estado de equilíbrio (b - final) a uma mesma temperatura “T”	74
Figura 4.12 – Esquema gráfico resumido do diagrama de Ellingham contendo sistemas importantes na metalurgia	77

Figura 4.13 - Esquema mostrando os campos de estabilidade do sistema e o significado dos termos da expressão geral da variação da energia livre num diagrama de Ellingham	79
Figura 4.14 – Esquema mostrando as linhas de equilíbrio para dois sistemas diferentes e as respectivas variação da energia livre-padrão de formação dos óxidos a uma dada temperatura “T” num diagrama de Ellingham	79
Figura 4.15 – Cinética da desoxidação do aço pelo alumínio	84
Figura 5.1 - Planejamento da seqüência de coleta de amostras em uma corrida de aço de baixo teor de carbono (SAE 1015) desoxidado ao alumínio	88
Figura 5.2 – Amostradores utilizados para aço líquido desoxidado ao alumínio	89
Figura 5.3 - Formatos das amostras colhidas no aço líquido após a solidificação das mesmas	89
Figura 5.4 – Procedimento experimental utilizado para identificação de inclusões não-metálicas pelo método metalográfico convencional	90
Figura 5.5 – Procedimento experimental para caracterização de inclusões não-metálicas pelo método de dissolução da matriz ferrítica em ácido clorídrico (HCl)	92
Figura 5.6 – Esquema da montagem experimental utilizada nas etapas de dissolução e filtragem no método de dissolução da matriz ferrítica em ácido clorídrico (HCl)	94
Figura 6.1 – Fotografias de inclusões obtidas na amostra colhida no convertedor LD no final de sopro, momento antes do vazamento do aço líquido para a panela (corrida de nº 011244)	97
Figura 6.2 – Fotografias de inclusões obtidas na amostra colhida na panela, após o vazamento do aço líquido do convertedor LD para a panela (corrida de nº 011244)	98
Figura 6.3 – Fotografias de inclusões obtidas na amostra colhida no forno panela, antes de adicionar “Al” na forma de fio (corrida de nº 011244)	99
Figura 6.4 – Fotografias de inclusões obtidas na amostra colhida no forno panela, após a adição de “Al” na forma de fio (corrida de nº 011244)	99
Figura 6.5 – Fotografias de inclusões obtidas na amostra colhida no forno panela, 5 min após a adição de “Al” na forma de fio (corrida de nº 011244)	100
Figura 6.6 – Fotografias de inclusões obtidas na amostra colhida no forno panela, 10 minutos após a adição de “Al” na forma de fio (corrida de nº 011244)	101

Figura 6.7 – Fotografias de inclusões obtidas na amostra colhida no forno panela, após a adição de CaSi (corrida de nº 011244)	101
Figura 6.8 – Fotografias de inclusões obtidas na amostra colhida no forno panela, após 10 minutos da adição de CaSi (final de tratamento do aço) (corrida de nº 011244)	102
Figura 6.9 – Fotografias de inclusões obtidas na amostra colhida no distribuidor, após 15 minutos de início de lingotamento (corrida de nº 011244)	103
Figura 6.10 – Fotografias de inclusões obtidas na amostra colhida no tarugo, região central (corrida de nº 011244)	104
Figura 6.11 – Fotografias de inclusões obtidas na amostra colhida no fio máquina, seção transversal (corrida de nº 011244)	104
Figura 6.12 – Fotografias de inclusões obtidas na amostra colhida no fio máquina, seção longitudinal (corrida de nº 011244)	105
Figura 6.13 – Fotografias de imagem de raios-X dos elementos químicos presentes nas inclusões que contêm enxofre em suas análises e obtidas em amostra colhida no forno panela, após 10 minutos da adição de CaSi (final de tratamento do aço) (corrida de nº 011244)	115
Figura 6.14 – Fotografias de imagem de raios-X dos elementos químicos presentes nas inclusões que contêm enxofre em suas análises e obtidas em amostra colhida no distribuidor, após 15 minutos de início de lingotamento (corrida de nº 011244)	116
Figura 6.15 – Fotografias de imagem de raios-X dos elementos químicos presentes nas inclusões que contêm enxofre em suas análises e obtidas em amostra de tarugo, região central (corrida de nº 011244)	117
Figura 6.16 – Fotografias de imagem de raios-X dos elementos químicos presentes nas inclusões que contêm enxofre em suas análises e obtidas em amostra de fio máquina, posição 1, longitudinal (corrida de nº 011244)	118
Figura 6.17 – Fotografias de inclusões obtidas na amostra colhida no convertedor LD no final de sopro, momento antes do vazamento do aço líquido para a panela (corrida de nº 19140)	119
Figura 6.18 – Fotografias de inclusões obtidas na amostra colhida na panela, após o vazamento do aço líquido do convertedor LD para a panela (corrida de nº 19140)	120

Figura 6.19 – Fotografias de inclusões obtidas na amostra colhida no forno panela, antes de adicionar “Al” na forma de fio (corrida de nº 19140)	121
Figura 6.20 – Fotografias de inclusões obtidas na amostra colhida no forno panela, após a adição de “Al” na forma de fio (corrida de nº 19140)	122
Figura 6.21 – Fotografias de inclusões obtidas na amostra colhida no forno panela, 5 minutos após a adição de “Al” na forma de fio (corrida de nº 19140)	122
Figura 6.22 – Fotografias de inclusões obtidas na amostra colhida no forno panela, 10 minutos após a adição de “Al” na forma de fio (corrida de nº 19140)	123
Figura 6.23 – Fotografias de inclusões obtidas na amostra colhida no forno panela, após a adição de CaSi (corrida de nº 19140)	123
Figura 6.24 – Fotografias de inclusões obtidas na amostra colhida no forno panela, após 10 minutos da adição de CaSi (final de tratamento do aço) (corrida de nº 19140)	124
Figura 6.25 – Fotografias de inclusões obtidas na amostra colhida no distribuidor, após 15 minutos de início de lingotamento (corrida de nº 19140)	124
Figura 6.26 – Fotografias de inclusões obtidas na amostra colhida no tarugo, região central (corrida de nº 19140)	125
Figura 6.27 – Fotografias de inclusões obtidas na amostra colhida no fio máquina, posição transversal (corrida de nº 19140)	127
Figura 6.28 – Fotografias de inclusões obtidas na amostra colhida no fio máquina, posição longitudinal (corrida de nº 19140)	129
Figura 6.29 – Fotografias de inclusões isoladas da matriz ferrítica obtidas pelo método da dissolução da matriz metálica em ácido clorídrico (HCl) de amostras colhidas antes do vazamento do aço SAE 1015 para o forno panela (corrida de nº 19140)	143
Figura 6.30 – Fotografias de inclusões isoladas da matriz ferrítica obtidas pelo método da dissolução da matriz metálica em ácido clorídrico (HCl) de amostras colhidas do aço SAE 1015 no forno panela, 5 minutos após a adição de “Al” na forma de fio (corrida de nº 19140)	143

Figura 6.31 – Fotografias de inclusões isoladas da matriz ferrítica obtidas pelo método da dissolução da matriz metálica em ácido clorídrico (HCl) de amostras colhidas do aço SAE 1015 no distribuidor, 15 minutos após o início do lingotamento contínuo (corrida de nº 19140)	144
Figura 6.32 – Fotografias de inclusões isoladas da matriz ferrítica obtidas pelo método da dissolução da matriz metálica em ácido clorídrico (HCl) de amostras colhidas do aço SAE 1015 na região central do tarugo (corrida de nº 19140)	145
Figura 6.33 – Fotografias de inclusões isoladas da matriz ferrítica obtidas pelo método da dissolução da matriz metálica em ácido clorídrico (HCl) de amostras colhidas do aço SAE 1015 de fio máquina (corrida de nº 19140)	146
Figura 6.34 - Diagrama de fases CaO - Al ₂ O ₃	156
Figura 6.35 – Diagrama de fases ternário (MnO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂)	161
Figura 6.36 – Tela de apresentação do formulário de entrada de dados do programa “inclusão.xls”	163
Figura 6.37 - Fluxograma do programa de representação e interpretação de composição química elementar de inclusões em diagrama de fases ternário	166
Figura 6.38 – Diagrama de fases ternário – RO.Al ₂ O ₃ .SiO ₂ com os pontos plotados correspondentes às composições químicas das inclusões que possuem um teor em MgO menor que 2,5% e MnO menor que 7,5% (FP – forno panela e LD – convertedor)	168
Figura 6.39 – Diagrama de fases quaternário – RO.MnO.Al ₂ O ₃ .SiO ₂ com os pontos plotados sobre a seção de 15% de MnO correspondentes às composições químicas de MnO entre 7,5% a 17,5% (FP – forno panela)	169
Figura 6.40 – Diagrama de fases quaternário – RO.MnO.Al ₂ O ₃ .SiO ₂ com os pontos plotados sobre a seção de 20% de MnO correspondentes às composições químicas de MnO maior do que 17,5% (FP – forno panela)	170
Figura 6.41 – Diagrama de fases quaternário – RO.MgO.Al ₂ O ₃ .SiO ₂ com os pontos plotados sobre a seção de 5% de MgO correspondentes às composições químicas de MgO maior do que 2,5% e menor do que 7,5% (FP – forno panela e LD – convertedor)	171

Figura 6.42 – Diagrama de fases quaternário – RO.MgO.Al ₂ O ₃ .SiO ₂ com os pontos plotados sobre a seção de 10% de MgO correspondentes às composições químicas de MgO maior do que 10% (FP – forno panela)	172
Figura 6.43 – Desenho esquemático de um quarto do lingote destacando a área modelada matematicamente	174
Figura 6.44 – Malha do MDF acoplada ao sistema físico	176
Figura 6.45 – Diagrama geral de funcionamento da interação entre o modelo matemático e o termodinâmico para a previsão de formação de inclusões	184
Figura 6.46 - Fluxograma do programa termodinâmico para a determinação da quantidade de inclusões formadas ao longo do processo de lingotamento contínuo de aço	186
Figuras 6.47 – Concentração média em peso da inclusão CaO nas zonas pastosa e líquida da placa para cada região de resfriamento da máquina de lingotamento contínuo (simulação considerando o teor de oxigênio no banho de 0,045%)	188
Figuras 6.48 – Concentração média em peso da inclusão Al ₂ O ₃ nas zonas pastosa e líquida da placa para cada região de resfriamento da máquina de lingotamento contínuo (simulação considerando o teor de oxigênio no banho de 0,045%)	188
Figuras 6.49 – Concentração média em peso da inclusão SiO ₂ nas zonas pastosa e líquida da placa para cada região de resfriamento da máquina de lingotamento contínuo (simulação considerando o teor de oxigênio no banho de 0,045%)	189
Figuras 6.50 – Concentração média em peso da inclusão CaS nas zonas pastosa e líquida da placa para cada região de resfriamento da máquina de lingotamento contínuo (simulação considerando o teor de oxigênio no banho de 0,000045%)	189

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Avaliação micrográfica da quantidade de inclusões nos aços	13
Tabela 2.2 – Tipos de inclusões não-metálicas encontradas nos aços	14
Tabela 3.1 - Classificação dos principais produtos obtidos na máquina de lingotamento contínuo de aços	43
Tabela 4.1 - Velocidades de ascensão de algumas inclusões	86
Tabela 6.1 – Composição química do aço SAE 1015, corrida (011244) – (% em peso)	96
Tabela 6.2 - Microanálise da composição química (% em peso) das inclusões não-metálicas, utilizando o microscópio eletrônico de varredura (MEV), acoplado a um sistema de análise por energia dispersiva (EDS), em amostras de aço SAE 1015, colhidas ao longo da corrida de nº 011244, preparadas através do método metalográfico convencional	107
Tabela 6.3 – Composição química do aço SAE 1015, corrida (19140) – (% em peso)	119
Tabela 6.4 - Microanálise da composição química (% em peso) das inclusões não-metálicas, obtidas com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura (MEV), acoplado a um sistema de análise por energia dispersiva (EDS), em amostras de aço SAE 1015, colhidas ao longo da corrida de nº 19140, preparadas através do método metalográfico convencional	131
Tabela 6.5 - Microanálise da composição química (% em peso) das inclusões não-metálicas isoladas da matriz ferrítica, obtida com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV), acoplado a um sistema de análise por energia dispersiva (EDS), em amostras de aço SAE 1015, colhida ao longo da corrida de nº 19140, preparadas através do método de dissolução da matriz metálica em ácido clorídrico	148
Tabela 6.6 – Estequiometria das reações químicas de formação de inclusões não-metálicas (óxidos)	164
Tabela 6.7 – Dados reportados na literatura e na indústria siderúrgica	164
Tabela 6.8 –Estequiometria das reações químicas de formação de inclusões não-metálicas (de óxidos e sulfetos)	183
Tabela 6.9 - Características dimensionais, dados de entrada no modelo de solidificação de lingotamento contínuo de placas	185
Tabela 6.10 - Composição química do aço SAE 1015 desoxidado ao alumínio – (% em peso)	185
Tabela 7.1 – Tamanhos e formas das inclusões não-metálicas formadas ao longo das diferentes etapas do processo de fabricação do aço de baixo carbono (SAE 1015) desoxidado ao alumínio	191

Nomenclatura

Letras Latinas

a_i – Atividade raoultiana do constituinte “i” na solução	[adimensional]
c – Calor específico	[J / kg . K]
c' – Pseudo calor específico	[J / kg . K]
c_l – Calor específico do líquido	[J / kg . K]
c_s – Calor específico do sólido	[J / kg . K]
dP – Variação infinitesimal da pressão	[atm]
dG – Variação infinitesimal da energia livre	[J / mol]
dn_i – Quantidade infinitesimal de moles de um componente “i”	[moles]
e_j^i – Coeficiente de interação henriana do componente “j” sobre o “i”	[adimensional]
f_i – Fugacidade do vapor do constituinte “i” em equilíbrio com “i” na solução	[adimensional]
f_i^o – Fugacidade do vapor do constituinte “i” em equilíbrio com “i” puro	[adimensional]
f_l – Fração de líquido na zona pastosa	[adimensional]
f_s – Fração de sólido na zona pastosa	[adimensional]
g – Aceleração da gravidade	[m / s ²]
G – Energia livre	[J / mol]
ΔG – Variação de energia livre	[J / mol]
ΔG^o – Variação de energia livre-padrão	[J / mol]
h – Coeficiente de transferência de calor	[W / m ² . K]
h_i – Atividade henriana do constituinte “i” na solução	[adimensional]
H – Entalpia	[J / mol]
ΔH – Variação de entalpia	[J / mol]
ΔH^o – Variação de entalpia-padrão	[J / mol]
i – Posição do elemento dentro da malha do MDF	[adimensional]
k – Constante de proporcionalidade (Capítulo 4)	[adimensional]
k – Condutividade térmica (Capítulo 6)	[W / m . K]

k' – Coeficiente de atividade (Capítulo 4)	[adimensional]
k'' – Coeficiente de redistribuição de soluto (Capítulo 6)	[adimensional]
k_{eq} – Condutividade térmica equivalente (Capítulo 6)	[W / m . K]
k_l – Condutividade térmica do líquido (Capítulo 6)	[W / m . K]
k_s – Condutividade térmica do sólido (Capítulo 6)	[W / m . K]
K – Constante de equilíbrio de uma reação (Capítulo 4)	[adimensional]
K_{eq} – Constante de equilíbrio de uma reação (Capítulo 6)	[adimensional]
L – Calor latente de fusão	[J / kg]
\dot{m} – Vazão mássica	[kg / s]
n – Contador de interação no tempo do MDF (Capítulo 6)	[adimensional]
n – Número de moles (Capítulo 4)	[moles]
n_i – Número de moles de um componente ‘i’	[moles]
N – Fração molar	[adimensional]
P – Pressão	[atm]
P_i – Pressão de vapor de um dado componente ‘i’ em equilíbrio na solução	[atm]
P_i° – Pressão de vapor de um dado componente ‘i’ em equilíbrio com ‘i’ puro	[atm]
$P.A.$ – Peso atômico	[g]
$P.M.$ – Peso molecular	[g]
\dot{q} – Geração interna de calor	[W / m ³]
Q – Razão entre pressões ou atividade dos produtos e reagentes de uma reação	[adimensional]
r – Raio da inclusão	[m]
R – Constante dos gases ideais	[J / mol . K]
S – Entropia	[J / mol . K]
ΔS – Variação de entropia	[J / mol . K]
ΔS° – Variação de entropia padrão	[J / mol . K]
t – Tempo	[s]
Δt – Intervalo de tempo	[s]
T – Temperatura	[K]
T_f – Temperatura de fusão	[K]
T_l – Temperatura do líquido	[K]
T_s – Temperatura do sólido	[K]
V – Volume	[m ³]

V_a – Velocidade de ascensão da inclusão	[m / h]
x, y, z – Coordenadas cartesianas	[m]

Letras Gregas

Δ - Diferença

∂ - Derivada parcial

ρ - Massa específica [kg / m³]

ρ_a – Massa específica do aço líquido [kg / m³]

ρ_i – Massa específica da inclusão [kg / m³]

ρ_l – Massa específica do líquido [kg / m³]

ρ_s – Massa específica do sólido [kg / m³]

η - Coeficiente de viscosidade do aço [kg / h . m]

γ - Coeficiente de atividade [adimensional]

γ_i - Coeficiente de atividade raoultiana do componente “i” na solução [adimensional]

γ_i^0 – Coeficiente de atividade raoultiana do componente “i” na solução
quando “i” apresenta baixa concentração ($i \rightarrow 0$) [adimensional]

γ_i^H – Coeficiente de atividade henriana do componente “i” na solução [adimensional]

γ_i^j – Parâmetro de interação do componente “j” sobre “i” [adimensional]

ε_i^j – Coeficiente de interação raoultiana do componente “j” sobre “i” [adimensional]

μ - Potencial químico [J]

μ^0 - Potencial químico padrão [J]

ν - Viscosidade do aço líquido [N . s / m³]

Ψ – Constante de ascensão [adimensional]

Subscritos

g - Gasoso

i – Posição no eixo x na malha do MDF

l – Líquido

p - Pastoso

s – Sólido

Abreviações

AISI – American Iron and Steel Institute

ASTM – American Society for Testing Materials

IBS – Instituto Brasileiro de Siderurgia

LC – Lingotamento Contínuo

MDF – Método das Diferenças Finitas

SAE – Society of Automotive Engineers

Capítulo 1

Introdução

1.1 Considerações Iniciais

Atualmente, a crescente demanda de produtos siderúrgicos de alta qualidade requer cada vez mais a busca de conhecimento do processo de elaboração de aço para garantir a melhoria contínua na qualidade do produto final. Desse modo, é importante ter em mente as etapas do processo de fabricação de aço em uma siderúrgica integrada que podem ser resumidas em:

- Na primeira parte ou etapa de redução, tem-se a transformação das matérias-primas: minério de ferro (hematita), coque metalúrgico (ou carvão vegetal) e fundentes em ferro gusa. Esse processo ocorre no alto-forno que apresenta ambiente interno de trabalho redutor, possibilitando a transformação do óxido de ferro (Fe_2O_3) em metal (Fe);
- Na segunda parte, ou etapa de oxidação, tem-se a transformação do ferro gusa e sucatas metálicas em aço. As indústrias siderúrgicas integradas utilizam o convertedor LD (forno que opera com injeção de oxigênio sob pressão na massa de gusa líquido transformando-o em aço pela diminuição dos teores de carbono, silício, fósforo, enxofre e nitrogênio em níveis bastante baixos), mas o aço pode também ser elaborado em fornos elétricos. De qualquer forma, o ambiente para a elaboração do aço deve ser oxidante para possibilitar a oxidação de vários elementos químicos no banho. Nessa etapa, o aço apresenta alto teor de oxigênio dissolvido na sua massa de metal líquido;
- Na terceira parte, ou etapa de refino secundário (tratamento do aço), tem-se a desoxidação (redução do teor de oxigênio), a homogeneização e o ajuste da composição química e da temperatura do aço líquido. Essa etapa é realizada no forno panela (metalurgia da panela), podendo ser realizada também no forno elétrico. Em ambos os casos, o produto obtido é um aço com baixo teor de oxigênio, com temperatura adequada para o lingotamento e com composição química que satisfaz os critérios de especificações exigidos pelo cliente visando-se obter um produto final de boa qualidade;
- Na quarta parte, ou etapa de lingotamento (solidificação do aço), tem-se os tarugos de aço no estado sólido que são obtidos em equipamentos de lingotamento contínuo ou convencional.

A Figura (1.1) ilustra o processo de fabricação de um produto de aço onde se pode notar as fases descritas anteriormente.

De acordo com Carvalho (1980), a obtenção de um aço de boa qualidade depende do controle da composição química do aço líquido e da escória, da temperatura, e dos gases dissolvidos como: nitrogênio, hidrogênio e, principalmente, o teor de oxigênio na etapa final de oxidação. Os produtos obtidos da desoxidação de um aço são denominados de inclusões. Um aço com insuficiente remoção de oxigênio e ou inadequada separação e retirada dos produtos obtidos da desoxidação compromete a qualidade do produto final, pois as inclusões presentes no aço prejudicam suas propriedades mecânicas, de acordo com a quantidade, tamanho, forma e composição química das inclusões.

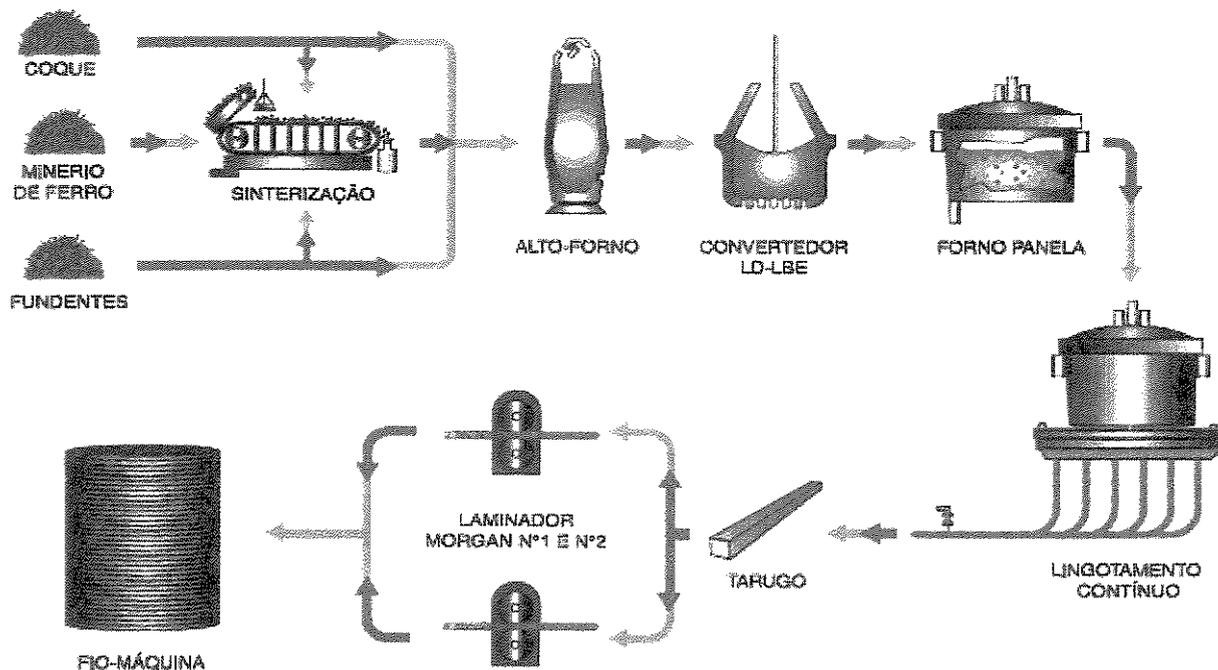


Figura 1.1 Fluxograma do processo de produção da Companhia Siderúrgica Belgo-Mineira de João Monlevade MG [Site - <http://www.belgomineira.com.br>]

Segundo Chiaverini (1988), os produtos siderúrgicos, ao serem fabricados, apresentam normalmente, além do carbono como principal elemento de liga, uma série de outros elementos de natureza metálica ou não, que são chamados de impurezas, que se originam de reações entre as matérias-primas empregadas ou de outros tipos de reações. As impurezas normais são: fósforo, enxofre, manganês, silício e alumínio. A maior parte delas reage entre si ou com outros elementos não-metálicos, como o oxigênio e, eventualmente, o nitrogênio, formando as chamadas inclusões não-metálicas. O carbono e os elementos de liga geralmente reduzem ainda mais a solubilidade do oxigênio e do enxofre. Como consequência, esses elementos serão encontrados na sua quase totalidade na forma de óxidos ou sulfetos. Já o fósforo, em virtude de sua elevada solubilidade, dificilmente será encontrado na forma de fosfeto. O nitrogênio poderá ocorrer na forma de inclusões de nitretos e de carbonitretos ou ficar em solução sólida. O hidrogênio poderá também ficar retido em solução sólida, causando defeitos em peças particularmente grandes. Ainda durante a solidificação, o nitrogênio e o oxigênio, combinados com o carbono, podem resultar na ocorrência de porosidades em peças fundidas e lingotes. Assim, mesmo um volume reduzido de inclusões não-metálicas nos aços provoca efeitos negativos na ductilidade, sendo sempre indesejáveis. Uma vez que o processo de refino dos aços não permite a completa eliminação das impurezas, o aciarista tem de controlar o método de fabricação, de maneira que as inclusões resultantes tenham o menor efeito prejudicial possível sobre as propriedades do produto final.

De acordo com Penna (1976), na literatura não existe a rigor uma definição precisa para inclusões, e o termo não-metálica foge um pouco da realidade porque, embora algumas inclusões apresentem características de não metais, outras, como o nitreto de alumínio, têm algumas propriedades metálicas. As inclusões são resultados do resíduo dos processos de elaboração do aço, isto é, das reações de oxidação e desoxidação entre metal e escória e aquelas que ocorrem entre o metal e o revestimento refratário dos equipamentos de suporte (bicas, válvulas, painéis, etc.), permanecendo no metal. Considerando seu modo de formação pode-se dizer que elas são: resultantes da combinação de um ou mais elementos metálicos com os não metais (oxigênio, fósforo, enxofre, nitrogênio), insolúveis na liga, visíveis sem ataque químico, isoladas ou em grupo, com características ópticas próprias, de formas arredondadas ou cristalinas no estado bruto de fusão e pode ocorrer redução de tamanho e deformação quando laminadas.

De acordo com Finardi (1989), é comum o relacionamento de uma determinada microestrutura, por exemplo, martensita revenida, com as propriedades mecânicas, tais como dureza, limite de resistência à tração, limite de escoamento e alongamento. É também comum o relacionamento de uma microestrutura com o processo de fabricação e os elementos de liga do aço. Entretanto, não devem ser desprezadas as impurezas (O, S, P, etc) que dão origem as inclusões não-metálicas ou ficam em solução sólida, sempre inevitáveis, que são fatores determinantes das propriedades mecânicas do aço produzido. As inclusões não-metálicas criam um campo de concentração de tensões ao seu redor, resultando no início de fraturas sempre a partir dessas regiões. As impurezas que ficam em solução sólida se concentram ao redor das inclusões, aumentando a concentração de tensões e agravando ainda mais o efeito prejudicial das inclusões nos aços. Como não é possível eliminar completamente as impurezas, e conseqüentemente as inclusões não-metálicas, é importante reduzi-las ao menor nível possível e controlar sua morfologia e distribuição no produto final. Para isso, utilizam-se elementos que apresentam uma forte afinidade pelo oxigênio, pelo enxofre e pelo nitrogênio, fixando estas impurezas na forma de inclusões estáveis. Os metais alcalino-terrosos, os de terras raras, zircônio e titânio oferecem boas possibilidades para este fim. Porém, os critérios de escolha têm de levar em conta a possibilidade de remoção de inclusões ainda no estado líquido, sendo interessante observar a massa específica das inclusões de óxidos formadas. Por exemplo, o óxido de cério tem massa específica muito semelhante à do aço líquido e tais inclusões serão dificilmente removidas do metal líquido. As inclusões de óxido de zircônio, embora não tenham massa específica elevada, são também de difícil flotação. A adição de magnésio no metal líquido é muito problemática devido a sua baixa temperatura de ebulição. Em virtude dessas considerações, o cálcio tornou-se o elemento preferencial para o controle das inclusões de óxidos e sulfetos no processo de fabricação de aço.

Segundo Gatellier (1995), uma quantidade considerável de inclusões de composição bem definida pode ser desejável para melhorar certas propriedades no emprego dos produtos siderúrgicos. Como por exemplo, sulfetos e / ou óxidos plásticos a alta temperatura melhoram a usinabilidade nos aços de corte, parafusos, barras e lâ de aço. Entretanto, para a maioria dos aços, a presença de inclusões causa um efeito nocivo sobre suas propriedades físicas e mecânicas. É por isso que sempre se procura obter um aço o mais limpo possível durante o processo de fabricação e, em certos casos, o aciarista tem que controlar a composição química das inclusões

residuais a fim de diminuir sua nocividade. Portanto, as siderúrgicas devem se preocupar essencialmente em obter um produto isento de inclusões indesejáveis. Para alcançar este objetivo é necessário que se entenda a origem das inclusões e as condições para reduzir a formação das mesmas.

De acordo com Felix (1991), a determinação das origens e natureza das inclusões não é uma tarefa trivial e requer mão-de-obra especializada e equipamentos sofisticados, pois as inclusões possuem origens e natureza amplamente diferentes, a saber:

- Materiais de carga do alto-forno são uma fonte de numerosas e diferentes inclusões;
- Durante as etapas de carregamento do forno, fusão e início das operações de vazamento, às vezes partículas de tamanho pequeno desprendem-se do revestimento refratário;
- Todos os produtos de oxidação, com exceção do óxido de ferro, são praticamente insolúveis e segregam como partículas não-metálicas, que podem ser sólidas (óxidos refratários tais como: SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2) ou líquidas (silicatos e outros compostos complexos);
- Produtos de desoxidação e desgaseificação são também insolúveis;
- Ligas de adições podem introduzir inclusões numerosas e raramente controláveis no banho;
- Escória e partículas do revestimento refratário são mecanicamente arrastadas durante a operação de vazamento;
- Inclusões não-metálicas adicionais podem formar-se durante as reações finais do banho com o revestimento refratário das paredes do forno e também com a escória;
- Outras inclusões originam-se durante a solidificação do aço.

De acordo com Báez (1968), o conhecimento das inclusões não-metálicas nos aços aumentou muito com o uso de microsonda eletrônica. A possibilidade de análise elementar “in situ” de partículas com alguns microns de diâmetro permite identificar rapidamente os diferentes tipos de inclusões presentes no aço. Essa análise elementar, associada ao conhecimento da história do aço, permite em muitos casos estabelecer a origem das inclusões e reduzir as suas causas prováveis. Os resultados da análise química de inclusões obtidas com o auxílio de microsonda eletrônica (WDS) ou microscópio eletrônico de varredura (MEV), acoplado a um sistema de análise por energia dispersiva (EDS), podem ser qualitativos ou quantitativos. As análises dos resultados qualitativos permitem conhecer a possível origem das inclusões em estudo

e comprovar o seu grau de homogeneidade. Já as análises dos resultados quantitativos permitem determinar os tipos de compostos que formam as inclusões.

Devido ao aumento da produtividade, e conseqüentemente maior economia por tonelada de aço produzido via lingotamento contínuo, o caminho das siderúrgicas nacionais é modernizar, seguindo uma tendência mundial, desativando o processo de lingotamento convencional e instalando máquinas de lingotamento contínuo. Deste modo, torna-se de grande importância o estudo e análise de inclusões não-metálicas formadas ao longo do processo de produção de aço via lingotamento contínuo, buscando identificar a origem e controlar a formação de tais inclusões resultando num produto de melhor qualidade.

1.2 Objetivo do Trabalho

Tendo em vista a importância do papel das inclusões não-metálicas na qualidade dos aços produzidos por lingotamento contínuo, este trabalho foi planejado com o objetivo de analisar a formação de inclusões não-metálicas ao longo do processo produtivo de um aço de baixo carbono (SAE 1015), desoxidado ao alumínio, e realizado segundo uma seqüência de etapas, na busca das seguintes metas:

- Levantamento crítico e atualizado da literatura no que diz respeito à formação de inclusões em aços e técnicas de caracterização;
- Acompanhar e coletar amostras ao longo do processo de fabricação de duas corridas de um aço de baixo teor de carbono desoxidado ao alumínio, SAE 1015, produzido via lingotamento contínuo, na Siderúrgica Belgo Mineira – João Monlevade - MG;
- Identificar as inclusões não-metálicas nas amostras de aço preparadas através do método metalográfico convencional com o auxílio de microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura (MEV), acoplado a um sistema de análise por energia dispersiva (EDS), determinando o tamanho, forma e composição química de tais inclusões;
- Obter imagens de raios-X das inclusões não-metálicas que contêm enxofre em suas composições químicas, para saber se os outros elementos presentes em uma determinada inclusão estão ligados com o enxofre formando sulfetos ou com o oxigênio formando óxidos;
- Desenvolver e propor um método de separação de inclusões não-metálicas da matriz ferrítica e, com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV), acoplado a um sistema de

análise por energia dispersiva (EDS), determinar com maior precisão o tamanho, forma e composição química de tais inclusões;

- Estudar as reações de formação das inclusões para verificar termodinamicamente se, em determinadas condições, é possível ocorrer a formação de uma certa inclusão;
- Analisar e classificar as inclusões não-metálicas segundo a composição química, tamanho e forma, verificando o comportamento da evolução de tais inclusões nas várias etapas do processo de fabricação do aço;
- Desenvolver um software tendo como dados de entrada a análise química das inclusões não-metálicas obtidas com o auxílio do MEV, acoplado a um sistema de análise por energia dispersiva (EDS), para fornecer, de maneira simples e rápida, em forma de relatório, a identificação da origem de tais inclusões e sua apresentação em diagrama ternário, visando maior conhecimento e controle da formação das inclusões ao longo do processo de fabricação do aço, obtendo um produto de melhor qualidade e garantindo a qualidade do aço produzido;
- Acoplar um modelo matemático de solidificação a um modelo termodinâmico de reações químicas de formação de inclusões para prever o surgimento de inclusões ao longo do processo de lingotamento contínuo de aço.

Capítulo 2

Inclusões Não-Metálicas nos Aços

A formação de inclusões não-metálicas é uma consequência inevitável da físico-química das reações metalúrgicas que ocorrem durante o processo de fabricação dos aços. Deste modo, todos os tipos de aços contém inclusões não-metálicas de alguma espécie, no mínimo em pequenas quantidades. Apesar do volume proporcionalmente pequeno, tais inclusões influenciam as propriedades mecânicas, a trabalhabilidade, a usinabilidade e o acabamento superficial dos produtos siderúrgicos. A intensidade da nocividade dessas inclusões depende da composição química, tamanho, morfologia e distribuição das mesmas nos aços. Assim, o estudo das inclusões não-metálicas nos aços torna-se cada vez mais necessário, tanto para a indústria siderúrgica, interessada na elaboração de procedimentos de controle e minimização da ocorrência de tais inclusões, quanto para o cliente, cujas exigências aumentam na medida do desenvolvimento da tecnologia.

De acordo com Firnardi (1997) e Dekkers (1998), as inclusões não-metálicas são formadas principalmente durante a etapa de desoxidação dos aços líquidos no forno panela. Quando estas partículas não são captadas pela escória, elas são encontradas no aço solidificado, deteriorando as propriedades mecânicas do mesmo. No caso do aço desoxidado ao alumínio, destinado ao lingotamento contínuo (LC) na forma de tarugos, tem-se o grande inconveniente da rápida obstrução de válvulas calibradoras do fluxo de aço líquido pelas inclusões sólidas de alumina que se depositam nas paredes do orifício destas válvulas, interrompendo o fluxo de aço num tempo relativamente curto. Além dessas inclusões prejudicarem a capacidade de produção da máquina de LC, afetam diretamente a qualidade do aço. Surge, então, a necessidade de controlar a composição química dessas inclusões para resolver o problema operacional e também da sua deformabilidade, particularmente no caso de aços destinados à trefilação de arames com pequenos diâmetros. A deformabilidade das inclusões é função de sua composição química e o seu controle é realizado na etapa final de refino e durante o lingotamento. No caso da desoxidação do aço líquido utilizando somente o silício, ele não é suficiente para evitar a formação de porosidades superficiais e subsuperficiais. Durante o reaquecimento dos tarugos

para a laminação, as porosidades superficiais e subsuperficiais são recobertas por uma camada de óxido que se transforma durante o processo de laminação em farpas ou escamas que se apresentam de modo heterogêneo no produto laminado. São extremamente prejudiciais para o acabamento superficial de peças usinadas e trefiladas, e provocam rupturas durante a trefilação de arames.

De acordo com Costa Neto (1997), a fabricação de aços limpos é obtida a partir de aços com baixos teores de enxofre, fósforo e oxigênio, assim como a alteração da forma das inclusões de alumina para esférica, pela formação de aluminatos de cálcio. O fósforo provoca intensa microsegregação, com enriquecimento acima de 16 vezes nas bandas de segregação e pode levar à formação de estrutura martensítica, agindo em conjunto com o manganês, ou ainda ocasionando o endurecimento da ferrita. Da mesma forma, o enxofre tem índice de segregação (razão entre a composição do elemento naquela posição e a composição nominal do elemento) em torno de 15 vezes e forma inclusões de sulfetos (MnS e FeS) de baixo ponto de fusão que são deformáveis. As inclusões podem se formar devido às operações de desoxidação e tratamentos inadequados, desgastes de refratários, reoxidação do aço líquido pelo ar ou escória, arraste mecânico de escória da panela e do distribuidor ou incrustação de pó fluxante do molde.

2.1 - Classificação dos Tipos de Inclusões Não-Metálicas nos Aços

Segundo Carvalho (1980), Felix (1991) e Gatellier (1995), existem diferentes critérios para a classificação dos tipos de inclusões não-metálicas encontrados nos aços. Entretanto, os mais utilizados são: quanto à origem, quanto ao tamanho, quanto ao instante de sua formação, e quanto à morfologia e composição química.

Quanto à origem, as inclusões podem ser:

- Endógenas: originadas de reações no interior do aço, são resultantes do produto de reações químicas que ocorrem a partir das práticas de desoxidação, de oxidação do banho líquido, ou precipitação durante o resfriamento e a solidificação do aço líquido. Exemplos: formação de óxidos na etapa de desoxidação e sulfetos na etapa de solidificação;
- Exógenas: de origem externa, são as inclusões resultantes de incorporação mecânica de escórias, refratários, coberturas e pinturas de refratários que ficam presos no metal e outros

materiais com os quais o aço líquido entra em contato. Exemplos: interação do aço com o refratário e com a atmosfera.

Quanto ao tamanho, as inclusões podem ser divididas em três classes:

- Submicroscópicas: são as inclusões de diâmetro inferior a $1\mu\text{m}$. A influência destas inclusões nas propriedades do aço não está completamente esclarecida, por causa das dificuldades experimentais. Entretanto, é geralmente aceito que sua presença não é tão importante quanto as micro e macroinclusões.
- Microscópicas: são as inclusões de diâmetros entre 1 a $100\mu\text{m}$. São geralmente provenientes de produtos de desoxidação e têm significativo efeito prejudicial nas propriedades mecânicas do aço.
- Macroscópicas: são as inclusões de diâmetro superior a $100\mu\text{m}$. A quantidade dessas inclusões no aço nem sempre é proporcional ao seu estado de oxidação e normalmente ocupam uma pequena fração do volume total de inclusões, sendo entretanto bastante prejudiciais às propriedades do produto acabado.

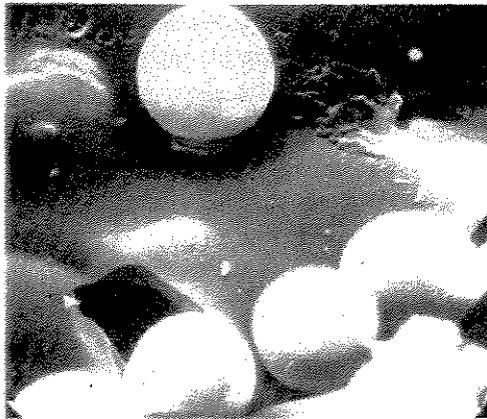
Quanto ao instante de sua formação tem-se um critério bastante eficiente de se agrupar as inclusões em quatro categorias:

- Inclusões primárias: formadas imediatamente após a adição do desoxidante no forno elétrico ou forno panela.
- Inclusões secundárias: formadas durante o resfriamento do metal desoxidado até a temperatura “liquidus”.
- Inclusões terciárias: formadas durante o resfriamento do metal na região de duas fases (entre as temperaturas “solidus e liquidus”, isto é, durante a solidificação).
- Inclusões quaternárias: formadas durante o resfriamento do metal abaixo da linha “solidus” (principalmente na região de transformação: ferro $\delta \rightarrow$ ferro γ).

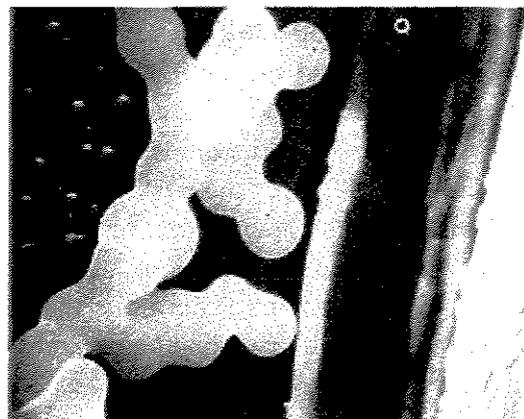
É muito difícil a remoção das inclusões secundárias e quase impossível eliminar as terciárias, o que torna ainda mais importante o conhecimento e o controle do processo de elaboração do aço (desoxidação e lingotamento controlados) para evitar a formação desses dois tipos de inclusões.

Quanto à morfologia e composição química, as inclusões podem ser classificadas em:

- Alumina (Al_2O_3): é um composto sólido cristalino de alta dureza, frágil e indeformável. Surge durante a desoxidação do aço líquido com adição de alumínio no banho. Pode ser pura ou conter FeO e SiO_2 de morfologia indefinida, variando de uma simples estria a uma complexa forma alinhada. Apresenta-se ao microscópio óptico com tonalidade escura. Pode também apresentar forma esférica ou agrupar-se conforme ilustra a Figura (2.1).
- Aglomerado: é um agrupamento de quatro ou mais inclusões de alumina ou sulfeto de manganês;
- Globulares: possuem forma circular e podem ser compostas por vários elementos. Sua forma é provocada pelo cálcio que se encontra dissolvido no aço líquido até a solidificação, quando então reage com enxofre promovendo a globalização de sulfetos e óxidos;
- Outras: são inclusões que não se enquadram nas classes anteriores. São geralmente sulfetos de manganês, inclusões dúplex ($\text{MnS}/\text{Al}_2\text{O}_3$) e óxido de titânio.



a) forma esférica



b) forma agrupada

Figura 2.1 – Inclusões de alumina: (a) na forma esférica e (b) na forma agrupada [Flemings, 1974]

Segundo estudo realizado por Kiessling (1978), relativo ao comportamento em deformação das inclusões existentes nos aços pode-se dividi-las em cinco categorias:

- Al_2O_3 e aluminatos de cálcio: surgem durante a desoxidação do aço líquido. São sólidos frágeis, praticamente indeformáveis a qualquer temperatura;
- Óxidos do tipo espinélio ($\text{AO.B}_2\text{O}_3$): são indeformáveis entre a temperatura ambiente e 1200°C , mas a temperaturas superiores são deformáveis;

- Silicatos de cálcio, manganês, ferro e alumínio, em proporções variáveis: essas inclusões são frágeis à temperatura ambiente, mas a sua deformabilidade aumenta progressivamente com o aumento da temperatura;
- FeO, MnO e (FeMn)O: são plásticos à temperatura ambiente, mas supõe-se serem menos plásticos a temperaturas superiores a 400 °C;
- Sulfeto de manganês (MnS): estas inclusões são muito freqüentes e tanto mais deformáveis quanto menor for a temperatura.

De acordo com Colpaert (1974), entre as diversas classificações existentes de inclusões sobressai-se a feita pela Jernkontoret (Associação dos Siderurgistas Suecos), ilustrada na Tabela (2.1), que divide as inclusões em quatro categorias: A (tipo sulfetos), B (tipo alumina), C (tipo silicato) e D (tipo óxido, globular). Cada uma dessas classes se subdividem em 5 grupos numerados de “1” a “5”, segundo a quantidade de inclusões que ocorrem por unidade de superfície. O número “1” designa uma quantidade pequena de inclusões e o número “5” uma quantidade elevada, de acordo com aspectos micrográficos representados por desenhos, com ampliação de 100 vezes, e que servem para comparação. Cada número admite ainda duas modalidades: inclusões finas ou grossas. Pode ser utilizada para apontar quais os máximos tolerados, ou então, quais as maneiras de apresentar que não são admissíveis em certas peças.

De acordo com Felix (1991) e Penna (1976), os tipos de inclusões não-metálicas encontrados nos aços estão divididos, basicamente, em dois grandes grupos: óxidos e sulfetos, conforme mostra a Tabela (2.2). As inclusões de óxidos puros raramente ocorrem na prática, sendo mais comum óxidos mistos. Por outro lado, os sulfetos formam dois subgrupos: os sulfetos propriamente ditos e as inclusões dúplex ou oxissulfetos, geralmente muito complexos e de natureza endógena. Ocorrem ainda, em menor proporção, os nitretos, carbonetos e carbonitretos.

As inclusões do tipo óxidos usualmente encontradas em aços podem ser classificadas da seguinte maneira:

- Silicatos vítreos de baixa plasticidade: encontrados em aços com alto teor de silício e desoxidados com pouco alumínio, apresentam grande dureza e não se deformam após o processo de laminação (não plásticos);

- Silicatos vítreos de alta plasticidade: encontrados normalmente em aços desoxidados com silício;
- Silicatos e aluminatos: encontrados em aços de alto teor de carbono ou ligados, desoxidados com alumínio, e a composição química geralmente contém muitos elementos. Os silicatos possuem ótima plasticidade e adquirem uma forma alongada após o processo de laminação. Os aluminatos não são tão plásticos quanto os silicatos.
- Alumina (inclusões de Al_2O_3): encontrados em aços tratados intensamente com alumínio, usualmente como aglomerado de partículas cristalinas pequenas.

Tabela 2.1 – Avaliação micrográfica da quantidade de inclusões nos aços [Colpaert, 1974]

A Tipo Sulfeto		B Tipo Alumina		C Tipo Silicato		D Tipo Óxido, Globular		
Série fina Espessura até 4 μ m	Série grossa Espessura até 6 μ m	Série fina Espessura até 9 μ m	Série grossa Espessura até 15 μ m	Série fina Espessura até 5 μ m	Série grossa Espessura até 9 μ m	Série fina Espessura até 8 μ m	Série grossa Espessura até 12 μ m	
								1
								2
								3
								4
								5

Os sulfetos, normalmente, aparecem sob a forma de solução sólida de FeS e MnS. Como o FeS possui baixa temperatura de solidificação, ele se forma nas regiões interdendríticas e se

apresentam não como glóbulos, mas sim de forma contínua. Com a presença de manganês, a reação química $FeS + Mn \rightarrow MnS$ ocorre à medida que a temperatura diminui, dando origem a solução sólida de MnS e FeS. Os sulfetos são plásticos e apresentam forma alongada após processo de trabalho a quente. Como o oxigênio e o enxofre apresentam solubilidade mútua no estado líquido, os sulfetos, em presença de oxigênio, formam inclusões mais complexas, tais como as inclusões de oxissulfetos encontradas nos aços comerciais.

Tabela 2.2 – Tipos de inclusões não-metálicas encontradas nos aços [Adaptação - Penna, 1976]

ÓXIDOS		SULFETOS	
PUROS	MISTOS	PUROS	MISTOS
SiO ₂	Silicatos – Olivinas - (Mg, Fe) ₂ SiO ₄ Fayalita – Fe ₂ SiO ₄ Tefroita – 2MnO.SiO ₂ Mulita – 3Al ₂ O ₃ .2SiO ₂	FeS	FeO.FeS
Al ₂ O ₃		MnS	MnO.MnS
FeO		Cr ₂ S ₃	Silicato + Oxissulfeto
MnO		CeS	
Cr ₂ O ₃	Vitrosos – Granada - A ₃ B ₂ (SiO ₄) ₃ Almandita – 3FeO.Al ₂ O ₃ .3SiO ₂ Espessartita - 3MnO.Al ₂ O ₃ .3SiO ₂ Rodonita - MnO.SiO ₂ Aluminatos – Espinélio – AO.B ₂ O ₃ Espinélio – MgO.Al ₂ O ₃ Galaxita – MnO.Al ₂ O ₃ Hercinita – FeO.Al ₂ O ₃		
TiO ₂			
CaO			

Os nitretos dão origem às inclusões de nitretos de alumínio quando se utiliza o alumínio como elemento desoxidante e existe nitrogênio presente em solução no aço. Tais inclusões são solúveis no aço a altas temperaturas e precipitam entre 280° a 450°C nos contornos de grãos.

Os carbonetos e carbonitretos ocorrem em aços inoxidáveis e podem também ser considerados componentes estruturais [Felix, 1991]. A maioria das vezes são partículas facetadas, muito duras de carbonitretos de titânio, ou carbonetos de nióbio menores e mais arredondados.

2.2 - Inclusões Formadas Durante o Processo de Desoxidação de Aços ao Alumínio

As inclusões preocupantes nos aços desoxidados ao alumínio são do tipo aluminato, que provocam desvio da qualidade do produto final em relação às especificações cada vez mais exigentes do mercado. A operação de desoxidação efetuada no forno panela de um aço de baixo

carbono desoxidado ao alumínio do tipo SAE 1015 é realizada adicionando-se os elementos desoxidantes e ligas na seqüência mostrada no esquema da Figura (2.2).

Segundo estudo de Fruehan (1985), os aspectos da morfologia e da composição química de inclusões encontradas em aços desoxidados ao alumínio podem ser vistos na Figura (2.3). As inclusões de alumina (Al_2O_3) são formadas a partir da adição de alumínio e decréscimo do teor de oxigênio no aço líquido. Após a laminação elas são alinhadas. Adições adequadas de cálcio levam à formação de inclusões de aluminato de cálcio $[(CaO)_{12}(Al_2O_3)_7]$ que possuem baixo ponto de fusão (aproximadamente $1450\text{ }^\circ C$). Após a laminação, podem ser criados vazios junto a essas inclusões que são indeformáveis e apresentam dimensões que podem atingir dezenas de micrometros. Formação de inclusões de aluminato de cálcio ($CaO.2Al_2O_3$) podem ocorrer pela adição insuficiente de cálcio. Inclusões de sulfeto de manganês (MnS) são deformáveis e prejudicam as propriedades de resistência do aço, comportando-se como vazios. Essas inclusões são desejáveis para o caso de aços destinados a usinagem. Sulfeto de cálcio (CaS) pode depositar-se ao redor das inclusões de aluminato de cálcio $[(CaO)_{12}(Al_2O_3)_7]$.

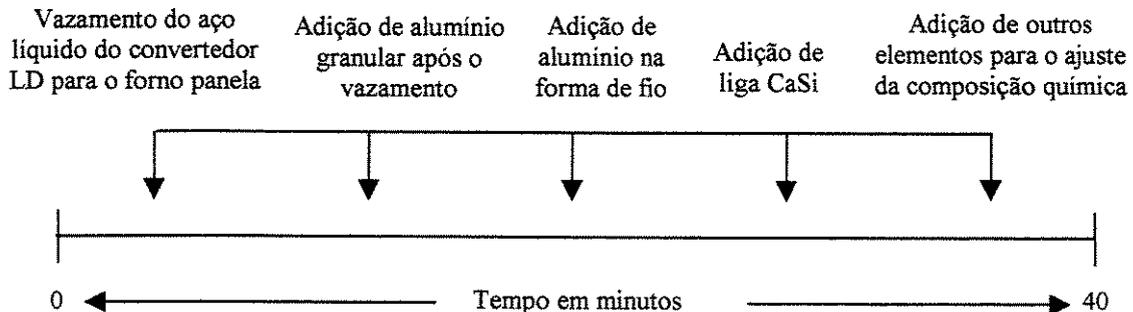


Figura 2.2 – Seqüência de adições de desoxidantes e ligas na etapa de desoxidação do aço SAE 1015 de baixo teor de carbono desoxidado ao alumínio

De acordo com Yavoiskiy (1975), o estudo termodinâmico revela que o alumínio é um dos mais poderosos desoxidantes do aço e dados práticos atestam que sua utilização reduz o teor de oxigênio do aço a níveis bastante baixos. A desoxidação do aço com alumínio é preferível do que com o silício, pois a desoxidação com o silício resulta em maior quantidade de inclusões secundárias e terciárias quando comparada com a desoxidação com alumínio. Portanto, a desoxidação do aço com alumínio reduz a formação de inclusões secundárias e terciárias que são extremamente difíceis de serem removidas.

Segundo estudo realizado por Furusadi (1992), a redução do teor de oxigênio total com o tempo de agitação, durante o refino em forno panela para aço acalmado ao alumínio, ilustrado na Figura (2.4), apresenta dois estágios. O primeiro estágio corresponde à adição de desoxidante e agitação do aço líquido, obtendo maior eficiência na remoção de inclusões. No segundo estágio, inclusões menores só podem ser removidas com agitação adequada do banho.

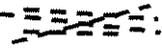
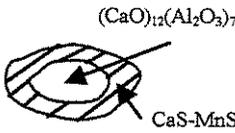
Tipo de Inclusão	Composição Química	Tarugo	Fio Máquina
Alumina	Al_2O_3		
Aluminato de cálcio	$12CaO.7Al_2O_3$		
	$CaO.2Al_2O_3$		
Sulfeto de manganês	MnS		
Aluminato de cálcio com anel de sulfeto	$12CaO.7Al_2O_3, MnS$		

Figura 2.3 - Aspectos da morfologia e da composição química de inclusões encontradas em aços desoxidados ao alumínio [Fruehan, 1985]

De acordo com Finardi (1997) e Báez (1968), as inclusões não-metálicas resultantes da desoxidação apresentam massa específica menor do que o aço líquido e tendem a ser transportadas até a superfície superior do banho. A velocidade de transporte depende da massa específica, do tamanho e da forma destas inclusões e também da massa específica e da viscosidade do aço líquido. Assim, a velocidade de ascensão das inclusões no seio do aço líquido,

assumindo forma esférica e condições de escoamento lamelar, pode ser calculada pela seguinte lei de Stokes:

$$V_a = [2 g r^2 (\rho_a - \rho_i)] / 9\eta \quad , \quad (2.1)$$

onde:

V_a – velocidade de ascensão da inclusão (cm / s);

g – aceleração da gravidade (981 cm / s²);

r – raio da inclusão (cm);

ρ_a - massa específica do aço líquido (g / cm³);

ρ_i - massa específica da inclusão (g / cm³);

$(\rho_a - \rho_i)$ - diferença de massa específica entre o aço líquido e a inclusão (3 g / cm³ para aço e Al₂O₃);

η - coeficiente de viscosidade do aço (0,025 g / s . cm).

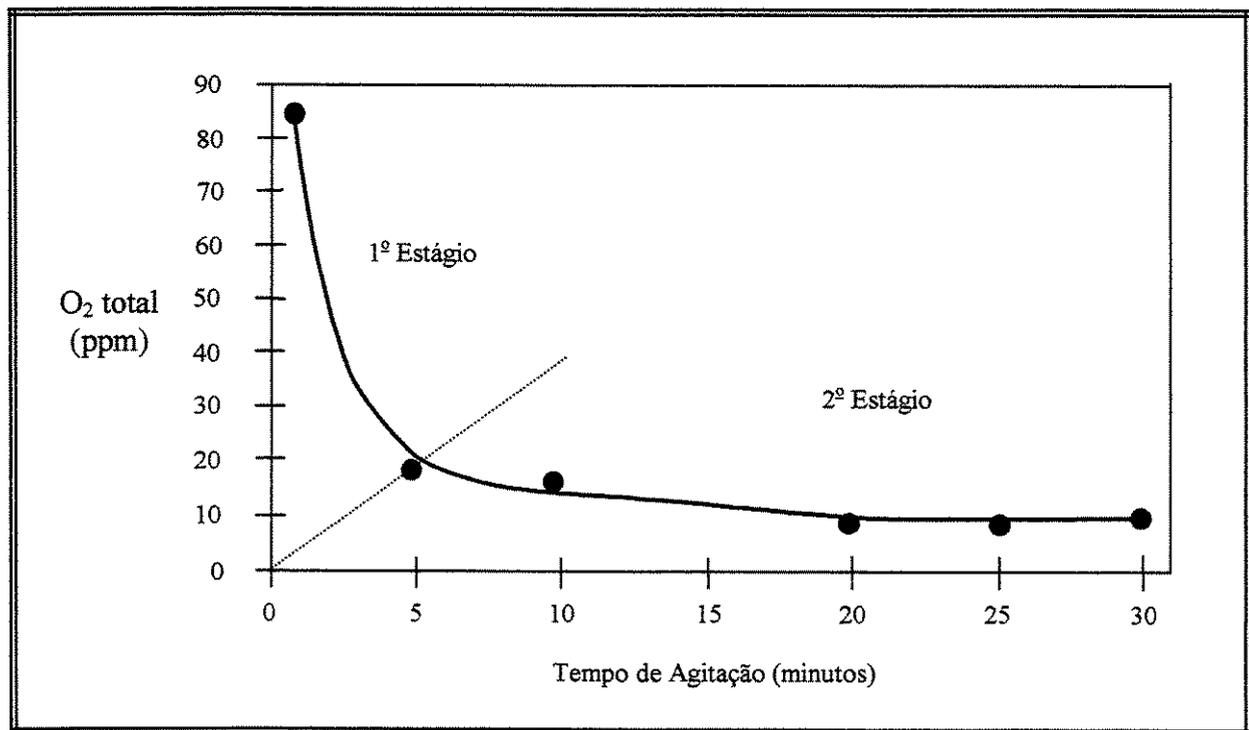


Figura 2.4 – Evolução de oxigênio total em aço desoxidado ao alumínio durante o tratamento em Forno Panela [Furusadi, 1992]

Como a velocidade de ascensão “ V_a ” de uma inclusão é diretamente proporcional ao seu raio “ r ”, isto implica que a flutuação de uma inclusão é tanto mais difícil quanto menor o seu

tamanho. Deste modo, conhecendo-se as dimensões do forno panela, é possível determinar o tamanho máximo das inclusões que podem ficar retidas na etapa de desoxidação do aço. A velocidade de subida de uma inclusão de alumina (Al_2O_3) de $3\mu m$ de diâmetro, calculada pela lei de Stokes, é de 2 cm/h, o que torna impossível a eliminação dessas inclusões nas condições práticas de fabricação do aço sem a agitação e injeção de argônio no banho. Já para o caso de uma inclusão de alumina de $100\mu m$, a velocidade é de 39,24 cm/min. Estas considerações mostram como é importante, para aumentar a velocidade de ascensão das inclusões no forno panela, a injeção de argônio no banho, porque as bolhas tendo maior diâmetro e sendo menos densas do que as inclusões interceptam-nas e sobem, favorecendo sua eliminação. Segundo Báez (1968), para dimensões normais de panelas utilizadas no processo de tratamento do aço foi estabelecido experimentalmente que somente inclusões menores que $30\mu m$ podem permanecer no aço líquido, por mais que 30 minutos. Por outro lado, diversos investigadores acreditam que a utilização da lei de Stokes para determinar a velocidade de subida das inclusões é limitada e somente aplicável em inclusões sólidas com diâmetro inferior a $20\mu m$. Evidentemente que, na aciaria, tem-se movimento turbulento que invalida quase que integralmente a lei de Stokes (considera fluxo lamelar estável), mas conforme trabalhos experimentais russos, citados por Báez (1968), existe uma primeira aproximação teórica do fenômeno.

2.3 - Medidas Sugeridas para Minimizar a Ocorrência de Inclusões em Aços Desoxidados ao Alumínio

Segundo Tanizawa (1991), as medidas que podem ser tomadas para reduzir as inclusões em aços desoxidados ao alumínio são as seguintes: injeção de fundentes para o controle da morfologia de inclusão, desgaseificação do aço e prevenção de reoxidação causada pelo ar, pela reação com refratário ou escória. Essas medidas são indicadas para todas as etapas de elaboração do aço. Para a etapa de refino primário: sopro combinado (injeção de oxigênio pela lança como todo convertedor e pelo fundo injeta-se gás, normalmente argônio ou nitrogênio); controle de carbono de fim de sopro; uso de detenção e bloqueio de escória do convertedor LD (na operação de vazamento do aço para o forno panela); tempo de vazamento pequeno; raspagem da escória da panela; uso de cobertura do aço líquido na panela com escória apropriada; seleção e seqüenciamento corretos de desoxidantes e diminuição do teor de enxofre do aço. Na etapa de refino secundário: desoxidação sob vácuo; uso de escória sintética básica; adições de

desoxidantes e ligas na seqüência e tempos adequados; uso de tratamento à base de cálcio; agitação eletromagnética e borbulhamento de gás inerte em tempo, intensidade e sentido corretos; e ainda prevenção da exposição da superfície do aço líquido ao ar. Na etapa de lingotamento contínuo, as medidas indicadas são: detenção e bloqueio de entrada de escória da panela; uso de pó básico de cobertura; selagem e isolamento do distribuidor; selagem do fluxo de aço líquido; utilização de geometria otimizada e barreiras no distribuidor; uso de distribuidores grandes; borbulhamento de argônio no distribuidor; pequena amplitude de oscilação do molde; controle de nível do aço no molde; uso de pó fluxante no molde com alta viscosidade; grande profundidade de imersão da válvula submersa; baixa agitação eletromagnética no molde; e baixa velocidade de lingotamento. O revestimento do refratário de desgaste de todos os equipamentos utilizados no processo deve ser preferencialmente básico.

De acordo com Cicutti (1994), a maioria das inclusões encontradas em placas de aço de baixo carbono desoxidado ao alumínio (0,06 a 0,10 %C e 50 ppm Al) na SIDERAR, Argentina, foram de aluminato de cálcio com presença de magnésio e enxofre, esféricas, com diâmetro de 30 a 150 μm (54% Al_2O_3 ; 39% CaO ; 5% MgO e 2% S). As inclusões ocorreram principalmente nas corridas de final de seqüência ou durante troca de panela devido ao nível baixo do distribuidor. Outra causa identificada foi o início de obstrução de válvula com variação de nível de aço no molde. As ações indicadas neste trabalho: foram uso de panela de fundo inclinado com detector de passagem de escória; operação com nível alto de aço no distribuidor; e maximização do número de corridas com tratamento à base de cálcio.

Segundo estudo realizado por Tanaka (1994) em aço com 0,38% C desoxidado ao alumínio em distribuidor contendo 2 veios e capacidade para 60 toneladas, chegou-se à conclusão de que o pó de cobertura do aço no distribuidor deve apresentar teor de SiO_2 inferior a 10% para evitar a reação de redução da SiO_2 pelo alumínio do aço líquido gerando inclusões de Al_2O_3 e deve ser fusível a temperaturas inferiores a 1550 °C para proteger a superfície do aço e evitar a reoxidação pelo ar atmosférico. A composição química do pó de cobertura sugerida foi de: 48% CaO ; 37% Al_2O_3 ; e 15% MgO , com temperatura de fusão de 1530 °C. O trabalho também faz outras sugestões como: uso de areia de partida; e utilização do método de dupla camada com camada superior em sílica (SiO_2) e a inferior em alumina (Al_2O_3) ou composto de alumina e óxido de magnésio ($\text{Al}_2\text{O}_3.\text{MgO}$).

Segundo Kubota (1991), inclusões e defeitos superficiais em aços podem ter origem no arraste de escória do molde. A agitação eletromagnética e a velocidade de lingotamento contínuo são fatores importantes a serem controlados. Essas inclusões são geralmente grosseiras e podem ser identificadas pelo teor em alcalinos, potássio ou sódio que constituem a escória do molde.

De acordo com trabalho experimental industrial de Gray (1978), realizado na Algoma Steel, Canadá, identificou-se, através de traçador de cromita (Cr_2O_3), a origem de inclusões em aços compostos de 0,75% C; 0,85% Mn e 0,25% Si com traços de Al, como sendo arraste de escória do distribuidor de composição química: 30 a 50% SiO_2 ; 5 a 25% Al_2O_3 e 10 a 30% MnO . Concluiu-se que o uso de barreiras, na região de entrada de fluxo de aço líquido, para conter a turbulência e arraste de cobertura do distribuidor, reduziu o rejeito de tubos de aço de 6,1% para 2,7% e o percentual de defeitos de superfície de 14,3% para 3,3%.

De acordo com trabalhos realizados por Estevão (1987) e Ribeiro (1993), durante a operação de tratamento do aço no Forno Panela é realizada a injeção de argônio para promover a flutuação das inclusões. Entretanto, o aço está sujeito a reoxidação pela escória vazada do Convertedor LD para a Panela. Visando contornar este problema ela é substituída por uma escória sintética redutora, sendo que várias composições de escórias são utilizadas para diferentes tipos de aço. A composição da escória sintética usada no forno panela deve apresentar as seguintes características: depende do desoxidante adicionado no aço; deve ser líquida à temperatura de tratamento (1550 a 1700 °C); e deve apresentar boa capacidade de absorção de alumina. No caso de aço desoxidado ao alumínio, a escória deve ser livre de sílica para evitar a reação química de formação da alumina, expressa pela seguinte equação:



O diagrama ternário, ilustrado na Figura (2.5), sugere a região denominada “II” para a adequada composição química da escória sintética: 55% CaO ; 40% Al_2O_3 e 5% SiO_2 . As inclusões de composição química próxima da região “II” são de baixo ponto de fusão e deformáveis, enquanto que aquelas de composição próxima ao canto da alumina (Al_2O_3) são indeformáveis e causam rupturas quando o produto é solicitado na estampagem. Quando o teor de SiO_2 na escória apresenta valor elevado pode ocorrer a redução da sílica conforme equação (2.2).

Adições de dolomita à escória são realizadas para evitar o desgaste do revestimento refratário. Escórias sintéticas para aços com maior exigência de limpeza podem ser à base de cal e fluorita (CaO-CaF_2).

Segundo Brink (1978), a qualidade dos aços acalmados ao alumínio, no que diz respeito a inclusões não-metálicas, está estreitamente relacionada com a redução do teor de alumínio solúvel durante a operação de tratamento do aço, com formação de Al_2O_3 . A melhor forma de se resolver os problemas relacionados com esse tipo de inclusões não é tentar controlar sua natureza, forma, tamanho e distribuição, mas sim evitar, ao máximo possível sua formação. Para isso, deve-se dar atenção especial aos seguintes pontos: controlar o nível de oxidação do banho no final de sopro, evitando ressopros; reter a escória no conversor, usando tampão de fluxo de corrida; injetar gás inerte no banho, favorecendo a flutuação de inclusões formadas; e proteger o fluxo de aço da panela para o distribuidor e deste para o molde, usando selagem com argônio ou válvula longa.

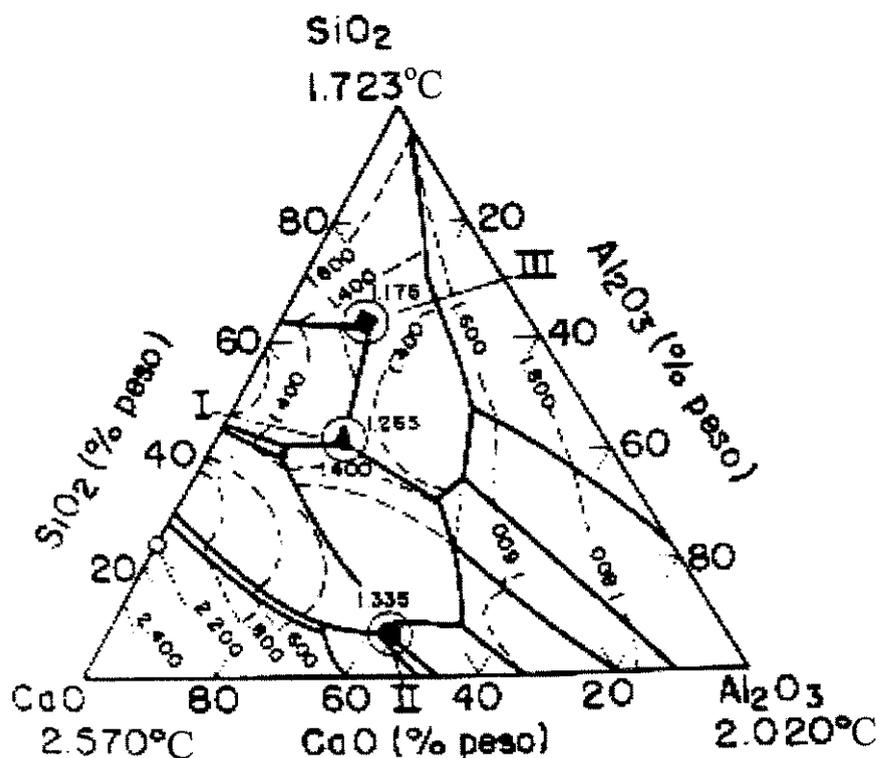


Figura 2.5 – Diagrama ternário Al_2O_3 - SiO_2 - CaO . A região “II” indica a composição química de escória sintética para aços desoxidados ao alumínio [Estevão, 1987]

2.4 - Investigação da Origem e Natureza das Inclusões nos Aços

Segundo Gatellier (1995), as composições de inclusões endógenas no aço podem ser exatamente previstas usando cálculos termodinâmicos de equilíbrio. Por outro lado, a origem de inclusões exógenas é frequentemente mais difícil de determinar, sendo necessário levar em consideração a composição dos vários materiais que entraram em contato com o aço e também as várias transformações que podem ocorrer durante a sua permanência no metal. Geralmente, pode-se determinar a origem de inclusões de acordo com suas formas, tamanhos e por alguns elementos residuais, como por exemplo, “Na” e “K” que apontam para arraste de pó de molde.

Segundo estudos experimentais citados por Carvalho (1980), as inclusões de alumina, que são sólidas na temperatura de desoxidação do aço (1600 °C), são individualmente de pequenas dimensões (3 a 4 μm), porém tendem a se aglomerar formando aglomerados (clusters), em razão das diferentes velocidades de subida e das colisões provocadas pelo movimento do banho durante a injeção de argônio e agitação eletromagnética. A coesão dessas partículas dá-se devido a condições termodinâmicas favoráveis, provocadas pela tensão superficial inclusão / aço líquido e ângulo de molhabilidade.

Os aglomerados frequentemente encontrados em aços desoxidados ao alumínio, têm uma dimensão entre 50 a 100 μm de diâmetro, porém inclusões maiores podem eventualmente serem encontradas. Como as inclusões de Al_2O_3 são praticamente indeformáveis na temperatura de laminação, ocorre a quebra dos aglomerados pela força dos rolos de laminação, fazendo com que essas inclusões apresentem, no produto final, um aspecto alongado que é prejudicial às fases de estampagem do produto, por fragilizar as regiões onde ocorrem. Essas inclusões são também indesejáveis no processo de trefilação para diâmetros finos, pois provocam arrebentamentos.

As inclusões não-metálicas formam-se durante as operações de fabricação e solidificação do aço. Após o lingotamento contínuo do aço, o tarugo passa por um processo de laminação em que as inclusões são submetidas a tensões resultando nos seguintes formatos: crostas, linhas, partículas arredondadas ou alongadas. Durante a operação de laminação, as inclusões de silicatos e as inclusões de sulfeto de manganês tendem a se alongar no sentido da deformação plástica provocada pelo processo de laminação. As inclusões de alumina formam aglomerados no lingote

e, embora sejam indeformáveis, tendem a se alinhar no sentido da laminação. O grau da influência da quantidade de inclusões presentes no produto final laminado está relacionado com a característica da solicitação mecânica que lhe é aplicada.

Segundo Gatellier (1977), a técnica utilizada no tratamento do aço líquido desoxidado ao alumínio para transformar as inclusões sólidas de alumina em inclusões líquidas consiste na adição de cálcio em quantidade suficiente para transformar as inclusões sólidas de alumina em aluminato de cálcio líquido, resultando em maior fluidez do aço e resolvendo o problema mais comum no processo de lingotamento contínuo que é o bloqueio das válvulas das panelas e distribuidores pelo acúmulo de inclusões sólidas de alumina. Porém, à medida que aumenta o teor de cálcio no aço, passa a se formar CaS em teores crescentes, que vai se incorporar às inclusões de aluminato de cálcio, ocorrendo aumento do ponto de fusão desta inclusão. Desse modo, a adição de cálcio no aço líquido é uma variável que o aciarista deve controlar para garantir somente as modificações das inclusões sólidas de alumina em aluminato de cálcio e formação de baixo teor de inclusões de CaS. A Figura (2.6) mostra o esquema do mecanismo de modificação de inclusões através da adição de cálcio.

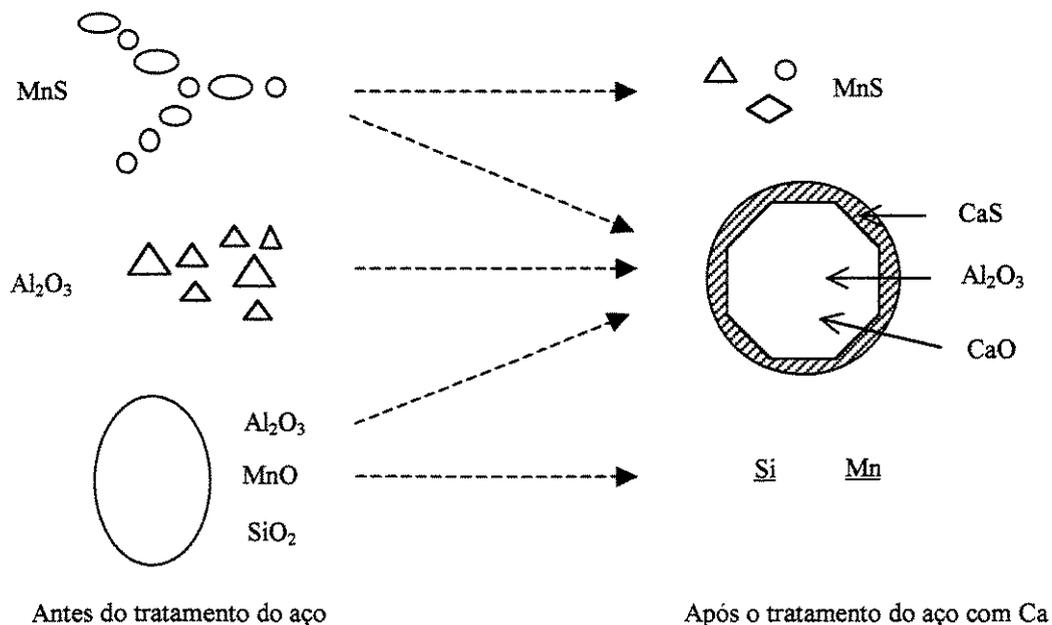


Figura 2.6 – Representação esquemática da modificação de inclusões no tratamento com cálcio [Holappa, 1981]

Alguns tipos de inclusões podem alterar grande parte das propriedades do aço e apresentar problemas em um variado número de suas aplicações, sobretudo quando a quantidade, a forma, as dimensões e a distribuição das inclusões estão além do que se considera aceitável. Problemas como falhas em operação, trincas e desgastes anormais são freqüentemente causados ou agravados por inclusões não-metálicas, principalmente quando as condições de serviço a que o aço é submetido provocam o aparecimento de esforços cíclicos e alternados (fadiga).

De acordo com Faulring (1998), as inclusões são definidas como não deformadas quando elas apresentam a razão entre o comprimento e a largura menor que 3, após o processo de laminação a quente. Quando uma inclusão deforma menos do que a matriz ferrítica, forma na interface aço / inclusão um espaço onde ocorre concentração de tensão, resultando na quebra da matriz ferrítica. Como é praticamente impossível flotar as inclusões com diâmetro menor do que 30µm no aço líquido, a solução é produzir aço contendo inclusões deformáveis. Sabe-se que as inclusões de alumina, além de serem indeformáveis, provocam problemas operacionais durante o processo de lingotamento contínuo, acumulando-se nas válvulas gavetas e tubos refratários de proteção do fluxo de aço, obstruindo a sua passagem da panela para o distribuidor e deste para o molde e, conseqüentemente, paralisando o processo de lingotamento. Com a finalidade de resolver esse problema operacional é adiciona-se cálcio ao aço previamente desoxidado ao alumínio, transformando as inclusões de alumina em aluminatos de cálcio ($12\text{CaO}.7\text{Al}_2\text{O}_3$) que são líquidas nas temperaturas de fabricação do aço, mas se tornam esféricas durante a etapa de resfriamento do aço líquido. Tais inclusões são grandes e indeformáveis nas temperaturas de laminação do aço e formam vazios no sentido da laminação. Por outro lado, as inclusões deformáveis, inclusões de sulfeto, por exemplo, MnS, causam fratura frágil no aço, mas sua formação pode ser evitada abaixando a percentagem de enxofre no aço. A dessulfuração de um aço é favorecida por baixos teores de oxigênio, ou seja, quanto maior a quantidade de alumínio adicionado menor será a percentagem de oxigênio e, conseqüentemente, menor será a percentagem de enxofre no aço.

2.5 - Métodos de Determinação e Identificação de Inclusões nos Aços

De acordo com Gonzáles (1977), Báez (1968) e Felix (1991), além da composição e da estrutura, os fatores tamanho, quantidade, forma, e distribuição no lingote são de grande

importância para determinar e identificar a origem das inclusões. As inclusões mais prejudiciais são usualmente as inclusões exógenas, comparativamente poucas em relação às endógenas, originadas de refratários e escórias. Sua quantidade e tamanho dependem da prática individual de fabricação. O tamanho das inclusões de óxidos e sulfetos é um fator importante na determinação da pureza do aço. A obtenção de aços limpos está diretamente ligada aos diferentes métodos de fabricação, além da redução dos teores de oxigênio e enxofre, que influenciam na distribuição e especialmente no tamanho das inclusões, buscando-se evitar as grandes inclusões, que são obviamente as mais prejudiciais em termos de propriedades físicas. O problema é que o tamanho no qual uma dada inclusão torna-se prejudicial a uma determinada propriedade do aço não é conhecido. Assim, o maior problema não é determinar o teor médio de inclusões do aço mas, mais do que isso, a quantidade de inclusões que são prejudiciais ao aço. Isso significa determinar o número de inclusões que excedem um dado tamanho. Por isso, quando determinado aço “A” apresenta um valor médio de teor de inclusão menor do que um outro aço “B”, isto implica que o aço “A” é mais limpo do que o aço “B” porque a probabilidade de encontrar uma inclusão grande no aço “A” é menor do que no aço “B”. A distribuição espacial das inclusões de óxidos é, naturalmente, também de importância para sua influência sobre as propriedades do aço. Essa distribuição está relacionada à prática individual de fabricação de aço e portanto varia. É importante entender que as inclusões não estão uniformemente distribuídas no aço e que têm um amplo espectro de tamanhos.

Segundo Penna (1976), baseado na relação existente entre o processo de obtenção do aço e a quantidade, tamanho, forma e distribuição de inclusões não-metálicas, é de fundamental importância definir métodos para a sua identificação e contagem, a fim de que se possam alterar e controlar o processo de fabricação, vazamento e desoxidação, buscando evitar condições que resultem em grandes quantidades ou distribuição de inclusões que prejudiquem as propriedades do aço. Antes de se começar o processo de identificação de inclusões propriamente dito é de grande importância ter conhecimento sobre os seguintes dados:

- Análise química do metal: primeira informação quanto ao gênero de inclusões que se poderá encontrar;
- Evolução química do metal durante o período de elaboração: obtêm-se dados que a análise química do produto não revela, podendo ainda indicar a escória e refratário que estiveram em contato com o metal;

- Histórico mecânico e térmico do metal: exercem influência sobre a forma das inclusões.

Assim, as inclusões podem ser estudadas sob os pontos de vista qualitativo e quantitativo, utilizando-se várias técnicas existentes de identificação. Com o auxílio de outras ciências, como: mineralogia, radiologia, etc., podem-se determinar o momento e o modo exato de formação de uma inclusão. A Figura (2.7) apresenta um esquema resumido das diversas técnicas empregadas para a identificação de inclusões nos aços.

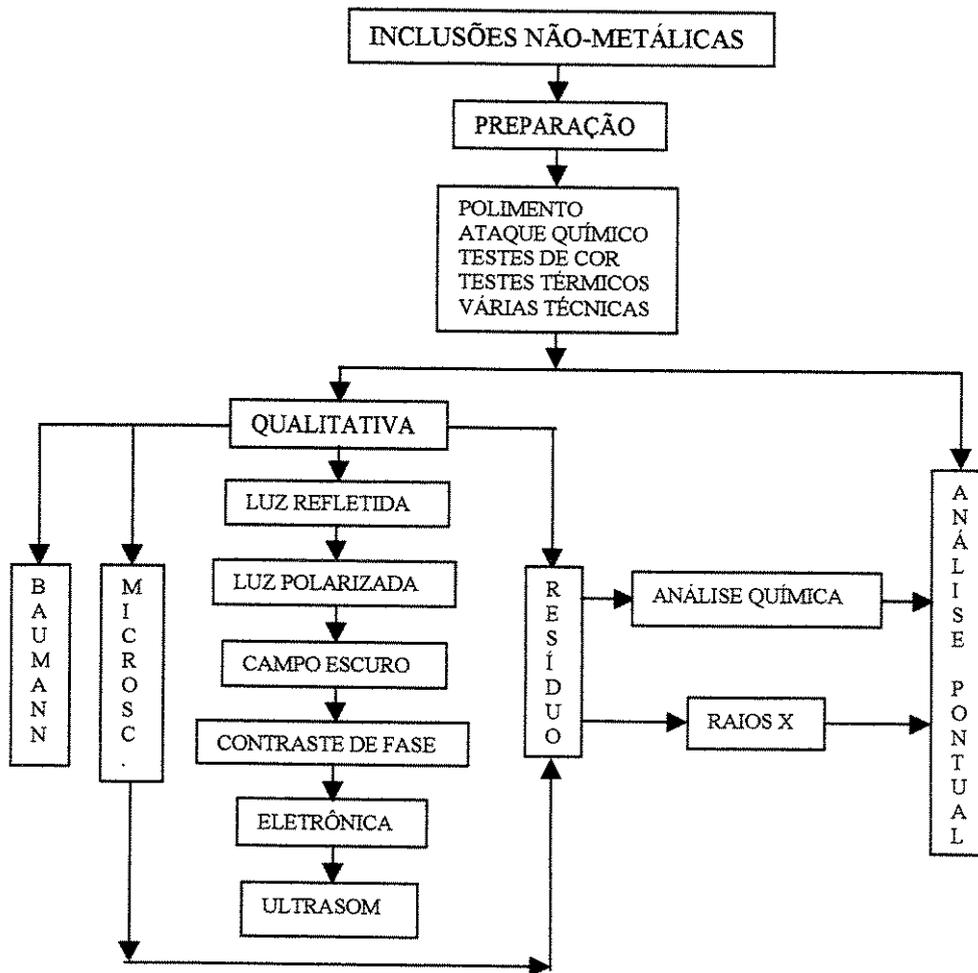


Figura 2.7 – Resumo das técnicas de identificação de inclusões nos aços [Penna, 1976]

Deste modo, para o estudo de identificação de inclusões não-metálicas nos aços são aplicadas as seguintes técnicas:

1 - Impressão de Baumann: usada para revelar a distribuição das inclusões de sulfetos;

2 - Microscopia: fornece indicações quanto à forma, tamanho, distribuição e quantidade das inclusões presentes no aço. Pode ser por:

- Luz refletida: é o método mais imediato de identificação e verificação da densidade de distribuição;
- Luz polarizada: permite caracterizar a isotropia e anisotropia das inclusões;
- Campo escuro: mostra as inclusões muito pequenas, a transparência, cor própria e estrutura interna;
- Contraste de fase: determina qualitativamente as fases presentes na inclusão.

3 - Microscopia eletrônica: aplicada para técnica de resíduos, também conhecida como separação eletrolítica, oferece inúmeras possibilidades para identificação das inclusões;

4 - Análise química: auxiliar da técnica de resíduo;

5 - Raios - X: auxiliar da técnica de resíduo, identifica as fases mineralógicas componentes das inclusões;

6 - Análise pontual: é feita por varredura eletrônica, fornece dados analíticos qualitativos e quantitativos da inclusão "in loco".

De acordo com Felix (1991) e Penna (1976), a partir de estudos experimentais sobre inclusões em aços, estabeleceu-se a seguinte seqüência lógica para avaliá-las:

- Aplicar um método de confiança para estabelecer quantitativamente a distribuição de inclusões;
- Estabelecer a contribuição relativa dos fatores exógenos no total de inclusões;
- Identificar os elementos presentes, a fim de estabelecer com segurança a sua origem;

Para atender à seqüência lógica estabelecida para a avaliação das inclusões são aplicadas várias técnicas especiais para estudo da origem, composição, quantidade e distribuição das mesmas, e que são:

1 - Metalografia e extração quantitativa de inclusões: Apesar das técnicas metalográficas convencionais serem simples e de baixo custo, sempre deixam uma margem de incerteza quando se deseja obter resultados quantitativos mais precisos da pureza do aço. Neste caso, deve-se recorrer à extração quantitativa das inclusões não-metálicas, cujas finalidades são:

- Obter de maneira direta a quantidade de inclusões presentes;
- Permitir sua análise química, segundo técnicas microespectrográficas e raios X;
- Determinar quantitativamente os elementos marcados, caso se empreguem radioisótopos.

As técnicas propostas para extração de inclusões podem ser classificadas em: dissolução ácida, separação por halogênios e separação eletrolítica. A dissolução ácida é relativamente simples e é indicada para o estudo de inclusões de Al_2O_3 e SiO_2 . O método eletrolítico baseia-se na dissolução do metal em condições semelhantes às aquelas do polimento metalográfico em aparelhos semelhantes a uma célula de polimento eletrolítico.

A análise de inclusões com o auxílio de microsonda eletrônica, associada ao conhecimento da história do aço, permite em muitos casos estabelecer a origem das inclusões e reduzir as suas causas prováveis. Com as microsondas modernas pode-se analisar os elementos de grande importância na constituição dos aços tais como: O, N, C e suas inclusões. A análise de inclusões por microsonda exige preparação prévia da amostra, o que inclui polimento metalográfico, para evitar qualquer relevo na superfície, e metalização superficial, para assegurar uma boa condução do feixe eletrônico.

2 - Traçadores radioativos: é de grande importância pesquisar o comportamento de refratários e escórias durante o período de preparação do aço para se obter uma correta avaliação das causas de formação de inclusões não-metálicas. Os radioisótopos constituem uma excelente ferramenta nesse sentido, para determinar a influência de refratários e escórias na formação de inclusões exógenas. Refratários e escórias podem ser marcados por meio de radioisótopos que lhe são incorporados e assim podem ser acompanhados em sua distribuição e destino através das radiações emitidas pelos radioisótopos. O método é mais ou menos complexo segundo o tipo de experiência. A sensibilidade é muito elevada, podendo medir teor de inclusão da ordem de 5 ppm.

O Apêndice (A) apresenta com maior detalhes a aplicação das técnicas de microscopia em materiais de engenharia e aquelas utilizadas neste trabalho para obter a forma, o tamanho, a quantidade e a composição química de inclusões não-metálicas em amostras de aço.

Em síntese, as siderúrgicas devem se preocupar essencialmente em obter um produto isento de inclusões indesejáveis. Para alcançar este objetivo é necessário que se entendam a origem das inclusões e as condições para eliminá-las.

Capítulo 3

Lingotamento Contínuo de Aços

3.1 Introdução

A atual produção média de aço bruto via processo de lingotamento contínuo nas siderúrgicas brasileiras é de 88,2%, contra 83,1% da mundial. A modernização do setor siderúrgico nacional em relação aos concorrentes internacionais, vem mudando as siderúrgicas brasileiras. A aquisição de novos equipamentos, aprimoramentos dos processos de produção, melhoria da qualidade de produtos, preservação do meio ambiente e prestação de serviços ao cliente são metas a serem alcançadas com o objetivo de melhorar a rentabilidade das empresas brasileiras e garantir a sobrevivência num mercado cada vez mais competitivo. A previsão é de que o percentual de aço bruto produzido via processo de lingotamento contínuo pelas siderúrgicas nacionais ultrapasse 90% após o ano 2000 [Anuário Estatístico/2000 - IBS].

De acordo com Costa Neto (1997), Spim Jr. (1993), Ribeiro (1991), Ierardi (1989) e Patto (1975), a substituição do processo de lingotamento convencional dos aços na siderurgia para produção de lingotes pelo processo de lingotamento contínuo baseia-se na redução do custo e ganho na melhoria da qualidade dos lingotes produzidos. As vantagens mais imediatas do processo de lingotamento contínuo de aço em comparação com o processo convencional podem ser assim citadas:

- substancial economia de energia, obtida pela redução dos custos operacionais e do tempo de fabricação do aço pela eliminação das seguintes etapas do processo convencional: repouso dos lingotes, estripagem, reaquecimento e laminação de desbaste, resultando em ganho total em torno de US\$ 40.00 por tonelada de aço, além de reduzir o consumo de água e a emissão de poluentes para a atmosfera e melhorar, significativamente, as condições de trabalho;
- maior rendimento metálico do aço líquido em relação ao produto laminado, devido às perdas metálicas com resto de aço solidificado no mastro e nos canais, com cortes na cabeça e pé do lingote para eliminação de segregação, rechupes e defeitos. Assim, o ganho no rendimento

metálico é superior a 13%, pois as perdas metálicas no lingotamento contínuo resumem-se aos despontes iniciais e finais em cada seqüência e ao resto de aço no distribuidor;

- controle mais efetivo na eliminação de inclusões primárias;
- obtenção de um aço com melhor e mais constante qualidade estrutural, devido principalmente à possibilidade de se obter maiores e mais controladas velocidades de solidificação;
- obtenção de melhor e mais constante acabamento superficial, devido à possibilidade de serem eliminados defeitos tais como gotas frias, escamas, dobras, entre outras, normalmente provenientes do vazamento convencional ou do desbaste clássico;
- automação.

A Figura (3.1) apresenta um esquema comparativo das etapas dos processos de lingotamento convencional e contínuo. É notável o ganho de tempo na fabricação do aço pelo processo de lingotamento contínuo obtido pela eliminação das seguintes etapas: repouso dos lingotes, estripagem, reaquecimento (forno poço) e laminação primária (laminador desbastador).

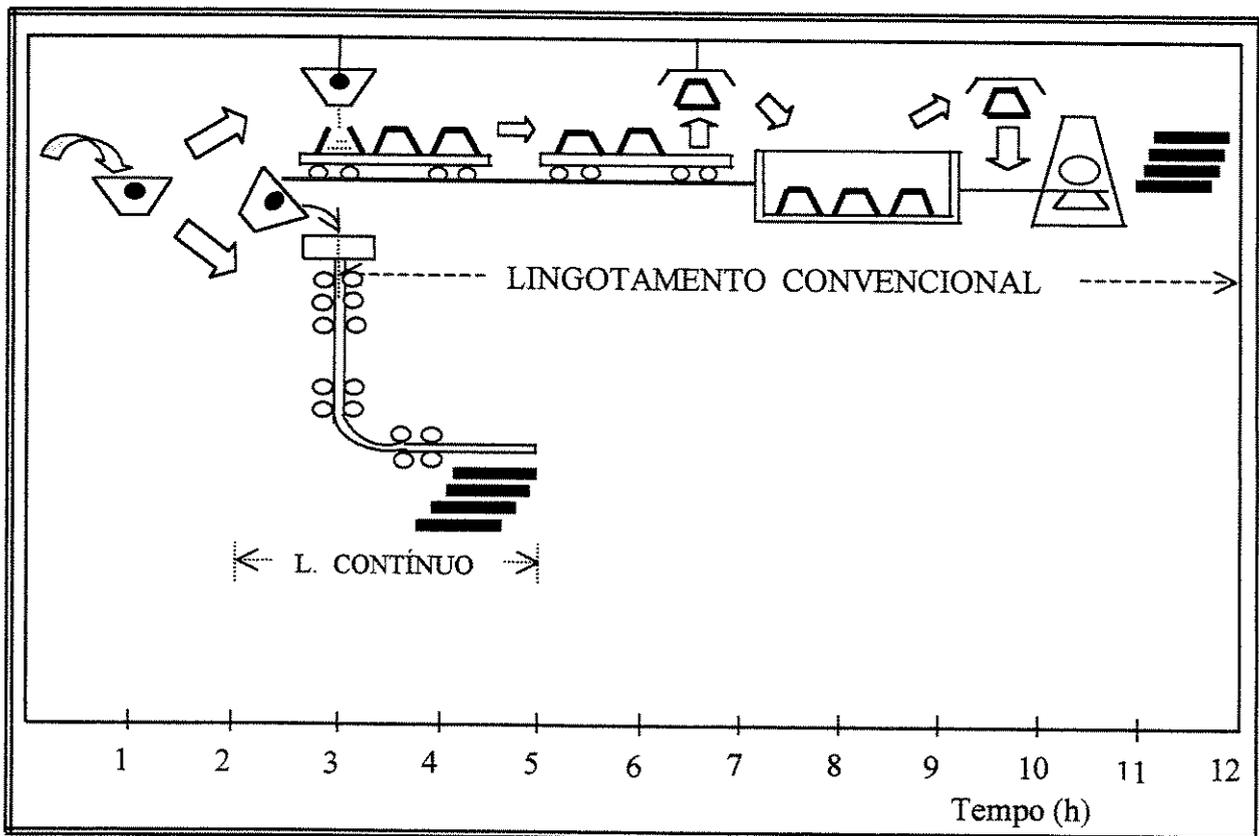


Figura 3.1 - Esquema comparativo das etapas dos processos de lingotamento convencional e contínuo [Patto, 1975]

A viabilização e a construção da máquina de lingotamento contínuo de aço não foi um trabalho fácil de ser executado, pois o aço apresenta temperatura de fusão alta, condutibilidade baixa, calor específico elevado e taxa de solidificação lenta. Além disso, o aço líquido dissolve quase todos os outros metais e o carbono ataca ou corrói os materiais refratários com os quais entra em contato. Deste modo, o desenvolvimento do processo de lingotamento contínuo tem sido conseguido pela fabricação de equipamentos robustos, capazes de resistirem a altas temperaturas, a ataques químicos e à erosão pelo aço líquido e, ao mesmo tempo, permitirem a rápida extração de calor, de modo que a solidificação possa se realizar de maneira razoavelmente rápida e controlada. Uma das primeiras máquinas de lingotamento contínuo de aços, em escala industrial, para a produção de tarugos surgiu em 1951 na antiga União Soviética. Mas, somente a partir da década de 70 é que houve uma evolução na produção mundial de aço bruto via lingotamento contínuo. A partir da segunda metade da década de 70 é que começaram a ser instaladas no Brasil as primeiras máquinas de lingotamento contínuo. Atualmente, a tendência das siderúrgicas nacionais é de continuidade de modernização de suas indústrias, desativando o processo de lingotamento convencional e instalando máquinas de lingotamento contínuo [Araujo, 1997].

3.2 O Processo de Lingotamento Contínuo de Aços

O lingotamento contínuo pode ser considerado como um processo de transferência de calor contínuo do aço líquido para o meio ambiente, ocorrendo a transformação de estado de agregação do metal líquido para sólido. Inicialmente, o aço líquido é vazado da panela para o distribuidor e deste para o molde refrigerado a água. No molde acontece a primeira etapa de resfriamento, iniciando a solidificação do metal líquido na parte superior do molde, formando uma casca sólida com uma espessura adequada, na saída do molde, para resistir à pressão metalostática e às tensões de extração do lingote. Nessa etapa ocorrem contrações térmicas e de solidificação que afastam a casca sólida do contato com o molde tornando-o um absorvedor de calor ineficiente. Conseqüentemente, é necessário que o lingote passe por uma segunda etapa de resfriamento mais intenso para completar a sua solidificação. Assim, o lingote abandona o molde e passa por uma série de regiões de resfriamento direto com jatos (chuveiros) de mistura de ar e água ou somente água. Nessa segunda etapa de resfriamento, cada região de chuveiros deve ser dimensionada com capacidade de resfriamento diferentes, para minimizar o reaquecimento da superfície do lingote, de modo a evitar a geração de trincas devido às alterações volumétricas, contração e expansão de

forma cíclica. Em uma terceira etapa de resfriamento, o lingote é simplesmente resfriado por radiação livre. Posteriormente, o lingote é medido e, atingido o comprimento desejado, ele é cortado pela máquina de oxicorte. A Figura (3.2) apresenta um desenho esquemático da seqüência de etapas do processo de lingotamento contínuo de placas desde o aço líquido na panela até o produto semi-acabado na fase sólida.

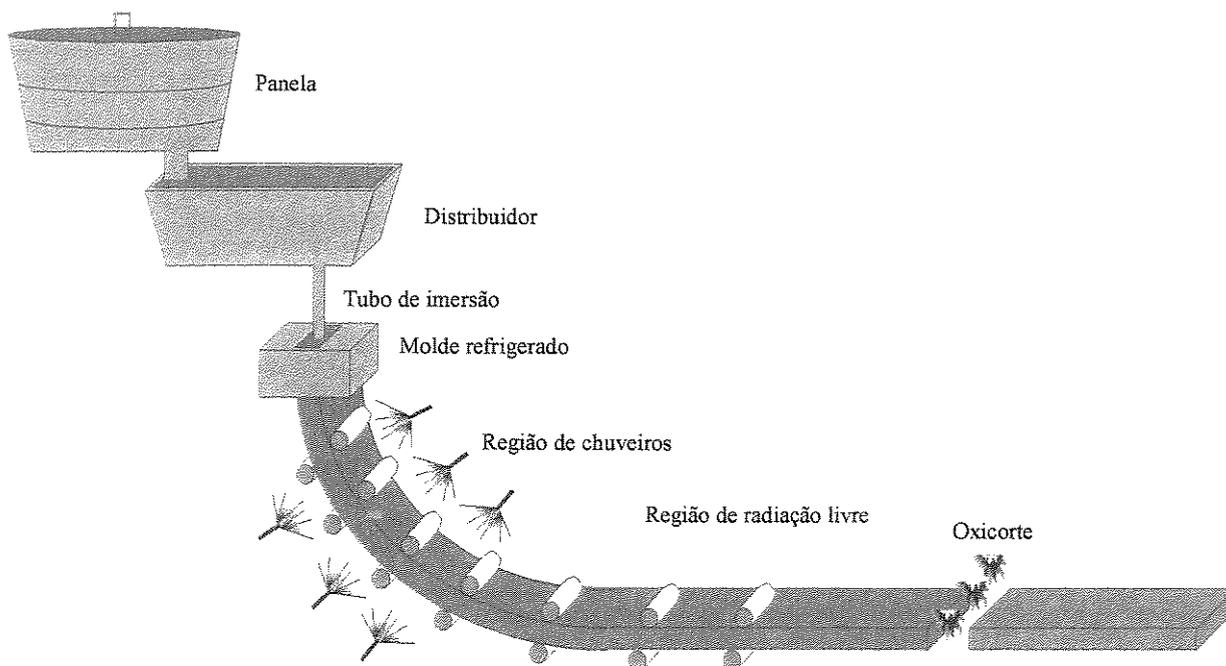


Figura 3.2 – Desenho esquemático da seqüência de etapas de um processo de lingotamento contínuo de placas de aço [Cheung, 1999]

3.3 A Máquina de Lingotamento Contínuo de Aços

É essencial o conhecimento dos principais componentes de uma máquina de lingotamento contínuo de aços e a sua importância para se conseguir um bom desempenho da máquina. As partes principais de uma máquina de lingotamento contínuo de aço são: torre de placas, distribuidor, molde, resfriamento secundário, endireitamento, extrator, corte dos lingotes e leito de resfriamento. A Figura (3.3) mostra uma planta de sistema de lingotamento contínuo de placas.

A torre de painéis, ilustrada na Figura (3.4), é um componente da máquina de lingotamento contínuo de aço que tem a capacidade de suportar duas painéis carregadas com aço líquido e possui movimento rotacional para posicionar uma das painéis adequadamente sobre o distribuidor alimentando-o com metal líquido, conforme a velocidade de produção da máquina. A Figura (3.5) mostra uma panela posicionada sobre o distribuidor. A transferência de metal líquido da panela para o distribuidor é feita através de uma válvula gaveta de deslizamento, localizada no fundo da panela, que controla a taxa de vazão de metal líquido para o distribuidor em função do peso ou do nível de aço líquido contido no distribuidor. Entretanto, devido ao movimento da placa deslizante, existe a possibilidade de contato indesejável do ar do meio ambiente com o fluxo de aço líquido que é um local de fonte de inclusões não-metálicas. Para evitar esse inconveniente, utilizam-se gases nobres, geralmente argônio, para criar um ambiente protetor na região de deslizamento da placa [Valadares, 1984], principalmente para aços desoxidados ao alumínio ou aços contendo alumínio, que, em contato com o ar do meio ambiente, reagem com o oxigênio formando inclusões de alumina (Al_2O_3). A Figura (3.6) mostra uma válvula gaveta da panela.

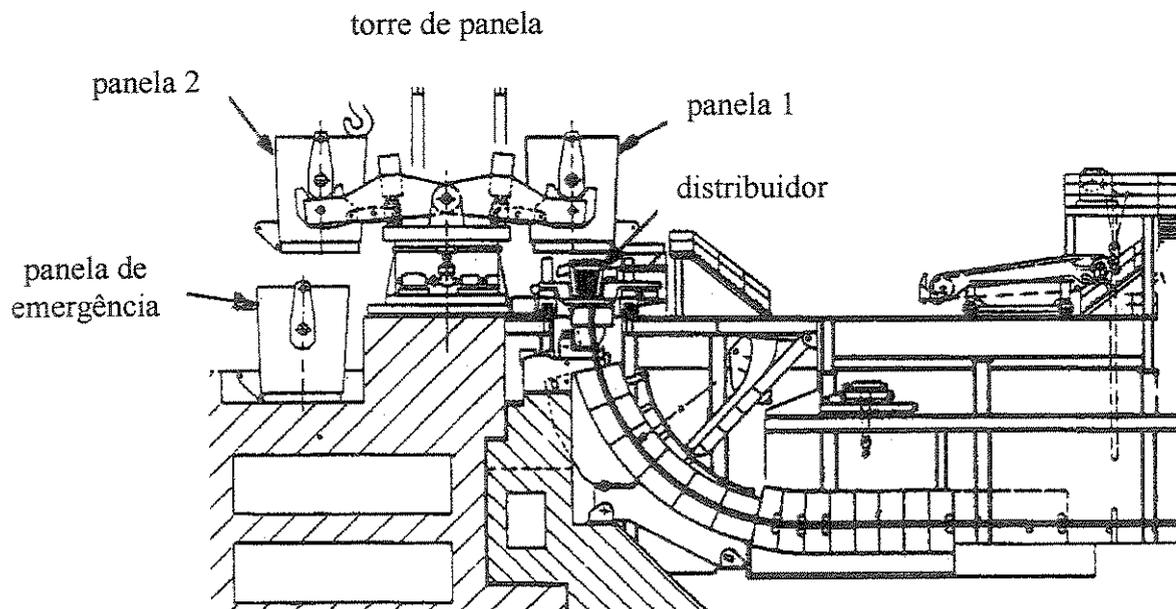


Figura 3.3 - Planta de um sistema de lingotamento contínuo de placas [Irving, 1993]

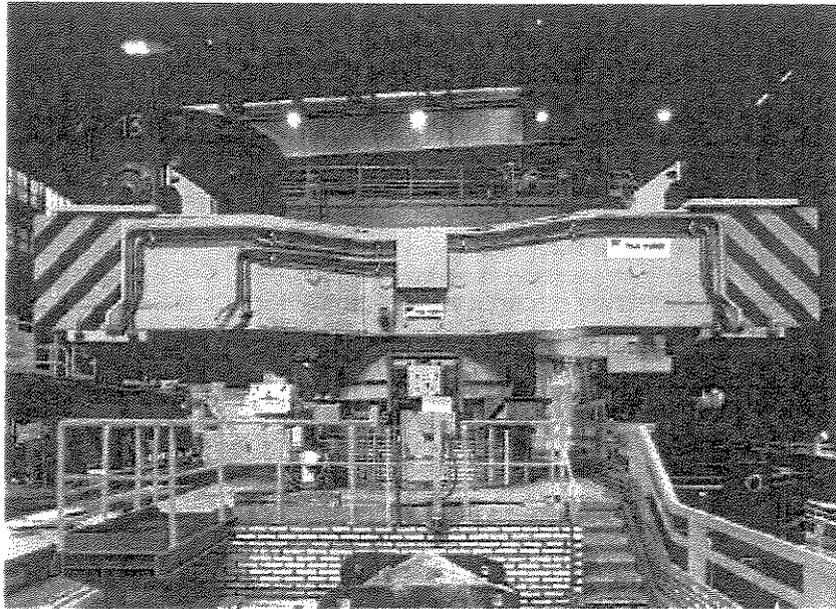


Figura 3.4 – Torre de panelas [Paul-Wurth]

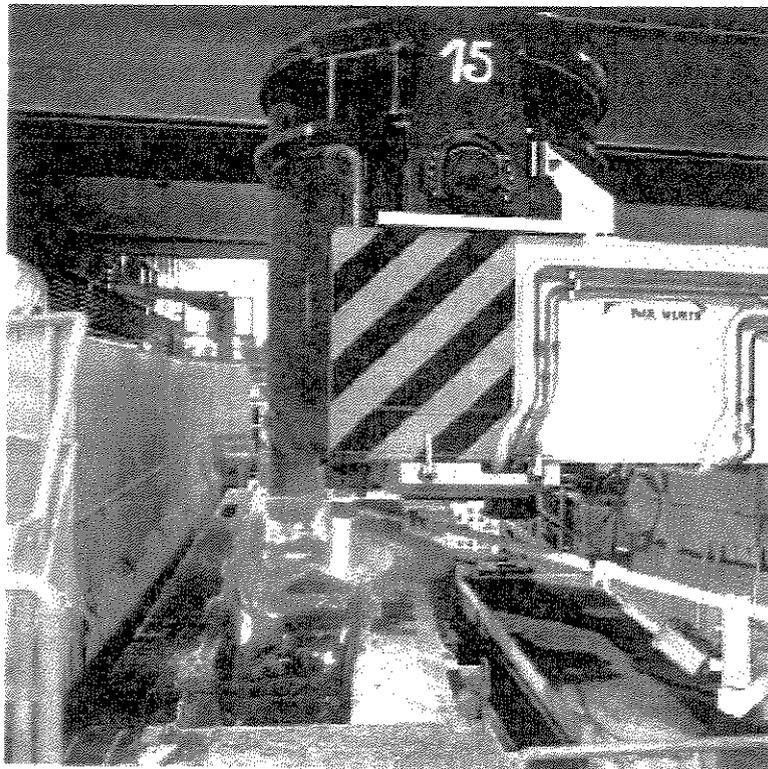


Figura 3.5 - Panela posicionada sobre o distribuidor [Paul-Wurth]

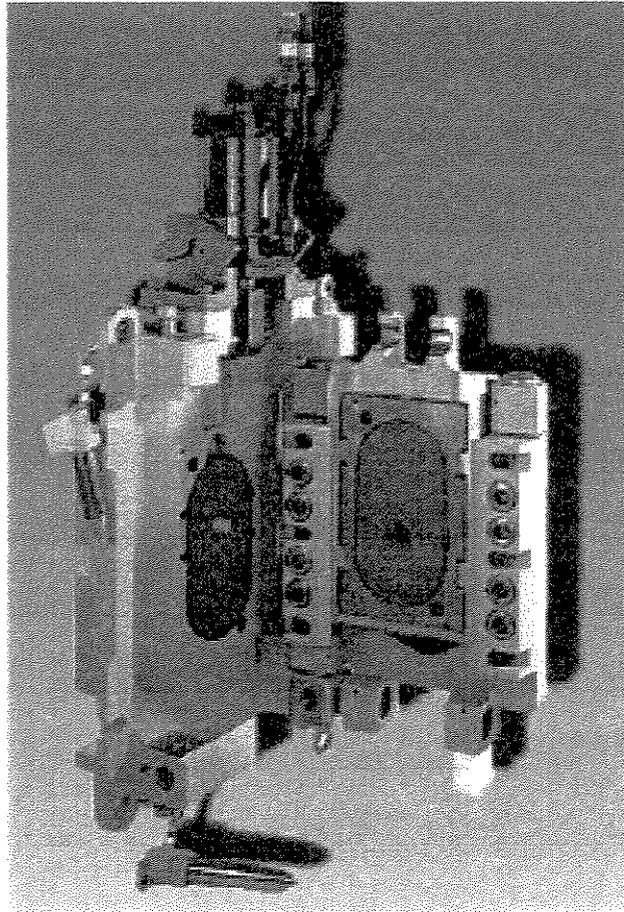


Figura 3.6 - Válvula gaveta da panela [Vesuvius]

O distribuidor é uma das partes da máquina de lingotamento contínuo que desempenha funções críticas como:

- funcionar como reservatório de aço líquido entre a panela e o molde, garantindo a continuidade do processo, em especial na troca de panela;
- distribuir o fluxo de aço líquido de acordo com o número de veios, promovendo a menor variação possível de temperatura entre a saída da panela e a saída do distribuidor, além da manutenção de homogeneidade térmica e química entre os veios;
- melhorar a limpeza do aço através de fluxo favorável, promoção de aglomeração e flutuação de inclusões, decréscimo de volume de aço estagnado, eliminação de circuitos diretos e uso correto de pó fluxante de cobertura;
- promover a remoção de inclusões e evitar seu surgimento;

O mesmo cuidado que se deve tomar para evitar o contato do aço líquido com o meio ambiente, na operação de transferência do aço líquido da panela para o distribuidor, também deve-se tomar com a superfície do aço líquido dentro do distribuidor utilizando uma camada de pó fluxante de cobertura que, além de proteger o aço líquido do meio ambiente, tem as seguintes funções: reter as inclusões, reduzir as perdas de calor por radiação do aço líquido ao meio ambiente e evitar reoxidação do aço líquido, isto é, evitar a formação de inclusões não-metálicas. A superfície do aço líquido no distribuidor é um local de grande potencial de formação de inclusões não-metálicas no processo de lingotamento contínuo de aços. Para melhorar a flotação e a captação de inclusões não-metálicas, têm-se tomado as seguintes providências: aumento do tamanho do distribuidor, otimização do fluxo de aço pelo posicionamento de diques e barragens no distribuidor com a finalidade de forçar o metal líquido a percorrer um caminho maior possível dentro do próprio distribuidor até sair pelos veios e escolha apropriada de pó fluxante de cobertura da superfície do aço líquido no distribuidor. A proteção do jato de metal líquido ao sair da panela para o distribuidor e da sua superfície no distribuidor pode ser feita com gás propano que, ao queimar, mantém uma atmosfera redutora. A utilização de gases inertes, como o argônio, tem o inconveniente de resfriar o aço. Outra alternativa é usar-se um tubo cerâmico entre a panela e o distribuidor. A Figura (3.7) mostra um tubo de proteção do jato de aço líquido entre a panela e o distribuidor.

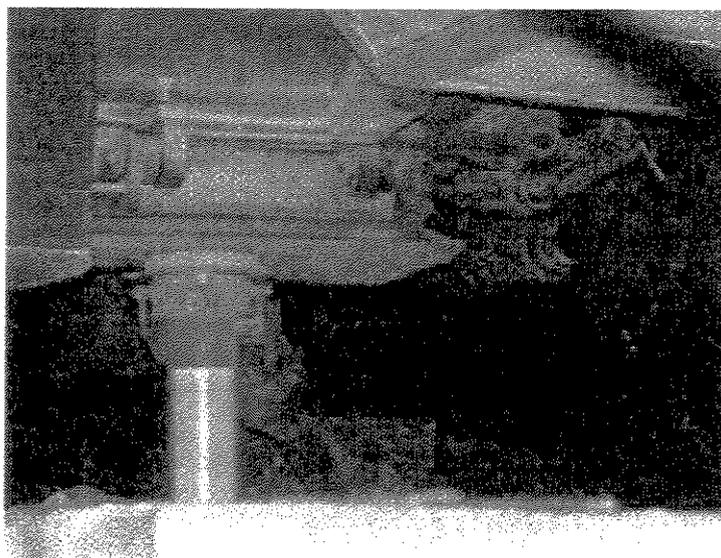


Figura 3.7 – Tubo cerâmico de proteção do jato de aço líquido entre a panela e o distribuidor [MPT, 1994]

O fluxo de aço líquido do distribuidor para a molde é controlado por uma válvula gaveta no distribuidor, semelhante à existente na panela porém menor, ou por uma válvula tampão que somente não é utilizada para tarugos de diâmetros menores do que 130 mm ou seções quadradas menores do que 130 x 130 mm. A Figura (3.8) mostra uma válvula gaveta do distribuidor e a Figura (3.9) apresenta um sistema de alimentação de metal líquido do distribuidor para o molde, através de uma válvula tampão.

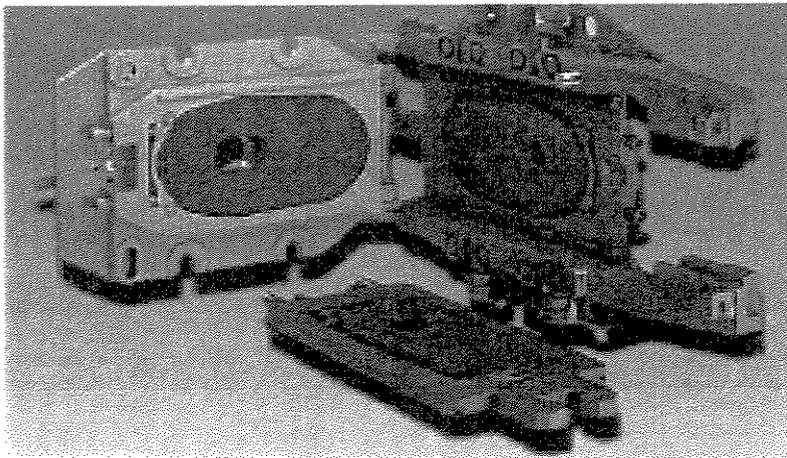


Figura 3.8 – Válvula gaveta do distribuidor [Vesuvius]

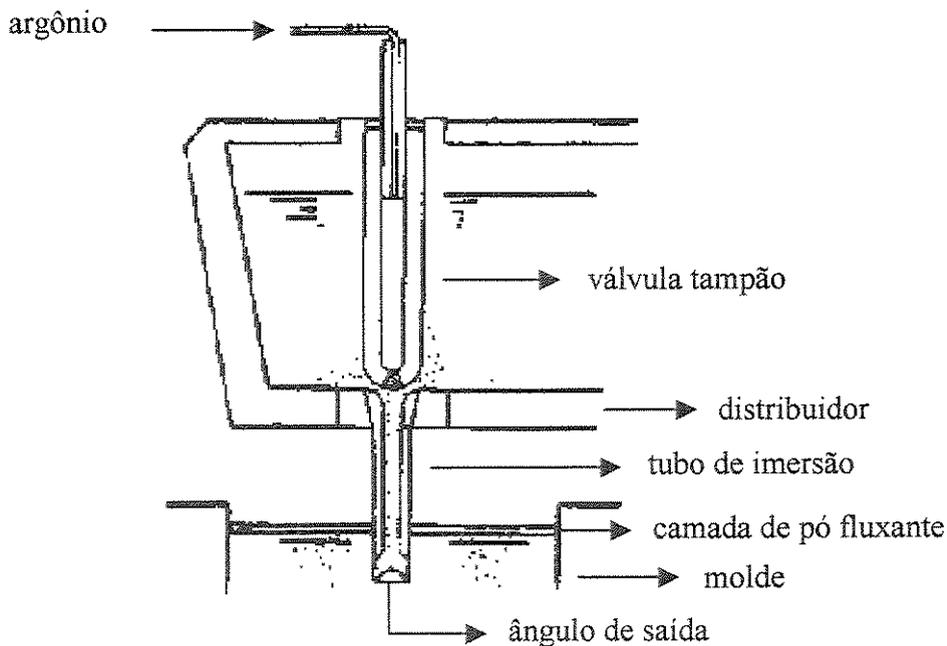


Figura 3.9 - Válvula tampão do distribuidor [Irving, 1993]

No lingotamento contínuo de blocos e de placas, utiliza-se um tubo de imersão entre o distribuidor e o molde, ilustrado na Figura (3.10), juntamente com pó fluxante para proteger o aço líquido do meio ambiente, pois esse local é uma fonte potencial de origem de inclusões não-metálicas. O pó fluxante ainda tem a função de captar inclusões não-metálicas, lubrificar o molde e evitar perdas de calor do metal líquido para o meio ambiente. O tubo de imersão tem a função de promover um escoamento adequado dentro da região do molde, controlando a redução do superaquecimento através das correntes convectivas e favorecendo a retenção de inclusões não-metálicas. O ângulo de saída do tubo de imersão e a profundidade imersa do mesmo no menisco tem sido assunto de estudo de vários pesquisadores [Thomas, 1990].

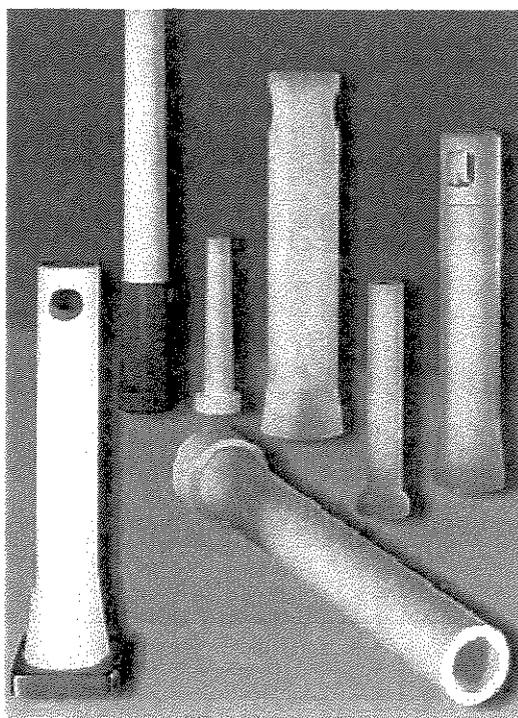


Figura 3.10 – Tubo de imersão utilizados entre o distribuidor e o molde [Vesuvius]

Já no caso de lingotamento de tarugos com diâmetros menores que 130 mm ou seções quadradas menores que 130 x 130 mm, na transferência de aço líquido do distribuidor para o molde, não se utiliza tubo de imersão devido a pequena seção do lingote. A transferência faz-se diretamente como mostra a Figura (3.11), mas com um ambiente protetor de gás inerte. A lubrificação do molde é realizada por óleo, sendo injetado por pequenos orifícios localizados na parede do molde na região do menisco.

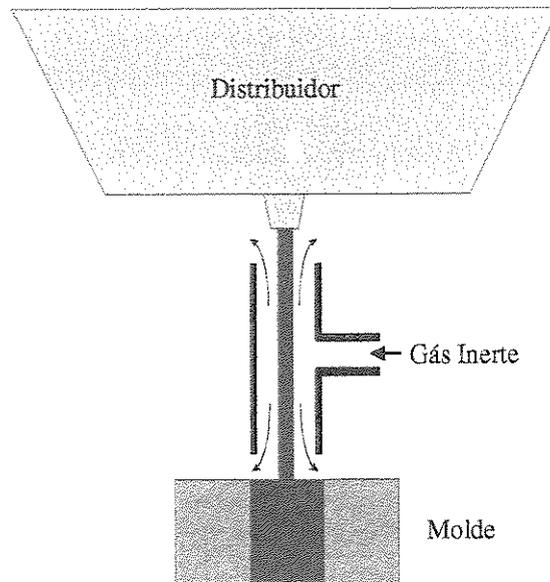


Figura 3.11 – Sistema de proteção do jato de aço líquido para tarugos [Cheung, 1999]

O molde é o componente mais importante da máquina de lingotamento contínuo, pois é a partir de sua forma geométrica que se definem as dimensões da seção transversal do produto solidificado. A Figura (3.12) mostra o sistema de molde para o lingotamento contínuo de tarugos e a Figura (3.13) apresenta as seções transversais de moldes para tarugo, bloco e placa. Além disso, é no molde que se inicia a solidificação do metal líquido, a partir do menisco, formando uma casca sólida com uma espessura suficientemente resistente na sua saída para resistir à pressão metalostática exercida pela poça de aço líquido e às tensões de extração do lingote na saída do molde. Nessa etapa de resfriamento primário, ocorre a formação de um espaço vazio (gap), separando a parede do molde refrigerado da superfície da casca solidificada e, conseqüentemente, aumentando a resistência à passagem do fluxo de calor do aço para o molde. A Figura (3.14) apresenta um esquema do sistema metal/molde. O molde é refrigerado por um sistema de circuito de água no seu interior, onde o fluxo de água é dirigido no sentido ascendente, isto é, a água entra na parte inferior do molde e sai na superior. Como o molde tem a função de transferir o calor liberado pelo metal em solidificação para o fluxo de água que passa pelo seu circuito de refrigeração, o molde deve apresentar alta condutibilidade térmica. Deste modo, os materiais utilizados para a construção do molde são o cobre e suas ligas, que contêm elementos como a prata, cromo e zircônio contribuindo para melhores propriedades mecânicas a alta

temperatura. Alguns moldes possuem um revestimento de níquel e cromo nas paredes que entra em contato com o lingote para diminuir o atrito e o desgaste abrasivo do molde. Um passo fundamental para colocar em operação a máquina de lingotamento contínuo foi a implantação do mecanismo oscilatório acoplado ao molde, dando-lhe movimento ligeiramente mais rápido que o lingote, durante o seu deslocamento para baixo, retornando à posição inicial com velocidade três vezes maior, impedindo a aderência da casca sólida do lingote com a parede do molde, eliminando o problema de rompimento da casca solidificada e, conseqüentemente, a descontinuidade do processo. Para minimizar o atrito e evitar a aderência da casca sólida do lingote com as paredes do molde é utilizado um lubrificante, chamado de pó fluxante ou escória fluxante, que além de servir como lubrificante retém inclusões. Verifica-se na prática que, durante o processo de lingotamento contínuo de aços, o lubrificante pode ser arrastado e incorporado ao lingote caracterizando assim um tipo de inclusão. Desse modo, o lubrificante utilizado na região do molde é uma fonte de origem de inclusões para os aços. A composição típica da escória fluxante é: 36% CaO; 37% SiO₂; 5%MgO; 6,1% Na₂O; 5% CaF₂, e 3,5% Al₂O₃. Um bom pó fluxante deve ter baixa viscosidade (< 0,6 poise a 1300 °C), baixa temperatura de fusão (cerca de 1050 °C) e uma boa capacidade de captar inclusões (principalmente Al₂O₃), sem ter suas propriedades físicas substancialmente alteradas.

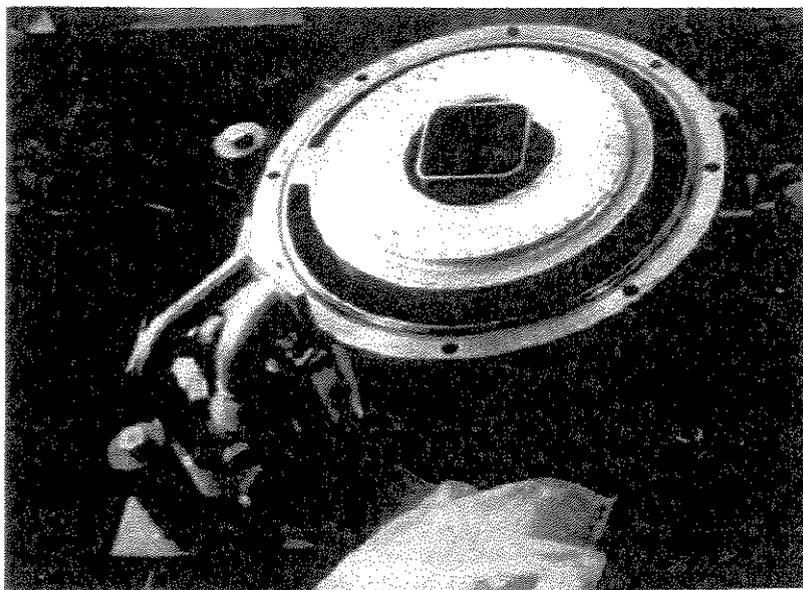
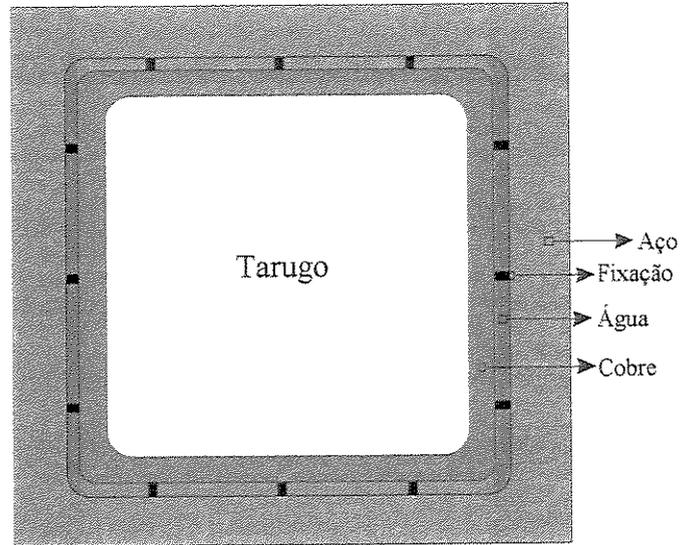
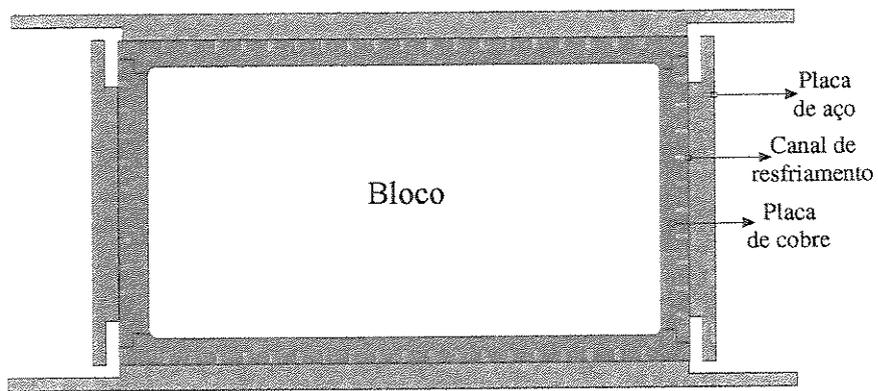


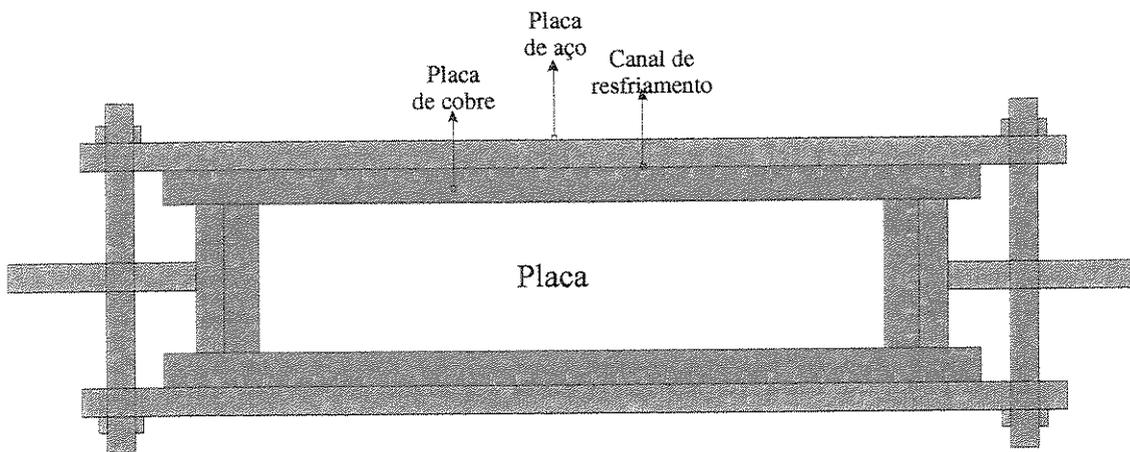
Figura 3.12 – Sistema de molde para lingotamento contínuo de tarugos [Paul-Wurth]



a) Seção transversal do molde para lingotamento de tarugos



b) Seção transversal do molde para lingotamento de blocos



c) Seção transversal do molde para lingotamento de placas

Figura 3.13 – Esquema de seções transversais de moldes para tarugo, bloco e placa [Irving, 1993]

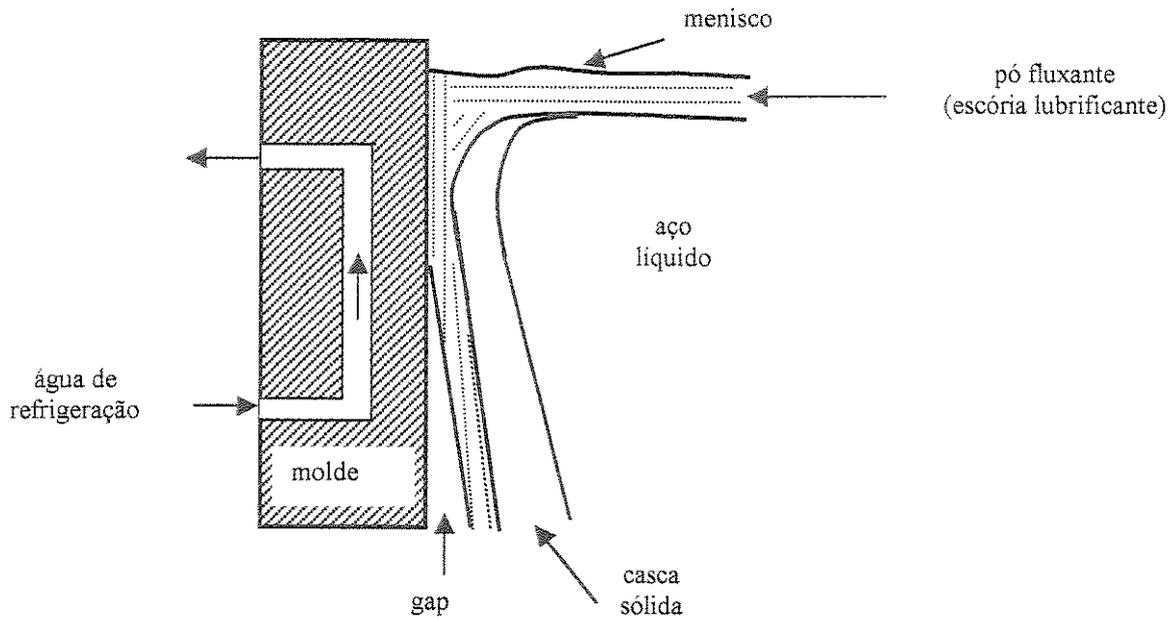


Figura 3.14 - Esquema do sistema metal/molde

Na saída do molde, o lingote apresenta uma casca sólida de espessura na faixa de 10 a 25mm e temperatura de superfície na ordem de 1000 °C. Como na região de resfriamento secundário ou região de resfriamento direto (chuveiros), ocorre a maior transferência de calor do lingote para o ambiente pelos mecanismos de transferência de calor por condução, convecção e radiação, a casca sólida vai aumentando de espessura ao longo do resfriamento secundário até atingir a completa solidificação do lingote. Cada região do resfriamento secundário deve ser bem dimensionada para minimizar o reaquecimento da superfície do lingote de modo a evitar a geração de trincas devido às alterações volumétricas, contração e expansão de forma cíclica.

Com o objetivo de se ter um produto lingotado de melhor qualidade são instalados agitadores eletromagnéticos no molde com a finalidade de gerar correntes convectivas no metal líquido pela ação de um campo eletromagnético que pode ser rotativo, linear ou alternante. Na região do molde, as correntes convectivas têm ação centrífuga que deslocam as inclusões não-metálicas da região periférica do lingote, melhorando sua qualidade superficial. Além da região do molde, agitadores eletromagnéticos podem ser instalados em regiões abaixo do molde e em regiões onde ocorre o final da solidificação.

Após a saída do lingote da região secundária de resfriamento, ele passa pela região de resfriamento terciário (região de radiação livre) onde se encontra o sistema de rolos endireitadores do mesmo. Nessa região, o fluxo de calor do lingote para o meio ambiente ocorre por radiação e convecção, sendo que a parcela devido à radiação é mais significativa do que a convecção. Após a passagem do lingote pela região terciária de resfriamento, este passa pela região de corte e assim que atinge um determinado tamanho é realizado o seu corte pela máquina de oxicorte, obtendo, deste modo, o produto final da máquina de lingotamento contínuo.

3.4 Produtos do Lingotamento Contínuo de Aços

A Tabela (3.1) apresenta uma classificação dos principais produtos obtidos na máquina de lingotamento contínuo de aços.

Tabela 3.1 - Classificação dos principais produtos obtidos na máquina de lingotamento contínuo de aços [Irving, 1993]

PRODUTOS	DIMENSÕES
Tarugos	Seção transversal quadrada de, no máximo, 150 x 150 mm ou seção transversal circular de, no máximo, 150 mm de diâmetro.
Blocos	Seção transversal quadrada ou retangular, maior que 150 x 150 mm até 800 x 400 mm, respeitando a relação entre os lados, menor ou igual a 2, ou seção transversal circular maior que 150 mm de diâmetro.
Placas ou chapas	Relação dos lados da seção transversal maior do que 2.
Placas finas	Espessura da ordem de 20 a 70 mm.
Tiras	Espessura da ordem de 5 a 20 mm
Tiras finas	Espessura menor do que 5 mm

3.5 Principais Tipos de Máquinas de Lingotamento Contínuo

O desenvolvimento do processo de lingotamento contínuo conduziu basicamente a três tipos de máquina de lingotamento contínuo [Patto, 1975 e Cheung, 1999]:

- máquina vertical;
- máquina com encurvatura do lingote; e
- máquina com molde curvo.

Na máquina vertical, ilustrada na Figura [3.15 (A)], as operações de solidificação primária, refrigeração secundária, extração e corte dos lingotes são efetuados segundo uma linha vertical. Somente após o corte, o lingote é posicionado na horizontal e transportado até o final da linha. Esse tipo de equipamento exige um elevado custo de instalação no que se refere à construção civil, devido à elevada altura (da ordem de 25 m), e que limita o comprimento do veio. Além disso, apresenta um risco de segurança significativo, pois a panela de metal líquido, durante o vazamento, fica muito acima do nível da usina. Em caso de acidente sério, é mais difícil alcançar as lingoteiras de emergência. Atualmente, as máquinas verticais de lingotamento contínuo são restritas a alguns tipos de aços especiais ou para tubos sem costura, onde a segregação axial é de importância fundamental.

Na máquina com encurvatura do lingote, ilustrada na Figura [3.15 (B)], as operações de solidificação primária, refrigeração secundária, e de extração são realizadas na vertical. Posteriormente, o lingote sofre um encurvamento para a horizontal, provocado pela ação de roletes de deflexão, antes da operação de corte do lingote. Esse tipo de equipamento exige menor espaço de instalação e menores velocidade de extração, pois as tensões mecânicas originadas pelo encurvamento podem trincar ou danificar superficialmente o lingote, caso ele esteja ainda em temperaturas muito elevadas.

A máquina com molde curvo é a concepção mais moderna de equipamento para lingotamento contínuo de aço, mas que exige uma tecnologia sofisticada. Nesse tipo de equipamento, o lingote já adquire uma curvatura adequada durante a operação de solidificação primária, já que o molde refrigerado é projetado com seu eixo longitudinal encurvado. Ao deixar o molde, o lingote sofre a operação de resfriamento secundário e é ao mesmo tempo guiado até

tangenciar a horizontal, quando o lingote é tomado por uma bateria de roletes desempenadores e endireitadores, levando-o à operação final de corte do lingote. Esse tipo de máquina apresenta duas modalidades. A primeira, ilustrada na Figura [3.15 (C)], com encurvatura constante do lingote entre o molde e os rolos extratores e após a passagem do lingote pelos rolos horizontais, ocorre a retificação e o seu seccionamento. A segunda, é ilustrada na Figura [3.15 (D)], com encurvatura inicial constante e depois decrescente do lingote até atingir a posição horizontal antes da sua passagem pelos rolos horizontais.

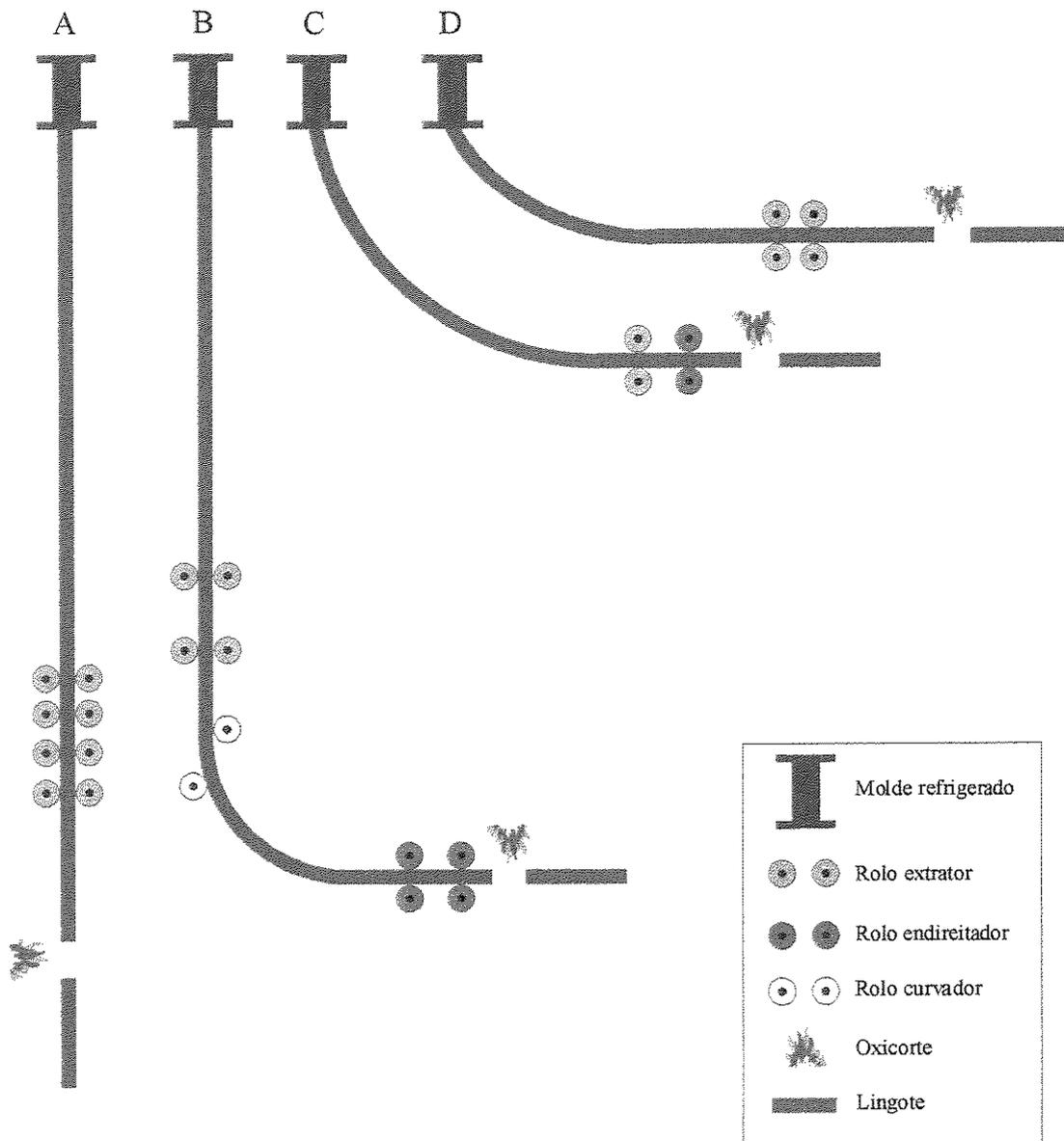


Figura 3.15 – Principais tipos de máquinas de lingotamento contínuo de aço [Cheung, 1999]

As máquinas de lingotamento contínuo são, portanto, equipamentos nos quais o aço sai do molde sob a forma de uma barra ou placa, já solidificado externamente. O produto fundido apresenta comprimento maior do que o molde que o formou. As produções horárias das máquinas de lingotamento contínuo de aços industriais são da ordem de 80 a 100 t/h, e as velocidades decrescem com a espessura do produto final.

Na produção de aços comuns e especiais, o teor de inclusões não-metálicas poderá ser reduzido, simplesmente eliminando-se a reoxidação do aço líquido, entre a panela e o distribuidor, e entre este e o molde, com o uso de válvulas submersas. Assim, o uso de válvulas de gaveta, de tubos de imersão e de atmosfera protetora do jato de metal líquido, entre os locais de possíveis contato do aço líquido com o meio ambiente, são contribuições adicionais para a melhoria da qualidade do produto final obtido pela máquina de lingotamento contínuo de aços.

Capítulo 4

Termodinâmica das Reações Químicas

4.1 Introdução

De acordo com Campos (1985), a fabricação de aço a partir do minério de ferro (Fe_2O_3 – hematita) até o lingotamento contínuo envolve operações em que o teor de oxigênio presente no sistema é reduzido ou elevado. O ferro gusa é resultado da redução do teor de oxigênio do minério de ferro, obtendo o gusa com teor de oxigênio muito baixo. Esse baixo nível de oxigênio no gusa cria condições favoráveis à incorporação de outros elementos como: C, Si, Mn e P, que precisam ser eliminados para a obtenção do aço. Na elaboração do aço eleva-se o teor de oxigênio do metal de tal maneira que se criem condições desfavoráveis à permanência dos elementos indesejáveis (C, Si, Mn e P). Portanto, o aço é resultado da elevação do teor de oxigênio (oxidação) do gusa, contendo teor de oxigênio elevado. Esse teor é diminuído antes do lingotamento na operação, denominada de desoxidação do aço. Dessa maneira, fica evidente que o oxigênio é um elemento de grande importância nas reações químicas que ocorrem durante as operações de fabricação do aço. O estudo da termodinâmica das reações químicas permite saber, a qualquer momento durante essas operações, se uma dada reação química está ou não no equilíbrio, e ainda, se não está, em qual direção ela tende a ocorrer, ou seja, sob determinadas condições se uma certa reação química é ou não viável termodinamicamente.

4.2 – Conceitos

Segundo Castro (1986), é importante no estudo da termodinâmica das reações químicas saber lidar com os seguintes conceitos:

- 1) Mol: é a massa (quantidade de material) que contém o número de Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23}$). O valor da massa atômica (peso atômico – P.A.) ou massa molecular (peso molecular – P.M.) são referentes à massa de 1 mol que corresponde a $6,02 \cdot 10^{23}$ átomos ou moléculas.

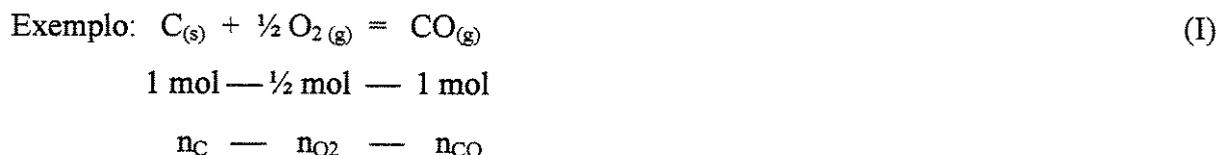
Exemplo: 1 mol de Fe = 55,85 gramas de Fe = $6,02 \cdot 10^{23}$ átomos de Fe.

- 2) Número de moles - n: a determinação do número de moles de um elemento ou composto em um sistema em estudo é dado pela relação entre a massa do elemento ou composto (g) e o peso atômico (P.A.) ou peso molecular (P.M.) do elemento ou composto (g/mol), ou seja, pela seguinte equação:

$$n = \frac{\text{massa do elemento ou do composto (g)}}{\text{P.A. do elemento ou P.M. do composto (g/mol)}} \quad (4.1)$$

Este tipo de cálculo é adequado para compostos ou elementos sólidos ou líquidos, que são facilmente pesados.

- 3) Balanço de massa: os dados necessários para o desenvolvimento de um balanço de massa são: pesos e análises químicas de todos os materiais carregados ou produzidos no sistema em estudo.
- 4) Estequiometria de reações químicas: as quantidades dos elementos ou compostos envolvidos nas reações químicas são avaliadas utilizando-se a definição de “mol”.



A reação química (I) representa a reação de queima do carbono com o oxigênio produzindo monóxido de carbono e pode ser interpretada da seguinte maneira: 1 mol de carbono sólido combina-se com 1/2 mol de oxigênio gasoso para produzir 1 mol de monóxido de carbono gasoso. A relação entre os números de moles das substâncias envolvidas na reação química (I) é a seguinte:

$$n_{O_2} = \frac{1}{2} n_C \quad \text{e} \quad n_C = n_{CO}$$

4.3 – Energia Livre e Equilíbrio Termodinâmico

De acordo com Castellan (1984), a energia livre de Gibbs (G) é definida pela seguinte equação:

$$G = H - TS \quad (4.2)$$

onde: G - energia livre [J / mol];

H - entalpia [J / mol];

S - entropia [J / mol.K]; e

T - temperatura [K].

A variação da energia livre-padrão (ΔG°) é definida pela seguinte função linear da temperatura [Castro, 1986; Campos, 1985 e Carvalho, 1977]:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ, \quad (4.3)$$

onde: ΔG° é a variação da energia livre-padrão [J / mol];

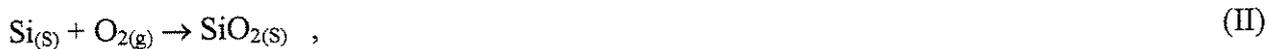
ΔH° é a variação da entalpia padrão [J / mol];

ΔS° é a variação da entropia padrão [J / mol.K]; e

T é a temperatura [K].

O valor de ΔG° pode ser calculado desde que se conheça a temperatura do sistema em estudo, pois os valores de ΔH° e ΔS° podem ser encontrados tabelados na literatura.

O estado-padrão é um estado de referência a partir do qual se pode fazer medidas. Por definição, um sistema, qualquer que seja a temperatura, estará no estado-padrão se a pressão de cada gás, reagente ou produto, for 1 atm, e se os componentes sólidos ou líquidos estiverem puros. Por exemplo, considere um recipiente fechado completamente vazio a uma temperatura qualquer "T" e coloque dentro dele uma determinada quantidade de silício sólido puro, sílica sólida pura e oxigênio à pressão de 1 atm. Este sistema (Si-O₂-SiO₂) está, por definição, no estado-padrão. A Figura (4.1) apresenta um esquema de "recipiente fechado" à temperatura "T" contendo o sistema (Si-O₂-SiO₂) no estado-padrão. É evidente que um sistema no estado-padrão não está necessariamente no equilíbrio. No exemplo da Figura (4.1), adotou-se como estado-padrão o silício e a sílica sólidos. No entanto, poderia ter sido escolhido o estado líquido ou gasoso dos dois, ou líquido de um e sólido do outro, etc. A escolha do estado físico dos componentes dos sistemas (sólido, líquido ou gás) é livre, mas deve ser mencionado na equação da reação química. O estado-padrão tem o mesmo efeito que o "nível do mar" no sentido em que este é usado como referência para medir a altitude de um lugar. A seguir, são apresentados exemplos de equações de reações químicas que representam sistemas no estado-padrão [Campos, 1985]:



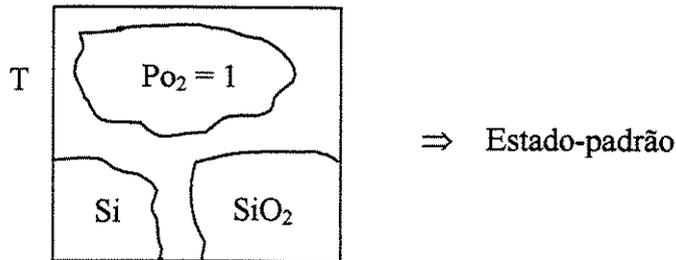


Figura 4.1 – Esquema de “recipiente fechado” contendo o sistema (Si-O₂-SiO₂) no estado-padrão à temperatura “T” [Campos, 1985]

A variação de energia livre-padrão pode ser usada como um critério de espontaneidade de ocorrência de uma reação química, quando todos os componentes do sistema estão nos seus respectivos estados-padrão, fazendo a seguinte análise:

$\Delta G^\circ < 0 \Rightarrow$ reação espontânea no sentido de formação de produtos (reagentes \rightarrow produtos);

$\Delta G^\circ = 0 \Rightarrow$ equilíbrio termodinâmico entre reagentes e produtos (reagentes \Leftrightarrow produtos);

$\Delta G^\circ > 0 \Rightarrow$ reação espontânea no sentido inverso (reagentes \leftarrow produtos).

O estado-padrão é imaginário, não está necessariamente em equilíbrio e o oxigênio tem pressão igual a 1 atm. Por outro lado, o estado de equilíbrio caracteriza-se por uma pressão de oxigênio específica que é função da temperatura e dos componentes do sistema (exceto o oxigênio) que estarão puros se forem sólidos ou líquidos, e a 1 atm se forem gases. A Figura (4.2) mostra o esquema de um “recipiente fechado” contendo o sistema (Si-O₂-SiO₂) no estado de equilíbrio à temperatura “T”.

Em sistemas metalúrgicos, raramente os componentes envolvidos nas reações químicas estão no estado-padrão. Desse modo, torna-se de grande importância a determinação da variação da energia livre (ΔG) que deve ser usada como critério de espontaneidade para as reações químicas que envolvem componentes fora do estado-padrão. Assim, para melhor compreensão e

entendimento do assunto, estuda-se primeiramente o desenvolvimento da energia livre para o caso de equilíbrios gasosos.

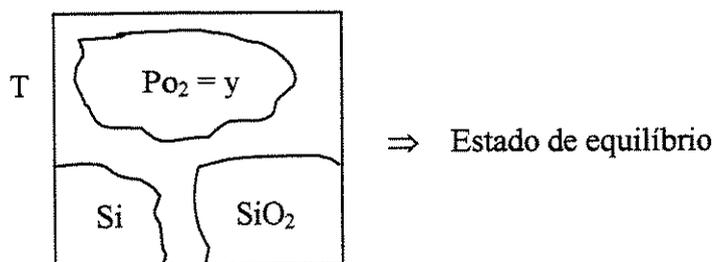


Figura 4.2 – Esquema de um “recipiente fechado” contendo o sistema (Si-O₂-SiO₂) no estado de equilíbrio à temperatura “T” [Campos, 1985]

4.4 – Energia Livre e Equilíbrio Termodinâmico de Fases Gasosas

Para o estudo de energia livre e equilíbrio termodinâmico de fases gasosas, considere-se a seguinte transformação realizada em um processo como mostra o esquema de “recipientes fechados” na Figura (4.3). No recipiente da esquerda tem-se o gás a 1 atm de pressão na temperatura “T”, ou seja, o gás está no estado-padrão e sua energia livre é “G°” (energia livre-padrão). No recipiente da direita tem-se o mesmo gás na temperatura “T”, mas sua pressão é igual a “P atm”. Este gás não está mais no seu estado-padrão e sua energia livre é “G”. Na realidade, houve um trabalho de expansão ou compressão para passar o gás de uma situação para outra [Castro, 1986].

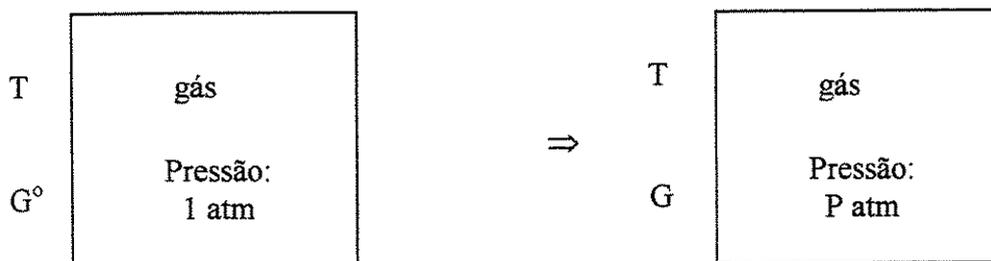


Figura 4.3 - Esquema de “recipientes fechados” mostrando um trabalho de expansão ou compressão para passar o gás de uma situação para outra à temperatura “T” [Castro, 1986].

Para um sistema contendo fases gasosas e temperatura constante é válida a seguinte relação:

$$dG = V.dP \quad , \quad (4.4)$$

onde: dG – variação infinitesimal da energia livre;

V – volume; e

dP – variação infinitesimal da pressão.

Como a temperatura (T) foi mantida constante, a variação de energia livre associada à transformação é obtida integrando a equação (4.4):

$$\int_{G^0}^G dG = \int_1^P VdP \quad . \quad (4.5)$$

Assumindo que o gás se comporta idealmente, tem-se da lei dos gases ideais que:

$$PV = nRT \quad \therefore \quad V = nRT/P \quad . \quad (4.6)$$

Substituindo-se a equação (4.6) na (4.5), tem-se:

$$\int_{G^0}^G dG = \int_1^P \frac{nRT}{P} dP \quad \Rightarrow \quad G - G^0 = nRT \ln P \quad \Rightarrow \quad \frac{G}{n} - \frac{G^0}{n} = RT \ln P \quad . \quad (4.7)$$

A energia livre por mol (G / n) é denominada de potencial químico (μ). Assim, pode-se escrever que:

$$G / n = \mu \quad e \quad (4.8)$$

$$G^0 / n = \mu^0 \quad . \quad (4.9)$$

Substituindo-se as equações (4.8) e (4.9) na (4.7), tem-se:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln P \quad \Rightarrow \quad \text{equação válida para gás ideal (P – pressão do gás)}. \quad (4.10)$$

Nota-se que a forma da equação (4.10) é simples e conveniente. Entretanto, é válida apenas para os gases ideais. Seria útil se a energia por mol dos gases reais também pudesse ser expressa na mesma forma matemática. Desse modo, definiu-se uma função que exprime a energia livre por mol para o gás real da seguinte maneira:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln f \quad \Rightarrow \quad \text{equação válida para gás real} \quad . \quad (4.11)$$

A função “f” (chamada de fugacidade do gás) mede a energia livre do gás real do mesmo modo como a pressão (P) mede a energia livre do gás ideal.

Na metalurgia, como normalmente se têm temperaturas elevadas e pressões relativamente baixas, a suposição de comportamento ideal para os gases é bastante razoável, pois é fato

experimental que o comportamento de um gás real se aproxima do ideal quando a pressão decresce e / ou a temperatura cresce.

O potencial químico (μ) ou energia livre por mol (G / n) apresenta duas propriedades importantes:

- se uma pequena quantidade da substância “i”, dn_i - moles, for adicionada a um sistema mantendo temperatura (T), pressão (P) e todos os outros números de moles (n_j) constantes, o aumento de energia livre (G) é dado por: $dG = \mu_i \cdot dn_i$, ou seja, o aumento da energia por mol da substância adicionada é: $(\delta G / \delta n_i)_{T,P,n_j} = \mu_i$;
- como o potencial químico (μ_i) é derivado de uma grandeza extensiva “G” (depende da massa) em relação a outra grandeza extensiva “n”, ela resulta numa propriedade intensiva do sistema (independe da massa) e possui o mesmo valor em todos os pontos de um sistema em equilíbrio termodinâmico. Por exemplo, considerando um sistema que possui três regiões diferentes (A, B e C), com diferentes valores de potenciais químicos ($\mu_A \neq \mu_B \neq \mu_C$), mantendo-se temperatura, pressão e composição química do sistema constantes, a matéria vai escoar espontaneamente de regiões de potencial químico alto para regiões de potencial químico mais baixo até atingir o equilíbrio termodinâmico, onde se têm os mesmos valores dos potenciais químicos, isto é: $\mu_A = \mu_B = \mu_C = \text{constante}$.

A determinação da equação geral para o cálculo da variação da energia livre (ΔG) de uma reação química envolvendo componentes gasosos é obtida considerando, por exemplo, a seguinte reação química:



onde: A, B, C, D são espécies gasosas; e

a, b, c, d são os respectivos coeficientes estequiométricos das espécies gasosas.

A variação de energia livre associada a reação química (VII) é:

$$\Delta G = c \cdot \mu_C + d \cdot \mu_D - a \cdot \mu_A - b \cdot \mu_B \quad . \quad (4.12)$$

Supondo que os gases se comportam idealmente, tem-se da equação (4.10) que:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln P_i \quad . \quad (4.13)$$

Substituindo-se a equação (4.13) na (4.12) e rearranjando-se os termos, tem-se:

$$\Delta G = c \cdot \mu_C^\circ + d \cdot \mu_D^\circ - a \cdot \mu_A^\circ - b \cdot \mu_B^\circ + RT \ln (P_C^c \cdot P_D^d / P_A^a \cdot P_B^b) \quad . \quad (4.14)$$

$$\text{Mas: } c.\mu_C^\circ + d.\mu_D^\circ - a.\mu_A^\circ - b.\mu_B^\circ = \Delta G^\circ \quad \text{e} \quad (4.15)$$

$$(P_C^c \cdot P_D^d / P_A^a \cdot P_B^b) = Q \quad (\text{quociente de pressões}). \quad (4.16)$$

Substituindo-se as equações (4.15) e (4.16) na (4.14), tem-se:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad . \quad (4.17)$$

A equação (4.17) é a expressão geral que permite relacionar os valores de ΔG e ΔG° para reações químicas que envolvem componentes gasosos. Dessa maneira, pode-se analisar a espontaneidade desse tipo de reação, inclusive com reagentes e produtos fora dos seus estados padrão ($P \neq 1 \text{ atm}$). Também pode-se observar na equação (4.17) que o sinal de ΔG é determinado pelo sinal e valor de $(\ln Q)$, pois a uma dada temperatura, ΔG° é uma constante característica da reação química.

No caso de equilíbrio termodinâmico, tem-se que:

$$\Delta G = 0 \quad \text{e} \quad (4.18)$$

$$Q = K = [(P_C^c)_e \cdot (P_D^d)_e / (P_A^a)_e \cdot (P_B^b)_e] \quad , \quad (4.19)$$

onde: K é o quociente das pressões parciais de equilíbrio (constante de equilíbrio).

Substituindo-se as equações (4.18) e (4.19) na (4.17), tem-se:

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln K \Rightarrow \Delta G^\circ = - RT \ln K \quad . \quad (4.20)$$

A equação (4.20) é a expressão geral que permite o cálculo da variação da energia livre-padrão quando o sistema atinge o equilíbrio termodinâmico.

Para o caso de sistemas contendo fases gasosas com comportamento reais, obtém-se:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln (f_C^c \cdot f_D^d / f_A^a \cdot f_B^b) \quad . \quad (4.21)$$

No equilíbrio termodinâmico, tem-se:

$$\Delta G = 0 \quad \text{e} \quad (4.22)$$

$$K = [(f_C^c)_e \cdot (f_D^d)_e / (f_A^a)_e \cdot (f_B^b)_e] \quad . \quad (4.23)$$

Substituindo-se as equações (4.22) e (4.23) na (4.21), tem-se:

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln K \Rightarrow \Delta G^\circ = - RT \ln K \quad . \quad (4.24)$$

As reações químicas que ocorrem no processo de elaboração do aço, de interesse para a metalurgia, não envolvem apenas fases gasosas. Delas participam também as fases condensadas (sólidos e líquidos), o que torna de grande importância determinar ou avaliar a espontaneidade dessas reações. Para melhor entendimento e facilidade de compreensão, esse estudo é desenvolvido em duas etapas:

- determinação de energia livre e equilíbrio termodinâmico entre fases condensadas puras e gases; e
- determinação de energia livre e equilíbrio termodinâmico entre fases condensadas não puras e gases.

4.5 – Energia Livre e Equilíbrio Termodinâmico entre Fases Condensadas Puras e Gases

A equação geral para a determinação da variação da energia livre (ΔG) de uma reação química que envolve fases condensadas puras e gases é obtida considerando, por exemplo, a seguinte reação química [Castro, 1986]:



A variação de energia livre associada à reação química (VIII) é:

$$\Delta G = c.\mu_C + d.\mu_D - a.\mu_A - b.\mu_B \quad . \quad (4.25)$$

Considerando-se que as fases condensadas “B” e “D” estão puras, ou seja, nos seus respectivos estados padrão, pode-se escrever:

$$\mu_B = \mu_B^\circ \quad e \quad (4.26)$$

$$\mu_D = \mu_D^\circ \quad . \quad (4.27)$$

Supondo que os gases “A” e “C” se comportam idealmente, tem-se:

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln P_A \quad e \quad (4.28)$$

$$\mu_C = \mu_C^\circ + RT \ln P_C \quad . \quad (4.29)$$

Substituindo-se as equações (4.26) a (4.29) na (4.25), e rearranjando-se os termos, tem-se:

$$\Delta G = c.\mu_C^\circ + d.\mu_D^\circ - a.\mu_A^\circ - b.\mu_B^\circ + RT \ln (P_C^\circ / P_A^\circ) \quad . \quad (4.30)$$

$$\text{Mas: } c.\mu_C^\circ + d.\mu_D^\circ - a.\mu_A^\circ - b.\mu_B^\circ = \Delta G^\circ \quad e \quad (4.31)$$

$$(P_C^\circ / P_A^\circ) = Q \text{ (quociente de pressões)} \quad . \quad (4.32)$$

Substituindo-se as equações (4.31) e (4.32) na (4.30), tem-se:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q . \quad (4.33)$$

A equação (4.33) é a expressão geral que permite relacionar os valores de ΔG e ΔG° para reações que envolvem fases condensadas puras e gases. Pode-se observar na equação (4.33) que o sinal de ΔG é determinado pelo sinal e valor de $(\ln Q)$, pois a uma dada temperatura, ΔG° é uma constante característica da reação química.

No caso de equilíbrio termodinâmico, tem-se que:

$$\Delta G = 0 \text{ e} \quad (4.34)$$

$$Q = K = [(P_C^e) / (P_A^a)] , \quad (4.35)$$

onde: K é o quociente das pressões parciais de equilíbrio (constante de equilíbrio).

Substituindo-se as equações (4.35) e (4.34) na (4.33), tem-se:

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln K \Rightarrow \Delta G^\circ = - RT \ln K . \quad (4.36)$$

A equação (4.36) é a expressão geral que permite o cálculo da variação da energia livre-padrão quando o sistema atinge o equilíbrio termodinâmico.

4.6 - Energia Livre e Equilíbrio Termodinâmico entre Fases Condensadas Não Puras e Gases

Para se poder analisar os problemas mais gerais que aparecem na metalurgia e que envolvem o equilíbrio químico, tem-se que considerar as fases condensadas não puras, pois geralmente nos processos industriais, os elementos e compostos sólidos e líquidos não se encontram puros e sim em solução, tais como, por exemplo, o ferro gusa e o aço [Castro, 1986].

Considerando-se dois sistemas como mostra o esquema de “recipientes fechados” na Figura (4.4), no recipiente da esquerda, tem-se o metal “M” líquido puro. Esse metal está em equilíbrio com o seu vapor, a uma pressão P_M° e temperatura “T”. Sabe-se que o potencial químico de um componente é igual em fases que se encontram em equilíbrio, isto é, o potencial químico do metal “M” líquido puro ($\mu_{M(l)}^\circ$) é igual ao seu potencial químico no vapor ($\mu_{M(\text{vapor})}$):

$$\mu_{M(l)}^\circ = \mu_{M(\text{vapor})} = \mu_{M(\text{vapor})}^\circ + RT \ln P_M^\circ . \quad (4.37)$$

No recipiente da direita, tem-se o metal “M” em solução com outros metais. Ele está em equilíbrio com o seu vapor, a uma pressão “ P_M ” e temperatura “ T ”. No equilíbrio tem-se que o potencial químico do metal “M” na solução ($\mu_{M(l)}$) é igual ao seu potencial químico no vapor ($\mu_{M(\text{vapor})}$):

$$\mu_{M(l)} = \mu_{M(\text{vapor})} = \mu_{M(\text{vapor})}^\circ + RT \ln P_M \quad (4.38)$$

Subtraindo-se a equação (4.38) de (4.37) e rearranjando-se os termos, tem-se:

$$\mu_{M(l)} = \mu_{M(l)}^\circ + RT \ln [P_M / P_M^\circ] \quad (4.39)$$

A razão entre a pressão de vapor de “M” em equilíbrio com “M” na solução (P_M) e a pressão de vapor de “M” em equilíbrio com “M” puro (P_M°) é denominada de atividade do metal “M” (a_M), isto é:

$$a_M = P_M / P_M^\circ \quad (4.40)$$

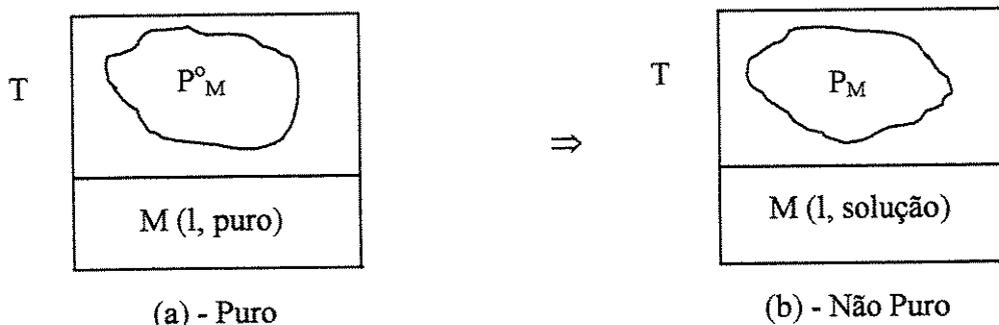


Figura 4.4 - Esquema de “recipientes fechados” mostrando um sistema no estado puro (a) e outro no estado não puro (b), à temperatura “ T ” [Castro, 1986]

Como (P_M°) é a pressão de vapor de “M” em equilíbrio com “M” líquido puro, diz-se que a atividade do metal (a_M) tomada como estado-padrão “M” líquido puro. Assim, toda vez que se fornece o valor de atividade, é fundamental que se especifique o estado-padrão em relação ao qual ela foi medida, pois o valor de (P_M°) de um dado metal só depende da temperatura, mas o valor de (P_M) depende da temperatura e características da solução onde o metal está dissolvido.

Substituindo-se a equação (4.40) na (4.39), tem-se:

$$\mu_{M(l)} = \mu_{M(l)}^\circ + RT \ln a_M \quad (4.41)$$

No caso em que o vapor não apresenta comportamento ideal, a definição correta para a atividade é dada por:

$$a_M = f_M / f_M^\circ , \quad (4.42)$$

onde: “f” é a fugacidade do metal “M” no vapor.

A equação geral da variação da energia livre (ΔG) que permite estudar a espontaneidade de reações químicas que envolvem fases condensadas não puras e gases, pode ser obtida considerando a seguinte reação química:



A variação de energia livre associada à reação química (IX) é:

$$\Delta G = c.\mu_C + d.\mu_{DI} - a.\mu_A - b.\mu_{Bs} . \quad (4.43)$$

Para cada um dos componentes envolvidos na reação (IX), tem-se:

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln P_A , \quad (4.44)$$

$$\mu_{Bs} = \mu_{Bs}^\circ + RT \ln a_{Bs} , \quad (4.45)$$

$$\mu_C = \mu_C^\circ + RT \ln P_C \quad e \quad (4.46)$$

$$\mu_{DI} = \mu_{DI}^\circ + RT \ln a_{DI} . \quad (4.47)$$

Substituindo-se as equações (4.44) a (4.47) na (4.43) e rearranjando-se os termos, tem-se:

$$\Delta G = c.\mu_C^\circ + d.\mu_{DI}^\circ - a.\mu_A^\circ - b.\mu_{Bs}^\circ + RT \ln [(P_C^c \cdot a_{DI}^d) / (P_A^a \cdot a_{Bs}^b)] . \quad (4.48)$$

$$\text{Mas: } c.\mu_C^\circ + d.\mu_{DI}^\circ - a.\mu_A^\circ - b.\mu_{Bs}^\circ = \Delta G^\circ \quad e \quad (4.49)$$

$$[(P_C^c \cdot a_{DI}^d) / (P_A^a \cdot a_{Bs}^b)] = Q \text{ (definição do parâmetro } Q) . \quad (4.50)$$

Substituindo-se as equações (4.49) e (4.50) na (4.48), tem-se:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q . \quad (4.51)$$

A equação (4.51) é a expressão genérica da variação da energia livre (ΔG) que permite estudar a espontaneidade de reações químicas envolvendo fases condensadas não puras e gases tais como as que ocorrem nos processos metalúrgicos para a obtenção do aço.

No caso de equilíbrio termodinâmico, tem-se que:

$$\Delta G = 0 \quad e \quad (4.52)$$

$$Q = K = \{[(P_C^c) \cdot (a_{DI}^d)] / [(P_A^a) \cdot (a_{Bs}^b)]\}, \quad (4.53)$$

onde: K é a constante de equilíbrio.

Substituindo-se as equações (4.52) e (4.53) na (4.51), tem-se:

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln K \Rightarrow \Delta G^\circ = - RT \ln K . \quad (4.54)$$

A equação (4.54) é a expressão geral que permite o cálculo da energia livre-padrão quando o sistema atinge o equilíbrio termodinâmico.

A atividade de “B” deve ser medida tomando como estado-padrão o sólido puro, enquanto a atividade de “D” deve ser medida tomando como estado-padrão o líquido puro. A escolha do estado-padrão para medida de atividade é uma questão de conveniência (é arbitrário) e não guarda vínculo direto com o estado físico em que a substância está no sistema, isto é, a escolha do estado-padrão não afeta o valor da variação de energia livre de uma dada reação química.

Para o estudo do equilíbrio termodinâmico das reações químicas envolvendo fases condensadas não puras e gases que ocorrem nos processos metalúrgicos de fabricação do aço é necessário o conhecimento de atividades das substâncias em soluções metalúrgicas.

4.7 – Soluções Metalúrgicas

Entende-se por solução uma mistura homogênea de diferentes espécies químicas microscopicamente dispersas, constituída de uma única fase, cujas concentrações podem variar sem ocorrer a precipitação de uma nova fase. Desse modo, a solução difere de uma mistura por se constituir em apenas uma fase e pela sua homogeneidade, e de um composto por possuir composição variável [Castro, 1986].

Na metalurgia, a composição de uma solução é normalmente expressa em fração molar (N) ou percentagem em peso. As soluções de dois componentes são chamadas de binárias, as de três, ternárias, etc. Os constituintes presentes em quantidades pequenas são chamados de solutos e os de grande quantidade são denominados de solventes.

O fator de maior importância nas características da solução é a interação entre os diferentes componentes da solução. Essa interação é que permite classificar os diferentes tipos de solução. Considere-se uma solução binária composta de “A” e “B”. De acordo com a interação entre esses dois constituintes podem se ter três situações:

- as interações entre “A - A” e “B - B” são idênticas à interação entre “A - B”, isto é, não ocorre atração nem repulsão entre os átomos ou moléculas de “A” e “B”;

- as interações entre “A - A” e “B - B” são maiores que a interação entre “A - B”, gerando repulsão entre os átomos ou moléculas de “A” e “B”; e
- as interações entre “A - A” e “B - B” são menores que a interação entre “A - B”, ocorrendo atração entre os átomos ou moléculas de “A” e “B”.

As soluções que se enquadram no primeiro caso são denominadas de ideais e, nos outros dois casos, são ditas não ideais.

Sabe-se que a atividade de um constituinte na solução é avaliado pela seguinte relação:

$$a_i = f_i / f_i^\circ, \quad (4.42)$$

Onde: a_i é a atividade do constituinte “i” na solução;

f_i é a fugacidade do vapor de “i” em equilíbrio com “i” na solução; e

f_i° é a fugacidade do vapor de “i” em equilíbrio com “i” puro (sólido ou líquido), de acordo com o estado-padrão escolhido.

Quando o vapor se comporta idealmente (o que normalmente ocorre nos processos metalúrgicos), tem-se que:

$$a_i = P_i / P_i^\circ \quad (\text{já mencionado anteriormente}). \quad (4.40)$$

Escolhido o estado-padrão do componente “i” na solução, o valor da pressão de vapor do “i” em equilíbrio com “i” puro (sólido ou líquido) (P_i°) é função apenas da temperatura e o valor da pressão de vapor do componente “i” em equilíbrio com “i” na solução (P_i) é função da temperatura e da característica da solução. Por isso, é fundamental que se especifique o estado-padrão em relação ao qual a atividade foi medida.

4.8 – Soluções Ideais

Nas soluções ideais, a interação entre os constituintes da mesma espécie é idêntica à interação entre componentes de espécie diferentes. Esse tipo de solução não é muito comum na metalurgia. Ela normalmente ocorre quando as características dos constituintes são bastante parecidas, como é o caso do Fe e Mn [Campos, 1985; Castro, 1986; Cândido, 1987 e Cavallante, 1987].

Uma propriedade importante das soluções ideais foi observada por Raoult que é a seguinte: a pressão de vapor de um dado componente “i” em equilíbrio com “i” na solução é igual ao produto da fração molar desse componente pela sua pressão de vapor quando puro, na mesma temperatura e fase. Essa propriedade pode ser expressa matematicamente pela seguinte equação:

$$P_i = N_i \cdot P_i^\circ \quad (\text{expressão matemática da lei de Raoult}), \quad (4.55)$$

onde: P_i é a pressão de vapor de um dado componente “i” em equilíbrio com “i” na solução;

N_i é a fração molar da espécie “i” na solução; e

P_i° é a pressão de vapor de um dado componente “i” em equilíbrio com “i” puro, na mesma temperatura e fase em que a espécie “i” se encontra na solução.

Quando a pressão de vapor de um dado componente “i” se comporta idealmente (o que normalmente ocorre nos processos metalúrgicos) a atividade desse componente pode ser avaliada pela equação (4.40), já mencionada anteriormente.

Substituindo-se a equação (4.55) na (4.40), tem-se:

$$a_i = P_i / P_i^\circ = N_i \cdot P_i^\circ / P_i^\circ = N_i \rightarrow a_i = N_i. \quad (4.56)$$

A equação (4.56) é consequência imediata da lei de Raoult. Desse modo, pode-se afirmar que a lei de Raoult é válida para solução ideal e que, quando uma solução segue a lei de Raoult, a atividade de um constituinte é igual à sua fração molar. Nesse caso, se a solução for sólida, deve-se tomar a atividade no estado-padrão em relação ao sólido puro ou, se caso a solução for líquida, deve-se tomar a atividade no estado-padrão em relação ao líquido puro.

Para uma solução ideal binária composta de “A” e “B” a relação da equação (4.56) pode ser vista na Figura (4.5) onde se tem esquemas gráficos mostrando: (a) lei de Raoult e (b) consequência da lei de Raoult.

Outras propriedades importantes que uma solução ideal apresenta são:

- calor de mistura na formação da solução é nulo; e
- a variação de volume na formação da solução é nula, isto é, o volume da solução é a soma dos volumes individuais dos constituintes separados.

De modo geral, qualquer propriedade de uma solução ideal pode ser calculada tomando a média ponderada para os componentes da solução isoladamente.

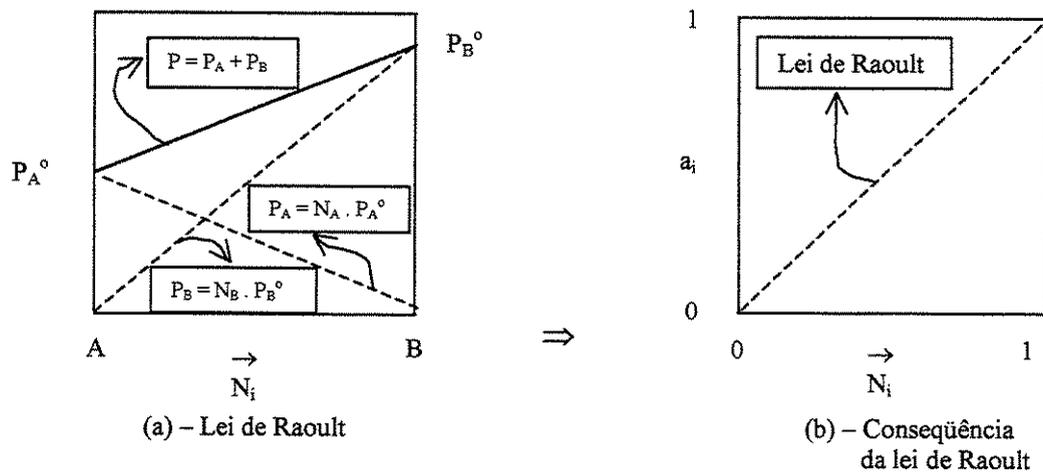


Figura 4.5 – Esquema gráficos mostrando: (a) Lei de Raoult e (b).Conseqüência da Lei de Raoult [Castro, 1986].

4.9– Soluções Não Ideais

Nos processos metalúrgicos de obtenção do aço, as soluções ideais são raras, como por exemplo, Fe-Cr; Fe-Ni; Fe-Mn e Fe-Co, e para se poder analisar a maioria dos problemas siderúrgicos é necessário saber avaliar a atividade dos componentes químicos em soluções não ideais, ou seja, soluções que apresentam desvio da idealidade [Campos, 1985; Castro, 1986; Cândido, 1987 e Cavallante, 1987].

Existem dois casos do desvio da idealidade:

- quando ocorre atração entre os constituintes; e
- quando ocorre repulsão entre os constituintes.

No primeiro caso, quando ocorre atração entre os constituintes, as distâncias entre os átomos ou moléculas dos componentes misturados serão menores do que quando eles estão separados. Essas soluções ocuparão um volume inferior à soma dos volumes dos componentes separados. A formação da solução envolve desprendimento de calor, isto é, a entalpia de mistura será negativa. Nessas soluções, a disponibilidade de uma das substâncias para participar de uma reação será diminuída pela presença do outro componente, ou seja, a atividade de um dado

componente é inferior à fração molar ($a_i < N_i$). Esse desvio da idealidade é denominado de desvio negativo da lei de Raoult. Exemplo: Fe-Si.

No segundo caso, o desvio da idealidade ocorre quando há repulsão entre os constituintes. Neste caso, tem-se: maior distância entre as moléculas dos componentes misturados do que quando separados; essas soluções ocupam um volume superior à soma dos volumes dos componentes separados; e a formação dessas soluções envolve uma absorção de calor, isto é, a entalpia de mistura é positiva. Nessas soluções, a disponibilidade de um dos componentes participar de uma reação será aumentada pela presença do outro elemento, ou seja, a atividade de um dado componente é superior à fração molar ($a_i > N_i$). Esse desvio da idealidade é denominado de desvio positivo da lei de Raoult. Exemplo: Fe-Cu.

A Figura (4.6) apresenta dois esquemas em forma de gráfico da variação da atividade “versus” fração molar, sendo que o sistema (a) apresenta desvio negativo da idealidade e o (b) desvio positivo da idealidade.

Muitas soluções apresentam desvios da lei de Raoult. No entanto, foi observado que a lei de Raoult é obedecida em todas as soluções, pelo solvente, quando se têm baixas concentrações do soluto. Constata-se que o afastamento da lei de Raoult tende a zero quando a fração molar do elemento tende para um. Pode-se observar na Figura (4.6) que, quando a fração molar do Si ou Fe ou Cu tende para 1, sua atividade aproxima-se da fração molar, isto é, o solvente segue a lei de Raoult.

A avaliação correta do comportamento de uma dada solução é feita analisando as características da solução ao longo de toda a faixa de concentração e não apenas a uma concentração.

Quando se têm soluções ternárias, quaternárias, etc., devem-se considerar as interações entre os diversos constituintes e a avaliação da atividade se torna um pouco mais trabalhosa. No entanto, no estudo das soluções é comum definir um parâmetro denominado de coeficiente de atividade (γ). A relação que define o coeficiente de atividade é a seguinte:

$$\gamma_i = a_i / N_i . \quad (4.57)$$

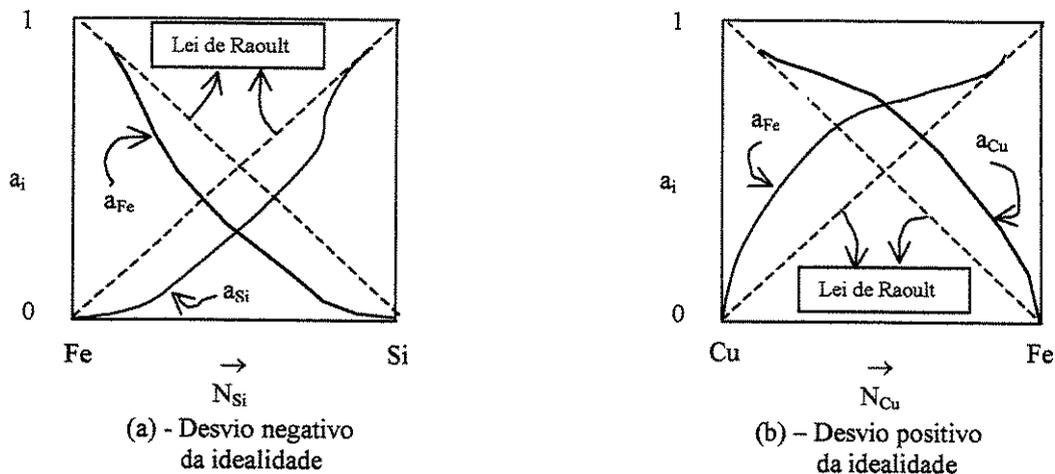


Figura 4.6 - Esquema de gráficos mostrando o desvio da Lei de Raoult: (a) Desvio negativo da idealidade e (b) Desvio positivo da idealidade [Campos, 1985].

Da equação (4.57) tem-se:

$$a_i = \gamma_i \cdot N_i \quad (4.58)$$

Os dados termodinâmicos para metalurgistas fornecem valores de atividade e coeficiente de atividade para diversos elementos em liga binária com o ferro a 1600 °C [Carvalho, 1977].

4.10 – Soluções Diluídas (Lei de Henry)

Solução diluída é aquela que apresenta uma grande concentração do solvente e pequena concentração do soluto. O aço comum é um exemplo de uma solução diluída de C, Mn, P e S no Fe. Neste tipo de aço as concentrações em peso dos componentes é da ordem de [Campos, 1985; Castro, 1986; Cândido, 1987 e Cavallante, 1987]:

- Fe \cong 99% (solvente); e
- C \cong 0,2 %; Mn \cong 0,3 %; P e S \cong 0,01 % (solutos).

Experimentalmente foi determinado para soluções diluídas binárias à temperatura constante que a pressão parcial do soluto na fase gasosa em equilíbrio com a solução é proporcional a sua fração molar. Esse fato pode ser expresso matematicamente pela seguinte equação:

$$P_B = k \cdot N_B \quad \text{“Lei de Henry”}, \quad (4.59)$$

onde: P_B é a pressão parcial de vapor do soluto “B” em equilíbrio com “B” na solução;

k é uma constante de proporcionalidade; e

N_B é a fração molar de “B” na solução.

Dividindo-se a equação (4.59) pela pressão de vapor de “B” em equilíbrio com “B” puro (P_B°), tem-se:

$$P_B / P_B^\circ = (k / P_B^\circ) \cdot N_B . \quad (4.60)$$

Como (P_B°) é função apenas de temperatura e para temperatura constante pode-se escrever que:

$$(k / P_B^\circ) = k' \text{ (constante)}. \quad (4.61)$$

Sabe-se também que por definição de atividade, tem-se:

$$P_B / P_B^\circ = a_B . \quad (4.40)$$

Substituindo-se as equações (4.61) e (4.40) na (4.60), tem-se:

$$a_B = k' \cdot N_B . \quad (4.62)$$

A equação (4.62) é a expressão matemática da lei de Henry e significa que a atividade de um soluto em solução diluída é proporcional à sua fração molar. Quanto mais diluída a solução, maior é a validade desta equação.

Como k' é coeficiente de atividade de “B” quando a fração molar de “B” (N_B) tende a zero e para indicar que ($N_B \rightarrow 0$), o coeficiente de atividade de “B” é designado por (γ_B°), ou seja, para indicar que ($N_B \rightarrow 0$), tem-se que:

$$k' = \gamma_B^\circ . \quad (4.63)$$

Substituindo-se a equação (4.63) na (4.62), a lei de Henry pode ser escrita da seguinte forma:

$$a_B = \gamma_B^\circ \cdot N_B , \quad (4.64)$$

onde: a_B é a atividade raoultiana do soluto “B” na solução; e

γ_B° é o coeficiente de atividade raoultiana do soluto “B”, quando “ N_B ” tende a zero.

Nos processos metalúrgicos, as impurezas nos banhos metálicos estão na maioria das vezes em soluções diluídas, pois geralmente é necessário que elas ocorram na proporção mínima possível. A grande importância da lei de Henry na metalurgia é que, nos processos de elaboração do aço, normalmente as impurezas estão dentro do intervalo de validade dessa lei.

A lei de Henry tem como expressão gráfica uma reta tangente à curva da atividade do soluto “B” em função da sua fração molar [$a_B = f(N_B)$] que passa pela origem e tem inclinação igual ao coeficiente de atividade raoultiano (γ_i°). A lei de Henry é obedecida no intervalo em que a reta tangente se superpõe à curva de atividade. Uma vez determinado o valor de (γ_i°) é possível calcular o valor de (a_i) em qualquer solução dentro do intervalo da lei de Henry. O valor de (γ_i°) é constante para uma dada solução e deve ser determinado experimentalmente. A Figura (4.7) apresenta dois esquemas em forma de gráfico da variação da atividade “versus” fração molar, sendo que o gráfico (a) apresenta uma solução de desvio negativo e o gráfico (b) uma solução de desvio positivo.

Observando-se a Figura (4.7) nota-se que, além de se ter a variação da atividade “versus” fração molar e a expressão gráfica da lei de Henry, tem-se:

- quando ($\gamma_i^\circ < 1$) a solução apresenta desvio negativo da idealidade;
- quando ($\gamma_i^\circ > 1$) a solução apresenta desvio positivo da idealidade; e
- toda vez que o soluto (em baixas concentrações) segue a lei de Henry, o solvente (em alta concentração segue a lei de Raoult.

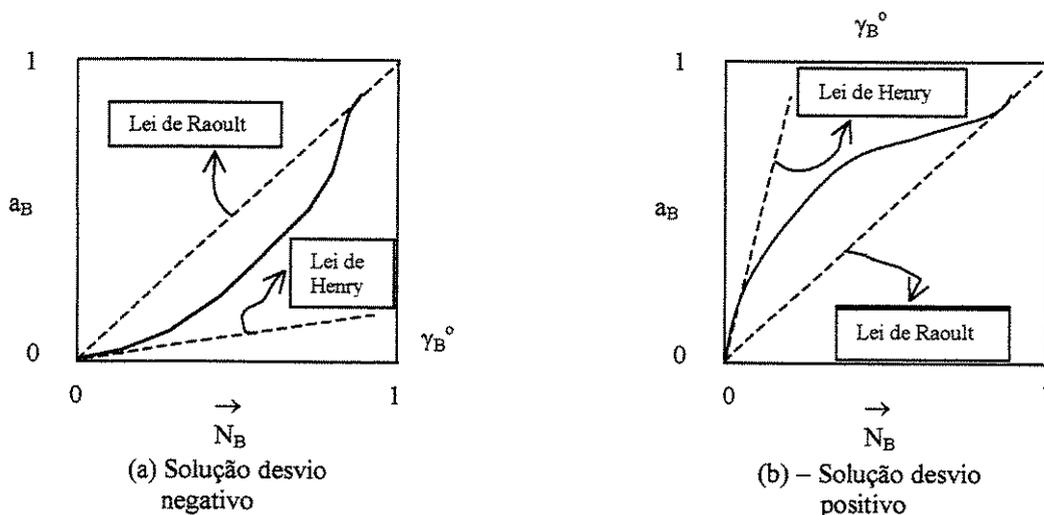


Figura 4.7 - Esquema de gráficos mostrando a variação da atividade “versus” fração molar: (a) Solução com desvio negativo (b) Solução com desvio positivo [Castro, 1986]

O estado-padrão raoultiano sempre considera o componente no estado sólido ou líquido puro. Algumas vezes é mais conveniente adotar um outro estado-padrão alternativo para

expressar as propriedades termodinâmicas de um componente em relação a um estado de referência que fique dentro da faixa de composição de interesse, em vez de adotar o estado-padrão puro. Desse modo, o estado-padrão henriano é obtido a partir da consideração da lei de Henry, que é uma lei limite obedecida pelo soluto “i” na diluição infinita. Assim, o estado-padrão henriano é definido da seguinte maneira:

$$a_i / N_i \rightarrow \gamma_i^\circ \quad \text{quando} \quad N_i \rightarrow 0 . \quad (4.65)$$

Observe que se o soluto “i” obedece à lei de Henry ao longo de uma faixa de composições onde é válida a consideração (4.64), então, pode-se escrever que:

$$a_i = \gamma_i^\circ \cdot N_i \quad \text{“Lei de Henry”} , \quad (4.66)$$

onde: a_i é a atividade raoultiana da espécie “i” na solução em relação ao estado-padrão raoultiano;

γ_i° é o coeficiente de atividade raoultiano do soluto “i” numa temperatura específica e em qualquer concentração, desde que seja baixa; e

N_i é a fração molar do soluto “i” na solução.

A partir da equação (4.66), lei de Henry, têm-se as seguintes observações:

- A lei de Henry apresenta uma grande vantagem na metalurgia, pois, na maioria dos casos, tem-se o soluto em baixas concentrações de tal modo que a aplicação desta lei simplifica os cálculos pelo fato de que (γ_i°) é constante, não varia com a composição, a uma dada temperatura;
- A grande maioria dos tipos de aço possui impurezas ou elementos de ligas em baixo teor numa região onde a lei de Henry é válida. O emprego da termodinâmica na fabricação do aço é facilitado pelo fato de que, na maioria das vezes, basta conhecer (γ_i°) para que se possa descrever o comportamento do elemento no banho em qualquer composição, desde que baixa.

Na faixa de composições químicas onde a lei de Henry não é válida, o estado-padrão alternativo henriano é determinado pela extrapolação da reta da lei de Henry até a fração molar igual a 1 ($N_i = 1$), conforme mostra a Figura (4.8), que apresenta o esquema gráfico da variação da atividade “versus” fração molar para uma solução binária de componentes “A” e “B”. Nesse caso, a atividade do componente “B” em uma solução binária de componentes “A” e “B” em relação ao estado-padrão henriano é avaliada pela seguinte equação:

$$a_B^H = \gamma_B^H \cdot N_B , \quad (4.67)$$

onde: a_B^H é a atividade henriana do componente “B” na solução em relação ao estado-padrão henriano;

γ_B^H é o coeficiente de atividade henriano do componente “B” na solução; e

N_B é a fração molar do componente “B” na solução.

Ao longo da faixa de composição em que o soluto “B” segue a lei de Henry, tem-se que:

$$\gamma_B^H = 1 \quad \text{“a solução apresenta uma idealidade henriana”}. \quad (4.68)$$

Substituindo a equação (4.68) na (4.67), tem-se:

$$a_B^H = N_B. \quad (4.69)$$

Em uma solução diluída binária de componentes “A” e “B”, a fração molar do soluto “B” pode ser dada pela seguinte equação:

$$N_B = \frac{\frac{\%B}{P.A.B}}{\frac{\%B}{P.A.B} + \frac{100 - \%B}{P.A.A}}, \quad (4.70)$$

onde: %B é a percentagem do componente “B” (soluto) na solução diluída;

P.A.B é o peso atômico do componente “B” (soluto) na solução diluída; e

P.A.A é o peso atômico do componente “A” (solvente) na solução diluída.

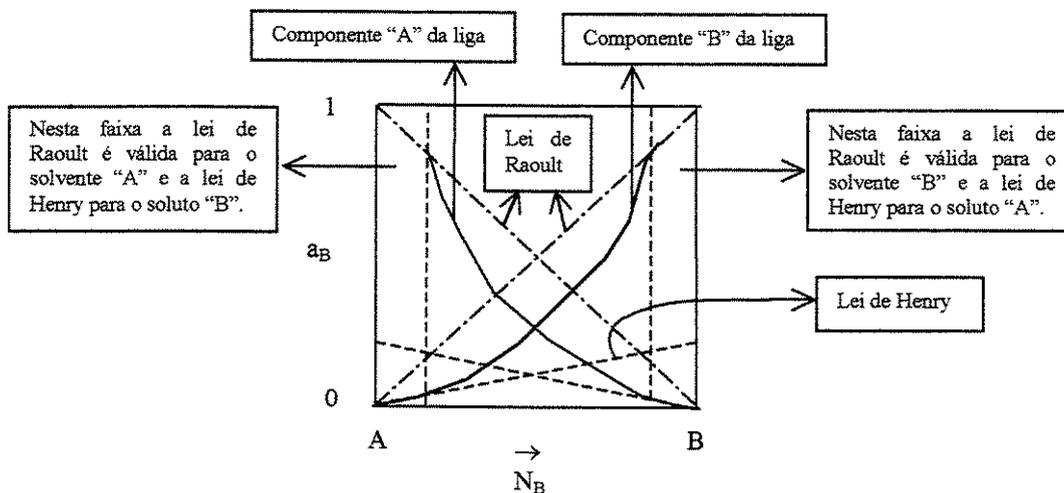


Figura 4.8 - Esquema gráfico mostrando a variação da atividade “versus” fração molar e a reta da lei de Henry extrapolada até a fração molar igual a 1 [Campos, 1985]

Como na solução diluída a %B é muito pequena, a equação (4.70) pode ser escrita da seguinte maneira:

$$N_B \cong \frac{\frac{\%B}{100 - \%B} \cdot \frac{P.A.B}{P.A.A}}{\frac{P.A.A}{P.A.A}} \quad \therefore \quad N_B = \frac{\%B}{100} \times \frac{P.A.A}{P.A.B} \quad (4.71)$$

Nota-se na equação (4.71) que a fração molar do componente “B” (soluto) é proporcional à sua percentagem em peso na solução diluída.

Substituindo-se a equação (4.71) na equação (4.69), tem-se:

$$a_B^H = \frac{\%B}{100} \times \frac{P.A.A}{P.A.B} \quad (4.72)$$

A equação (4.72) mostra que a atividade henriana do componente “B” (soluto) é proporcional à sua percentagem em peso na solução diluída.

Na siderurgia, a composição química do aço é normalmente expressa em percentagem em peso e a utilização da equação (4.72), para avaliação da atividade henriana do soluto, requer a conversão da percentagem em peso para fração molar. Para eliminar a necessidade de se converter a percentagem em peso para fração molar e facilitar os cálculos termodinâmicos foi definido um outro estado-padrão alternativo que é o estado-padrão de 1% em peso do soluto na solução, também chamado de henriana, na faixa de composições onde a lei de Henry é válida. Esse estado-padrão é particularmente importante em sistemas metalúrgicos onde se tem soluções diluídas. Sua definição formal é:

$$h_B / \%B \rightarrow 1 \quad \text{quando} \quad \%B \rightarrow 0, \quad (4.73)$$

onde: h_B é a atividade de “B” em relação ao estado-padrão 1% em peso do soluto na solução, ou também chamada de atividade henriana; e
 %B é a percentagem do soluto “B” na solução diluída.

O estado-padrão 1% em peso do soluto na solução diluída binária de componentes “A” e “B” está situado sobre a linha da lei de Henry no ponto (P) correspondente à concentração de 1%

em peso do soluto “B” conforme mostra o esquema gráfico da variação da atividade “versus” fração molar na Figura (4.9).

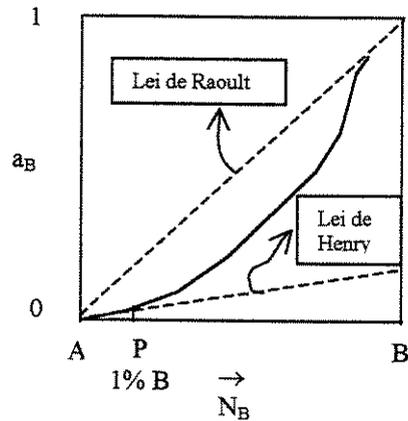


Figura 4.9 - Esquema gráfico mostrando a variação da atividade “versus” fração molar e ponto (P) correspondente à concentração de 1% em peso do soluto “B” [Castro, 1986]

No caso em que a faixa de composições do soluto não segue a lei de Henry, a atividade do componente “B” (soluto) em relação ao estado-padrão 1% em peso do soluto na solução é avaliada pela seguinte equação:

$$h_B = f_B \cdot \%B, \quad (4.74)$$

onde: h_B é a atividade do componente “B” na solução em relação ao estado-padrão 1% em peso do soluto, chamado também de atividade henriana;

f_B é o coeficiente de atividade do componente “B” na solução em relação ao estado-padrão 1% em peso, denominado de coeficiente de atividade henriana; e

$\%B$ é a percentagem do componente “B” na solução.

Para o caso em que ao longo da faixa de composições o soluto “B” segue a lei de Henry, tem-se que:

$$f_B = 1. \quad (4.75)$$

Substituindo-se a equação (4.75) na (4.74), tem-se:

$$h_B = \%B. \quad (4.76)$$

A equação (4.76) é extremamente conveniente do ponto de vista prático para a termodinâmica, pois leva ao resultado com menor quantidade de cálculos, eliminando a necessidade de conversão de fração molar para porcentagem em peso.

4.11 – Solução Diluída com Vários Componentes: Coeficientes de Interação

Nas soluções que apresentam vários constituintes vão ocorrer interações entre todos os componentes. Desse modo, torna importante conhecer os efeitos das diversas interações entre os componentes sobre as suas atividades [Castro, 1986 e Cândido, 1987].

Considere-se uma solução binária de componentes “A” e “B”, onde o componente “B” é o soluto cuja concentração está dentro da faixa de validade da lei de Henry. Assim, a atividade de “B” pode ser avaliada pela seguinte equação:

$$a_B = \gamma_B^\circ \cdot N_B \quad \text{“Lei de Henry”}, \quad (4.64)$$

onde: a_B é a atividade raoultiana de “B” na solução, em relação ao estado-padrão raoultiano;

γ_B° é o coeficiente de atividade raoultiano do soluto “B” numa temperatura específica e em qualquer concentração, desde que seja baixa; e

N_B é a fração molar do soluto “B” na solução.

Adicionando-se uma pequena quantidade de um componente “C” na solução, vai ocorrer uma alteração na (a_B) pela modificação de seu coeficiente de atividade (γ_B°). A avaliação do coeficiente de atividade do componente “B” após a adição de “C” é feito pela seguinte equação:

$$\gamma_B = \gamma_B^\circ \cdot \gamma_B^C, \quad (4.77)$$

onde: γ_B é o coeficiente de atividade do componente “B” após a adição do componente “C”;

γ_B° é o coeficiente de atividade do componente “B” antes da adição do componente “C”; e

γ_B^C é o parâmetro de interação do componente “C” sobre “B” e é uma medida do efeito do componente “C”, numa dada concentração, sobre o comportamento de “B”.

Do mesmo modo, adicionando-se uma pequena quantidade de um componente “D” a uma solução de componentes “A” e “B”, a alteração no coeficiente de atividade do componente “B” é dado pela seguinte equação:

$$\gamma_B = \gamma_B^\circ \cdot \gamma_B^D, \quad (4.78)$$

onde: γ_B^D é o parâmetro de interação do componente “D” sobre “B”.

Uma análise matemática de um sistema composto pelos componentes “A”, “B”, “C” e “D” só é possível se (γ_B^D) é independente da concentração de “C” e se (γ_B^C) é independente da concentração de “D”. Caso essa condição não seja obedecida, a termodinâmica desse sistema só poderá ser estudada através de experimento. Felizmente, para a maioria das soluções essa condição é satisfeita.

Assumindo que o parâmetro de interação do soluto “i” sobre “j” é independente dos outros solutos presentes em uma solução de componentes “A”, “B”, “C” e “D”, pode-se avaliar o coeficiente de atividade do componente “B” no sistema pela seguinte equação:

$$\ln \gamma_B = \ln \gamma_B^0 + \varepsilon_B^B \cdot N_B + \varepsilon_B^C \cdot N_C + \varepsilon_B^D \cdot N_D, \quad (4.79)$$

onde: ε_i^j é o coeficiente de interação do componente “j” sobre o “i” e que pode ser calculado pela seguinte equação:

$$\varepsilon_i^j = \left. \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln N_j} \right|_{N_j=0} \quad \text{Esse coeficiente é determinado pela inclinação de um gráfico de } \ln(\gamma_i) \text{ versus } N_j, \text{ quando } N_j = 0 \text{ e para concentração constante de "i"} \quad (4.80)$$

É também provado que o coeficiente de interação de “i” sobre “j” é igual ao do “j” sobre “i”, matematicamente escrevendo, tem-se:

$$\varepsilon_i^j = \varepsilon_j^i. \quad (4.81)$$

O coeficiente de interação (ε) corrige o valor do coeficiente de atividade raoultiano. Portanto, esse coeficiente de interação é denominado de coeficiente de interação raoultiano e por estar associado à derivada primeira de $\ln \gamma_i$ ele é designado como sendo de primeira ordem.

Para a avaliação do coeficiente de atividade henriano, tem-se a seguinte equação:

$$\log f_B = e_B^B \cdot \%B + e_B^C \cdot \%C + e_B^D \cdot \%D, \quad (4.82)$$

onde: e_i^j é o coeficiente de interação henriano de primeira ordem do componente “j” sobre “i” e que pode ser calculado pela seguinte equação:

$$e_i^j = \left. \frac{\partial \log f_i}{\partial \%j} \right|_{\%j=0} \quad \text{Esse coeficiente é determinado pela inclinação de um gráfico de } \ln(f_i) \text{ versus } \%j, \text{ quando } \%j = 0 \text{ e para concentração constante de "i"} \quad (4.83)$$

Os valores dos coeficientes de interação fornecidos na literatura são normalmente bastante discrepantes. Portanto, para cálculos mais precisos é importante consultar o maior número de fontes possíveis.

Quando o valor do coeficiente de interação de um certo elemento é negativo, isto significa que esse elemento tem atração por outro na solução e sua atividade tende a abaixar. No caso do coeficiente de interação de um dado elemento apresentar valor positivo, isto significa que ocorre repulsão entre os elementos e há uma tendência de aumento da atividade dos elementos na solução.

A avaliação da atividade de óxidos em escória é de grande importância devido ao fato de que, na maioria dos processos siderúrgicos, ocorre a formação de escórias e o estudo termodinâmico dos equilíbrios envolvendo óxidos dissolvidos nessas escórias e os elementos do banho deve ser feito na busca de melhorar o controle do refino do processo.

A determinação da atividade dos óxidos em escória é normalmente feita pelo emprego de diagramas ternários onde se têm linhas de isoatividades, ou seja, ao longo dessas linhas a atividade do composto é constante e igual ao valor indicado. É importante salientar que os diagramas ternários são traçados para uma determinada temperatura. Como as composições das escórias de importância na siderurgia variam muito, bem como as temperaturas nas quais elas se encontram, nem sempre vai se encontrar na literatura um diagrama que se adapte perfeitamente à situação. Nesse caso, deve-se usar bom senso e procurar o diagrama disponível que mais se aproxime das necessidades em estudo.

4.12 – Modelo Físico para a Energia Livre

O modelo físico para a energia livre destaca a tendência de todo sistema, independentemente do seu estado inicial, de caminhar para o equilíbrio. A Figura (4.10) apresenta o esquema do modelo físico para a energia livre [Castro, 1986].

A variação da energia livre de uma certa reação química pode ser usada como um critério de espontaneidade de ocorrência para essa reação da seguinte maneira:

$\Delta G > 0 \Rightarrow$ reação espontânea no sentido direto (reagentes \rightarrow produtos);

$\Delta G = 0 \Rightarrow$ equilíbrio termodinâmico entre reagentes e produtos (reagentes \leftrightarrow produtos);

$\Delta G < 0 \Rightarrow$ reação espontânea no sentido inverso (reagentes \leftarrow produtos).

Na maioria dos processos metalúrgicos de obtenção de metais, os óxidos, e conseqüentemente, o oxigênio, estão envolvidos no sistema. Desse modo é importante para o metalurgista o conhecimento do conceito de potencial químico.

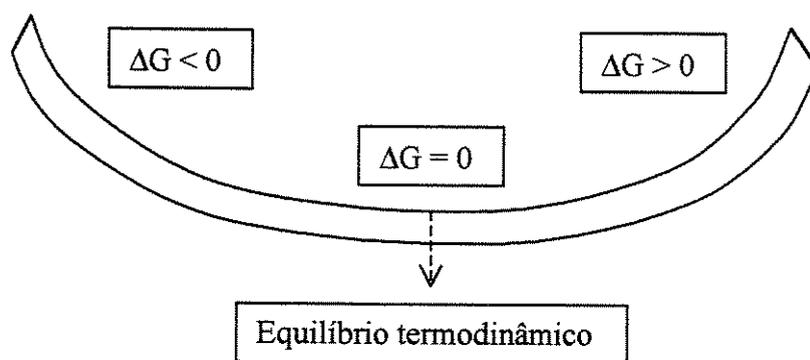
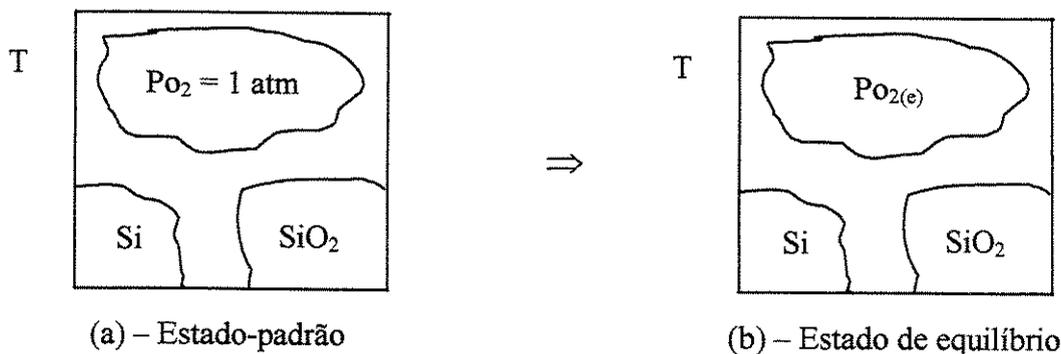


Figura 4.10 - Esquema do modelo físico para a energia livre [Castro, 1986]

Imagine dois “recipientes fechados” conforme mostra a Figura (4.11), sendo que o recipiente da esquerda contém o sistema no estado-padrão e, o da direita, o sistema no estado de equilíbrio à uma mesma temperatura “T”.



(a) – Estado-padrão

(b) – Estado de equilíbrio

Figura 4.11 – Esquema de “recipientes fechados” mostrando a transformação de um sistema no estado-padrão (a - inicial) para o estado de equilíbrio (b - final) a uma mesma temperatura “T” [Castro, 1986]

Pode-se imaginar que na transformação do estado-padrão para o estado de equilíbrio no sistema mostrado na Figura (4.11), foi realizado um trabalho de expansão ou compressão do oxigênio. Esse trabalho pode ser quantificado através da seguinte expressão:

$$\text{TRABALHO} = RT \ln(P_{\text{O}_2 \text{ final}} / P_{\text{O}_2 \text{ inicial}}) . \quad (4.84)$$

Mas, o sistema apresenta os seguintes valores para as pressões de oxigênio inicial e final:

$$P_{\text{O}_2 \text{ inicial}} = 1 \text{ atm} \quad e \quad (4.85)$$

$$P_{\text{O}_2 \text{ final}} = P_{\text{O}_2(e)} . \quad (4.86)$$

Substituindo-se as equações (4.85) e (4.86) na (4.84), tem-se:

$$\text{TRABALHO} = RT \ln(P_{\text{O}_2(e)} / 1) \quad \therefore \quad \text{TRABALHO} = RT \ln P_{\text{O}_2(e)} . \quad (4.87)$$

O trabalho calculado pela equação (4.87) é denominado de potencial químico de oxigênio (μ_{O_2}).

Desse modo, a equação (4.87) fica da seguinte maneira:

$$\mu_{\text{O}_2} = RT \ln P_{\text{O}_2(e)} . \quad (4.88)$$

Nota-se, na equação (4.88), que quanto maior a afinidade do silício pelo oxigênio menor será o valor da pressão do oxigênio em equilíbrio ($P_{\text{O}_2(e)}$) e mais negativo será o potencial de oxigênio (μ_{O_2}).

A equação da reação química para o sistema ($\text{S}_i\text{-O}_2\text{-S}_i\text{O}_2$) pode ser escrita da seguinte maneira:



Como, a reação química (X) apresenta fases condensadas puras e gases, pode-se escrever a seguinte relação para o cálculo da variação de energia livre:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln (1/ P_{\text{O}_2}) . \quad (4.33)$$

A equação (4.33) é a expressão genérica para o cálculo da variação da energia livre (ΔG) que permite estudar a espontaneidade de reações químicas envolvendo fases condensadas puras e gases. No equilíbrio termodinâmico, tem-se:

$$\Delta G = 0 . \quad (4.89)$$

Substituindo-se a equação (4.89) na (4.33), tem-se:

$$\Delta G^\circ = - RT \ln (1/ P_{\text{O}_2(e)}) \quad \therefore \quad \Delta G^\circ = RT \ln P_{\text{O}_2(e)} . \quad (4.90)$$

Comparando a equação (4.90) com a (4.88), obtém-se:

$$\Delta G^\circ = \mu_{\text{O}_2} = RT \ln P_{\text{O}_2(e)} . \quad (4.91)$$

De acordo com Castro (1986), analisando-se a equação (4.91) pode-se chegar às seguintes conclusões:

- quando o trabalho de expansão ou compressão do oxigênio é realizado por reagentes e produtos no estado-padrão (fases condensadas puras), exceto o oxigênio, o valor da variação da energia livre-padrão da reação química (ΔG°) é igual ao potencial de oxigênio (μ_{O_2});
- O potencial de oxigênio, nesse caso, é função da temperatura e do sistema que realiza o trabalho de expansão.

Portanto, construindo-se um gráfico de potencial de oxigênio (μ_{O_2}) “versus” temperatura (T) para diversos sistemas têm-se as seguintes informações:

- variação do (μ_{O_2}) de cada sistema com a (T); e
- comparação entre as afinidades dos diversos elementos pelo oxigênio.

Estudos realizados concluíram que a variação do potencial químico (μ_{O_2}) de qualquer sistema com a temperatura (T) é aproximadamente uma reta.

Para os sistemas mais importantes na metalurgia foi construído o diagrama de Ellingham, conforme mostra o esquema do diagrama resumido na Figura (4.12). Cada reta ou linha desse diagrama é traçada para um sistema envolvendo um mol de oxigênio. Como o diagrama de Ellingham é traçado para reagentes e produtos no estado-padrão, exceto o oxigênio, o potencial de oxigênio (μ_{O_2}) é igual à variação da energia livre-padrão de formação do óxido (ΔG°) e ambos podem ser colocados como uma função linear da temperatura (T) da seguinte maneira:

$$\mu_{O_2} = \Delta G^\circ = A + BT \quad \therefore \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ, \quad (4.92)$$

onde: ΔG° é a variação da energia livre-padrão de formação do óxido;

ΔH° é a variação da entalpia padrão de formação do óxido; e

ΔS° é a variação da entropia padrão de formação do óxido.

Na metalurgia, o diagrama de Ellingham é de grande interesse quando se pensa na redução de óxidos para a produção de metais. Considerando-se a seguinte reação química de redução de um óxido genérico (MO_2). Pode-se escrever:



Supondo reagentes e produtos no estado-padrão, exceto o oxigênio, isto é, que M e MO₂ se apresentam no estado-padrão.

Sabe-se que a expressão genérica da variação da energia livre (ΔG) que permite estudar a espontaneidade de reações químicas envolvendo fases condensadas puras e gases é a seguinte:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q, \quad (4.33)$$

$$\text{onde: } Q = a_{\text{MO}_2} / (a_{\text{M}} \cdot P_{\text{O}_2}). \quad (4.93)$$

$$\text{Mas, } a_{\text{MO}_2} = 1 \text{ (estado-padrão) e} \quad (4.94)$$

$$a_{\text{M}} = 1 \text{ (estado-padrão)}. \quad (4.95)$$

Substituindo-se as equações (4.95) e (4.94) na (4.93), tem-se:

$$Q = 1 / (1 \cdot P_{\text{O}_2}) \therefore Q = 1 / P_{\text{O}_2}. \quad (4.96)$$

Sabe-se também que, no equilíbrio termodinâmico:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln (1 / P_{\text{O}_2(e)}) \therefore \Delta G^\circ = RT \ln P_{\text{O}_2(e)}. \quad (4.97)$$

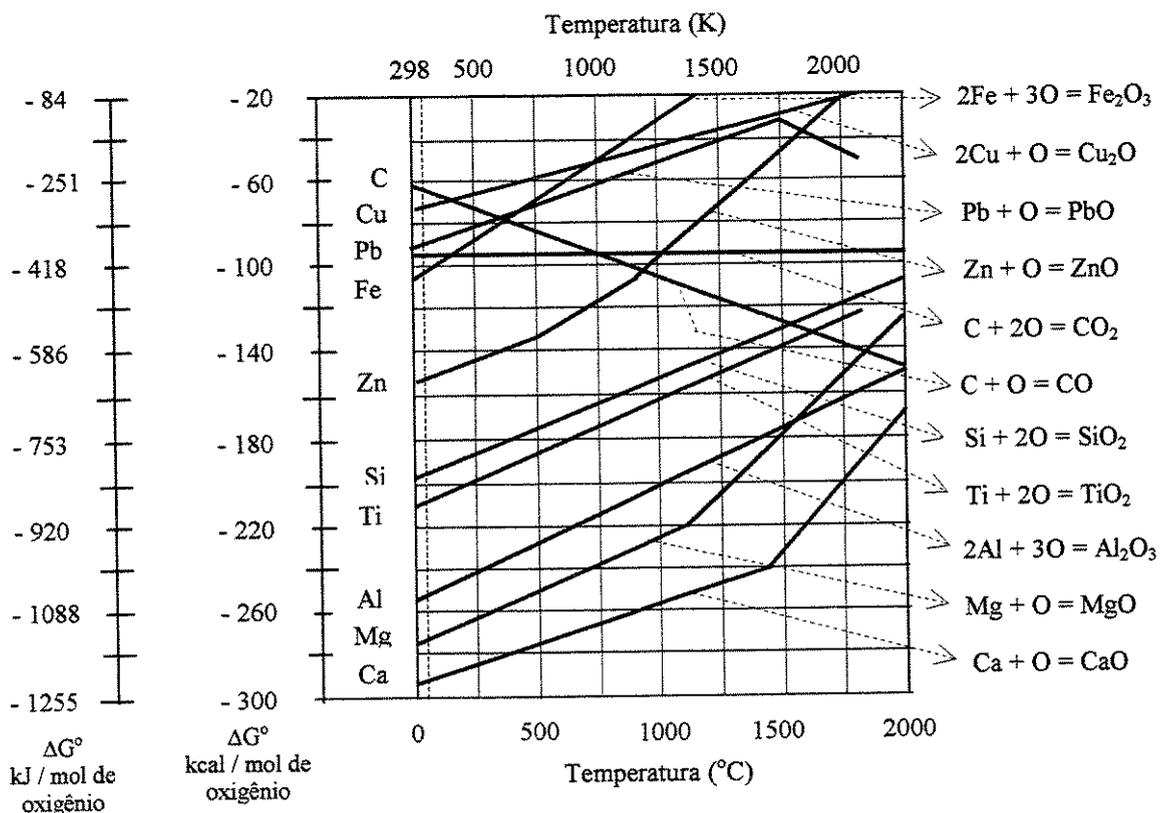


Figura 4.12 – Esquema gráfico resumido do diagrama de Ellingham contendo sistemas importantes na metalurgia [Cavallante, 1987]

Substituindo-se as equações (4.97), (4.96) na (4.33), tem-se:

$$\Delta G = RT \ln P_{O_2(e)} + RT \ln (1 / P_{O_2}) \therefore \Delta G = RT \ln (P_{O_2(e)} / P_{O_2}) . \quad (4.98)$$

Analisando-se a equação (4.98) pode-se notar que, para obter valor de $\Delta G > 0$ e conseqüentemente redução do óxido, é necessário que a $P_{O_2} < P_{O_2(e)}$, ou seja, que a pressão de oxigênio no forno onde vai ocorrer a redução do óxido deve ser menor do que a de equilíbrio para o metal considerado. A Figura (4.13) mostra um esquema gráfico dos campos de estabilidade num diagrama de Ellingham.

À medida que se caminha para a parte inferior do diagrama de Ellingham, tanto a afinidade do metal pelo oxigênio quanto a estabilidade do óxido aumentam e a variação da energia livre-padrão (ΔG°) será um valor grande de sinal negativo, ou seja, menor variação da energia livre-padrão implica em maior estabilidade do óxido.

O diagrama de Ellingham pode ser usado para analisar a possibilidade termodinâmica de um dado elemento reduzir um óxido. Considere dois metais M_1 e M_2 , apresentados no esquema do diagrama de Ellingham conforme mostra a Figura (4.14). Deseja-se saber se o metal M_2 reduz o óxido M_1O_2 , na temperatura "T".

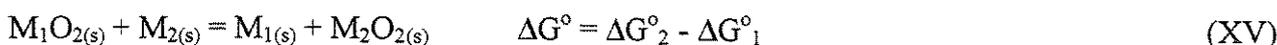
Observando-se a Figura (4.14), pode-se escrever as reações químicas com as suas respectivas variação da energias livres padrão de formação dos óxidos da seguinte maneira:



Invertendo-se a equação da reação química (XIII) e levando em conta o fato de que, quando se inverte uma reação química a relação de (ΔG°) é multiplicada por (-1), tem-se:



Somando-se as equações das reações químicas (XII) e (XIV), tem-se:



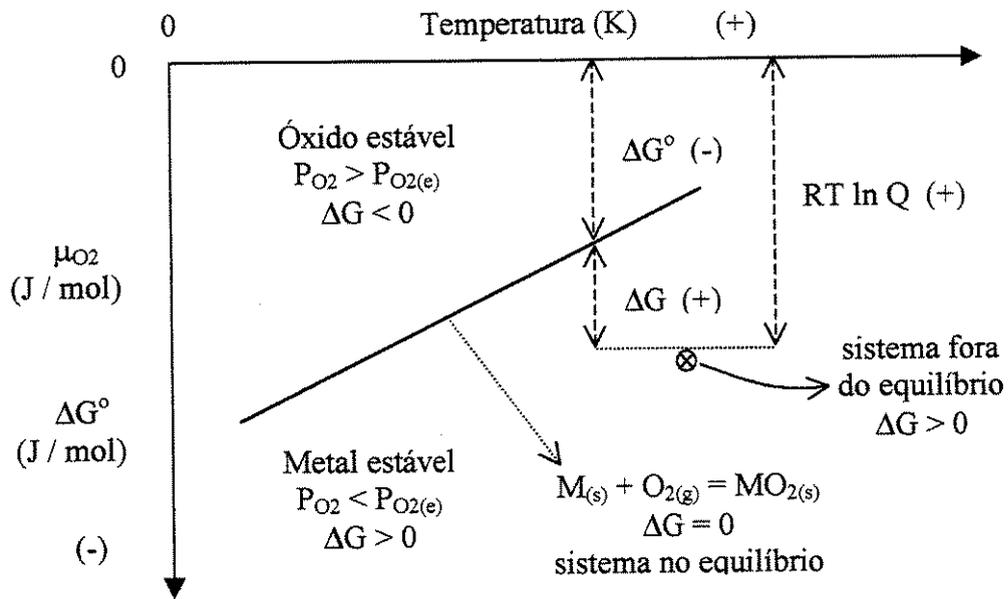


Figura 4.13 - Esquema mostrando os campos de estabilidade do sistema e o significado dos termos da expressão geral da variação da energia livre num diagrama de Ellingham [Castro, 1986]

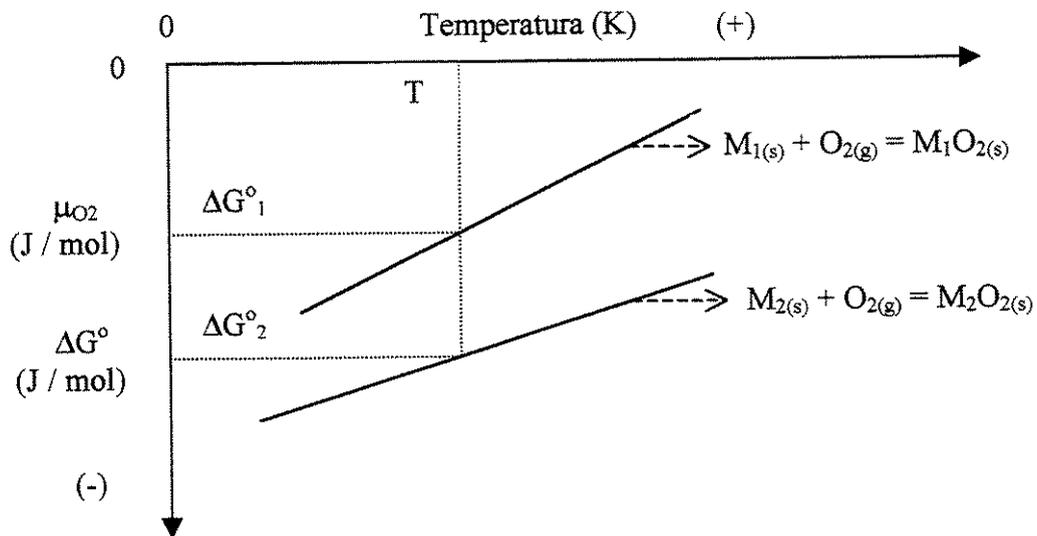


Figura 4.14 – Esquema mostrando as linhas de equilíbrio para dois sistemas diferentes e as respectivas variação da energia livre-padrão de formação dos óxidos a uma dada temperatura “T” num diagrama de Ellingham [Castro, 1986]

Observando-se o esquema do diagrama de Ellingham na Figura (4.14), tem-se que o valor absoluto de $\Delta G^{\circ}_2 > \Delta G^{\circ}_1$. Desse modo, $\Delta G^{\circ} < 0$, significando que a reação química (XV) é espontânea e pode-se afirmar que os metais posicionados na parte inferior do diagrama de Ellingham podem ser usados para reduzir os metais localizados na parte superior do diagrama.

Analisando-se a situação na seguinte reação química em que o metal “M” e óxido “MO₂ não se encontram no estado puro (fora do estado-padrão), tem-se:



Sabe-se que a expressão geral que determina o valor da variação da energia livre para reação química envolvendo fases condensadas não puras e gases é dada pela seguinte equação:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q . \quad (4.51)$$

Desenvolvendo a equação (4.51), tem-se

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln [a_{MO_2} / (a_M / P_{O_2})] \therefore \Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln (a_{MO_2} / a_M) - RT \ln P_{O_2} . \quad (4.99)$$

No equilíbrio termodinâmico, tem-se:

$$\Delta G = 0 , e \quad (4.100)$$

$$P_{O_2} = P_{O_2(e)} . \quad (4.101)$$

Substituindo-se as equações (4.100) e (4.101) na (4.99), tem-se:

$$0 = \Delta G^{\circ} + RT \ln [(a_{MO_2})_e / (a_M)_e] - RT \ln P_{O_2(e)} \therefore$$

$$\therefore RT \ln P_{O_2(e)} = \Delta G^{\circ} + RT \ln [(a_{MO_2})_e / (a_M)_e] . \quad (4.102)$$

$$\text{Mas, sabe-se que: } \mu_{O_2} = RT \ln P_{O_2(e)} . \quad (4.88)$$

Substituindo-se a equação (4.88) na (4.102), tem-se:

$$\mu_{O_2} = \Delta G^{\circ} + RT \ln [(a_{MO_2})_e / (a_M)_e] . \quad (4.103)$$

Sabe-se que a variação da energia livre-padrão (ΔG°) é função linear da temperatura “T” e pode ser escrita da seguinte maneira [Castro, 1986]:

$$\Delta G^{\circ} = A + BT . \quad (4.104)$$

Substituindo-se a equação (4.104) na (4.103), tem-se:

$$\mu_{O_2} = A + BT + RT \ln [(a_{MO_2})_e / (a_M)_e] \therefore$$

$$\therefore \mu_{O_2} = A + \{B + R \ln [(a_{MO_2})_e / (a_M)_e]\} \cdot T . \quad (4.105)$$

Analisando-se a equação (4.105) nota-se que ela corresponde a uma mudança na inclinação da reta no diagrama de Ellingham. No caso em que se tem “MO₂” puro e “M” não puro, isto

significa que $(a_{MO_2})_e = 1$ e $(a_M)_e < 1$. Logo, $\ln [(a_{MO_2})_e / (a_M)_e] > 0$ (aumento da inclinação da reta). Assim, o valor de μ_{O_2} será maior quando “M” estiver em solução. Portanto, a afinidade do metal “M” pelo oxigênio decresceu e por conseguinte ficou mais fácil reduzir o óxido “MO₂”. No caso em que se tem “MO₂” não puro e “M” puro, isto significa que $(a_{MO_2})_e < 1$ e $(a_M)_e = 1$. Logo, $\ln [(a_{MO_2})_e / (a_M)_e] < 0$ (decréscimo da inclinação da reta). Assim, o valor de μ_{O_2} será menor quando “MO₂” estiver em solução. Portanto, a afinidade do metal “M” pelo oxigênio aumentou ($P_{O_2(e)} \downarrow$) e por conseguinte ficou mais difícil reduzir o óxido “MO₂” (maior estabilidade do óxido).

O valor prático da variação da energia livre (ΔG) para as reações químicas é muito importante, quando, por exemplo, se quer saber se um sistema metalúrgico está ou não em equilíbrio e, se não está em equilíbrio, quais os elementos que retornarão ao banho e quais irão para a escória. Quando não se têm valores que conduzem ao cálculo de (ΔG), supõe-se ($\Delta G = 0$) e calcula-se (ΔG°), ou seja, considera-se sistema no estado de equilíbrio termodinâmico.

No diagrama de Ellingham pode-se notar que a representação da reta de equilíbrio do metal “Al” com o oxigênio está posicionado na parte mais inferior do que a reta de equilíbrio do “Si” com o oxigênio, significando que o “Al” é um elemento que tem mais afinidade pelo oxigênio do que o “Si”. Para verificar que o “Al” é um desoxidante bem mais poderoso do que o “Si”, considere o seguinte problema [Castro, 1986]:

Calcule o teor de oxigênio em equilíbrio com um aço contendo 0,03% Si a 1600 °C. Faça o mesmo para um aço contendo 0,03% Al na mesma temperatura. Observe o resultado.

Solução

Equilíbrio do silício e o oxigênio (aço desoxidado ao silício):



Sabe-se que: $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$.

No equilíbrio termodinâmico, tem-se: $\Delta G = 0 \Rightarrow \Delta G^\circ = - RT \ln K \Rightarrow \ln K = - \Delta G^\circ / RT$

$$\ln K = - [-553.513,91 + 206,06 (1600 + 273)] / 8,3145 \cdot [(1600 + 273)]$$

$$\ln K = - [- 167.563,53 / 15.573,06] = 10,76 \Rightarrow \ln K = 10,76$$

Mas, $K = a_{SiO_2} / [h_{Si} \cdot (h_O)^2]$.

Como, $a_{SiO_2} = 1$ (sólido puro); $h_{Si} = \%Si$; $(h_O)^2 = (\%O)^2$.

Logo, $K = 1 / [\%Si \cdot (\%O)^2]$.

Assim, $\ln \{1 / [\%Si \cdot (\%O)^2]\} = 10,76 \quad \ln 1 - \ln [\%Si \cdot (\%O)^2] = 10,76$

$-\ln (\%Si) - 2 \ln (\%O) = 10,76 \Rightarrow -2 \ln (\%O) = 10,76 + \ln (\%Si)$

$\ln (\%O) = (-10,76 / 2) - [\ln (\%Si)] / 2 = -5,38 - [\ln(0,03) / 2] = -3,627$

$\%O = e^{(-3,627)} = 0,026 \Rightarrow \%O = 0,026$.

Equilíbrio do alumínio e o oxigênio (aço desoxidado ao alumínio):

$2 \underline{Al} + 3 \underline{O} = Al_2O_3(s) \quad \dots \quad \Delta G^\circ = -1.210.389,36 + 375,18T$

Sabe-se que: $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$.

No equilíbrio termodinâmico, tem-se: $\Delta G = 0 \Rightarrow \Delta G^\circ = -RT \ln K \Rightarrow \ln K = -\Delta G^\circ / RT$

$\ln K = -[-1.210.389,36 + 375,18(1600 + 273)] / 8,3145 \cdot [(1600 + 273)]$

$\ln K = -[-507.677,22 / 15.573,06] = 32,60 \Rightarrow \ln K = 32,60$

Mas, $K = a_{Al_2O_3} / [(h_{Al})^2 \cdot (h_O)^3]$.

Como, $a_{Al_2O_3} = 1$ (sólido puro); $(h_{Al})^2 = (\%Al)^2$; $(h_O)^3 = (\%O)^3$.

Logo, $K = 1 / [(\%Si \cdot (\%O)^2)]$.

Assim, $\ln \{1 / [(\%Al)^2 \cdot (\%O)^3]\} = 32,60 \quad \ln 1 - \ln [(\%Al)^2 \cdot (\%O)^3] = 32,60$

$-2 \ln (\%Al) - 3 \ln (\%O) = 32,60 \Rightarrow -3 \ln (\%O) = 32,60 + 2 \ln (\%Al)$

$\ln (\%O) = (-32,60 / 3) - [2 \ln (\%Al)] / 3 = -10,87 - [2 \ln(0,03) / 3] = -8,53$

$\%O = e^{(-8,53)} = 0,0002 \Rightarrow \%O = 0,0002$

Comparando os resultados, verifica-se que o alumínio é um desoxidante bem mais poderoso do que o silício.

4. 13 - Análise da Cinética de Reações Químicas de um Sistema Industrial

De acordo com Lúcio (1980); Russell (1981); Formosinho (1982) e Oliveira (1999), o fato da termodinâmica afirmar que uma dada reação química pode realmente ocorrer não é suficiente para determinar o seu comportamento, pois a velocidade de tal reação pode ser lenta de modo a obter pouco produto ao longo de um período de tempo relativamente grande. Assim, para se prever o comportamento de uma reação química é necessário primeiro lançar mão da termodinâmica e verificar se a reação pode ou não ocorrer, e depois, utilizar a cinética para

determinar a velocidade da reação. Assim, a cinética química é um dos critérios de análise e avaliação da reatividade dos sistemas químicos, complementar do critério termodinâmico, que analisa e avalia a reatividade do sistema em termos de minimização de sua energia. O conhecimento termodinâmico e cinético de qualquer reação química é pois essencial para a análise e avaliação da sua importância na indústria.

A partir de estudos cinéticos do comportamento das matérias-primas de um determinado sistema é possível identificar quais fatores influenciam na produtividade de um forno industrial, e quais as medidas a serem tomadas de modo a otimizar o processo de produção [Oliveira, 1999].

No que diz respeito à formação de inclusões não-metálicas ao longo do processo de elaboração do aço, a parte termodinâmica possui um número grande de dados na literatura. Por outro lado, a parte cinética deixa a desejar, principalmente sobre o mecanismo que controla a reação de formação das inclusões não-metálicas, isto é, se a velocidade de reação é controlada pela etapa de transporte de massa dos reagentes e dos produtos (neste caso a velocidade de reação será fortemente afetada pela agitação do banho) ou pela própria reação química (neste caso a velocidade de reação será fortemente afetada pela temperatura).

Como os processos metalúrgicos de elaboração do aço envolvem altas temperaturas e agitações para uma completa homogeneização tanto química como térmica do banho, consideram-se aceitáveis as análises termodinâmicas para prever a formação de inclusões não-metálicas ao longo do processo de elaboração do aço, sem se preocupar com a cinética de tais reações.

Segundo Gatellier (1977) e Carvalho (1980), o estudo cinético do processo global de desoxidação do aço líquido pelo alumínio é dividido em 3 estágios: dissolução e reação do desoxidante; nucleação e crescimento da inclusão; e eliminação das inclusões.

A cinética da dissolução do alumínio adicionado ao aço líquido pode ser estudada pela teoria de difusão, em experiência de laboratório. Em escala industrial, a abordagem teórica do assunto torna-se muito complicada devido ao fato de que o desoxidante é adicionado ao banho e durante longo tempo é realizado intenso movimento do mesmo. Resultados experimentais

mostraram que existe um atraso na homogeneização do desoxidante no banho devido à formação de uma pequena camada rica em óxido na sua superfície, mas esse fenômeno não é o mais decisivo neste estágio [Carvalho, 1980]. A velocidade da reação do desoxidante ou cinética de reação de formação de inclusões pode ser estudada quantitativamente avaliando-se os teores de oxigênio dissolvidos no aço líquido por medidas de f.e.m. (força eletromotriz) e análise química do oxigênio total, obtendo-se por diferença a quantidade de inclusões formadas em cada instante. Resultados experimentais mostraram que grande parte do oxigênio contido no banho é rapidamente fixado pelo alumínio, tendendo à uma condição estacionária após 20 minutos [Carvalho, 1980]. A Figura (4.15) mostra a cinética da desoxidação do aço pelo alumínio onde se pode notar que existe um rápido decréscimo na atividade do oxigênio, indicando que a reação química entre o alumínio e o oxigênio dissolvidos no aço líquido é rápida.

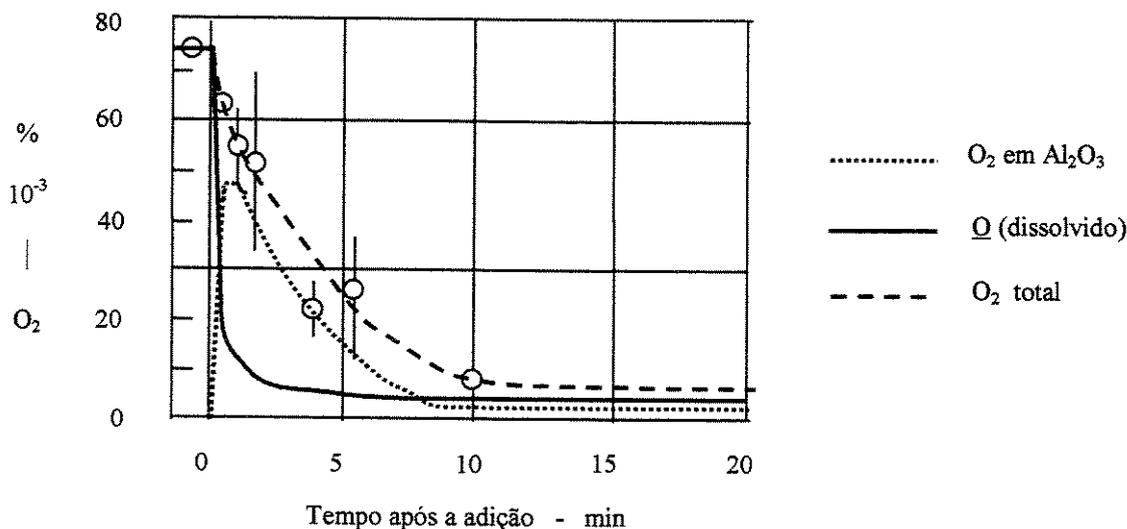


Figura 4.15 – Cinética da desoxidação do aço pelo alumínio [Carvalho, 1980]

O estudo da nucleação das inclusões evidencia dois mecanismos possíveis: a nucleação homogênea e a heterogênea. A homogênea ocorre no seio do aço líquido sem a interferência de impurezas. A heterogênea se processa com a ajuda de um substrato. Resultados teóricos confirmam que é possível a nucleação homogênea de elementos fortemente desoxidantes como alumínio e titânio. O fato de que a nucleação homogênea é possível para o alumínio, não implica que as inclusões de alumina (Al_2O_3) sejam precipitadas homogeneamente. Na prática industrial é sempre observado que a nucleação heterogênea é a mais importante.

A cinética de crescimento das inclusões, no estado líquido, ocorre por colisão e coalescência. No caso das inclusões de alumina, que são sólidas, agregam-se formando aglomerados devido às colisões provocadas pelo movimento do banho durante a injeção de argônio.

A cinética de remoção das inclusões formadas durante o processo de desoxidação do aço pelo alumínio ocorre devido à diferença de massas específicas. Como as inclusões possuem massa específica menor do que o aço líquido, estas tendem a ser transportadas até a superfície superior do banho. Assim, a velocidade de transporte depende da massa específica, tamanho e forma das inclusões e da massa específica do aço. Assumindo a forma esférica e condições de escoamento laminar a velocidade de ascensão das inclusões pode ser calculada pela lei de Stokes:

$$V_a = 2 \psi r^2 g (\rho_a - \rho_i) / 9\nu \quad (4.106)$$

onde: “ V_a ” é a velocidade de ascensão da inclusão [m/h]; “ ψ ” é a constante de ascensão [$\psi = 1$ para metal líquido em repouso]; “ r ” é o raio da inclusão [m]; “ g ” é a constante gravitacional [$g=9,81 \text{ m/s}^2$ no nível do mar]; “ $(\rho_a - \rho_i)$ ” é a diferença entre massa específica do aço líquido e da inclusão [Kg/m^3]; e “ ν ” é a viscosidade do aço líquido [$\nu = 0,0024 \text{ N s/m}^2$ para aço líquido a $1600 \text{ }^\circ\text{C}$]

A Tabela (4.1) apresenta as características físicas das inclusões mais comuns e suas velocidades de ascensão, considerando a massa específica do aço líquido a $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ igual a 7000 kg/m^3 . As inclusões de maior tamanho têm maior velocidade de ascensão, colidindo com inclusões de menor tamanho durante o seu trajeto para a superfície. As inclusões MnOSiO_2 e $12\text{CaO}.7\text{Al}_2\text{O}_3$ com temperaturas de fusão inferiores à do aço líquido, aumentam de tamanho pelas sucessivas colisões, acelerando a velocidade de separação do metal líquido.

Para a redução do teor de oxigênio dissolvido no aço líquido é importante a utilização de desoxidantes fortes como o alumínio. Por outro lado, as inclusões de alumina formadas têm tamanho reduzido (a maior parte na faixa de 1 a $5 \text{ }\mu\text{m}$) e sua eliminação do banho líquido é muito lenta, de acordo com a lei de Stokes. Pela agitação do metal líquido as inclusões de alumina colidem, sendo unidas pela tensão superficial do aço líquido, pois o agregado é mais estável do que as partículas isoladas. As partículas de alumina tendem a formar um agregado tridimensional relativamente grande, na faixa de 100 a $3000 \text{ }\mu\text{m}$, denominado de aglomerado. O processo de

colisão de inclusões sólidas (SiO_2 e Al_2O_3), presentes no aço líquido, não resulta em glóbulos com maior tamanho, implicando que a remoção de tais inclusões não é tão eficiente. Assim, uma maneira de aumentar o tamanho das inclusões formadas visando rápida eliminação é a utilização de uma seqüência adequada de adição de desoxidantes. Quando se adiciona o alumínio e depois o silício, formam-se primeiro as inclusões de alumínio e, após a adição de silício, há tendência de transformação das inclusões de sílica em inclusões complexas de alumina. As inclusões assim formadas têm maior tamanho e flutam com maior rapidez.

Tabela 4.1 - Velocidades de ascensão de algumas inclusões [Finardi, 1997]

Inclusão	Temperatura de Fusão ($^{\circ}\text{C}$)	ρ_i (kg / m^3)	$\rho_a - \rho_i$ (kg / m^3)	Diâmetro da inclusão (μm)	Velocidade de ascensão (m/h)
SiO_2	1723	2300	4700	30 a 50	3,5 a 10
$\text{MnO}.\text{SiO}_2$	1291	3720	3300	10 a 40	0,27 a 4,3
Al_2O_3	2050	3960	3040	1 a 10	0,0024 a 0,24
$12\text{CaO}.\text{7Al}_2\text{O}_3$	1455	3000	4000	5 a 50	0,08 a 8
Ce_2O_3	-----	6900	100	5 a 100	0,002 a 0,8

Capítulo 5

Análise Experimental

5.1 - Acompanhamento da Evolução de Formação de Inclusões Não-Metálicas em Aço de Baixo Carbono Desoxidado ao Alumínio

A escolha de um aço de baixo teor de carbono desoxidado ao alumínio deve-se ao fato de que o alumínio é um elemento altamente desoxidante e é adicionado ao aço líquido para reduzir a porcentagem de oxigênio dissolvido no mesmo. Quanto menor for o teor final de carbono no aço líquido maior será a porcentagem de oxigênio e, conseqüentemente, maior será a quantidade de inclusões formadas. Portanto, em uma amostra de um aço de baixo teor de carbono desoxidado ao alumínio é possível encontrar vários tipos de inclusões não-metálicas de diferentes tamanhos, formas e composição química.

O acompanhamento da evolução da formação de inclusões não-metálicas em um aço de baixo teor de carbono desoxidado ao alumínio foi realizado por meio de amostras colhidas em duas corridas (aleatórias), na Siderúrgica Belgo-Mineira – João Monlevade – MG, ao longo das etapas de processo de fabricação do aço SAE 1015, como mostra o planejamento da seqüência de coleta de amostras para cada corrida de aço, ilustrado na Figura (5.1), somando um total de 12 amostras por corrida (resultando num total de 24 amostras em duas corridas). Como o aço de baixo teor de carbono desoxidado ao alumínio apresenta a formação de grande quantidade de inclusões, e levando em conta a homogeneização da massa metálica devido à agitação eletromagnética e injeção de argônio pelo fundo do forno panela, pode-se considerar que as amostras colhidas ao longo do processo de fabricação do aço são representativas para o acompanhamento da evolução da formação das inclusões não-metálicas no processo considerado. Assim, a primeira parte experimental deste trabalho foi o acompanhamento e a coleta de amostras do aço (SAE 1015), ao longo das diferentes etapas do processo produtivo na indústria siderúrgica, da seguinte maneira:

- 1) Uma amostra no convertedor LD, antes do vazamento do aço para o forno panela;
- 2) No forno panela, onde ocorre o tratamento de refino do aço, foram coletadas 7 (sete) amostras na seguinte seqüência: a primeira - após o vazamento do aço do convertedor LD para o

forno panela; a segunda - antes da adição do desoxidante; a terceira – após adição do desoxidante; a quarta - 5 minutos após adição do desoxidante; a quinta – 10 minutos após adição do desoxidante; a sexta – após adição de elementos de ligas para modificação da composição química de inclusões; e a sétima – 10 minutos após adição de elementos de ligas (final do tratamento do aço);

- 3) Uma amostra no distribuidor da máquina de lingotamento contínuo, 15 minutos após o início do lingotamento contínuo;
- 4) No tarugo (aço solidificado - estrutura bruta de fusão), foi coletada uma amostra na região central do tarugo; e
- 5) Duas amostras foram coletadas no fio máquina (após laminação do tarugo) sendo que uma foi coletada na posição transversal e a outra na posição longitudinal.

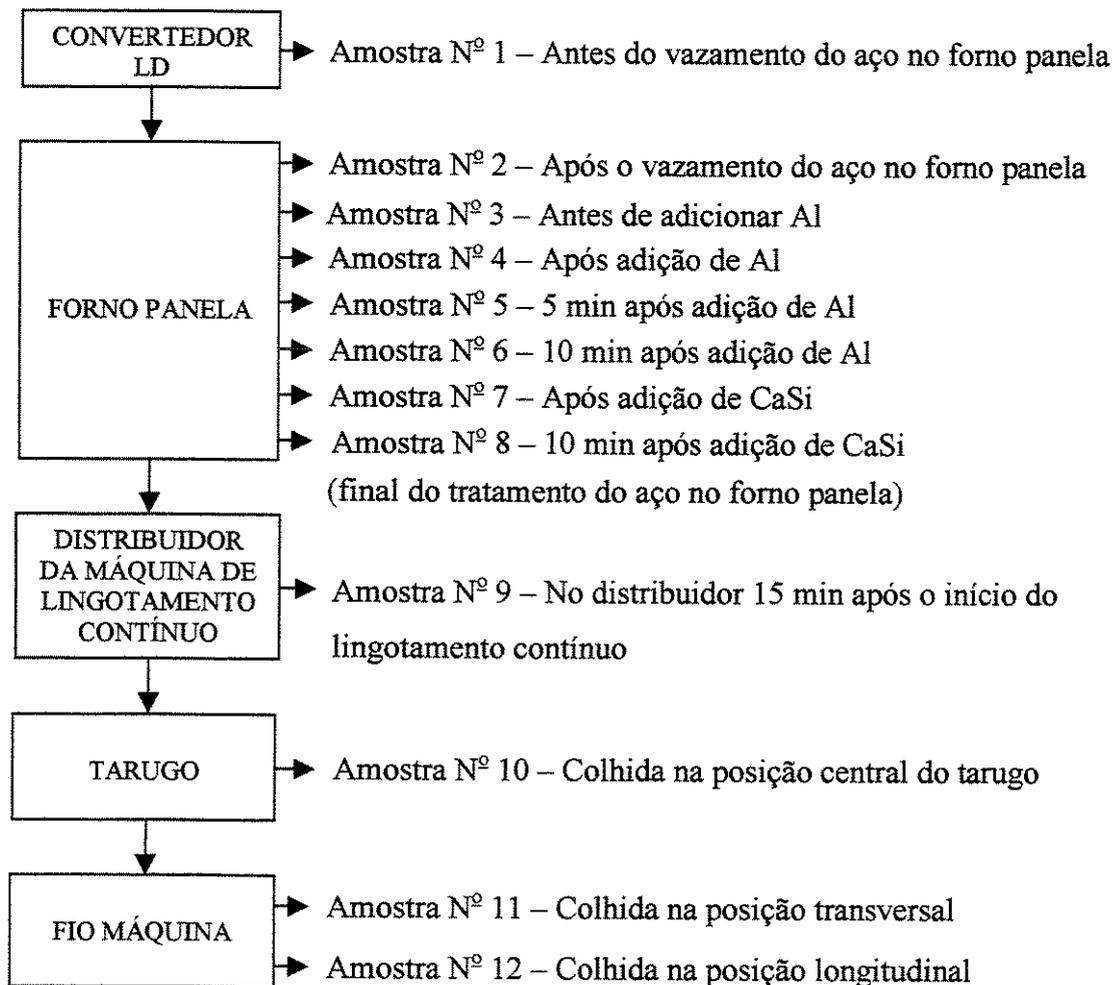


Figura 5.1 - Planejamento da seqüência de coleta de amostras em uma corrida de aço de baixo teor de carbono (SAE 1015) desoxidado ao alumínio

As amostras de aço líquido foram coletadas através de amostradores próprios para aço desoxidado ao alumínio, ilustrado na Figura (5.2), utilizados na indústria siderúrgica, fornecidos pelo fabricante Heraeus Electro-Nite. O amostrador é acoplado a um tubo metálico de aproximadamente 19 mm de diâmetro e 5 metros de comprimento, que facilita a tarefa de introduzir e retirar o amostrador no seio de metal líquido, obtendo assim uma amostra do aço líquido que é solidificada no formato de um medalhão, como é conhecido na indústria. A Figura (5.3) ilustra os formatos das amostras colhidas no aço líquido após a solidificação das mesmas.

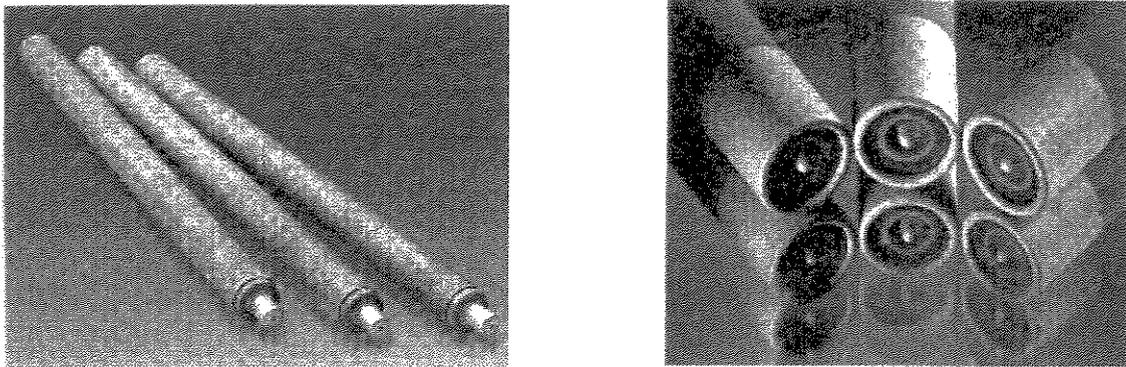


Figura 5.2 – Amostradores utilizados para aço líquido desoxidado ao alumínio [Heraeus Electro-Nite]

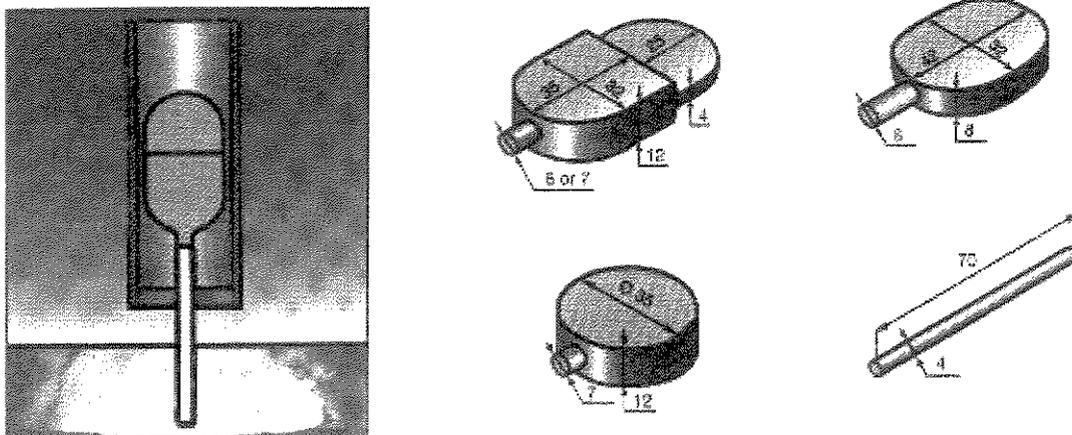


Figura 5.3 - Formatos das amostras colhidas no aço líquido, após a solidificação das mesmas [Heraeus Electro-Nite]

As coletas de amostras do aço no estado sólido, após o lingotamento contínuo (tarugo e fio máquina), foram efetuadas através de cortes com o auxílio de equipamentos mecânicos (serra mecânica) para o caso de amostragem de tarugo e manual (arco de serra) para o caso de amostragem de fio máquina, utilizando serras metálicas apropriadas para cada tarefa.

A segunda parte experimental deste trabalho foi a preparação das amostras (método metalográfico convencional) para a visualização da forma, medida de tamanho e determinação da composição química das inclusões não-metálicas formadas ao longo do processo de fabricação do aço SAE 1015. Essas amostras foram preparadas no laboratório de metalografia do Departamento de Engenharia de Materiais da UNICAMP, tomando-se aleatoriamente duas regiões de cada amostra (resultando num total de 48 amostras em duas corridas)

A terceira parte experimental deste trabalho foi a análise das inclusões através da utilização de microscópio óptico e de microscópio eletrônico de varredura (MEV), acoplado a um sistema de análise por energia dispersiva (EDS), para a determinação da composição química, do tamanho e da forma das inclusões encontradas nas amostras, correspondentes respectivamente a cada etapa do processo de fabricação do aço SAE 1015. A Figura (5.4) mostra a seqüência para a identificação de inclusões não-metálicas presentes nas amostras de aço via método metalográfico convencional.

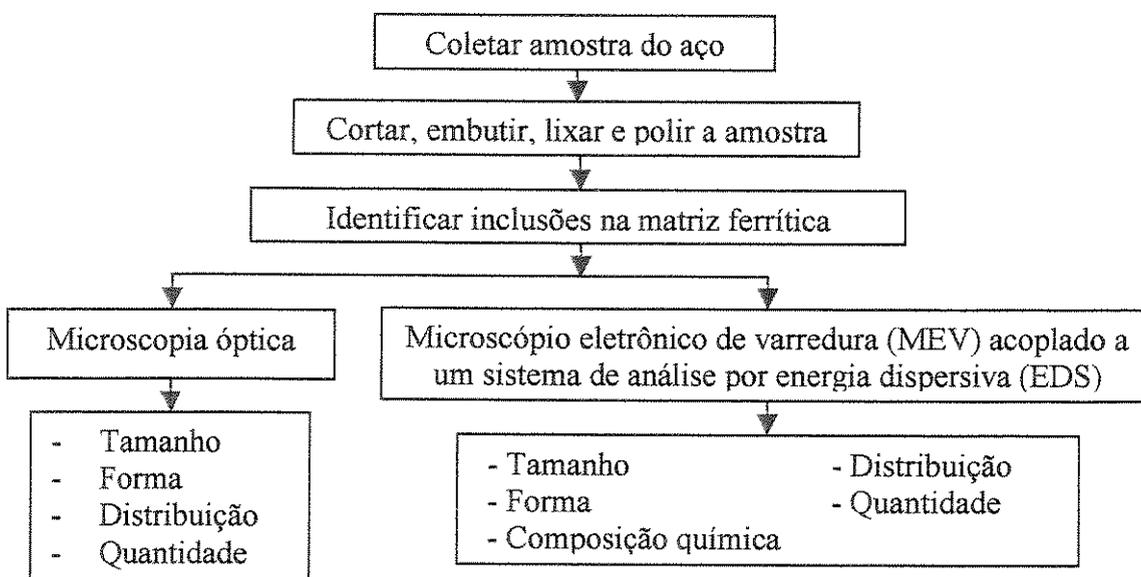


Figura 5.4 – Procedimento experimental utilizado para identificação de inclusões não-metálicas pelo método metalográfico convencional

Nessa terceira parte experimental deste trabalho foi obtida a microanálise da composição química de inclusões não-metálicas presentes na matriz ferrítica, e também fotografias onde se podem observar a forma e o tamanho de tais inclusões.

A quarta parte experimental deste trabalho também foi executada com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura (MEV), acoplado a um sistema de análise por energia dispersiva (EDS). Foram realizadas imagens de raios-X dos elementos presentes em algumas inclusões que apresentaram composição química mais complexa para verificar-se quais os elementos que estão ligados formando uma fase. Esse tipo de análise é de grande serventia para identificar as fases constituintes de uma inclusão.

5.2 - Desenvolvimento de um Método de Dissolução da Matriz Ferrítica em Ácido Clorídrico (HCl)

Na quinta parte experimental deste trabalho foi desenvolvido e proposto um método de dissolução da matriz ferrítica em ácido clorídrico (HCl), que isola as inclusões da matriz ferrítica. Com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV), acoplado a um sistema de análise por energia dispersiva (EDS), foi efetuada a microanálise da composição química das inclusões não-metálicas isoladas da matriz ferrítica e também fotografias onde se podem observar com maior precisão o tamanho e a forma de tais inclusões. A Figura (5.5) apresenta a seqüência para a identificação de inclusões não-metálicas isoladas da matriz ferrítica das amostras de aço, via método de dissolução da matriz metálica em ácido clorídrico (HCl).

O método proposto de dissolução da matriz ferrítica em ácido clorídrico (HCl) está baseado no método de teste-padrão (ASTM: E194-90) para determinar o conteúdo ácido insolúvel de pó de ferro. As inclusões não-metálicas presentes em aço desoxidado ao alumínio incluem alumina (Al_2O_3), sílica (SiO_2), óxido de titânio (TiO_2), componentes do tipo espinélio ($\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$), nitratos (por exemplo nitratos de titânio), carbetos e silicatos que não dissolvem em ácido clorídrico. Apenas os sulfetos, como por exemplo, sulfeto de manganês (MnS), dissolvem neste ácido, mas estas inclusões são formadas durante a etapa de solidificação do aço e podem ser evitadas abaixando o teor de enxofre no aço [Dekkers, 1998].

Neste trabalho foi escolhido o método de dissolução da matriz metálica em ácido clorídrico (HCl) pelo fato da matriz ferrítica (Fe) ser atacada pelo mesmo, liberando hidrogênio (H₂), segundo a equação química molecular de oxi-redução: $\text{Fe} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$. Esta equação química representa a equação molecular total de oxi-redução do ataque do ferro metálico pelo ácido (HCl) não oxidante, isto é, não tem caráter oxidante na sua parte aniônica. As equações parciais de oxidação e redução são [Gentil, 1996]:



A soma das equações parciais de oxidação e redução resulta na equação iônica total de oxi-redução. O ácido nítrico (ao contrário do ácido clorídrico) é um ácido oxidante e, neste caso, a equação molecular total de oxi-redução é a seguinte:

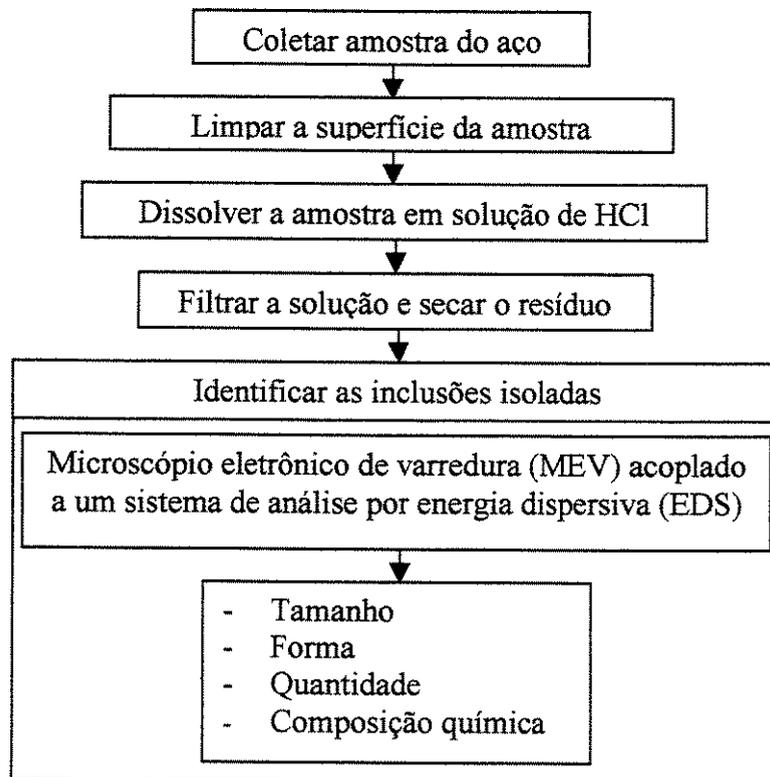
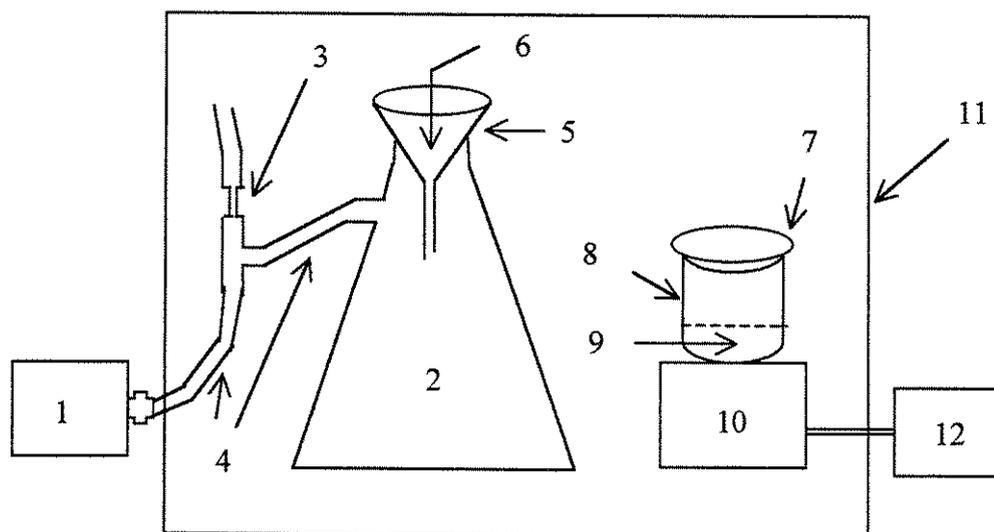


Figura 5.5 – Procedimento experimental para caracterização de inclusões não-metálicas pelo método de dissolução da matriz ferrítica em ácido clorídrico (HCl)

Os materiais e equipamentos utilizados no método de dissolução da matriz ferrítica das amostras de aço em ácido clorídrico (HCl) são os seguintes:

- Balança digital com precisão de 0,001g;
- Acetona;
- Agitador por ultra-som;
- Secador com fluxo de ar quente;
- Pisseta ou frasco lavador;
- Capela;
- Ácido clorídrico concentrado P.A.;
- Água destilada e desionizada;
- Proveta graduada (250 ml);
- Um béquer (1000 ml)
- Dois béqueres (250 ml);
- Vidro de relógio;
- Termômetro de mercúrio (escala Celsius);
- Placa de aquecimento com agitador magnético (Fisatom – Mod. 702A);
- Kitassato;
- Ar comprimido;
- Tubo de Venture;
- Funil de vidro ou cadinho de vidro de placa porosa;
- Papel filtro (8 a 12 μm) ou membrana porosa (millipore \sim 1,2 μm);
- Estufa;
- Metalizador por sputtering (BAL-TEC SCD 050);
- Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) - (JEOL– JXA840-A) - acoplado a um sistema de análise por energia dispersiva (EDS).

A Figura (5.6) mostra o esquema da montagem dos equipamentos básicos usados nas etapas de dissolução e filtragem no método de dissolução da matriz ferrítica em ácido clorídrico (HCl).



- Legenda:
- | | |
|----------------------------|-------------------------------------|
| 1 – fonte de ar comprimido | 7 - vidro de relógio |
| 2 - kitassato | 8 - béquer (1000 ml) |
| 3 – tubo de venturi | 9 – solução de HCl + amostra de aço |
| 4 – mangueiras flexíveis | 10 - placa de aquecimento |
| 5 – funil de vidro | 11 - capela |
| 6 – papel filtro | 12 – fonte de energia elétrica |

Figura 5.6 – Esquema da montagem experimental utilizada nas etapas de dissolução e filtração no método de dissolução da matriz ferrítica em ácido clorídrico (HCl)

Os procedimentos utilizados na técnica de dissolução da matriz ferrítica em ácido clorídrico (HCl) 1:1 são os seguintes:

- 1) Tomar uma amostra de aço de aproximadamente 3g;
- 2) Utilizando lixa grossa, lixar a superfície da amostra para remover os óxidos e sujeira;
- 3) Lavar a amostra utilizando agitação por ultra-som e acetona para remover possível sujeira da superfície da mesma;
- 4) Secar a amostra com fluxo de ar quente e pesá-la;
- 5) Colocar a amostra para dissolver em um béquer com 160 ml de solução aquosa de ácido clorídrico (1 : 1) “1 de ácido : 1 de água”, numa temperatura na faixa de 80 a 100 °C (usar uma proveta graduada para preparar a solução);
- 6) Depois de 1,5 hora todo o ferro da amostra estará completamente dissolvido;

- 7) Adicionar 150 ml de H₂O quente destilada e desionizada (temperatura próxima da fervura);
- 8) Utilizando os seguintes acessórios: funil de vidro ou cadinho filtrante de vidro com placa porosa, papel filtro (8 a 12 µm) ou membrana porosa (Millipore ~ 1,2 µm), kitassato, ar comprimido e tubo de Venturi (formar vácuo), filtrar a solução;
- 9) Lavar os resíduos (inclusões) alternadamente com ácido clorídrico (1 : 25) quente “próximo do ponto de fervura” e com H₂O quente destilada e desionizada “próximo do ponto de fervura”, 5 vezes cada;
- 10) Utilizando uma estufa, secar o papel filtro ou membrana porosa com os resíduos em uma faixa de temperatura de 35 - 40 °C por um período de aproximadamente 2 horas;
- 11) Cobrir os resíduos contidos no papel filtro seco com material condutor (liga de ouro e paládio);
- 12) Analisar as inclusões com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura (MEV), acoplado a um sistema de análise por energia dispersiva (EDS).

Capítulo 6

Resultados e Discussões

6.1 - Inclusões Observadas nas Diferentes Etapas de Fabricação do Aço SAE 1015

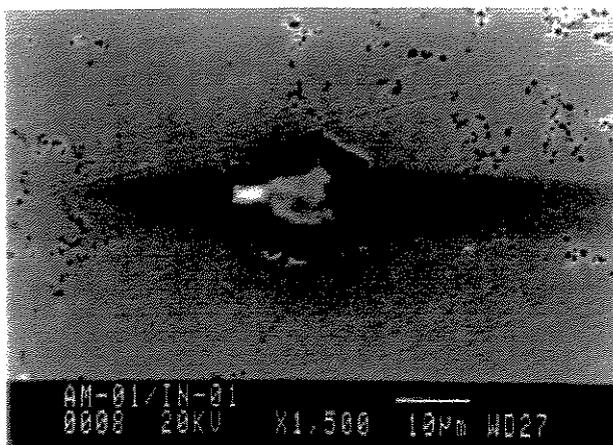
Foi acompanhado o processo industrial de fabricação do aço SAE 1015 de baixo teor de carbono e desoxidado ao alumínio, até o produto final (fio máquina), e coletadas amostras nas diferentes etapas de elaboração deste aço (corrida de nº 011244). A Tabela (6.1) apresenta a composição química do aço SAE 1015, obtida por meio da técnica de espectrometria óptica na Siderúrgica Belgo-Mineira. As Figuras (6.1) a (6.12) apresentam fotografias de inclusões observadas com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura (MEV) nas amostras coletadas ao longo do processo de fabricação e que foram preparadas pelo método metalográfico convencional. A Tabela (6.2) apresenta os resultados de tamanho, forma e composição química de tais inclusões não-metálicas obtidos através do (MEV), acoplado a um sistema de análise por energia dispersiva (EDS). O critério utilizado para a classificação da forma das inclusões foi o mesmo adotado pela Siderúrgica Belgo-Mineira. As Figuras (6.13) a (6.16) apresentam fotografias de imagem de raios-X dessas inclusões.

Tabela 6.1 – Composição química do aço SAE 1015, corrida (nº 011244) - (% em peso)

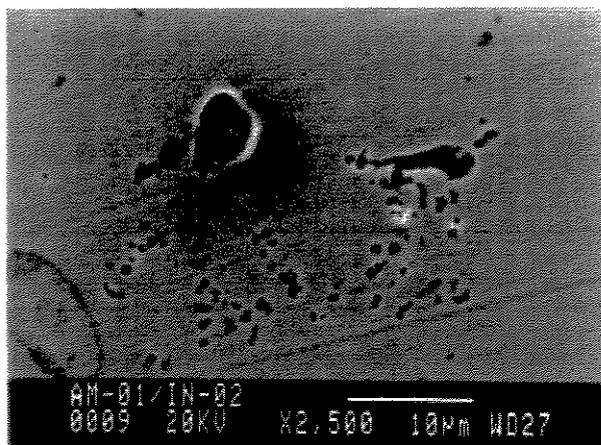
%C	%Mn	%S	%Si	%P	%Al	%Ca	%N ₂
0,145	0,340	0,009	0,062	0,010	0,027	0,0063	0,0036

A técnica de imagem de raios-X somente foi aplicada para as inclusões que apresentaram o elemento enxofre em sua composição química, sendo necessário realizar imagens de raios-X dos elementos químicos de interesse presentes em tais inclusões para saber se um determinado elemento químico está ligado com o enxofre formando sulfeto ou se ele está ligado com o oxigênio formando óxido. A análise da imagem de raios-X dos elementos químicos presentes em uma inclusão é realizada comparando cada imagem de raios-X de um determinado elemento químico com uma outra imagem de raios-X de um outro elemento químico. Se caso as imagens coincidirem em uma mesma área é porque esses elementos estão ligados formando uma fase na

inclusão analisada, caso contrário, se as imagem não coincidirem em uma mesma área é porque os elementos comparados não estão ligados e, portanto, não ocupam a mesma área e não estão ligados formando uma fase na inclusão analisada. A comparação de imagens de raios-X de elementos químicos é facilmente realizada por intermédio de fotografias em preto e branco obtidas das imagens de raios-X. A região que apresenta aspecto mais claro na fotografia, preto e branco, indica a presença de determinado elemento naquela região que está sendo analisada.



Inclusão - 1



Inclusão - 2

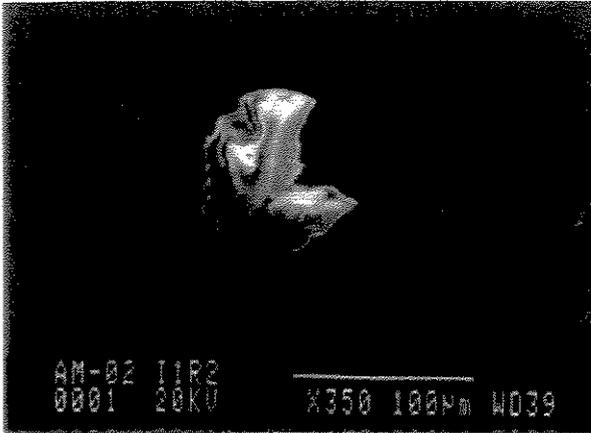


Inclusão - 3

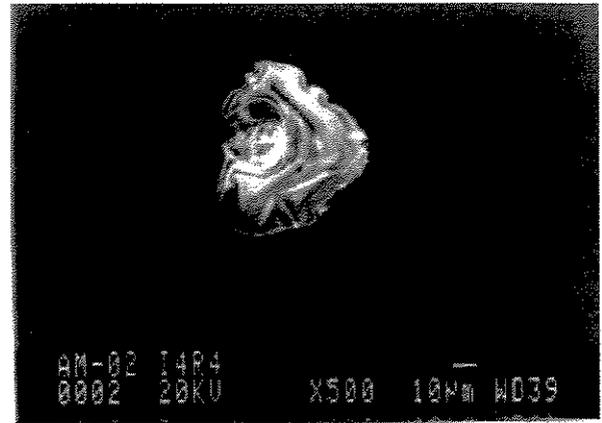


Inclusão - 4

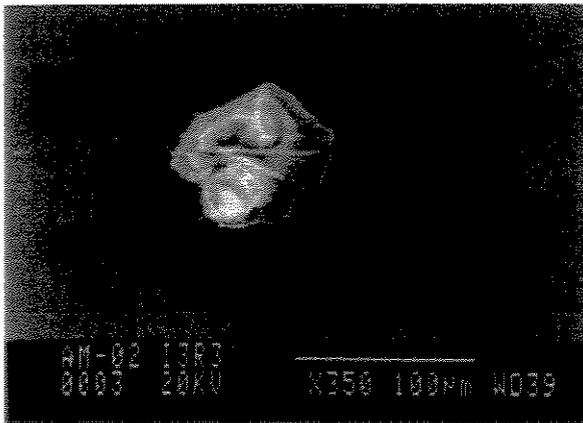
Figura 6.1 – Fotografias de inclusões obtidas na amostra colhida no convertidor LD no final de sopro, momento antes do vazamento do aço líquido para a panela (corrida de nº 011244)



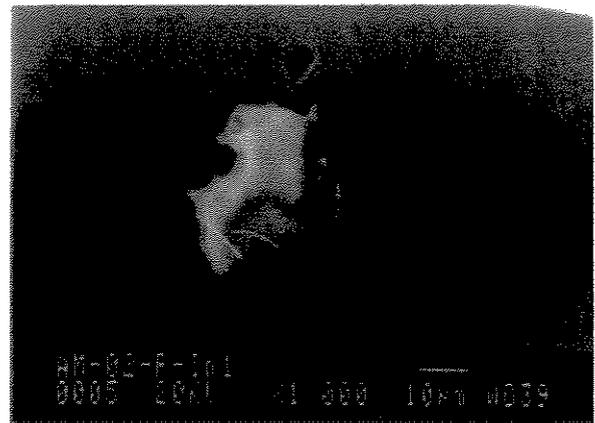
Inclusão - 1



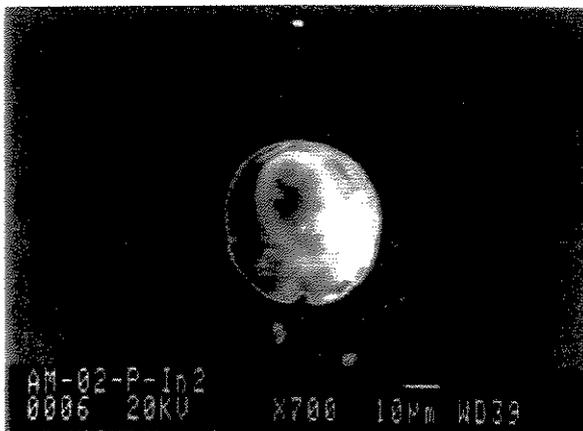
Inclusão - 2



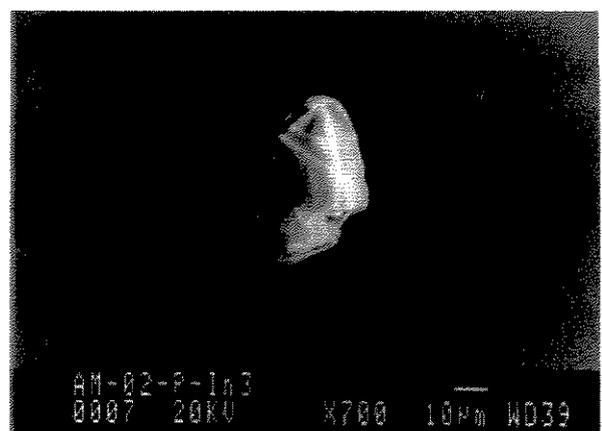
Inclusão - 3



Inclusão - 4

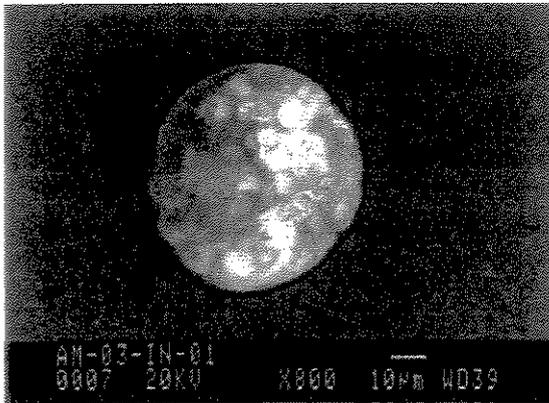


Inclusão - 5

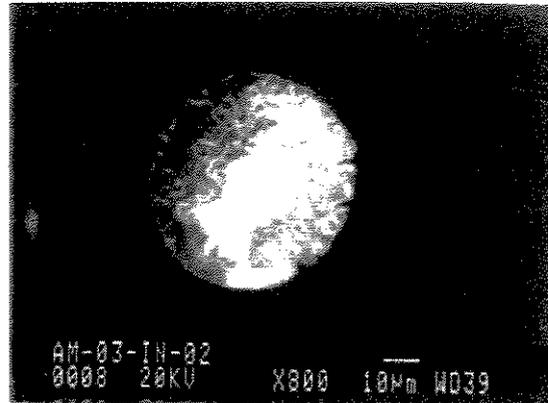


Inclusão - 6

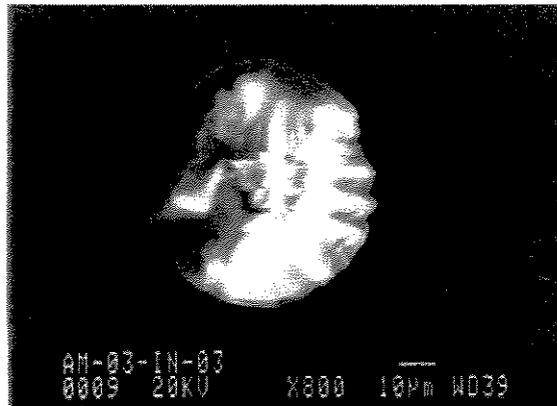
Figura 6.2 – Fotografias de inclusões obtidas na amostra colhida na panela, após o vazamento do aço líquido do convertedor LD para a panela (corrida de nº 011244)



Inclusão - 1

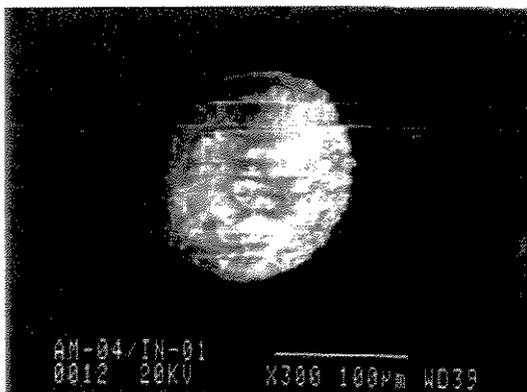


Inclusão - 2

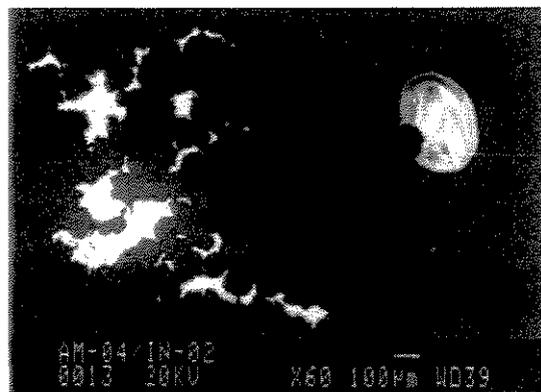


Inclusão - 3

Figura 6.3 – Fotografias de inclusões obtidas na amostra colhida no forno panela, antes de adicionar “Al” na forma de fio (corrida de nº 011244)

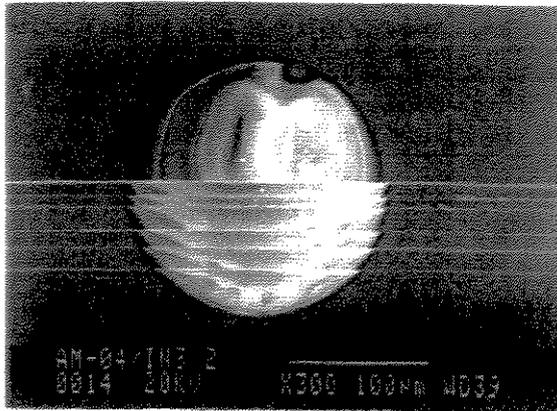


Inclusão - 1

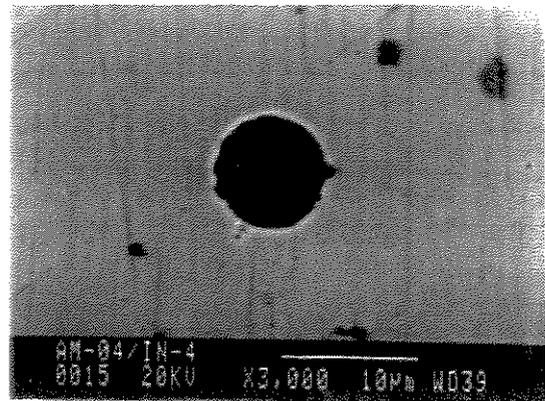


Inclusões – 2.1 e 2.2

Figura 6.4 – Fotografias de inclusões obtidas na amostra colhida no forno panela, após a adição de “Al” na forma de fio (corrida de nº 011244)

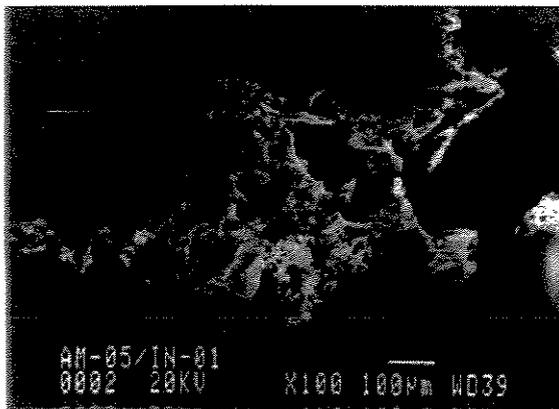


Inclusão – 3

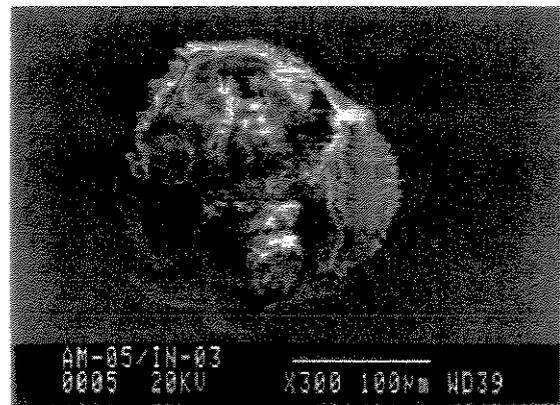


Inclusão – 4

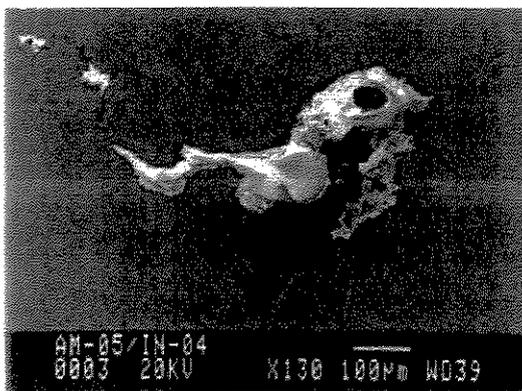
Continuação da Figura 6.4 – Fotografias de inclusões obtidas na amostra colhida no forno panela, após a adição de “Al” na forma de fio (corrida de nº 011244)



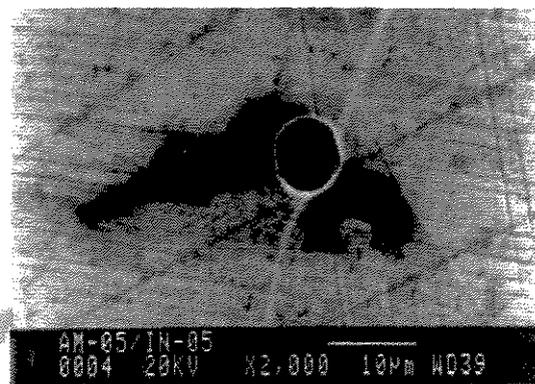
Inclusão – 1



Inclusão – 3

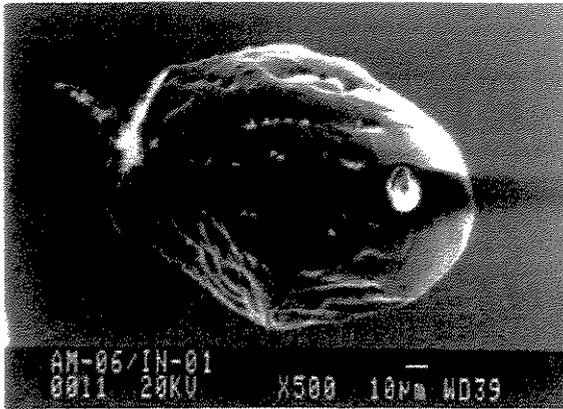


Inclusões – 4

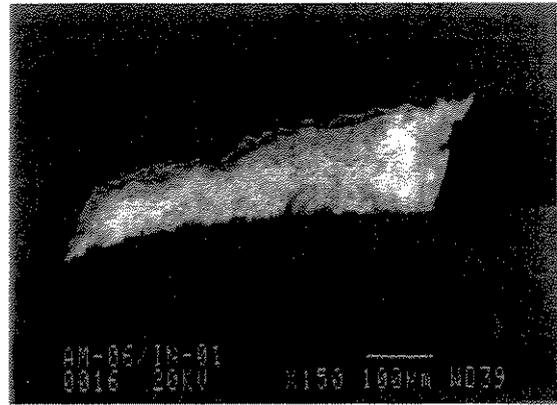


Inclusão – 5

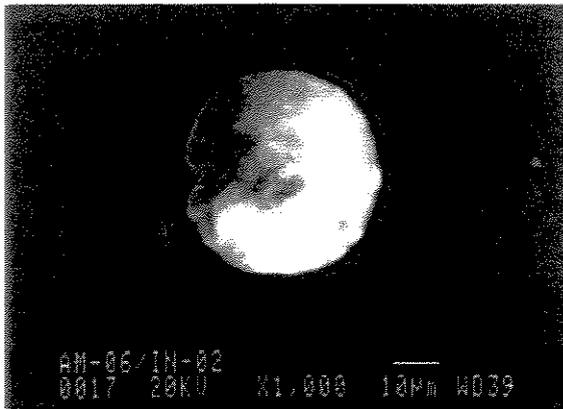
Figura 6.5 – Fotografias de inclusões obtidas na amostra colhida no forno panela, 5 minutos após a adição de “Al” na forma de fio (corrida de nº 011244)



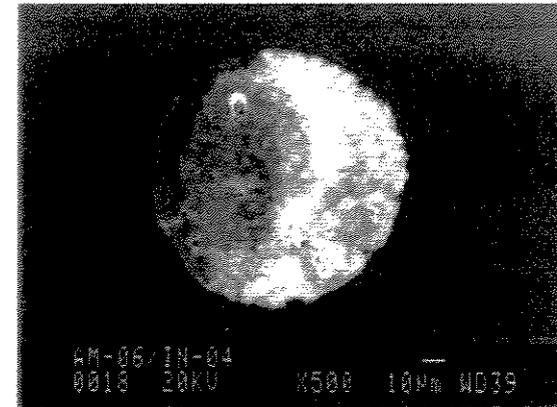
Inclusão – 1



Inclusão – 2



Inclusão – 3

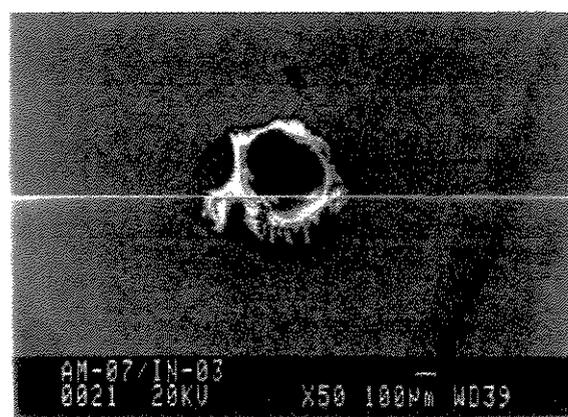


Inclusão – 4

Figura 6.6 – Fotografias de inclusões obtidas na amostra colhida no forno panela, 10 minutos após a adição de “Al” na forma de fio (corrida de nº 011244)

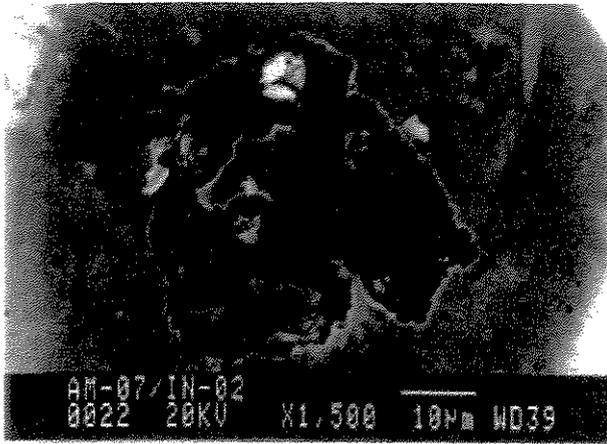


Inclusão – 1

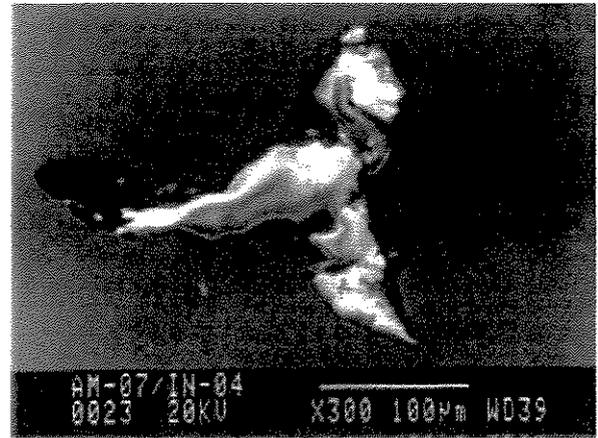


Inclusão – 2

Figura 6.7 – Fotografias de inclusões obtidas na amostra colhida no forno panela, após a adição de CaSi (corrida de nº 011244)

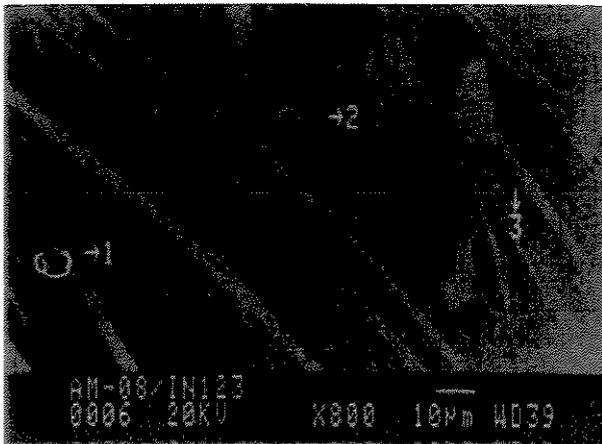


Inclusão – 3

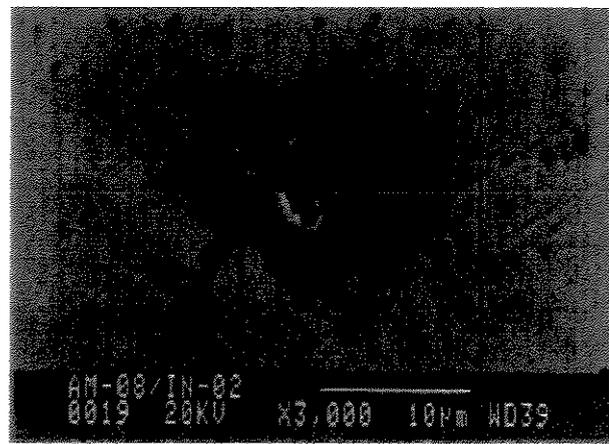


Inclusão – 4

Continuação da Figura 6.7 – Fotografias de inclusões obtidas na amostra colhida no forno panela, após a adição de CaSi (corrida de nº 011244)

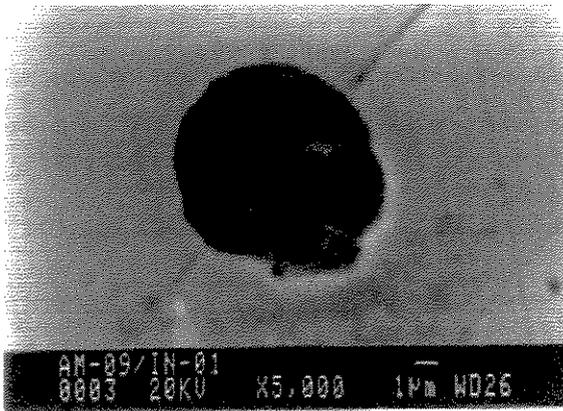


Inclusões – 1; 2 e 3

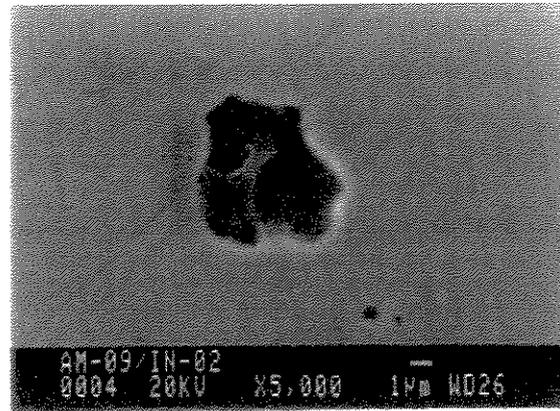


Inclusão – 4

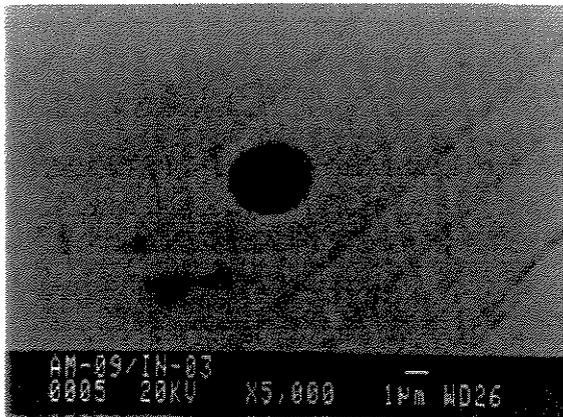
Figura 6.8 – Fotografias de inclusões obtidas na amostra colhida no forno panela, após 10 minutos da adição de CaSi (final de tratamento do aço) (corrida de nº 011244)



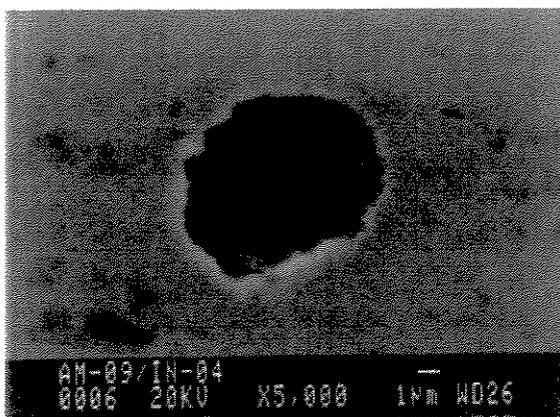
Inclusão – 1



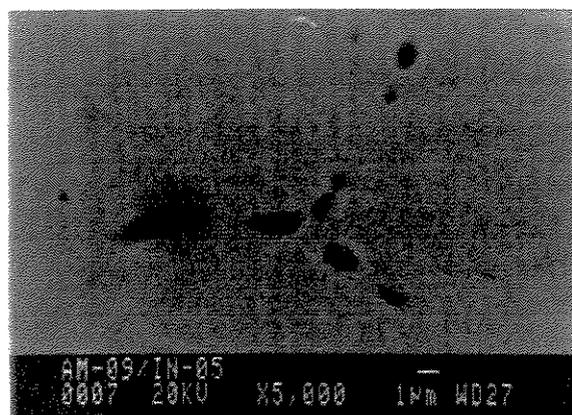
Inclusão – 2



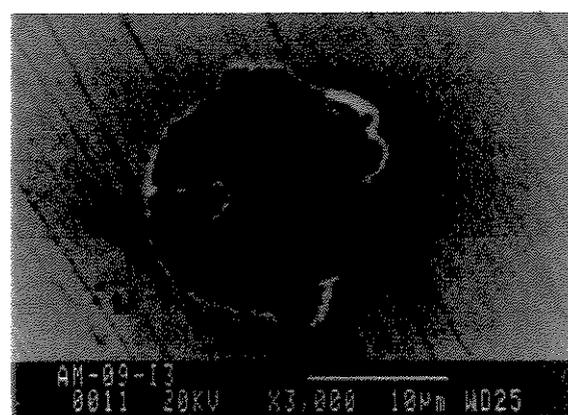
Inclusão – 3



Inclusão – 4

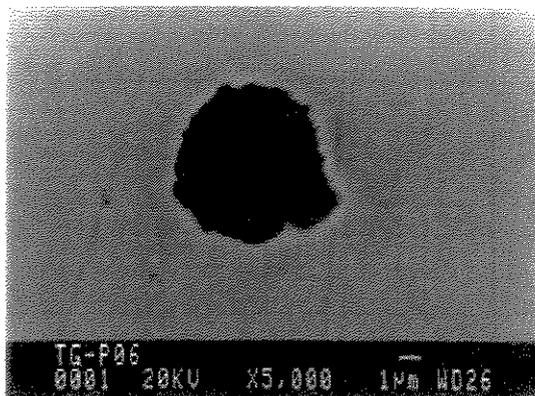


Inclusão – 5

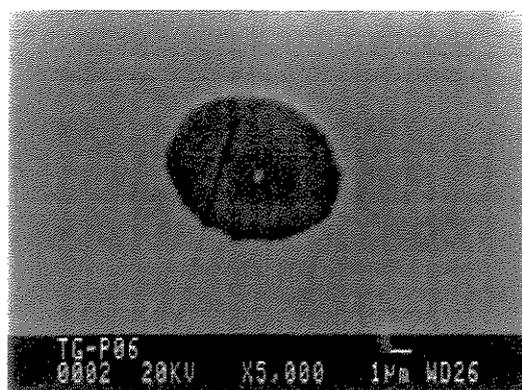


Inclusão – 8

Figura 6.9 – Fotografias de inclusões obtidas na amostra colhida no distribuidor, após 15 minutos de início de lingotamento (corrida de nº 011244)

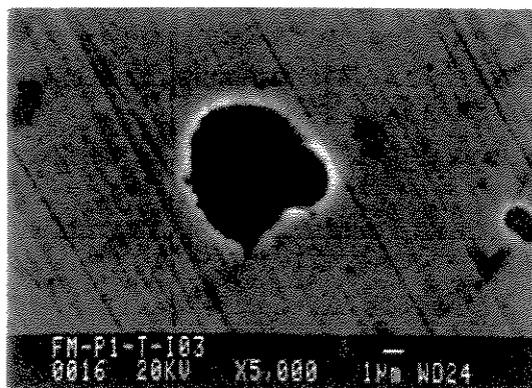


Inclusão – 1

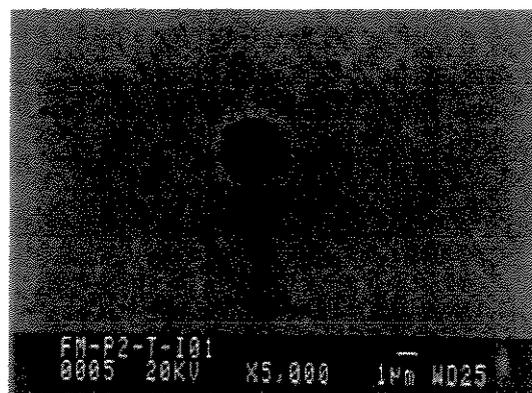


Inclusão – 2

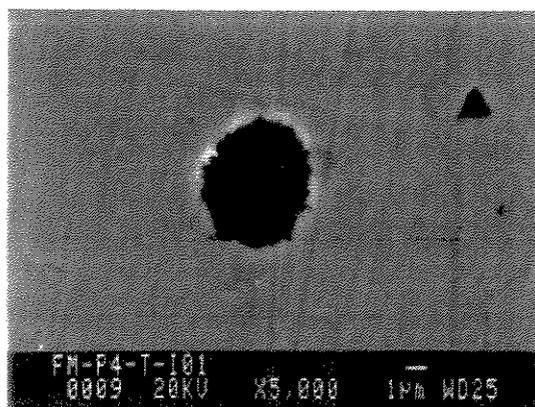
Figura 6.10 – Fotografias de inclusões obtidas na amostra colhida no tarugo, região central (corrida de nº 011244)



Seção 1 - Inclusão – 3

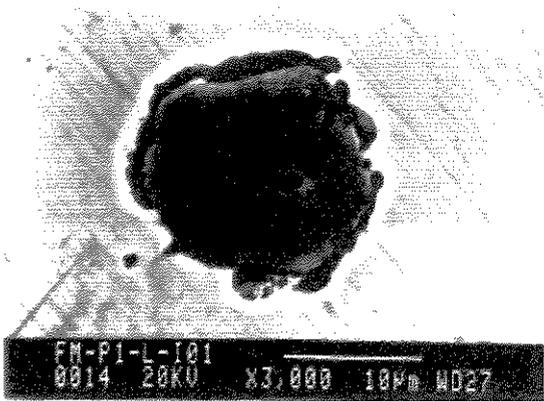


Seção 2 - Inclusão – 1

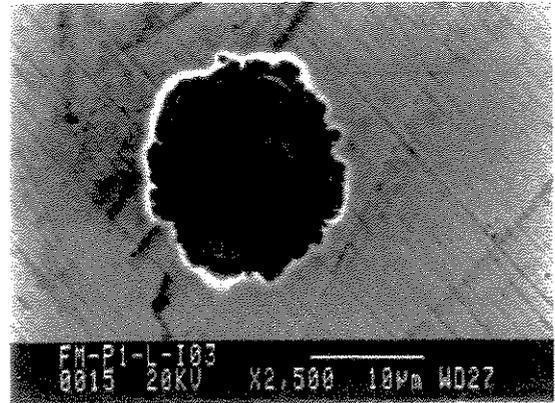


Seção 4 - Inclusão – 1

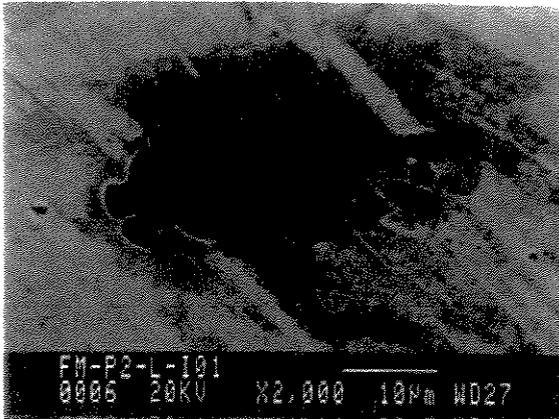
Figura 6.11 – Fotografias de inclusões obtidas na amostra colhida no fio máquina, seção transversal (corrida de nº 011244)



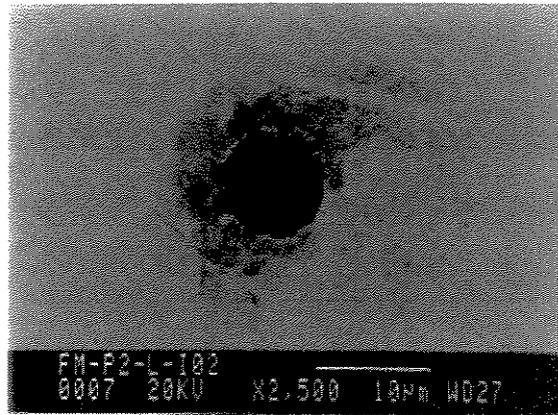
Seção 1 - Inclusão – 1



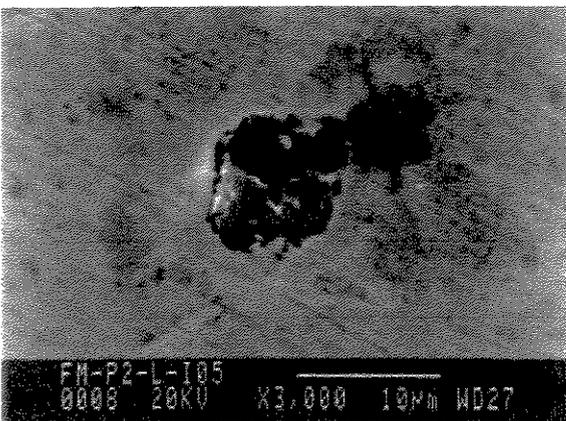
Seção 1 - Inclusão – 3



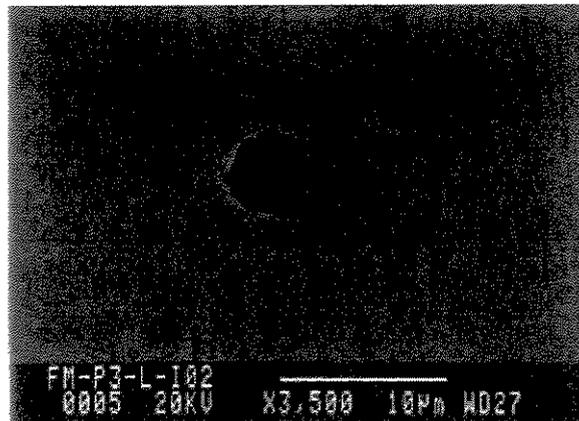
Seção 2 – Inclusão – 1



Seção 2 - Inclusão – 2

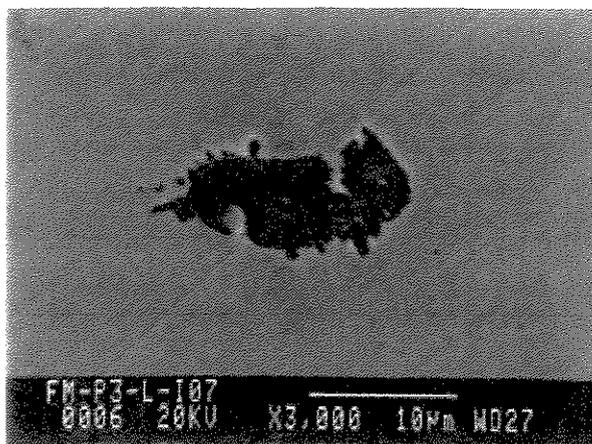


Seção 2 - Inclusão – 5

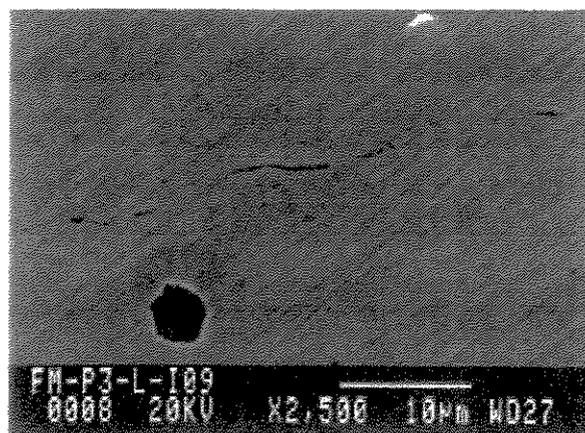


Seção 3 - Inclusão – 2

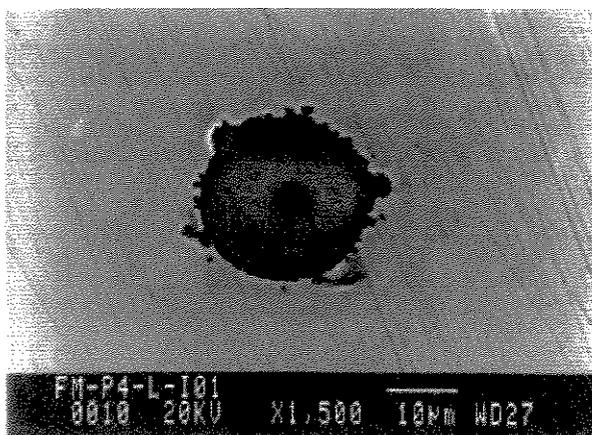
Figura 6.12 – Fotografias de inclusões obtidas na amostra colhida no fio máquina, seção longitudinal (corrida de nº 011244)



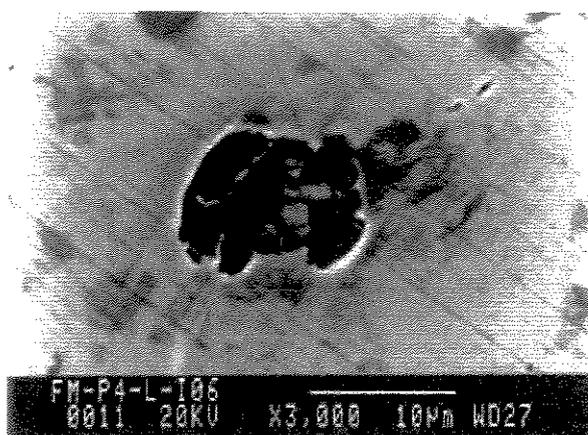
Seção 3 - Inclusão – 7



Seção 3 - Inclusão – 9



Seção 4 - Inclusão – 1



Seção 4 - Inclusão – 6

Continuação da Figura 6.12 – Fotografias de inclusões obtidas na amostra colhida no fio máquina, seção longitudinal (corrida de nº 011244)

Tabela 6.2 - Microanálise da composição química (% em peso) das inclusões não-metálicas, utilizando o MEV, acoplado a um sistema de análise por energia dispersiva (EDS), em amostras de aço SAE 1015, colhidas ao longo da corrida de nº 011244, preparadas através do método metalográfico convencional

AMOSTRA Nº 1 – ANTES DO VAZAMENTO DO AÇO PARA O FORNO PANELA				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO – 1 arredondada 20µm	INCLUSÃO – 2 irregular 6µm	INCLUSÃO – 3 irregular 200µm	INCLUSÃO – 4 irregular 150µm
Al	68,68	42,44	51,02	----
Si	----	----	6,82	98,83
S	2,43	10,71	----	0,38
Ca	23,66	13,59	38,65	----
Mn	----	0,27	1,60	----
Fe	5,23	32,99	1,91	0,79

AMOSTRA Nº 2 – APÓS O VAZAMENTO DO AÇO NO FORNO PANELA				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO – 1 redonda 85µm	INCLUSÃO – 2 arredondada 60µm	INCLUSÃO – 3 arredondada 80µm	INCLUSÃO – 4 irregular 30µm
Al	36,64	33,69	43,66	27,05
Si	24,53	28,71	20,41	30,77
S	----	----	----	0,23
Ca	4,85	5,33	3,30	2,96
Mn	31,23	29,88	22,41	37,03
Fe	2,75	2,39	10,22	1,97

AMOSTRA Nº 2 – APÓS O VAZAMENTO DO AÇO NO FORNO PANELA				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO – 5 redonda 45µm	INCLUSÃO – 6 irregular 48µm	INCLUSÃO – 7 arredondada 70µm	INCLUSÃO – 8 irregular 40µm
Al	14,76	26,36	43,88	69,82
Si	35,58	31,25	18,66	9,89
S	0,35	0,14	----	0,34
Ca	2,46	5,65	3,13	3,05
Mn	44,32	35,04	21,22	13,17
Fe	2,16	1,21	13,11	3,73

AMOSTRA Nº 2 – APÓS O VAZAMENTO DO AÇO NO FORNO PANELA				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO – 9 arredondada 50µm	INCLUSÃO – 10 irregular 30µm	INCLUSÃO – 11 arredondada 35µm	INCLUSÃO – 12 redonda 35µm
Al	60,54	17,55	60,38	34,14
Si	12,41	1,38	0,87	28,07
S	0,33	4,98	0,90	0,35
Ca	2,29	0,47	0,15	4,48
Mn	19,86	4,36	8,94	26,35
Fe	4,57	71,25	27,08	6,62
Na	----	----	1,68	----

Tabela 6.2 - Continuação

AMOSTRA N^o 2 – APÓS O VAZAMENTO DO AÇO NO FORNO PANELA				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 13 irregular 85µm	INCLUSÃO - 14 redonda 26µm	INCLUSÃO - 15 redonda 10µm	INCLUSÃO - 16 irregular 60µm
Al	64,42	35,10	15,36	18,43
Si	12,57	21,77	0,89	6,90
S	0,18	0,58	4,60	0,51
Ca	3,14	0,17	0,43	0,91
Mn	18,27	37,87	4,03	25,18
Fe	1,41	3,42	65,79	47,02
Na	---	----	----	1,04

AMOSTRA N^o 3 – ANTES DA ADIÇÃO DE AI				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 1 redonda 60µm	INCLUSÃO - 2 redonda 54µm	INCLUSÃO - 3 redonda 60µm	
Fe	2,86	2,95	3,01	
S	0,48	0,54	----	
Ca	52,55	53,61	18,99	
Al	13,31	13,82	32,53	
Mg	4,85	11,46	2,11	
Mn	7,52	3,53	16,28	
Si	18,43	14,09	27,28	

AMOSTRA N^o 4 – APÓS A ADIÇÃO DE AI				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 1 redonda 158µm	INCLUSÃO 2.1 irregular 380µm	INCLUSÃO 2.2 arredondada 320µm	INCLUSÃO 3 redonda 180µm
Fe	3,38	3,47	0,89	0,89
Ca	18,77	64,60	29,45	32,03
Al	49,64	13,16	47,15	30,90
Mn	6,21	5,80	2,06	2,39
Si	22,00	12,98	18,26	30,90
Mg	----	----	2,19	2,88
K	----	----	----	----
S	----	----	----	----

AMOSTRA N^o 4 – APÓS A ADIÇÃO DE AI				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 4 redonda 8µm	INCLUSÃO - 5 irregular 30µm	INCLUSÃO - 6 arredondada 100µm	INCLUSÃO - 7 irregular 10µm
Fe	46,68	3,45	16,10	0,75
Ca	----	0,17	45,56	31,88
Al	43,39	95,12	12,46	30,64
Mn	4,51	0,13	3,61	2,41
Si	----	----	14,81	30,40
Mg	0,34	1,13	7,45	3,15
K	----	----	----	0,78
S	5,18	----	----	----

Tabela 6.2 - Continuação

AMOSTRA Nº 5 – 5 MIN APÓS A ADIÇÃO DE AI				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 1 irregular 500µm	INCLUSÃO - 2 arredondada 120µm	INCLUSÃO - 3 arredondada 170µm	INCLUSÃO - 4 irregular 340µm
Al	32,43	42,93	34,53	60,08
Si	48,68	12,20	36,93	18,82
K	1,46	----	0,84	0,38
Ti	1,38	----	0,66	0,45
Mn	3,06	11,72	20,19	17,23
Fe	12,98	25,72	6,87	3,04
Na	----	3,24	----	----
S	----	1,63	----	----
Ca	----	2,56	----	----

AMOSTRA Nº 5 – 5 MIN APÓS A ADIÇÃO DE AI				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 5 irregular 30µm	INCLUSÃO - 6 irregular 35µm		
Al	----	----		
Si	----	99,53		
K	----	----		
Ti	----	----		
Mn	1,59	0,47		
Fe	86,55	----		
Na	----	----		
S	10,22	----		
Ca	1,64	----		

AMOSTRA Nº 6 – 10 MIN APÓS A ADIÇÃO DE AI				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 1 arredondada 138µm	INCLUSÃO - 2 alongada 450µm	INCLUSÃO - 3 redonda 43µm	INCLUSÃO - 4 redonda 127µm
Fe	50,43	3,20	8,02	4,06
Ca	6,35	49,13	2,28	47,60
Al	1,93	14,10	19,28	16,39
Mg	19,82	9,67	----	4,70
Mn	0,90	8,08	38,02	11,89
Si	20,56	15,62	26,79	14,96
S	----	0,19	0,23	0,40
Na	----	----	5,38	----

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

Tabela 6.2 - Continuação

AMOSTRA N^o 7 – APÓS A ADIÇÃO DE CaSi				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 1 redonda 370µm	INCLUSÃO - 2 arredondada 600µm	INCLUSÃO - 3 irregular 35µm	INCLUSÃO - 4 irregular 280µm
Fe	2,97	7,34	3,34	10,48
Ca	7,54	3,37	56,56	----
Al	30,36	24,34	25,53	45,98
Mn	23,38	26,60	----	1,04
Si	35,75	38,44	----	35,29
S	----	----	14,57	----
Na	----	----	----	1,97
K	----	----	----	3,00
Ti	----	----	----	2,24

AMOSTRA N^o 8 – 10 MIN APÓS A ADIÇÃO DE CaSi – FINAL DO TRATAMENTO				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 1 arredondada 10µm	INCLUSÃO - 2 arredondada 8µm	INCLUSÃO - 3 irregular 10µm	INCLUSÃO - 4 irregular 8µm
Fe	29,61	47,76	80,93	42,12
S	30,61	19,86	9,20	25,80
Ca	37,80	25,24	8,96	30,31
Al	1,90	7,14	0,92	1,44
Mn	----	----	----	0,12
Si	----	----	----	0,12
Mg	----	----	----	0,09

AMOSTRA N^o 8 – 10 MIN APÓS A ADIÇÃO DE CaSi – FINAL DO TRATAMENTO				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 5 arredondada 12µm	INCLUSÃO - 6 irregular 7µm	INCLUSÃO - 7 irregular 8µm	INCLUSÃO - 8 arredondada 6µm
Fe	4,48	70,39	73,51	51,56
S	0,21	0,38	11,42	17,66
Ca	20,01	6,19	13,83	23,82
Al	61,21	22,41	0,99	6,74
Mn	4,99	0,23	0,25	0,13
Si	9,10	0,40	----	0,09
Mg	----	----	----	----

AMOSTRA N^o 8 – 10 MIN APÓS A ADIÇÃO DE CaSi – FINAL DO TRATAMENTO				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 9 arredondada 35µm	INCLUSÃO - 10 irregular 5,5µm	INCLUSÃO - 11 arredondada 4,5µm	
Fe	12,45	72,19	41,94	
S	31,54	1,00	29,03	
Ca	29,79	10,03	27,62	
Al	25,86	16,55	1,41	
Mn	0,26	0,23	----	
Si	0,14	----	----	
Mg	----	----	----	

Tabela 6.2 - Continuação

AMOSTRA Nº 9 – NO DISTRIBUIDOR				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 1 arredondada 10µm	INCLUSÃO - 2 irregular 6µm	INCLUSÃO - 3 arredondada 3µm	INCLUSÃO - 4 arredondada 7µm
Al	17,62	5,32	----	13,30
Si	----	----	0,06	----
S	19,98	11,53	28,58	7,18
Ca	52,97	19,05	0,05	13,31
Mn	0,34	0,11	41,57	0,39
Fe	9,09	63,98	29,74	65,83

AMOSTRA Nº 9 – NO DISTRIBUIDOR				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 5 alongada 2µm	INCLUSÃO 6 arredondada 13µm	INCLUSÃO - 7 irregular 5µm	INCLUSÃO - 8 arredondada 15µm
Al	----	37,06	5,57	32,19
Si	----	0,14	0,13	0,19
S	20,40	4,02	15,23	17,12
Ca	----	34,08	17,63	38,76
Mn	28,24	0,96	0,18	1,21
Fe	51,37	23,74	61,26	10,53

AMOSTRA Nº 9 – NO DISTRIBUIDOR				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 9 irregular 7µm	INCLUSÃO - 10 arredondada 11µm		
Al	1,76	17,12		
Si	0,20	0,08		
S	20,73	5,82		
Ca	27,17	21,77		
Mn	0,24	0,48		
Fe	49,91	54,72		

AMOSTRA DO TARUGO – (REGIÃO CENTRAL)				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 1 arredondada 7µm	INCLUSÃO - 2 arredondada 7µm	INCLUSÃO - 3 arredondada 6µm	INCLUSÃO - 4 arredondada 5µm
Al	27,09	----	9,16	36,04
Si	1,16	----	0,31	0,39
S	26,18	33,50	28,12	6,70
Ca	34,96	0,18	37,58	17,12
Mn	5,01	57,49	7,52	6,87
Fe	5,60	8,83	17,31	32,88

Tabela 6.2 - Continuação

AMOSTRA DO TARUGO - (REGIÃO CENTRAL)				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 5 redonda 4,5µm	INCLUSÃO - 6 arredondada 6,5µm	INCLUSÃO - 7 arredondada 7,5µm	
Al	31,78	30,88	52,21	
Si	0,14	0,21	0,35	
S	15,85	26,69	1,90	
Ca	39,39	38,62	41,25	
Mn	1,07	0,11	0,75	
Fe	11,77	3,49	3,34	

AMOSTRA DO FIO MÁQUINA – SEÇÃO 1 - TRANSVERSAL				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 1 arredondada 5,5µm	INCLUSÃO - 2 arredondada 13µm	INCLUSÃO - 3 arredondada 6,5µm	
Al	45,01	32,81	59,42	
S	0,31	6,83	0,66	
Ca	52,05	13,46	34,71	
Mn	----	7,08	0,72	
Fe	2,63	39,82	4,49	

AMOSTRA DO FIO MÁQUINA – SEÇÃO 1 - LONGITUDINAL				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 1 arredondada 16µm	INCLUSÃO - 2 arredondada 13µm	INCLUSÃO - 3 arredondada 17µm	INCLUSÃO - 4 redonda 10µm
Al	42,08	51,93	54,82	20,46
S	10,13	6,99	0,54	28,27
Ca	44,96	14,13	41,84	42,38
Mn	----	1,99	----	2,32
Fe	2,83	24,95	2,80	6,57

AMOSTRA DO FIO MÁQUINA – SEÇÃO 1 - LONGITUDINAL				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 5 arredondada 3,5µm	INCLUSÃO - 6 redonda 5,5µm		
Al	49,93	12,56		
S	0,84	30,75		
Ca	47,03	49,84		
Mn	----	0,22		
Fe	2,20	6,63		

Tabela 6.2 - Continuação

AMOSTRA DO FIO MÁQUINA – SEÇÃO 2 - TRANSVERSAL				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 1 redonda 3,5µm	INCLUSÃO - 2 redonda 2,5µm	INCLUSÃO - 3 redonda 3µm	
Al	16,51	9,61	0,18	
S	0,82	6,65	10,91	
Ca	5,68	4,58	5,04	
Mn	0,12	10,79	0,69	
Fe	76,87	68,37	83,18	

AMOSTRA DO FIO MÁQUINA – SEÇÃO 2 - LONGITUDINAL				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 1 irregular 15µm	INCLUSÃO - 2 arredondada 8µm	INCLUSÃO - 3 redonda 13µm	INCLUSÃO - 4 arredondada 7,5µm
Al	48,47	60,99	7,90	46,40
S	0,65	1,22	23,89	12,40
Ca	48,24	33,03	23,60	26,26
Mn	----	0,59	10,60	6,38
Fe	2,63	4,17	34,01	8,56

AMOSTRA DO FIO MÁQUINA – SEÇÃO 2 - LONGITUDINAL				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 5 arredondada 9 µm			
Al	35,05			
S	20,05			
Ca	39,32			
Mn	1,77			
Fe	3,81			

AMOSTRA DO FIO MÁQUINA – SEÇÃO 3 - TRANSVERSAL				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 1 arredondada 3,5µm	INCLUSÃO - 2 irregular 2µm		
Al	27,80	31,84		
S	22,84	3,75		
Ca	42,05	5,45		
Mn	2,57	3,90		
Fe	4,74	55,06		

AMOSTRA DO FIO MÁQUINA – SEÇÃO 3 - LONGITUDINAL				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 1 arredondada 4µm	INCLUSÃO - 2 arredondada 5 µm	INCLUSÃO - 3 redonda 2µm	INCLUSÃO - 4 redonda 2µm
Al	21,27	52,62	24,78	18,95
S	10,43	7,80	10,06	28,11
Ca	10,03	33,28	10,15	35,05
Mn	9,57	1,58	9,12	7,43
Fe	48,70	4,73	45,89	10,46

Tabela 6.2 - Continuação

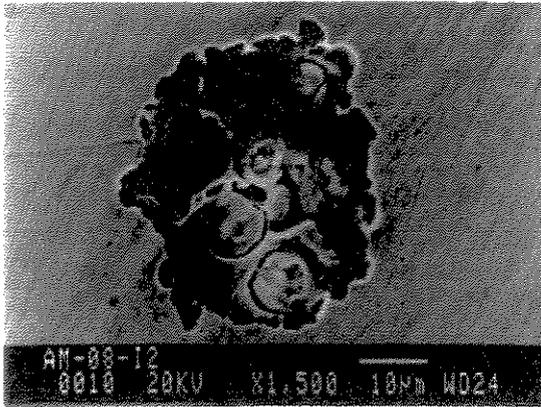
AMOSTRA DO FIO MÁQUINA – SEÇÃO 3 - LONGITUDINAL				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 5 arredondada 2,5µm	INCLUSÃO - 6 irregular 8µm	INCLUSÃO - 7 irregular 14µm	INCLUSÃO - 8 arredondada 3µm
Al	20,31	4,81	6,03	25,11
S	9,03	12,04	36,84	23,30
Ca	10,65	13,04	48,02	35,72
Mn	3,39	2,15	4,18	6,86
Fe	56,62	67,96	4,93	9,01

AMOSTRA DO FIO MÁQUINA – SEÇÃO 3 - LONGITUDINAL				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 9 arredondada 4 µm			
Al	0,13			
S	4,82			
Ca	----			
Mn	10,32			
Fe	84,73			

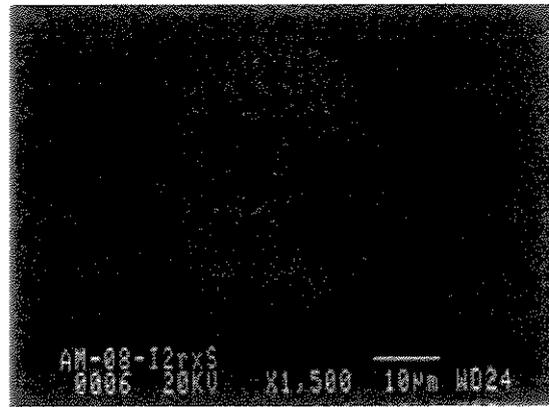
AMOSTRA DO FIO MÁQUINA – SEÇÃO 4 - TRANSVERSAL				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 1 arredondada 5 µm	INCLUSÃO - 2 arredondada 4µm	INCLUSÃO - 3 redonda 3,5µm	
Al	4,76	45,46	27,25	
S	31,58	3,10	23,83	
Ca	55,77	31,31	36,06	
Mn	0,70	2,20	4,43	
Fe	7,19	17,93	8,40	

AMOSTRA DO FIO MÁQUINA – SEÇÃO 4 - LONGITUDINAL				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 1 redonda 23µm	INCLUSÃO - 2 arredondada 16µm	INCLUSÃO - 3 redonda 13µm	INCLUSÃO - 4 redonda 6,5µm
Al	47,93	77,35	42,23	36,65
S	0,30	0,94	2,43	----
Ca	49,56	17,31	20,30	15,80
Mn	0,36	0,65	0,61	0,27
Fe	1,85	3,74	34,44	47,27

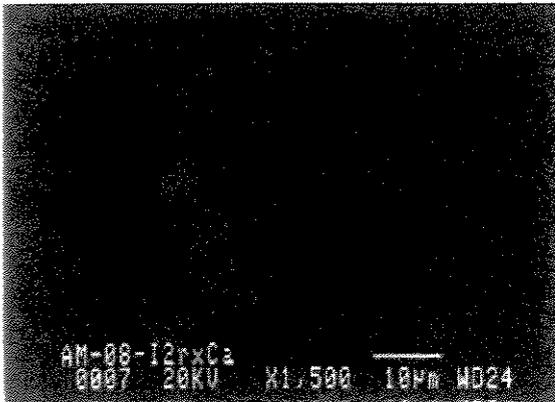
AMOSTRA DO FIO MÁQUINA – SEÇÃO 4 - LONGITUDINAL				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 5 irregular 7,5µm	INCLUSÃO - 6 irregular 18µm	INCLUSÃO - 7 redonda 5,5µm	
Al	44,42	23,23	42,39	
S	2,01	10,90	0,97	
Ca	21,67	55,10	51,65	
Mn	2,10	----	0,28	
Fe	29,80	10,77	4,71	



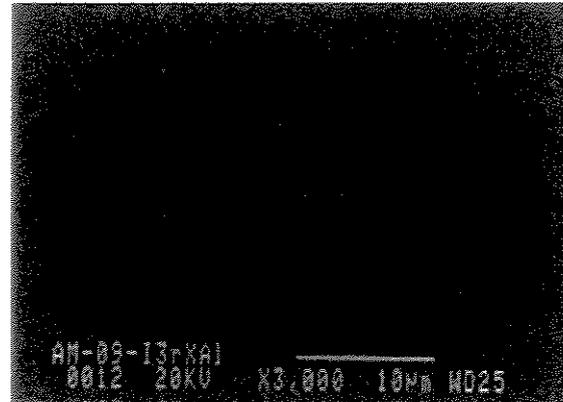
Inclusão - 9



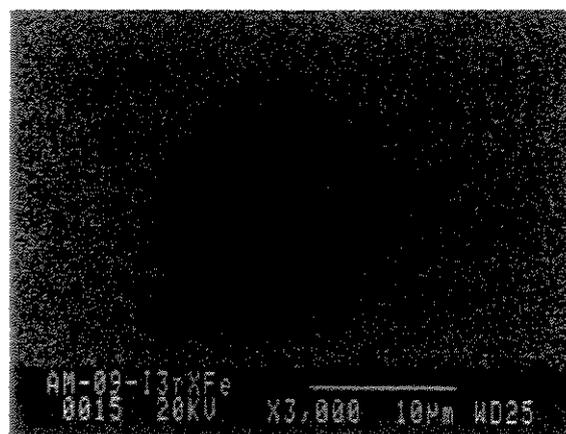
Inclusão - 9 Raios-X do enxofre



Inclusão - 9 Raios-X do cálcio

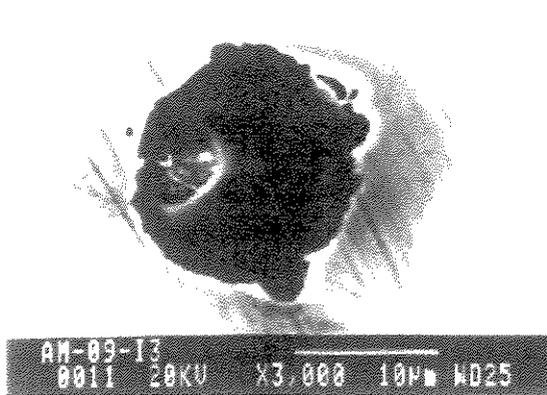


Inclusão - 9 Raios-X do alumínio

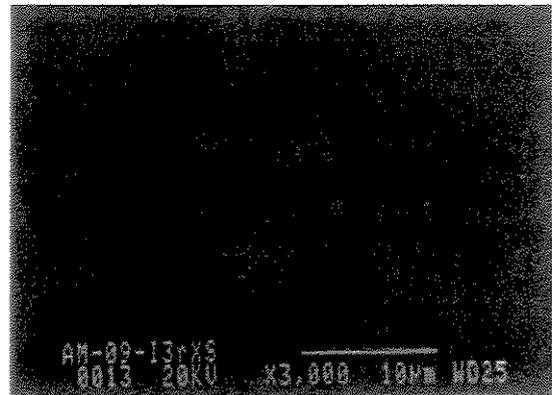


Inclusão - 9 Raios-X do ferro

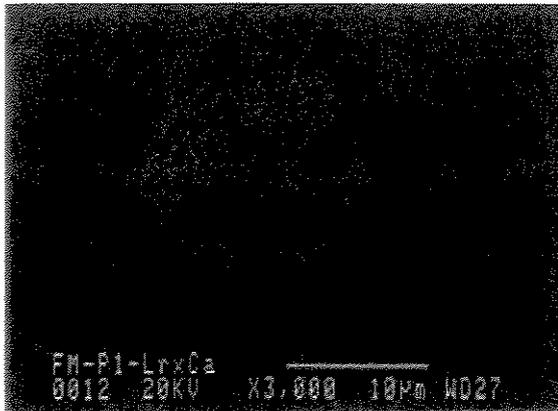
Figura 6.13 – Fotografias de imagem de raios-X dos elementos químicos presentes nas inclusões que contêm enxofre em suas análises e obtidas em amostra colhida no forno panela, após 10 minutos da adição de CaSi (final de tratamento do aço) (corrida de nº 011244)



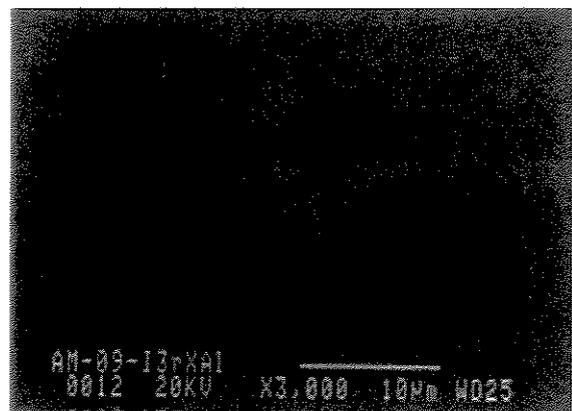
Inclusão – 8



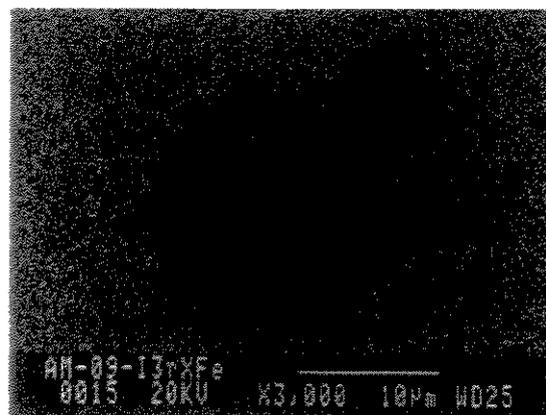
Inclusão – 8 Raios-X do enxofre



Inclusão – 8 Raios-X do cálcio

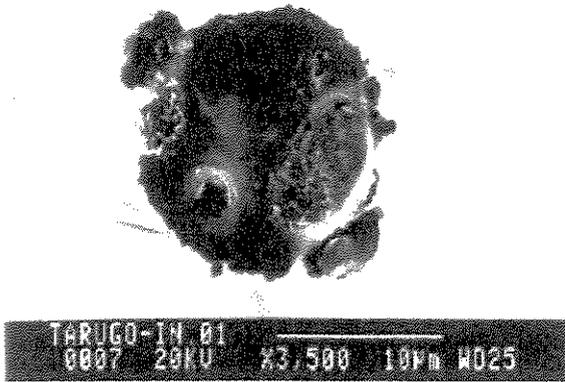


Inclusão – 8 Raios-X do alumínio

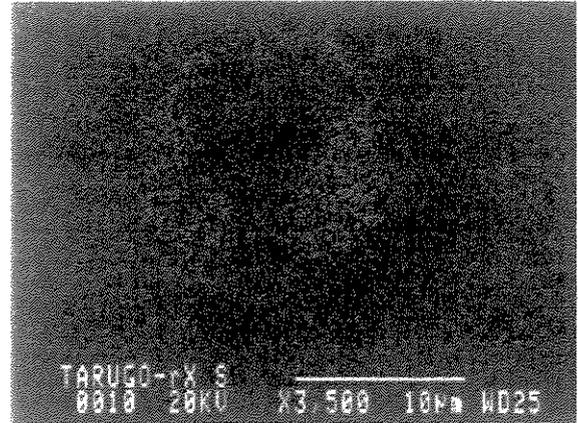


Inclusão – 8 Raios-X do ferro

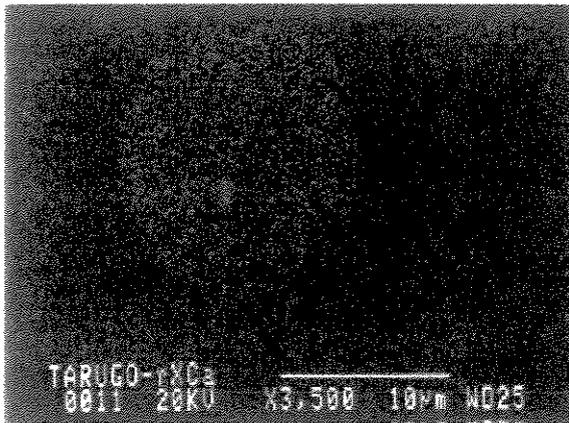
Figura 6.14 – Fotografias de imagem de raios-X dos elementos químicos presentes nas inclusões que contêm enxofre em suas análises e obtidas em amostra colhida no distribuidor, após 15 minutos de início de lingotamento (corrida de nº 011244)



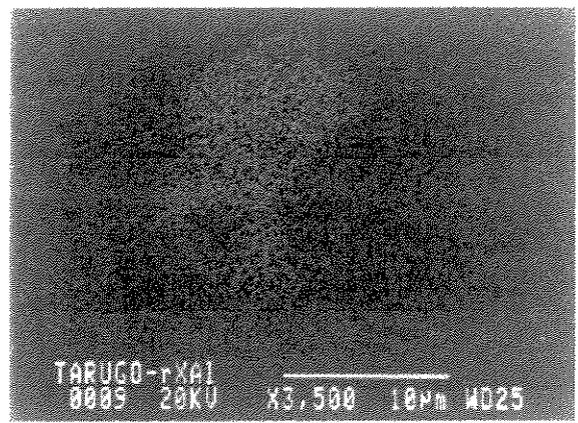
Inclusão – 6



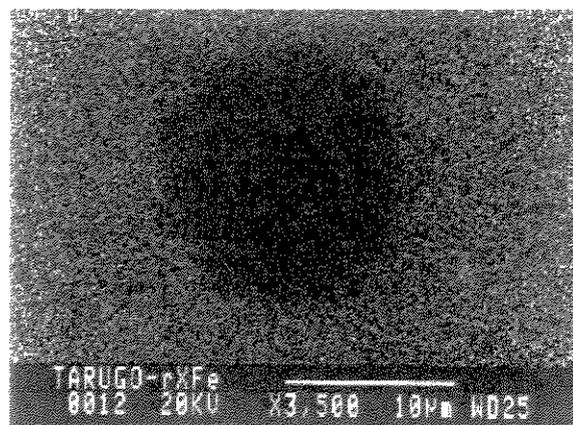
Inclusão – 6 Raios-X do enxofre



Inclusão – 6 Raios-X do cálcio

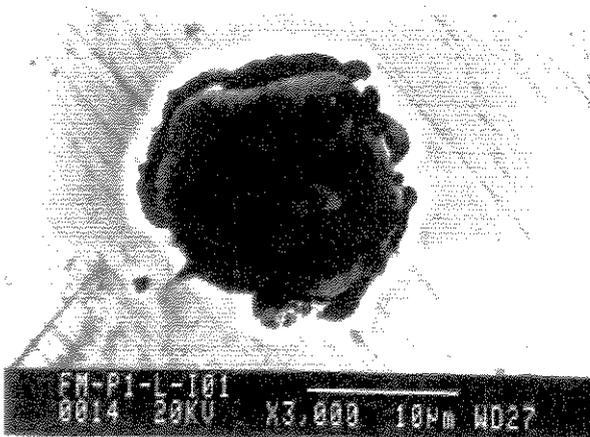


Inclusão – 6 Raios-X do alumínio

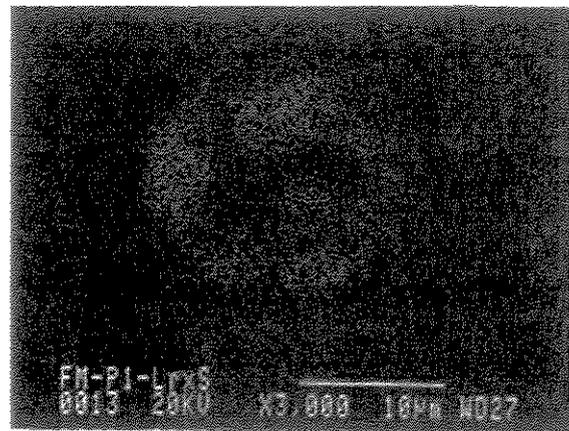


Inclusão – 6 Raios-X do ferro

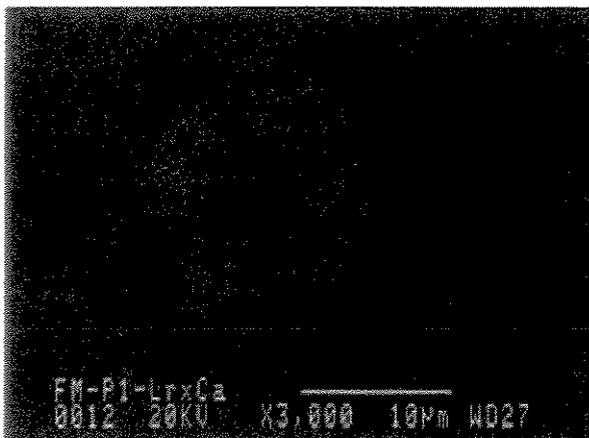
Figura 6.15 – Fotografias de imagem de raios-X dos elementos químicos presentes nas inclusões que contêm enxofre em suas análises e obtidas em amostra de tarugo, região central (corrida de nº 011244)



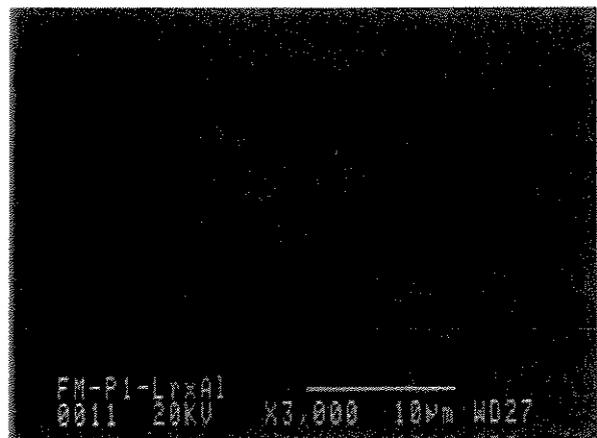
Inclusão - 1



Inclusão - 1 Raios-X do enxofre



Inclusão - 1 Raios-X do cálcio



Inclusão - 1 Raios-X do alumínio

Figura 6.16 – Fotografias de imagem de raios-X dos elementos químicos presentes nas inclusões que contêm enxofre em suas análises e obtidas em amostra de fio máquina, seção 1, longitudinal (corrida de nº 011244)

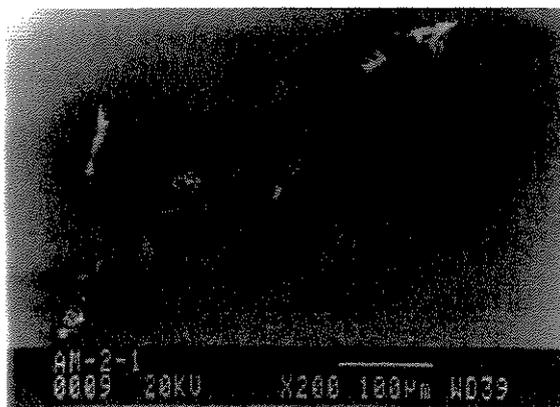
Foi também acompanhada uma segunda corrida (nº 19140) do mesmo tipo de aço SAE 1015 de baixo teor de carbono e desoxidado ao alumínio e coletado amostras ao longo do processo de sua fabricação. A Tabela (6.3) apresenta a composição química deste aço, obtida por meio da técnica de espectrometria óptica na Siderúrgica Belgo-Mineira.

Tabela 6.3 – Composição química do aço SAE 1015, corrida (19140) – (% em peso)

%C	%Mn	%S	%Si	%P	%Al	%Ca	%N ₂
0,140	0,354	0,009	0,076	0,015	0,027	0,0018	0,0024

As Figuras (6.17) a (6.28) apresentam fotografias de inclusões observadas com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura (MEV) nas amostras colhidas do aço SAE 1015, corrida de número 19140, preparadas pelo método metalográfico convencional. A Tabela (6.4) apresenta os resultados de tamanho, forma e composição química dessas inclusões não-metálicas obtidos através do (MEV), acoplado a um sistema de análise por energia dispersiva (EDS). O critério utilizado para a classificação da forma das inclusões foi o mesmo adotado pela Siderúrgica Belgo-Mineira.

As Figuras (6.29) a (6.33) apresentam fotografias das inclusões isoladas da matriz ferrítica preparadas através do método de dissolução da matriz metálica em ácido clorídrico (HCl). A Tabela (6.5) apresenta os resultados de composição química de tais inclusões obtidas com o auxílio do (MEV), acoplado a um sistema de análise por energia dispersiva (EDS).

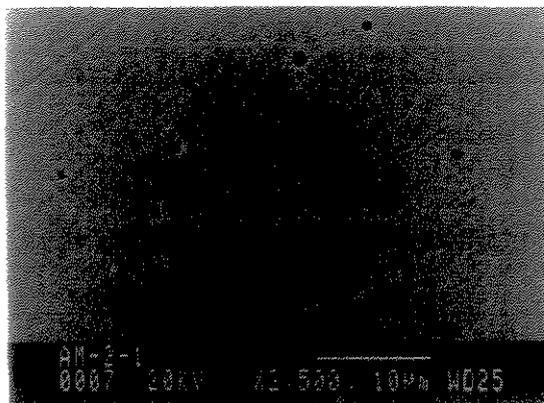


Inclusão - 1



Inclusão - 2

Figura 6.17 – Fotografias de inclusões obtidas na amostra colhida no convertedor LD no final de sopro, momento antes do vazamento do aço líquido para a panela (corrida de nº 19140)

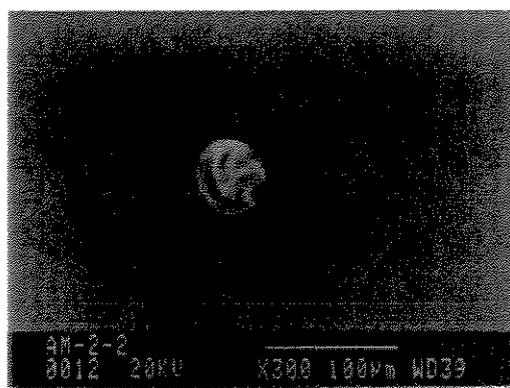


Inclusão - 3

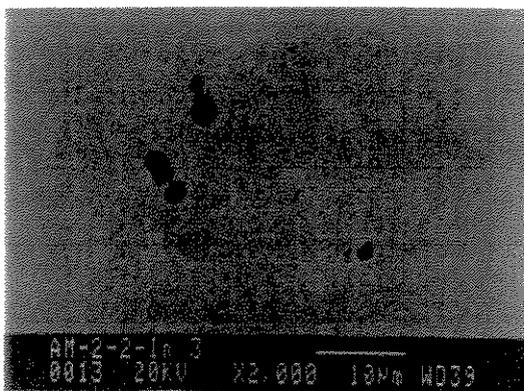
Continuação da Figura 6.17 – Fotografias de inclusões obtidas na amostra colhida no convertedor LD no final de sopro, momento antes do vazamento do aço líquido para a panela (corrida de nº 19140)



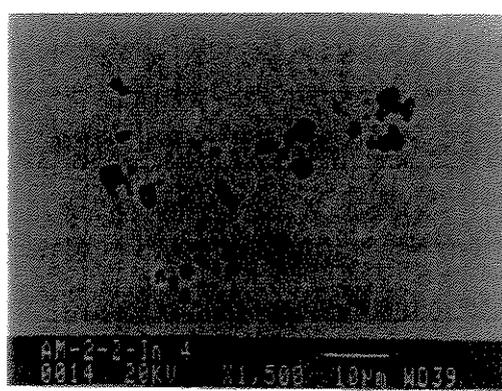
Inclusão - 1



Inclusão - 2



Inclusão - 3

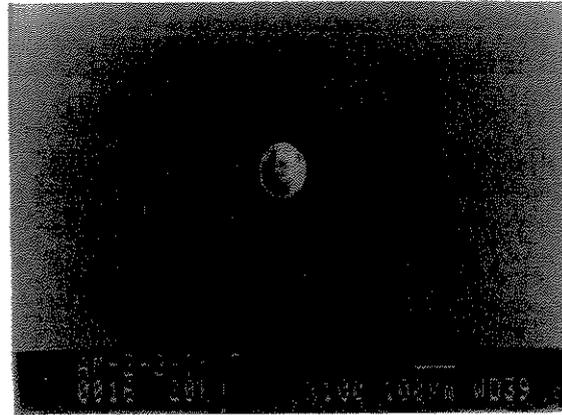


Inclusão - 4

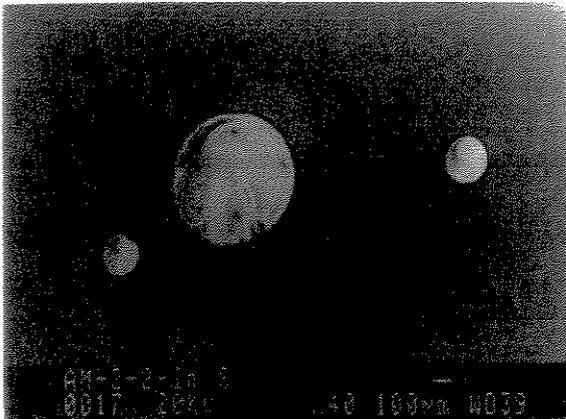
Figura 6.18 – Fotografias de inclusões obtidas na amostra colhida na panela, após o vazamento do aço líquido do convertedor LD para a panela (corrida de nº 19140)



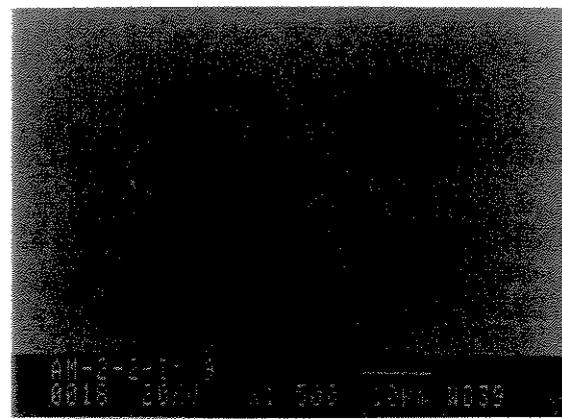
Inclusão - 5



Inclusão - 7



Inclusão - 8

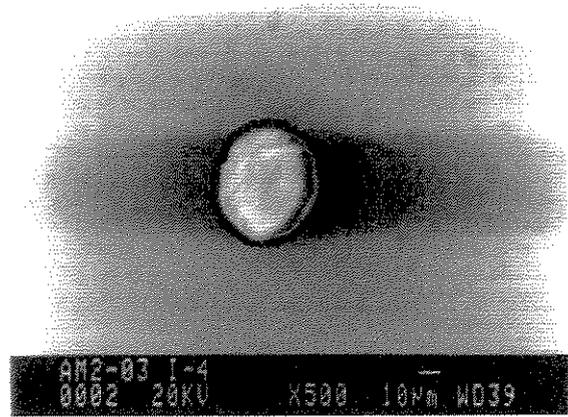


Inclusão - 9

Continuação da Figura 6.18 – Fotografias de inclusões obtidas na amostra colhida na panela, após o vazamento do aço líquido do convertedor LD para a panela (corrida de nº 19140)

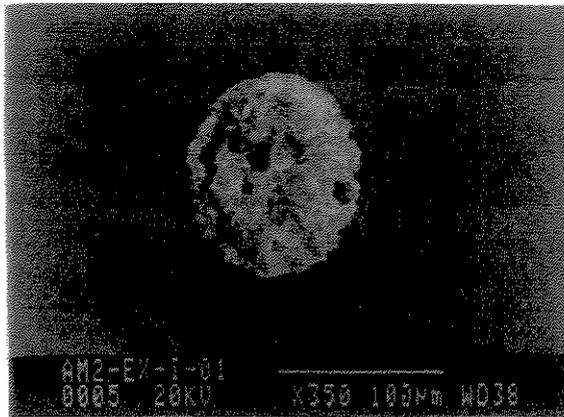


Inclusão - 2

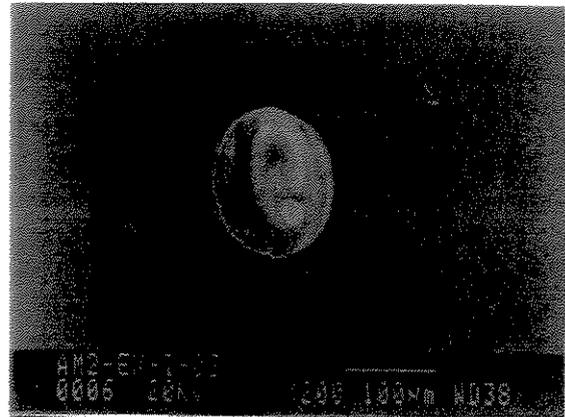


Inclusão - 3

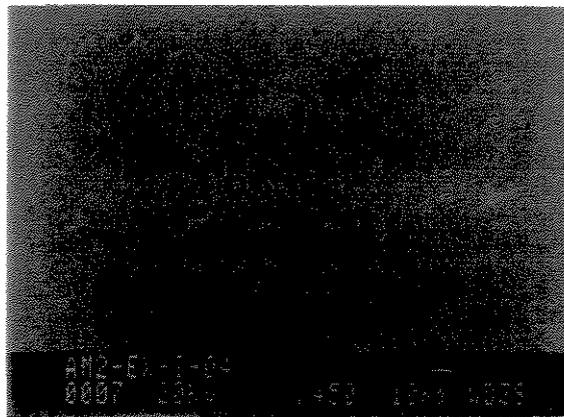
Figura 6.19 – Fotografias de inclusões obtidas na amostra colhida no forno panela, antes de adicionar “Al” na forma de fio (corrida de nº 19140)



Inclusão - 1

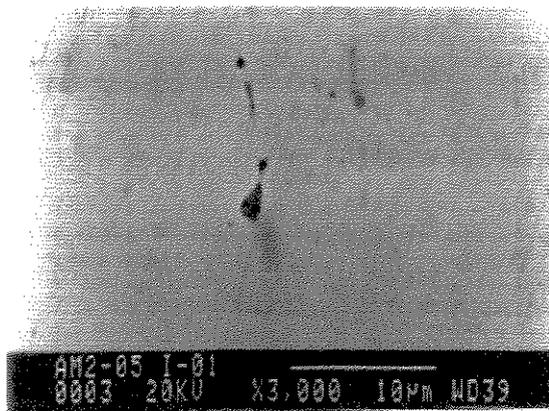


Inclusão - 3

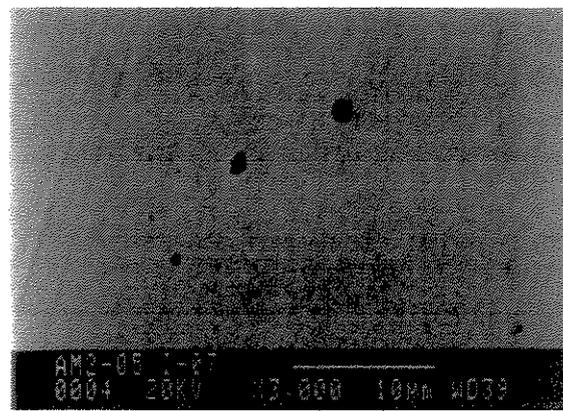


Inclusão - 4

Figura 6.20 – Fotografias de inclusões obtidas na amostra colhida no forno panela, após a adição de “Al” na forma de fio (corrida de nº 19140)

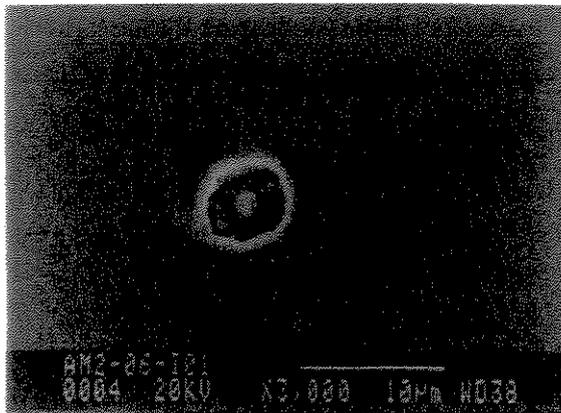


Inclusão - 1

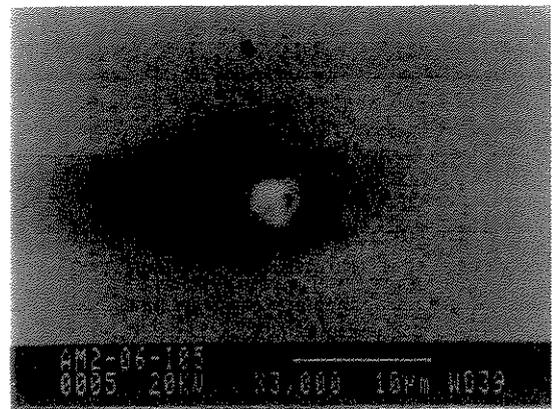


Inclusão - 7

Figura 6.21 – Fotografias de inclusões obtidas na amostra colhida no forno panela, 5 minutos após a adição de “Al” na forma de fio (corrida de nº 19140)

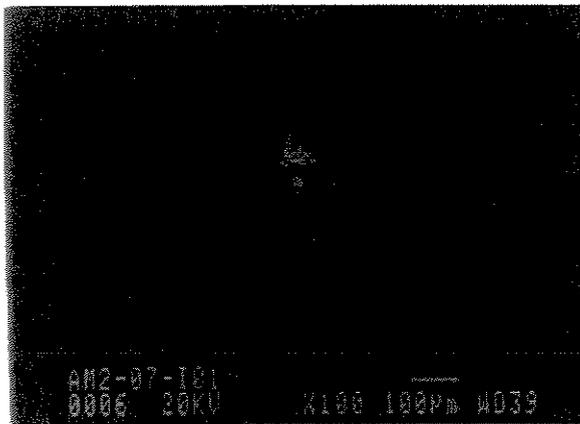


Inclusão - 1

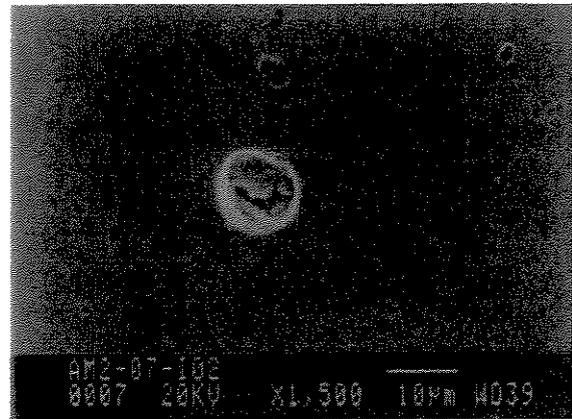


Inclusão - 5

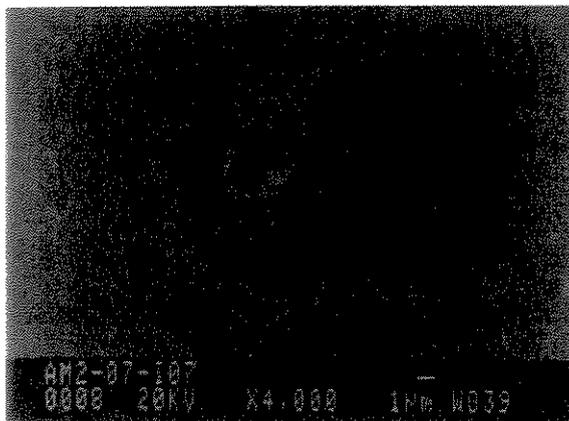
Figura 6.22 – Fotografias de inclusões obtidas na amostra colhida no forno panela, 10 minutos após a adição de “Al” na forma de fio (corrida de nº 19140)



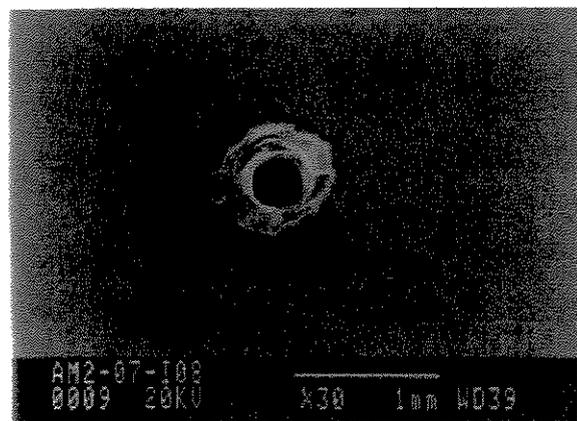
Inclusão - 1



Inclusão - 2



Inclusão - 7

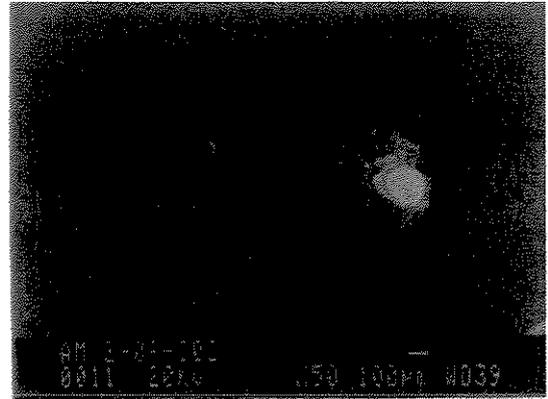


Inclusão - 8

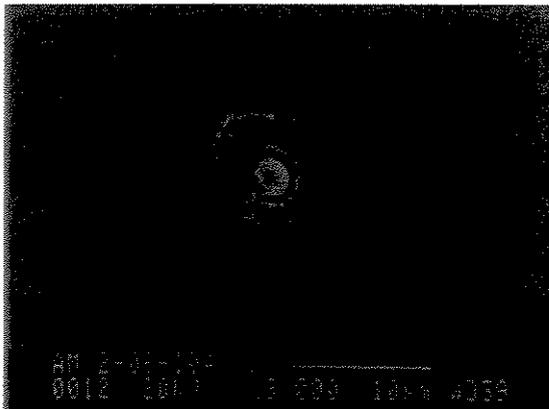
Figura 6.23 – Fotografias de inclusões obtidas na amostra colhida no forno panela, após a adição de CaSi (corrida de nº 19140)



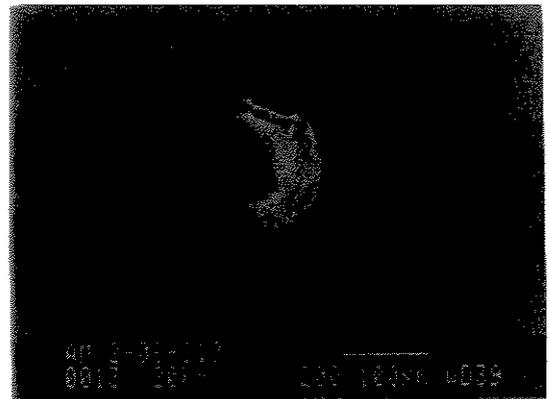
Inclusão - 1



Inclusão - 2

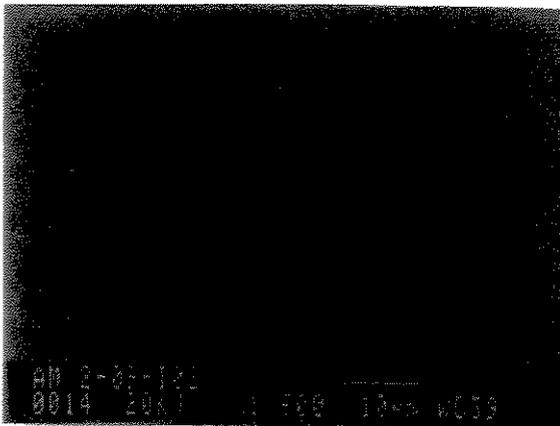


Inclusão - 4

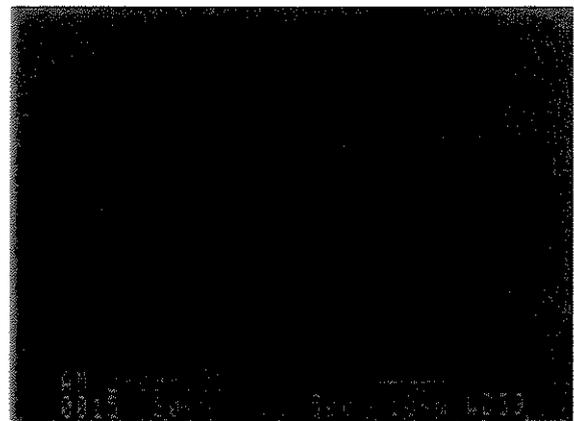


Inclusão - 10

Figura 6.24 – Fotografias de inclusões obtidas na amostra colhida no forno panela, após 10 minutos da adição de CaSi (final de tratamento do aço) (corrida de nº 19140)

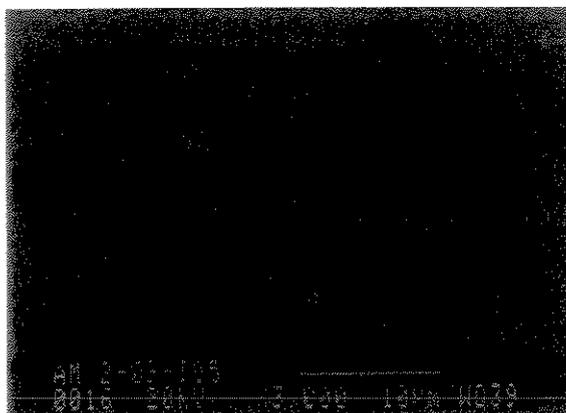


Inclusão - 2

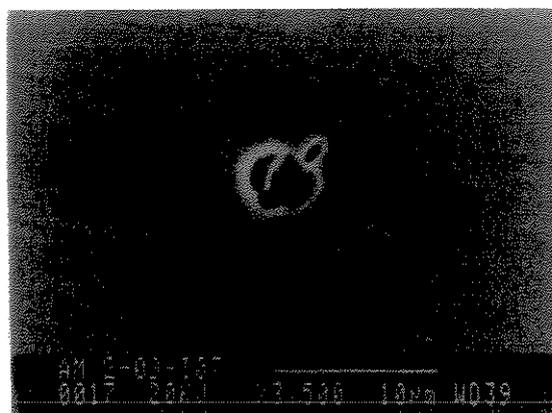


Inclusões - 3 e 4

Figura 6.25 – Fotografias de inclusões obtidas na amostra colhida no distribuidor, após 15 minutos do início de lingotamento (corrida de nº 19140)

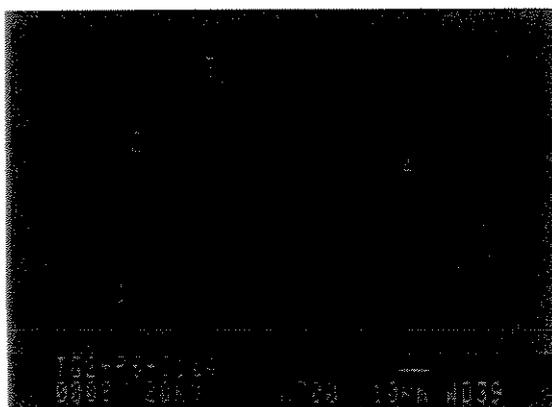


Inclusão - 5

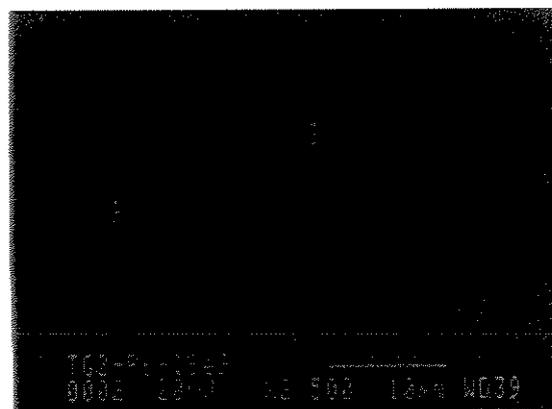


Inclusão - 7

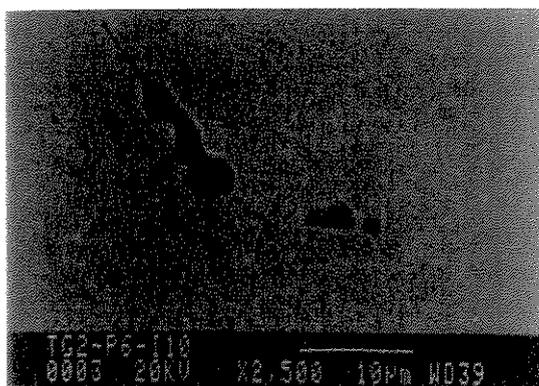
Continuação da Figura 6.25 – Fotografias de inclusões obtidas na amostra colhida no distribuidor, após 15 minutos do início de lingotamento (corrida de nº 19140)



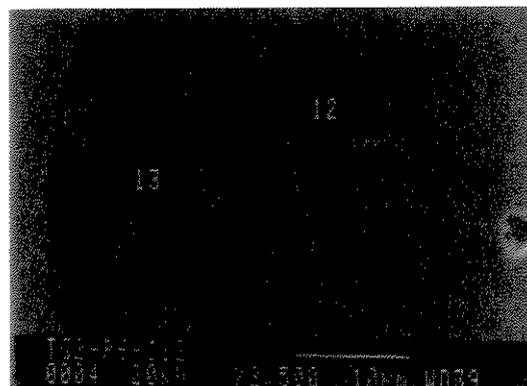
Seção 6 - Inclusões – 1 a 4



Seção 6 - Inclusões – 8 e 9

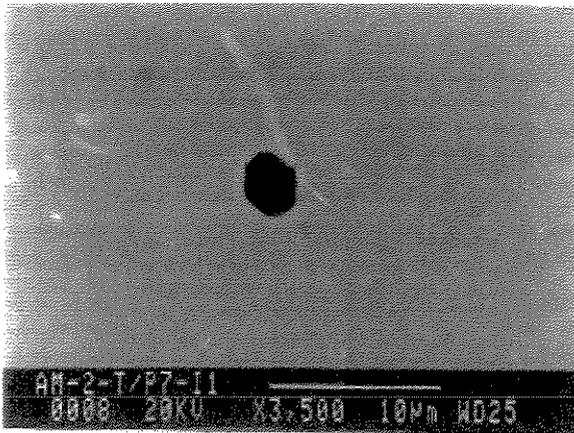


Seção 6 - Inclusão - 10

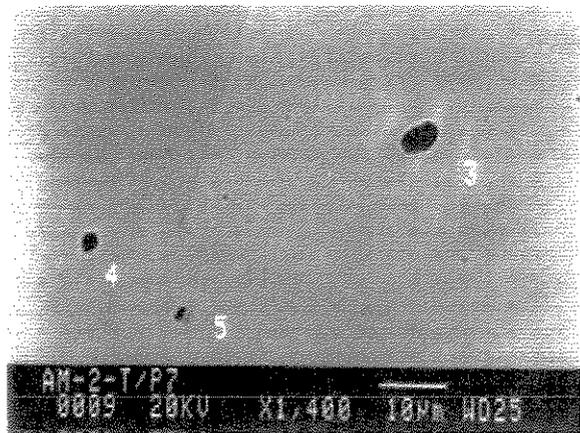


Seção 6 - Inclusões – 12 e 13

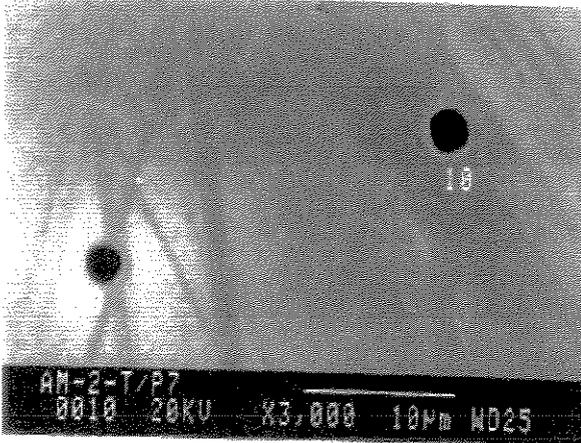
Figura 6.26 – Fotografias de inclusões obtidas na amostra colhida no tarugo, região central (corrida de nº 19140)



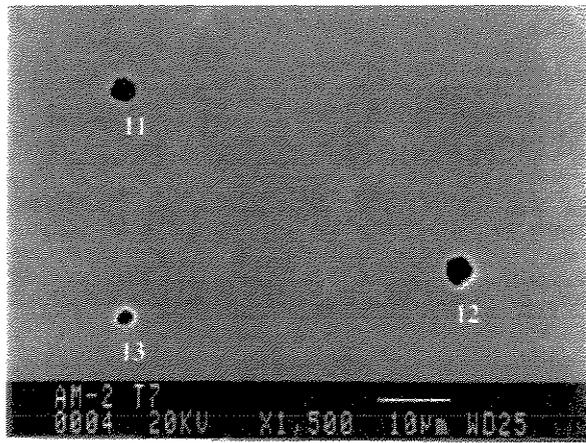
Seção 7 - Inclusão - 1



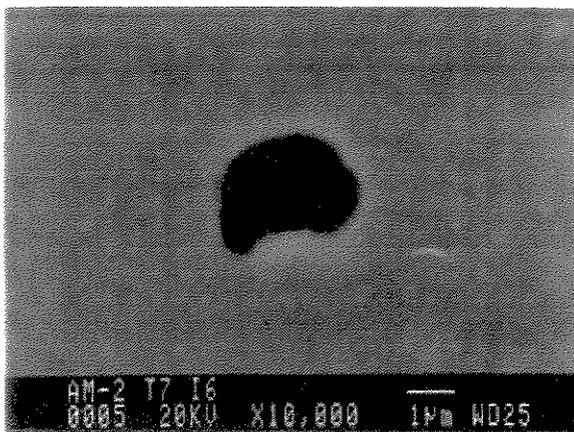
Seção 7 - Inclusões - 3 a 5



Seção 7 - Inclusões - 9 e 10



Seção 7 - Inclusões - 11 a 13

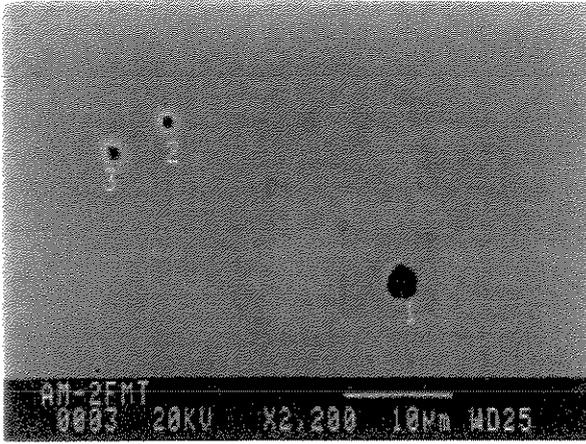


Seção 7 - Inclusão - 16

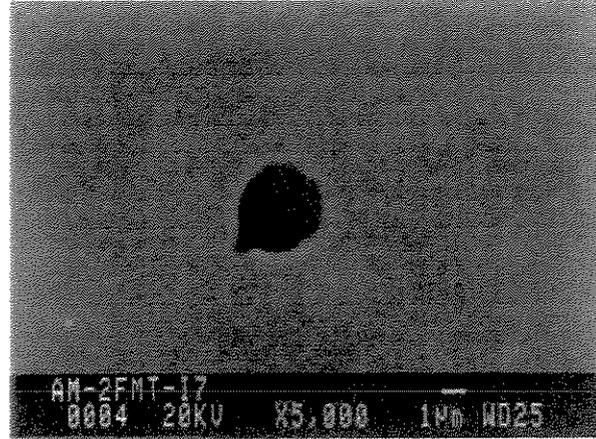


Seção 7 - Inclusão - 22

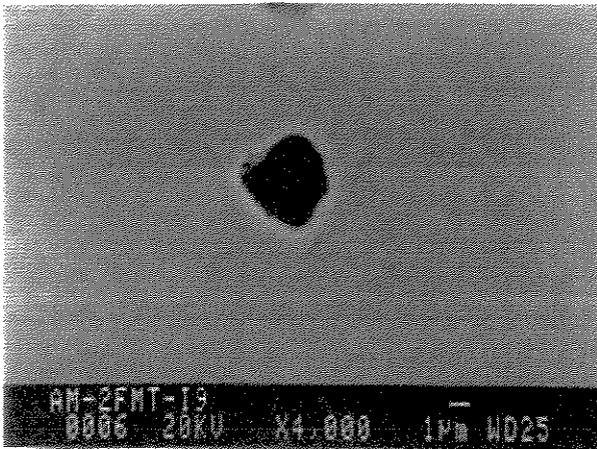
Continuação da Figura 6.26 – Fotografias de inclusões obtidas na amostra colhida no tarugo, região central (corrida de nº 19140)



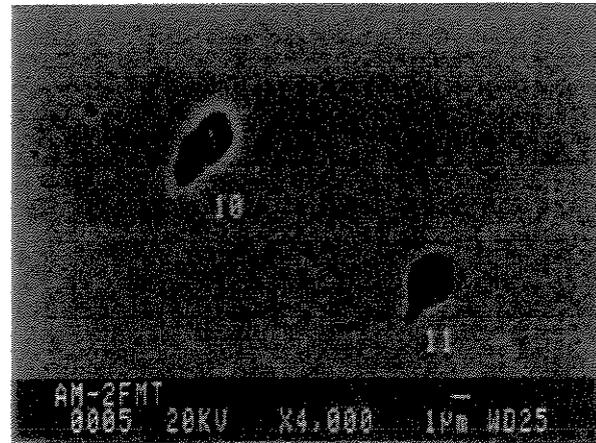
Inclusões – 1 a 3



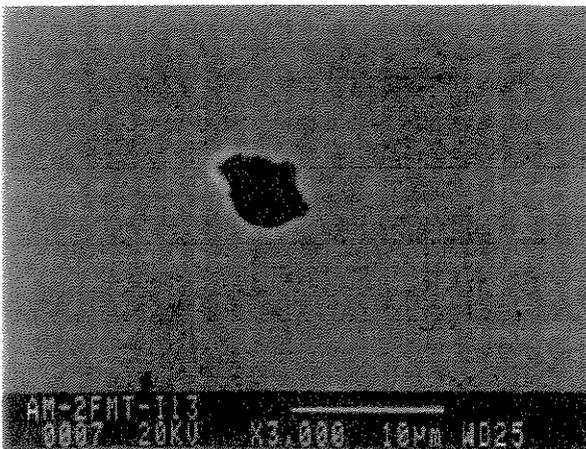
Inclusão – 7



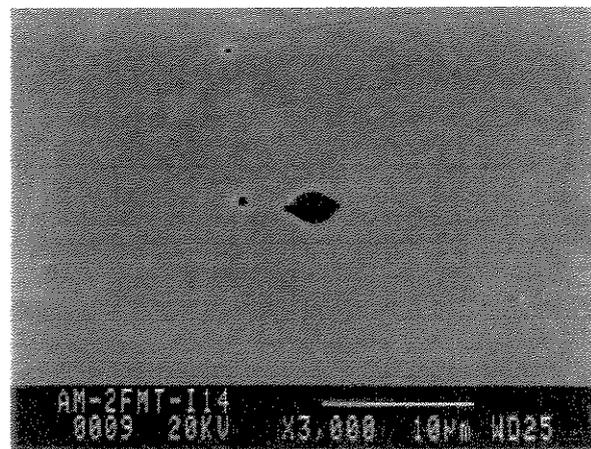
Inclusão – 9



Inclusões – 10 e 11

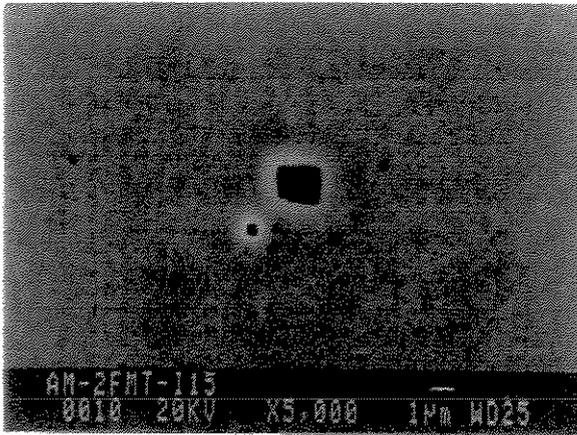


Inclusão – 13

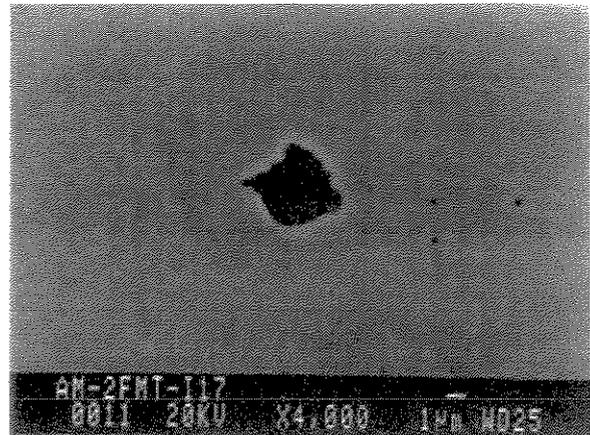


Inclusão – 14

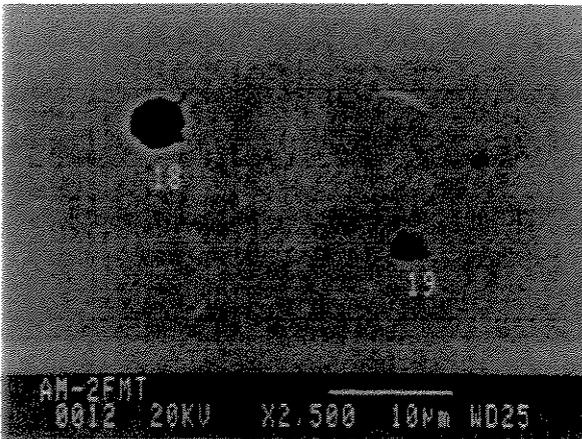
Figura 6.27 – Fotografias de inclusões obtidas na amostra colhida no fio máquina, seção transversal (corrida de nº 19140)



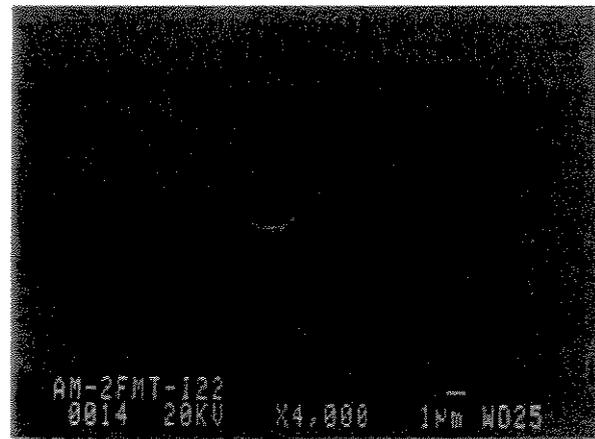
Inclusão – 15



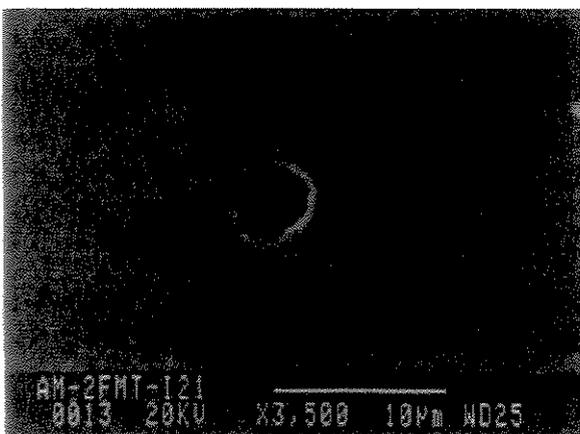
Inclusão – 17



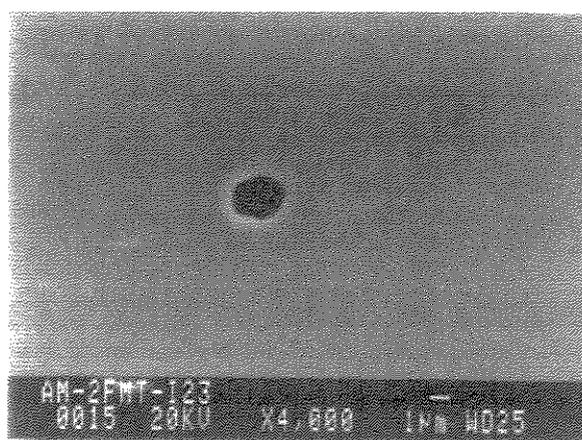
Inclusões – 18 e 19



Inclusão – 21

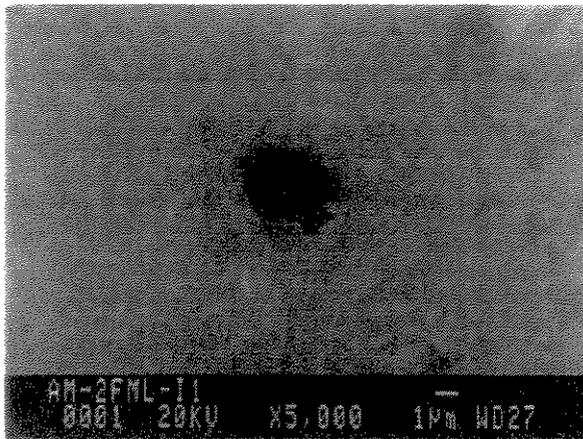


Inclusão – 22

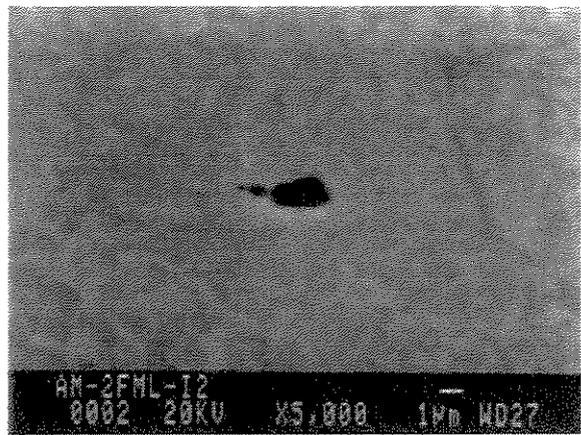


Inclusão – 23

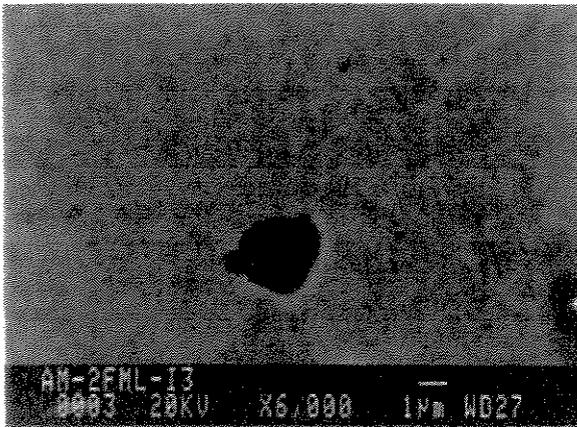
Continuação da Figura 6.27 – Fotografias de inclusões obtidas na amostra colhida no fio máquina, seção transversal (corrida de nº 19140)



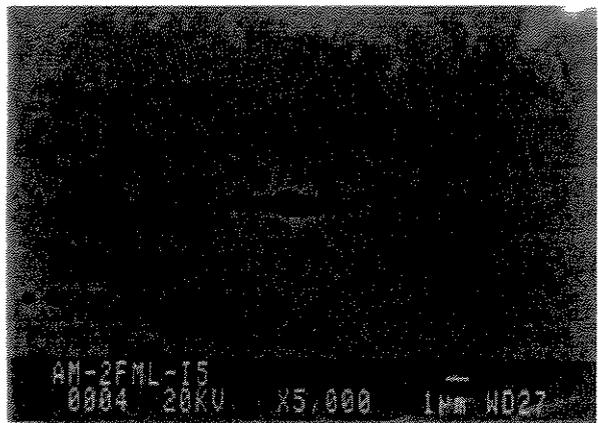
Inclusão - 1



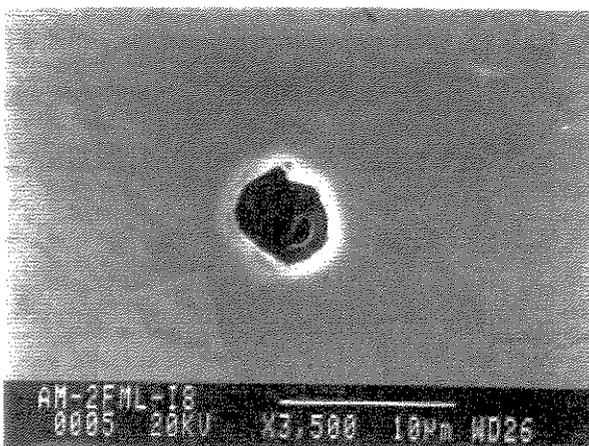
Inclusão - 2



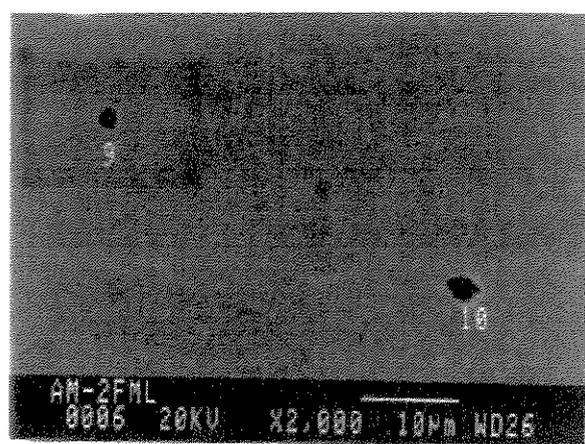
Inclusão - 3



Inclusão - 5

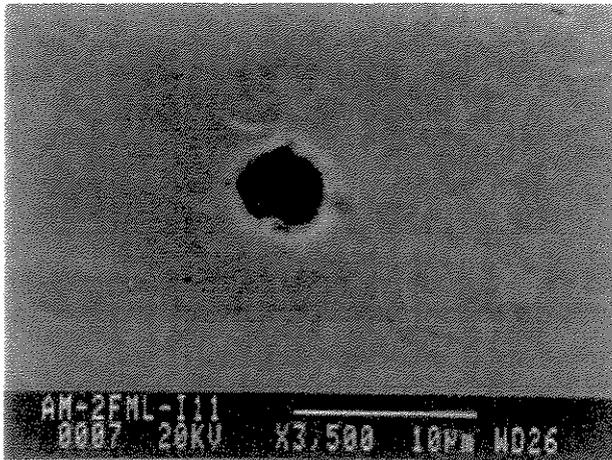


Inclusão - 8

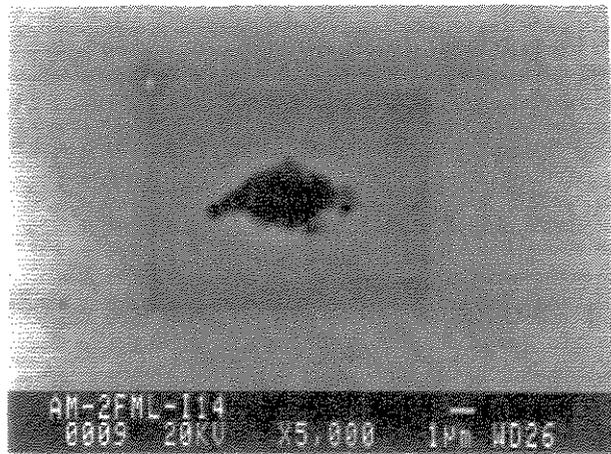


Inclusões - 9 e 10

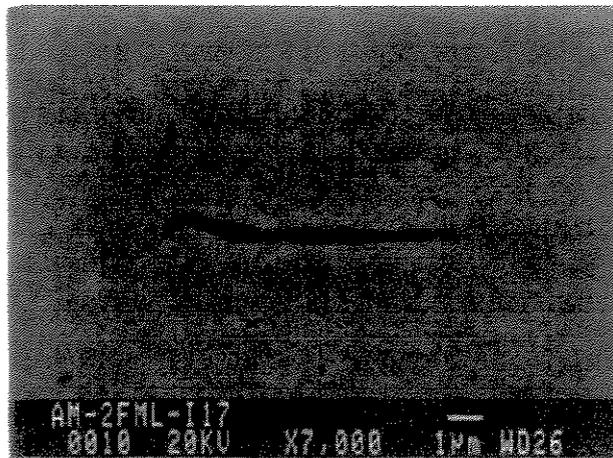
Figura 6.28 – Fotografias de inclusões obtidas na amostra colhida no fio máquina, seção longitudinal (corrida de nº 19140)



Inclusão - 11



Inclusão - 14



Inclusão - 17

Continuação da Figura 6.28 – Fotografias de inclusões obtidas na amostra colhida no fio máquina, seção longitudinal (corrida de nº 19140)

Tabela 6.4 - Microanálise da composição química (% em peso) das inclusões não-metálicas obtidas com o auxílio do MEV, acoplado a um sistema de análise por energia dispersiva (EDS), em amostras de aço SAE 1015, colhidas ao longo da corrida de nº 19140, preparadas através do método metalográfico convencional

AMOSTRA Nº 1 – ANTES DO VAZAMENTO DO AÇO PARA O FORNO PANELA				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 1 alongada 100µm	INCLUSÃO - 2 alongada 100µm	INCLUSÃO - 3 redonda 1,5µm	INCLUSÃO - 4 redonda 1,5µm
Al	14,18	20,69	19,07	28,07
Si	16,20	15,09	----	----
S	0,58	0,71	0,85	0,13
Ca	56,23	49,04	----	0,07
Mn	3,36	3,60	0,16	----
Fe	4,33	3,73	79,35	71,07
Mg	5,11	7,15	0,56	0,66

AMOSTRA Nº 1 – ANTES DO VAZAMENTO DO AÇO PARA O FORNO PANELA				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 5 irregular 60µm	INCLUSÃO - 6 irregular 50µm		
Al	15,98	17,64		
Si	0,19	----		
S	1,99	0,55		
Ca	0,17	----		
Mn	0,61	0,14		
Fe	79,05	81,12		
Mg	2,01	0,55		

AMOSTRA Nº 2 – APÓS O VAZAMENTO DO AÇO NO FORNO PANELA				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 1 redonda 350µm	INCLUSÃO - 2 redonda 60µm	INCLUSÃO - 3 arredondada 3,5µm	INCLUSÃO - 4 arredondada 3,5µm
Al	50,79	72,90	82,14	82,13
Si	21,28	----	----	----
S	1,21	----	1,44	0,55
Ca	6,22	3,14	0,77	----
Mn	----	3,81	1,89	0,99
Fe	7,21	1,29	13,15	15,44
Mg	13,28	18,85	0,61	0,88

Tabela 6.4 – Continuação

AMOSTRA N^o 2 – APÓS O VAZAMENTO DO AÇO NO FORNO PANELA				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 5 irregular 200µm	INCLUSÃO - 6 irregular 100µm	INCLUSÃO - 7 redonda 100µm	INCLUSÃO - 8 redonda 600µm
Al	36,48	43,07	27,47	23,19
Si	15,48	20,70	8,36	9,57
S	0,86	1,14	1,43	0,84
Ca	36,86	15,77	56,73	60,25
Mn	0,79	----	----	0,66
Fe	1,27	7,43	0,99	0,31
Mg	8,25	11,89	5,02	5,18

AMOSTRA N^o 2 – APÓS O VAZAMENTO DO AÇO NO FORNO PANELA				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 9 arredondada 5µm			
Al	88,18			
Si	----			
S	0,10			
Ca	----			
Mn	0,13			
Fe	11,03			
Mg	0,56			

AMOSTRA N^o 3 – ANTES DA ADIÇÃO DE Al				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 1 redonda 1µm	INCLUSÃO - 2 redonda 105µm	INCLUSÃO - 3 redonda 50µm	INCLUSÃO - 4 redonda 100µm
Fe	80,68	2,11	1,49	0,85
S	6,26	1,80	2,08	1,76
Ca	----	56,92	62,45	54,68
Al	6,35	20,62	19,41	22,31
Mg	----	4,62	4,97	4,59
Mn	6,71	0,46	----	0,50
Si	----	13,48	9,59	15,31

AMOSTRA N^o 3 – ANTES DA ADIÇÃO DE Al				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 5 redonda 60µm			
Fe	6,21			
S	3,67			
Ca	59,63			
Al	17,50			
Mg	4,22			
Mn	0,25			
Si	8,52			

Tabela 6.4 – Continuação

AMOSTRA N^o 4 – APÓS A ADIÇÃO DE Al				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 1 redonda 100 µm	INCLUSÃO - 2 redonda 100µm	INCLUSÃO - 3 redonda 130µm	INCLUSÃO - 4 arredondada 5µm
Fe	25,91	54,67	0,47	98,64
Ca	1,09	0,06	55,76	----
Al	40,43	2,71	21,76	0,19
Mn	17,70	23,47	0,42	0,28
Si	14,20	----	14,60	0,10
Mg	0,58	0,50	5,90	0,54
K	----	----	----	----
S	0,09	18,59	1,11	0,24

AMOSTRA N^o 4 – APÓS A ADIÇÃO DE Al				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 5 arredondada 5µm	INCLUSÃO - 6 redonda 2µm	INCLUSÃO - 7 arredondada 3µm	INCLUSÃO - 8 redonda 3,5µm
Fe	97,76	64,72	64,13	72,79
Ca	0,10	----	0,11	----
Al	0,32	1,47	----	0,43
Mn	0,57	20,09	19,96	15,24
Si	0,61	----	----	0,21
Mg	0,55	0,18	----	0,28
K	----	----	----	----
S	0,08	13,54	15,80	11,04

AMOSTRA N^o 4 – APÓS A ADIÇÃO DE Al				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 9 redonda 2µm			
Fe	58,37			
Ca	0,51			
Al	30,37			
Mn	0,77			
Si	----			
Mg	9,23			
K	----			
S	0,74			

Tabela 6.4 – Continuação

AMOSTRA Nº 5 – 5 MIN APÓS A ADIÇÃO DE AI				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 1 alongada 10µm	INCLUSÃO - 2 irregular 7µm	INCLUSÃO - 3 arredondada 10µm	INCLUSÃO - 4 irregular 4µm
Al	----	0,33	22,07	----
Si	0,19	0,09	----	0,20
K	----	----	----	----
Ti	----	----	----	----
Mn	14,70	18,33	0,31	13,72
Fe	73,80	64,64	70,58	75,20
Na	----	----	----	----
S	11,32	16,62	0,13	10,38
Ca	----	----	----	----
Mg	----	----	6,92	0,50

AMOSTRA Nº 5 – 5 MIN APÓS A ADIÇÃO DE AI				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 5 redonda 3µm	INCLUSÃO - 6 irregular 5µm	INCLUSÃO - 7 redonda 2µm	
Al	0,83	0,08	0,09	
Si	----	----	----	
K	----	----	----	
Ti	----	----	----	
Mn	22,31	13,99	1,46	
Fe	59,81	75,90	79,03	
Na	----	----	----	
S	17,05	9,77	19,13	
Ca	----	0,15	0,13	
Mg	----	0,10	0,16	

AMOSTRA Nº 6 – 10 MIN APÓS A ADIÇÃO DE AI				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 1 arredondada 5 µm	INCLUSÃO - 2 arredondada 4µm	INCLUSÃO - 3 redonda 2µm	INCLUSÃO - 4 arredondada 3µm
Fe	50,21	61,94	73,84	31,30
Ca	0,11	0,06	----	0,53
Al	----	0,10	0,08	50,05
Mg	----	----	----	16,42
Mn	21,60	4,16	15,43	0,99
Si	13,67	0,17	0,12	----
S	14,41	32,24	10,20	0,70
Na	----	----	----	----
Ti	----	0,74	0,07	----
Cr	----	0,60	0,26	----

Tabela 6.4 – Continuação

AMOSTRA N^o 6 – 10 MIN APÓS A ADIÇÃO DE Al				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 5 arredondada 6 µm			
Fe	5,55			
Ca	0,15			
Al	14,19			
Mg	----			
Mn	49,61			
Si	28,68			
S	1,18			
Na	----			
Ti	0,25			
Cr	0,39			

AMOSTRA N^o 7 – APÓS A ADIÇÃO DE CaSi				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 1 arredondada 220µm	INCLUSÃO - 2 arredondada 10µm	INCLUSÃO - 3 irregular 6µm	INCLUSÃO - 4 irregular 10µm
Fe	15,40	94,78	56,67	93,55
Ca	2,12	0,16	0,09	----
Al	49,16	----	2,47	----
Mn	----	1,10	24,21	0,45
Si	20,64	2,84	----	5,63
S	1,26	0,27	15,95	----
Mg	11,42	0,38	0,12	----
Na	----	----	----	----
K	----	----	----	----
Ti	----	----	0,29	0,24
Cr	----	0,48	0,19	0,12

AMOSTRA N^o 7 – APÓS A ADIÇÃO DE CaSi				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 5 redonda 5µm	INCLUSÃO - 6 redonda 4µm	INCLUSÃO - 7 irregular 4µm	INCLUSÃO - 8 arredondada 850µm
Fe	81,47	98,05	31,14	4,20
Ca	0,10	0,13	0,11	19,59
Al	----	----	----	40,03
Mn	0,41	1,21	37,63	----
Si	17,87	0,29	----	20,70
S	0,14	----	30,15	1,19
Mg	----	0,33	0,10	14,29
Na	----	----	----	----
K	----	----	----	----
Ti	----	----	0,63	----
Cr	----	----	0,24	----

Tabela 6.4 – Continuação

AMOSTRA N^o 8 – 10 MIN APÓS A ADIÇÃO DE CaSi – FINAL DO TRATAMENTO				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 1 redonda 150 µm	INCLUSÃO - 2 redonda 450 µm	INCLUSÃO - 3 redonda 100µm	INCLUSÃO - 4 redonda 10 µm
Fe	0,37	7,09	0,65	44,21
S	0,94	1,57	1,43	34,62
Ca	62,43	0,99	64,42	----
Al	20,85	52,96	20,56	----
Mn	0,17	----	0,37	21,08
Si	8,91	23,75	8,58	----
Mg	6,32	13,63	3,99	0,10

AMOSTRA N^o 8 – 10 MIN APÓS A ADIÇÃO DE CaSi – FINAL DO TRATAMENTO				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 5 redonda 2µm	INCLUSÃO - 6 irregular 10µm	INCLUSÃO - 7 redonda 10µm	INCLUSÃO - 8 irregular 5µm
Fe	66,38	48,58	97,70	49,04
S	14,35	18,40	0,23	25,87
Ca	0,08	0,12	0,23	----
Al	0,79	9,70	----	0,69
Mn	17,90	22,74	0,21	24,40
Si	0,09	----	0,88	----
Mg	0,40	0,46	0,07	----

AMOSTRA N^o 8 – 10 MIN APÓS A ADIÇÃO DE CaSi – FINAL DO TRATAMENTO				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 9 redonda 100µm	INCLUSÃO - 10 arredondada 130µm	INCLUSÃO - 11 redonda 100µm	INCLUSÃO - 12 irregular 20µm
Fe	0,87	0,88	7,34	98,07
S	1,10	1,21	----	0,46
Ca	47,13	55,52	73,56	0,08
Al	27,54	27,28	10,70	0,56
Mn	----	----	2,37	0,13
Si	13,55	11,55	4,71	0,17
Mg	9,81	3,56	1,32	0,53

AMOSTRA N^o 9 – NO DISTRIBUIDOR				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 1 redonda 3,5µm	INCLUSÃO - 2 irregular 4µm	INCLUSÃO - 3 redonda 3µm	INCLUSÃO - 4 redonda 2µm
Al	----	5,31	22,66	31,67
Si	----	0,17	0,47	0,60
S	23,35	23,46	0,57	1,09
Ca	----	39,30	9,45	14,00
Mn	20,18	0,68	0,46	0,88
Fe	56,33	30,93	64,40	50,18
Mg	0,14	0,16	2,00	1,58

Tabela 6.4 – Continuação

AMOSTRA N^o 9 – NO DISTRIBUIDOR				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 5 redonda 2 µm	INCLUSÃO - 6 redonda 2µm	INCLUSÃO - 7 arredondada 5 µm	
Al	----	3,16	24,40	
Si	----	0,17	0,56	
S	24,95	0,75	1,08	
Ca	----	5,97	11,19	
Mn	27,88	0,42	0,38	
Fe	47,17	89,52	60,37	
Mg	----	----	2,02	

AMOSTRA DO TARUGO – SEÇÃO 6 - (REGIÃO CENTRAL)				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 1 redonda 3µm	INCLUSÃO - 2 redonda 2µm	INCLUSÃO - 3 redonda 1,5µm	INCLUSÃO - 4 redonda 5µm
Al	29,89	2,40	18,04	37,22
Si	0,77	0,41	0,56	----
S	20,60	0,13	18,16	15,79
Ca	25,93	0,23	11,97	20,22
Mn	3,49	0,17	13,21	1,23
Fe	15,14	96,33	35,25	20,00
Mg	4,18	0,34	2,80	5,55

AMOSTRA DO TARUGO – SEÇÃO 6 - (REGIÃO CENTRAL)				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 5 redonda 5µm	INCLUSÃO - 6 redonda 3µm	INCLUSÃO - 7 redonda 2µm	INCLUSÃO - 8 irregular 5,5µm
Al	30,83	7,00	10,92	----
Si	0,83	----	0,15	----
S	14,91	24,73	2,77	24,76
Ca	27,80	28,43	3,87	----
Mn	1,24	3,39	2,12	31,69
Fe	21,22	35,89	78,93	43,36
Mg	3,18	0,56	1,23	0,19

AMOSTRA DO TARUGO – SEÇÃO 6 - (REGIÃO CENTRAL)				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 9 irregular 2µm	INCLUSÃO - 10 alongada 13µm	INCLUSÃO - 11 alongada 5µm	INCLUSÃO - 12 redonda 3µm
Al	2,92	----	4,54	44,95
Si	0,29	----	0,20	0,29
S	20,78	30,72	31,65	0,74
Ca	0,23	----	0,87	5,00
Mn	26,22	45,53	49,84	1,25
Fe	47,95	23,75	12,58	41,65
Mg	1,61	----	0,32	6,11

Tabela 6.4 – Continuação

AMOSTRA DO TARUGO – SEÇÃO 6 - (REGIÃO CENTRAL)				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 13 arredondada 3 µm			
Al	8,96			
Si	0,52			
S	19,75			
Ca	24,55			
Mn	0,84			
Fe	44,25			
Mg	1,14			

AMOSTRA DO TARUGO – SEÇÃO 7 - (REGIÃO CENTRAL)				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 1 arredondada 3,5µm	INCLUSÃO - 2 redonda 1,5µm	INCLUSÃO - 3 alongada 6µm	INCLUSÃO - 4 arredondada 2,5µm
Al	27,74	0,71	48,04	3,08
Si	----	----	1,24	0,16
S	16,89	10,89	9,86	25,49
Ca	14,97	1,66	13,85	27,20
Mn	5,70	13,80	2,81	9,72
Fe	34,70	72,94	18,39	33,96
Mg	----	----	5,80	0,38

AMOSTRA DO TARUGO – SEÇÃO 7 - (REGIÃO CENTRAL)				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 5 alongada 2 µm	INCLUSÃO - 6 arredondada 3µm	INCLUSÃO - 7 arredondada 2µm	INCLUSÃO - 8 arredondada 3µm
Al	0,47	18,02	1,19	1,45
Si	0,19	----	0,13	0,23
S	1,38	18,63	15,94	7,75
Ca	----	18,20	10,45	6,97
Mn	1,70	6,74	10,18	3,20
Fe	95,68	36,91	61,29	79,83
Mg	0,57	1,51	0,82	0,57

AMOSTRA DO TARUGO – SEÇÃO 7 - (REGIÃO CENTRAL)				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 9 redonda 2,5µm	INCLUSÃO - 10 redonda 3µm	INCLUSÃO - 11 redonda 3µm	INCLUSÃO - 12 redonda 3µm
Al	8,52	24,88	44,19	0,34
Si	0,19	----	0,34	0,22
S	22,07	15,01	8,92	24,25
Ca	19,63	12,28	9,10	24,63
Mn	13,74	7,47	3,74	6,57
Fe	34,45	38,67	29,77	43,69
Mg	1,39	1,69	3,94	0,31

Tabela 6.4 – Continuação

AMOSTRA DO TARUGO – SEÇÃO 7 - (REGIÃO CENTRAL)				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 13 redonda 2 μ m	INCLUSÃO - 14 redonda 2 μ m	INCLUSÃO - 15 redonda 2 μ m	INCLUSÃO - 16 arredondada 2 μ m
Al	1,75	50,56	1,18	16,01
Si	0,14	0,64	0,05	----
S	13,94	5,07	17,34	9,55
Ca	8,08	11,46	16,22	6,00
Mn	16,08	3,06	12,63	8,83
Fe	59,37	23,96	52,24	58,64
Mg	0,64	5,26	0,34	0,97

AMOSTRA DO TARUGO – SEÇÃO 7 - (REGIÃO CENTRAL)				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 17 redonda 1,5 μ m	INCLUSÃO - 18 arredondada 2 μ m	INCLUSÃO - 19 redonda 2 μ m	INCLUSÃO - 20 alongada 2 μ m
Al	9,34	0,68	1,45	----
Si	----	----	0,14	----
S	6,39	21,44	7,33	12,29
Ca	0,55	3,08	4,04	----
Mn	7,81	27,30	4,56	22,74
Fe	75,49	46,25	82,37	64,97
Mg	0,43	1,26	0,10	----

AMOSTRA DO TARUGO – SEÇÃO 7 - (REGIÃO CENTRAL)				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 21 irregular 3 μ m	INCLUSÃO - 22 redonda 3 μ m		
Al	34,32	0,11		
Si	----	0,10		
S	-----	8,38		
Ca	-----	6,26		
Mn	0,44	2,60		
Fe	64,85	82,42		
Mg	----	0,12		

AMOSTRA DO FIO MÁQUINA – TRANSVERSAL				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 1 redonda 2,5 μ m	INCLUSÃO - 2 arredondada 1 μ m	INCLUSÃO - 3 arredondada 1 μ m	INCLUSÃO - 4 arredondada 1 μ m
Al	11,57	----	----	0,15
S	30,93	19,35	10,30	25,13
Ca	51,20	----	0,69	0,36
Mn	6,29	80,65	89,01	74,36
Fe	----	----	----	----

Tabela 6.4 – Continuação

AMOSTRA DO FIO MÁQUINA – TRANSVERSAL				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 5 arredondada 2µm	INCLUSÃO - 6 redonda 2µm	INCLUSÃO - 7 redonda 3,5µm	INCLUSÃO - 8 redonda 3µm
Al	----	5,89	43,38	1,71
S	26,05	27,38	16,30	36,06
Ca	0,55	8,60	27,32	27,99
Mn	73,41	58,13	6,40	33,15
Fe	----	----	----	----
Mg	----	----	6,60	1,10

AMOSTRA DO FIO MÁQUINA – TRANSVERSAL				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 9 arredondada 4µm	INCLUSÃO - 10 irregular 2,5µm	INCLUSÃO - 11 irregular 2µm	INCLUSÃO - 12 arredondada 3µm
Al	4,32	33,83	73,27	60,24
S	38,42	17,50	3,00	12,46
Ca	48,60	9,78	3,84	10,64
Mn	8,03	33,22	7,98	9,15
Fe	----	----	----	----
Mg	0,62	5,67	11,91	7,50

AMOSTRA DO FIO MÁQUINA – TRANSVERSAL				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 13 arredondada 5µm	INCLUSÃO - 14 arredondada 3µm	INCLUSÃO - 15 irregular 2µm	INCLUSÃO - 16 irregular 2µm
Al	44,82	41,18	----	0,24
S	20,99	19,31	28,29	23,91
Ca	25,93	12,09	0,34	----
Mn	3,89	25,37	70,66	75,06
Fe	----	----	----	----
Mg	4,37	2,05	0,71	0,79

AMOSTRA DO FIO MÁQUINA – TRANSVERSAL				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 17 irregular 4µm	INCLUSÃO - 18 redonda 4µm	INCLUSÃO - 19 redonda 2µm	INCLUSÃO - 20 irregular 2µm
Al	8,95	0,54	50,13	62,32
S	32,36	38,03	9,69	12,05
Ca	34,12	46,20	16,12	11,46
Mn	23,42	14,57	20,40	9,18
Fe	----	----	----	----
Mg	1,14	0,66	3,66	4,98

Tabela 6.4 – Continuação

AMOSTRA DO FIO MÁQUINA – TRANSVERSAL				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 21 arredondada 4 μ m	INCLUSÃO - 22 arredondada 3 μ m	INCLUSÃO - 23 arredondada 2 μ m	INCLUSÃO - 24 arredondada 3 μ m
Al	29,05	----	25,67	15,15
S	25,12	36,33	25,14	28,94
Ca	31,26	33,03	14,03	20,14
Mn	11,69	29,96	30,67	33,27
Fe	----	----	----	----
Mg	2,88	0,68	4,49	2,50

AMOSTRA DO FIO MÁQUINA – TRANSVERSAL				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 25 arredondada 4 μ m			
Al	14,94			
S	31,90			
Ca	39,19			
Mn	12,48			
Fe	----			
Mg	1,49			

AMOSTRA DO FIO MÁQUINA – LONGITUDINAL				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 1 arredondada 2 μ m	INCLUSÃO - 2 alongada 2 μ m	INCLUSÃO - 3 arredondada 3 μ m	INCLUSÃO - 4 alongada 3 μ m
Al	0,46	1,44	31,77	0,65
S	34,13	26,84	25,25	37,08
Ca	21,51	----	19,86	46,96
Mn	43,91	71,72	23,11	15,30
Fe	----	----	----	----

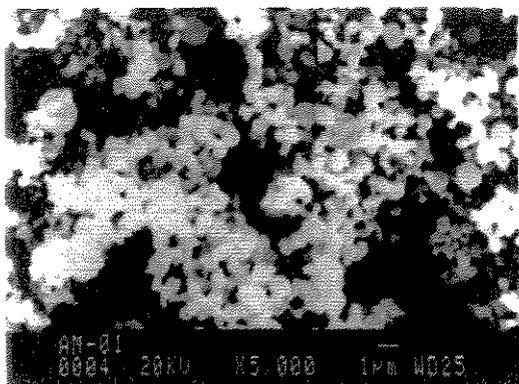
AMOSTRA DO FIO MÁQUINA – LONGITUDINAL				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 5 alongada 5 μ m	INCLUSÃO - 6 redonda 2 μ m	INCLUSÃO - 7 redonda 2 μ m	INCLUSÃO - 8 arredondada 5 μ m
Al	13,13	7,59	0,63	0,27
S	26,15	30,98	33,37	0,44
Ca	1,93	13,57	24,91	0,41
Mn	58,79	47,87	41,09	0,31
Fe	----	----	----	98,56

Tabela 6.4 – Continuação

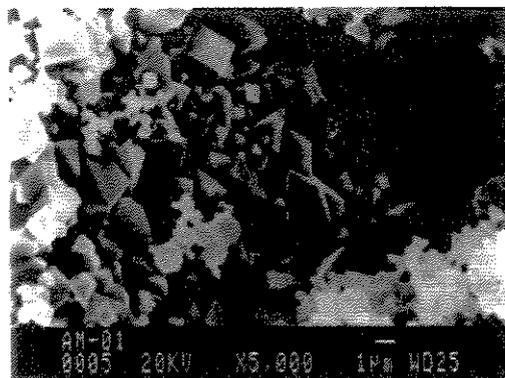
AMOSTRA DO FIO MÁQUINA – LONGITUDINAL				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 9 redonda 2µm	INCLUSÃO - 10 redonda 3µm	INCLUSÃO - 11 redonda 5µm	INCLUSÃO - 12 redonda 6µm
Al	0,19	50,87	21,39	----
S	9,71	15,52	28,89	0,63
Ca	6,02	9,87	28,25	0,14
Mn	5,29	23,75	21,47	0,48
Fe	78,80	----	----	94,20
Si	----	----	----	4,55

AMOSTRA DO FIO MÁQUINA – LONGITUDINAL				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 13 redonda 3µm	INCLUSÃO - 14 alongada 5 µm	INCLUSÃO - 15 redonda 3,5µm	INCLUSÃO - 16 alongada 6µm
Al	0,20	28,32	5,44	----
S	15,12	10,04	20,77	30,53
Ca	6,85	7,35	21,87	----
Mn	15,56	8,37	6,62	69,47
Fe	62,20	45,19	44,97	----
Si	0,08	0,73	0,34	----

AMOSTRA DO FIO MÁQUINA – LONGITUDINAL				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 17 alongada 7µm	INCLUSÃO - 18 redonda 5µm	INCLUSÃO - 19 redonda 3µm	INCLUSÃO - 20 redonda 2µm
Al	0,31	----	30,77	2,46
S	29,28	34,68	25,99	36,17
Ca	----	5,41	17,14	39,44
Mn	69,83	59,69	26,10	21,92
Fe	----	----	----	----
Si	0,57	0,22	----	----

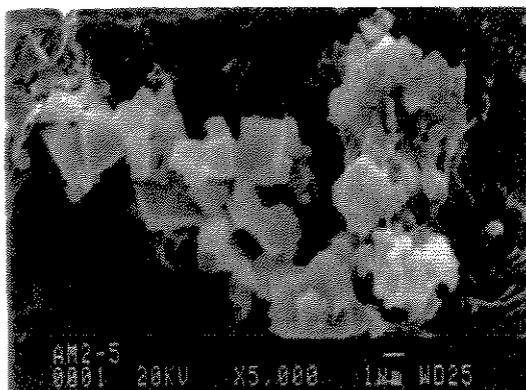


Inclusão - 1

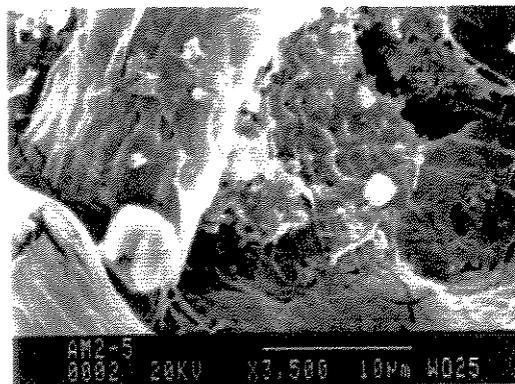


Inclusão - 3

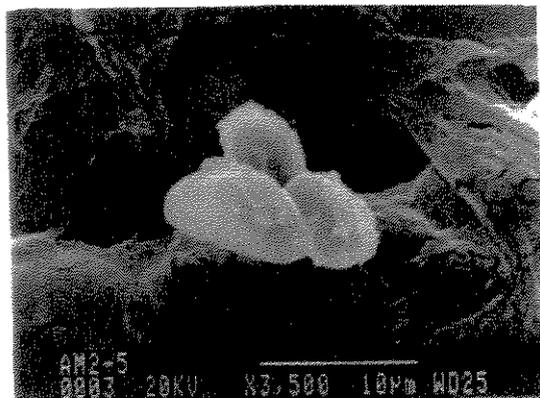
Figura 6.29 – Fotografias de inclusões isoladas da matriz ferrítica obtidas pelo método da dissolução da matriz metálica em ácido clorídrico (HCl) de amostras colhidas antes do vazamento do aço SAE 1015 para o forno panela (corrida de nº 19140)



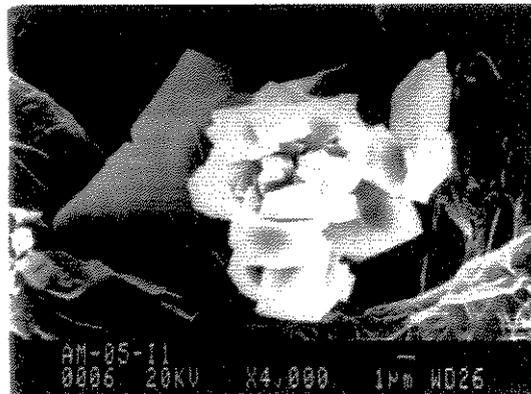
Inclusão - 1



Inclusão - 2



Inclusão - 5

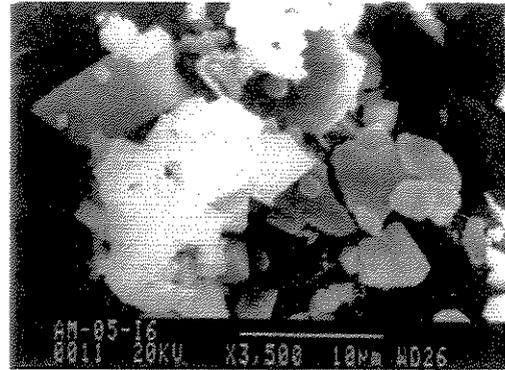


Inclusão - 6

Figura 6.30 – Fotografias de inclusões isoladas da matriz ferrítica obtidas pelo método da dissolução da matriz metálica em ácido clorídrico (HCl) de amostras colhidas do aço SAE 1015 no forno panela, 5 minutos após a adição de “Al” na forma de fio (corrida de nº 19140)

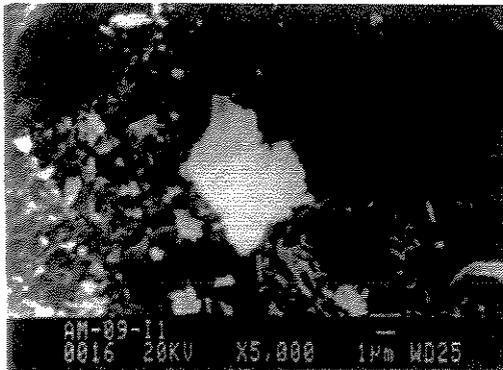


Inclusão - 8

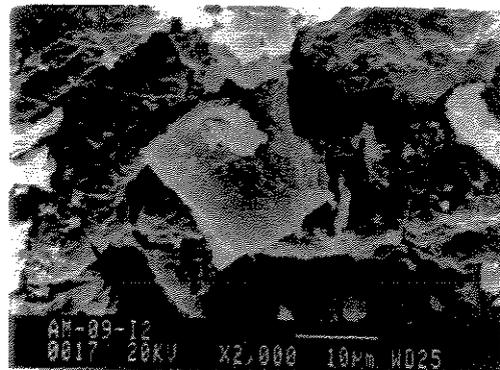


Inclusão - 11

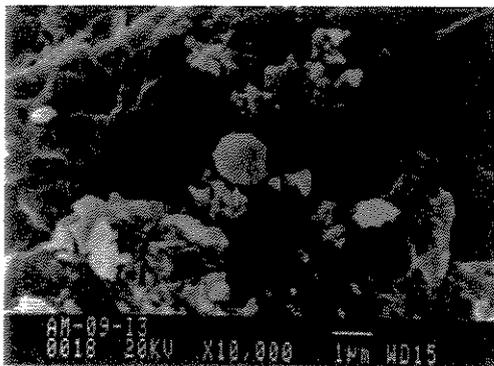
Continuação da Figura 6.30 – Fotografias de inclusões isoladas da matriz ferrítica obtidas pelo método da dissolução da matriz metálica em ácido clorídrico (HCl) de amostras colhidas do aço SAE 1015 no forno panela, 5 minutos após a adição de “Al” na forma de fio (corrida de nº 19140)



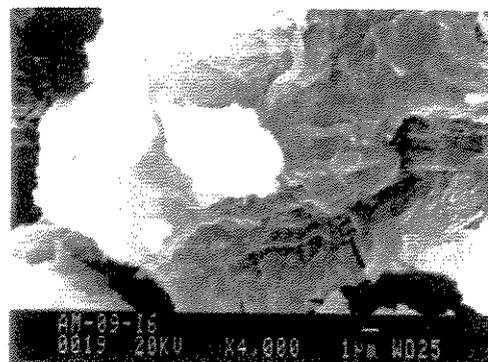
Inclusão - 1



Inclusão - 2

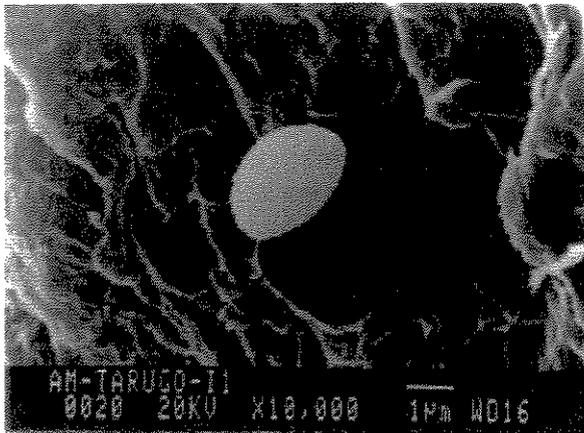


Inclusão - 3

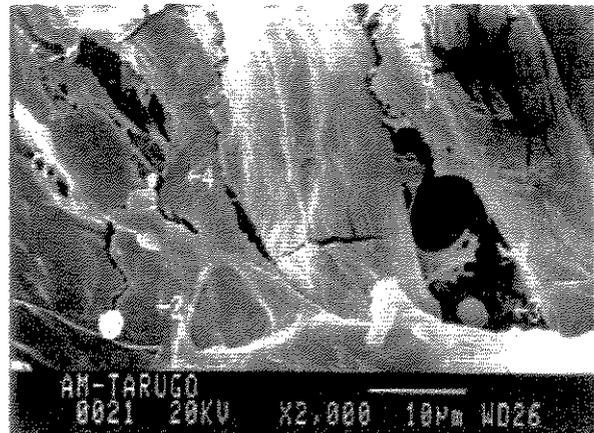


Inclusão - 6

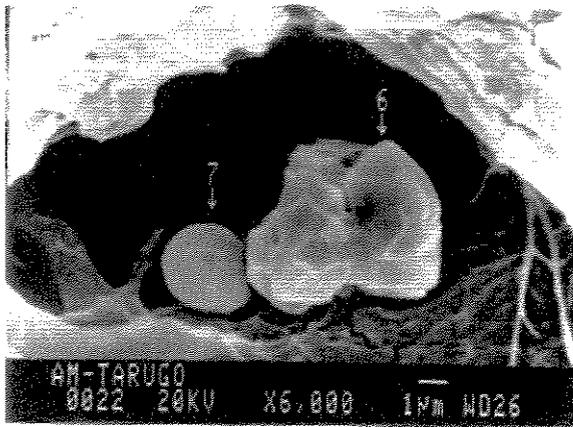
Figura 6.31 – Fotografias de inclusões isoladas da matriz ferrítica obtidas pelo método da dissolução da matriz metálica em ácido clorídrico (HCl) de amostras colhidas do aço SAE 1015 no distribuidor, 15 minutos após o início do lingotamento contínuo (corrida de nº 19140)



Inclusão - 1



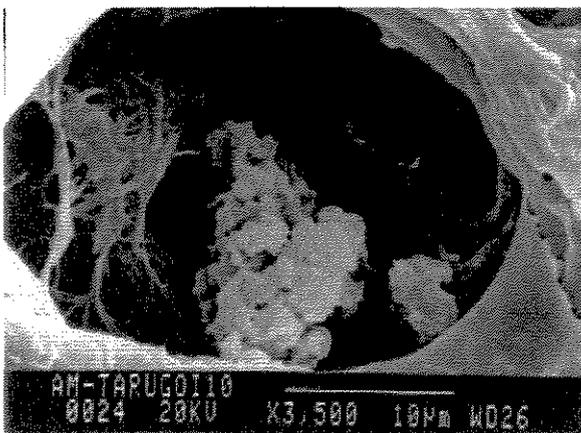
Inclusões - 2 e 3



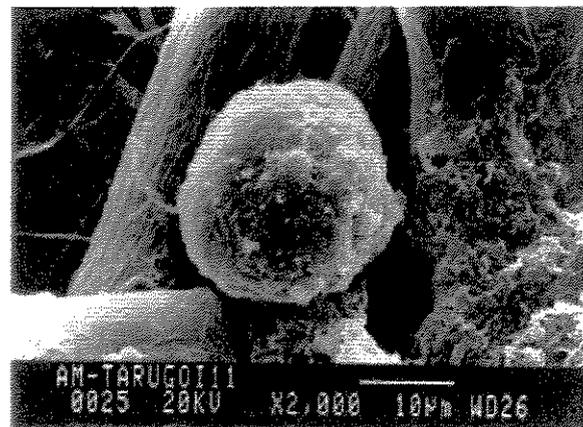
Inclusões - 6 e 7



Inclusões - 8 e 9

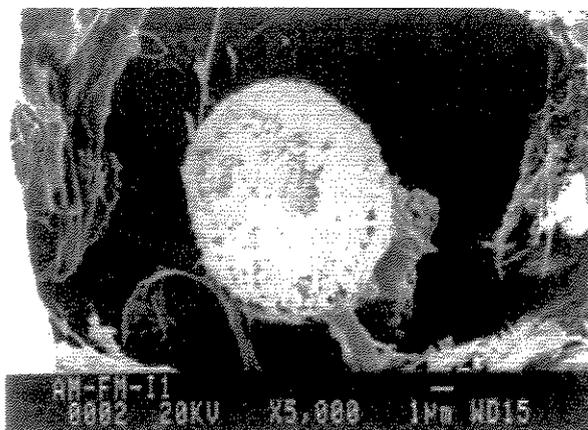


Inclusão - 10

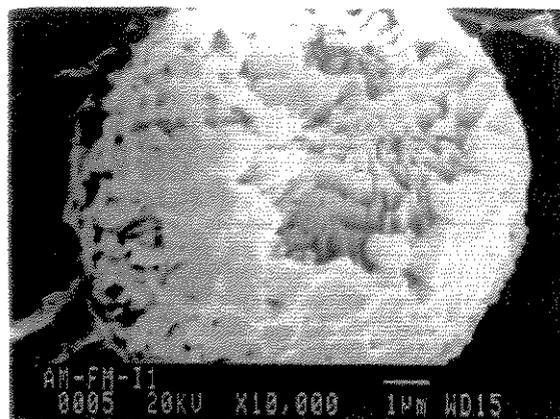


Inclusão - 11

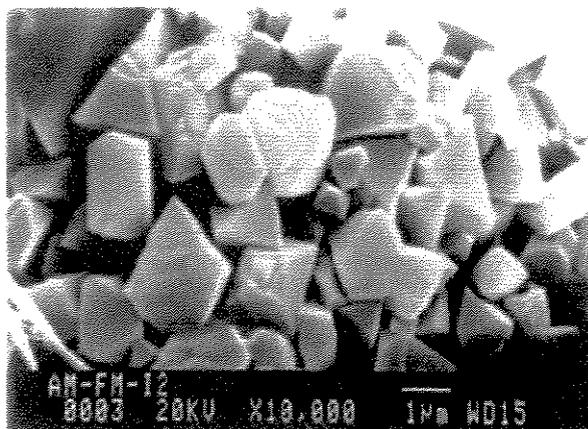
Figura 6.32 – Fotografias de inclusões isoladas da matriz ferrítica obtidas pelo método da dissolução da matriz metálica em ácido clorídrico (HCl) de amostras colhidas do aço SAE 1015 na região central do tarugo (corrida de nº 19140)



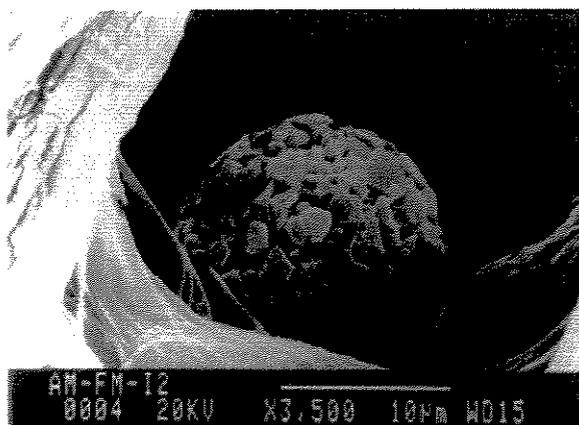
Inclusão – 1 (aumento 5.000 X)



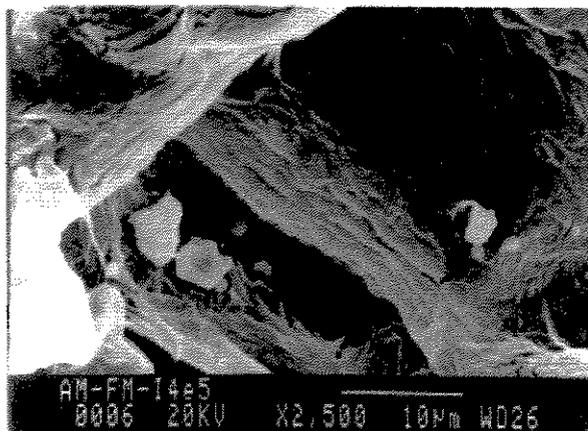
Inclusão – 1 (aumento 10.000 X)



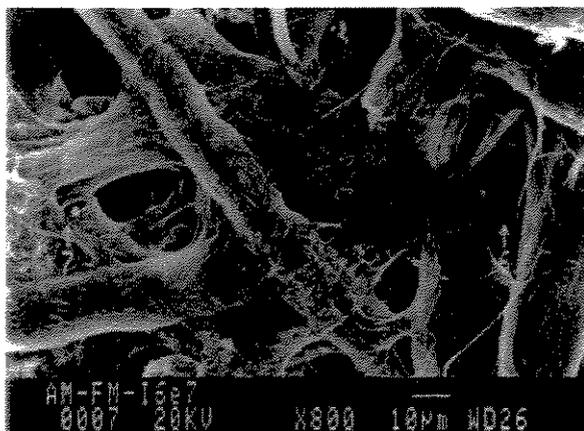
Inclusão – 2 (aumento 10.000 X)



Inclusão – 2 (aumento 3.500 X)

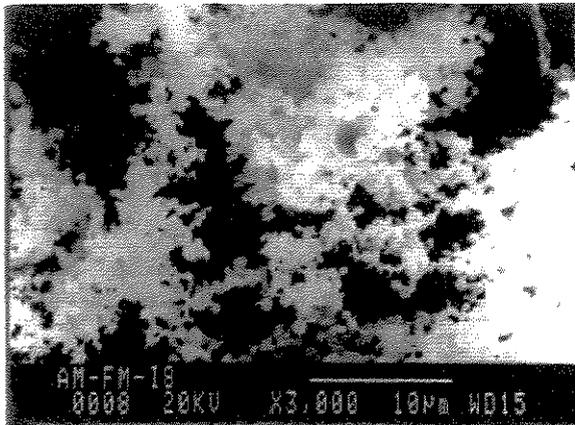


Inclusões – 4 e 5

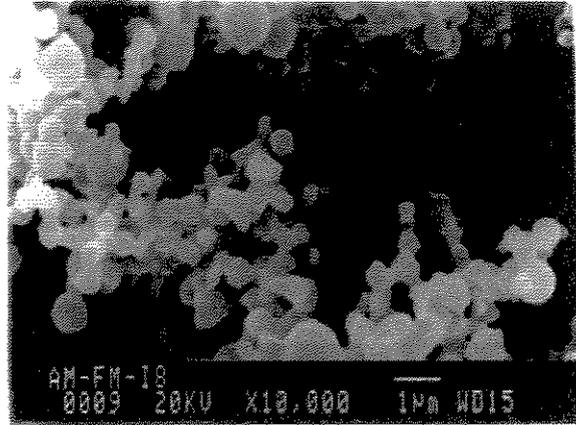


Inclusões – 6 e 7

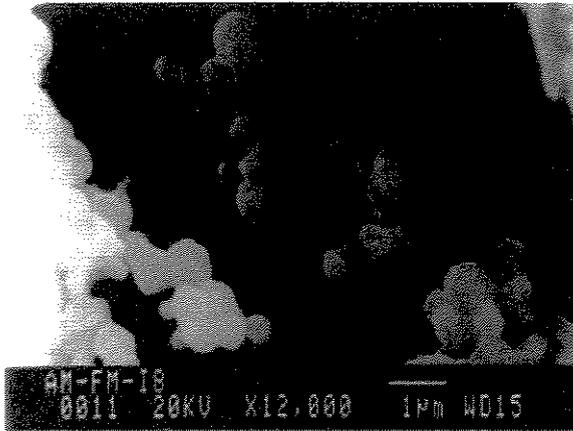
Figura 6.33 – Fotografias de inclusões isoladas da matriz ferrítica obtidas pelo método da dissolução da matriz metálica em ácido clorídrico (HCl) de amostras colhidas do aço SAE 1015 de fio máquina (corrida de nº 19140)



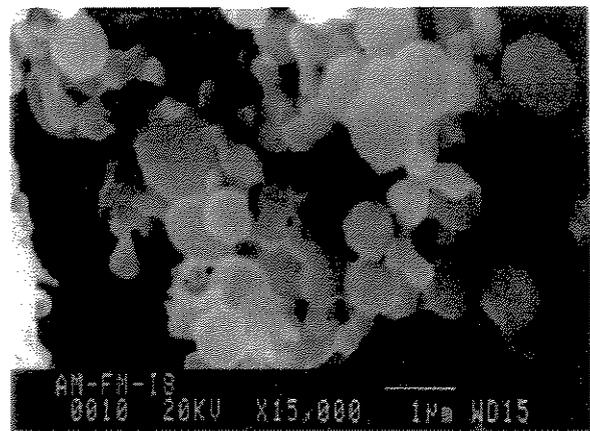
Inclusão – 8 (aumento 3000 X)



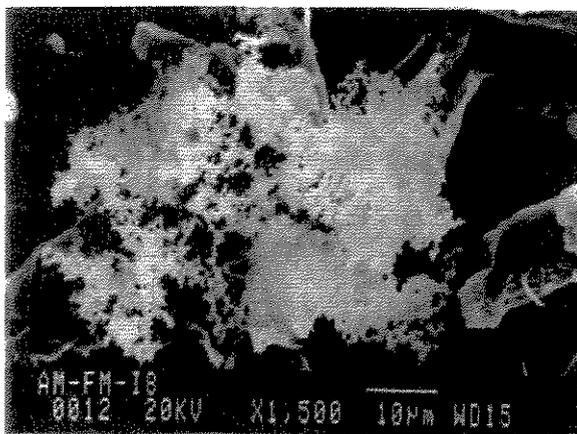
Inclusões – 8 (aumento 10.000 X)



Inclusão – 8 (aumento 12.000 X)



Inclusões – 8 (aumento 15.000 X)



Inclusão – 8 (aumento 1.500 X)



Inclusões – 10

Continuação da Figura 6.33 – Fotografias de inclusões isoladas da matriz ferrítica obtidas pelo método da dissolução da matriz metálica em ácido clorídrico de amostras colhidas do aço SAE 1015 de fio máquina (corrida de nº 19140)

Tabela 6.5 - Microanálise da composição química (% em peso) das inclusões não-metálicas isoladas da matriz ferrítica obtida com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV), acoplado a um sistema de análise por energia dispersiva (EDS), em amostras de aço SAE 1015, colhidas ao longo da corrida de número (19140), preparadas através do método de dissolução da matriz metálica em ácido clorídrico

AMOSTRA Nº 1 – ANTES DO VAZAMENTO DO AÇO PARA O FORNO PANELA				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 1 aglomerada 30µm	INCLUSÃO - 2 aglomerada 30µm	INCLUSÃO - 3 aglomerada 25µm	
Al	86,13	89,00	68,90	
Si	10,55	7,94	6,34	
S	----	----	----	
Ca	----	----	0,20	
Mn	0,76	0,32	2,60	
Fe	0,51	0,96	1,08	
Mg	2,05	1,79	20,53	
Ti	----	----	0,36	

AMOSTRA Nº 5 – 5 MIN APÓS A ADIÇÃO DE AI				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 1 facetada 20µm	INCLUSÃO - 2 arredondada 6,5µm	INCLUSÃO - 3 aglomerada 15µm	INCLUSÃO - 4 arredondada 5,5µm
Al	74,41	80,51	37,19	76,35
Si	----	----	54,04	----
K	----	----	----	----
Ti		----	5,09	----
Mn	9,09	----	----	1,82
Fe	----	----	3,68	----
Na	----	----	----	----
S	----	----	----	----
Ca	----	----	----	5,21
Mg	16,51	19,49	----	16,62

Tabela 6.5 – Continuação

AMOSTRA Nº 5 – 5 MIN APÓS A ADIÇÃO DE AI				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO – 5 arredondada 10µm	INCLUSÃO – 6 facetada 17µm	INCLUSÃO – 7 aglomerada 14µm	INCLUSÃO – 8 facetada 15µm
Al	----	82,07	85,07	85,07
Si	94,44	16,40	14,01	12,76
K	----	----		----
Ti	----	0,44	0,14	0,81
Mn	----	----	0,17	----
Fe	----	----	----	1,36
Na	5,56	----		----
S	----	----		----
Ca	----	0,21	----	----
Mg	----	0,89	0,60	----

AMOSTRA Nº 5 – 5 MIN APÓS A ADIÇÃO DE AI				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO – 9 aglomerada 12µm	INCLUSÃO – 10 aglomerada 25µm	INCLUSÃO – 11 facetada 30µm	INCLUSÃO – 12 redonda 5,5µm
Al	73,22	83,58	67,48	71,26
Si	15,13	14,50	29,24	21,26
K	----	----	----	----
Ti	0,13	0,25	----	----
Mn	4,78	----	0,38	3,71
Fe	3,26	1,07	1,70	1,34
Na	----	----	----	----
S	----	----	----	----
Ca	2,15	----	----	----
Mg	1,32	0,60	1,20	2,43

AMOSTRA Nº 5 – 5 MIN APÓS A ADIÇÃO DE AI				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO – 13 aglomerada 22µm	INCLUSÃO – 14 aglomerada 17µm		
Al	71,41	86,15		
Si	11,08	11,16		
K	----	----		
Ti	----	0,46		
Mn	----	0,68		
Fe	1,87	0,30		
Na	----	----		
S	----	----		
Ca	----	0,17		
Mg	15,64	1,08		

Tabela 6.5 – Continuação

AMOSTRA Nº 8 – 10 MIN APÓS A ADIÇÃO DE CaSi – FINAL DO TRATAMENTO				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO – 2 aglomerada 15µm	INCLUSÃO – 3 arredondada 5,5µm		
Fe	7,16	----		
Cl	----	----		
S	----	----		
Ca	1,70	----		
Al	18,04	18,40		
Mn	----	0,60		
Si	51,55	78,16		
Mg	0,97	1,02		
Ti	20,58	1,83		

AMOSTRA Nº 9 – NO DISTRIBUIDOR				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO – 1 irregular 5µm	INCLUSÃO – 2 facetada 20µm	INCLUSÃO - 3 arredondada 1,5µm	INCLUSÃO - 4 redonda 1µm
Al	6,78	4,00	46,85	40,15
Si	91,65	93,03	46,44	51,19
S	----	----	----	----
Ca	----	----	2,26	3,22
Mn	----	1,64	1,22	0,77
Fe	----	----	----	1,36
Mg	1,56	1,33	3,24	3,30

AMOSTRA Nº 9 – NO DISTRIBUIDOR				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO - 5 redonda 1µm	INCLUSÃO – 6 irregular 8µm		
Al	51,43	4,99		
Si	40,62	92,69		
S	----			
Ca	2,40	----		
Mn	0,64	----		
Fe	----	0,59		
Mg	4,90	0,86		
Ti	----	0,88		

Tabela 6.5 – Continuação

AMOSTRA DO TARUGO – (REGIÃO CENTRAL)				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO – 1 arredondada 2,5µm	INCLUSÃO – 2 arredondada 2,0µm	INCLUSÃO – 3 arredondada 2,5µm	INCLUSÃO – 4 arredondada 2,0µm
Al	58,36	75,25	62,84	68,95
Si	26,86	15,96	17,94	23,13
S	----	----	----	----
Ca	1,11	2,03	14,83	1,78
Mn	6,05	0,40	1,18	----
Fe	----	----	----	0,70
Mg	5,26	6,37	3,21	5,43
Ti	2,35	----	----	----

AMOSTRA DO TARUGO – (REGIÃO CENTRAL)				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO – 5 arredondada 1,5µm	INCLUSÃO – 6 irregular 7µm	INCLUSÃO – 7 redonda 3,5µm	INCLUSÃO – 8 redonda 2µm
Al	66,75	70,62	55,53	75,59
Si	28,33	10,84	14,25	17,27
S	----	----	----	----
Ca	0,83	0,17	18,89	1,31
Mn	1,12	----	6,65	0,52
Fe	----	0,31	----	1,49
Mg	2,07	18,06	4,68	3,43
Ti	0,90	----	----	0,39

AMOSTRA DO TARUGO – (REGIÃO CENTRAL)				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO – 9 redonda 1,5µm	INCLUSÃO – 10 aglomerada 12µm	INCLUSÃO – 11 redonda 23µm	
Al	74,11	14,84	28,71	
Si	21,25	49,40	63,78	
S	----	----	----	
Ca	1,60	----	0,31	
Mn	0,82	3,13	----	
Fe	----	2,23	1,02	
Mg	2,22	3,25	0,36	
Ti	----	27,16	5,83	

Tabela 6.5 – Continuação

AMOSTRA DO FIO MÁQUINA				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO – 1 redonda 11µm	INCLUSÃO – 2 redonda 16µm	INCLUSÃO – 3 arredonda 12µm	INCLUSÃO – 4 irregular 4µm
Al	77,30	68,78	89,48	90,72
S	----	----	----	----
Ca	4,03	1,00	2,71	2,59
Mn	3,74	12,13	1,62	3,59
Mg	14,93	18,08	6,20	3,10
Fe	----	----	----	----
Si	----	----	----	----

AMOSTRA DO FIO MÁQUINA				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO – 5 facetada 3,5µm	INCLUSÃO – 6 redonda 2,5 µm	INCLUSÃO – 7 redonda 2µm	INCLUSÃO – 8 aglomerada 45µm
Al	88,60	65,09	92,44	97,60
S	----	----	----	----
Ca	----	21,01	2,73	----
Mn	11,40	13,89	----	0,25
Mg	----	----	4,83	2,15
Fe	----	----	----	----
Si	----	----	----	----

AMOSTRA DO FIO MÁQUINA				
ELEMENTO QUÍMICO (%)	INCLUSÃO – 9 aglomerada 25µm	INCLUSÃO – 10 irregular 12µm	INCLUSÃO – 11 aglomerada 8,5µm	
Al	91,32	30,02	23,38	
S	----	----	----	
Ca	----	2,16	----	
Mn	1,26	3,58	----	
Mg	1,42	0,39	2,41	
Fe	----	13,39	----	
Si	----	50,46	48,32	
Ti	----	----	25,89	

Como pode ser verificado nas Tabelas (6.2), (6.4) e (6.5), as principais composições químicas das inclusões não-metálicas observadas nas amostras colhidas ao longo do processo de elaboração do aço de baixo carbono desoxidado ao alumínio, SAE 1015, nas duas corridas estudadas, foram as seguintes: FeO; Al₂O₃; CaO; SiO₂; MnO; MgO; FeS; CaS e MnS.

Comparando-se os resultados de composições químicas da Tabela (6.2) – corrida de nº 011244, com os da Tabela (6.4) – corrida de nº 19140, pode-se observar que as inclusões não-metálicas apresentaram as mesmas composições químicas, ao longo das diferentes etapas do processo de elaboração do aço SAE 1015, nas duas corridas analisadas.

As inclusões que apresentaram composição química (SiO₂-FeO-Al₂O₃-CaO-MnO-MgO) foram observadas nas seguintes etapas: antes do vazamento do aço para o forno panela [Figuras (6.1) e (6.17)], após o vazamento do aço no forno panela [Figuras (6.2) e (6.18)], antes da adição de alumínio em forma de fio [Figuras (6.3) e (6.19)] e após a adição de alumínio em forma de fio Figuras [(6.4) e (6.20)]. A ocorrência dessas inclusões no início do tratamento do aço no forno panela é devido ao alto teor de oxigênio dissolvido no metal líquido que reage com os elementos químicos adicionados e dissolvidos no próprio aço líquido formando as inclusões. A presença de inclusões, nessas etapas, é também devido ao contato entre o aço líquido e a escória que busca alcançar o equilíbrio termodinâmico entre o banho e a escória. As composições químicas das inclusões, observadas na etapa após o vazamento do aço para o forno panela, apresentaram teor de “Al₂O₃” maior do que naquelas observadas na etapa anterior ao vazamento. Esse fato é de se esperar, pois foi adicionada uma determinada quantidade de “Al”, na forma granulada, na massa líquida durante a operação de vazamento do aço para o forno panela.

As inclusões que apresentaram composição química (FeO-SiO₂-Al₂O₃-MnO-MgO) foram verificadas nas seguintes etapas: 5 minutos após a adição de alumínio na forma de fio [Figuras (6.5) e (6.21)] e 10 minutos após a adição de alumínio na forma de fio [Figuras (6.6) e (6.22)]. Nessas etapas foi observada, também, a presença do enxofre que provavelmente se encontra na forma de FeS. Os elementos químicos “Mn” e “Mg”, que possivelmente se encontram nas formas MnO e MgO, foram incorporados no aço líquido provavelmente pela tendência ao equilíbrio termodinâmico entre os componentes químicos da escória sintética e / ou revestimento refratário

básico do forno panela com os elementos químicos dissolvidos no metal líquido. O magnésio apresentou maior quantidade na etapa de 10 minutos após a adição de alumínio.

As inclusões detectadas nas demais etapas do processo de fabricação do aço: após a adição de cálcio na forma de CaSi [Figuras (6.7) e (6.23)], 10 minutos após a adição de cálcio na forma de CaSi [Figuras (6.8) e (6.24)], no distribuidor [Figuras (6.9) e (5.25)], no tarugo [Figuras (6.10) e (6.26)] e fio máquina [Figuras (6.11), (6.12), (6.27) e (6.28)] apresentaram composições químicas similares às observadas nas etapas iniciais do processo ($\text{FeO-SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-MgO}$), porém com diferença no teor (percentagem). Nessas etapas não se observou a presença do ferro em grandes quantidades, pois o cálcio substitui em parte o ferro nas composições químicas dessas inclusões, mantendo as suas características. Também, nessas etapas foi observada a presença do enxofre, que possivelmente se encontra nas formas CaS e MnS, principalmente após a solidificação do aço.

Com a adição de alumínio no aço líquido para promover a redução do teor de oxigênio dissolvido no banho são formadas grandes quantidades de alumina, resultado da alta afinidade do alumínio pelo o oxigênio formando as inclusões de alumina no aço. Também as inclusões de alumina são formadas devido à reoxidação do aço líquido pela escória ou pelo contato com o ar atmosférico e a ocorrência de segregação causada pela solubilidade decrescente de oxigênio e alumínio durante o resfriamento e solidificação do aço.

Dependendo do estágio de sua formação, as inclusões de alumina podem apresentar formas esféricas (redondas), arredondadas, aglomeradas e facetadas. As formas esféricas são formadas em grande quantidade, com diâmetro na faixa de 1 a 5 μm , no início do estágio de desoxidação do aço e mais tarde são originadas as formas arredondadas, aglomeradas e facetadas. O aumento das inclusões facetadas, arredondadas e aglomeradas durante o processo de desoxidação é resultado de adição de alumínio na forma de fio para a correção final da composição química ou reoxidação do aço. As Figuras (6.29) a (6.33) ilustram as formas das inclusões de alumina observadas nas amostras colhidas durante o processo de fabricação do aço SAE 1015.

Em função da agitação do metal líquido no forno panela as inclusões de alumina colidem, sendo unidas pelo fenômeno de coalescência, pois o agregado é mais estável do que as partículas

separadas devido à diminuição da área da interface entre partículas não-metálicas e o aço líquido enquanto que a recristalização aumenta a energia interfacial por área de interface. Desse modo, as partículas de alumina tendem a formar um agregado tridimensional relativamente grande na faixa de 100 a 300 μm que é denominado de alumina aglomerada, conforme ilustrado na Figura (6.29) - inclusão 1 e na Figura (6.33) - inclusão 8. As inclusões de alumina são indeformáveis e prejudicam as fases de estampagem do produto por fragilizar as regiões onde ocorrem. São também indesejáveis nos processos de trefilação para diâmetros finos, pois provocam arrebitamentos.

De acordo com a lei de Stokes, a redução subsequente da quantidade de inclusões de alumina após a etapa de desoxidação do aço no forno panela é um resultado do transporte dessas inclusões para a escória da panela. Quando a escória não as captura, elas permanecem no aço e vão deteriorar as propriedades mecânicas do produto final. Além disso, as inclusões de alumina trazem o grande inconveniente da rápida obstrução das válvulas calibradoras afetando diretamente a produtividade da máquina de lingotamento contínuo de aço ou interrompendo o processo num tempo relativamente curto. Assim, visando resolver esse inconveniente é adicionada uma quantidade adequada de cálcio, na forma de CaSi , para transformar as inclusões sólidas de alumina em inclusões de aluminato de cálcio $[(\text{CaO})_{12}(\text{Al}_2\text{O}_3)_7]$, que são líquidas na temperatura de tratamento e no lingotamento contínuo do aço. A vantagem de se ter esse tipo de inclusões é que, sendo líquidas, não aderem às paredes das válvulas submersas da máquina de lingotamento contínuo, ao contrário das de alumina, que provocam obstruções. Por outro lado, as inclusões de aluminato de cálcio, durante a solidificação do aço, formam inclusões esféricas e são maiores do que as inclusões de alumina, conforme ilustrado na Figura (6.33) - inclusões 1 e 2. Assim, deve se ter um cuidado especial para promover a flotação dessas inclusões, durante o tratamento do aço no forno panela, para se garantir uma melhoria na qualidade superficial e nas propriedades mecânicas do aço produzido.

A adição de cálcio reduz ainda mais o teor de oxigênio dissolvido no aço líquido e amplia o campo de existência de fases líquidas. Isso significa que, na presença de cálcio, a adição de alumínio pode ser aumentada, ainda mantendo as inclusões líquidas que são preferidas para facilitar a flotação e o lingotamento. A Figura (6.34) apresenta um diagrama de fases binário do sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ onde se pode notar que a inclusão de aluminato de cálcio formada pela

introdução de cálcio em alumina tem baixo ponto de fusão, sendo líquida na temperatura de lingotamento, impedindo a sua aglomeração nas paredes das válvulas da máquina de lingotamento contínuo do aço. O grande mérito da utilização do alumínio para a realização da desoxidação do aço e o cálcio para modificar a forma das inclusões de alumina é o de reduzir sensivelmente a atividade do oxigênio dissolvido no aço líquido resultando num produto final com maior índice de limpeza e menor tendência à formação de porosidades.

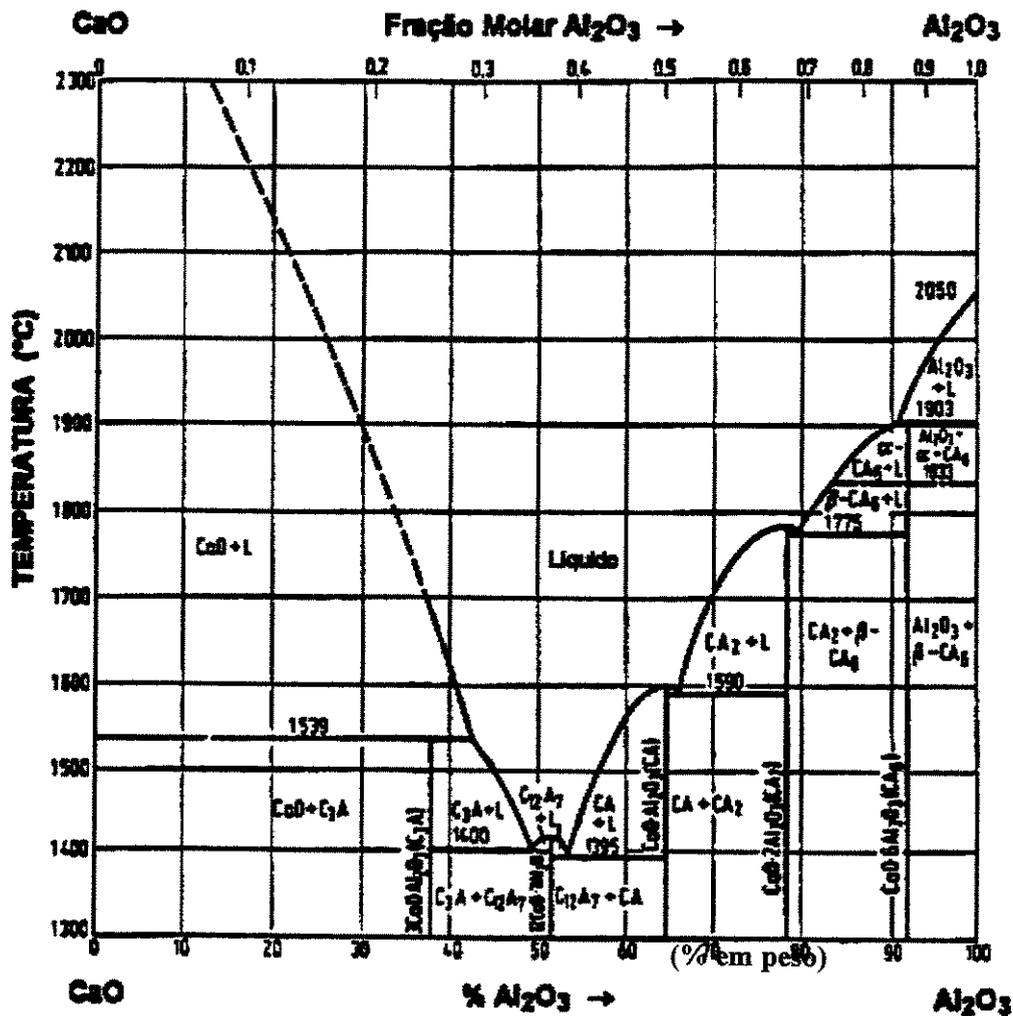


Figura 6.34 - Diagrama de fases CaO - Al₂O₃ [Sampaio, 1995]

Para a maioria dos aços, os teores de manganês e enxofre não são suficientes para a formação de inclusões de MnS na massa líquida do aço. Contudo, durante a solidificação o manganês e o enxofre são rejeitados na frente de solidificação provocando um incremento de

suas concentrações no líquido remanescente. Esse fenômeno é conhecido como enriquecimento interdendrítico. Os teores de manganês e enxofre aumentam no líquido interdendrítico e, no final da solidificação, forma-se o MnS nos contornos de grãos. Assim, durante a solidificação dos aços desoxidados ao alumínio o manganês irá reagir com o enxofre, mesmo para teores bem inferiores deste, formando o MnS. Esta inclusão é plástica nas temperaturas de laminação à quente e, portanto, alonga-se na direção da laminação formando uma inclusão do tipo linha (stringer). A Figura (6.28) - inclusão 17 ilustra esse tipo de inclusão. Essas inclusões de linha formam uma cadeia interligada de pontos de falha por fragilização. Na prática de fabricação de aços limpos, a adição de cálcio ou outros aditivos transformam as inclusões de linha em esféricas de sulfetos ou oxissulfetos que não se deformam durante a laminação à quente. A Figura (6.27) - inclusão 15, ilustra esse tipo de inclusão. De acordo com Sampaio (1995), aço limpo é o aço no qual a sua composição química e o número de inclusões estão controlados a níveis estreitos de tal forma a melhorar as propriedades ou a produção desse aço.

As inclusões de aluminato de cálcio que apresentam elevado teor de “Ca” possuem alta capacidade de sulfetação absorvendo enxofre. A concentração de enxofre no equilíbrio nas inclusões de aluminato de cálcio pode ser muito alta de modo a absorver a maior parte do enxofre do banho. Durante o resfriamento e solidificação do aço, a solubilidade do enxofre na inclusão de aluminato de cálcio decresce e precipita-se na forma de um anel de CaS envolvendo o núcleo de aluminato de cálcio. Além disso, a solubilidade do cálcio residual no banho decresce com o resfriamento do aço, podendo reagir com o enxofre sobre a superfície das inclusões de aluminato de cálcio, formando as camadas superficiais de sulfeto de cálcio presentes nessas inclusões. As Figuras (6.13) a (6.16) ilustram esses tipos de inclusões. Durante a laminação à quente, a camada externa de sulfeto de cálcio se deforma, o mesmo não ocorre com o interior das inclusões de aluminato de cálcio.

Comparando-se as inclusões obtidas pelo método metalográfico [Figuras (6.1) a (6.12) ou (6.17) a (6.28)], com as obtidas pelo método de dissolução da matriz ferrítica [Figuras (6.29) a (6.33)], pode-se notar que a forma, o tamanho e a quantidade das inclusões são totalmente reveladas através do método de dissolução. No método metalográfico convencional, as inclusões permanecem embutidas na matriz ferrítica, não permitindo que sejam observadas completamente, podendo levar a conclusões imprecisas com respeito à forma e o tamanho das inclusões.

Comparando-se os dados de composição química das inclusões apresentados na Tabela (6.4) com os da (6.5) pode-se verificar que somente o enxofre é totalmente dissolvido quando se utiliza o método de dissolução da matriz ferrítica. Portanto, esse método não é indicado para identificar as inclusões que possuem enxofre em sua composição química.

Como o equipamento utilizado para a investigação das inclusões (MEV acoplado a um sistema de análise por energia dispersiva - EDS) apresenta o menor diâmetro possível do feixe de elétrons incidente na região a ser analisada de aproximadamente de $2\mu\text{m}$, isto implica que a microanálise da composição química elementar das inclusões menores que esta dimensão sofre a influência dos elementos químicos presentes na matriz ferrítica quando se utilizam amostras do aço preparadas pelo método metalográfico convencional. Essa interferência não ocorre nas inclusões isoladas da matriz ferrítica pelo método de dissolução, permitindo uma análise química mais precisa de tais inclusões.

Como o oxigênio remanescente dissolvido no metal líquido, após o tratamento de refino do aço no forno panela, forma inclusões que permanecem em equilíbrio termodinâmico com os elementos químicos dissolvidos no banho, é de se esperar que essas inclusões e as que se formam durante a solidificação do aço venham a fazer parte do produto final obtido pelo processo de lingotamento contínuo.

6.2 - Representação e Interpretação da Composição Química de Inclusões em Diagrama de Fases Ternário

De acordo com Finardi (1997) e Wilcox (1997), o diagrama de fases ternário é uma ferramenta que vem sendo utilizada para a representação e a interpretação das composições químicas de inclusões que podem ser plotadas em sistemas adequados, obtendo, deste modo, um conhecimento mais amplo de tais inclusões, podendo-se determinar as fases primárias não-metálicas que constituem as inclusões, e conseqüentemente o comportamento das mesmas, através de uma análise mais detalhada dos pontos plotados sobre o diagrama ternário. Assim, as mudanças na composição química das inclusões observadas pelo exame de amostras, colhidas do aço SAE 1015, desoxidado ao alumínio, ao longo do seu processo de fabricação, podem ser mais facilmente acompanhadas e interpretadas quando as composições químicas são plotadas sobre um diagrama triangular com os contornos de fases do sistema de três componentes sobrepostos.

Embora os diagramas de fases ternários apresentem imagens verdadeiras somente quando a inclusão contém apenas três componentes óxidos, ou quando o quarto ou mais componentes têm efeito desprezível sobre as posições dos contornos de fases do sistema, e também quando as condições de equilíbrio são satisfeitas no sistema, esse tipo de diagrama pode ser usado para representar a composição de uma fase multicomponente quando a substituição de um componente por outro é possível na fase. Assim, até mesmo quando condições de equilíbrio não são alcançadas, a representação de dados de composição química de inclusões em diagrama ternário oferece uma indicação e melhor interpretação das fases não-metálicas que constituem tais inclusões, pois a plasticidade de uma inclusão, a temperaturas de laminação dos aços, está diretamente ligada às fases não-plásticas presentes na sua composição química.

De acordo com estudo realizado por Gatellier (1995) citado no trabalho de Wilcox (1997), as inclusões presentes em aço sólido, ricas em óxidos de cálcio, alumínio e silício, durante operações de tratamento a quente, apresentaram quatro tipos de comportamento e cada um deles pode ser relacionado com uma composição típica. Esses resultados foram resumidos da seguinte maneira:

- Inclusões ricas em SiO_2 e vítreas têm alta viscosidade;

- Algumas inclusões que têm teor de SiO_2 ligeiramente inferior, [duplex e vítreas], podem ser não-plásticas;
- Inclusões com baixo teor de SiO_2 podem ser parcialmente ou totalmente cristalinas e, portanto, parcialmente ou totalmente plásticas;
- Inclusões cuja composição está no limite da anortita ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) são geralmente vítreas/plásticas, mas podem tornar-se não-plásticas durante o aquecimento.

Assim, a representação da composição química de inclusões em diagrama ternário poderá fornecer de maneira rápida e eficiente os tipos de inclusões benéficas para a qualidade do produto final. Por outro lado, a exatidão das previsões das fases constituintes das inclusões, representadas em diagramas de fases ternários, onde muitos óxidos estão envolvidos, pode conduzir a resultados não precisos do comportamento de tais inclusões, sendo necessárias futuras pesquisas.

Os óxidos mais comuns encontrados em inclusões de aços desoxidados ao alumínio são: Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , MgO , FeO e MnO . Os óxidos podem ser agrupados de acordo com sua relação oxigênio/metálico. Por exemplo, os óxidos (CaO , MgO , MnO , e FeO) formam um grupo de óxidos representados pela fórmula “RO”. Uma característica interessante desse grupo é a ocorrência de substituição entre os seus óxidos. Outro grupo é da Al_2O_3 (alumina), representado pela fórmula “ R_2O_3 ”. O grupo do SiO_2 (quartzo) é representado pela fórmula RO_2 . Quando se plotam pontos referentes aos valores de composições químicas de inclusões sobre um diagrama de fases ternário, é prática comum agrupar os óxidos na seguinte ordem, RO, R_2O_3 e RO_2 , e então escolher o diagrama que melhor se ajusta aos grupos de óxidos. Assim, os pontos plotados no diagrama ternário representam a composição química das inclusões e indicam as fases prováveis constituintes de tais inclusões.

A Figura (6.35) apresenta o diagrama de fases ternário [sistema ($\text{MnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$)] com a designação das seguintes fases: Al_2O_3 (corundum ou alumina); SiO_2 (cristobalita ou tridimita ou quartzo); MnO (manganosita); $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (galaxita); $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (mulita); $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ (rodonita); $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ (tefroitita); $3\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ (espessartita); $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (anortita de manganês). Na Figura 6.35, o ponto “A” representa uma inclusão com composição química de aproximadamente (13% MnO , 23% Al_2O_3 e 64% SiO_2). Portanto, essa inclusão é constituída pela fase mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) que sendo rica em sílica e vítrea pode apresentar alta viscosidade. Pode-se notar também que o diagrama ternário é uma ferramenta que, além de servir para

representar e melhor interpretar as inclusões pode ser usado para estimar a temperatura na qual a composição da inclusão funde, ou seja, prover um meio de calcular a variação das temperaturas liquidus dentro dos campos de fases.

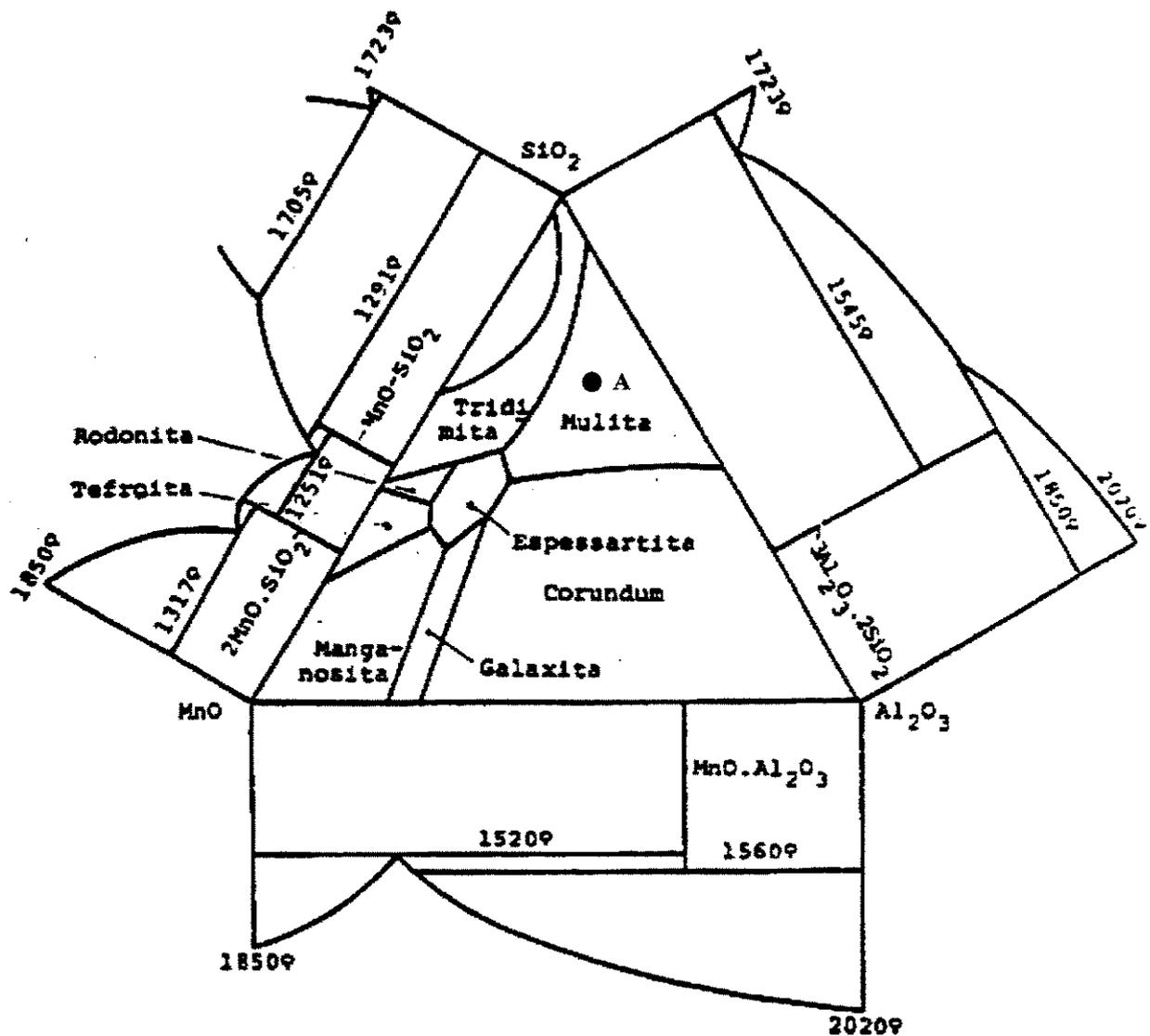


Figura 6.35 – Diagrama de fases ternário (MnO-Al₂O₃-SiO₂) [Finardi, 1997]

Para melhor acompanhar a evolução das composições químicas das inclusões, observadas nas amostras colhidas ao longo do processo de fabricação do aço SAE 1015, desoxidado ao alumínio, foi desenvolvido um programa para a plotagem das composições em diagrama ternário. Esse programa foi elaborado utilizando a planilha eletrônica do Excel como plataforma do

software devido à sua facilidade operacional, e também por ser encontrada na maioria das empresas siderúrgicas nacionais como uma ferramenta computacional padrão. Para a utilização do programa é necessário utilizar um microcomputador com as seguintes características:

- Microcomputador 386 ou superior;
- 4 MB ou mais de memória de RAM;
- Microsoft Windows 3.1 ou superior;
- Microsoft Excel, versão 5.0 ou superior;
- Drive de 3,5" para instalação do programa;
- Impressora, de preferência colorida, caso deseje imprimir relatórios.

A instalação do programa é feita de maneira simples e direta, copiando o arquivo programa "inclusão.xls" do disquete para o diretório do disco rígido mais conveniente de seu microcomputador. Feito isso, abre-se o programa "inclusão.xls" diretamente de dentro do Excel ou do Gerenciador de Arquivos. Se preferir, pode-se também executar o arquivo programa através do disco flexível.

Quando se abre o arquivo programa "inclusão.xls", a planilha eletrônica do Excel apresenta o formulário "entrada dos dados", conforme ilustra a Figura (6.36). Na parte inferior da tela são exibida as cinco planilhas: entrada dos dados, dados a plotar no diagrama, origens das inclusões, cálculos das fases e diagramas de fases ternários. Pode-se acessar qualquer uma das planilhas com um simples clique do mouse sobre a planilha desejada.

A planilha "entrada dos dados" é preenchida com os dados da microanálise química elementar da inclusão, obtidos com o auxílio do MEV acoplado a um sistema de análise por energia dispersiva (EDS). A planilha "dados a plotar no diagrama" converte a composição química elementar da inclusão (dados de entrada) para óxidos através de simples cálculos estequiométricos, envolvendo as reações químicas de formação das inclusões, conforme apresentado na Tabela (6.6). A planilha "origens das inclusões" analisa os dados de entrada para identificar as possíveis origens das inclusões analisadas. Para a elaboração dessa planilha utilizaram-se testes lógicos para verificar se uma série de condições era ou não satisfeita, baseados em dados reportados na literatura e na indústria siderúrgica, conforme mostra a Tabela (6.7). Os dados das composições químicas das inclusões, na forma de óxidos, são utilizados na

planilha “cálculos das fases” e, em seguida, esses dados são plotados no diagrama ternário na planilha de “diagramas de fases ternários”.

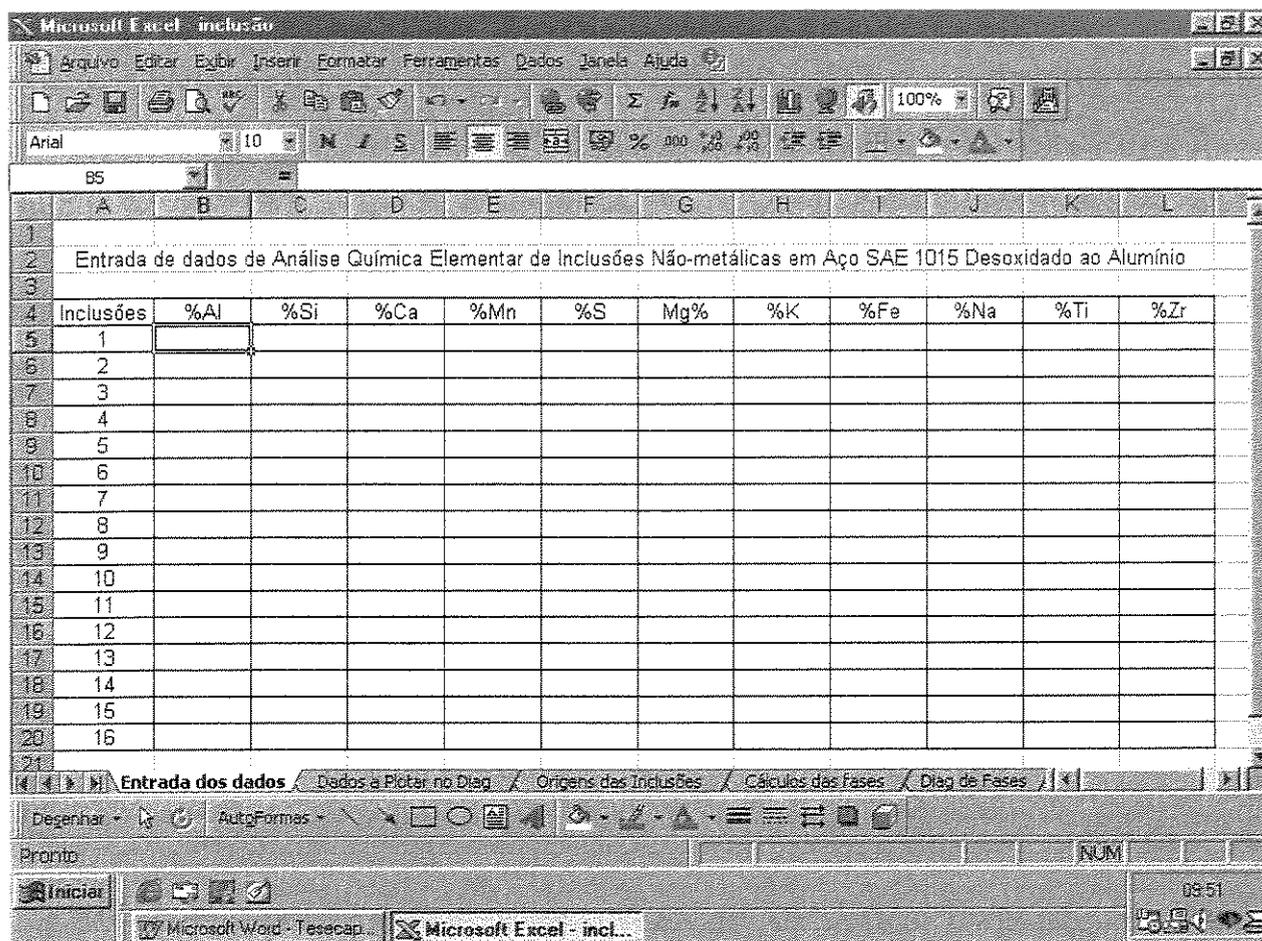


Figura 6.36 – Tela de apresentação do formulário de entrada de dados do programa “inclusão.xls”.

As seções ternárias de diagramas de fases utilizadas nesse programa, e que foram também utilizados no trabalho de (Wilcox, 1997) geradas a partir de estudos de modelagem termodinâmica, são as seguintes:

- 1) Sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$;
- 2) Os níveis de 15% e 20% de MnO do sistema $\text{CaO-MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$; e
- 3) Os níveis 5% e 10% de MgO do sistema $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

Tabela 6.6 – Estequiometria das reações químicas de formação de inclusões não-metálicas (óxidos)

2Al 54 g/mol	+	3O 48 g/mol	=	Al ₂ O ₃ 102 g/mol
Si 28 g/mol	+	2O 32 g/mol	=	SiO ₂ 60 g/mol
Ca 40 g/mol	+	O 16 g/mol	=	CaO 56 g/mol
Mg 24 g/mol	+	O 16 g/mol	=	MgO 40 g/mol
Mn 55 g/mol	+	O 16 g/mol	=	MnO 71 g/mol
Fe 56 g/mol	+	O 16 g/mol	=	FeO 72 g/mol

Tabela 6.7 – Dados reportados na literatura e na indústria siderúrgica

CONDIÇÕES	ORIGEM DA INCLUSÃO
Se S > 30% e Mn > 50%	100% teor de enxofre elevado
Se K > 5%	100% pó fluxante
Se I < K < 5%	80% pó fluxante
Se MgO > 80%	100% desgaste refratário
Se 50 < MgO < 80%	80% desgaste refratário
Se Al ₂ O ₃ > 80% e MgO < 5%	100% reoxidação
Se CaO > 30% e Al ₂ O ₃ > 45% e SiO ₂ < 10 % e K = 0%	100% tratamento deficiente
Se SiO ₂ > 30 % e Al ₂ O ₃ > 30% e CaO > 10% e K = 0%	50% arraste de escória do distribuidor
Se Zr > 50%	100% válvula gavetas furada

A partir da composição química de uma dada inclusão, na forma de óxidos, a determinação do ponto, que será plotado sobre a seção de um determinado diagrama de fases ternário, é estabelecido se o valor percentual do componente em questão estiver dentro da faixa correspondente a tal diagrama. Assim, todas as composições químicas das inclusões que possuem um teor em MgO menor que 2,5% e MnO menor que 7,5% serão automaticamente selecionadas para sobrepor a seção do sistema CaO-Al₂O₃-SiO₂. Aquelas que possuem um teor de MnO entre 7,5% a 17,5% serão automaticamente selecionadas para sobrepor a seção de 15% de MnO do sistema CaO-MnO-Al₂O₃-SiO₂. As que possuem um teor de MnO maior do que 17,5% serão automaticamente selecionadas para sobrepor a seção de 20% de MnO do sistema CaO-MnO-Al₂O₃-SiO₂. Já aquelas que possuem um teor de MgO entre 2,5% a 7,5% serão automaticamente selecionadas para sobrepor a seção de 5% de MgO do sistema CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂. As que

possuem um teor de MgO maior do que 7,5% serão automaticamente selecionadas para sobrepor a seção de 10% de MgO do sistema CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂.

Os diagramas quaternários utilizados são automaticamente configurados pela definição do componente quaternário e ajustada a faixa percentual para os componentes de tal sistema. O ponto representativo de uma composição de um dada inclusão, por exemplo, na seção de 15% de MnO do sistema CaO-MnO-Al₂O₃-SiO₂, irá supor que há 15% MnO presente em relação ao valor real do teor de MnO, obtendo uma indicação dos limites das fases prováveis de serem formadas no produto.

Apesar do ternário ser desenhado com o componente CaO na extremidade inferior esquerda, este componente RO é a soma dos pesos dos componentes MgO + CaO + MnO + FeO. Assim, para todos os diagramas o ponto representativo tem as coordenadas RO, Al₂O₃, SiO₂, onde todos os pontos são plotados.

A Figura (6.37) apresenta o fluxograma do programa de representação e interpretação de composição química elementar de inclusões em diagrama de fases ternário.

Dessa forma, o programa computacional foi desenvolvido baseado nas informações sobre as origens das inclusões, na estequiometria das reações de formação das inclusões e em diagramas de fases. Assim, as análises das composições químicas elementares das inclusões, observadas em amostras de aços, SAE 1015, desoxidados ao alumínio, coletadas ao longo do processo de fabricação, foram utilizadas, nesse programa, como dados de entrada, gerando, automaticamente, como dados de saída, as composições na forma de óxidos, plotadas em diagramas de fases ternários ou quaternários apropriados, indicando as fases constituintes de tais inclusões. Portanto, utilizando-se esse programa computacional, o aciarista obterá a representação e melhor interpretação das inclusões não-metálicas, presentes nesse tipo de aço, de forma rápida e eficiente, em diagramas de fases ternários ou quaternários apropriados. Além disso, o programa proposto servirá como uma ferramenta para documentar e identificar as fases constituintes e as origens das inclusões presentes nos aços, SAE 1015, indicando formas de atuação no processo de fabricação desses aços, visando a melhoria da qualidade dos produtos obtidos.

As Figuras (6.38) a (6.42) mostram a evolução da composição química das inclusões não-metálicas, observadas nas amostras colhidas nas várias etapas do processo de fabricação do aço, SAE 1015, desoxidado ao alumínio. Essas figuras foram obtidas por meio da utilização do programa desenvolvido neste trabalho para representar e melhor interpretar as inclusões não-metálicas em diagramas de fases ternário. Os vários pontos dispersos nos diferentes campos de fases (indicados pelos números) dos diagramas ternários, sugerem que tais fases formarão se as condições de equilíbrio existirem durante a solidificação. Analisando-se essas figuras, pode-se notar dois aspectos interessantes. O primeiro é que ocorre grande variação na composição química das inclusões durante o tratamento do aço no forno panela (metalurgia da panela) devido às adições de elementos de ligas. O segundo é que as inclusões observadas em amostras de tarugos e fios máquina são constituídas das seguintes fases: CaO (cal); $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (aluminato de cálcio); $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (aluminato de cálcio); $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (aluminato de cálcio); $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (aluminato de cálcio); $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ (aluminato de cálcio); Al_2O_3 (alumina); $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (espinélio) e $\text{MnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (galaxita).

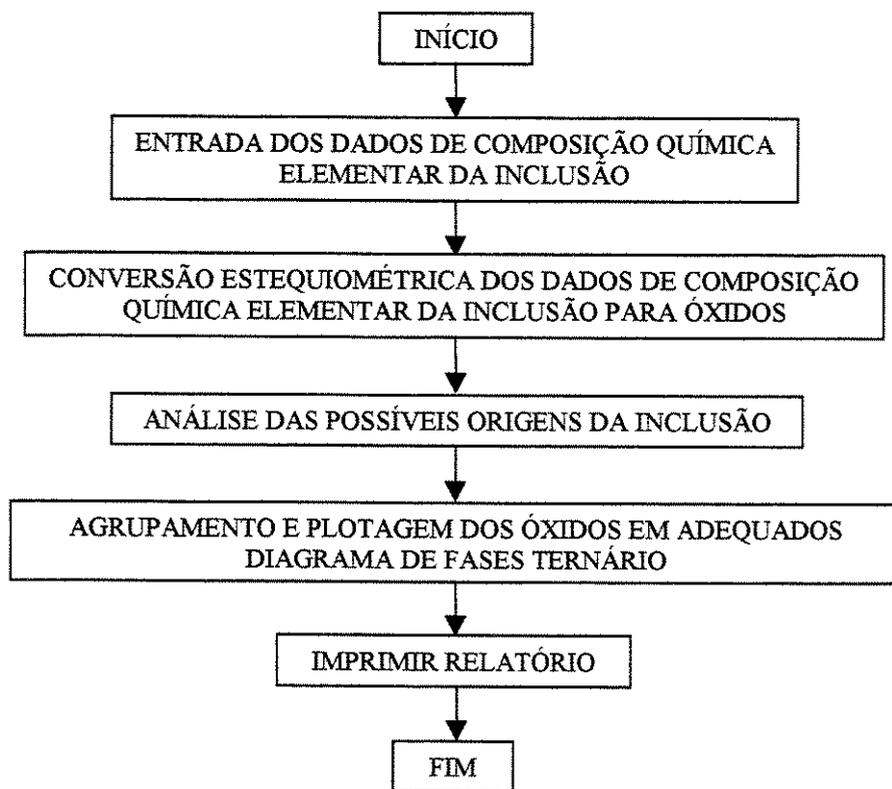


Figura 6.37 - Fluxograma do programa de representação e interpretação de composição química elementar de inclusões em diagrama de fases ternário

O diagrama de fases ternário, ilustrado na Figura (6.38), é o que melhor representou a evolução da composição química da maioria das inclusões não-metálicas analisadas durante as várias etapas do processo de fabricação do aço de baixo carbono desoxidado ao alumínio. Comparando-se o teor de alumina nas inclusões observadas em amostras no distribuidor (aço líquido) e no tarugo e fio máquina (aço solidificado), verifica-se que o teor de alumina aumentou consideravelmente após a solidificação do aço, ocorrendo, portanto, mudanças nas fases constituintes das inclusões e conseqüentemente na plasticidade das mesmas.

As Figuras (6.39) e (6.40) apresentam diagramas de fases quaternários que representam a evolução da composição química de inclusões que contêm em suas fases um certo nível de teor em MnO. Já as Figuras (6.41) e (6.42) mostram os diagramas de fases quaternários que levam em conta o efeito do teor do MgO no componente RO. Observa-se que, com o aumento do teor de MnO ou de MgO nas composições das inclusões, tem-se a formação de outras fases.

O acompanhamento da evolução da composição química das inclusões, observadas ao longo das várias etapas do processo de fabricação do aço SAE 1015 desoxidado ao alumínio, ilustra como a composição do componente RO afeta significativamente as fases constituintes das inclusões e, portanto, a deformabilidade e dureza dessas inclusões presentes nos produtos siderúrgicos.

É possível ainda estender o número de seções dos sistemas quaternários através de programas de modelos termodinâmicos encontrados no mercado, como por exemplo o Thermo-Calc, melhorando desta forma a representação e interpretação da composição de inclusões não-metálicas em aços.

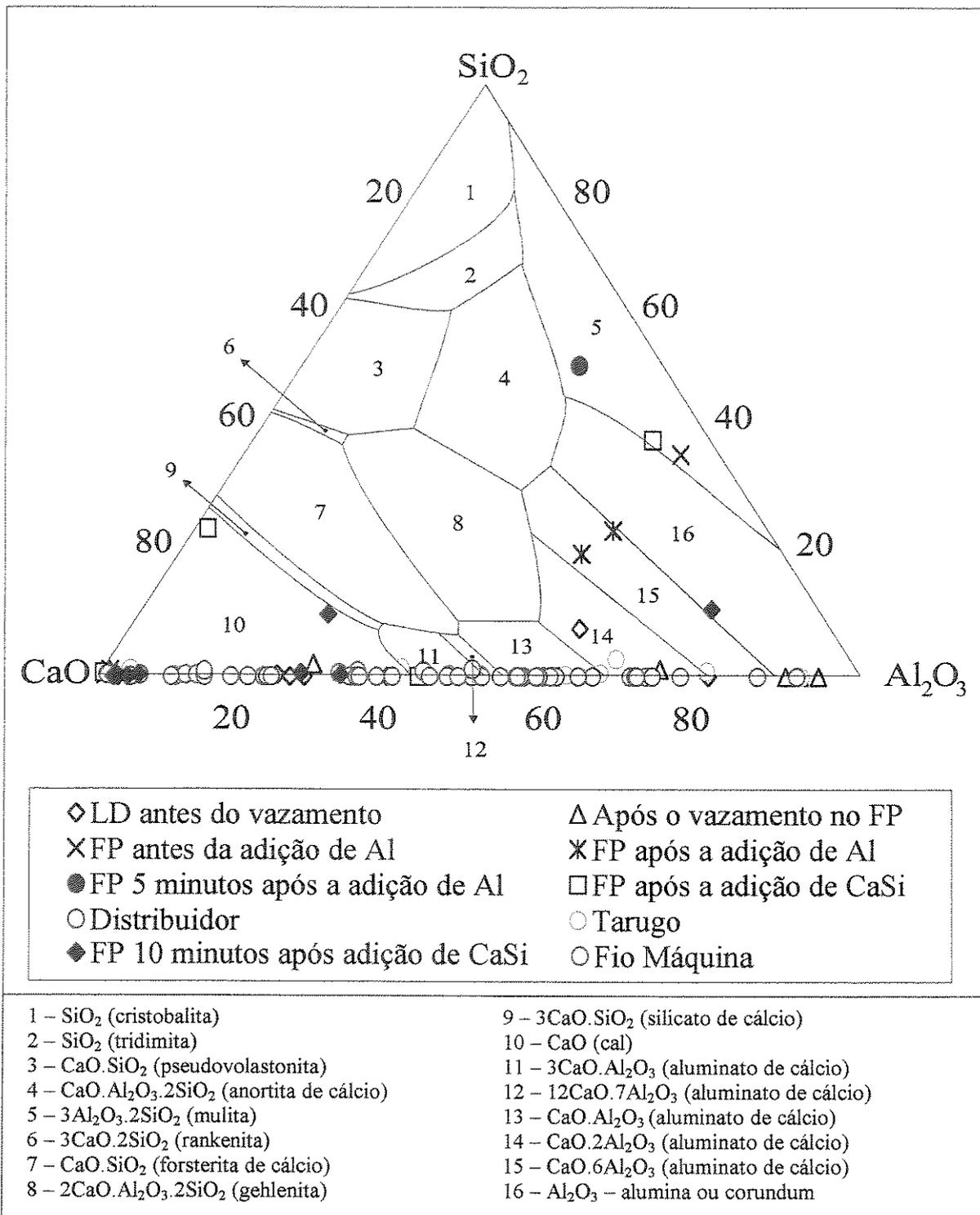


Figura 6.38 – Diagrama de fases ternário – RO.Al₂O₃.SiO₂ com os pontos plotados correspondentes às composições químicas das inclusões que possuem um teor em MgO menor que 2,5% e MnO menor que 7,5% (FP – forno panela e LD – convertedor)

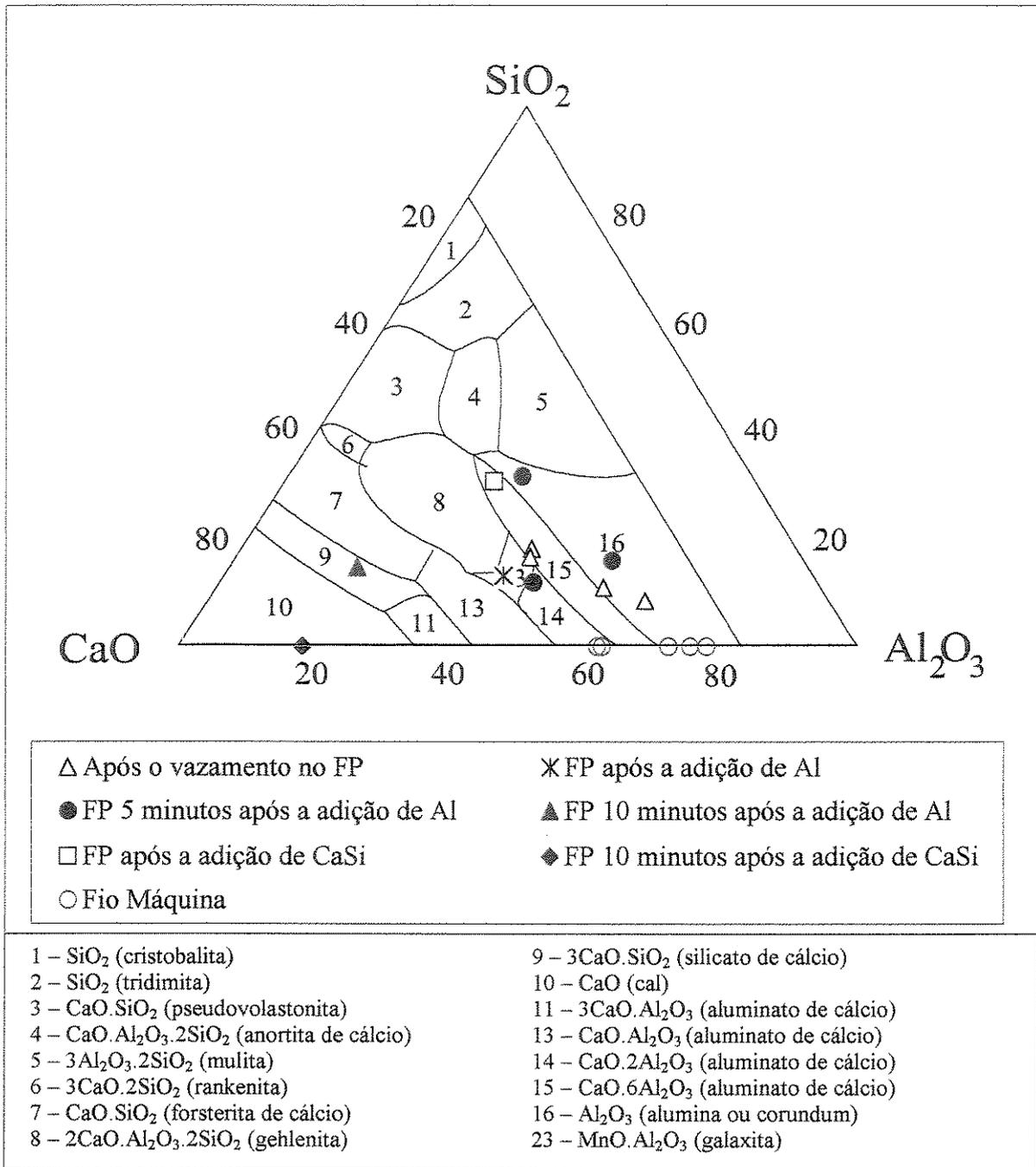


Figura 6.39 – Diagrama de fases quaternário – $\text{RO} \cdot \text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ com os pontos plotados sobre a seção de 15% de MnO correspondentes às composições químicas de MnO entre 7,5% a 17,5% (FP – forno panela)

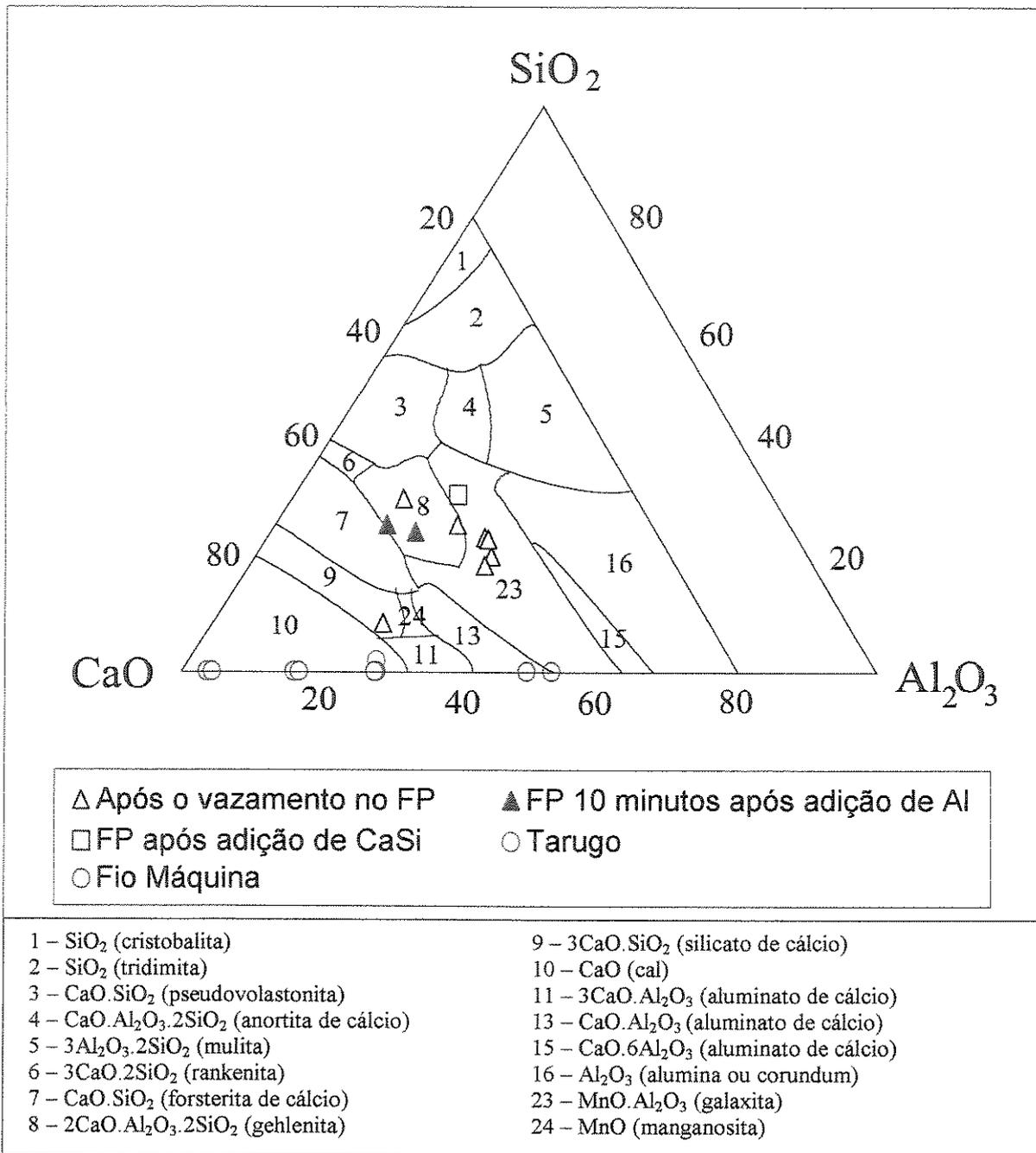


Figura 6.40 – Diagrama de fases quaternário – RO.MnO.Al₂O₃.SiO₂ com os pontos plotados sobre a seção de 20% de MnO correspondentes às composições químicas de MnO maior do que 17,5% (FP – forno panela)

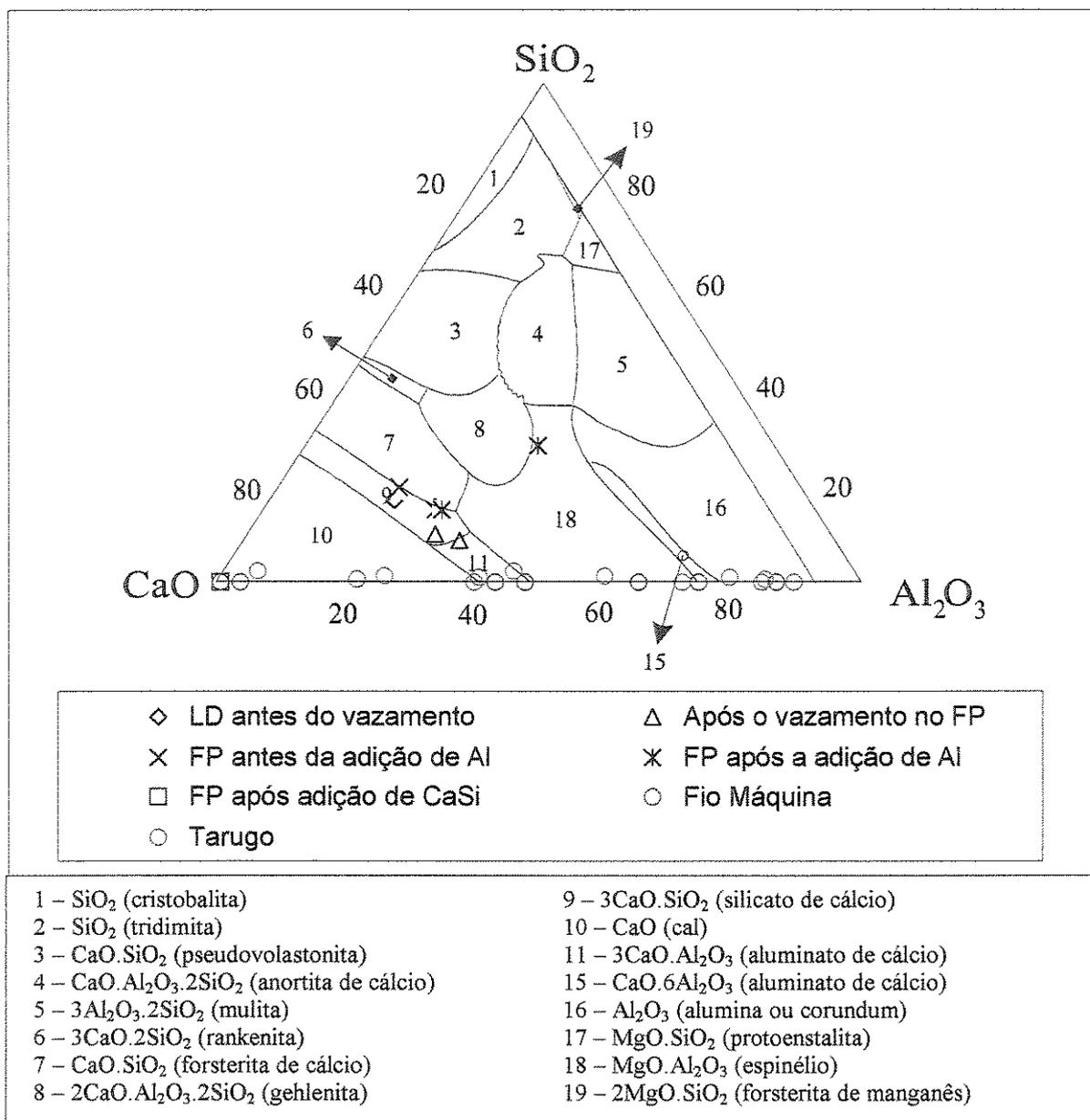


Figura 6.41 – Diagrama de fases quaternário – RO.MgO.Al₂O₃.SiO₂ com os pontos plotados sobre a seção de 5% de MgO correspondentes às composições químicas de MgO maior do que 2,5% e menor do que 7,5% (FP – forno panela e LD – convertedor)

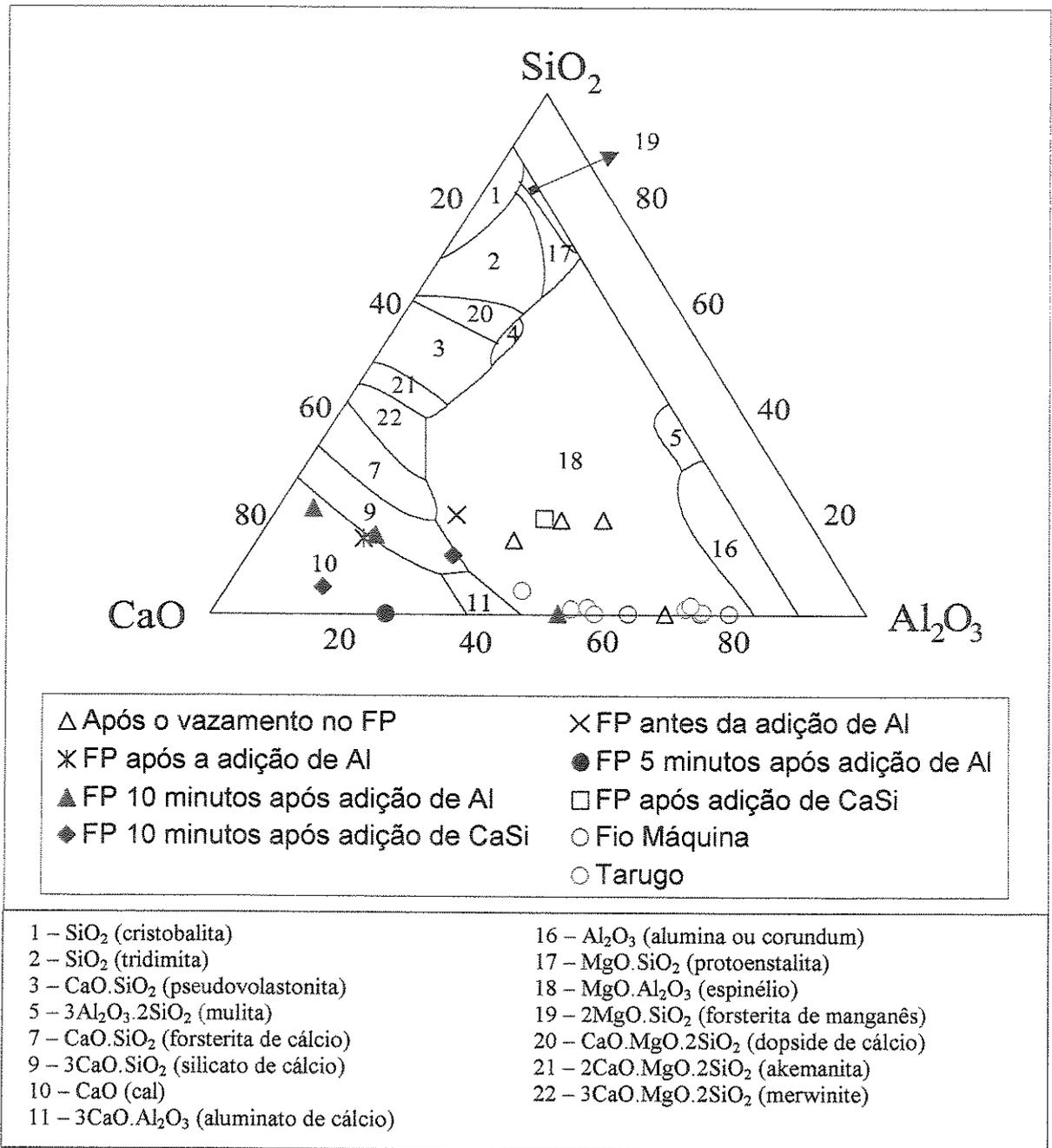


Figura 6.42 – Diagrama de fases quaternário – RO.MgO.Al₂O₃.SiO₂ com os pontos plotados sobre a seção de 10% de MgO correspondentes às composições químicas de MgO maior do que 10% (FP – forno panela)

6.3 - Interação Entre um Modelo Matemático de Solidificação e um Modelo Termodinâmico de Previsão de Inclusões Não-Metálicas ao Longo do Processo de Lingotamento Contínuo de Aço

O lingotamento contínuo representa um tipo de processo que necessita, ao longo de sua dinâmica, de equipamentos controlados que garantam a estabilidade da seqüência ininterrupta de trabalho. Nesse ponto atuam os modelos matemáticos, representados na forma de pacotes de programas, que constituem uma ferramenta útil aos engenheiros de usinas siderúrgicas a determinarem condições operacionais ótimas que assegurem a qualidade do produto final, pela minimização de defeitos estruturais e inclusões, produzindo um lingote com propriedades mecânicas desejadas. Dentre os trabalhos constantes na literatura, relacionados com a qualidade, verifica-se uma boa quantidade de publicações que analisam os defeitos estruturais do lingote como trincas, romboidade, porosidades e segregações. Entretanto, com relação à formação de inclusões durante o processo de lingotamento contínuo, a literatura não apresenta um número de estudos com a mesma intensidade.

A interação entre um modelo matemático de solidificação e um modelo termodinâmico de formação de inclusões permitiria prever o surgimento de inclusões ao longo do processo de lingotamento contínuo. Essa interação baseia-se na composição química do aço, na análise térmica do fenômeno da solidificação e na análise termodinâmica das reações químicas de formação de inclusões não-metálicas, visando maior conhecimento e controle destas inclusões, obtendo um produto de melhor qualidade. Com esse propósito, foi desenvolvido um programa computacional de interação entre um modelo matemático de solidificação do processo de lingotamento contínuo de placas de aços com um modelo termodinâmico de formação de inclusões não-metálicas para prever as suas ocorrência durante tal processo.

6.3.1 - Modelo matemático de solidificação do processo de lingotamento contínuo de placas de aços

A modelagem matemática da solidificação do processo de lingotamento contínuo de placas de aços constitui num modelo de transferência de calor unidimensional. O domínio físico modelado matematicamente é destacado na Figura (6.43) no volume de um quarto do lingote

(placa). Devido às altas taxas de extração de calor nas faces laterais da placa (principalmente na direção “x”) pelo molde e região de chuveiros, o fluxo de calor na direção de lingotamento (eixo z) é pequeno em relação às direções “x” e “y”, podendo ser desprezado. Frente à espessura da placa em relação a sua largura, o modelo unidirecional traduz eficientemente o comportamento térmico da placa na sua maior parte. O fluxo de calor bidimensional somente é observado nas proximidades da interseção entre a maior face da placa [paralela ao plano (yz)] e a menor [paralela ao plano (xz)], o que não justifica o emprego do modelo bidimensional para toda a extensão da placa. O comportamento térmico da área modelada matematicamente repete-se para toda extensão da seção transversal da placa [paralela ao plano (xz)].

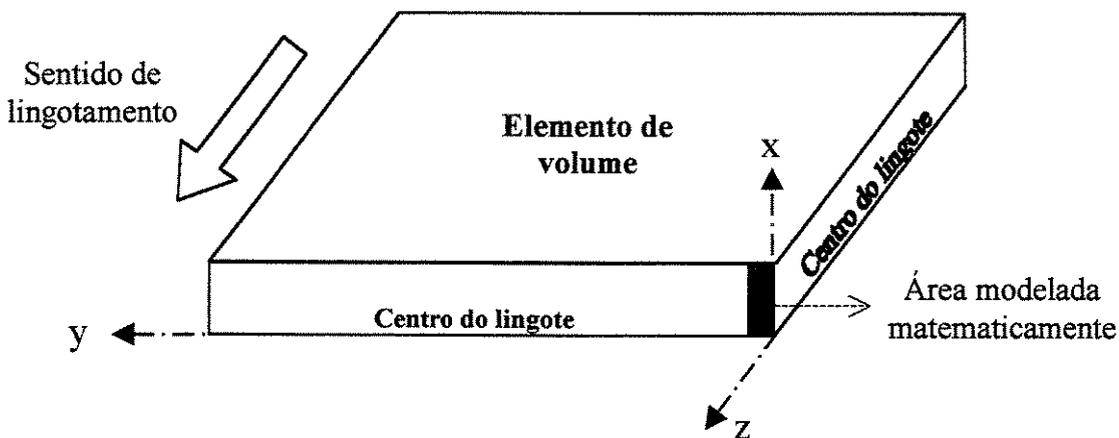


Figura 6.43 – Desenho esquemático de um quarto do lingote destacando a área modelada matematicamente

Segundo Incropera (1990), a transferência de calor envolvida no fenômeno da solidificação é representada pela Equação Geral de Condução de Calor em Regime Transitório, expressa no seu formato unidimensional:

$$\rho.c.\frac{\partial T}{\partial t} = k\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \dot{q}, \quad (6.1)$$

sendo: k = condutividade térmica [W/mK]; ρ = massa específica [kg/m³]; c = calor específico [J/kg.K]; T = temperatura [K]; t = tempo [s]; x = coordenada de espaço [m]; e

$$\dot{q} = \rho.L.\frac{\partial f_s}{\partial t} \quad (\text{geração interna de calor [W/m}^3]), \quad (6.2)$$

onde: L = calor latente de fusão da liga [J/kg]; e

f_s = fração solidificada do material na zona pastosa.

Com o resfriamento do metal líquido até a zona pastosa, inicia-se o crescimento dendrítico, sendo caracterizado no modelo matemático pela fração sólida (f_s). A fração sólida pode ser expressa por parâmetros como concentração e temperatura da liga. Entretanto, como o modelo matemático constitui-se em mapeamento térmico, é interessante que a fração sólida seja expressa em função da temperatura. Para o caso de aço, o comportamento da solidificação pode ser descrito pela Regra da Alavanca, quando se considera o equilíbrio termodinâmico do sistema, ou seja, a composição química permanece uniforme dentro de cada fase onde há completa difusão de soluto tanto na fase sólida quanto na fase líquida. Assim, a fração sólida segundo a Regra da Alavanca é dada por:

$$f_s = \left(\frac{1}{1-k'} \right) \left(\frac{T_L - T}{T_f - T} \right), \quad (6.3)$$

onde: k' = coeficiente de redistribuição do soluto;

T_L = temperatura liquidus [K]; e

T_f = temperatura de fusão do ferro [K].

Substituindo a Equação (6.2) na (6.1) chega-se a:

$$\rho \cdot c' \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \quad (6.4)$$

onde:

$$c' = c - L \cdot \frac{\partial f_s}{\partial T}. \quad (6.5)$$

De acordo com Voller (1991), durante a transformação do aço na faixa de temperaturas $T_s \leq T \leq T_L$, os parâmetros físicos são expressos por uma média ponderada entre as propriedades do estado sólido e líquido:

$$c = f_s \cdot c_s + (1 - f_s) c_L; \quad (6.6)$$

$$k = f_s \cdot k_s + (1 - f_s) k_L; \quad (6.7)$$

$$\rho = f_s \cdot \rho_s + (1 - f_s) \rho_L; \quad (6.8)$$

onde os subscritos \square_s e \square_L correspondem às propriedades físicas nos estados sólido e líquido respectivamente.

No método das diferenças finitas, a placa é acoplada por uma malha formada por elementos discretos de lados Δx e Δy , e o tempo é dividido em intervalos Δt . De acordo com esse método, cada elemento possui uma temperatura uniforme em seu interior. A equação diferencial da condução de calor é substituída por outra equivalente, porém aproximada, que pode ser obtida por desenvolvimento em Série de Taylor ou do balanço de energia. O objetivo da formulação das diferenças finitas é: a partir do conhecimento das temperaturas de todos os elementos, calcula-se novas temperaturas no próximo intervalo de tempo Δt . Assim, após a aplicação do Método das Diferenças Finitas (MDF) à Equação (6.4), obtém-se sua forma discretizada:

$$T_i^{n+1} = \frac{\Delta t}{\rho_i \cdot c_i' \cdot \Delta x^2} \left[k_{eq,i-1} \cdot (T_{i-1}^n - T_i^n) + k_{eq,i+1} \cdot (T_{i+1}^n - T_i^n) \right] + T_i^n, \quad (6.9)$$

onde: i = posição do elemento dentro da malha do MDF; e

n = interação no tempo do MDF;

A condutividade térmica equivalente dos elementos adjacentes ao elemento genérico (i) é calculada pelas expressões:

$$k_{eq,i-1} = \frac{2 \cdot k_{i-1} \cdot k_i}{k_{i-1} + k_i} \quad \text{e} \quad k_{eq,i+1} = \frac{2 \cdot k_{i+1} \cdot k_i}{k_{i+1} + k_i}. \quad (6.10)$$

A Figura (6.44) mostra a malha do MDF (com elementos de dimensões finitas: largura - Δx ; comprimento - Δx ; e profundidade unitária) acoplada ao sistema físico, juntamente com a condição de contorno de resfriamento proporcionado pelo ambiente que envolve a placa (molde e regiões de chuveiros).

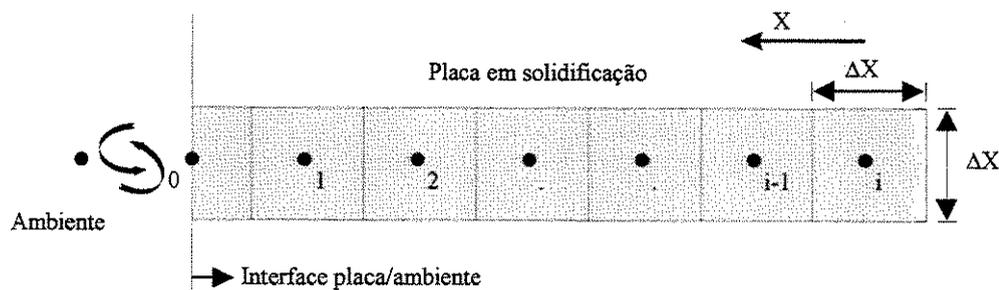


Figura 6.44 – Malha do MDF acoplada ao sistema físico

A Equação (6.9) é válida para os elementos (1) a (i) da malha. Para o elemento (0), a equação é dada por:

$$T_0^{n+1} = \frac{2.\Delta t}{\rho.c.\Delta x^2} \left[h.\Delta x(T_{amb} - T_0^n) + k_{eq1}.(T_1^n - T_0^n) \right] + T_0^n, \quad (6.11)$$

onde: T_{amb} = temperatura do ambiente que envolve a placa; e

h = coeficiente de transferência de calor na interface placa/ambiente [$W/m^2.K$]

Para o caso de resfriamento por chuveiros, existem expressões empíricas que correlacionam (h) com vazão de água. Uma das expressões existentes na literatura foi proposta por Bolle e Moureau (1946):

$$h = 0,333.\dot{m}^{-0,55}, \quad (6.12)$$

onde: (h) é expresso em [$kW/m^2.K$] e (\dot{m}) em [l/s].

As condições utilizadas na formulação matemática do modelo numérico para a solidificação unidirecional de placas de aços foram as seguintes:

- Fluxo de calor unidirecional;
- Coeficiente de transferência de calor da interface metal/molde (h_i) constante; e
- Coeficiente de transferência de calor da interface placa/ambiente (h) variável entre as regiões de resfriamento por chuveiros.

6.3.2 - Modelo termodinâmico das reações químicas de formação de inclusões não-metálicas

De acordo com Castro (1986), Cavallante (1987), Castellan (1984), Carvalho (1977), o estudo termodinâmico das reações químicas permite determinar, a qualquer instante ao longo do processo de lingotamento contínuo do aço, se uma dada reação química está ou não no equilíbrio, e ainda, se não está, em qual direção ela tende a ocorrer, ou seja, sob determinadas condições (temperatura e composição química) se uma certa reação química de formação de uma inclusão é ou não viável termodinamicamente.

A análise das reações químicas de formação de óxidos e sulfetos, durante a etapa de lingotamento contínuo, é de grande importância para a indústria siderúrgica, pois conhecendo-se

as condições termodinâmicas do sistema, que favorecem a ocorrência de tais reações, é possível ajustar a composição química do aço líquido e a taxa de resfriamento ao longo do processo de lingotamento contínuo com o objetivo de minimizar a formação de inclusões.

A expressão geral para o cálculo da variação da energia livre da reação química de formação de inclusões não-metálicas é dada pela seguinte equação:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad (6.13)$$

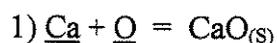
onde: ΔG = variação da energia livre da reação química (J / mol);

ΔG° = variação da energia livre padrão de reação química, quando todos os componentes estão em seus respectivos estados padrão (J / mol);

R = constante dos gases ideais (~8,3145 J / mol . K);

Q = razão entre as atividades dos produtos e reagentes envolvidos na reação química;

Adotando-se, para o oxigênio e os elementos químicos dissolvidos no aço, o estado padrão 1% em peso do soluto na solução, e para os óxidos e sulfetos, o estado-padrão raoultiano, pode-se escrever as equações das reações químicas de formação de inclusões não-metálicas da seguinte maneira:



$$\text{sabe-se que: } \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q = \Delta G^\circ + RT \ln [a_{\text{CaO}} / (h_{\text{Ca}} \cdot h_{\text{O}})] \quad (6.14)$$

$$\text{onde: } \Delta G^\circ = - 481.913,12 + 61,34 T$$

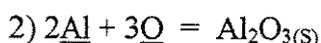
a_{CaO} = atividade raoultiana = 1 (puro);

h_{Ca} = atividade henriana = % Ca;

h_{O} = atividade henriana = % O.

Logo a equação para estimar o valor da energia livre da reação química de formação do óxido (CaO) fica da seguinte maneira:

$$\Delta G = - 481.913,12 + T \{61,34 + 8,3145 \times \ln [1 / (\% \text{Ca} \cdot \% \text{O})]\} \quad (6.15)$$



$$\text{sabe-se que: } \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q = \Delta G^\circ + RT \ln [a_{\text{Al}_2\text{O}_3} / (h_{\text{Al}}^2 \cdot h_{\text{O}}^3)] \quad (6.16)$$

$$\text{onde: } \Delta G^\circ = - 1.210.389,36 + 375,18 T$$

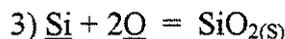
$a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ = atividade raoultiana = 1 (puro);

h_{Al} = atividade henriana = % Al;

h_O = atividade henriana = % O.

Logo a equação para estimar o valor da energia livre da reação química de formação do óxido (Al_2O_3) fica da seguinte maneira:

$$\Delta G = - 1.210.389,36 + T \{375,18 + 8,3145 \times \ln [1 / (\%Al^2 \cdot \%O^3)]\} \quad (6.17)$$



sabe-se que: $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q = \Delta G^\circ + RT \ln [a_{SiO_2} / h_{\underline{Si}} \cdot h_{\underline{O}}^2]$ (6.18)

onde: $\Delta G^\circ = - 553.513,91 + 206,06 T$

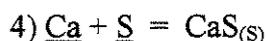
a_{SiO_2} = atividade raoultiana = 1 (puro);

$h_{\underline{Si}}$ = atividade henriana = % Si;

$h_{\underline{O}}$ = atividade henriana = % O.

Logo a equação para estimar o valor da energia livre da reação química de formação do óxido (SiO_2) fica da seguinte maneira:

$$\Delta G = - 553.513,91 + T \{206,06 + 8,3145 \times \ln [1 / (\%Si \cdot \%O^2)]\} \quad (6.19)$$



sabe-se que: $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q = \Delta G^\circ + RT \ln [a_{CaS} / (h_{\underline{Ca}} \cdot h_{\underline{S}})]$ (6.20)

onde: $\Delta G^\circ = - 375.848,72 + 30,33 T$

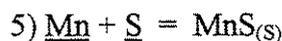
a_{CaS} = atividade raoultiana = 1 (puro);

$h_{\underline{Ca}}$ = atividade henriana = % Ca;

$h_{\underline{S}}$ = atividade henriana = % S.

Logo a equação para estimar o valor da energia livre da reação química de formação do sulfeto (CaS) fica da seguinte maneira:

$$\Delta G = - 375.848,72 + T \{30,33 + 8,3145 \times \ln [1 / (\%Ca \cdot \%S)]\} \quad (6.21)$$



sabe-se que: $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q = \Delta G^\circ + RT \ln [a_{MnS} / (h_{\underline{Mn}} \cdot h_{\underline{S}})]$ (6.22)

onde: $\Delta G^\circ = - 172.238,54 + 101,13 T$

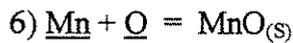
a_{MnS} = atividade raoultiana = 1 (puro);

$h_{\underline{Mn}}$ = atividade henriana = % Mn;

$h_{\underline{S}}$ = atividade henriana = % S.

Logo a equação para estimar o valor da energia livre da reação química de formação do sulfeto (MnS) fica da seguinte maneira:

$$\Delta G = - 172.238,54 + T \{ 101,13 + 8,3145 \times \ln [1 / (\%Mn \cdot \%S)] \} \quad (6.23)$$



sabe-se que: $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q = \Delta G^\circ + RT \ln [a_{MnO} / (h_{Mn} \cdot h_O)]$ (6.24)

onde: $\Delta G^\circ = - 285.164,70 + 123,01 T$

a_{MnO} = atividade raoultiana = 1 (puro);

h_{Mn} = atividade henriana = % Mn;

h_O = atividade henriana = % O.

Logo a equação para estimar o valor da energia livre da reação química de formação do óxido (MnO) fica da seguinte maneira:

$$\Delta G = - 285.164,70 + T \{ 123,01 + 8,3145 \times \ln [1 / (\%Mn \cdot \%O)] \} \quad (6.25)$$

Conhecendo a temperatura e a composição química do aço líquido, o teor de oxigênio dissolvido no mesmo, e assumindo as seguintes considerações:

- os óxidos e sulfetos formados são puros e não ocorre interação com os outros elementos contido no aço;

- não ocorre enriquecimento da concentração de solutos dissolvidos na fase líquida ou defronte à interface sólido/líquida, durante a etapa de solidificação do aço líquido, frente à presença de agitadores eletromagnéticos na máquina de lingotamento contínuo.

Assim, é possível calcular a variação da energia livre das reações químicas de formação das inclusões não-metálicas e verificar aquelas que apresentam maior ordem preferencial de ocorrência durante o processo de lingotamento contínuo do aço.

Após a verificação preferencial de ocorrência de uma determinada reação química, estabelece-se o equilíbrio termodinâmico entre o aço e a inclusão formada, calculando-se o teor do metal dissolvido no aço em equilíbrio com a inclusão formada, conforme descrito a seguir:



onde: $\Delta G^\circ = - 508.648,12 + 92,38 T$.

Sabe-se que: $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$,

$$\text{sendo: } Q = [(a_{\text{Fe(l)}} \cdot a_{\text{CaO(s)}}) / (a_{\text{FeO(l)}} \cdot h_{\text{Ca}})] .$$

No equilíbrio termodinâmico, tem-se que:

$$\Delta G = 0 \text{ e } Q = K_{\text{eq}} .$$

$$\text{Logo: } \Delta G^\circ = - RT \ln K_{\text{eq}} \Rightarrow K_{\text{eq}} = \exp [-(\Delta G^\circ / RT)] ,$$

$$\text{mas, } K_{\text{eq}} = [(a_{\text{Fe(l)eq}} \cdot a_{\text{CaO(s)eq}}) / (a_{\text{FeO(l)eq}} \cdot h_{\text{Caeq}})] .$$

Considerando que: $a_{\text{Fe(l)eq}} = a_{\text{CaO(s)eq}} = a_{\text{FeO(l)eq}} = 1$ (composto puro – atividade raoultiana = 1)

$$h_{\text{Caeq}} = \% \text{Ca}_{\text{eq}} \text{ (atividade henriana do elemento = \% do elemento) ,}$$

$$\text{assim: } \% \text{Ca}_{\text{eq}} = 1 / K_{\text{eq}} . \quad (6.26)$$



$$\text{onde: } \Delta G^\circ = - 352.292,8 + 125,44 T .$$

$$\text{Sabe-se que: } \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q ,$$

$$\text{sendo: } Q = [(a_{\text{Fe(l)}}^2 \cdot a_{\text{SiO2(s)}}) / (a_{\text{FeO(l)}}^2 \cdot h_{\text{Si}})] .$$

No equilíbrio termodinâmico, tem-se que:

$$\Delta G = 0 \text{ e } Q = K_{\text{eq}} .$$

$$\text{Logo: } \Delta G^\circ = - RT \ln K_{\text{eq}} \Rightarrow K_{\text{eq}} = \exp [-(\Delta G^\circ / RT)] ,$$

$$\text{mas, } K_{\text{eq}} = [(a_{\text{Fe(l)eq}}^2 \cdot a_{\text{SiO2(s)eq}}) / (a_{\text{FeO(l)eq}}^2 \cdot h_{\text{Sieq}})] .$$

Considerando que: $a_{\text{Fe(l)eq}} = a_{\text{SiO2(s)eq}} = a_{\text{FeO(l)eq}} = 1$ (composto puro – atividade raoultiana = 1)

$$h_{\text{Sieq}} = \% \text{Si}_{\text{eq}} \text{ (atividade henriana do elemento = \% do elemento) ,}$$

$$\text{assim: } \% \text{Si}_{\text{eq}} = 1 / K_{\text{eq}} . \quad (6.27)$$



$$\text{onde: } \Delta G^\circ = - 847.636,56 + 218,15 T .$$

$$\text{Sabe-se que: } \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q ,$$

$$\text{sendo: } Q = [(a_{\text{Fe(l)}}^3 \cdot a_{\text{Al2O3(s)}}) / (a_{\text{FeO(l)}}^3 \cdot h_{\text{Al}}^2)] .$$

No equilíbrio termodinâmico, tem-se que:

$$\Delta G = 0 \text{ e } Q = K_{\text{eq}} .$$

$$\text{Logo: } \Delta G^\circ = - RT \ln K_{\text{eq}} \Rightarrow K_{\text{eq}} = \exp [-(\Delta G^\circ / RT)] ,$$

$$\text{mas, } K_{\text{eq}} = [(a_{\text{Fe(l)eq}}^3 \cdot a_{\text{Al2O3(s)eq}}) / (a_{\text{FeO(l)eq}}^3 \cdot h_{\text{Al}^2\text{eq}})] .$$

Considerando que: $a_{\text{Fe(l)eq}} = a_{\text{Al2O3(s)eq}} = a_{\text{FeO(l)eq}} = 1$ (composto puro – atividade raoultiana = 1)

$$h_{\text{Al}^2\text{eq}} = \% \text{Al}_{\text{eq}} \text{ (atividade henriana do elemento = \% do elemento) ,}$$

$$\text{assim: } \% \text{ Al}_{\text{eq}} = (1 / K_{\text{eq}})^{1/2} . \quad (6.28)$$



onde: $\Delta G^\circ = - 164.246,10 + 70,67 T$.

Sabe-se que: $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$

sendo: $Q = [(a_{\text{Fe}(l)} \cdot a_{\text{MnO}(s)}) / (a_{\text{FeO}(l)} \cdot h_{\underline{\text{Mn}}})]$.

No equilíbrio termodinâmico, tem-se que:

$$\Delta G = 0 \quad \text{e} \quad Q = K_{\text{eq}} .$$

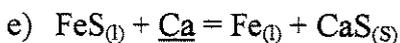
Logo: $\Delta G^\circ = - RT \ln K_{\text{eq}} \quad \Rightarrow \quad K_{\text{eq}} = \exp [-(\Delta G^\circ / RT)]$,

mas, $K_{\text{eq}} = [(a_{\text{Fe}(l)\text{eq}} \cdot a_{\text{MnO}(s)\text{eq}}) / (a_{\text{FeO}(l)\text{eq}} \cdot h_{\underline{\text{Mn}}\text{eq}})]$.

Considerando que: $a_{\text{Fe}(l)\text{eq}} = a_{\text{MnO}(s)\text{eq}} = a_{\text{FeO}(l)\text{eq}} = 1$ (composto puro – atividade raoultiana = 1)

$$h_{\underline{\text{Mn}}\text{eq}} = \% \text{ Mn}_{\text{eq}} \text{ (atividade henriana do elemento = \% do elemento) ,}$$

assim: $\% \text{ Mn}_{\text{eq}} = 1 / K_{\text{eq}}$. (6.29)



onde: $\Delta G^\circ = - 537.644 + 110,92 T$.

Sabe-se que: $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$

sendo: $Q = [(a_{\text{Fe}(l)} \cdot a_{\text{CaS}(s)}) / (a_{\text{FeS}(l)} \cdot h_{\underline{\text{Ca}}})]$.

No equilíbrio termodinâmico, tem-se que:

$$\Delta G = 0 \quad \text{e} \quad Q = K_{\text{eq}} .$$

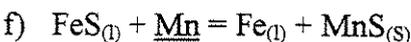
Logo: $\Delta G^\circ = - RT \ln K_{\text{eq}} \quad \Rightarrow \quad K_{\text{eq}} = \exp [-(\Delta G^\circ / RT)]$,

mas, $K_{\text{eq}} = [(a_{\text{Fe}(l)\text{eq}} \cdot a_{\text{CaS}(s)\text{eq}}) / (a_{\text{FeS}(l)\text{eq}} \cdot h_{\underline{\text{Ca}}\text{eq}})]$.

Considerando que: $a_{\text{Fe}(l)\text{eq}} = a_{\text{CaS}(s)\text{eq}} = a_{\text{FeS}(l)\text{eq}} = 1$ (composto puro – atividade raoultiana = 1)

$$h_{\underline{\text{Ca}}\text{eq}} = \% \text{ Ca}_{\text{eq}} \text{ (atividade henriana do elemento = \% do elemento) ,}$$

assim: $\% \text{ Ca}_{\text{eq}} = 1 / K_{\text{eq}}$. (6.30)



onde: $\Delta G^\circ = - 168.221,90 + 85,35 T$.

Sabe-se que: $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$

sendo: $Q = [(a_{\text{Fe}(l)} \cdot a_{\text{MnS}(s)}) / (a_{\text{FeS}(l)} \cdot h_{\underline{\text{Mn}}})]$.

No equilíbrio termodinâmico, tem-se que:

$$\Delta G = 0 \text{ e } Q = K_{eq}.$$

$$\text{Logo: } \Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} \Rightarrow K_{eq} = \exp [-(\Delta G^\circ / RT)],$$

$$\text{mas, } K_{eq} = [(a_{Fe(l)eq} \cdot a_{MnS(s)eq}) / (a_{FeS(l)eq} \cdot h_{Mneq})].$$

Considerando que: $a_{Fe(l)eq} = a_{MnS(s)eq} = a_{FeS(l)eq} = 1$ (composto puro – atividade raoultiana = 1)

$$h_{Mneq} = \%Mn_{eq} \text{ (atividade henriana do elemento = \% do elemento),}$$

$$\text{assim: } \%Mn_{eq} = 1 / K_{eq}. \quad (6.31)$$

Em seguida, a partir da estequiometria das reações de formação de inclusões e dos teores dos elementos químicos metálicos (Ca, Al, Si, Mn) que reagem com os elementos não-metálicos (oxigênio e enxofre) para formar as inclusões de óxidos e sulfetos, calculam-se a quantidade de inclusões formadas e em equilíbrio no aço líquido, bem como os teores de oxigênio e enxofre que vão permanecer disponíveis no aço para reagir e aqueles em equilíbrio com o metal que reage com os mesmos. Também, utilizando esse mesmo procedimento, calculam-se os teores dos elementos metálicos disponíveis no aço para reagir e aqueles em equilíbrio com as inclusões de óxidos ou sulfetos. A Tabela (6.8) mostra os cálculos para a obtenção das inclusões formadas a partir da estequiometria das reações químicas de formação de inclusões de óxidos e sulfetos.

Tabela 6.8 –Estequiometria das reações químicas de formação de inclusões de óxidos e sulfetos

REAÇÕES QUÍMICAS DE FORMAÇÃO DE INCLUSÕES	CÁLCULOS NO EQUILÍBRIO	CÁLCULOS A PARTIR DE ELEMENTOS DISPONÍVEIS PARA REAGIREM (DR)
$\underline{Ca} + \underline{O} = CaO_{(s)}$ 40 16 = 56	$\%O_{eq} = 0,4 (\%Ca_{eq})$ $\%CaO_{eq} = 1,4 (\%Ca_{eq})$	$\%O_{DR} = \%O_{AÇO} - \%O_{eq}$ e $\%Ca_{DR} = \%Ca_{AÇO} - \%Ca_{eq}$ $\%CaO_F = 3,5 (\%O_{DR})$ ou $\%CaO_F = 1,4 (\%Ca_{DR})$
$\underline{Si} + 2 \underline{O} = SiO_{2(s)}$ 28 32 = 60	$\%O_{eq} = 1,143 (\%Si_{eq})$ $\%SiO_{2eq} = 2,143 (\%Si_{eq})$	$\%O_{DR} = \%O_{AÇO} - \%O_{eq}$ e $\%Si_{DR} = \%Si_{AÇO} - \%Si_{eq}$ $\%SiO_{2F} = 1,875 (\%O_{DR})$ ou $\%SiO_{2F} = 2,143 (\%Si_{DR})$
$2 \underline{Al} + 3 \underline{O} = Al_2O_{3(s)}$ 54 48 = 102	$\%O_{eq} = 0,889 (\%Al_{eq})$ $\%Al_2O_{3eq} = 1,889 (\%Al_{eq})$	$\%O_{DR} = \%O_{AÇO} - \%O_{eq}$ e $\%Al_{DR} = \%Al_{AÇO} - \%Al_{eq}$ $\%Al_2O_{3F} = 2,125 (\%O_{DR})$ ou $\%Al_2O_{3F} = 1,889 (\%Al_{DR})$
$\underline{Mn} + \underline{O} = MnO_{(s)}$ 55 16 = 71	$\%O_{eq} = 0,291 (\%Mn_{eq})$ $\%MnO_{eq} = 1,291 (\%Mn_{eq})$	$\%O_{DR} = \%O_{AÇO} - \%O_{eq}$ e $\%Mn_{DR} = \%Mn_{AÇO} - \%Mn_{eq}$ $\%MnO_F = 4,438 (\%O_{DR})$ ou $\%MnO_F = 1,291 (\%Mn_{DR})$
$\underline{Ca} + \underline{S} = CaS_{(s)}$ 40 32 = 72	$\%S_{eq} = 0,8 (\%Ca_{eq})$ $\%CaS_{eq} = 1,8 (\%Ca_{eq})$	$\%S_{DR} = \%S_{AÇO} - \%S_{eq}$ e $\%Ca_{DR} = \%Ca_{AÇO} - \%Ca_{eq}$ $\%CaS_F = 2,25 (\%S_{DR})$ ou $\%CaS_F = 1,8 (\%Ca_{DR})$
$\underline{Mn} + \underline{S} = MnS_{(s)}$ 55 32 = 87	$\%S_{eq} = 0,582 (\%Mn_{eq})$ $\%MnS_{eq} = 1,582 (\%Mn_{eq})$	$\%S_{DR} = \%S_{AÇO} - \%S_{eq}$ e $\%Mn_{DR} = \%Mn_{AÇO} - \%Mn_{eq}$ $\%MnS_F = 2,719 (\%S_{DR})$ ou $\%MnS_F = 1,582 (\%Mn_{DR})$

6.3.3 - Interação entre o modelo matemático de solidificação e o termodinâmico

A interação entre o modelo matemático de solidificação e o termodinâmico foi estabelecida conforme ilustra o diagrama da Figura (6.45). O modelo de solidificação fornece o mapeamento térmico da placa para o termodinâmico, onde são calculadas as variações das energias livres das reações de formação de inclusões, estabelecendo a ordem preferencial de ocorrência de cada reação, gerando o mapeamento da concentração em peso das inclusões formadas em cada instante de tempo, durante a solidificação da placa (lingote). A análise do perfil de concentrações das inclusões envolveu somente as inclusões secundárias e terciárias que surgem respectivamente nas zonas líquida e pastosa do lingote, uma vez que as inclusões primárias são formadas na etapa de desoxidação do aço no forno panela.

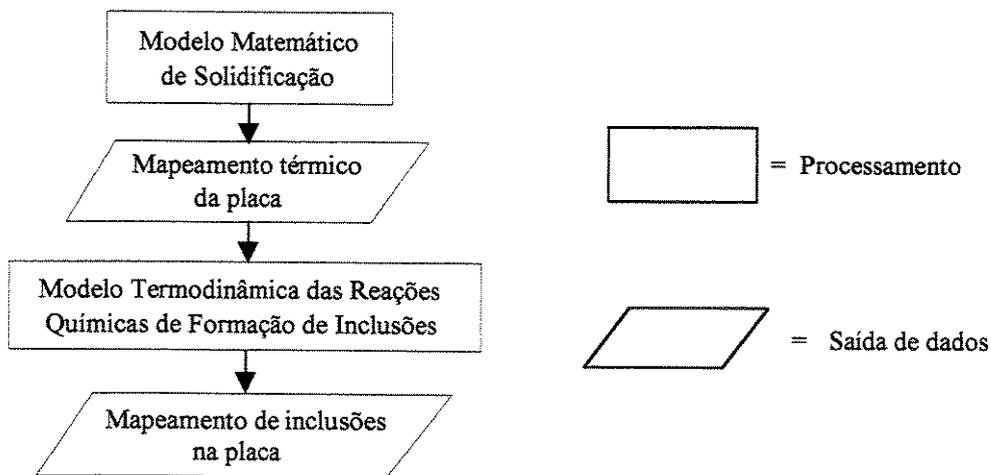


Figura 6.45 – Diagrama geral de funcionamento da interação entre o modelo matemático e o termodinâmico para a previsão de formação de inclusões

As condições de operação da máquina de lingotamento contínuo de placas utilizadas no modelo matemático de solidificação são mostradas na Tabela (6.9).

A Figura (6.46) mostra o fluxograma com as principais etapas do programa desenvolvido para a determinação da quantidade de inclusões formadas ao longo do processo de lingotamento contínuo de placas de aços.

Para efeito de cálculo foi considerado um aço SAE 1015, desoxidado ao alumínio, apresentando composição química conforme a Tabela (6.10). Para verificar a influência do teor

de oxigênio dissolvido no banho foi considerado inicialmente o teor de oxigênio de (0,045%) e, posteriormente, um teor de (0,000045 %).

Tabela 6.9 - Características dimensionais, dados de entrada no modelo de solidificação de lingotamento contínuo de placas

Metal	k_s [W/mK]	k_l [W/mK]	c_s [J/kgK]	c_l [J/kgK]	ρ_l [kg/m ³]	ρ_s [kg/m ³]	T_f [K]	T_S [K]	T_i [K]
Aço 1015	29,3	25,4	670	679	7400	7000	1808	1768	1798
Dimensões da placa [m] : 1,2 x 0,18 x 0,8									
Velocidade de lingotamento [m/s] : 0,01167									
Temperatura de vazamento [K] : 1853									
Temperatura de entrada da água de refrigeração no molde [K] : 293									
Coeficiente de transferência de calor global no molde na direção 'x' [W/m ² K] : 1800									
Região de Chuveiros									
Zona de Chuveiros	Distância do Menisco [m]		Comprimento da Zona [m]		Vazão de água [l/s]				
Primeira	1,5		0,7		11,57				
Segunda	2,2		0,7		6,86				
Terceira	3,0		0,8		4,92				
Quarta	3,8		0,8		3,76				
Quinta	5,0		1,2		2,74				
Sexta	7,0		2,0		1,94				

Tabela 6.10 - Composição química do aço SAE 1015 desoxidado ao alumínio – (% em peso)

%Ca	%Al	%Mn	%S	%Si	%C	%P	%N₂
0,0063	0,027	0,34	0,009	0,062	0,145	0,010	0,0036

Os resultados obtidos a partir da interação dos modelos matemáticos de solidificação e termodinâmico são mostrados nas Figuras (6.47) a (6.50). Os resultados da simulação realizada considerando o banho com (0,045% de oxigênio) são apresentados nas Figuras (6.47) a (6.49). Já a Figura (6.50) mostra o resultado da simulação considerando o banho com (0,000045% de oxigênio). Os gráficos revelam as porcentagens das concentrações médias em peso de cada tipo

de inclusão nas zonas pastosa e líquida da placa em cada região de resfriamento da máquina de lingotamento contínuo.

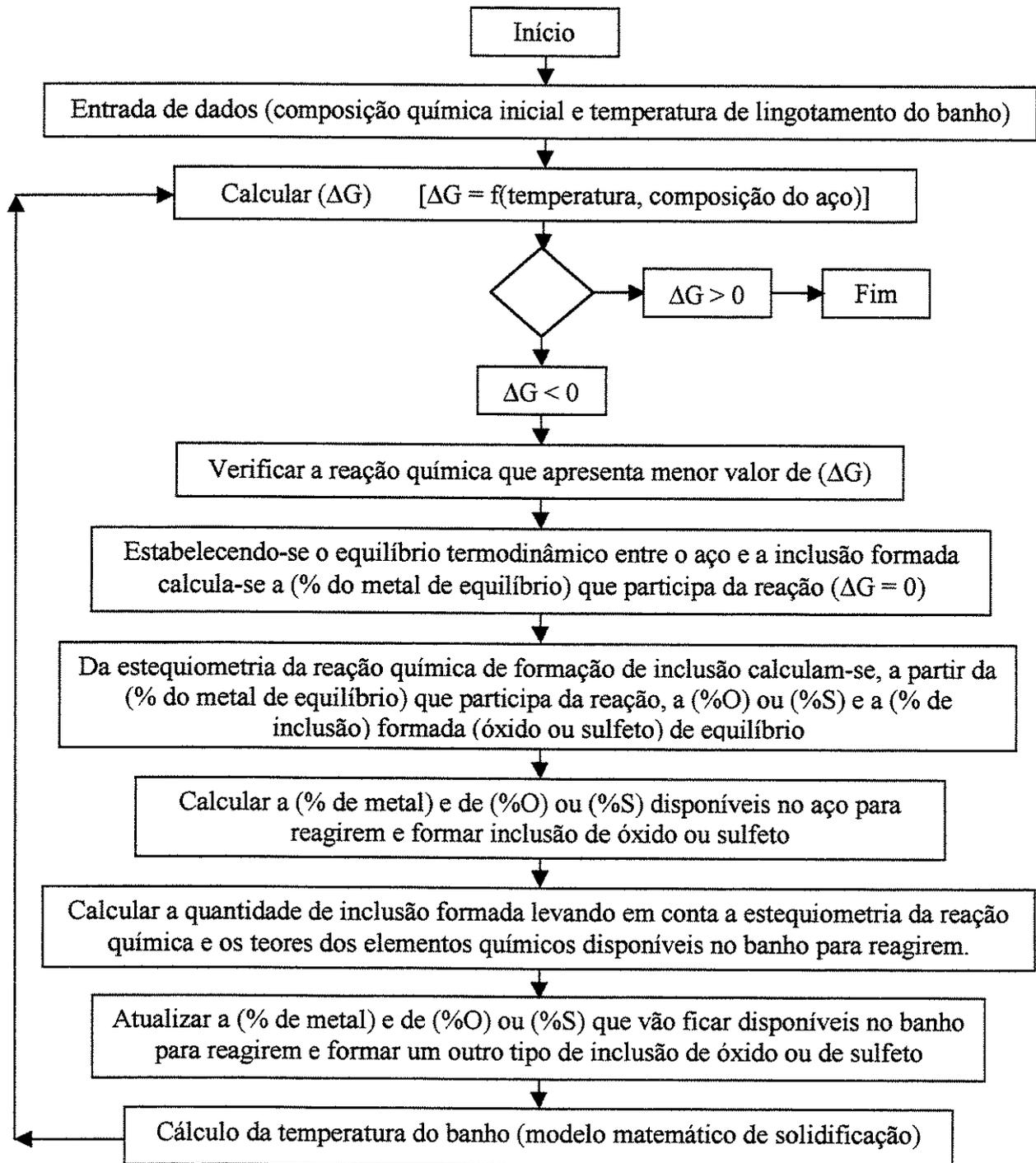


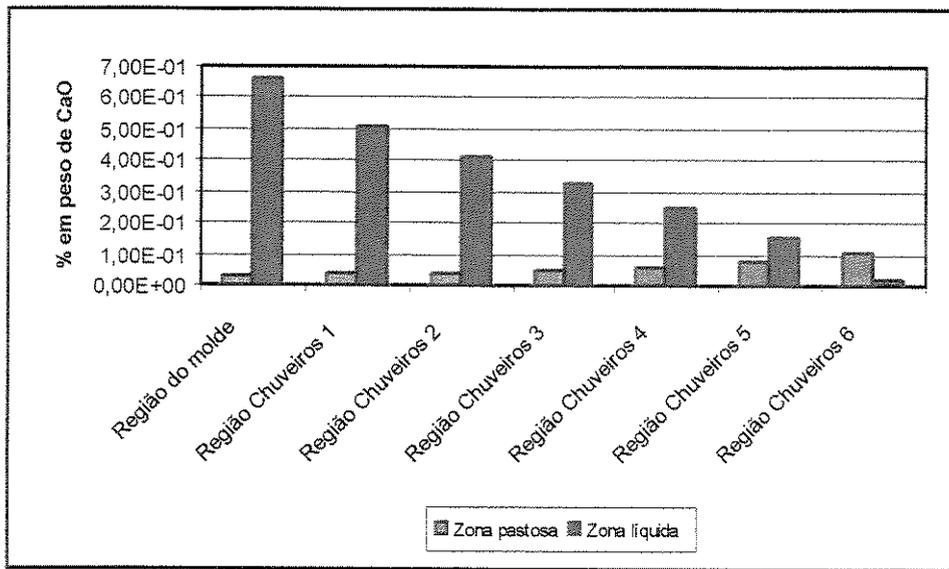
Figura 6.46 - Fluxograma do programa termodinâmico para a determinação da quantidade de inclusões formadas ao longo do processo de lingotamento contínuo de aço

Observa-se que as equações termodinâmicas de formação das inclusões são fortemente influenciadas por dois fatores que controlam a quantidade de inclusões geradas: concentração dos reagentes químicos e temperatura em cada posição do lingote. A partir da contribuição ou não de cada fator, as inclusões são formadas em maior ou menor quantidade ou até mesmo não se formam como foi o caso das inclusões de óxido e sulfeto de manganês que não foram geradas durante todo o processo de lingotamento contínuo.

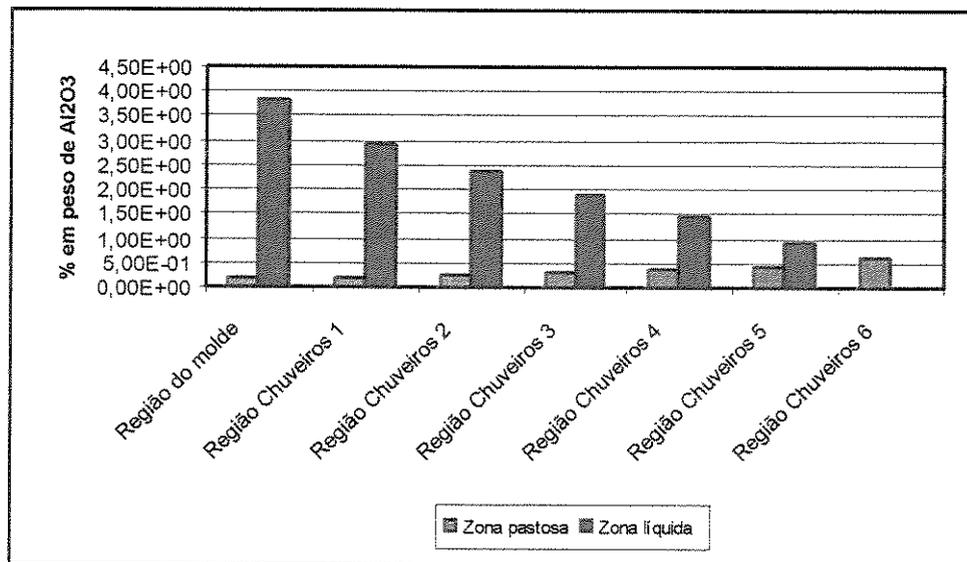
À medida que ocorre a solidificação da placa, a quantidade de solutos disponíveis para serem reagidos decresce, pois são consumidos para a formação de inclusões que ficam retidas na casca sólida. Esse fenômeno tem uma grande influência quando se analisa a porcentagem da concentração média em peso das inclusões na zona líquida: CaO, Al₂O₃, SiO₂ e CaS diminuem à medida que a solidificação evolui, [Figuras (6.47) a (6.50)], sendo mais intenso sobre as demais inclusões (MnS e MnO) que nem sequer se formaram. Entretanto, para o caso da análise da zona pastosa, esse fenômeno não é relevante nas inclusões CaO, Al₂O₃ e SiO₂ nas quais se pode observar um pequeno aumento de seus teores.

Um fato interessante é observado no gráfico da Figura (6.50), resultado da simulação considerando o teor de oxigênio dissolvido no banho de (0,000045%). Nesse caso observa-se a ocorrência de somente inclusões de CaS na fase líquida. Esse fato é explicado pela pequena quantidade de teor de oxigênio dissolvido no banho. Tal fato mostrou-se fortemente ligado ao aspecto da composição química do banho, podendo-se concluir que é possível ajustar a composição química do aço antes do processo de solidificação para minimizar ou promover a formação de determinados tipos de inclusões.

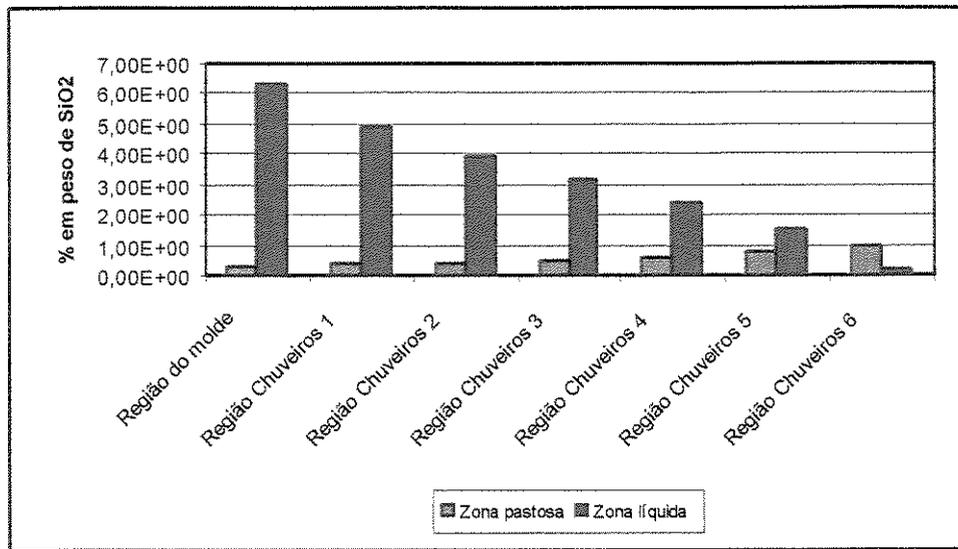
Assim, por meio da interação do modelo matemático de solidificação com o modelo termodinâmico, baseado na variação de energia livre de Gibbs das reações de formação de inclusões não-metálicas, é possível prever e quantificar as inclusões que são formadas ao longo do processo de lingotamento contínuo de aço, constituindo-se numa ferramenta útil na melhoria da qualidade final do lingote produzido.



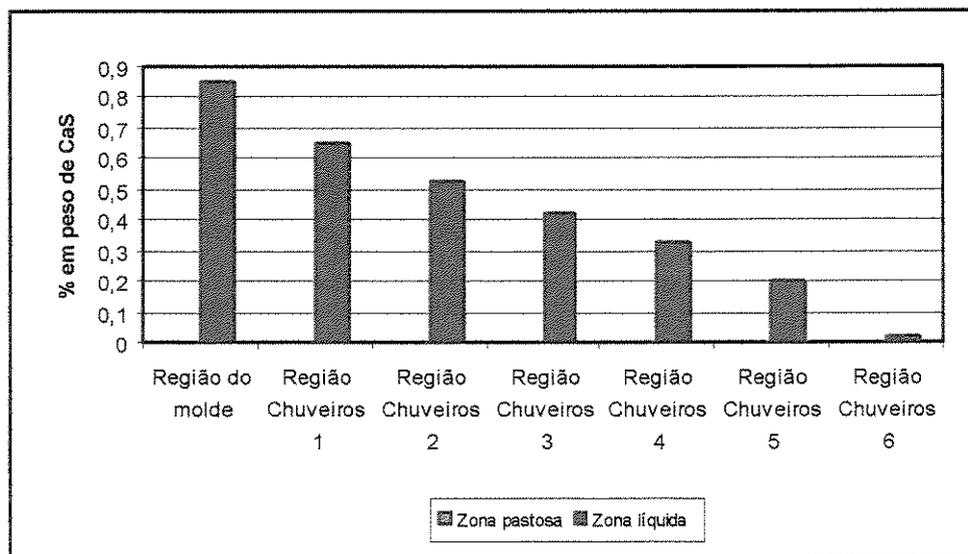
Figuras 6.47 – Concentração média em peso da inclusão CaO nas zonas pastosa e líquida da placa para cada região de resfriamento da máquina de lingotamento contínuo (simulação considerando o teor de oxigênio no banho de 0,045%)



Figuras 6.48 – Concentração média em peso da inclusão Al₂O₃ nas zonas pastosa e líquida da placa para cada região de resfriamento da máquina de lingotamento contínuo (simulação considerando o teor de oxigênio no banho de 0,045%)



Figuras 6.49 – Concentração média em peso da inclusão SiO_2 nas zonas pastosa e líquida da placa para cada região de resfriamento da máquina de lingotamento contínuo (simulação considerando o teor de oxigênio no banho de 0,045%)



Figuras 6.50 – Concentração média em peso da inclusão CaS nas zonas pastosa e líquida da placa para cada região de resfriamento da máquina de lingotamento contínuo (simulação considerando o teor de oxigênio no banho de 0,000045%)

Capítulo 7

Conclusões e Propostas para Trabalhos Futuros

7.1 Conclusões

A análise de inclusões não-metálicas, a partir de amostras obtidas ao longo das diferentes etapas do processo de fabricação do aço de baixo carbono (SAE 1015), desoxidado ao alumínio, produzido por lingotamento contínuo na forma de tarugo e posteriormente transformado em fio máquina, pelo processo de laminação, permite que sejam extraídas as seguintes conclusões:

1 – O acompanhamento e coleta de amostras ao longo das várias etapas do processo de elaboração do aço analisado neste trabalho permitiu conhecer melhor a evolução do tamanho, da forma, da distribuição e da composição química das inclusões presentes nesse tipo de aço. Essa metodologia utilizada na investigação das inclusões nos aços (SAE 1015), desoxidados ao alumínio, pode ser empregada também para outros tipos de aços de interesse para a siderurgia.

2 – As inclusões não-metálicas analisadas nas amostras coletadas ao longo das diferentes etapas do processo de elaboração do aço SAE 1015, desoxidado ao alumínio, apresentaram as seguintes composições químicas:

- $[\text{SiO}_2 - \text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{MnO} - \text{MgO}]$ – foram observadas nas inclusões presentes nas amostras colhidas nas etapas: antes e após o vazamento do aço para o forno panela; e antes e após a adição de alumínio em forma de fio.

- $[\text{FeO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MnO} - \text{MgO}]$ – foram detectadas nas inclusões encontradas nas amostras colhidas nas etapas de 5 e 10 minutos após a adição de alumínio em forma de fio. Nessas etapas, foi observada a presença do enxofre que provavelmente se encontra na forma de FeS.

- $[\text{FeO} - \text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MnO} - \text{MgO}]$ – foram encontradas nas inclusões analisadas nas amostras colhidas nas demais etapas: após e 10 minutos após a adição de cálcio na forma de CaSi; distribuidor; tarugo; e fio máquina. Nessas etapas, foi observada a presença do enxofre que possivelmente se encontra nas formas de CaS e MnS, principalmente após a solidificação do aço.

3 – As inclusões que apresentaram em suas microanálises, principalmente aquelas após a etapa final de tratamento do aço no forno panela, os elementos químicos Al, Ca, S (e pequenas quantidades dos outros elementos, por exemplo, Mn, Mg e Fe) mostraram que o “Al” está ligado com o “Ca” formando aluminato de cálcio e que também parte do “Ca” está ligado com o “S”, formando CaS, indicando que o sulfeto de cálcio (CaS) se deposita ao redor das inclusões de aluminato de cálcio.

4 – Após a etapa de desoxidação do aço de baixo carbono (SAE 1015), desoxidado ao alumínio, a adição de cálcio ao aço, na forma de CaSi, transforma as inclusões de alumina, que são sólidas na temperatura de fabricação do aço, em aluminatos de cálcio. Essas inclusões são líquidas nas temperaturas de elaboração do aço, mas após a etapa de solidificação do aço líquido (tarugo e fio máquina), elas realmente apresentam a forma redonda (esférica) com diâmetros variando de 1 a 45µm.

5 – As inclusões não-metálicas formadas ao longo das diferentes etapas do processo de fabricação do aço SAE 1015, desoxidado ao alumínio, apresentaram as formas e tamanhos, conforme mostra a Tabela (7.1).

Tabela 7.1 – Tamanhos e formas das inclusões não-metálicas formadas ao longo das diferentes etapas do processo de fabricação do aço de baixo carbono (SAE 1015) desoxidado ao alumínio

ETAPAS DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO AÇO SAE 1015 DESOXIDADO AO ALUMÍNIO	FORMAS	TAMANHOS (µm)
Antes do vazamento do aço para o forno panela	aglomerada, alongada, arredonda, irregular e redonda	1,5 a 200
Após o vazamento do aço no forno panela	arredondada, irregular e redonda	3,5 a 600
Antes da adição de “Al” na forma de fio	redonda	1 a 105
Após adição de “Al” na forma de fio	arredondada, irregular e redonda	2 a 380
5 minutos após adição de “Al” na forma de fio	aglomerada, alongada, arredondada, facetada, irregular e redonda	2 a 500
10 minutos após adição de “Al” na forma de fio	alongada, arredondada e redonda	2 a 450
Após adição de “Ca” na forma de CaSi	arredondada, irregular e redonda	4 a 850
10 minutos após adição de CaSi	aglomerada, arredondada, irregular e redonda	2 a 450
Distribuidor da máquina de LC	alongada, arredondada, facetada, irregular e redonda	1 a 20
Tarugo	alongada, arredondada, irregular e redonda	1 a 23
Fio Máquina	aglomerada, alongada, arredondada, facetada, irregular e redonda	1 a 45

6 – A técnica de dissolução da matriz ferrítica em ácido clorídrico (HCl), desenvolvida neste trabalho, permite determinar com maior precisão o tamanho, a forma e a composição química das inclusões não-metálicas presentes nas amostras de aço (SAE 1015), sem a interferência da matriz ferrítica.

7 – O programa computacional, proposto neste trabalho, para representação e interpretação da composição química de inclusões em diagramas de fases ternários fornece ao aciarista uma ferramenta de acompanhamento e um conhecimento mais amplo das inclusões presentes nos aços SAE 1015, desoxidado ao alumínio, podendo-se determinar de maneira rápida e eficiente as fases não-metálicas constituintes de tais inclusões e, conseqüentemente, o seu comportamento, através de uma análise mais detalhada dos pontos lançados sobre o diagrama ternário. Um outro programa idêntico a esse pode ser desenvolvido, ou este mesmo programa proposto pode ser complementado, utilizando-se dados levantados a partir da investigação de inclusões analisadas em outros tipos de aços de interesse para a siderurgia.

8 – O programa computacional de interação entre um modelo matemático de solidificação e um modelo termodinâmico, proposto neste trabalho, para a previsão de ocorrência de inclusões não-metálicas, ao longo do processo de lingotamento contínuo, permitiu uma primeira tentativa de mostrar teoricamente a importância do controle da composição química do aço líquido, principalmente do teor final de oxigênio dissolvido no banho, para evitar a formação de grande quantidades de inclusões, por exemplo, óxidos de alumínio (Al_2O_3), cálcio (CaO) e silício (SiO_2) durante a etapa de solidificação do aço. Esse tipo de programa é, sem dúvida, de grande importância para o aciarista, na busca de determinar condições operacionais de trabalho para a obtenção de produtos de boa qualidade.

7.2 – Propostas para Trabalhos Futuros

- Investigar inclusões não-metálicas em outros tipos de aços, por exemplo, aços de médio e alto teor de carbono, desoxidados ao alumínio e / ou ao silício, utilizando a mesma metodologia empregada neste trabalho, obtendo-se informações e conhecimento sobre as inclusões para esses tipos de aços.

- Através da utilização do método de dissolução da matriz ferrítica em ácido clorídrico (HCl), determinar o tempo ótimo de tratamento para os aços de baixo, médio e alto teor de carbono, desoxidados ao alumínio e / ou ao silício, no forno panela ou no forno elétrico, de interesse para a siderurgia, na busca de garantir a flotação das grandes inclusões, por exemplo, acima de 20µm, no final do tratamento de refino desses aços, assegurando a obtenção de um produto final de boa qualidade.

- Aprimorar o programa computacional de representação e interpretação de composição química de inclusões em diagrama de fases ternário, tanto no sentido de técnicas computacionais como na inserção de outros tipos de diagramas ternários, apropriados para a representação e interpretação de composições químicas de inclusões presentes em outros tipos de aços de interesse para a siderurgia.

- Aprimorar o programa termodinâmico de previsão de ocorrência de inclusões não-metálicas, durante o processo de lingotamento contínuo de aços, incluindo reações químicas de modificações das inclusões, por exemplo, $\text{CaS} + \underline{\text{O}} = \text{CaO} + \underline{\text{S}}$ (modificação de sulfeto de cálcio pelo oxigênio em óxido de cálcio e enxofre) ou $\text{CaO} + 2/3\underline{\text{Al}} + \underline{\text{S}} = \text{CaS} + 1/3\underline{\text{Al}}_2\underline{\text{O}}_3$ (modificação de óxido de cálcio pelo alumínio e enxofre em sulfeto de cálcio mais alumina). Após essa etapa, utilizar um programa de cálculo de equilíbrio termodinâmico disponível no mercado, por exemplo, Thermo-Calc, e checar o equilíbrio termodinâmico das reações químicas de formação e modificação das inclusões não-metálicas contidas neste programa. Em seguida estender o modelo de solidificação unidimensional (utilizado para placas) para bidimensional (utilizado para tarugos). Finalmente, obter um programa de interação entre os modelos matemáticos de solidificação (uni e bidimensional) e termodinâmico (reações de formação e modificação de inclusões), possibilitando ao aciarista realizar simulações do processo de lingotamento contínuo de aços, na forma de placas ou tarugos, visando prever e quantificar as inclusões geradas durante esse processo, na busca de se obter condições operacionais que resultem em menor quantidade de inclusões indesejáveis no produto solidificado.

Bibliografia

Artigos Técnicos

- Allmand, T. R. & Coleman, D. S. Técnicas Utilizadas para la Determinación de Inclusiones no Metálicas en el Acero. Rer. Metal. CENIM, v. 8, n. 6, p. 325-335, 1972.
- Andrade, S. O. C.; Santos, A. A.; Ribeiro, H. L. O. Efeito da Configuração de Barragens no Distribuidor sobre a Flutuação de Inclusões. XXV Seminário sobre Aciaria, Refratários, Fornos Elétricos, Ferro-Ligas e Fundição da ABM, Porto Alegre - RS, p. 11-20, set. 1993.
- Báez, H. N.; Libanati, C. M.; Vassalo, D. I.; Wortman, O.; Zaretsky, Z. Identificação e Origem de Inclusões Não-Metálicas nos Aços. Metalurgia – ABM, v. 24, n. 128, p. 523-534, jul. 1968.
- Boletim nº 04. Técnicas Analíticas Instrumentais Aplicadas à Geologia. Sociedade Brasileira de Geologia, XXXI Congresso Brasileiro de Geologia, Núcleo RS/SC, Balneário de Camburiú – SC, p. 1-111, 1980.
- Bolle, E. & Moureau, J. C. Spray Cooling of Hot Surfaces: Description of the Dispersed Phase and a Parametric Study of Heat Transfer Results. In: Proceedings of Two Phase Flow and Heat Transfer, v.3, NATO, Advanced Study Institute, p. 1327-1346, 1979.
- Brink, V.; Damião, W. C.; Horta Filho, M. R.; Pereira, P. F.; Melo, I. L. B.; Anacleto, H. O. Metalurgia na Panela dos Aços para Lingotamento Contínuo. Metalurgia - ABM, v. 34, n. 244, p. 209-244, mar. 1978.
- Blais, C.; L'Espérance, G.; LeHuy, H.; Forget, C. Development of an Integrated Method for Fully Characterizing Multiphase Inclusions and Its Application to Calcium-Treated Steels. Materials Characterization, n. 38, p. 25-37, 1997.

- Carvalho, J. L. R. & Martins, T. B. Formação e Remoção de Micro Inclusões. Companhia Siderúrgica do Vale do Aço, Acesita - Aços Especiais Itabira, Timóteo - M.G., p. 1 – 63, 1980.

- Castro, F. & Gatellier, C. Aspectos Termodinâmicos Relativos ao Tratamento do Aço Líquido com Cálcio e às Inclusões Formadas em sua Conseqüência. Metalurgia - ABM, v. 45, n. 381, p. 784-787, ago. 1989.

- Cicutti, C. E.; Madias, J.; Reda, L.; Petroni, J.; Dalmaso, D.; Schnidrig, D. Limpeza Inclusionária de Planchones de Colada Contínua. XXVI Seminário de Fusão, Refino e Solidificação – Aciaria, Refratários, Fornos Elétricos, Ferro-Ligas e Fundição da ABM, Salvador – BA, p. 859-867, dez. 1994.

- Cicutti, C. E.; Madias, J.; Gonzáles, J. C. Control of Microinclusions in Calcium Treated Aluminium Killed Steels. Ironmaking and Steelmaking, v. 24, n. 2, p. 155-159, 1997.

- Coessens, C.; Ruytings, J. P.; Quinet, J. P. Caractérisation et Amélioration de la Propreté Inclusionnaire de L'Acier par la Mesure de L'Oxygène Total. La Revue de Métallurgie – CIT, p. 461-467, mai, 1991.

- Costa Neto, J. G.; Ribeiro, W. J.; Silva, C. A.; Garcia, A. Otimização do Fluxo de Aço no Distribuidor do Lingotamento Contínuo. Trabalho Apresentado no XXIX Seminário de Fusão, Refino e Solidificação dos Metais - ABM – São Paulo – SP, p. 1-14, maio, 1998.

- Dekkers, R.; Blanpain, B.; Wollants, P.; Haers, F.; Vercruyssen, C.; Peeters, L. Preparation of Electron Microscopic Specimens to Study Non-Metallic Inclusions in Steel. Departement of Metaalkunde en Toegepaste Materiaalkunde, Katholieke Universiteit Leuven, W. de Croylaan 2, B-3001 Leuven, Belgium, p. 1-6, 1998.

- Emi, T. On the Origin and Removal of Large Non-Metallic Inclusions in Steel. Scandinavian Journal of Metallurgy, n. 4, p. 1-8, 1975

- Estevão, A.; Souza Costa, S. L.; Barros, H. N. O. Metalurgia de Panela na Usiminas. Metalurgia – ABM, v. 43, n. 355, p. 344-350, jun. 1987.
- Faulring, G. M. Inclusion Modification in Semi-Killed Steels. Electric Furnace Conference Proceedings, NY, p.87-98, 1998.
- Felix, A. M. Inclusões Não-Metálicas em Aços. Trabalho Apresentado no Curso de Solidificação de Metais - CPGM – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e Minas, Belo Horizonte – MG, p. 1-50, 1991.
- Fernandes Neto, M.; Cheung, N.; Garcia, A. Estudo Termodinâmico da Previsão de Inclusões Não-Metálicas ao Longo do Processo de Lingotamento Contínuo de Aço. In: 54º Congresso Anual da ABM, São Paulo - SP, p. 615-624, jul. 1999.
- Fernandes Neto, M.; Cheung, N.; Garcia, A. Investigação de Inclusões Não-Metálicas em Aço Produzido por Lingotamento Contínuo através do Método de Dissolução da Matriz Ferrítica. Trabalho Apresentado no XXXI Seminário de Fusão, Refino e Solidificação dos Metais – Steelmaking Seminar - ABM – Vitória – ES, p. 209-217, maio, 2000.
- Fernandes Neto, M.; Cheung, N.; Garcia, A. Análise Termodinâmica da Formação de Inclusões Não-Metálicas no Lingotamento Contínuo de Aços. Trabalho Apresentado no Congresso Nacional de Engenharia Mecânica – CONEM / 2000 – Natal – RN, p. 1-8, agosto, 2000.
- Finardi, J. Desoxidação e Controle de Inclusões em Aços para Lingotamento Contínuo na Forma de Tarugos. Trabalho Apresentado na Conferência Internacional de Dessulfuração e Controle de Inclusões, ABM, Volta Redonda - RJ, p. 265-283, out. 1997.
- Finardi, J. Inclusões em Aço: Seu Efeito e seu Controle. II Congresso de Engenharia Metalúrgica da Universidade de Mackenzie, São Paulo - SP, p. 1-28, out. 1989.
- Furusadi, Y.; Kawasaki, S.; Kanazuka, Y.; Takeb, T.; Hata, H. Production of Clean Steel by Bloom Caster. Steelmaking Conference Proceedings, p. 397-403, 1992.

- Garcia, A. A Solidificação dos Materiais e suas Interfaces com as Engenharias Mecânicas, Químicas e Elétrica. III Congresso de Engenharia Mecânica Norte-Nordeste – Belém – PA, p.59-64, jun. 1994.

- Gatellier, C.; Gaye, H.; Lehmann (IRSID), J. Origine des Inclusions dans les Aciers Peu Alliés. La Revue de Métallurgie - CIT, p. 541-553, avril, 1995.

- Gatellier, C.; Jacquemot, A.; Henry, J. M.; Olette, M. H. R. Controle da Morfologia das Inclusões nos Aços Desoxidados pelo Alumínio. Metalurgia – ABM, v. 33, n. 234, p. 275-283, 1977.

- Gonzáles, J. C.; Castillo, T. G.; López, S.; Hey, A. M. Comportamento Mecânico de Inclusões Não Metálicas em Aços. Metalurgia – ABM, v.33, n. 239, p. 625-629, out. 1977.

- Gray, J. T. & Guerard, J. W. Improvements in the Quality of Strand Cast Steel by the Use of Tundish Dams and Tundish Temperature Control. In: AIME. National Open Hearth and Basic Oxygen Steel Conference, 61, Proceedings, Manchester, p. 24-36, 1978.

- Higuchi, Y.; Numata, M.; Fukagawa, S.; Shinme, K. Inclusion Modification by Calcium Treatment. ISIJ International, v.36, p. S151-S154, 1996.

- Holappa, L. Review of Ladle Metallurgy. Helsinki University of Technology, Institution of Process Metallurgy, Espoo, Finland, Scand. J. Metallurgy 9, p. 261-266, 1980.

- Holappa, L. Injection Metallurgy and Inclusion Control. Swedish Symposium on Non-Metallic Inclusions in Steel, Swedish Institut for Metal Research, Sweden, p. 31, april/1981.

- Huh, W. W. & Jung, W. G. Effect of Slag Composition on Reoxidation of Aluminum Killed Steel. ISIJ International, v.36, Supplement, p. S136-S139, 1996.

- Ierardi, M. C.; Caram Jr., R.; Garcia, A. Modelamento Matemático da Solidificação no Processo de Lingotamento Contínuo. Metalurgia – ABM, v. 42, n. 345, p. 521-524, agos. 1986.

- Ito, Y.; Suda, M.; Kato, Y.; Nakato, H.; Sorimachi, K. Kinetics of Shape Control of Alumina Inclusions with Calcium Treatment in Line Pipe Steel for Sour Service. *ISIJ International*, v.36, Supplement, p. S148-S150, 1996.
- Kawakami, M.; Nakamura, E.; Matsumoto, S.; Yokoyama, S. Morphological Classification of Inclusions in Steel by Image Processing of Micrograph. *ISIJ International*, v.36, Supplement, p. S113-S116, 1996.
- Kubota, J.; Okimoto, K.; Shirayama, A.; Murakami, H. Development of Flow Control Technology in Continuous Casting Mold at High Speeds, First European Conference on Continuous Casting. Florence, Italy, September 23-25, p. 1245-1254, 1991.
- Leal, P. R.; Cardoso, P. H.; Biehl, L.; Mariante, G.; Strohaecker, T.; Vilela, A. C. F.; Bas, J. Caracterização de Macro-Inclusões em Tarugos de Lingotamento Contínuo. Trabalho apresentado no XXX Seminário de Fusão, Refino e Solidificação dos Metais – ABM, Belo Horizonte – MG, p. 312-321, 1999.
- Mainy, D. Morphological and Analytical Characterization of Inclusions: Relation with Processing Parameters and Properties of Use. *Materials Characterization*, n. 36, p. 321-326, 1996.
- Menezes, R. A. & Bastian, F. L. Metalografia Quantitativa Aplicada ao Controle de Inclusões não Metálicas em Aços. *Metalurgia – ABM*, v. 30, n. 197, p. 243-250, abr. 1974.
- MPT: Metallurgical Plant and Technology International, v. 17, n. 6, p. 19, 1994.
- Mundim, M. J. & Coutinho, C. A. Análise de Inclusões Tipo Óxido por Microsonda Eletrônica. *ABM - Metalurgia*, v. 32, n. 226, p. 597-601, set. 1976.
- Oliveira, J. R. & Tenório, J. A. S. A Importância do Estudo Fundamental da Redução de Minérios. *ABM – Metalurgia & Materiais*, v. 55, n. 492, p. 516-517, Out. 1999.

- Padilha, A. F. Utilização de Técnicas de Difração de Elétrons Retroespalhados na Caracterização Microestrutural dos Materiais. Trabalho apresentado no XVII Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise, Santos - SP, p. 1-14, out. 1999.

- Patto, U. S.; Pires, O. S.; Filho, M. P. C. Lingotamento Contínuo dos Aços: Características do Processo e Dimensionamento da Lingoteira. *Metalurgia – ABM*, v. 31, n. 209, p. 249-255, abr. 1975.

- Penna, E. Identificação de Inclusões Não Metálicas em Aços ao Carbono. *Metalurgia – ABM*, v. 32, n. 224, p. 445-450, jul. 1976.

- Shibata, H.; Poirier, D. R.; Emi, T. Modeling the Behavior of Al_2O_3 Inclusions During the Dendritic Solidification of Steel. *ISIJ International*, v. 38, n. 4, p. 339-347, 1998.

- Silva, M. J. Atualização Tecnológica. *Metalurgia – ABM*, v. 54, n. 482, p. 548-553, nov. / dez. 1998.

- Souza Costa, S. L. & Campos, E. B. Controle de Inclusões de Óxidos no Lingotamento de Placas na Usiminas. *Contribuição Técnica à Conferência sobre Dessulfuração e Controle de Inclusões em Aços. Volta Redonda - RJ*, p. 329-336, set / 1997.

- Suito, H. & Inque, R. Thermodynamics on Control of Inclusions Composition in Ultraclean Steels. *ISIJ International*, v. 36, n.5, p. 528-536, 1996.

- Tanaka, H.; Nishihara, R.; Miura, R.; Tsujino, R.; Kimura, T.; Nishi, T.; Imoto, T. Technology for Cleaning of Molten Steel in Tundish. *ISIJ International*, v. 34, n. 11, p. 868-875, 1994.

- Tanizawa, K.; Yamaguchi, F.; Inaoka, K.; Tanaka, K. Influence of the Steelmaking Conditions on Nonmetallic Inclusions and Product Defects. *First European Conference on Continuous Casting, Florence, Italy, September 23-25*, p. 1491-1500, 1991.

- Thomas, B. G.; Mika, L. J.; Najjar, F. M. Simulation of Fluid Inside a Continuous Slab-Casting Machine. Metallurgical Transactions B, v. 21, p. 387-400, 1990.
- Valadares, C. A. G.; Oliveira, R. E.; Pereira, P. F. Emprego do Argônio no Lingotamento Contínuo. Metalurgia - ABM, v. 40, n. 322, set. 1984.
- Voller, V. R. & Swaminathan, C. R. General Source-Based Method for Solidification Phase Change. Numerical Heat Transfer, Part B, v. 19, p. 175-189, 1991.
- Wijk, O. & Sundqvist, O. Ladle Metallurgy and its Influence on Steel Cleanliness. Scandinavian Journal of Metallurgy, n. 26, p. 249-254, 1997.
- Wilcox, D. P.; Whitwood, M. M.; Dyson, D. J. Representation and Interpretation of Composition of Inclusions. Ironmaking and Steelmaking, v. 24, n. 3, p. 243-248, 1997.
- Yavoiski, V. O. New Investigation of the Desoxidation Process of Steel, Formation and Modification of Non-Metallic Inclusions During Cooling of Steel Ingot. Transaction ISIJ, v. 15, p. 493-502, 1975.
- Ye, G.; Jönsson, P.; Lund, T. Thermodynamics and Kinetics of the Modification of Al₂O₃ Inclusions. ISIJ International, v. 36, Supplement, p. S105-S108, 1996.
- Yin, H.; Shibata, H.; Emi, T.; Suzuki, M. "In-situ" Observation of Collision, Agglomeration and Cluster Formation of Alumina Inclusion Particles on Steel Melts. ISIJ, v. 37, n. 10, p. 936-945, 1997.

Livros

- Araujo, L. A. Manual de Siderurgia - Volume 1. São Paulo: Editora Arte & Ciência, Brasil, 1997, 470 p.

- Campos, V. F. Tecnologia de Fabricação do Aço Líquido – Volume: 1 – Fundamentos - 3ª Edição. Belo Horizonte: Divisão de Serviços Gráficos da Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, 1985, 259 p.

- Cândido, L. C.; Silva, C. A.; Silva, I. A. Físico-Química Metalúrgica - Volume I. Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto / Departamento de Metalurgia. Ouro Preto: Divisão de Serviços Gráficos da Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP, 1987, 290 p.

- Cavallante, F. L.; Lúcio, A. Físico-Química Metalúrgica. ABM – Associação Brasileira de Metais. São Paulo: Édile Serviços Gráficos e Editora Ltda, 1987, 228 p.

- Carvalho, J. L. R.; Assis, P. S.; Camilo, R. D.; Figueira, R. M.; Campos, V. F. Dados Termodinâmicos para Metalurgistas. Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais / Departamento de Engenharia Metalúrgica. Belo Horizonte: Divisão de Serviços Gráficos da Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, 1977, 392 p.

- Castellan, G. W. Físico-Química. Tradução de Luiz Carlos Guimarães. LTC - Livros Técnicos e Científicos – Volume – 1. Rio de Janeiro: Editora S.A., Brasil, 1984. 489 p.

- Castro, L. F. A.; Sampaio, R. S.; Tavares, R. P. Termodinâmica Metalúrgica. Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais / Departamento de Engenharia Metalúrgica. Belo Horizonte: Divisão de Serviços Gráficos da Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, 1986, 488 p.

- Chiaverini, V. Aços e Ferros Fundidos. São Paulo: Publicação ABM, 6ª Edição, 1988, 576 p.

- Colpaert, H. Metalografia dos Produtos Siderúrgicos Comuns. São Paulo: Editora Edgard Blucher Ltda do Brasil, Terceira Edição, 1974, 412 p.

- Flemings, M. C. Solidification Processing. Materials Science and Engineering. New York: McGraw-Hill, 1974, 364 p.

- Formosinho, S. J. Fundamentos da Cinética Química. Lisboa: Edição da Fundação Calouste Gulbenkian / Oficinas da Gráfica de Coimbra, 1983, 255 p.
- Fruehan, R. J. Ladle Metallurgy Principles and Practices. Chelsea: BookCrafters. A Publication of the Iron and Steel Society, 1985, 149p.
- Gentil, V. Corrosão. LTC – Livros Técnicos e Científicos - 3ª edição. Rio de Janeiro: Editora S.A., 1996, 345 p.
- Goldstein, J. I. et alii. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. A Text for Biologists, Materials Scientists and Geologists - Second Edition. New York: Plenum Press, an London, 1994, 416 p.
- Irving, W. R. Continuous Casting of Steel. London: The Institute of Materials, 1993, 208 p.
- Incropera, F. P. & Dewitt, D. P. Fundamentals of Heat and Mass Transfer. New York: John Wiley & Sons, 1990, 919p.
- Kiessling, R. & Lange, N. Non-Metallic Inclusions in Steel. London: Iron and Steel Institute, 1978, 457p.
- Lúcio, A. ; Mines, C. R. ; Castro, L. F. A. ; Figueira, R. M. ; Sampaio, R. S. ; Silveira, R. C. S. Metalurgia dos Ferros Ligas - Volume 1. Belo Horizonte: Divisão de Serviços Gráficos da Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, 1980, 213 p.
- Padilha, A. F. & Filho, F. A. Técnicas de Análise Microestrutural. São Paulo: Editora Hemus Ltda, 1985, 190 p.
- McPherson, N. A. & McLean, A. Non-Metallic Inclusions in Continuously Cast Steel. Continuous Casting - A Publication of the Iron and Steel Society - Volume Seven, USA: Copyright, 1995, 313 p.

- Russell, J. B.; Tradutores: Sanioto, D. L. et al. Química Geral. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1981, 897 p.
- Sampaio R. S. & Ribeiro, D. B. Refino Secundário dos Aços. ABM, Curso Fechado: Companhia Siderúrgica Nacional – CSN, 05 a 07 de abril de 1995, Volta Redonda, RJ, apostila com 227 páginas.
- Smith, W. F. Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais - Terceira Edição. McGraw-Hill, 1996, 892 p.
- Swalin, R. A. Thermodynamics of Solids – Second Edition. New York: Copyright, 1972, 387 p.

Teses

- Cheung, Noé. Interação entre uma Base de Conhecimento e um Modelo Matemático de Solidificação na Análise da Qualidade no Lingotamento Contínuo de Aços. Campinas: UNICAMP/FEM/DEMA, 1999. 153p. Tese (Mestrado)
- Costa Neto, Joaquim. Otimização do Fluxo de Aço no Distribuidor do Lingotamento Contínuo. Campinas: UNICAMP/FEM/DEMA, 1997. 147p. Tese (Doutorado)
- Ierardi, Maria Clara Filippini. Modelagem Matemática e Simulação do Processo de Lingotamento Contínuo de Aços. Campinas: UNICAMP/FEM/DEMA, 1989. 239p. Tese (Doutorado)
- Ribeiro, Júlio Wellerson. Fenômeno da Segregação em Aços Alto Carbono no Processo de Lingotamento Contínuo. Belo Horizonte: UFMG/CPGEM, 1991. 177p. Tese (Mestrado).
- Spim Junior, Jaime Alvares. Aplicação da Modelagem Matemática da Solidificação no Controle Ótimo do Lingotamento Contínuo de Aços. Campinas: UNICAMP/FEM/DEMA, 1993. 188p. Tese (Mestrado)

Catálogos técnicos

- Heraeus Electro-Nite; Catálogo Técnico do Fabricante de Amostradores para Aço Líquido
- Paul-Wurth; Catálogo Técnico de Equipamento de Lingotamento Contínuo.
- Vesuvius; Catálogo Técnico de Equipamento de Lingotamento Contínuo.

Normas

- Standard Test Method for Acid-Insoluble Content of Copper and Iron Powders, ASTM Designation: E 194-90, p. 1-2, 1990.

Homepage

- Site Institucional Belgo. Disponível em: <http://www.belgomineira.com.br>. Acesso em: 10 de novembro de 2000.

Apêndice

Técnicas de Análise Utilizadas para Obter a Forma, o Tamanho, a Quantidade e a Composição Química de Inclusões Não-Metálicas em Amostras de Aço

Introdução

No estudo dos materiais de engenharia são basicamente utilizadas quatro tipos de técnicas de microscopia: microscopia óptica; microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia de campo iônico (MCI). É importante salientar que essas técnicas são complementares na maioria dos casos, e que cada uma delas tem seu campo específico de aplicação.

A microscopia óptica permite aumento útil na faixa de 1 a 1500 vezes e análise de grandes áreas, além de ser de utilização simples, rápida e pouco dispendiosa. Os microscópios ópticos podem ser de dois tipos: de transmissão e de reflexão (luz refletida). O de reflexão, também conhecido como metalúrgico, é utilizado exclusivamente para metais e semicondutores, pois a penetração da luz nesses materiais é muito pequena devido à sua interação com os elétrons de condução. Já o microscópio óptico de transmissão é mais utilizado para a análise de materiais cerâmicos e polímeros [Padilha, 1985].

A microscopia eletrônica de varredura possibilita aumento na faixa de 10 a 100.000 vezes e apresenta excelente profundidade de foco, permitindo a análise de superfícies irregulares, como superfície de fratura.

A microscopia eletrônica de transmissão permite aumento na faixa de 500 a 300.000 vezes e análise de defeitos e fases internas dos materiais, como: discordâncias, falhas de empilhamento e pequenas partículas de outra fase.

A microscopia de campo iônico (MCI) alcança aumento na faixa de 1.000.000 vezes, possibilitando estudos difíceis de serem realizados com as técnicas anteriores, tais como defeitos na estrutura do material (puntiforme, contornos e interfaces).

A investigação do tamanho, da morfologia, da quantidade e da distribuição das inclusões não-metálicas presentes em amostras de aço é realizada com o auxílio das técnicas de microscopia óptica e de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Os eventos que ocorrem quando a superfície de uma amostra sólida de material de engenharia é atingida por um feixe de elétrons são os seguintes: emissão de elétrons secundários, retroespalhados e Auger; emissão de raios-x e de luz; absorção e transmissão de elétrons pela amostra. A Figura (1) ilustra de maneira esquemática os resultados da interação durante a incidência de um feixe de elétrons na superfície de uma amostra sólida.

Cada um dos eventos gerados durante a interação de um feixe de elétrons com a superfície da amostra sólida podem ser utilizados para obter informações sobre a amostra em estudo. Os elétrons secundários, os retroespalhados e os absorvidos são utilizados para obter imagens da superfície da amostra no microscópio eletrônico de varredura (MEV), enquanto que os elétrons transmitidos, particularmente os espalhados elasticamente, são utilizados para observar o interior da amostra no microscópio eletrônico de transmissão (MET). Os raios-x característicos e os elétrons Auger fornecem informações sobre os elementos químicos presentes nas microrregiões que os emitem (análise química de microrregião), enquanto os elétrons difratados fornecem informações sobre a estrutura cristalina [Padilha, 1999].

Os elétrons que são emitidos da superfície superior da amostra podem ser grosseiramente classificados em dois grupos: os elétrons de baixa energia e os elétrons de alta energia. O grupo de baixa energia é formado pelos elétrons secundários e pelos elétrons Auger. Os demais elétrons formam o grupo de alta energia.

A maioria dos elétrons secundários tem energia na faixa de 2 a 5 eV e são provenientes dos primeiros 500 Å, abaixo da superfície superior da amostra. Por convenção, todos os elétrons com energia menor que 50 eV são denominados elétrons secundários. Eles são utilizados para obter

imagem de alta resolução da superfície da amostra no MEV (imagem com boa profundidade de foco para aumentos de 10 a 100000 vezes).

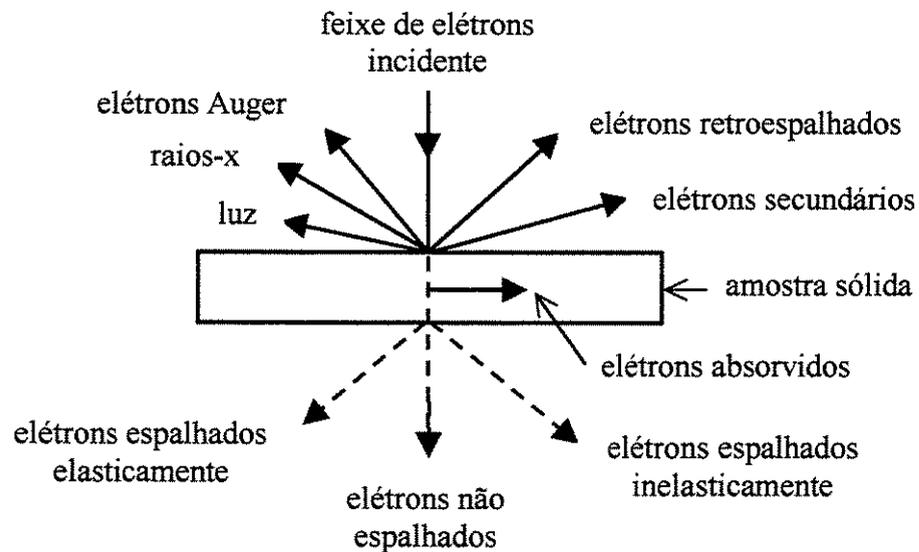


Figura 1 – Esquema do resultado de interação de um feixe de elétrons com uma amostra sólida [Padilha, 1985]

Os elétrons Auger apresentam energia um pouco superior que os elétrons secundários e são provenientes dos primeiros 10 \AA , abaixo da superfície superior da amostra. São utilizados em espectroscopia Auger.

Os elétrons retroespalhados apresentam praticamente a mesma energia do feixe de elétrons incidente (energia alta) e são provenientes de maior profundidade. Os elétrons retroespalhados são os únicos que têm energia suficiente para causar luminescência numa tela de fósforo ou penetrar a gelatina de uma emulsão fotográfica, e efetivamente contribuir na formação da figura de difração. São indicados para aumentos até 2000 vezes.

Os elétrons absorvidos correspondem à fração de elétrons primários que perdem toda sua energia na amostra, constituindo a chamada corrente da amostra. Por isso, é necessário realizar uma adequada metalização superficial da amostra com o objetivo de assegurar uma boa condução dos elétrons absorvidos, impedindo que a amostra fique carregada eletricamente e não prejudicando a intensidade do feixe de elétrons incidente na sua superfície.

Os raios-x são radiações eletromagnéticas que podem ser polarizadas, difratadas, refratadas e refletidas. Eles são utilizados para identificar e quantificar os elementos químicos presentes na amostra, pois, de acordo com a Lei de Moseley, a energia dos raios-x emitidos do volume irradiado da amostra é proporcional ao número atômico dos elementos químicos constituintes da amostra. Cada elemento químico tem seu espectro de raios-x característico.

Os elétrons de transmissão são utilizados em microscopia eletrônica de transmissão (MET). O fenômeno básico que ocorre na difração de elétrons e na formação da imagem em MET é o espalhamento dos elétrons pelos átomos da amostra. Ao contrário dos raios-x, os elétrons de transmissão são espalhados não pelos elétrons, mas sim pelo núcleo dos átomos da amostra (espalhamento de Rutherford). Nesse espalhamento, os elétrons transmitidos não mudam sua velocidade mas sim sua direção (espalhamento elástico). Somente uma pequena fração dos elétrons incidentes interage com os elétrons do átomo e muda, tanto de direção, como de velocidade (espalhamento inelástico). Na microscopia eletrônica de transmissão (MET), praticamente somente os elétrons espalhados elasticamente são considerados, pois o feixe de elétrons incidente tem alta energia e a amostra é muito fina.

Análise Química de Microrregiões de uma Amostra

A análise química de microrregiões ou microanálise por raios-x faz uso do fato de que, átomos na interação com um feixe de elétrons, originam raios-x característicos de cada elemento químico da região da amostra que está sendo analisada.

Até o ano de 1968, a técnica de análise por comprimento de ondas (WDS) do espectrômetro de onda dispersivo foi usado quase que exclusivamente para caracterização do espectro de raios-x emitidos pelos elementos atômicos da região da amostra em estudo. A partir dessa data, a técnica de análise por energia dispersiva (EDS) do espectrômetro de energia dispersiva foi inicialmente utilizada para identificar os elementos químicos presentes na amostra pela análise da intensidade de energia do espectro de raios-x emitidos da região da amostra em estudo [Boletim nº4, 1980]. A Figura (2) mostra um esquema de coleta de raios-x em espectrômetro com cristal mediante medidas de comprimento de onda.

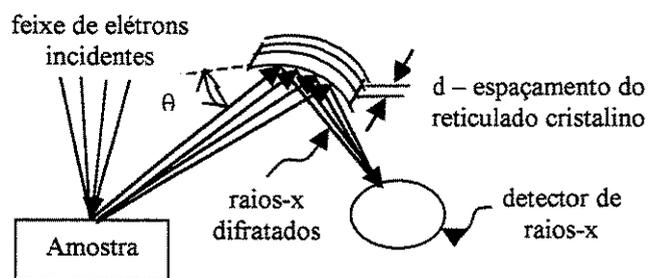


Figura 2 – Coleta de raios-x em espectrômetro com cristal mediante medidas de comprimento de onda [Padilha, 1985]

As principais técnicas utilizadas na análise do espectro de raios-x emitido pela amostra investigada são as seguintes: análise por comprimento de ondas (medida do comprimento de onda - λ), análise por energia dispersiva (análise da intensidade de energia), espectroscopia de elétrons Auger e microsonda iônica utilizando espectroscopia de massas. No campo de identificação de inclusões não-metálicas em amostras de aço, as duas primeiras técnicas são as mais utilizadas para a determinação da composição química de tais inclusões. Já a quantidade, tamanho, morfologia e distribuição de inclusões não-metálicas são estudadas com o auxílio de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

O microscópio eletrônico de varredura (MEV), acoplado a um analisador de energia dispersiva (análise por energia dispersiva – EDS), e a microsonda eletrônica (análise por comprimento de ondas dispersivo – WDS) são na realidade instrumentos similares [Boletim nº 4, 1980].

O princípio de funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura ou microsonda eletrônica está baseado na geração, em alto vácuo, de um feixe de elétrons que é acelerado em uma coluna através de duas ou três lentes eletromagnéticas por tensões de 1 a 30kV. Essas lentes focalizam o feixe de elétrons, com diâmetro final da ordem de $2\mu\text{m}$, sobre a superfície preferencialmente polida da amostra. Bobinas de varredura obrigam o feixe a varrer a superfície da amostra na forma de uma varredura quadrada similar a uma tela de televisão. A corrente que passa pela bobina de varredura, sincronizada com as correspondentes bobinas de deflexão de um tubo de raios catódicos, produz uma imagem similar mas aumentada. A interação do feixe de

elétrons incidente com os átomos presentes na região da superfície da amostra produzem emissões de elétrons. Os elétrons emitidos atingem um coletor e a corrente resultante é amplificada e utilizada para modular o brilho do tubo de raios catódicos. Os tempos associados com a emissão e coleta dos elétrons, comparados com o tempo de varredura, são desprezíveis, havendo assim uma correspondência entre o elétron coletado de um ponto particular da região da amostra e o brilho do mesmo ponto na tela do tubo. A Figura (3) apresenta o esquema do princípio de funcionamento do microscópio eletrônico de varredura (MEV).

A microsonda eletrônica é o equipamento que funciona tendo como princípio a análise por comprimento de onda dos raios-x emitido pela amostra. Este aparelho funciona da seguinte maneira: o feixe de elétrons incidente na superfície da amostra induz raios-x característicos da região da amostra que está sendo analisada, os raios-x emitidos pela amostra são difratados por um cristal curvado (espectrômetro com cristal) onde o ângulo de incidência dos raios-x (θ) e o espaçamento do reticulado cristalino ou espaçamento entre os planos (d) são conhecidos. As condições geométricas são posicionadas de modo a satisfazer a relação de Bragg ($n\lambda = 2d\sin\theta$), onde: n é um número inteiro; θ e d são conhecidos; λ comprimento de onda do elemento desconhecido. Os raios-x difratados pelo cristal curvado são coletados por um detector de raios-x. O sinal do detector é amplificado, convertido em tamanho de pulso padrão por um analisador de canal único (SCA) que pode ser diretamente registrado (se o interesse for apenas a identificação e distribuição dos elementos químicos presentes na amostra – análise qualitativa) ou então, antes de ser registrado, cada sinal é medido e contado (análise quantitativa). Na prática, o registro do espectrômetro é calibrado diretamente em comprimento de ondas e por meio de tabelas-padrão, disponíveis em um computador como base de dados, identificam-se e quantificam-se os elementos químicos presentes na microrregião da amostra analisada [Goldstein, 1994]. A Figura (4) mostra o esquema do princípio básico de funcionamento da análise por comprimento de onda (λ).

Uma outra alternativa para a identificação dos raios-x emitidos pela amostra é a medida de sua intensidade de energia ou análise por energia dispersiva por meio de cristais analisadores (detectores de estado sólido), como por exemplo: topázio; quartzo; mica; silício; etc.

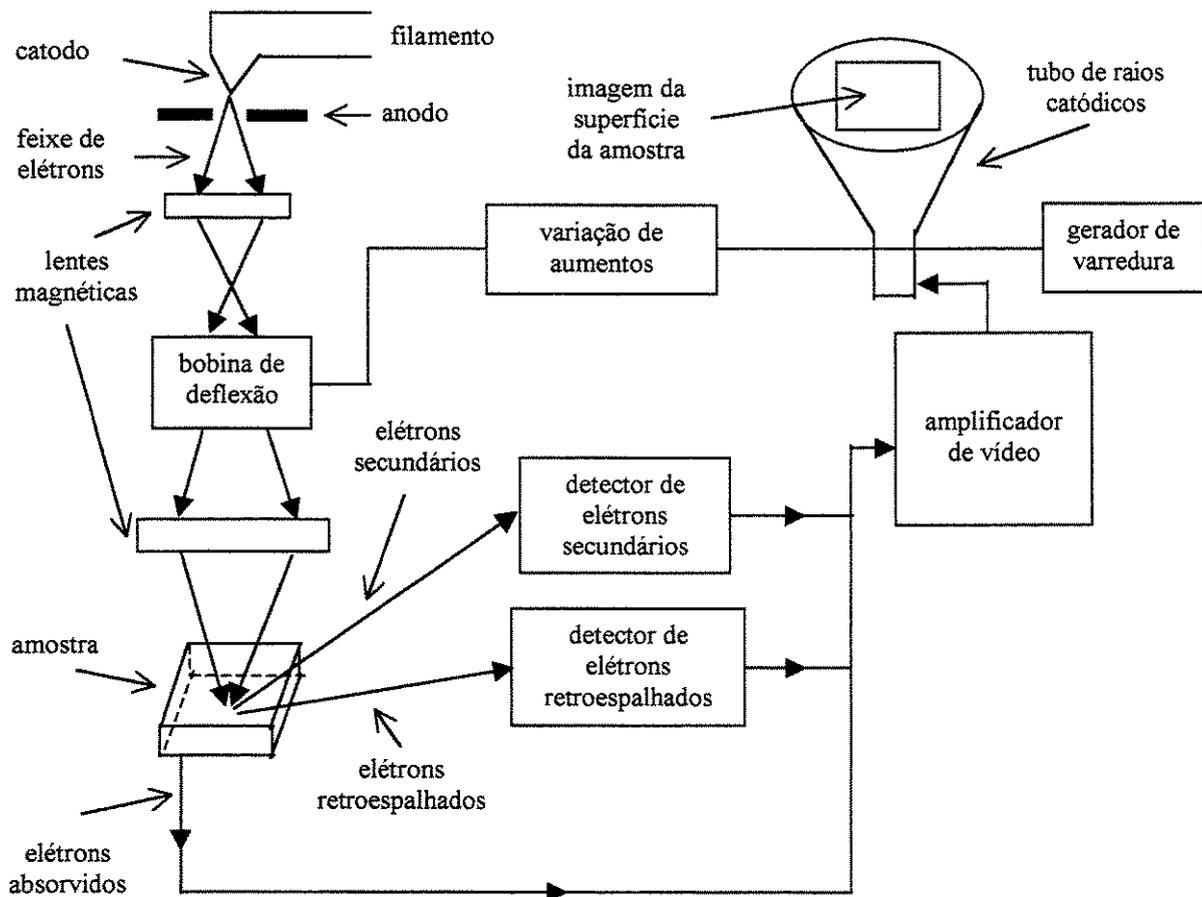


Figura 3 - Esquema do princípio de funcionamento do microscópio eletrônico de varredura (MEV) [Padilha, 1985]

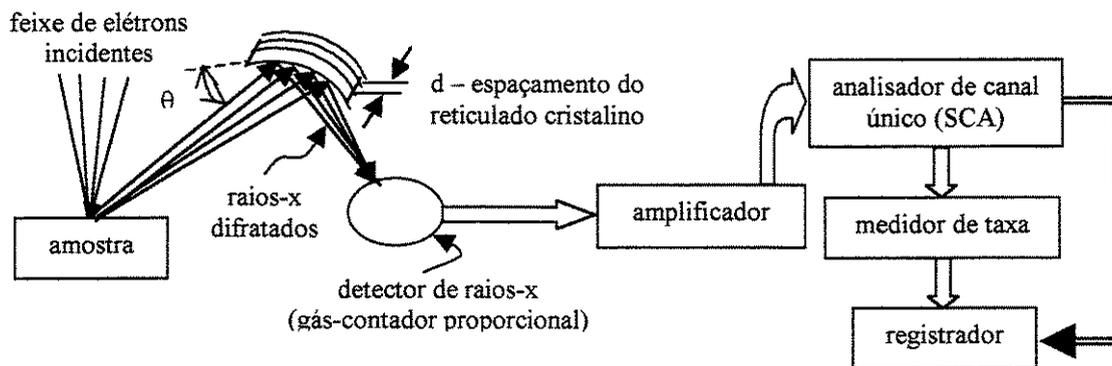


Figura 4 - Esquema do princípio básico de funcionamento de uma microsonda eletrônica [WDS - análise por comprimento de onda - (λ)] [Goldstein, 1994]

Os detectores de silício com uma camada de lítio difundido requerem o uso de nitrogênio líquido e são extremamente sensíveis à contaminação de superfície. Por isso, devem estar fechados em recipientes com janela de berílio, sob vácuo. O microscópio eletrônico de varredura (MEV) acoplado a um sistema de análise por energia dispersiva é o equipamento que funciona tendo como princípio a análise de intensidade de energia dispersiva dos raios-x emitida pela amostra. Esse aparelho funciona da seguinte maneira: os raios-x emitidos pela amostra passam através de uma pequena janela, que isola o ambiente da amostra e o da câmara do detector, e são separados com base na suas energias, utilizando o contador de estado sólido (Si-Li) e um analisador de amplitude multicanal (MCA). Esse contador produz pulsos com alturas proporcionais à energia dos raios-x coletados. Os pulsos são classificados pelo MCA, segundo suas alturas, e enviados para um computador de análise de raios-x, onde o espectrômetro do cristal sólido analisador é exibido na forma de histograma de intensidade de voltagem. Nesse ponto tem-se a identificação e a distribuição dos elementos químicos presentes na amostra, isto é, uma análise qualitativa. Quando se faz a comparação de uma dada linha de emissão de raios-x do material com uma padrão resulta na identificação e na quantificação da composição química da amostra investigada. Para fins quantitativos, é necessário que o padrão e a amostra apresentem similaridade de composição química. Caso contrário, tem-se uma análise semi-quantitativa e os resultados são alvos de correções para fatores diversos como: número atômico, absorção, fluorescência secundária, etc [Goldstein, 1994]. A Figura (5) apresenta o esquema do princípio básico de funcionamento da análise por energia dispersiva.

A técnica do detector de estado sólido, também referida na literatura como análise por energia dispersiva, análise não dispersiva, dispersiva eletronicamente, etc., alcançou extraordinária popularidade nos últimos anos, a ponto de ter-se convertido em atraente alternativa à automação do microscópio eletrônico de varredura acoplado a um sistema de análise por energia dispersiva. No detector, os raios-x de diferentes comprimentos de onda são selecionados eletronicamente de acordo com as suas energias, e o número total de eventos coligidos num dado intervalo de tempo são registrados num banco de memória. Essa unidade é parte integrante do analisador multicanal, que, por sua vez, contém uma série de canais analisadores (aproximadamente 1024) com cada um deles correspondendo a uma determinada variação de energia.

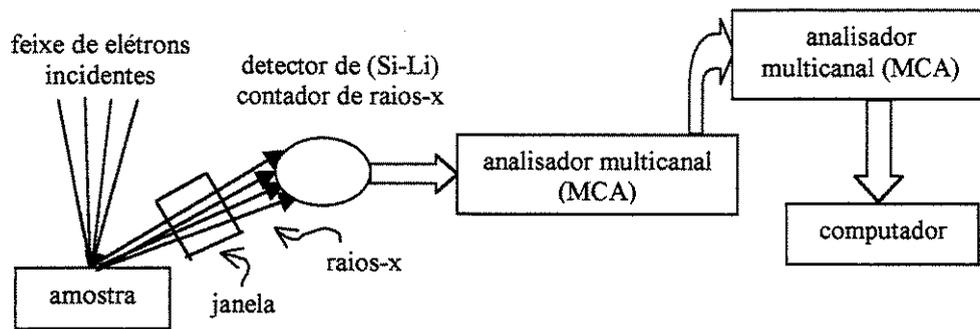


Figura 5 - Esquema do princípio básico de funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura acoplado a um sistema de análise por energia dispersiva [Goldstein, 1994]

A principal vantagem da técnica do detector (SiLi) é a velocidade da coleta de informações, com o registro de todo o espectro de raios-x (todos os elementos detectáveis presentes na amostra) sendo realizado em questão de minutos. Outras vantagens inerentes à técnica incluem eliminação dos problemas mecânicos comuns aos espectrômetros com cristais, inexistência das interferências causadas por linhas de ordens de difração mais altas, minimização dos problemas de focalização face à eliminação sumária do cristal de difração, ausência de efeitos térmicos na amostra, etc. Por outro lado, essas vantagens acham-se contrabalançadas por várias dificuldades, a mais importante delas residindo na baixa resolução da detecção da radiação relativa aos elementos ditos “leves” (carbono, nitrogênio e oxigênio). Com o propósito de atenuar esse efeito, o detector e parte do amplificador são constantemente mantidos em ambiente de nitrogênio líquido. Contudo, mesmo assim a eficiência é baixa.

A microsonda eletrônica ou o microscópio eletrônico de varredura acoplado a um sistema de análise por energia dispersiva é uma ferramenta importante na investigação de materiais sendo a única opção viável à obtenção de dados de composição química de materiais a partir de amostras pequenas. Esta e outras vantagens como: caráter não destrutivo da amostra, observação e análise do material ao mesmo tempo, rapidez na obtenção da composição química do material e utilização de computadores acoplados ao aparelho (automatização), servem bem para realçar a potencialidade da microsonda eletrônica que, atualmente, é um equipamento indispensável a qualquer laboratório de caracterização de materiais bem equipado.

A microanálise por raios-x é um método rápido para se determinar qualitativamente a composição de uma microrregião de interesse. Para a determinação quantitativa da composição de uma microrregião é necessário utilizar amostras-padrão com concentrações conhecidas dos elementos químicos a serem analisados na amostra em estudo e, caso seja preciso, devem-se efetuar correções nos fatores devido ao número atômico, à absorção e à fluorescência. O fator de correção devido à absorção é, em geral, o que apresenta maior peso nas correções e determina a precisão da análise. O fator fluorescência é o que tem, em geral, entre os três fatores, o menor peso nas correções. Assim, a concentração será dada pela seguinte expressão:

$$C_A = I_A / I_A^o \cdot C_A^o \cdot F_Z \cdot F_A \cdot F_F, \quad (I)$$

onde:

C_A é a concentração em peso do elemento "A" na amostra;

C_A^o é a concentração em peso do elemento "A" no padrão;

I_A é a intensidade dos raios-x característicos do elemento "A" na amostra;

I_A^o é a intensidade dos raios-x característicos do elemento "A" no padrão;

F_Z é o fator de correção devido ao número atômico;

F_A é o fator de correção devido à absorção; e

F_F é o fator de correção devido à fluorescência.

No caso de correção devido ao número atômico (F_Z), os elétrons que atingem a superfície de uma amostra podem nela penetrar ou serem retroespalhados. Os efeitos desses dois processos na emissão de raios-x são considerados sob dois subfatores: o poder de desaceleração (subfator "D"), determina a profundidade de penetração dos elétrons na amostra, e o retroespalhamento (subfator "R") compensa o fato de que elétrons de alta energia são retroespalhados e, portanto, não produzem raios-x. Para números atômicos maiores e mais baixa energia dos elétrons incidentes na amostra, os subfatores "D" e "R" diminuem.

Para o caso de correção devido à absorção (F_A), os raios-x emitidos pelos átomos da amostra são parcialmente absorvidos antes de abandonarem sua superfície e serem coletados, conforme mostra a equação geral de absorção:

$$I = I_o e^{-(\mu/\rho)\rho x}, \quad (II)$$

onde:

I é a intensidade transmitida;

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

I_0 é a intensidade incidente;
 μ é o coeficiente de absorção em massa;
 ρ é a massa específica;
 x é a espessura (distância) percorrida.

Já no caso da correção devido à fluorescência, a emissão de radiação característica de um elemento causada por ftons de energia mais alta que a energia crítica de excitação deste elemento é chamada de fluorescência. A contribuição da fluorescência é visivelmente aumentada quando a matriz da amostra é constituída de elementos com número atômico alto e o elemento a ser analisado possui número atômico médio ou baixo.

A técnica de análise quantitativa por microscópio eletrônico de varredura (MEV), acoplado a um sistema de análise por energia dispersiva (EDS), consiste na comparação das energias provenientes do espectro de emissão de raios-x da amostra com aquelas de padrões utilizados como referência. Se as composições da amostra e do padrão são semelhantes, a precisão depende principalmente da precisão na qual foi analisado o padrão. Na análise de inclusões não-metálicas, a impossibilidade de se obterem padrões com composição semelhante à das inclusões analisadas exige a utilização de um método absoluto, com o emprego de padrões de elementos puros ou óxidos. Como as características dos espectros de emissão de um elemento variam com a matriz na qual o elemento se encontra, esses efeitos de matriz devem ser corrigido para a obtenção de resultados mais precisos da análise química [Báez, 1968].

Resta ressaltar que as análises utilizando microsonda eletrônica (análise por comprimento de onda) e ou análise com microscópio eletrônico de varredura acoplado a um sistema de análise por energia dispersiva (análise da intensidade de energia) podem ser de três tipos:

- Análise da distribuição dos elementos químicos por meio de imagem de raios-x: este tipo de análise apresenta como desvantagem a impossibilidade de se detectarem pequenas diferenças de composição, e só é efetiva quando os elementos químicos presentes na amostra estão em concentração superior a 5%. A vantagem desse tipo de análise é que se podem obter imagens separadas de vários tipos de elementos presentes em uma amostra, comparar as imagens de raios-x dos vários elementos e verificar quais os elementos estão ocupando a mesma área, isto é, quais os elementos que estão ligados e possivelmente formando uma fase;

- Análise em uma linha por varredura mecânica: neste caso, o feixe eletrônico é mantido estacionário e a amostra é movida mecanicamente sob o feixe de elétrons ao longo de uma linha predeterminada;
- Análise em um ponto ou pontual: esta análise é realizada quando se deseja uma resposta qualitativa ou quantitativa de partículas visíveis no microscópio óptico.

O resultado da análise química qualitativa de inclusões presentes em amostra de aço permite, muitas vezes, conhecer a possível origem de tais inclusões e comprovar seus graus de homogeneidade. Já o resultado quantitativo, permite determinar os tipos de compostos que formam as inclusões [Mundim, 1976].

A análise elementar das inclusões não-metálicas com o conhecimento da história da fabricação do aço permite, em muitos casos, estabelecer a origem de tais inclusões e reduzir o número de causas prováveis das mesmas.