

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas

Dissertação de Mestrado

Área de Concentração: Metalurgia Extrativa

“Análises de Inclusões não Metálicas no Aço Inoxidável
Ferrítico 409”

Autor: Eng. Márcio Nascimento Cunha

Orientador: Prof. Dr. Dagoberto Brandão Santos

Belo Horizonte, Dezembro de 2015.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica,
Materiais e de Minas

Márcio Nascimento Cunha

“ANÁLISES DE INCLUSÕES NÃO METÁLICAS NO AÇO
INOXIDÁVEL FERRÍTICO 409”

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais.

Área de Concentração: Metalurgia Extrativa

Orientador: Prof. Dr. Dagoberto Brandão Santos

Belo Horizonte - Minas Gerais
Escola de Engenharia da UFMG

2015

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Divaldo M. da Cunha e Maria Luzia do N. Cunha, irmãos e em especial a minha esposa Marcela F.B. Cunha e minha filha Esther B. Cunha pela ajuda, incentivo, compreensão e fontes de inspiração.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Deus todo poderoso e ao Senhor Jesus Cristo pela oportunidade de concluir este trabalho e por sempre ter me guiado pelo caminho que escolhi. Também manifesto meu sentimento de gratidão a todas as pessoas que contribuíram para esta realização.

Ao professor Dagoberto Brandão dos Santos pela orientação e atenção dada. Ao professor Luiz Fernando Andrade de Castro pelo apoio ao projeto e direcionamento no início.

A Aperam South America, nas pessoas dos gerentes Alexandre Tadeu Lopes Serrano e Ronaldo Claret Ribeiro da Silva pela liberação do Mestrado, incentivo, oportunidades de crescimento profissional e confiança no trabalho.

Aos colegas e ex colegas da Aperam South America: Hélio José Batista Alves e Valdeci Paula Alvarenga pelas discussões sobre os assuntos abordados. Hélio Loss, Washington Maurílio, José Geraldo Ank, João Geraldo Alves, Daniel Coimbra, Raylander Rocha, José Sérgio Ferreira, Tarcísio Reis, Ricardo Faria e Joilson Moreira pelos constantes incentivos. Anderson Jonne, Cláudio Alcântara, Michella Barony e Luciana Favarato pela ajuda com as análises de laboratório.

A todos os colegas da Aciaria, Metalurgia de Inoxidáveis, Centro de Pesquisas, Biblioteca, Área de Treinamento e Formação.

Por fim, a todos meus amigos que sempre torceram por mim, familiares e em especial a minha esposa Marcela e minha filha Esther pela compreensão nos vários períodos em que estive ausente dedicando a este trabalho.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	ii
AGRADECIMENTOS	iii
SUMÁRIO	iv
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE NOTAÇÕES	x
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 O aço Inoxidável ferrítico 409.....	4
3.2 Fluxo e etapas de produção do aço 409	6
3.2.1 Processo AOD-L	7
3.2.2 Refino do aço no VOD	9
3.2.3 Refino do aço no Forno Panela.....	13
3.3 Inclusões não metálicas	14
3.3.1 Inclusões tipo óxidos	17
3.3.2 Inclusões tipo sulfetos	23
3.3.3 Inclusões tipo nitretos.....	24
3.4 Formação de inclusões	24
3.4.1 Produto de desoxidação.....	25
3.4.2 Re-oxidação do aço	25
3.4.3 Inclusões de escórias.....	27
3.4.4 Inclusões de Ferro-ligas	28
3.4.5 Inclusões de refratários	29

3.5	Formações de inclusões em aços inoxidáveis.....	31
3.5.1	Óxidos.....	31
3.5.2	Inclusões de titânio	34
3.6	Modificação de inclusões	37
3.7	Remoção das inclusões	41
3.7.1	Efeito da flotação natural.....	41
3.7.2	Efeito da agitação do banho.....	42
3.7.3	Mecanismo de remoção das inclusões.....	43
3.8	Caracterização de inclusões	45
3.8.1	Métodos diretos.....	45
3.8.1.1	Observação microscópica	45
3.8.1.2	Análise de imagem.....	45
3.8.1.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	46
3.8.2	Métodos indiretos.....	47
3.8.2.1	Medida do oxigênio total	47
3.8.2.2	“Pick up” de nitrogênio	47
4.	METODOLOGIA.....	48
4.1.	Materiais	48
4.2.	Métodos	49
4.2.1	Amostragem ao longo das etapas de produção	49
4.2.2	Preparação das amostras	51
4.2.3	Análise de composição química	52
4.2.4	Análise microscópica	53
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1.	Resultados obtidos na etapa 1	55
5.1.1	Composição química do aço e escória na etapa 1	55
5.1.2	Exames no microscópio óptico em amostras obtidas na etapa 1	55

5.1.3	Análise quantitativa no MEV em amostras da etapa 1.....	57
5.1.4	Composição química das inclusões em amostras da etapa 1	59
5.1.4.1	Inclusões após vazamento na panela do convertedor AOD para o VOD ...	61
5.1.4.2	Inclusões após sopro no VOD.....	62
5.1.4.3	Inclusões após redução no VOD.....	62
5.1.4.4	Inclusões no Forno Panela após adição de titânio e 5 min de flotação	63
5.1.4.5	Inclusões no Forno Panela após adição de titânio e 8 min de flotação	64
5.1.4.6	Inclusões no distribuidor do Lingotamento Contínuo	65
5.1.4.7	Evolução das Inclusões tipo óxidos no AOD-L e VOD	66
5.1.4.8	Evolução das Inclusões tipo óxidos (Forno Panela e Distribuidor)	69
5.2	Resultados obtidos na etapa 2.....	71
5.2.1	Composição química do aço na etapa 2	71
5.2.2	Análise quantitativa no MEV em amostras na etapa 2.....	71
5.2.3	Composição química das inclusões em amostras da etapa 2	72
5.2.4	Efeito da adição de Ca-Si nas inclusões tipo óxidos	73
6.	CONCLUSÕES	78
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	79
8.	ANEXOS	80
8.1	Espectros de EDS em inclusões antes e depois da adição de Ca-Si	80
8.2	Pesos moleculares dos principais elementos/compostos	80
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Diagrama Fe-Cr para aços inoxidáveis ferríticos	4
Figura 3.2: Diagrama de Kaltenhauser.....	5
Figura 3.3: Sistema de exaustão de um veículo automotivo.....	6
Figura 3.4: Fluxo de produção do aço 409 na APERAM	6
Figura 3.5: Resultados de um processo típico de AOD	8
Figura 3.6: Curva de equilíbrio Cromo versus Carbono.....	9
Figura 3.7: Recuperação do cromo na escória durante o processo no VOD	11
Figura 3.8: Representação esquemática do Forno Panela	14
Figura 3.9: Características de inclusões em diferentes produtos.....	17
Figura 3.10: Representação do sistema $MnO - SiO_2 - Al_2O_3$	18
Figura 3.11: Representação do sistema $CaO-Al_2O_3$	20
Figura 3.12: Sistema $CaO-SiO_2$	22
Figura 3.13: Inclusões de nitreto de titânio	24
Figura 3.14: Relação dos teores de MnO e FeO na escória com Al_2O_3 no aço	26
Figura 3.15: Mecanismo de formação de inclusões originadas de escória	28
Figura 3.16: Mecanismo da formação do filme de MgO na superfície de refratários.....	31
Figura 3.17: Diagrama de equilíbrio de fase da composição das inclusões	33
Figura 3.18: Forma de uma inclusão do sistema $Al-Ti-O-N$	34
Figura 3.19: Diagrama de equilíbrio do TiN a 1500 e 1600°C.....	35
Figura 3.20: Diagrama de equilíbrio do TiN para o aço inoxidável 409 a 1500°C.....	36
Figura 3.21: Válvula submersa com obstrução parcial durante o lingotamento	37
Figura 3.22: Ilustração esquemática da modificação na morfologia de inclusões.....	38
Figura 3.23: Sistema $CaO-TiO_2$	40
Figura 3.24: Mecanismo de crescimento da inclusão	43
Figura 3.25: Absorção da inclusão pela escória	44
Figura 3.26: Efeito do tempo de flotação no O_{total}	44
Figura 4.1: Amostras obtidas para análises:.....	49
Figura 4.2: Fluxo de produção do aço 409	49
Figura 4.3: Padrão definido para preparação da superfície a ser analisada	52
Figura 4.4: Amostras para análise química após preparação	52

Figura 5.1: Resultados dos exames no microscópio óptico.	56
Figura 5.2: Quantidade total de inclusões nos campos analisados em cada amostra para a corrida C1.	57
Figura 5.3: Quantidades de inclusões com tamanho $\geq 2\mu\text{m}$ nos campos analisados em cada amostra para a corrida C1.	58
Figura 5.4: Tamanhos máximos de inclusões nos campos analisados em cada amostra para a corrida C1.	58
Figura 5.5: Diagrama de equilíbrio Ti x N.	65
Figura 5.6: Evolução da composição química das principais inclusões no AOD-L e VOD para a corrida C1.	66
Figura 5.7: Diagrama esquemático do sistema $\text{MnO} - \text{SiO}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3$	67
Figura 5.8: Diagrama de superfícies <i>liquidus</i> para o sistema $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$	68
Figura 5.9: Evolução da composição química das principais inclusões no Forno Panela e Distribuidor do Lingotamento para a corrida C1.	69
Figura 5.10: Diagramas de superfícies <i>liquidus</i> . (a) Sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{TiO}_2$	70
Figura 5.11: Quantidade total de inclusões nos campos analisados em cada amostra para a corrida C2.	71
Figura 5.12: Quantidades de inclusões com tamanho $\geq 2\mu\text{m}$ nos campos analisados para a corrida C2.	72
Figura 5.13: Evolução da composição química das principais inclusões no Forno Panela e Distribuidor do Lingotamento para a corrida C2.	74
Figura 5.14: Diagramas de superfícies <i>liquidus</i> destacando o efeito da adição de CaSi em modificar a composição química das inclusões. (a) Sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{TiO}_2$	75
Figura 8.1: Espectro de EDS antes da adição de Ca-Si no Forno Panela.	80
Figura 8.2: Espectro de EDS após adição de Ca-Si no Forno Panela.	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Propriedades dos compostos formados pela alumina	18
Tabela 3.2: Composição estequiométrica dos óxidos duplos	19
Tabela 3.3: Propriedades dos compostos de aluminatos de cálcio	21
Tabela 4.1: Composição química típica do aço 409	48
Tabela 4.2: Plano de amostragem do aço na etapa 1	51
Tabela 4.3: Plano de amostragem do aço na etapa 2	51
Tabela 4.4: Plano de amostragem da escória na etapa 1	51
Tabela 5.1: Resultados de composição química para o aço da corrida C1	55
Tabela 5.2: Resultados de composição química para a escória da corrida C1	55
Tabela 5.3: Inclusões após vazamento na panela do conversor AOD para o VOD (A1)	59
Tabela 5.4: Inclusões após sopro no VOD (A2)	60
Tabela 5.5: Inclusões após redução no VOD (A3)	60
Tabela 5.6: Inclusões no Forno Panela após adição de titânio e 5 min de flotação (A4) ..	60
Tabela 5.7: Inclusões no Forno Panela após adição de titânio e 8 min de flotação (A5) ..	60
Tabela 5.8: Inclusões no distribuidor do Lingotamento Contínuo aos 20 min (A6)	61
Tabela 5.9: Composição química dos óxidos nas inclusões	69
Tabela 5.10: Resultados de composição química para o aço da corrida C2	71
Tabela 5.11: Inclusões no Forno Panela após adição de titânio (A8 e A9)	73
Tabela 5.12: Inclusões no Forno Panela após adição de Ca-Si (A10)	73
Tabela 5.13: Inclusões no distribuidor do Lingotamento aos 20 min (A11)	73
Tabela 5.14: Composição química dos óxidos nas inclusões (sistema Al_2O_3 -CaO-TiO ₂) ..	74
Tabela 5.15: Composição química dos óxidos nas inclusões (sistema CaO-MgO-TiO ₂) ..	74
Tabela 5.16: Temperaturas <i>liquidus</i> das inclusões	75
Tabela 8.10: Pesos moleculares dos principais elementos nas inclusões	80

LISTA DE NOTAÇÕES

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

AOD – *Argon Oxygen Descarburization*

VOD – *Vacuum Oxygen Descarburization*

FP – Forno Panela

PTG – Pré -Tratamento do Gusa

LC – Lingotamento Contínuo

EDS – *Energy Dispersive Spectrometer*

EPMA – *Electron Probe Micro Analysis*

Ik – Fator de Kaltenhauser

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura

SEM – *Scanning Electron Microscopy*

MO – Microscópio Ótico

OES-PDA – *Optical Emission Spectrometry with Pulse Discrimination Analysis*

TiN – Nitreto de titânio

α – Ferrita

γ – Austenita

Ca-Si – Cálcio-silício

Ca-Fe – Cálcio-ferro

Fe-Si – Ferro-silício

Fe-Cr – Ferro-cromo

Fe-Ti – Ferro-titânio

RESUMO

Inclusões não metálicas fazem parte do processo de produção do aço e é praticamente impossível eliminar todas as inclusões. Vários problemas, tanto de qualidade quanto operacionais na produção do aço, estão relacionados com estas inclusões. O conhecimento das etapas do processo de fabricação do aço, aliado a um método de caracterização, é um passo importante para se conhecer as possíveis fontes de inclusões, o que auxilia no diagnóstico de problemas e na determinação rápida de soluções. Técnicas para obter inclusões menos prejudiciais ao aço têm sido empregadas e a obtenção de inclusões com ponto de fusão mais baixo após tratamento com cálcio tem se mostrado efetivo. A proposta deste estudo foi obter a composição química das inclusões não metálicas em cada etapa de produção do aço inoxidável 409 na Aciaria, identificar as etapas de processo que mais afetam a limpeza da corrida, avaliar a evolução das inclusões ao longo dos processos e a possibilidade de modificação das inclusões com adição de Ca-Si no Forno Panela. Amostragens do aço líquido e escória foram realizadas em fases específicas durante a sua elaboração em duas etapas. Na primeira etapa foi amostrada uma corrida com processo padrão e na segunda etapa foi amostrado uma corrida com adição de Ca-Si no Forno Panela. Foram realizados exames no microscópio óptico com analisador de imagem. As piores áreas examinadas das amostras foram divididas em campos e todas as inclusões nestes campos foram quantificadas. Inclusões $\geq 2\mu\text{m}$ foram caracterizadas em termos de composição química no Microscópio Eletrônico de Varredura com sistema EDS (MEV/EDS). Os resultados mostraram que a condição de limpeza do aço 409 é mais afetada após etapa de sopro no VOD, após adição de titânio no Forno Panela e no distribuidor do Lingotamento Contínuo. A composição química das principais inclusões do tipo óxidos é modificada de acordo com os tratamentos empregados em cada processo e o efeito em obter inclusões com baixo ponto de fusão com adição de Ca-Si depende de variações de CaO nos óxidos em uma faixa muito estreita de difícil controle.

ABSTRACT

Non metallic inclusions make part of the steel production and are impossible to remove all of them. Several quality and operational problems in the production are linked with these inclusions. The knowledge about the process of production together a good investigation method is an important step to find the possible inclusions sources. It helps to problems analysis and to find solutions quickly. Some methods to obtain inclusion in order to improve the steel quality have been used. Inclusions with low melting point after calcium treatment have showed good results. The propose of this study was to obtain the chemical composition of the non metallic inclusions in specifics steps of production of the ferritic stainless steel 409 type in the Melt Shop, to identify the steps that effect the cleanness, to evaluate the inclusions constitution evolution during the process and to evaluate the possibility to modify the inclusions with calcium addition in the Ladle Furnace. Samples of the liquid steel and slag were taken in specifics process in two steps. In the first step samples were obtained from a standard heat and in the second one was used a heat with Ca-Si addition in the Ladle Furnace. Optical microscopy examination with image analyzer was carried out in the samples. The worst areas were divided by fields and every inclusion was quantified in these particular fields. Inclusions with size $\geq 2\mu\text{m}$ had the chemical composition analyzed in a Scanning Electron Microscope with EDS (MEV/EDS). The results showed that the cleanness condition is more affected after the blowing step in the VOD process, after titanium addition in the Ladle Furnace and in the tundish of the continuous casting. The chemical composition of the inclusions was changed according to the treatment in each process and the effect of the Ca-Si addition in order to obtain inclusions with low melting point depend on the CaO variation in a narrow range with difficult control.

1. INTRODUÇÃO

Todos os tipos de aços contêm inclusões não metálicas de alguma espécie, em maior ou menor quantidade (óxidos, sulfetos, carbonetos ou nitretos). Durante o processo de fabricação dos aços diversas reações químicas ocorrem e como resultado destas reações as inclusões são formadas. Desta forma, inclusões é uma consequência inevitável do processo e o seu efeito deletério depende da composição química, tamanho, morfologia e quantidade.

Para produzir o aço inoxidável 409 na Aciaria é necessário obter baixos teores de carbono e nitrogênio, além de adicionar titânio em função dos teores de C + N para estabilizar a estrutura ferrítica, o que evita a formação de martensita no resfriamento e, conseqüentemente, a formação de trincas na aplicação. Além disto, o titânio melhora a resistência a corrosão do aço.

Este aço tem grande aplicação na indústria automobilística nos sistemas de escapamento. Com a necessidade de aumentar a garantia dos veículos, as montadoras têm especificado aços cada vez mais resistentes. Isto passa pela necessidade de aumentar teores de titânio no aço.

Um dos grandes desafios na produção do aço 409 no mundo é o processo de solidificação. A presença de titânio na composição química e a afinidade deste elemento pelo nitrogênio e oxigênio tornam o aço susceptível a uma grande quantidade de inclusões devido à formação de nitretos e óxidos complexos de titânio.

Inclusões de titânio passam para o molde através da válvula submersa e geram grande quantidade de defeitos após laminação e, em casos mais graves, causam obstrução da válvula submersa com interrupção do lingotamento. Tanto os problemas de qualidade quanto os problemas operacionais associados à produção do aço são proporcionais ao aumento de titânio no mesmo.

Além das inclusões de titânio, outras inclusões podem estar presentes no aço 409 decorrentes da sua produção na Aciaria. A determinação das origens e natureza destas inclusões não é uma tarefa fácil, pois as mesmas possuem origens e natureza amplamente diferentes. Quando os problemas relacionados a inclusões causam perdas é necessário apresentar uma resposta rápida. Desta forma, o conhecimento das etapas do processo de fabricação do aço aliado a um método de caracterização é um passo importante para se conhecer as possíveis fontes de inclusões. O que auxilia no diagnóstico de problemas operacionais e na determinação rápida de soluções para os mesmos.

Como não é possível a remoção completa das inclusões formadas nos processos de elaboração do aço líquido, técnicas para obtenção de inclusões menos prejudiciais têm sido empregadas para minimizar os efeitos das inclusões remanescentes. Para isto, o controle da dureza das inclusões tem se mostrado efetivo, visto que inclusões com efeitos deletérios são aquelas mais duras e não são deformáveis.

A forma mais efetiva de reduzir a dureza das inclusões é diminuir seu ponto de fusão. Em aços desoxidados ao alumínio, a adição de cálcio modifica as inclusões de alumina sólidas nas temperaturas de elaboração do aço líquido para inclusões do tipo aluminato de cálcio, as quais são líquidas.

A proposta deste estudo foi obter a composição química das inclusões não metálicas formadas em cada etapa na produção do aço 409 na Aciaria; identificar as etapas de processo que mais afetam a limpeza da corrida, avaliar a evolução das inclusões ao longo dos processos e a possibilidade de modificação dessas com adição de Ca-Si no Forno Panela.

2. OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho foram:

Geral:

- Obter a composição das principais inclusões não metálicas formadas no aço inoxidável ferrítico 409 em cada etapa de produção na Aciaria.

Específicos:

- Identificar as etapas de processos que mais afetam a limpidez da corrida.
- Avaliar a evolução das inclusões ao longo dos processos na Aciaria.
- Avaliar o efeito da adição de Ca-Si no Forno Panela na modificação de inclusões do aço 409.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O aço Inoxidável ferrítico 409

Aços inoxidáveis ferríticos são ligas de ferro e cromo, com teor de cromo de 11 a 27% e baixos teores de carbono e nitrogênio. Por apresentarem pouca ou praticamente nenhuma formação de martensita no resfriamento, não são endurecíveis por têmpera. São estabilizados pela adição de titânio e/ou nióbio. Na condição de estabilizado, não há carbono e nitrogênio livres para formação de martensita e as propriedades de resistência à corrosão, soldabilidade e formabilidade são melhoradas.

O aço inoxidável ferrítico 409 apresenta teor de cromo típico de 11%, somatório (C+N) menor que 200ppm e aproximadamente 0,20% de titânio. A presença de titânio na liga é de extrema importância metalúrgica para garantir o sucesso deste aço nas aplicações finais. A quantidade mínima de titânio especificada na norma ASTM A240 objetiva atender a relação descrita na equação 3.1.

$$\frac{Ti}{(C + N)} \geq 6 \quad (3.1)$$

A figura 3.1 destaca a faixa de cromo dos aços inoxidáveis ferríticos no diagrama Fe-Cr.

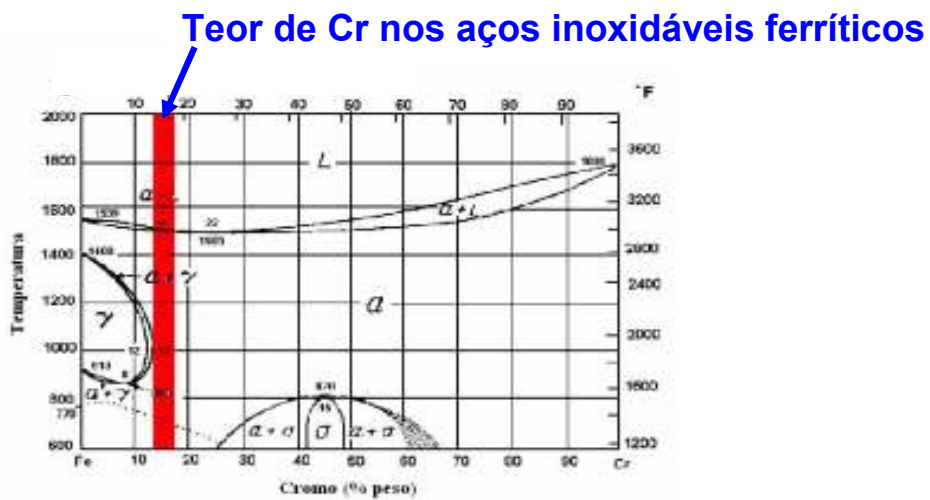


Figura 3.1: Diagrama Fe-Cr para aços inoxidáveis ferríticos (LACOMBE, 2000).

Para teores de cromo na ordem de 11% (típico do aço 409) o campo bifásico ($\alpha + \gamma$) é muito próximo. O titânio por ser um elemento alfacênico, aumenta o campo de formação da ferrita mantendo o aço 409 ferrítico em todas as faixas de temperaturas eliminando a possibilidade de formação de martensita no resfriamento. A martensita na estrutura é indesejável para as aplicações por ser dura e frágil podendo ocasionar trincas.

Pelo diagrama de Kaltenhauser é possível prever a quantidade de martensita a ser formada em aços ferríticos no resfriamento. Trata-se de um balanço entre os elementos alfacênicos e gamagênicos. A figura 3.2 apresenta o diagrama onde pode ser observado o efeito do titânio. Os números distribuídos de 30 a 100, destacados na figura representam a porcentagem de ferrita presente na estrutura do material (LACOMBE, 2000).

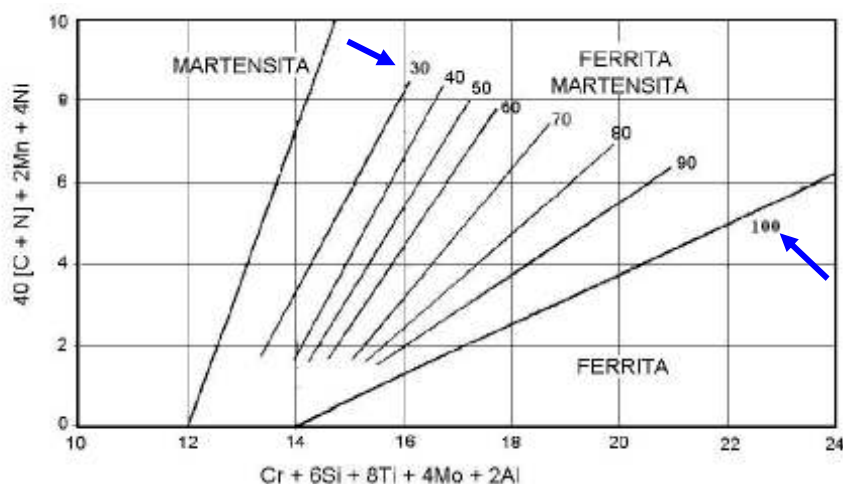


Figura 3.2: Diagrama de Kaltenhauser (LACOMBE, 2000).

A tendência de formação de martensita nos aços inoxidáveis ferríticos também pode ser avaliada através de um fator conhecido como fator ou índice de Kaltenhauser (I_k). Para o aço 409, a referência adotada pela APERAM em seus documentos internos, é dada pela equação (3.2). Diferentes autores utilizam esta equação e definem que uma estrutura ferrítica é garantida com valores de I_k acima de 13 (CASTRO, 2005; FARIA 2000).

$$I_k = [\%Cr + 6Si + 8 \cdot Ti + 4Mo + 2Al] - [40(\%C + \%N) - 2Mn - 4Ni - 2Cu] \quad (3.2)$$

O aço inoxidável 409 tem grande aplicação na indústria automobilística em componentes do sistema de exaustão em diversos produtos, na forma de tubos ou cápsulas de catalisadores e silenciosos. A figura 3.3 mostra os componentes de um sistema de exaustão.

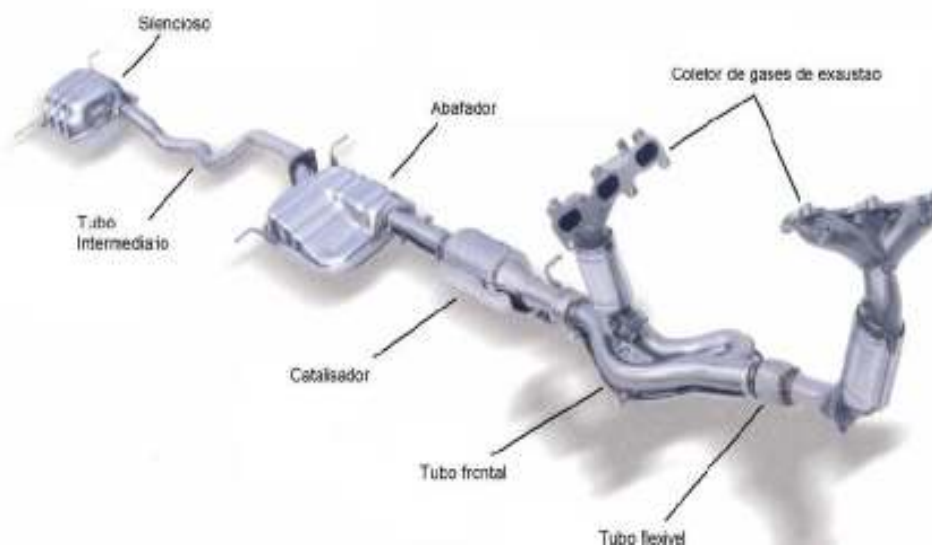


Figura 3.3: Sistema de exaustão de um veículo automotivo (Fonte: Documentos internos da APERAM, 2008).

3.2 Fluxo e etapas de produção do aço 409

O aço é produzido na Aciaria da Aperam na rota definida como Triplex onde se utiliza além do convertedor AOD-L, dois equipamentos para o refino secundário (VOD e Forno Panela). Antes do AOD-L, o gusa é tratado no PTG (estação de pré-tratamento de gusa). A figura 3.4 apresenta o fluxo de produção do aço 409.

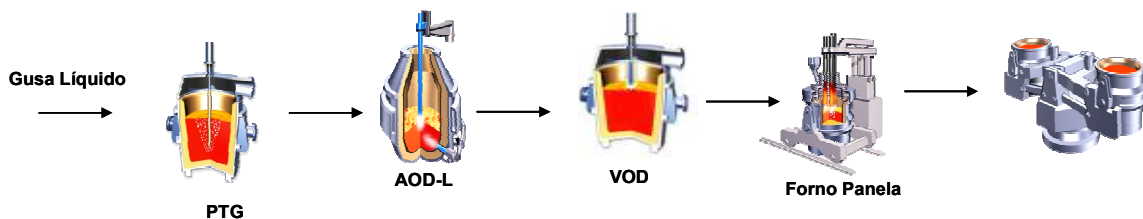


Figura 3.4: Fluxo de produção do aço 409 na APERAM (Fonte: Documentos internos da APERAM, 2008).

O gusa líquido é tratado na estação de pré tratamento (PTG) para desfosforação e dessiliciação. Na primeira etapa de Aciaria é feito a descarburização parcial no Convertedor AOD-L (carbono até 0,35%) e a descarburização final realizada sob vácuo no Desgaseificador VOD (carbono menor que 0,0060%) com ajuste final de composição química, adição de titânio e refino realizados no Forno Panela antes do envio para o Lingotamento Contínuo.

3.2.1 Processo AOD-L

O processo de refino no convertedor AOD-L (Argon Oxygen Decarburization) tem o objetivo de obter uma descarburização eficiente sem grande oxidação de cromo. Segundo FILHO (2009), o processo é dividido em fases para alcançar estes objetivos e estas são caracterizadas pelas vazões de gases utilizados, assim como pelo tipo de materiais adicionados.

A fase inicial é denominada homogeneização e consiste de um sopro de gás inerte pelas ventaneiras, tendo como finalidade, garantir a homogeneização térmica e química do metal líquido carregado no AOD. No processo de descarburização existem fases que utilizam o sopro combinado, lança e ventaneiras, e fases que utilizam somente as ventaneiras. Inicia-se com altas vazões de oxigênio e baixas vazões de argônio e, à medida que o carbono é oxidado, as vazões de oxigênio vão diminuindo e as de gás inerte aumentando de forma a garantir a oxidação seletiva do carbono com menos oxidação dos metais (FILHO, 2009).

Após a etapa de descarburização é realizada a recuperação dos metais oxidados. Esta fase é denominada de redução. Mesmo sendo o processo ajustado para oxidar menor quantidade de cromo possível, inevitavelmente parte do cromo é oxidado. A fase de redução tem como objetivo recuperar os metais oxidados durante a descarburização, com a adição da mistura redutora e agitação com argônio. Esta fase ainda promove a remoção de nitrogênio e enxofre. Outras fases auxiliam no processamento das corridas no AOD, principalmente para controle de da temperatura, tais como resopro e resfriamento com gás inerte (FILHO, 2009).

A figura 3.5 descreve um processo típico de refino em um convertedor AOD. Neste caso a composição química do metal líquido para início do processo tem carbono de 1,8% de carbono, 18,8% de cromo, 0,3% de silício e temperatura de aproximadamente 1500°C.

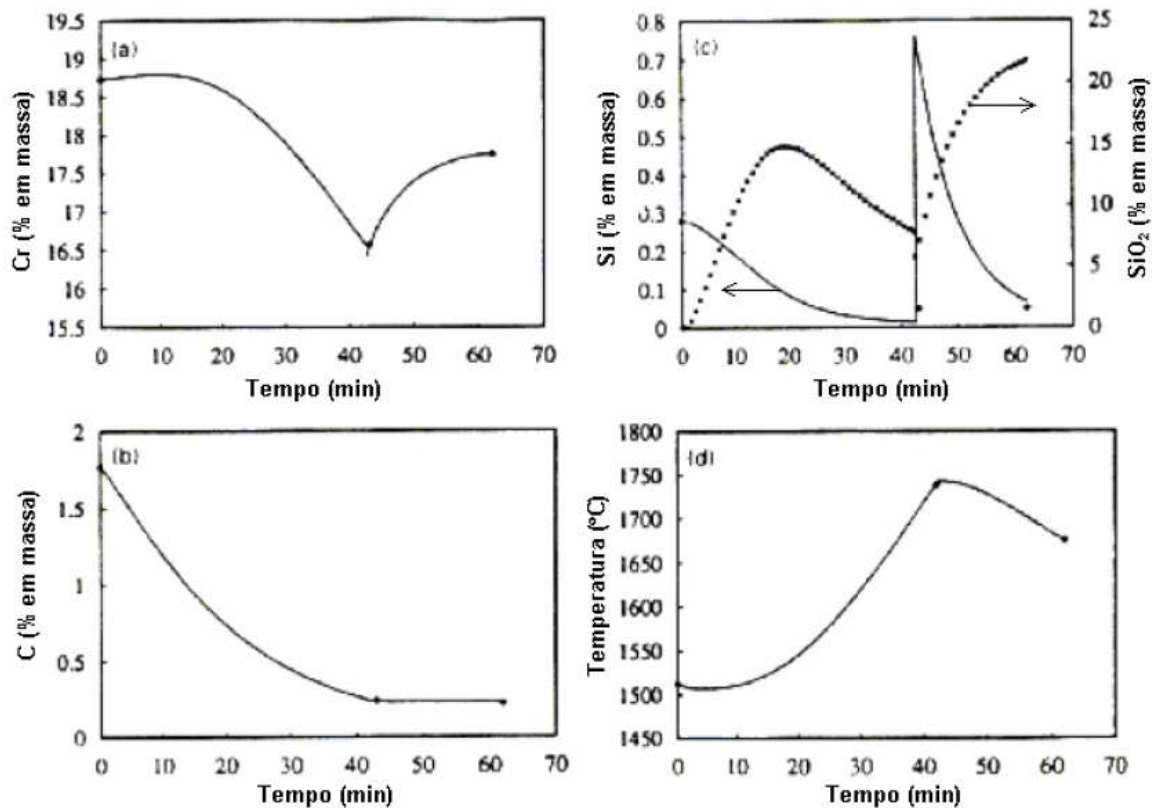


Figura 3.5: Resultados de um processo típico de AOD (RICHARDSON, 1953).

Com a injeção de oxigênio e gás inerte no banho metálico ocorre as reações de oxidação do silício, carbono e cromo, simultaneamente. O aumento da temperatura do banho é consequência destas reações que são exotérmicas. Quando o teor de carbono no banho atinge o valor especificado, é realizada a recuperação do cromo oxidado, através da adição de silício (redução). A presença de silício no banho e a agitação na interface metal-escória promovem as reações de recuperação do cromo oxidado fazendo com que o teor de cromo oxidado do banho aumente e o teor de silício diminua. Nesta etapa de redução, a agitação do banho e as reações de recuperação do cromo fazem a temperatura do banho diminuir e o teor de silício oxidado aumentar.

Na produção do aço 409, o objetivo é obter níveis de carbono, silício, nitrogênio e enxofre adequados para o processo seguinte (VOD) e não o carbono final especificado para o aço. Neste caso, o teor de carbono desejado é em torno de 0,35% para início do processo no VOD, silício máximo de 0,05% e teores de nitrogênio e enxofre os mais baixos possíveis.

3.2.2 Refino do aço no VOD

Para aços com especificação de carbono muito baixos, como o aço 409, a obtenção destes níveis de carbono no AOD acarretaria em uma grande quantidade de cromo oxidado. Sendo a proteção do cromo durante a descarbonização o maior problema na produção de aços inoxidáveis foi verificado que este conflito pode ser evitado pela aplicação de vácuo. A aplicação do vácuo, combinada com a injeção de oxigênio, reduz as perdas de cromo quando o teor de carbono é reduzido, uma vez que nestas condições as reações do oxigênio com o carbono são preferenciais em relação às reações do cromo com o oxigênio. A figura 3.6 mostra o efeito da pressão na perda de cromo.

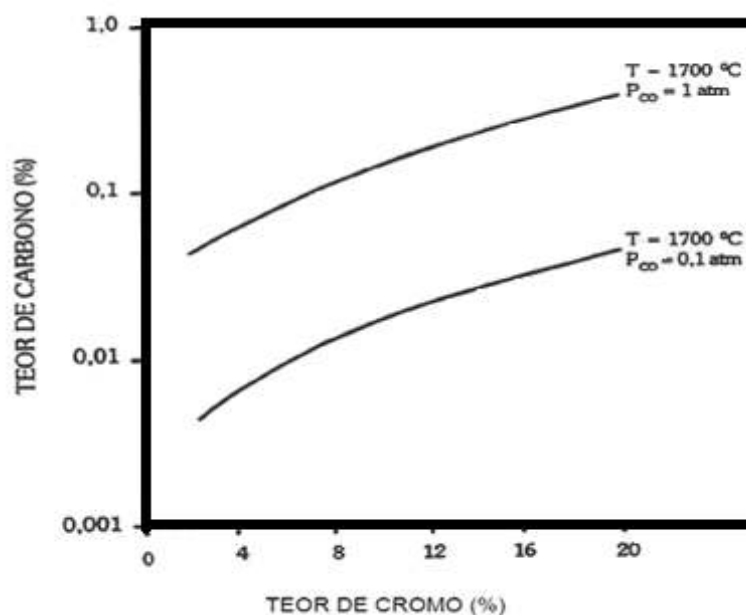


Figura 3.6: Curva de equilíbrio Cromo versus Carbono (Documento interno da APERAM, 2008).

Considerando-se, por exemplo, um banho com 12% de cromo a 1700°C, perdas de cromo começam a ocorrer sob uma pressão de CO igual a 1atm quando o teor de carbono atinge algo em torno de 0,2%. Comparativamente, sob pressão de 0,1atm, as perdas somente ocorrerão quando o teor de carbono estiver em torno de 0,02%.

No processo VOD (Vacuum Oxygen Decarburization), a panela com aço se encaixa no interior de um tanque onde as pressões podem ser reduzidas em nível de 1mbar em cerca de 300s. A taxa de descarburização é controlada basicamente através da vazão de oxigênio, da distância lança-banho, da vazão de sucção e de gás inerte. No decorrer do processo, o teor de cromo diminui até que o sopro de oxigênio seja interrompido.

A reação de descarburização ocorre mesmo quando é cessado o sopro de oxigênio, devido à continuação do processo de descarburização pela formação de CO na chamada descarburização sob vácuo. Neste aço, com baixa pressão e com a agitação do banho, o carbono encontra com o oxigênio dissolvido mesmo após a etapa de sopro. Ao final do processo de descarburização, existe ainda uma boa parte de óxido de cromo presente na escória.

Deve-se proceder com uma desoxidação da escória pela adição de Fe-Si ou alumínio (etapa de redução) para recuperar o cromo oxidado durante o sopro. O silício adicionado também remove o oxigênio incorporado ao aço. A desoxidação pelo silício ocorre conforme a reação 3.3.



As condições de dessulfuração de aços inoxidáveis no VOD são as mesmas exigidas para o refino de aços comuns: escórias básicas, altas temperaturas e baixo potencial de oxigênio. Estas condições também atendem tanto os requisitos para uma eficiente dessulfuração do aço como um alto índice de recuperação de cromo como mostra a figura 3.7

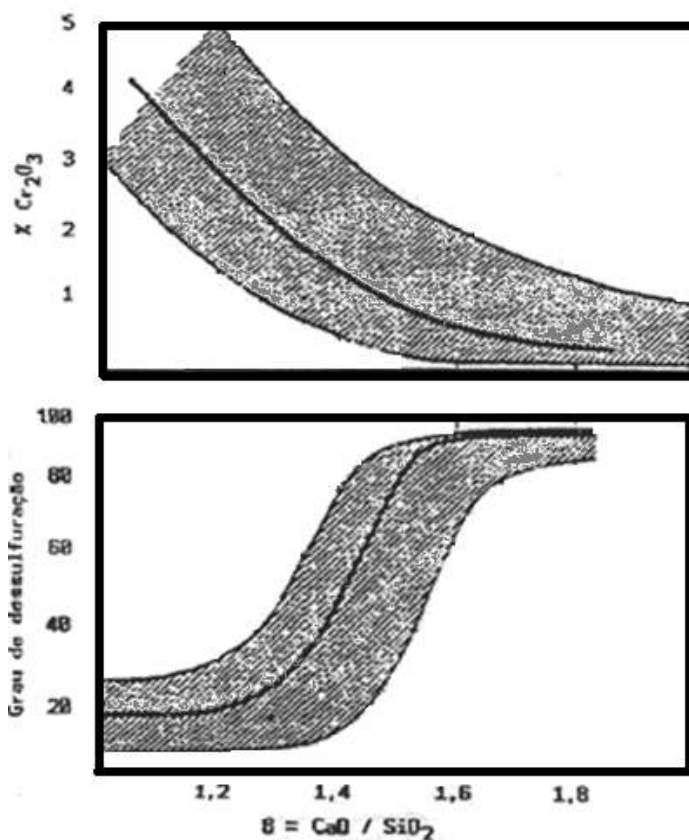


Figura 3.7: Recuperação do cromo na escória durante o processo no VOD (SCHOLER *et al.*, 1985).

O momento do processo em que se deve interromper o fornecimento de oxigênio via lança é determinado pela variável carbono crítico, ou seja, o teor de carbono abaixo da qual a taxa de descarburização deixa de ser controlada pelo suprimento de oxigênio e passa a ser ditada pela difusão dos poucos átomos de carbono no banho metálico. A observação do carbono crítico permite reduzir as perdas de cromo por oxidação para a escória.

Admite-se que o processo de descarburização possa ser dividido em dois períodos. No primeiro período, no qual o teor de carbono é maior que o valor crítico, a taxa de descarburização independe da porcentagem de carbono no banho. Neste período, caracterizado por um excesso de carbono (em relação ao teor crítico), a velocidade de descarburização é controlada pelo suprimento de oxigênio, e a taxa de oxidação de cromo pode ser mantida em níveis aceitáveis. Atingindo o teor crítico de carbono, e para valores

inferiores a este, o transporte de carbono até os sítios de reação passa a ser a etapa controladora do processo. Esta seria a característica principal do segundo período, de modo que perdas excessivas de cromo podem ser atingidas se a vazão de oxigênio não for controlada de maneira a balancear suprimento e necessidades.

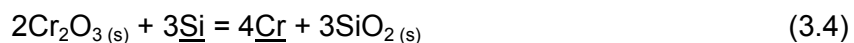
As principais etapas do processo de VOD são o sopro de oxigênio, a fase de VCD, a redução e homogeneização. A etapa de sopro de oxigênio é a fase mais crítica do processo. Após o início do vácuo, o sopro de oxigênio é iniciado normalmente na pressão de 200mbar. Para teores de carbono e silício iniciais mais altos, normalmente inicia-se o sopro com pressão mais alta para evitar reações muito violentas com risco de transbordamento de metal e escória.

A reação de descarburização em aços inoxidáveis procede nas seguintes etapas:

- Inicial: ocorre à queima de Si, Al, Fe, Cr e a velocidade de descarburização é crescente.
- Principal: a velocidade de descarburização é praticamente constante e depende da vazão de oxigênio.
- Dinâmico: a velocidade de descarburização é crescente e é controlada pela disponibilidade do carbono.

A fase de VCD ocorre logo após o fim de sopro e á vácuo profundo com pressões inferiores a 4mbar. O oxigênio dissolvido no banho combina com o carbono gerando gás CO. A agitação com gás inerte é muito importante nesta fase para garantir o encontro do oxigênio com o carbono do aço. O tempo de duração é de 10 a 20 min.

A fase de redução é necessária para que os óxidos formados durante o sopro de oxigênio, principalmente o Cr_2O_3 sejam reduzidos da escória e retornar o cromo para o banho metálico. A mistura redutora é composta de Fe-Si, cal e fluorita para garantir a basicidade e fluidez necessária da escória. A homogeneização com agitação de gás inerte e sob vácuo profundo proporciona condições metalúrgicas adequadas para a redução dos óxidos da escória. Nesta fase também acontece a desoxidação e dessulfuração das corridas. A reação 3.4 expressa a redução do cromo oxidado pelo Fe-Si.



Para o aço 409, o carbono esperado após as etapas de descarburização e fase de VCD é o mais baixo possível. Após a fase de redução, onde também realizada a desoxidação e dessulfuração, é também é esperado Cr_2O_3 na escória e enxofre no aço em níveis mais baixos possíveis.

3.2.3 Refino do aço no Forno Panela

O controle das perdas térmicas nos processos de Aciaria é de extrema importância e muitos dos processos de metalurgia secundária, pois apresentam balanço térmico desfavorável. As perdas de temperatura nestes processos muitas das vezes é um fator limitante à sua aplicação.

O forno panela é um equipamento que supri esta deficiência, gerando uma série de vantagens sobre outros processos, e se tornando praticamente obrigatório em qualquer Aciaria. De acordo com SILVA (2009), as principais finalidades do Forno Panela são:

- Homogeneização da temperatura e da composição química através da agitação do banho;
- Controle preciso da temperatura e composição do aço economizando em adições de ligas;
- Eliminação da etapa de refino, diminuindo o tempo de corrida e aumentando produtividade do forno primário;
- Possibilidade de vazamento do aço no forno primário em temperaturas mais baixas aumentando a vida do revestimento refratário;
- Melhoria na limpidez do aço, eliminando inclusões e melhorando a qualidade;
- Garantia de corridas sequenciais no lingotamento contínuo, aumentando a produtividade da Aciaria;
- Reprocesso de corridas devolvidas do lingotamento por temperatura baixa, diminuindo o índice de sucateamento de corridas;
- Viabilização da produção de novos tipos de aços, que antes não podiam ser produzidos;
- Maior flexibilidade de operação de uma Aciaria;

A Figura 3.8 mostra, esquematicamente, o equipamento que tem a característica de um forno elétrico a arco, cuja carga é o aço líquido em uma panela.

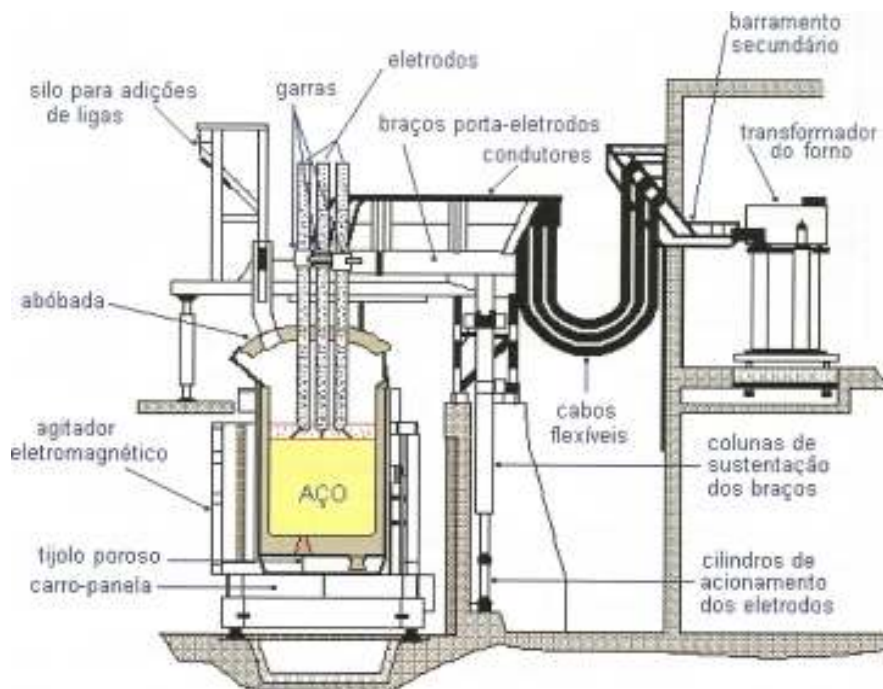


Figura 3.8: Representação esquemática do Forno Panela (RIBEIRO, 2002).

Pelo fato de permitir o aquecimento do aço líquido, confere alta flexibilidade a uma Aciaria, facilitando as operações de refino do aço líquido, como:

- Adições de ligas, mesmo em grandes quantidades;
- Troca e controle da escória;
- Controle de morfologia e eliminação de inclusões não-metálicas;
- Homogeneização do banho líquido;
- Desoxidação;
- Dessulfuração;
- Em situações de emergência na aciaria, possibilita, também, a retenção de corrida na panela por períodos de várias horas.

3.3 Inclusões não metálicas

Inclusões não metálicas são divididas em dois grupos, inclusões endógenas e inclusões exógenas. Inclusões endógenas são aquelas formadas pela precipitação de produtos resultantes das reações químicas decorrentes dos processos de elaboração aço. Estas

inclusões são principalmente compostas por óxidos e sulfetos. As reações que as formam são induzidas pelas adições no aço ou pela mudança de solubilidade durante o resfriamento. Inclusões exógenas ocorrem em grande variedade, no entanto, a maior parte é facilmente distinguida das inclusões endógenas. Os aspectos característicos de inclusões exógenas incluem geralmente tamanhos maiores, ocorrência esporádica, localização preferencial, formas irregulares e estruturas complexas. Elas são usualmente compostas de óxidos com origem externa como escórias e refratários (KIESSLING, 1978).

Segundo ZHANG e THOMAS (2006), as inclusões exógenas surgem da interação mecânica do aço líquido com a vizinhança e elas são geralmente mais prejudiciais ao produto final por apresentarem tamanhos maiores e localização bem característica, próxima a superfície. Por surgirem acidentalmente durante o tratamento do aço líquido e solidificação, estas inclusões são esporádicas. Elas flutuam facilmente e concentram em regiões do aço que solidificam mais rapidamente.

Ainda com relação às inclusões exógenas, PIRES (2004) relata que a origem é frequentemente mais difícil de determinar. É necessário levar em conta a composição de dos vários materiais que estão em contato com o aço e também as várias transformações que podem ocorrer durante sua permanência no metal.

NETO (2001) divide as inclusões quanto ao tamanho em três classes. As submicroscópicas possuem diâmetro inferior a $1\mu\text{m}$ e sua influência nas propriedades do aço não está completamente esclarecida por causa de dificuldades experimentais. As microscópicas, de diâmetro entre 1 a $100\mu\text{m}$, têm significativo efeito nas propriedades mecânicas do aço. E, finalmente, as macroscópicas ou macroinclusões, de diâmetro superior a $100\mu\text{m}$, que são bastante prejudiciais ao produto acabado.

Macro-inclusões podem apresentar prejudiciais ao aço. No entanto ATKINSON E SHI (2003) afirmam que pequenas inclusões em grande quantidade são inevitáveis e geralmente não são muitos danosas. Além disto, de todas as inclusões, óxidos duros e frágeis têm efeitos mais prejudiciais.

Com a aplicação de novas técnicas de refino, o processo de produção dos aços tem reduzido de forma significativa o tamanho e quantidade de inclusões não metálicas remanescentes no aço líquido e no produto final. Principalmente em aços especiais denominados “*clean steels*”. Inclusões em “*clean steels*” consistem de poucas inclusões grandes e/ou pouco agrupamento de inclusões muito pequenas (ATKINSON e SHI, 2003).

A limpidez dos aços é controlada por uma série de operações ao longo do processo de produção do aço. Estes controles incluem o momento e local de adição do desoxidante e ligas, sequência de tratamentos na metalurgia secundária, agitação do banho, operações de transferência, sistemas de proteção do aço líquido, geometria do distribuidor, controle de fluxo principalmente no molde, comportamento dos vários produtos metalúrgicos e práticas de lingotamento (ZHANG e THOMAZ, 2003).

Quanto ao instante de formação, TROJAN (1992) e GATELLIER *et al.* (1995) dividem as inclusões em quatro categorias:

- Inclusões primárias: formadas imediatamente após a adição do elemento desoxidante;
- Inclusões secundárias: formadas durante o resfriamento do aço líquido desoxidado até a temperatura “*liquidus*”;
- Inclusões terciárias: formadas durante o resfriamento do metal na região de duas fases, entre as temperaturas “*solidus e liquidus*”;
- Inclusões quartenárias: formadas durante o resfriamento do metal abaixo da linha “*solidus*”.

Quanto à plasticidade, as inclusões podem ser classificadas em: inclusões deformáveis e inclusões não deformáveis. As inclusões deformáveis são conformadas mecanicamente seguindo a direção de laminação do aço e as indeformáveis não são conformadas durante o processo de laminação, prejudicando a estrutura interna do material (HAHNE, 1998). As inclusões podem ser nomeadas em função de sua composição química em três grupos: óxidos, sulfetos e nitretos ou carbonitretos (HAHNE, 1998). A figura 3.9 apresenta exemplos e características das inclusões nos aços.

Tipo de inclusão	Forma característica no produto lingotado	Forma característica no produto laminado
Sulfetos MnS		
Alumina Al ₂ O ₃		
Aluminato de cálcio C ₁₂ A ₇ ou 12CaO·7Al ₂ O ₃		
Aluminato de cálcio CA ₂ ou CaO·2Al ₂ O ₃		
Aluminato de cálcio C ₁₂ A ₇ com anel de sulfeto		
Silica SiO ₂		

Figura 3.9: Características de inclusões em diferentes produtos (RIBEIRO, 2002).

3.3.1 Inclusões tipo óxidos

Inclusões de óxidos puros raramente ocorrem na prática, sendo mais comuns óxidos mistos. Por outro lado, os sulfetos formam dois subgrupos: os sulfetos propriamente ditos e as inclusões duplas ou oxissulfetos, geralmente muito complexos e de natureza endógena. Os nitretos, carbonetos e carbonitretos ocorrem em menor proporção. Dentre os óxidos podemos encontrar a alumina, a sílica, os aluminatos, os espinélios e os silicatos (PIRES, 2004).

De acordo com PIRES (2004), inclusões de alumina são geralmente de natureza endógenas e são observadas em aços acalmados ao alumínio. Consistem de aglomerados de alumina formados antes da solidificação do metal. A reação de desoxidação do aço com alumínio pode ser representada pela equação 3.5.



Inclusões de Al_2O_3 são sólidos frágeis, praticamente indeformáveis a qualquer temperatura (KIESSLING, 1978). Os principais compostos formados pela alumina estão representados no diagrama da figura 3.10.

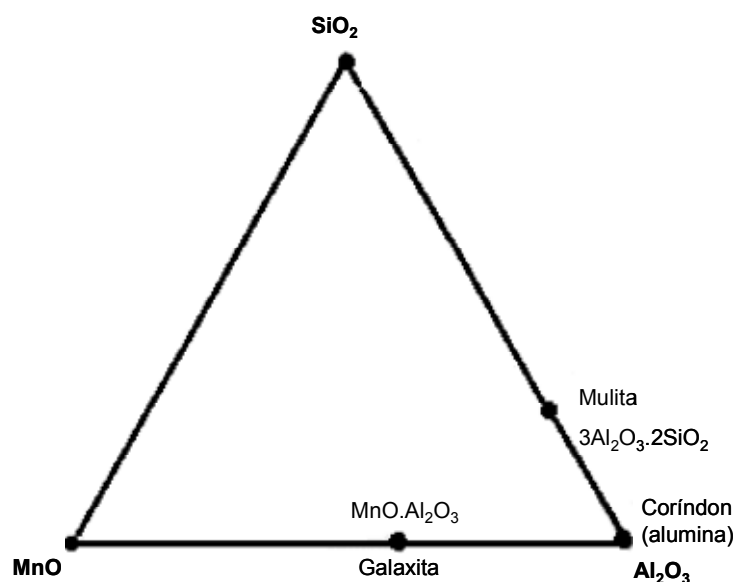


Figura 3.10: Representação do sistema $\text{MnO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (KIESSLING, 1978).

A tabela 3.1 apresenta as propriedades destes compostos.

Tabela 3.1: Propriedades dos compostos formados pela alumina (FACO, 2005)

Nome	Fórmula	Ponto de fusão (°C)	Densidade (g/cm ³)	Dureza (Kp.mm ⁻²)
Alumina	Al_2O_3	2050	3,96	3000 – 4500
Mulita	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	1850	3,156	1500
Galaxita	$\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	1560	4,23	1500 – 1700

As inclusões de alumina, sólidas dentro do aço líquido, são descritas por GATELLIER *et al.* (1995) como geralmente de formas poliédricas sobre um corte metalográfico. Apresentam-se sob forma de aglomerados mais ou menos densos. O alumínio sendo um potente desoxidante precipita poucas inclusões de alumina durante o resfriamento no lingotamento, sendo que a maior parte das inclusões é formada antes do início da solidificação.

De acordo com KIESSLING (1978), espinélios são óxidos duplos com a fórmula geral $AO.B_2O_3$ e são indeformáveis entre a temperatura ambiente e 1200°C . Este nome tem origem do mineral espinel $MgO.Al_2O_3$. O elemento Mg pode ser substituído completamente pelo Fe e Mn. O óxido ternário do espinélio (Al_2O_3) pode ser substituído pelo Cr_2O_3 e Fe_2O_3 . Vários óxidos duplos de espinélio podem estar presentes em inclusões nos aços. A tabela 3.2 resume os tipos de óxidos duplos e suas composições.

Tabela 3.2: Composição estequiométrica dos óxidos duplos (KIESSLING, 1978)

Fórmula	AO %	B_2O_3
MnO. Al_2O_3	41	59
MnO. Cr_2O_3	32	68
MnO. Fe_2O_3	31	69
MnO. Mn_2O_3	31	69
FeO. Al_2O_3	41	59
FeO. Cr_2O_3	32	68
FeO. Fe_2O_3	31	69
MgO. Al_2O_3	28	72
MgO. Cr_2O_3	21	79
MgO. Fe_2O_3	20	80

O principal espinélio encontrado em inclusões é o $MgO.Al_2O_3$ e apresenta temperatura de fusão de 2300°C (FACO, 2005). PIRES (2004) relata que em aços acalmados ao alumínio produzidos com escória básica, inclusões sólidas de espinélio ($MgO. Al_2O_3$) podem estar presentes devido a transferência de magnésio e de cálcio da escória para o metal. Inclusões de aluminatos de cálcio ($CaO. Al_2O_3$), sólidos ou eventualmente líquidos também podem estar presentes quando a transferência de cálcio é alta.

Para aços desoxidados por Si e Mn, as inclusões são geralmente líquidas no momento de sua formação. Elas têm por consequência, uma forma globular sobre o metal bruto de solidificação e seu aspecto ao microscópio óptico é vítreo. A população de inclusões é sempre heterogênea para um mesmo tipo de aço e até mesmo para uma mesma corrida. Isto ocorre por que, qualquer que sejam as precauções tomadas durante a fabricação é praticamente impossível evitar introduzi-las no banho, seja pelas adições ou pelas reações com as escórias e os refratários, traços de óxidos de Al, Ca ou Mg são

encontrados no interior das inclusões. Estas inclusões serão, por consequência, constituídas de uma base de SiO_2 com quantidades mais ou menos importantes de MnO , Al_2O_3 , CaO ou MgO , dependendo dos teores de impurezas metálicas (PIRES, 2004).

Segundo (FELIX, 1991), inclusões de óxidos do tipo silicatos e aluminatos encontrados em aços podem ser classificadas da seguinte maneira:

- Silicatos vítreos de baixa plasticidade: encontrados em aços com alto teor de silício;
- 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;

Com relação aos aluminatos de cálcio, a figura 3.11, apresenta compostos com cinco composições diferentes de inclusões no sistema binário $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$.

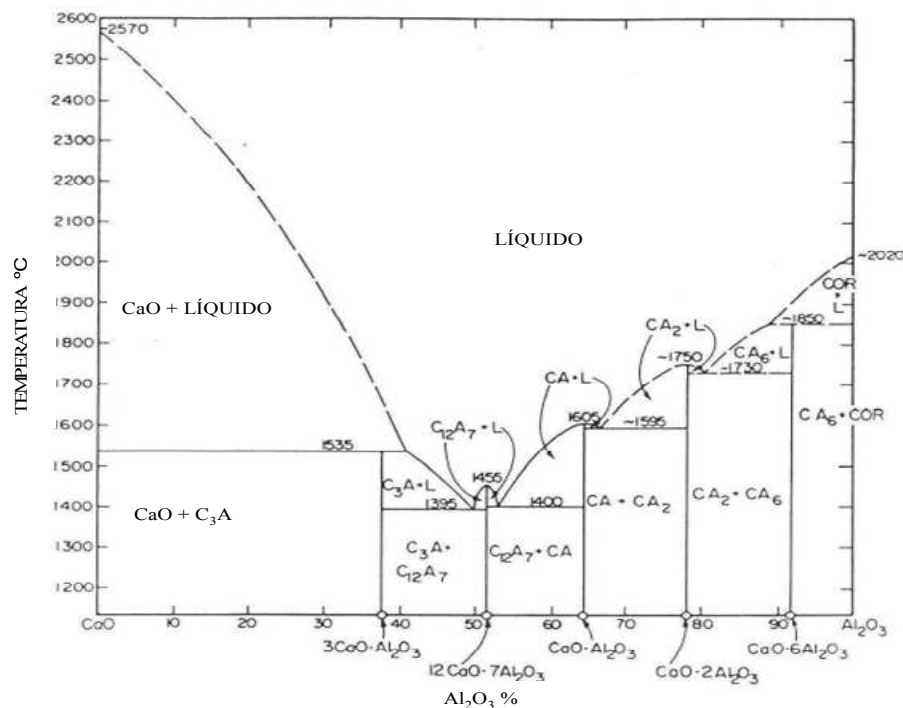


Figura 3.11: Representação do sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ (KIESSLING, 1978).

A tabela 3.3 apresenta as propriedades dos 05 compostos observados. Suas composições estequiométricas são: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C3A), $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7), $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (CA), $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (CA2) e $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ (C3A6).

Tabela 3.3: Propriedades dos compostos de aluminatos de cálcio (FACO, 2005)

Fórmula	Ponto de fusão (°C)	Densidade (g/cm ³)	Dureza (kp.mm ⁻²)
CA6($\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$)	1850	3,38	2200
CA2($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)	1750	2,91	1100
CA($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)	1605	2,98	930
C12A7($12\text{CaO} \cdot 7 \text{Al}_2\text{O}_3$)	1455	2,83	-
C3A($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)	1535	3,04	-

Segundo FACO (2005), a formação do composto $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ é originado da interação da alumina presente no aço líquido com escória da panela e/ou distribuidor durante as etapas de elaboração do aço e a formação do composto $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ esta relacionada ao tratamento com cálcio, onde a alumina é convertida em aluminato de cálcio.

Ainda de acordo com KIESSLING (1978), os óxidos CaO e Al_2O_3 , presentes no aluminato de cálcio, podem ser substituídos parcialmente por uma variedade de outros óxidos: MnO , FeO e MgO . Estes tem sido encontrados em substituição ao CaO . Por sua vez, o óxido de cromo, Cr_2O_3 , e o Fe_2O_3 podem substituir parcialmente o Al_2O_3 . Estes diferentes óxidos são frequentemente dissolvidos nas inclusões de aluminatos nos aços e podem dissolver óxidos de titânio, zircônio, vanádio e outros metais. A maioria dos limites de solubilidades não é conhecida precisamente.

O autor relata que inclusões típicas de aluminato de cálcio são isentas de MgO e contem pequenas quantidades de MnO e SiO_2 . Provavelmente originadas no processo de desoxidação. Porém, quando MgO é detectado em inclusões, isto indica que a inclusão originou-se de outras fontes. Ligas para desoxidação são geralmente livres de Mg . Muitos componentes refratários apresentam alto teor de MgO e escórias do forno e panela também contém este óxido. Inclusões de aluminatos de cálcio isentas de SiO_2 são comparativamente duras. Frequentemente mantêm suas formas esféricas após a deformação da matriz metálica.

As inclusões contendo silicatos geralmente aparecem em aços desoxidados com Fe-Si, ou aços semi-acalmados desoxidados com Si/Mn, Si/Mn/Al, Si/Mn/Ca. As inclusões de silicatos englobam a sílica, os silicatos de manganês, os silicatos de alumínio, os silicatos de alumínio-manganês e os silicatos de cálcio. O tratamento com cálcio ou a interação com escoria rica em CaO pode levar a modificação de inclusões de silicatos, dando origem a silicatos de cálcio (LUIS, 2009).

KIESSLING (1978) também fez considerações sobre os silicatos de cálcio. Ele descreve quatro fases possíveis de ocorrerem no sistema CaO-SiO₂: CaO.SiO₂ (CS) com três modificações são conhecidas: α-(CS), β-(CS) e β'-(CS), 3CaO.2SiO₂ (C3S2), 2CaO.SiO₂ (C2S) com quatro modificações conhecidas: α-(C2S), α'-(C2S), β-(C2S), γ-(C2S) e 3CaO.SiO₂ (C3S).

A figura 3.12 apresenta o diagrama de equilíbrio para o sistema CaO-SiO₂.

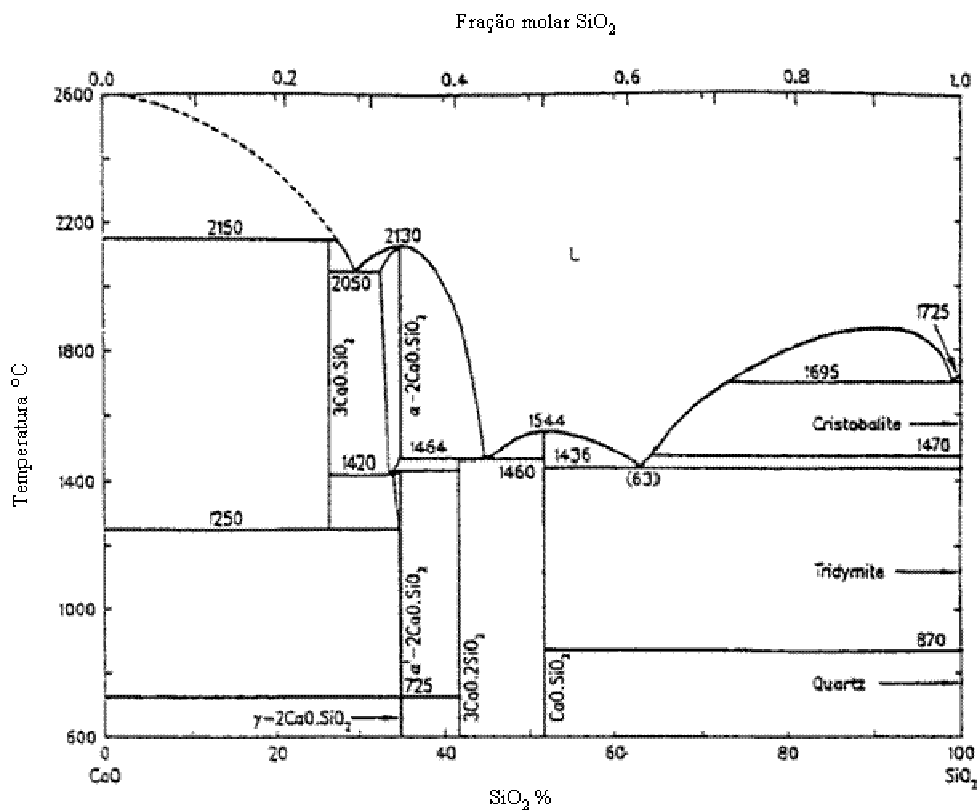


Figura 3.12: Sistema CaO-SiO₂ (SLAG ATLAS, 1995).

3.3.2 Inclusões tipo sulfetos

A solubilidade do enxofre no aço sólido é muito baixa embora seja solúvel no aço líquido. De acordo com KIESSLING (1978), enxofre precipita na forma de sulfetos metálicos durante a solidificação com forte tendência a segregação. A tendência de formação de sulfetos de metais puros aumenta na seguinte sequência Ni→Fe, Cu→Mn, Ti→Al→, Na, K→Ca.

FeS precipita quando o ferro solidifica com concentração eutética, apresenta baixo ponto de fusão (988°C) e pode chegar a 940°C. O enxofre segrega nas últimas regiões a solidificar e os contornos dos grãos destas regiões tornam-se ricos em FeS. Os sulfetos formados podem ser do tipo primário com temperatura de fusão de 1190°C ou diferentes eutéticos. Com o reaquecimento do material solidificado em temperaturas na faixa de 900 a 1200°C, uma fase líquida pode ser formada nos contornos dos grãos. Caso o aço seja deformado plasticamente, trincas podem se iniciar nos contornos dos grãos. Este fenômeno é conhecido com fragilidade a quente (KIESSLING, 1978).

Em aços modernos, a formação de FeS é evitada com a adição de manganês. O MnS apresenta energia de formação menor que o FeS e ponto de fusão é mais alto. Com isto, a formação de fases líquidas nos contornos de grãos no trabalho a quente é evitada. De acordo com PIRES (2004), sulfetos são plásticos e aparecem na forma alongada após processo de trabalho a quente. Normalmente aparecem sob a forma de solução sólida de FeS e MnS.

Sulfetos de cobalto e níquel são possíveis de ocorrer somente em aços com altos teores de cobalto ou níquel e baixo teor de manganês. A principal ocorrência de sulfeto de cromo tem sido como sulfeto duplo do tipo $MnS.Cr_2S_3$ com 32% de manganês e 26% de cromo. O sulfeto de cálcio é uma inclusão comum e apresenta baixa energia de formação. Se oxigênio estiver presente, cálcio ainda apresenta forte tendência para formar sulfetos. O CaS aparece com frequência em volta de inclusões de óxidos com CaO. O sulfeto às vezes apresenta manganês e magnésio em solução sólida (KIESSLING, 1978).

3.3.3 Inclusões tipo nitretos

Os principais tipos de nitretos encontrados nos aços incluem os de alumínio e titânio. O tipo de nitreto mais comum encontrado em aços é o nitreto de titânio (TiN). A figura 3.13 mostra uma inclusão de nitreto de titânio.

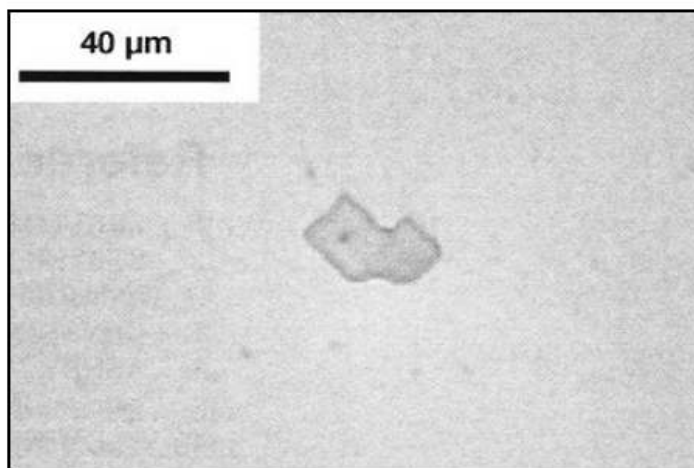


Figura 3.13: Inclusões de nitreto de titânio (COLPAERT, 2008).

Partículas de TiN, quando observadas em microscópio, aparecem como precipitados em vários aços contendo titânio na forma de cristais com formatos regulares e coloração amarelada, geralmente nos contornos de grãos (KIESSLING, 1978).

3.4 Formação de inclusões

PIRES (2004) afirma que a formação de inclusões não metálicas é uma consequência inevitável das reações que ocorrem durante o processo de fabricação dos aços. As inclusões podem se formar devido às operações de desoxidação e tratamentos inadequados, desgastes de refratários, re-oxidação do aço líquido pelo ar ou escória, arraste mecânico de escória da panela e do distribuidor ou incrustação de pó fluxante do molde. Assim é importante ter em mente as etapas do processo de fabricação do aço em uma siderúrgica integrada, para se conhecer as possíveis fontes de inclusões.

De acordo com PIRES (2004), todos os tipos de aços contêm inclusões não metálicas, de alguma espécie, em maior ou menor quantidade. O efeito deletério destas inclusões depende da composição química, tamanho, morfologia e distribuição das mesmas no aço.

Segundo KIESSLING (1978), o tipo, tamanho e composição das inclusões não metálicas no aço líquido mudam ao longo dos vários estágios durante os processos de produção. Pequenas mudanças em diferentes operações durante a produção têm grande efeito nos resultados de inclusões nos aços. Parâmetros de aciaria que são importantes na formação de inclusões: tempo de agitação, composição dos refratários, prática de desoxidação, composição das ligas desoxidantes, detalhes do vazamento da corrida e operações de refino.

3.4.1 Produto de desoxidação

Inclusões podem formar nos aços originando de várias fontes. Produtos de desoxidação causam a maioria das inclusões endógenas. Elas são geradas pela reação entre o oxigênio dissolvido e o desoxidante adicionado. Dentre os desoxidantes mais comumente utilizados, o alumínio é o que possui maior poder desoxidante capaz de reduzir o teor de oxigênio do aço a níveis bastante baixos. A desoxidação com silício resulta em maior quantidade de inclusões secundárias e terciárias que são inclusões impossíveis de serem removidas (PIRES, 2004).

A oferta de alumínio e oxigênio no banho, bem como as práticas de desoxidação determina o tipo e morfologia de inclusões formadas. É observada a formação de partículas de alumina para pequenas atividades de oxigênio em aços desoxidados com alumínio. À medida que se aumenta a atividade do oxigênio há a formação de outras morfologias já que o crescimento dendrítico é lento e ocorre a aglomeração de partículas em agrupamentos, devido a colisões promovidas entre elas (BARTOSIAKI *et al.*, 2014).

3.4.2 Re-oxidação do aço

A re-oxidação é uma causa de inclusões exógenas originadas das reações indesejadas de elementos reativos do banho com o ar. Pode ocorrer quando o banho é exposto a atmosfera ao longo do processo de fabricação como, por exemplo, superfície do banho desprotegida no Forno Panela e no distribuidor, ou nas juntas entre componentes refratários e válvulas. Um exemplo é a junção entre o distribuidor e a válvula submersa na máquina de lingotamento (WANG *et al.*, 2006).

Como produto da re-oxidação pode-se citar a geração de alumina quando o Al remanescente no aço líquido é oxidado pelo FeO, MnO, SiO₂ e outros óxidos na escória e na linha de desgaste do refratário ou pela exposição do aço à atmosfera (ZHANG e THOMAZ, 2003).

Outra importante fonte de re-oxidação é entrada de escória com altos teores de FeO e MnO na panela proveniente do forno. Estes óxidos líquidos reagem com o Al dissolvido no aço gerando alumina sólida conforme as reações 3.6 e 3.7. Quanto maior os teores de FeO e MnO na escória maior é o potencial para re-oxidação e formação de inclusões de alumina (ZHANG e THOMAZ, 2003).



A figura 3.14 apresenta o efeito dos teores de FeO e MnO na escória sob a quantidade de alumina.

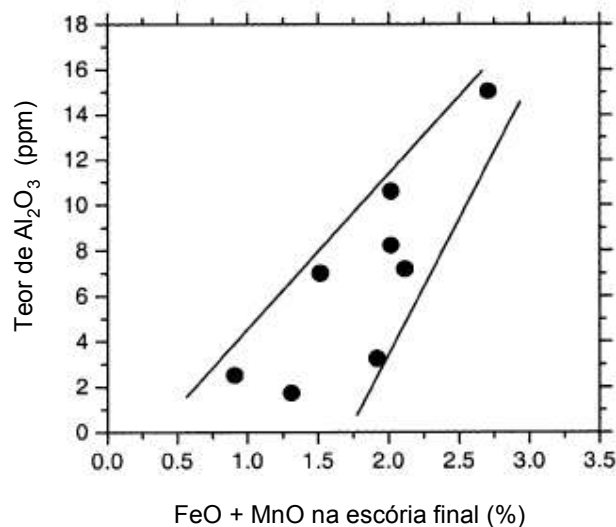


Figura 3.14: Relação dos teores de MnO e FeO na escória com Al₂O₃ no aço (ZHANG e THOMAZ, 2003).

3.4.3 Inclusões de escórias

Quando escória entra no aço líquido, como por exemplo, durante a transferência do aço do vaso de um convertedor para panela, é formada inclusões geralmente esféricas com composição química próxima a da escória. Esta constatação de ZHANG e THOMAZ (2003) mostra que a escória tem um papel importante na transferência de elementos para o banho e atua como fonte de inclusões com origem exógena.

Estas inclusões podem agir como sítios para nucleação heterogênea de novas inclusões como, por exemplo, de alumina. Além do mais, podem ser formadas a partir de óxidos resultantes de reações químicas que modificam inclusões. Por exemplo, quando o tratamento com cálcio é realizado. Identificar a fonte destes óxidos não é tarefa fácil, pois o CaO nas inclusões podem também originado da entrada de escória no aço líquido (ZHANG e THOMAZ, 2003).

Escórias do forno tendem a serem ricas em cálcio e contém pouca alumina e residuais de TiO_2 e K_2O . Escórias da panela podem ser contaminadas com produtos do desgaste dos refratários tendem a serem ricas em alumina. Isto tem efeito direto na composição final da inclusão. Inclusões originadas a partir da escória apresentam composições geralmente diferentes da composição da escória. Isto devido a precipitação endógena principalmente de MnO e SiO_2 nos núcleos da escória. (KIESSLING ,1978).

TRIPATHI *et. al.* (2004), avaliou o efeito da vida de panelas na formação de inclusões. Os autores confirmaram aumento no numero de inclusões com aumento da vida de panela e o aumento foi mais significativo quando a panela foi usada mais de 18 vezes. Eles propuseram um mecanismo apresentado na figura 3.15 para explicar a formação destas inclusões.



Figura 3.15: Mecanismo de formação de inclusões originadas de escória aderidas nas paredes da panela (TRIPATHI *et al.*, 2004).

No lingotamento, com o esvaziamento da panela com o passar do tempo, a escória entra em contato com a parede interna da panela formando um filme aderido à mesma. Esta camada de escória além de aderir à parede interna da panela, também penetra os poros do refratário.

Quando uma corrida é feita utilizando uma panela com uma camada de escória aderida a sua parede interna, esta é removida ou parcialmente destruída e a escória solidificada é refundida. Porções desta escória refundida e partículas não-metálicas presentes originalmente nesta camada podem ficar retidas no aço líquido na forma de inclusões. Conforme a panela é utilizada várias vezes, mais inclusões são geradas pelas camadas de escória aderidas a parede interna da mesma

3.4.4 Inclusões de Ferro-ligas

Ferro-ligas são utilizados para incorporar elementos de liga ou desoxidar o aço durante os processos de metalurgia secundária antes do lingotamento. As adições de ferro-ligas podem levar ao fornecimento de impurezas prejudiciais ao aço líquido. Em alguns casos

estas impurezas estão presentes na matéria-prima e nos processos de produção de ferro-ligas sendo às vezes inevitáveis. Atualmente, o efeito de impurezas presentes nas ligas utilizadas nos processos de produção do aço tem sido estudado com profundidade (Bl *et al.*, 2014).

No entanto, KIESSLING (1978) já havia relatado a possibilidade de inclusões presentes em ferro-ligas serem fontes de inclusões nos aços. O autor afirmou que inclusões em ferro-ligas apresentam características específicas e estruturas complexas. Elas diferem em estrutura e composição das inclusões no aço. Não são muito comuns inclusões de ferro-ligas aparecer no aço solidificado sem sofrerem alterações durante todas as etapas de processamento do aço líquido.

Estudos de inclusões em ligas de ferro-cromo e no aço correspondente com diferentes teores de cromo mostraram que as inclusões de óxidos normalmente estão relacionadas com a liga de ferro-cromo, um exemplo é o $MnO.Cr_2O_3$. Somente ferro-ligas adicionadas após o processo de desoxidação apresentam a possibilidade de incorporar inclusões no aço. Do ponto de vista de formação de inclusões, os teores de alumínio e silício em ferro-ligas são mais importantes do que o teor de inclusões (KIESSLING,1978).

3.4.5 Inclusões de refratários

Refratários são importantes fontes de inclusões com origem exógenas. Durante os processos de aciaria, aço líquido e refratário estão em contato, reações de superfície entre as duas fases assim como desgaste do refratário são possíveis. É importante ressaltar que inclusões originadas por estas fontes não são meros pedaços de refratário que foram desprendidos acidentalmente dos tijolos pelo aço líquido e aparecem na matriz do aço (KIESSLING ,1978).

Produtos de desgaste agem como núcleos para precipitação de inclusões endógenas a partir do momento que entram no aço líquido. Elas mudam continuamente de composição quando comparado com o refratário original (KIESSLING, 1978).

Inclusões formadas pelas reações de superfície apresentam estrutura que frequentemente não tem relação direta com a estrutura do refratário e sua composição também pode ser diferente. Componentes de refratários como MgO, TiO₂ e K₂O servem como elementos de traço no rastreamento da origem de inclusões (KIESSLING, 1978).

Na panela são utilizados refratários com maior resistência na linha de escória devido às condições mais agressivas nesta região. Refratários de magnésia-carbono (MgO-C) são comumente utilizados para este fim por favorecerem a formação de uma densa camada de MgO na superfície externa dos refratários, a qual previne a penetração de líquido no interior dos refratários (BRABIE, 1996).

No tratamento sob vácuo para refino do aço as condições não são adequadas para formação da camada de MgO na superfície externa do refratário devido as pressões reduzidas. O Mg dos refratários passa para o estado gasoso e pode difundir para o aço líquido (BRABIE, 1996). De acordo com as explicações de BRABIE (1996), primeiro o MgO(s) e C(s) no interior dos refratários reagem dando origem a formação de Mg(g) e CO(g). Os produtos gasosos da reação se difundem através dos poros dos refratários até a interface com o aço líquido. Mg, C e O são incorporados no aço líquido e por fim MgO, Al₂O₃ e/ou MgO.Al₂O₃ precipitam sob a forma de um filme sobre a superfície externa dos refratários ou sob a forma de inclusões.

O Mg proveniente dos refratários se difunde no aço líquido e reage com o Al e O conforme a reação 3.8.



LUIS (2009), afirma que a fonte de Mg em inclusões é atribuída a interação do aço líquido com os refratários. A figura 3.16 mostra o mecanismo da formação do filme de MgO na superfície dos refratários de Mg-C e da formação de inclusões contendo Mg no aço líquido.

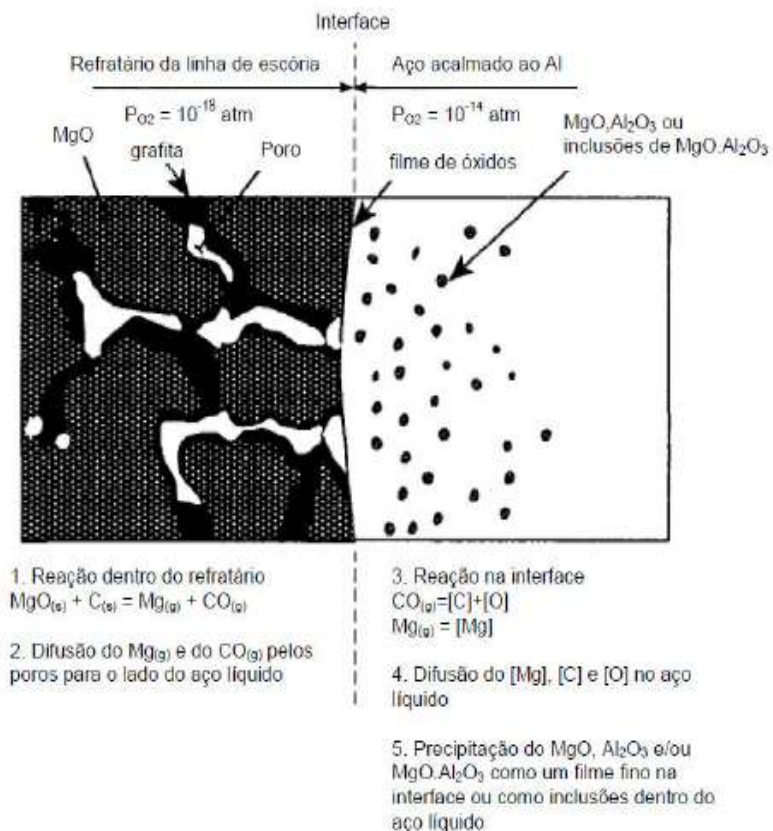


Figura 3.16: Mecanismo da formação do filme de MgO na superfície de refratários Mg-C líquido (BRABIE, 1996).

3.5 Formações de inclusões em aços inoxidáveis

3.5.1 Óxidos

A qualidade superficial de aços inoxidáveis é susceptível a presença de inclusões não metálicas e para a produção de aços inoxidáveis ferríticos com alto grau de limpidez é importante conhecer a origem e os mecanismos de formação destas inclusões não metálicas (CHA *et al.*, 2004). Dentre os principais defeitos causados pela presença de inclusões em aços inoxidáveis está a “esfoliação”. Em geral ela é causada pela presença de inclusões originadas na Aciaria e que estejam próximas à superfície da placa, a menos de 15 mm da superfície. Durante o processo de laminação, estas inclusões afloram à superfície afetando a qualidade das bobinas laminadas (CUNHA *et al.*, 2014).

Na prática, o processo de AOD para produção de aços inoxidáveis tem a característica de vazamento do aço com escória (do convertedor para panela). Desta forma, alguma quantidade de escória passa para a panela e aumenta número de inclusões no aço. A quantidade de escória que passa para o aço líquido na panela é de 65 a 100 g/t de aço (CHA *et al.*, 2004). Estas partículas de escória atuam como sítios para precipitação de novas inclusões após a desoxidação e com a diminuição da temperatura do aço líquido. Esta hipótese foi confirmada em trabalhos anteriores, onde foi observado a relação entre a composição de CaO e SiO₂. Além do mais, o teor de Al₂O₃ encontrado nas inclusões do aço solidificado é alta o suficiente para formar o espinélio MgO.Al₂O₃, mesmo o Al no aço sendo muito baixo (CHA *et al.*, 2004).

TANAKA *et al.*, (1996) observaram que tanto inclusões de tamanho 20 a 50µm quanto inclusões muito grandes (maior que 50 µm) são inclusões de escória do AOD tipo CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃. CHA *et al.* (2004), mostrou que quando Al₂O₃ formada na desoxidação é misturada com partículas de Al₂O₃ incorporadas ao aço líquido pela escória, o teor deste óxido nas partículas aumenta significativamente. Por exemplo, quando 80 g/t de escória é incorporada, o teor de Al₂O₃ na partícula aumenta de 5% para 45%, a inclusão modifica de um silicato (C2S) para uma inclusão de espinélio MgO.Al₂O₃ no sistema CaO-Al₂O₃-SiO₂-(10% MgO).

A qualidade é afetada quando estas inclusões não são removidas durante os processos de refino. Com o intuito de diminuir a formação desse tipo de inclusão, a desoxidação desses aços pode ser feita através da adição de silício. Entretanto, essa medida não é suficiente para eliminar a formação por completo desse tipo de inclusão, já que a forma MgO.Al₂O₃ apresenta estabilidade em uma grande faixa de temperaturas e composições químicas. Como pode ser observado na figura 3.17, para um aço inoxidável austenítico, a presença de pequenas quantidades de magnésio, da ordem de 1 ppm, e de alumínio, da ordem de 60ppm, a 1550°C é suficiente para formação do MgO.Al₂O₃.

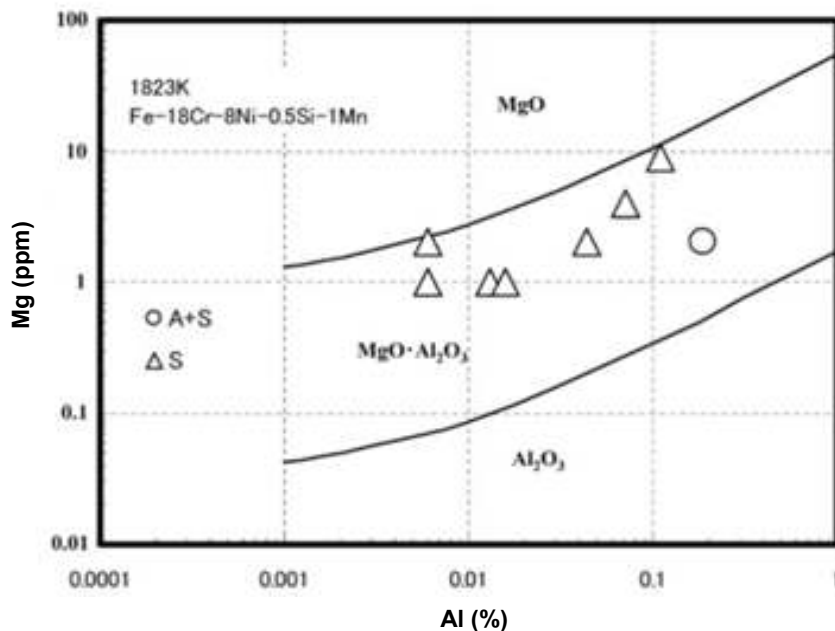


Figura 3.17: Diagrama de equilíbrio de fase da composição das inclusões baseada em resultados experimentais (PARK *et al.*, 2010).

NOLLI e MAPELLI (2003) estudaram o mecanismo de formação de inclusões em diferentes aços inoxidáveis e comparando as atividades calculadas para os óxidos no equilíbrio com obtidas experimentalmente ele fez as seguintes considerações gerais:

- Cr₂O₃ pura forma durante a oxidação e pode agir como núcleos para inclusões que precipitam durante o período de redução;
- Inclusões de SiO₂ pura podem se formar no início da desoxidação e pode ser modificada se SiMn é adicionado para desoxidar o aço. De forma que, são inclusões líquidas contendo SiO₂ e MnO (juntamente com outros óxidos, como Al₂O₃);
- A cinética de nucleação de Al₂O₃ é baixa;

Especificamente para aços inoxidáveis ferríticos, NOLLI e MAPELLI (2003) afirmam que a modificação de inclusões de SiO₂ pura não é favorecida pela presença de inclusões contendo Mn. A modificação de inclusões de Si pelo Mn é facilitada em aços com alto teor de Mn como os austeníticos e duplex. No caso dos aços ferríticos, o teor de Mn é baixo.

No caso estudado, quando Al é adicionado durante a dessulfuração, Al_2O_3 pura é formada, que pode posteriormente reduzir o óxido de silício, SiO_2 .

3.5.2 Inclusões de titânio

Resultados experimentais de WANG *et al.* (2013) em aços inoxidáveis ferríticos estabilizados, mostraram que as inclusões formadas no aço com 0,31% de Ti são partículas de TiN, inclusões complexas do sistema Al-Ti-O-N e poucas inclusões de Al_2O_3 . No aço sem titânio, as principais inclusões são do tipo Al_2O_3 . De uma forma geral, Al_2O_3 precipita primeiro e Ti_2O_3 começa a precipitar quando a atividade do Al é menor que 0,06 e TiN precipita no final. A figura 3.18 apresenta a forma de uma inclusão.

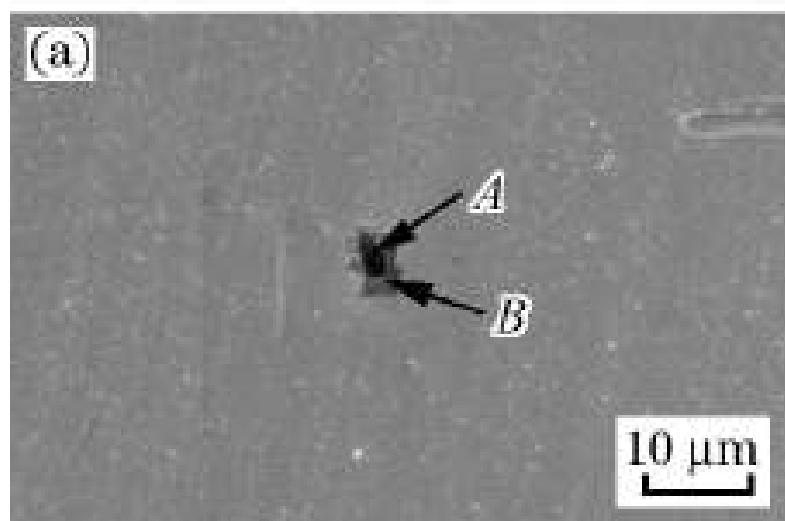


Figura 3.18: Forma de uma inclusão do sistema Al-Ti-O-N. (A) inclusão de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_x$ no centro. (B) partícula de TiN cobrindo a inclusão (WANG *et al.*, 2013).

Como pode ser observado, inclusões complexas do sistema Al-Ti-O-N formam $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_x$ no centro com TiN em volta. As inclusões complexas têm tamanho próximo ao das partículas de TiN. Segundo WANG *et al.* (2013), existem várias formas de precipitação dos óxidos de titânio. No entanto, os principais óxidos no processo de desoxidação e solidificação são Ti_2O_3 e Ti_3O_5 . Com relação à precipitação do TiN, a temperatura de precipitação é de 1523°C para um aço com 0,31% de Ti e 0,0081% de N.

Análises termodinâmicas sobre a formação de inclusões em ligas Fe-Cr-Ti-N realizadas por OZTURK *et al.* (1995) mostraram que o teor de titânio em equilíbrio no metal diminui com o aumento do teor de cromo no aço e a solubilidade do nitrogênio aumenta com o aumento do teor de cromo em ligas Fe-Cr. Diagramas de estabilidade Ti x N foram obtidos para ligas Fe-Cr, permitindo prever o teor de nitrogênio em equilíbrio para um dado teor de titânio na formação de TiN sólido. A figura 3.19 mostra os diagramas de equilíbrio Ti X N para aços com 18% e 9% de cromo.

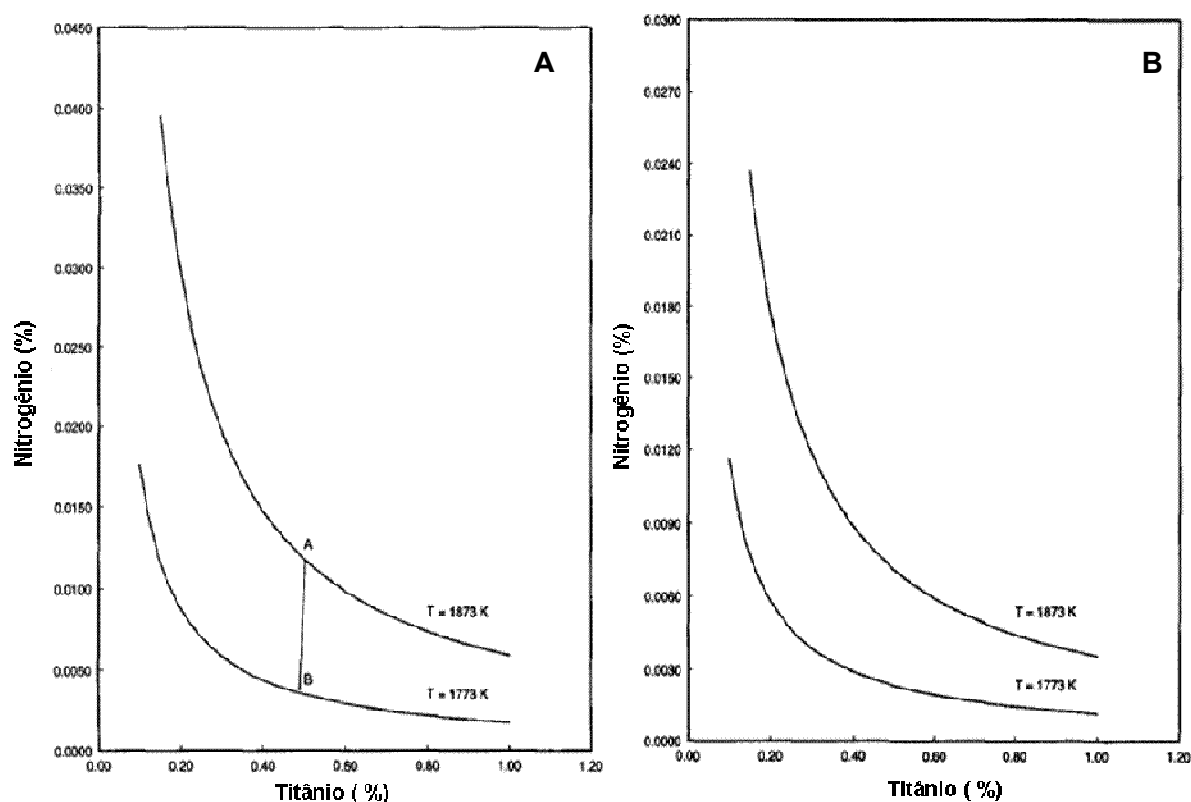


Figura 3.19: Diagrama de equilíbrio do TiN a 1500 e 1600°C. (A) aço inoxidável 18%Cr e 8%Ni. (B) aço inoxidável 9%Cr. (OZTURK *et al.*, 1995).

OZTURK *et al.* (1995) também estudaram o efeito da precipitação de TiN na formação de defeitos após a laminação na superfície do aço inoxidável ferrítico 409. Ele descreveu o defeito com aparência de faixas escuras alongadas na direção de laminação apresentando 1cm de largura e de 20 a 50cm de comprimento na superfície. Ele constatou que a causa deste defeito é a presença de TiN e aglomerados de óxidos de Ti

ou Al no aço líquido que permanecem no aço durante o processo de lingotamento contínuo.

Uma forma de evitar os defeitos, seria simplesmente reduzir a possibilidade de precipitação de partículas TiN. Para isto, os autores realizaram cálculos de estabilidade termodinâmica do TiN no aço 409 com 11,25% de cromo e correlacionou com a ocorrência de defeito na laminação. Os resultados são apresentados na figura 3.20.

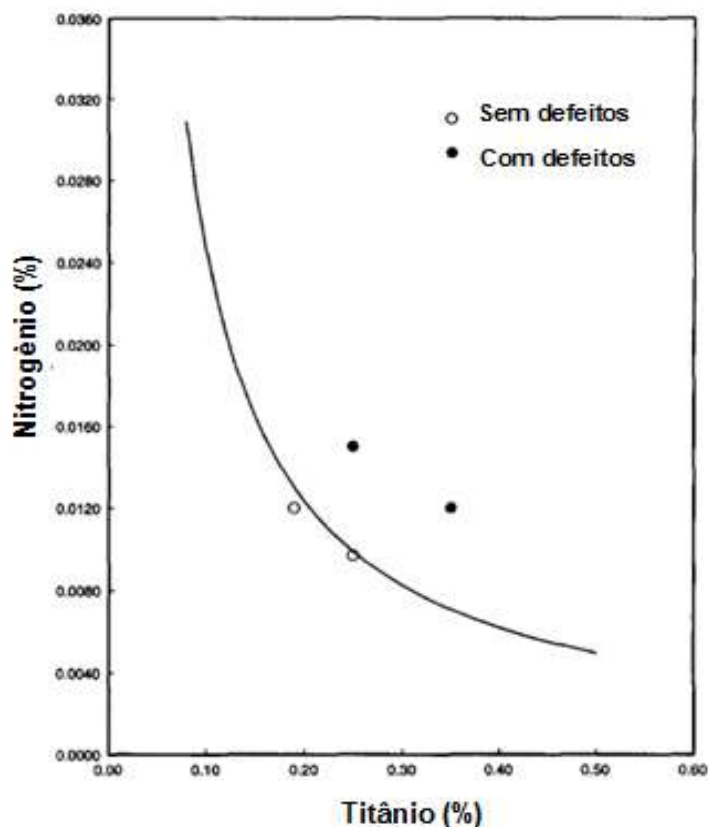


Figura 3.20: Diagrama de equilíbrio do TiN para o aço inoxidável 409 a 1500°C. (OZTURK *et al.*,1995).

Estes testes industriais permitiram avaliar a formação do defeito no aço 409 e após laminação mostraram que o aço com 0,19%Ti-0,012%N e 0,25%Ti-0,010%N não apresentou defeitos. Porém, o aço com 0,25%Ti-0,015%N e 0,35%Ti-0,012%N apresentou defeito na laminação.

SILVA (2009) estudou o mecanismo de obstrução da válvula de lingotamento contínuo durante o lingotamento de uma corrida do aço 409. Análises químicas dos materiais impregnados nas paredes da válvula como observado na figura 3.21 indicaram que a obstrução foi causada por de óxidos de titânio, alumínio e magnésio sendo o óxido de titânio mais predominante.



Figura 3.21: Válvula submersa com obstrução parcial durante o lingotamento do aço 409 (SILVA, 2009).

3.6 Modificação de inclusões

Como a remoção completa das inclusões durante as etapas de refino do aço líquido é difícil de ser alcançada, uma alternativa é tentar minimizar os efeitos prejudiciais das inclusões residuais. Do ponto de vista de minimizar os efeitos prejudiciais das inclusões, é importante controlar a dureza destas partículas. Muitos problemas nos aços são devidos a existência de inclusões duras e não deformáveis. A forma mais efetiva de reduzir a dureza das inclusões é diminuir sua temperatura de fusão (KANG *et al.*, 2006).

Após desoxidação com Al, muitos aços são tratados com cálcio usando uma liga de Ca-Si, uma mistura de Ca-Fe (Ni), ou cálcio puro, dependendo da especificação de silício. Sulfetos de manganês, alumina e inclusões de óxidos complexos são modificadas quando cálcio é adicionado no aço. Durante o tratamento com cálcio, inclusões de sílica e alumina no aço líquido são convertidas em aluminatos de cálcio e eventualmente em silicatos com forma globular devido o efeito de tensão superficial (LIND, 2006). Mudanças de composição e forma de inclusões são esquematicamente demonstradas na figura 3.22.

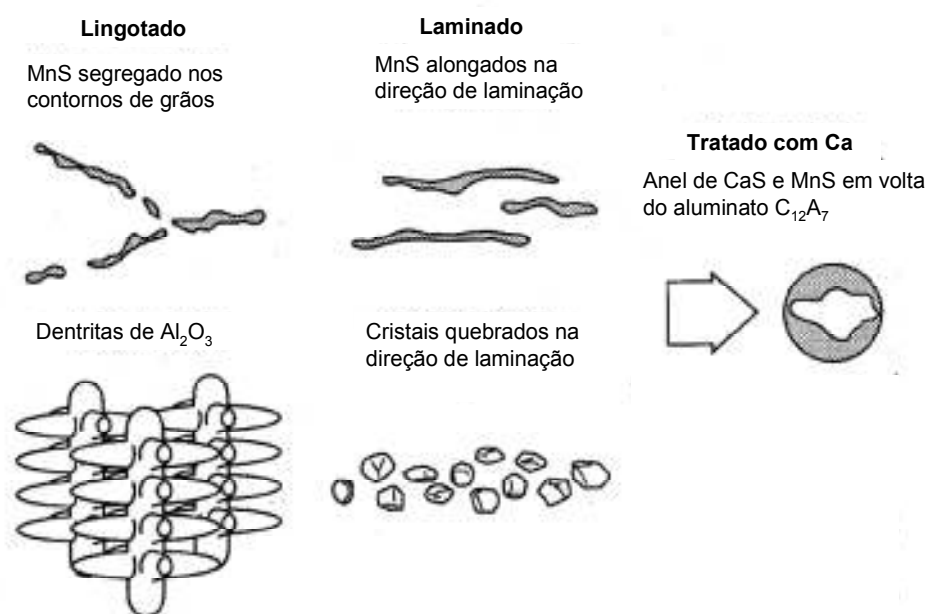
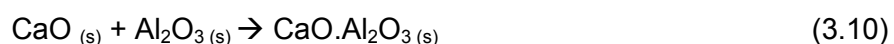


Figura 3.22: Ilustração esquemática da modificação na morfologia de inclusões com tratamento de cálcio (LIND, 2006).

Segundo FACO (2005), as reações 3.9 e 3.10 são as que se desenvolvem devido à adição de Ca-Si no processo de refino.



Inclusões de alumina tem ponto de fusão maior que 2000°C, ou seja, são sólidas no aço líquido. A adição de cálcio no aço que contém tais inclusões muda a composição destas

inclusões de alumina para inclusões de aluminatos de cálcio de acordo com as reações 3.9 e 3.10 conforme discutido no item 3.3.1.

Como pode ser observado no sistema $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentado na figura 3.11, o ponto de fusão dos aluminatos diminui com o aumento do teor de CaO , até que óxidos líquidos surjam a aproximadamente 22% de CaO , isto é, quando o composto $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ surge a 1600°C . A quantidade de fases líquidas continua aumentando, com o aumento da adição de CaO , até se atingir 100% de óxidos líquidos a 35% de CaO . A temperatura de fusão mínima para os aluminatos de cálcio é de aproximadamente 1400°C , quando ele então forma $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, com 50% de CaO . Este aluminato de cálcio pode estar presente na forma líquida até a solidificação ou até mesmo depois da solidificação do aço (PIRES, 2004).

O cálcio adicionado ao aço pode reagir com o oxigênio, óxidos dissolvidos ou enxofre. A formação de sulfeto de cálcio pode acontecer se os teores de cálcio e de enxofres são suficientes altos. Como o cálcio tem maior afinidade pelo oxigênio em relação ao enxofre, a adição deste resulta inicialmente na conversão mais pronunciada da alumina em aluminatos de cálcio até que o sulfeto de cálcio se forme, com o aumento da adição de cálcio. O sulfeto de cálcio é sólido nas temperaturas de elaboração e resulta em entupimento da válvula de lingotamento contínuo como ocorre com as inclusões de alumina (PIRES, 2004).

A conversão de alumina em aluminatos de cálcio acontece inicialmente, até todas as inclusões no aço estarem na forma líquida. A formação de sulfeto de cálcio sólido acontece então com a sequência do processo. Ao intervalo na qual todos os óxidos são liquefeitos e nenhum sulfeto sólido ainda é formado, denomina-se “janela ótima” para tratamento com cálcio. O alcance desta janela é o objetivo do tratamento com cálcio. Sua localização precisa depende dos teores de enxofre e de oxigênio dissolvidos no aço (PIRES, 2004).

Os aços inoxidáveis ao titânio apresentam problemas similares aos acalmados com alumínio, devido a presença de inclusões do tipo TiO_2 que também são sólidas no aço líquido com temperatura de fusão maior que 1800°C . Em aços inoxidáveis com adição de

titânio e desoxidados com alumínio, inclusões de Al e Ti causam entupimento da válvula de lingotamento e vários defeitos no produto final (KIM *et. al*, 2013). SILVA (2009) mostrou este fenômeno no aço 409.

Como mostra o diagrama do sistema CaO-TiO₂ na figura 3.23, a adição de cálcio no aço com inclusões do tipo TiO₂ também pode mudar a composição destas inclusões para inclusões de titanato de cálcio (CaO.TiO₂). A temperatura de fusão mínima para os titanatos de cálcio é cerca de 1450°C e ocorre para teores de CaO próximo de 18%.

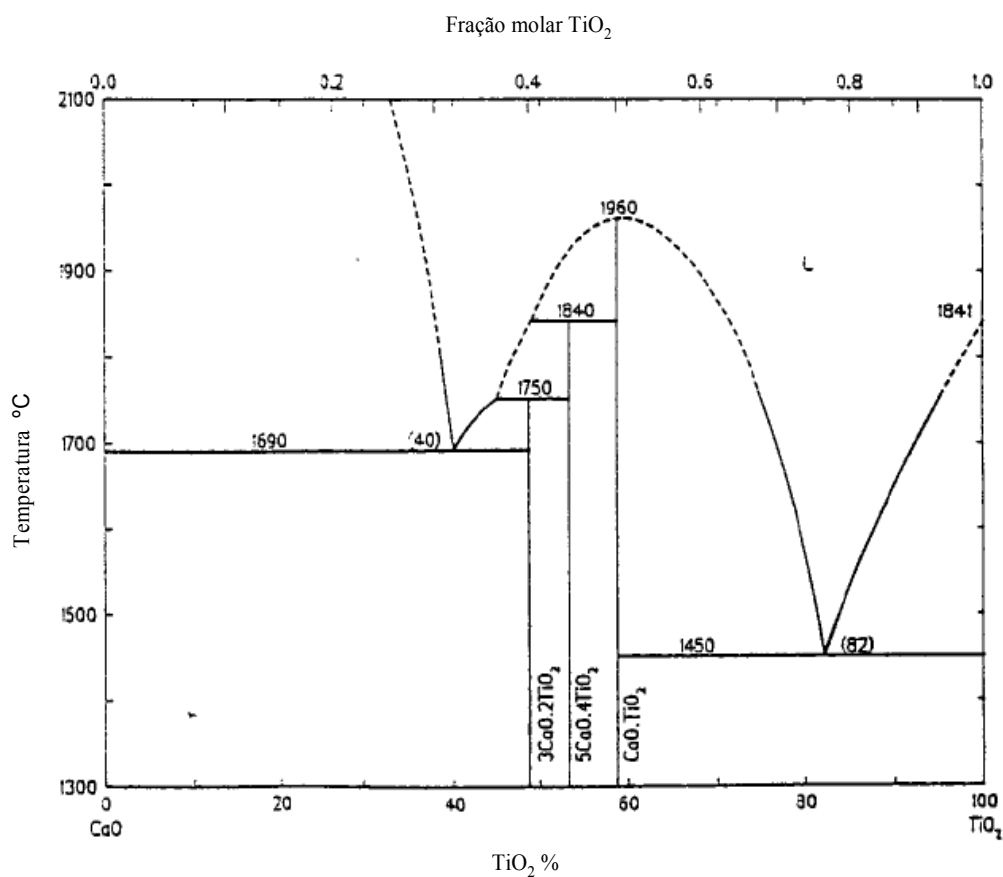


Figura 3.23: Sistema CaO-TiO₂ (SLAG ATLAS, 1995)

KIM *et al.* (2013) realizou experimentos com adição de cálcio em um aço inoxidável desoxidado com alumínio após adição de titânio na tentativa de resolver este problema. Antes da adição de cálcio, inclusões de Al₂O₃ foram modificadas para inclusões do tipo Al₂O₃-TiO_x e após adição de cálcio, inclusões líquidas de CaO.Al₂O₃ incorporadas com partículas sólidas de CaTiO₃ foram obtidas com a reação do cálcio com inclusões do tipo

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiOx}$. O tamanho das inclusões aumentou e o número de inclusões diminuiu devido a coalescência das inclusões líquidas.

De acordo com FRUEHAN (1985), há dois métodos para controle da morfologia de sulfetos. A adição de cálcio e cério. Para que os sulfetos sejam modificados, é necessário primeiro dessulfurar o aço para mínimo 0,0080%. A adição de cálcio em aços desoxidados com alumínio primeiro modifica as inclusões de alumina para cálcio aluminatos. Se o cálcio aluminato resultante tem alto teor de CaO, a inclusão tem alta capacidade de absorver sulfetos. Com o resfriamento do aço líquido, a solubilidade de enxofre na inclusão diminui e precipita-se CaS, resultando em uma inclusão dupla com um anel de CaS envolvendo o núcleo de aluminato de cálcio conforme mostrado na figura 3.22.

3.7 Remoção das inclusões

As inclusões não metálicas formadas nos processos de desoxidação do aço ou tratamento com cálcio devem ser eliminadas, caso contrário não adiantaria desoxidar o aço se o oxigênio presente sob a forma de inclusões não fosse retirado. A eliminação das inclusões na panela ocorre pela flotação natural das partículas associadas à flotação forçada, ou seja, aquela resultante dos efeitos da agitação (eletromagnética ou por gases). A capacidade que uma escória tem para incorporar as inclusões também é importante para diminuir a quantidade total dessas.

3.7.1 Efeito da flotação natural

Segundo CAMPOS (1980), devido os óxidos, apresentarem densidade inferior ao metal, estes podem subir à superfície do banho e juntar-se à escória reduzindo a quantidade de inclusões no aço. Este processo depende do tempo entre desoxidação e lingotamento assim como o tamanho da inclusão.

De acordo com BÁEZ *et al.* (1968), a flotação natural das partículas pode ser avaliada com o auxílio da Lei de Estokes descrita na equação 3.11 que considera a inclusão sendo esférica e totalmente molhada pelo banho. Esta lei rege que a velocidade de ascensão é

diretamente proporcional ao tamanho de uma partícula em meio líquido. Com esta expressão é possível estimar a velocidade de ascensão natural das inclusões

$$v = \frac{2gr_i^2\Delta\rho}{9\eta} \quad (3.11)$$

onde:

v = velocidade de ascensão da partícula, cm/s

g = aceleração da gravidade, cm/s²

r_i = raio da inclusão, cm

$\Delta\rho$ = diferença da densidade líquido – partícula, g/cm³

η = coeficiente de viscosidade do líquido, dinas x s/cm² (poise)

Nota-se pela equação de Stokes que a flutuação de uma inclusão é mais difícil quanto menor o seu tamanho sendo a velocidade de ascensão de uma inclusão diretamente proporcional ao seu raio. Conhecendo as dimensões da panela, é possível determinar o tamanho máximo das inclusões que podem ficar retidas na etapa de desoxidação do aço (NETO, 2001).

NETO (2001) relata que 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 µm. Além do mais, a lei de Stokes considera fluxo lamelar estável e na aciaria, tem-se movimento turbulento que invalida quase que integralmente a lei de Stokes. No entanto, existe uma aproximação teórica do fenômeno.

3.7.2 Efeito da agitação do banho

De acordo com CAMPOS (1980), as prováveis causas da agitação do banho promover a eliminação das inclusões são devido ao fato de:

- Melhorar a dissolução do desoxidante.
- Acelerar o crescimento das inclusões por coalescência ou formação de aglomerados.

Esta agitação do banho ainda promove a flotação forçada das inclusões. No caso da agitação por gases, a ascensão esta associada à aderência das partículas às bolhas e da velocidade de ascensão do banho, que dependem do:

- Número de bolhas.
- Diferença de velocidade entre as bolhas e o aço líquido.
- Volume do aço líquido.
- Raio da bolha.
- Velocidade da pluma.

3.7.3 Mecanismo de remoção das inclusões

O mecanismo foi proposto por FUKUSAKI *et al.* (1992). Logo após a adição do desoxidante ao banho, os teores de oxigênio dissolvido e total caem rapidamente com o tempo de agitação. Neste primeiro estágio, o mecanismo de crescimento e remoção das inclusões segue o esquema apresentado na figura 3.24. A agitação favorece cada passo do processo, fazendo com que o oxigênio total caia rapidamente, indicando alta taxa de remoção das inclusões.

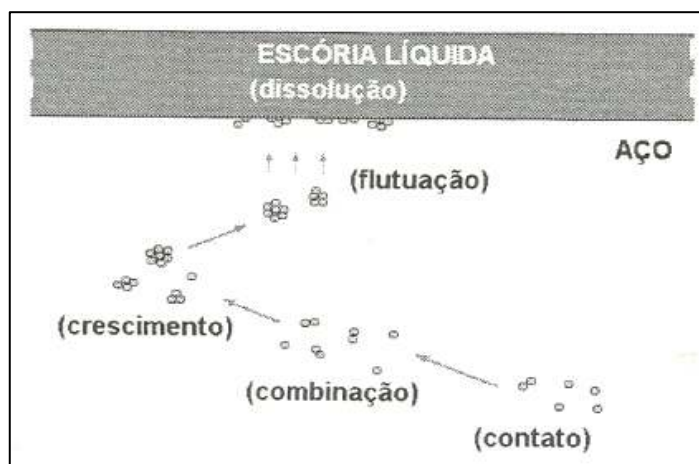


Figura 3.24: Mecanismo de crescimento da inclusão (FUKUSAKI *et al.*, 1992).

Posteriormente, as inclusões remanescentes são menores em tamanho e número e a flotação é mais difícil. Assim, no segundo estágio, figura 3.25, a eliminação das inclusões só é possível na prática, com a aplicação correta de agitação ao banho. Para este estágio

é importante que a escória tenha uma boa capacidade de absorção do produto da desoxidação e fluidez adequada.

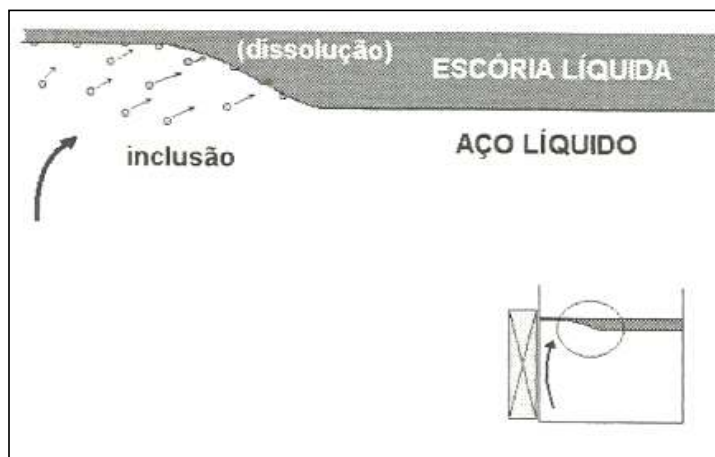


Figura 3.25: Absorção da inclusão pela escória (FUKUSAKI *et al.*, 1992).

A figura 3.26 mostra uma curva de variação do oxigênio total com o tempo de agitação para desoxidação com alumínio, durante o refino em panela. Note-se a característica do primeiro estágio, com o abaixamento brusco do teor de oxigênio total e do segundo estágio com a diminuição muito pequena com o passar do tempo, indicando que um reduzido número de inclusões é removido neste estágio (FUKUSAKI *et al.*, 1992).

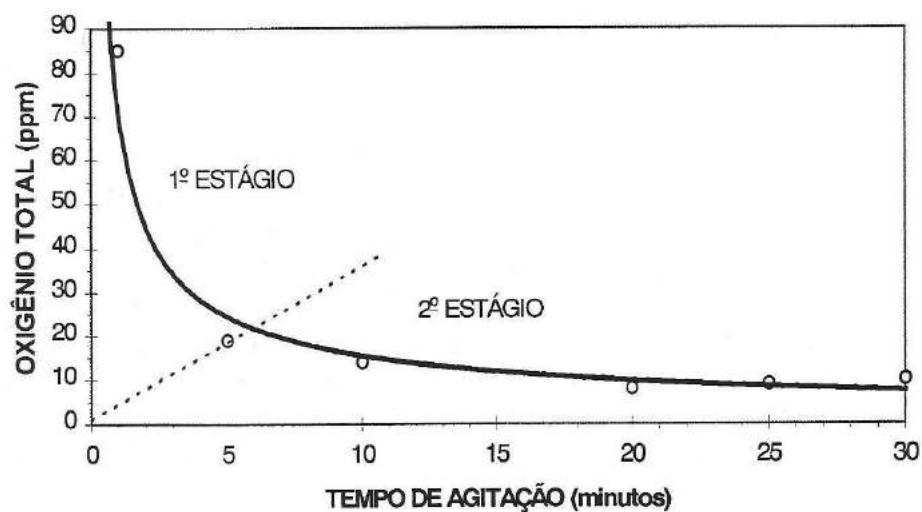


Figura 3.26: Efeito do tempo de flotação no O_{total} (FUKUSAKI *et al.*, 1992).

3.8 Caracterização de inclusões

A determinação da composição química das inclusões e rastreamento de suas origens é rotina no estudo de limpidez de aços (ATKINSON e SHI, 2003). No intuito de estudar e controlar a limpidez dos aços é importante ter métodos precisos de avaliação. A quantidade, tamanho, distribuição, forma e composição das inclusões deve ser medida em todas as etapas da produção. As técnicas de medição variam de métodos diretos que são precisos, mas de custo mais alto a métodos indiretos que são rápidos, mas apresentam somente uma indicação relativa do grau de limpidez (ZANG e THOMAS, 2003).

3.8.1 Métodos diretos

Vários métodos tradicionais avaliam diretamente inclusões em seções bidimensionais em amostras do produto solidificado. Os métodos diretos mais utilizados são: observação microscópica, análises de imagem, microscopia eletrônica de varredura-microsonda, OES-PDA, radiografia e ultrassom. Outros métodos permitem avaliar inclusões em três dimensões após a extração das mesmas com a dissolução da matriz. Outras técnicas permitem detectar quantidade de inclusões, tamanho e distribuição em aço líquido como, por exemplo, realização de ultrassom em sistemas líquidos, e análise de limpidez em metal líquido (ZANG e THOMAS, 2003).

3.8.1.1 Observação microscópica

Neste método tradicional, a amostra do aço é dividida em partes de duas dimensões. As inclusões são examinadas em um microscópio óptico e quantificadas visualmente. Problemas surgem com a necessidade de interpretação de inclusões de formas complexas. Pequenas inclusões são difíceis de contar com este método e grandes inclusões são raras de se observar (ZANG e THOMAS, 2003).

3.8.1.2 Análise de imagem

Este método aliado à observação microscópica melhora a avaliação visual das amostras através do uso de computador com analisador de imagens que distingue regiões claras e escuras da imagem analisada. Este método permite facilmente avaliar áreas maiores e

maior número de inclusões comparado com a observação microscópica, mas a análise esta sujeita a erros que confundem arranhões, pontos e manchas com inclusões (ZANG e THOMAS, 2003).

Com este método é possível obter características quantitativas das inclusões. A precisão pode ser alta em processadores de imagens com alta resolução. Com a análise de imagem, não somente a quantidade e a forma das inclusões podem ser medidas, mas também, o espaçamento pode ser determinado quantitativamente (ATKINSON e SHI, 2003).

3.8.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Este método revela claramente a morfologia tridimensional e a composição de cada inclusão analisada. A composição química das inclusões é analisada com (EPMA – Electron Probe Microanalysis). Esta análise requer alto tempo de preparação (ZANG e THOMAS, 2003).

A microanálise eletrônica com microsonda é baseada na medida de raios-X característicos, emitidos de uma região microscópica da amostra bombardeada por um feixe de elétrons. As raias de raios-X característicos são específicas do número atômico da amostra e os seus respectivos comprimentos de onda (ou sua energia) e podem identificar o elemento que esta emitindo a reação. A grande vantagem da utilização da microsonda eletrônica em comparação a análise química convencional é a possibilidade de análise localizada de pequenas regiões, sem necessidade de separação física das fases de interesse (FACO, 2005).

NOLLI e MAPELLI (2003) quantificaram inclusões em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). De acordo com os autores, o problema frequente neste tipo de análise quantitativa é que quando as inclusões são muito pequenas, o MEV-EDS detecta não somente átomos das inclusões, mas também do metal da matriz. Os autores consideraram que para os aços inoxidáveis estudados, todos os átomos de Fe detectados estão na matriz e não nas inclusões.

3.8.2 Métodos indiretos

Considerando o custo, tempo requerido e dificuldades de medir inclusões diretamente em amostras, a limpidez dos aços é geralmente medida utilizando métodos indiretos como a medição do oxigênio total, pick-up de nitrogênio (ZANG e THOMAS, 2003).

3.8.2.1 Medida do oxigênio total

O oxigênio total é a soma do oxigênio dissolvido no aço e oxigênio combinado como inclusões. O oxigênio livre pode ser medido relativamente fácil utilizando sensores. É controlado principalmente pelo equilíbrio termodinâmico com elementos desoxidantes, tais como o alumínio (ZANG e THOMAS, 2003).

3.8.2.2 “Pick up” de nitrogênio

As diferenças entre o nitrogênio presente no aço líquido na panela e no distribuidor indicam a entrada de ar atmosférico durante a operação de transferência do aço para o distribuidor. Após a desoxidação, o baixo teor de oxigênio dissolvido permite absorver rapidamente o ar. Desta forma, o “pick up” de nitrogênio serve como um indicador indireto do oxigênio total, limpidez do aço e possíveis problemas de qualidade por inclusões geradas com a re-oxidação do aço (ZANG e THOMAS, 2003).

4. METODOLOGIA

Neste capítulo é apresentada a metodologia do trabalho envolvendo a etapas de amostragem, preparação das amostras e análises de microscopia visando avaliar o tamanho, quantidade, composição química e tipo das inclusões encontradas em cada etapa da produção do aço 409 na Aciaria.

4.1. Materiais

Foi acompanhada a produção de corridas do aço inoxidável 409 na Aciaria da Aperam South America. A tabela 4.1 apresenta composição química típica do aço 409.

Tabela 4.1: Composição química típica do aço 409

%C	%Mn	%Si	%P	%S	%Cr	%N	%Ti
0,0080	0,15	0,45	0,025	0,0010	10,9	0,0080	0,20

Amostras do aço e escória foram retiradas em diferentes etapas do processo e foram submetidas às seguintes análises:

- Análises químicas do aço e escória através de um Espectrômetro de Fluorescência de Raios X e analisador Leco do laboratório de análises química da Aperam.
- Exame de microscopia óptica em um microscópio da marca LEICA equipado com analisador de imagem para avaliação de inclusões nas amostras do aço no laboratório do Centro de Pesquisas da Aperam.
- Análises das inclusões no Microscópio Eletrônico de Varredura com EDS da marca PHILIPS modelo XL-30 do laboratório do Centro de Pesquisas da Aperam.

A figura 4.1 apresenta as características das amostras obtidas.



Figura 4.1: Amostras obtidas para análises: (a) aço, (b) escória.

4.2. Métodos

4.2.1 Amostragem ao longo das etapas de produção

A escolha do aço estabilizado ao titânio deve-se ao fato deste aço ser submetido a rigorosos controles nos processos de refino e mesmo assim apresentar alto índice de ocorrência de defeitos na laminação causados por inclusões geradas na Aciaria. A metodologia aplicada permitiu avaliar como estas inclusões ocorrem durante a elaboração do aço, em quais fases do processo aparecem em maior quantidade e se sofrem alterações ao longo do processo até o produto final. As inclusões no aço inoxidável 409 foram avaliadas mediante acompanhamentos e amostragens durante a produção de corridas na siderúrgica Aperam.

A figura 4.2 representa o fluxo de produção do aço 409. O trabalho foi concentrado nos processos de refino secundário após AOD-L, nos processos de VOD e Forno Panela e também no distribuidor do Lingotamento Contínuo.

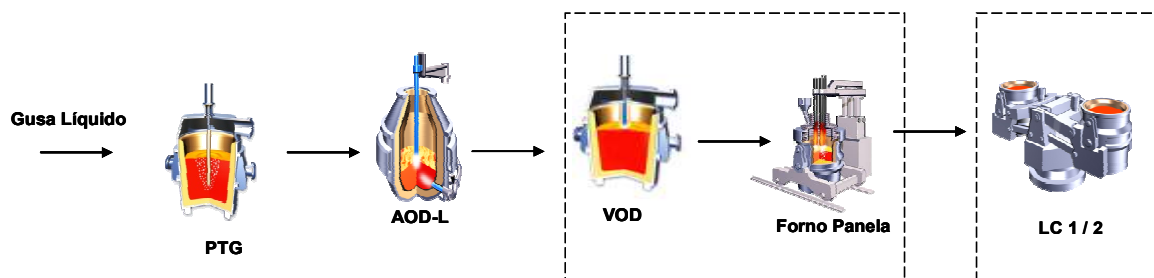


Figura 4.2: Fluxo de produção do aço 409 destacando os processos de refino secundário e lingotamento.

Amostragens foram realizadas em duas etapas. Na etapa 1, foi realizado amostragens do processo final do AOD-L até o distribuidor do Lingotamento em uma corrida com processo padrão (C1) e na etapa 2 foi realizado amostragens no processo do Forno Panela em uma corrida com adição de Ca-Si (C2).

Para a corrida C1 foram retiradas amostras do aço após vazamento no AOD-L, após as fases de sopro e redução no VOD, no Forno Panela com 5 e 8 min de flotação, após adição de titânio e aos 20 minutos de lingotamento no distribuidor além de amostras da escória. Neste caso foi possível avaliar o comportamento das inclusões ao longo das fases de elaboração da corrida.

Para a corrida C2, amostras do aço foram retiradas no Forno Panela antes da adição de titânio, com 2 e 5 minutos de flotação após adição de titânio, após a adição de 20 kg de Ca-Si e aos 20 min de lingotamento no distribuidor. Neste caso foi possível avaliar o efeito da adição de Ca-Si nas inclusões.

Foram retiradas duas amostras do aço líquido (uma para análise química e outra para análise de inclusões) e uma amostra de escória. O método de amostragem, assim como o tipo da amostra analisada, foi o mesmo adotado pela empresa para realização das análises químicas durante a produção.

A amostra do aço líquido é solidificada no formato de um medalhão, como é conhecido na indústria como pode ser observado na figura 4.1 (a). Não existe nenhuma norma que rege um procedimento específico para análise de inclusões neste tipo de amostra, sendo adotado um procedimento próprio.

Com a homogeneização do aço líquido na panela mediante a injeção de argônio pelo fundo ou agitação eletromagnética no Forno Panela, é considerado que as amostras coletadas ao longo das etapas de produção do aço 409 são homogêneas e representativas. As tabelas 4.2 a 4.4 mostram o planejamento de retirada das amostras do aço e escória nas etapas 1 e 2.

Tabela 4.2: Plano de amostragem do aço na etapa 1

Corrida	Amostra	Processo	Momento de amostragem
C1	A1	AOD-L	Após vazamento do aço na panela.
C1	A2	VOD	Após sopro.
C1	A3	VOD	Após redução.
C1	A4	Forno Panela	Após adição de titânio (5 min flotação).
C1	A5	Forno Panela	Após adição de titânio (8 min flotação).
C1	A6	Distribuidor Lingotamento	20 min de lingotamento.

Tabela 4.3: Plano de amostragem do aço na etapa 2

Corrida	Amostra	Etapa do processo	Momento de amostragem
C2	A7	Forno Panela	Antes da adição de titânio.
C2	A8	Forno Panela	Após adição de titânio (2 min flotação).
C2	A9	Forno Panela	Após adição de titânio (5 min flotação).
C2	A10	Forno Panela	Após adição de CaSi.
C2	A11	Distribuidor Lingotamento	20 min de lingotamento.

Tabela 4.4: Plano de amostragem da escória na etapa 1

Corrida	Amostra	Etapa do processo	Momento de amostragem
C1	E1	AOD-L	Após redução
C1	E2	VOD	Após redução.
C2	E3	Forno Panela	Antes da adição de titânio.
C2	E4	Forno Panela	Após adição de titânio (5 min flotação).
C2	E5	Forno Panela	Após adição de titânio (8 min flotação).

4.2.2 Preparação das amostras

Amostras para análise por microscopia foram preparadas no laboratório do Centro de Pesquisas da Aperam. Para o aço foi adotado procedimento de preparação conforme norma ASTM E45 (2005), seguindo as etapas de corte, embutimento, lixamento e polimento. No total foram preparadas 11 amostras de aço, 06 da corrida C1 e 05 da corrida C2.

Pelo fato da amostra solidificada poder apresentar defeitos de solidificação no centro (vazios) que podem ser confundidos com inclusões, a superfície estudada foi definida como uma superfície distante da região central da amostra. A seção analisada foi uma área de 10 x 15 mm como mostra a figura 4.3.

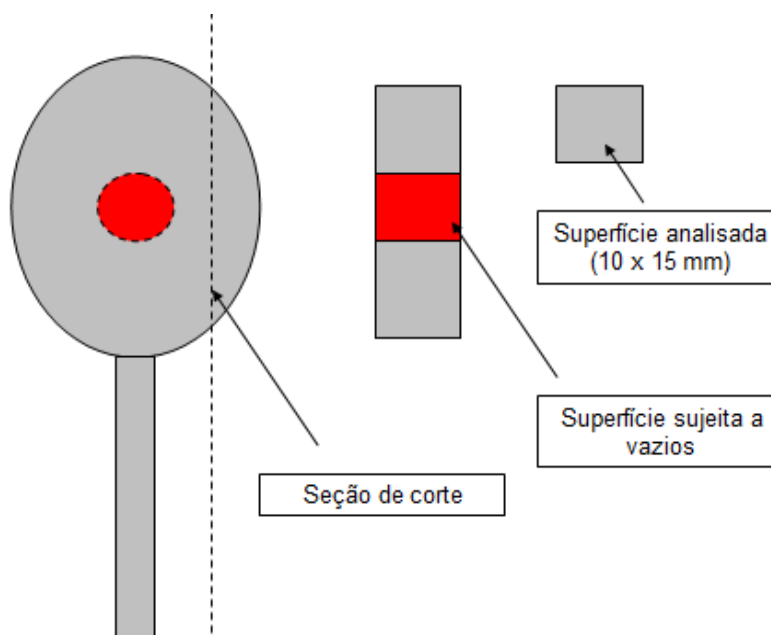


Figura 4.3: Padrão definido para preparação da superfície a ser analisada

4.2.3 Análise de composição química

Análises de composição química do aço foram realizadas nas amostras retiradas nas fases definidas anteriormente no laboratório químico da Aperam. Análises dos elementos carbono, nitrogênio, oxigênio e enxofre foram realizadas em um analisador Leco e os demais elementos de ligas será realizada utilizando espectrômetro de fluorescência de raios X após usinagem da amostra. Análises de escória foram realizadas no espectrômetro de fluorescência de raios X após compactação das mesmas. A figura 4.4 apresenta características das amostras para análise química após preparação.



Figura 4.4: Amostras para análise química após preparação: (a) aço (b) escória

Os resultados da composição química do aço foram utilizados para análises dos processos em cada fase em termos de oxidação de elementos no banho, desoxidação, “*pick up*” de nitrogênio e oxigênio total. Os resultados da composição química da escória na etapa 1 foram utilizados para avaliar o nível de oxidação da escória e a eficiência na recuperação do cromo oxidado após as fases de redução. Estes resultados foram analisados junto a alguns parâmetros de processo para entendimento da formação das inclusões em cada etapa do processo.

4.2.4 Análise microscópica

Exames de Microscopia Óptica e análises de Microscopia Eletrônica foram realizados no Centro de Pesquisas da Aperam.

Na etapa 1, exames no microscópio óptico (MO) foram realizados em todas as amostras previamente preparadas. Foram utilizados aumentos de 500 vezes, buscando a área com maior quantidade de inclusões (pior área da amostra). A pior área da amostra foi dividida em 30 campos no MEV e todas as partículas nestes campos foram analisadas. Foi realizada análise quantitativa de tamanho e quantidade de todas as inclusões nos campos definidos.

Análises de composição química das inclusões do processo final do AOD-L até o distribuidor do Lingotamento Contínuo foram realizadas com sistema EDS, acoplado ao Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV/EDS). Foi considerado nos resultados de análise química somente das inclusões com tamanho $\geq 2\mu\text{m}$ e no caso em que os teores de cromo nas inclusões foram próximos ao teor deste elemento na matriz e o teor de ferro foi muito elevado, foram desconsiderados os teores destes elementos nas análises das inclusões. Nestes casos foi considerado que devido o tamanho muito pequeno da inclusão, o feixe de raios-X foi maior que a área da inclusão e atingiram o aço e não a inclusão por esta ser muito pequena. Este fato foi observado tanto por MORAES (2009) quanto MAPELLI e NOLLI (2003).

Para análise nos diagramas de superfícies *liquidus* dos sistemas de óxidos que representaram as principais inclusões, os valores dos elementos obtidos com EDS foram

convertidos em óxidos através de cálculos estequiométricos simples conforme proposto por BIELEFELDT (2005). Em alguns casos, o percentual em massa dos óxidos foi convertido para fração molar.

Na etapa 2, as amostras dos processos no Forno Panela e no distribuidor do Lingotamento Contínuo foram submetidas à análises quantitativas no MEV (tamanho e quantidade) e a pior área da amostra foi dividida em 30 campos e todas as inclusões nestes campos foram avaliadas da mesma forma que na etapa 1. Foram realizadas análises de composição química das inclusões com tamanho $\geq 2\mu\text{m}$ nestes campos em amostras do Forno Panela após adição de titânio, após adição de Ca-Si e no distribuidor do lingotamento da mesma forma que na etapa 1.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Resultados obtidos na etapa 1

5.1.1 Composição química do aço e escória na etapa 1

As tabelas 5.1 e 5.2 apresentam os resultados de composição para o aço e escória em cada fase do processo para a corrida C1.

Tabela 5. 1: Resultados de composição química para o aço da corrida C1

Amostra	%C	%Mn	%Si	%S	%Cr	%Ti	%Nb	%Al	%Ca	%N	%O
A1	0,39	0,2	0,03	0,0067	11,15	0,004	0,055	0,0014	0,0004	0,01	0,0037
A2	0,0021	0,14	0	0,0037	10,38	0,0021	0,0063	0,001	0,0004	0,0054	0,04
A3	0,0046	0,2	0,44	0,0005	10,97	0,0044	0,035	0,0016	0,0005	0,0052	0,0026
A4	0,0063	0,2	0,5	0,0004	10,89	0,2	0,04	0,0036	0,0007	0,0061	0,0034
A5	0,0062	0,2	0,51	0,0007	10,85	0,19	0,036	0,0037	0,0008	0,0061	0,0035
A6	0,0059	0,2	0,51	0,0004	10,86	0,19	0,037	0,0036	0,0006	0,0057	0,0026

Tabela 5. 2: Resultados de composição química para a escória da corrida C1

Amostra	%CaO	%SiO ₂	%MnO	%MgO	%Al ₂ O ₃	%Cr ₂ O ₃	%TiO ₂	%FeO
E1	54,51	29,66	0	9,29	2,25	0,39	0,55	0,71
E2	58,48	30,38	0	7,81	0,89	0,37	0,21	0,43
E3	57,47	31,18	0	8,31	0,93	0,36	0,26	0,19
E4	57,64	29,17	0	8,18	1,02	0,18	2,42	0,08
E5	57,38	29,14	0	8,06	1,03	0,17	2,55	0,1

5.1.2 Exames no microscópio óptico em amostras obtidas na etapa 1

A figura 5.1 apresenta as características das amostras examinadas no microscópio óptico com aumento de 500X em cada etapa da elaboração do aço 409 para a corrida C1.

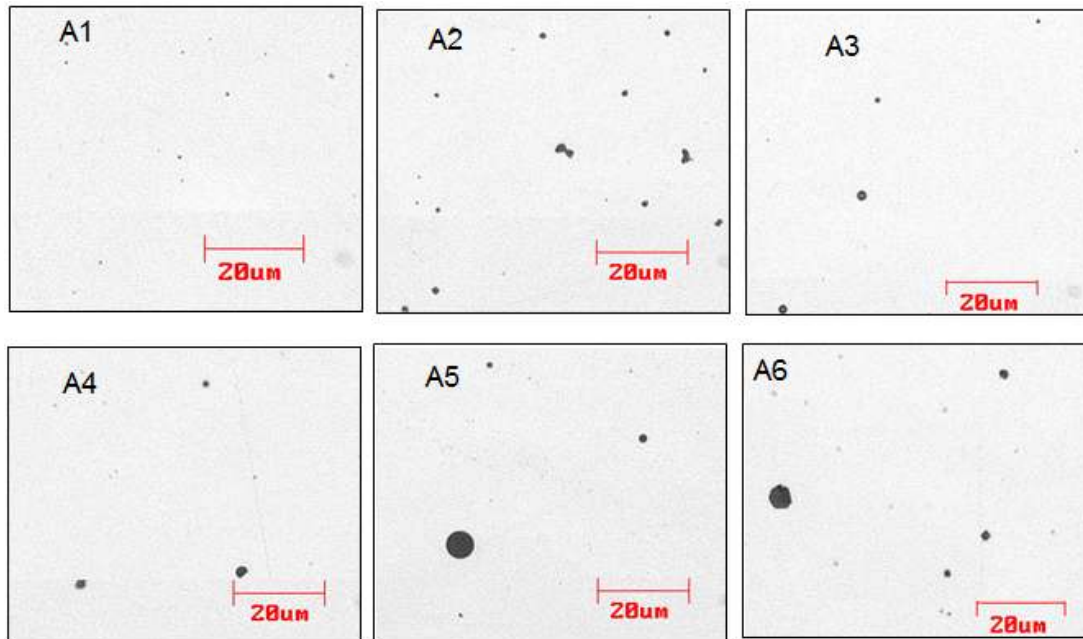


Figura 5.1: Resultados dos exames no microscópio óptico.

Após processo do AOD (amostra A1), pequenas inclusões são observadas com boa condição de limpidez da corrida. Nesta etapa do processo, o nível de oxidação da corrida não é tão acentuado, visto que não é a finalidade de o processo obter níveis de carbono muito baixos. O volume de oxigênio fornecido não é suficiente para oxidar grande quantidade de metais no banho tornando mais fácil o processo e desoxidação da corrida.

Após sopro no VOD, grandes quantidades de inclusões aparecem na amostra A2. Embora não sejam inclusões grandes, esta observação reforça a necessidade de um bom controle nas etapas seguintes do processo para garantir que estas inclusões não permaneçam no aço. Após o processo de redução no VOD (amostra A3), a quantidade de inclusões observadas é reduzida drasticamente conferindo a corrida uma boa condição de limpidez. A adição de Fe-Si recupera o cromo oxidado após sopro de acordo com a reação 3.4 e também realiza a desoxidação mediante a combinação do silício com oxigênio seguindo a reação 3.3. A etapa de homogeneização sob vácuo favorece a remoção das inclusões formadas como produto da desoxidação.

No forno panela é realizada a adição de titânio nas etapas finais de refino do aço. O titânio é um elemento que se oxida facilmente. Após a adição de titânio, a flotação é

realizada no sentido de remover através da escória os óxidos formados nesta etapa. Exame na amostra A4 mostra que com 5 min de flotação, a corrida apresenta um bom nível de limpidez com muitas inclusões, porém pequenas. Com 8 min de flotação (amostra A5), a boa limpidez da corrida é mantida, no entanto, é observado inclusões um pouco maiores e mais arredondadas. Comprovando que o tempo de flotação favorece o crescimento das inclusões de acordo com o mecanismo proposto por FUKUSAKI *et. al* (1992) apresentado no item 3.7.3.

A amostra A6, retirada do distribuidor mostra uma condição pior com uma quantidade maior de inclusões e de formato mais irregular do que as observadas anteriormente. No microscópio óptico é possível observar ao fundo partículas muito pequenas com coloração amareladas característica do TiN indicando a possibilidade de precipitação deste nitreto.

5.1.3 Análise quantitativa no MEV em amostras da etapa 1

As figuras 5.2, 5.3 e 5.4 apresentam os resultados quantitativos obtidos na análise de partículas por campo no MEV para a corrida C1.

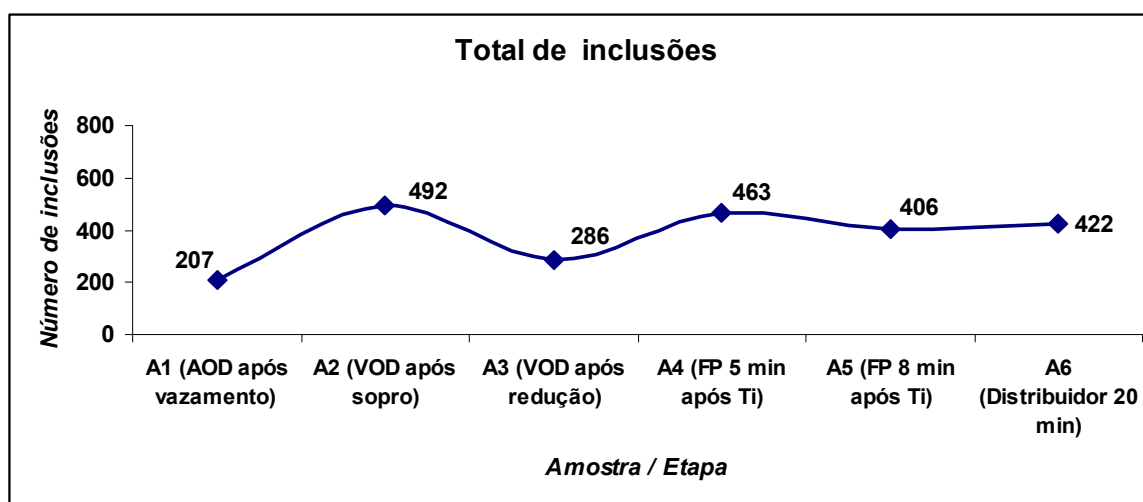


Figura 5.2: Quantidade total de inclusões nos campos analisados em cada amostra para a corrida C1.

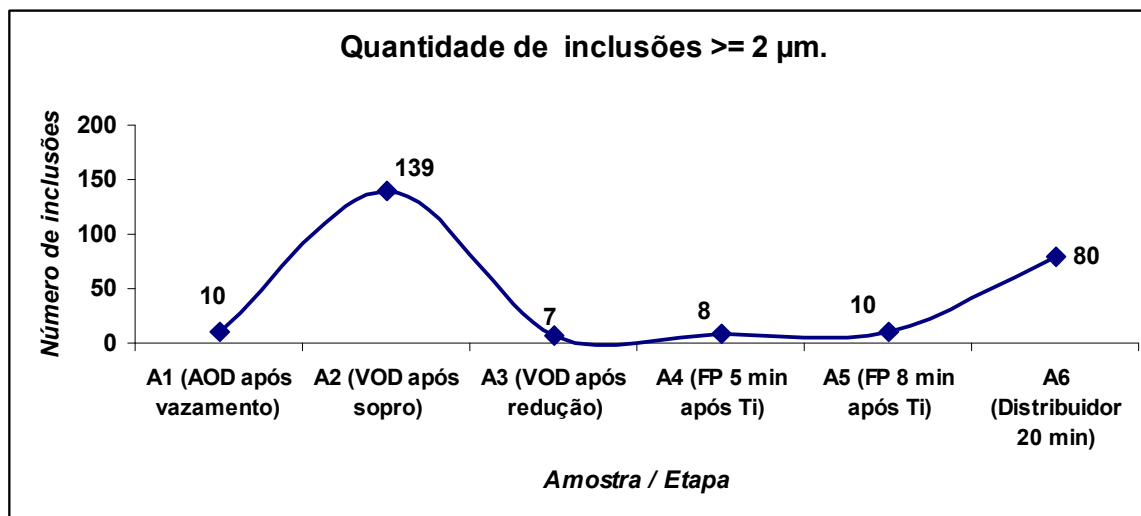


Figura 5.3: Quantidades de inclusões com tamanho $\geq 2\mu\text{m}$ nos campos analisados em cada amostra para a corrida C1

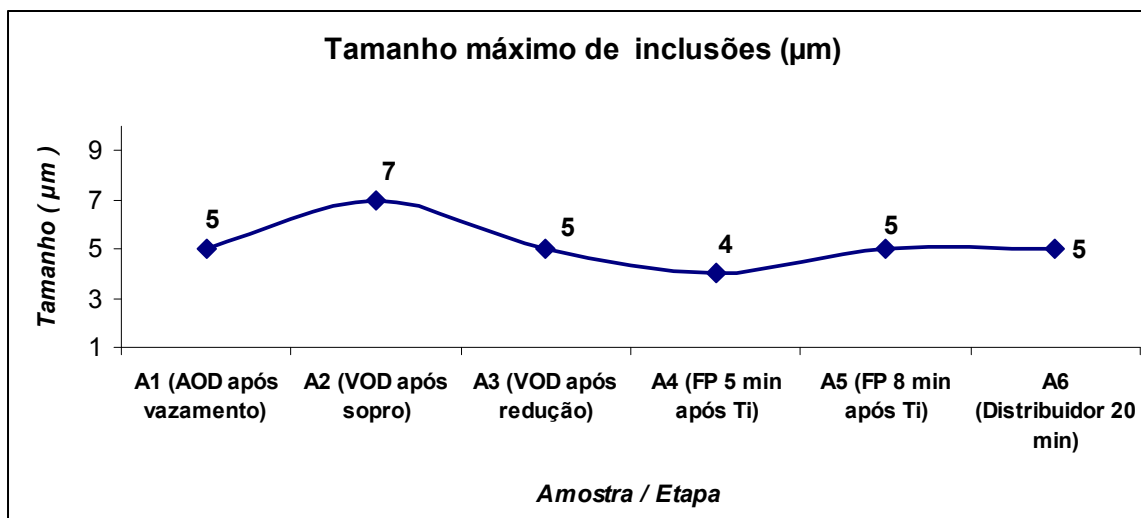


Figura 5.4: Tamanhos máximos de inclusões nos campos analisados em cada amostra para a corrida C1.

Os resultados apresentaram coerentes com as observações realizadas no microscópico óptico. Menores quantidades de inclusões foram observadas nas amostras A1 (após AOD com nível menor de oxidação da corrida) e A3 (após processo de desoxidação e homogeneização no VOD) e a maior quantidade de inclusões na amostra A2 (após sopro de oxigênio no VOD). Após adição de titânio no Forno Panela (amostras A4 e A5), houve aumento considerável na quantidade de pequenas inclusões. Esta etapa apresentou-se

como a mais crítica para alterar a condição de limpidez da corrida, visto que é realizada na etapa de refino. No entanto, com tempo de flotação maior (amostra A5), a quantidade total de inclusões diminuiu com pequeno aumento na quantidade de inclusões maiores que 2 μ m. A análise quantitativa na amostra A6 confirma as observações feitas no microscópio óptico, onde a amostra apresentou uma condição pior. Houve aumento na quantidade total de inclusões em relação à amostra A5 e também aumento considerável de inclusões \geq 2 μ m. Estes resultados mostram que a condição de limpidez da corrida também é afetada no lingotamento.

5.1.4 Composição química das inclusões em amostras da etapa 1

As tabelas 5.3 a 5.8 apresentam os resultados de composição química das principais inclusões encontradas na análise de partículas por campo no MEV para a corrida C1. Nos itens 5.1.4.1 ao 5.1.4.6 são discutidos os resultados de composição química das principais inclusões encontradas. Nos itens 5.1.4.7 e 5.1.4.8 são realizadas análises comparativas da evolução de composição química das inclusões nos processos do VOD, Forno Painela e distribuidor e como as inclusões podem ser benéficas ou prejudiciais ao aço e ao lingotamento.

Tabela 5. 3: Inclusões após vazamento na painela do convertedor AOD para o VOD (A1)

Composição Química	Inclusão 1 "Tipo Carboneto"	Inclusão 2 "Tipo Óxido"	Inclusão 3 "Tipo Óxido"	Inclusão 4 "Tipo Carboneto"	Inclusão 5 "Tipo Óxido"
C	27%	-	-	36%	-
Cr	27%	65%	61%	-	-
Nb	47%	-	-	64%	-
Mn	-	15%	16%	-	-
Si	-	-	-	-	26%
S	-	-	23%	-	-
O	-	20%	-	-	74%

Tabela 5. 4: Inclusões após sopro no VOD (A2)

Composição Química	Inclusão 1 "Tipo Óxido"
Cr	50%
Mn	17%
O	33%

Tabela 5. 5: Inclusões após redução no VOD (A3)

Composição Química	Inclusão 1 "Tipo Óxido"	Inclusão 2 "Tipo Óxido"
Si	25%	30%
Ca	6%	12%
Mg	19%	-
Al	6%	-
O	44%	58%

Tabela 5. 6: Inclusões no Forno Panela após adição de titânio e 5 min de flotação (A4)

Composição Química	Inclusão 1 "Tipo Óxido"	Inclusão 2 "Tipo Óxido"	Inclusão 3 "Tipo Óxido"	Inclusão 4 "Tipo Óxido"
Ti	40%	45%	44%	60%
Ca	10%	10%	15%	-
Al	3%	-	5%	-
Mg	10%	8%	-	-
O	37%	37%	36%	40%

Tabela 5. 7: Inclusões no Forno Panela após adição de titânio e 8 min de flotação (A5)

Composição Química	Inclusão 1 "Tipo Óxido"	Inclusão 2 "Tipo Óxido"	Inclusão 3 "Tipo Óxido"
Ti	45%	57%	56%
Ca	11%	10%	14%
Al	5%	-	-
Mg	10%	6%	-
O	29%	27%	30%

Tabela 5. 8: Inclusões no distribuidor do Lingotamento Contínuo aos 20 min (A6)

Composição Química	Inclusão 1 “Tipo Óxido”	Inclusão 2 “Tipo Óxido”	Inclusão 3 “Tipo Nitreto”
Ti	60%	62%	85%
Ca	7%	10%	-
Mg	10%	-	-
N	-	-	15%
O	23%	28%	-

5.1.4.1 Inclusões após vazamento na panela do convertedor AOD para o VOD

Resultados de composição química das inclusões nesta fase são encontrados na tabela 5.3. As inclusões 1 e 4 aparecem como partículas de carbono com cromo e nióbio sugerindo serem carbonetos de cromo e nióbio. Nesta etapa do processo é realizado a descarbonização parcial da corrida. Conforme resultado da amostra A1 na tabela 5.1, ao final do processo no AOD é obtido alto teor de carbono para um aço inoxidável (0,39%). Considerando os altos teores de carbono e cromo (11,15%) e teor de nióbio residual proveniente da sucata (0,05%), é possível a formação destes carbonetos no resfriamento da amostra visto que o carbono apresenta grande afinidade com o cromo e nióbio.

A inclusão 2 aparece como sendo inclusão a base de cromo e manganês, do tipo $MnO.Cr_2O_3$ (cromo-galaxita). Conforme estudos de NOLLI e MAPELLI (2003), Cr_2O_3 pura forma durante a oxidação e pode agir como núcleos para inclusões que precipitam durante o período de redução. Embora o teor de manganês no aço seja baixo sem adições de ligas de manganês e devido a possibilidade reduzida deste elemento modificar o óxido de cromo, há a possibilidade do óxido duplo $MnO.Cr_2O_3$ (cromo-galaxita) estar presente. Esta é uma fase comum de inclusões em aços ao cromo. Ligas de ferro-cromo adicionada no processo de elaboração podem conter este óxido com inclusões ricas em manganês de acordo com as observações de KIESSLING (1978).

A inclusão 3 apresenta composição típica de um sulfeto de cromo e manganês. Conforme dados da tabela 5.1, ao final do processo do AOD a corrida apresenta teor de enxofre mais alto (0,0067%). De acordo com KIESSLING (1978), cromo pode atuar como

elemento substitucional no sistema α -MnS e vários exemplos de inclusões de sulfetos deste sistema com considerável quantidade de cromo em solução foi observada pelo autor. A principal ocorrência de cromo em sulfetos aparece como sendo de sulfetos duplos do tipo $\text{MnS.Cr}_2\text{S}_3$. A microdureza destes sulfetos é considerada maior do que o sulfeto de MnS puro.

A inclusão 5 apresenta-se como um óxido de silício, produto da desoxidação da corrida. Este resultado também está coerente com os estudos de NOLLI e MAPELLI (2003). Os autores mostraram que inclusões de SiO_2 pura podem formar como produto da desoxidação no início deste processo.

5.1.4.2 Inclusões após sopro no VOD

Os resultados de composição química na tabela 5.4 apontam para a predominância do óxido de cromo com a ocorrência do óxido de manganês. Apesar do processo de descarbonização ser realizado sob vácuo, inevitavelmente parte do cromo é oxidado. Isto é notado quando é comparado os teores de cromo nas amostras A1 (antes do sopro de oxigênio) e A2 (após sopro de oxigênio) da tabela 5.1. Também foi observado que parte do manganês, embora em baixo teor, também foi oxidado no processo.

Após o processo de sopro, parte do cromo e demais elementos oxidados ficam na escória e outra parte fica suspensa no banho em forma de inclusões, devido o teor considerável de cromo no aço e afinidade do oxigênio por este elemento, as principais inclusões nesta etapa são inclusões do tipo óxido de cromo. O óxido de manganês está relacionado com o manganês oxidado e com a possibilidade de ocorrência do óxido duplo $\text{MnO.Cr}_2\text{O}_3$, conforme descrito no item 5.1.4.1.

5.1.4.3 Inclusões após redução no VOD

Nesta etapa começa o processo de refino do aço. Objetivo é recuperar o cromo oxidado na etapa anterior e realizar a desoxidação. A redução do cromo e a desoxidação é realizada pela adição de Fe-Si e ocorre de acordo com as reações 3.3 e 3.4 descritas no item 3.2.2. A eficiência da recuperação do cromo pode ser medida comparando os teores

de cromo na amostra A2 (após sopro) e A3 (após redução) na tabela 5.1. O teor de Cr_2O_3 na escória (amostra E2) na tabela 5.2 também serve como parâmetro de referência. Teores de Cr_2O_3 menores que 0,5% indicam uma boa eficiência de recuperação do cromo oxidado na descarburagem.

Na análise realizada no MEV, inclusões com 4 composições químicas diferentes foram encontradas dentre as principais. A tabela 5.5 apresenta as análises destas inclusões. De uma forma geral as inclusões são silicatos de cálcio com traços de alumínio e magnésio. A SiO_2 pura forma quando Fe-Si é adicionado e quando a atividade do oxigênio ainda é alta. Com o passar do tempo, com a redução do potencial de oxigênio, inclusões de sílica pura não são mais estáveis, podendo ser modificadas pela presença de outros elementos como cálcio, magnésio e alumínio.

De acordo com PAYANDEH e SOLTANIEH (2007), a tendência de reação entre CaO e SiO_2 é muito alta, formando silicatos do tipo $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Como o teor de cálcio no aço é muito baixo, este não é capaz de reduzir a sílica para formar os silicatos. No entanto, como a linha de escória nas panelas é constituída por refratários dolomíticos (CaO e MgO) o que torna possível a formação de inclusões de magnésio e cálcio que podem modificar as inclusões de sílica. O magnésio dos refratários pode incorporar ao aço líquido de acordo com o mecanismo proposto por BRABIE (1996) descrito no item 3.4.5. Além do mais, uma escória rica em CaO pode fornecer cálcio para a inclusão. O alumínio presente na liga de Fe-Si pode ser oxidado, formando Al_2O_3 . O contato da alumina com sílica pode formar óxidos complexos de sílica e alumina do tipo $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. O fato de não se ter observado inclusões de cromo também indica que o processo foi eficiente no sentido de reduzir as inclusões de cromo observadas na etapa anterior.

5.1.4.4 Inclusões no Forno Panela após adição de titânio e 5 min de flotação

Para evitar a perda de titânio por oxidação é extremamente importante uma boa condição de desoxidação das corridas antes da adição de titânio e também uma escória bem desoxidada com baixos teores de óxidos redutíveis. A oxidação do aço e da escória pode

ser medida pelo teor de silício no aço após redução do VOD (amostra A3 da tabela 5.1) e teor de Cr_2O_3 na escória (amostra E3 da tabela 5.2).

Após a adição de titânio é realizada flotação com o objetivo de remover as inclusões através da escória. Mesmo após 5 min de flotação, a quantidade de inclusões aumentou de forma significativa em relação à etapa anterior, porém inclusões muito pequenas. Análises químicas das principais inclusões encontradas estão apresentadas na tabela 5.6.

São inclusões de óxido de titânio com cálcio, magnésio e alumínio. No início do processo é possível observar inclusões de titânio puras. Inclusões de cálcio e magnésio podem ter originado da escória e da linha de escória conforme discutido no item 5.1.4.3, que posteriormente modificaram as inclusões de titânio. Além do mais, de acordo com SEO *et al.* (2010), a presença de titânio no aço pode causar dissolução de magnésio do MgO contido nos refratários ou na escória assim como a dissolução de cálcio fornecendo estes elementos para as inclusões. O alumínio incorporado proveniente da liga de Fe-Ti reduz a sílica formando inclusões do tipo Al_2O_3 . Este fato pode ser comprovado na tabela 5.1 através do incremento de alumínio no aço após a adição de titânio, seguido do aumento de silício no aço (amostra A4).

5.1.4.5 Inclusões no Forno Panela após adição de titânio e 8 min de flotação

Análises químicas das principais inclusões são apresentadas na tabela 5.7. Em termos de composição química não houve alteração significativa no tipo de inclusão com aumento no tempo de flotação, permanecendo as inclusões de óxido de titânio modificadas com cálcio, magnésio e alumínio. No entanto, inclusões puras de óxido de titânio não foram observadas, indicando que com o passar o tempo, todas as inclusões foram modificadas. A redução da quantidade de inclusões a base de titânio com aumento do tempo de flotação, obtida no item 5.1.3, pode também ser confirmada mediante análise do óxido de titânio na escória comparado os valores de TiO_2 das amostras E4 e E5 na tabela 5.2. Com maior tempo de flotação, houve aumento na quantidade de óxidos de titânio na escória.

5.1.4.6 Inclusões no distribuidor do Lingotamento Contínuo

A composição química das inclusões do tipo óxidos foi próxima aquela observada no Forno Panela, exceto pela ausência de alumínio e a presença de nitretos de titânio como pode ser observado na tabela 5.8. Estes resultados estão coerentes com o trabalho de WANG *et al.* (2013) em aços inoxidáveis ferríticos estabilizados. Os autores mostraram que as inclusões formadas no aço com 0,31% de Ti são partículas de TiN e óxidos complexos de titânio. O diagrama de estabilidade para formação do TiN representado na figura 5.5 confirma a possibilidade de formar TiN para a composição química obtida para amostra A6 na tabela 5.1 (0,19% de Ti e 0,0060%).

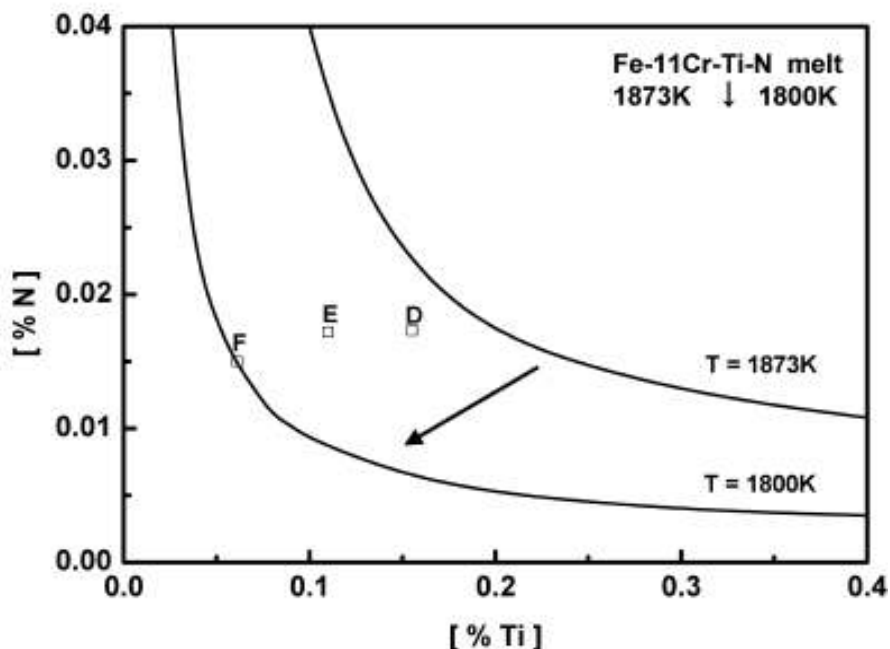


Figura 5.5: Diagrama de equilíbrio Ti x N (Pak *et al.*, 2013).

Devido à afinidade do nitrogênio com titânio, pequenas partículas de nitretos de titânio precipitam, confirmando que os precipitados amarelados observados no microscópio óptico no item 5.1.2 são partículas pequenas de TiN. A precipitação de nitretos de titânio ocorre em temperaturas mais baixas. No distribuidor, a temperatura do aço líquido é em torno dos 1560°C enquanto no Forno Panela é de 1600°C. No trabalho realizado por WANG *et al.* (2013), os autores definiram que a temperatura de precipitação é de 1523°C.

5.1.4.7 Evolução das Inclusões tipo óxidos no AOD-L e VOD

A figura 5.6 mostra a evolução das principais inclusões tipo óxidos em termos de composição química média nos processos AOD-L e VOD.

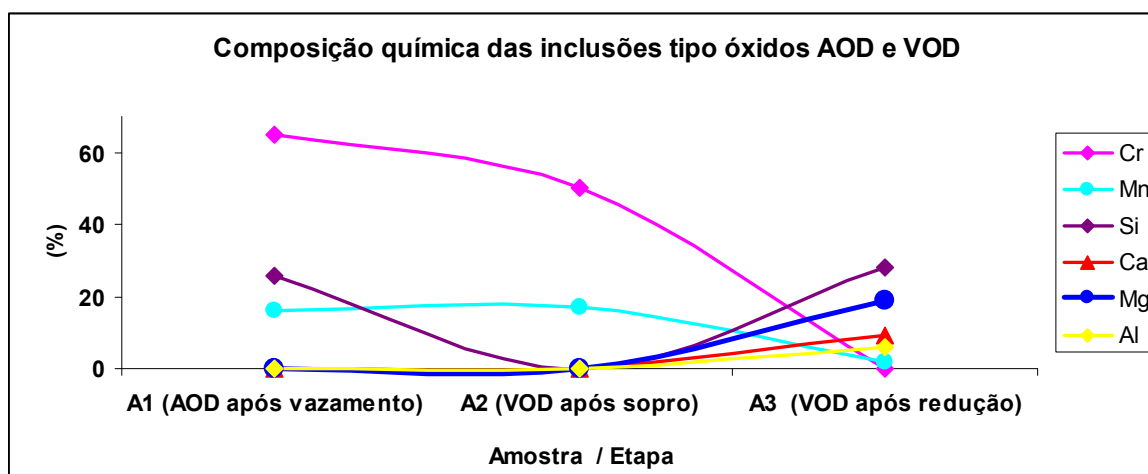


Figura 5.6: Evolução da composição química das principais inclusões no AOD-L e VOD para a corrida C1.

As principais inclusões após processo do AOD e após sopro no VOD são óxidos ricos em cromo e manganês conforme discutido nos itens 5.1.4.1 e 5.1.4.2. A presença do óxido de silício após AOD permite representar estas inclusões através do sistema $MnO - SiO_2 - Cr_2O_3$ com 0% de SiO_2 após sopro no VOD.

Diagramas ternários deste sistema de óxidos são poucos estudados e não têm sido disponibilizados. Como os óxidos Cr_2O_3 e Al_2O_3 são isoestruturais, o óxido Cr_2O_3 pode ser substituído pelo Al_2O_3 de acordo com KIESSLING (1978). Uma representação esquemática do sistema $MnO - SiO_2 - Cr_2O_3$ é apresentada na figura 5.7. Convertendo a composição das principais inclusões da amostra A2 (após sopro no VOD) para os respectivos óxidos tem-se 29% de MnO , 71% de Cr_2O_3 com 0% de SiO_2 . Marcando a respectiva composição no diagrama da figura 5.7, o ponto coincide com a região de formação de cromo-galaxita ($MnO.Cr_2O_3$) coerente com o observado no item 5.1.4.2.

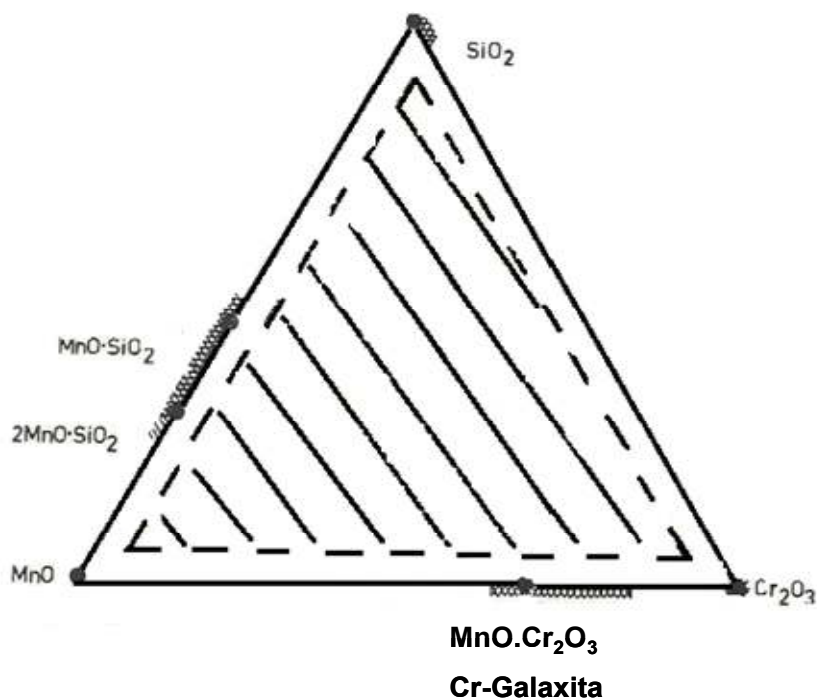


Figura 5.7: Diagrama esquemático do sistema MnO – SiO₂ – Cr₂O₃ (KIESSLING, 1978).

O ponto de fusão do óxido tipo cromo-galaxita não é conhecido. No entanto KIESSLING (1978) afirma que óxidos duplos são muito duros e indeformáveis entre a temperatura ambiente e 1200°C. Um exemplo é a galaxita (MnO.Al₂O₃) com temperatura de fusão de 1560°C. Esta característica de óxidos duros torna este tipo de inclusão indesejável para o aço inoxidável 409.

Após etapa de redução no VOD (amostra A3), as principais inclusões de óxidos são do sistema CaO – MgO – SiO₂ com composição de 24% CaO, 30% MgO e 46% SiO₂. A composição química destas inclusões é representada no diagrama de superfície *liquidus* da figura 5.8.

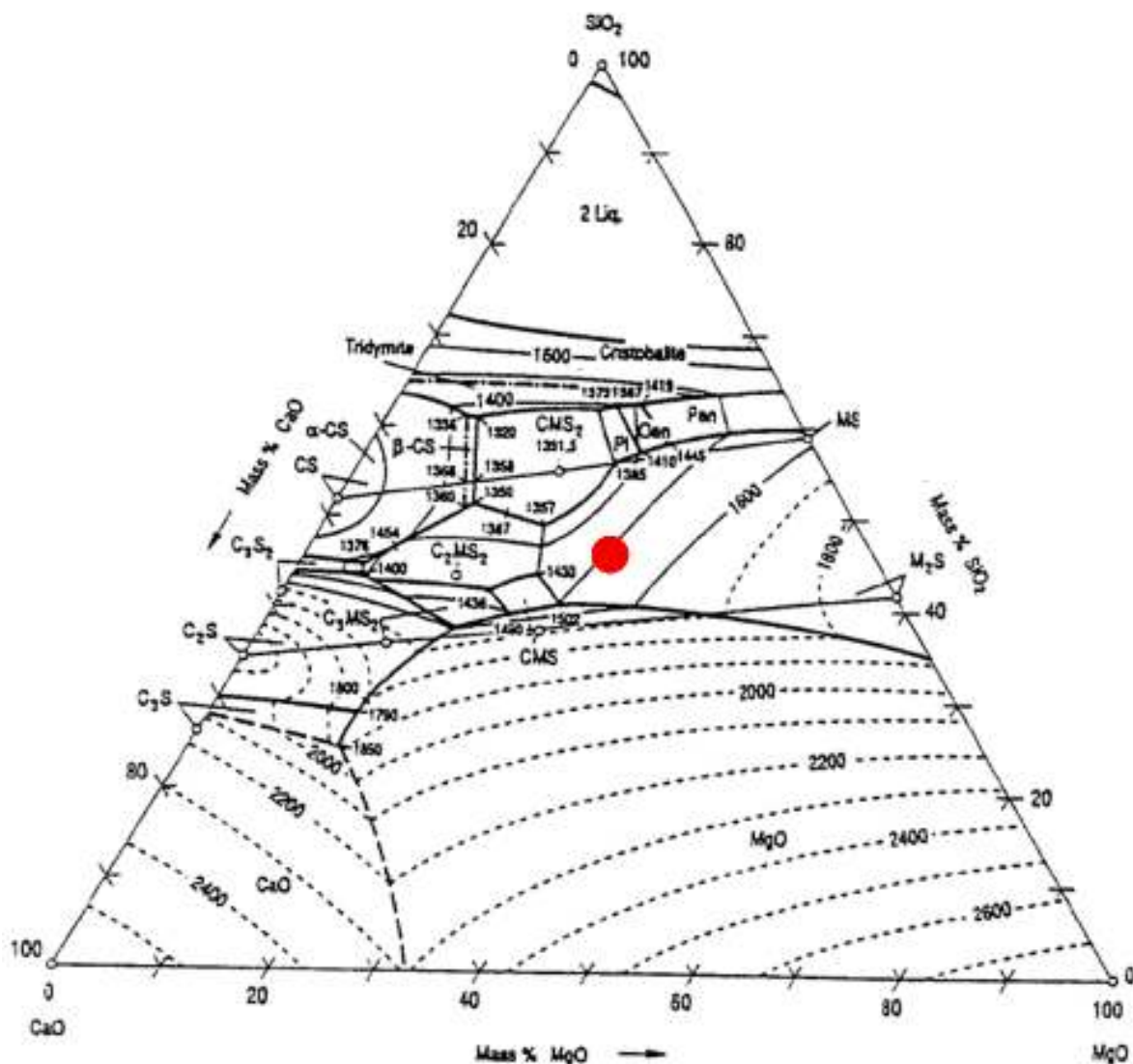


Figura 5.8: Diagrama de superfícies *liquidus* para o sistema CaO – MgO – SiO₂ (SLAG ATLAS, 1995).

A temperatura de *liquidus* destas inclusões é de aproximadamente 1430°C, inferior as inclusões da etapa anterior e, portanto uma inclusão de menor dureza e líquida na temperatura de lingotamento do aço 409. Estas inclusões seriam, portanto menos deletérias para o produto final.

Estas análises mostram a importância de que a etapa de redução no VOD quando bem feita, além de conferir melhor limpidez da corrida com a homogeneização sob vácuo

conforme observado no item 5.1.2, é importante no sentido de conferir às inclusões residuais características de serem menos danosas para o aço. Por outro, uma falha nesta etapa contribuiria para que inclusões do tipo $MnO.Cr_2O_3$ permanecessem no aço.

5.1.4.8 Evolução das Inclusões tipo óxidos (Forno Panela e Distribuidor)

No Forno Panela (amostras A4 e A5), após adição de titânio, as principais inclusões são óxidos de titânio com cálcio, magnésio e alumínio conforme descrito nos itens 5.1.4.4 e 5.1.4.5. A figura 5.9 mostra como a composição química média das inclusões evolui no Forno Panela e distribuidor.

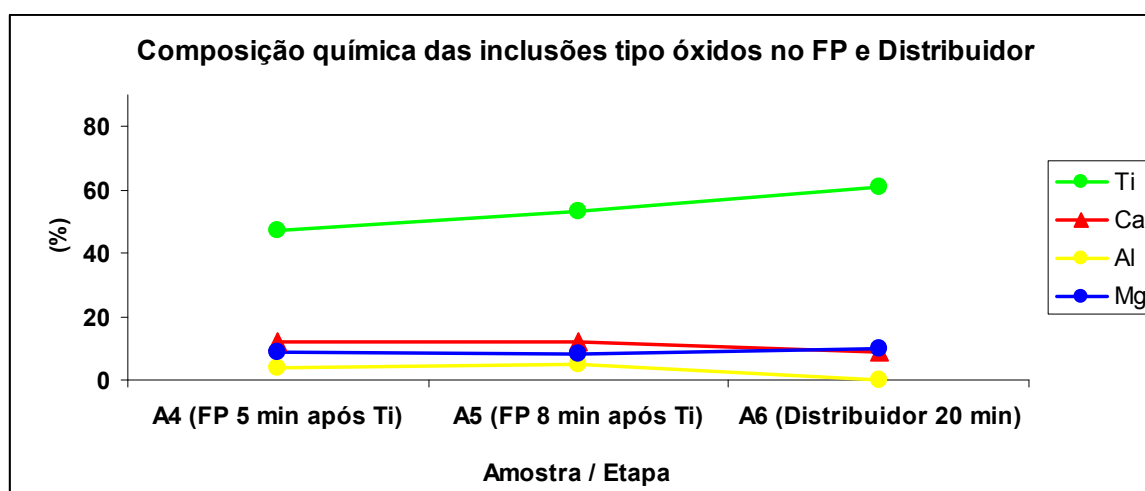


Figura 5.9: Evolução da composição química das principais inclusões no Forno Panela e Distribuidor do Lingotamento para a corrida C1.

Estas inclusões são representadas pelos sistemas $Al_2O_3 - CaO - TiO_2$ e $MgO - CaO - TiO_2$. A tabela 5.9 apresenta a composição química média das principais inclusões após a conversão para seus respectivos óxidos nestas etapas.

Tabela 5. 9: Composição química dos óxidos nas inclusões

Sistema $Al_2O_3 - CaO - TiO_2$		Sistema $MgO - CaO - TiO_2$	
Al_2O_3	11%	MgO	15% (0,25 molar)
CaO	16%	CaO	17% (0,20 molar)
TiO_2	73%	TiO_2	68% (0,55 molar)

As figuras 5.10a e 5.10b apresentam os diagramas de superfície *liquidus* para estes óxidos. Para a figura 5.11b a composição química dos óxidos foi convertida para fração molar conforme tabela 5.3.

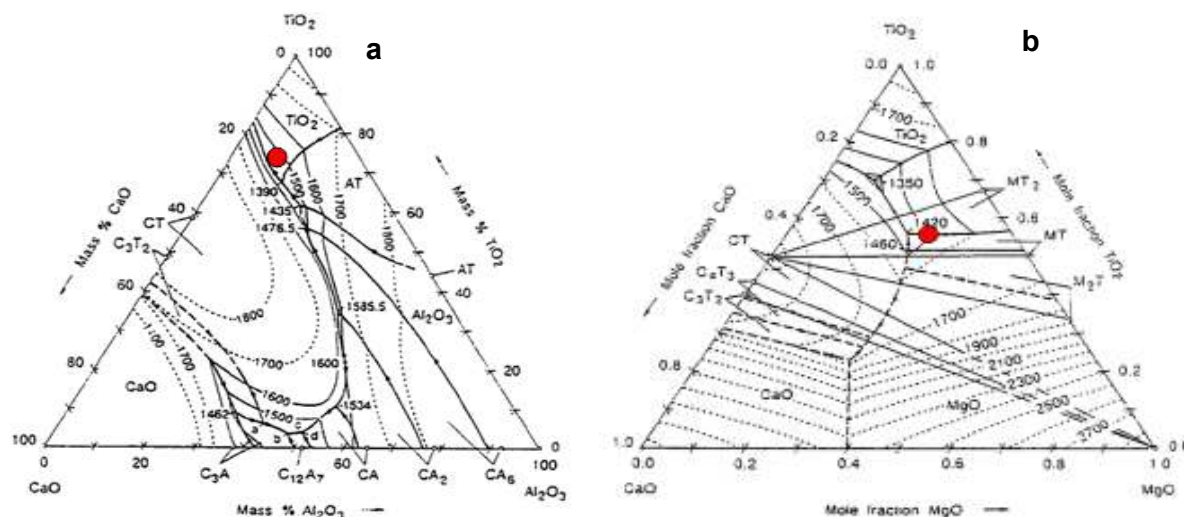


Figura 5.10: Diagramas de superfícies *liquidus*. (a) Sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{TiO}_2$, (b) $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{TiO}_2$ (SLAG ATLAS, 1995).

Nesta etapa, inclusões do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{TiO}_2$ apresentam temperatura de *liquidus* de aproximadamente a 1500°C e inclusões do sistema $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{TiO}_2$ temperatura *liquidus* de aproximadamente 1420°C . Em ambos os sistemas, as inclusões são líquidas nas temperaturas de elaboração do aço e, portanto menos danosas quando comparadas com aquelas da amostra A2 após o sopro no VOD do tipo cromo-galaxita ($\text{MnO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$) que são indeformáveis nas temperaturas de laminação.

Com a ajuda dos diagramas de superfície *liquidus* da figura 5.10a, é possível observar que para inclusões de titânio onde os teores de Al_2O_3 são mais predominantes do que os de MgO (sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{TiO}_2$), é possível obter inclusões com menor temperatura *liquidus* aumentando os teores de CaO e diminuindo Al_2O_3 e TiO_2 . Aumentos no teor de Al_2O_3 também sugerem a obtenção de inclusões com pontos de fusão mais altos. Isto reforça a necessidade de controlar a entrada de alumínio no Forno Panela nestes aços.

No distribuidor do lingotamento prevalece as inclusões do sistema $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{TiO}_2$ com aumento no teor de titânio em relação ao Forno Panela.

5.2 Resultados obtidos na etapa 2

5.2.1 Composição química do aço na etapa 2

A tabela 5.10 apresenta os resultados de composição para o aço em cada fase do processo para a corrida C2.

Tabela 5. 10: Resultados de composição química para o aço da corrida C2

Amostra	%C	%Mn	%Si	%S	%Cr	%Ti	%Nb	%Al	%Ca	%N	%O
A7	0,0057	0,13	0,4015	0,0005	11,1	0,0024	0,0028	0,0013	0,0006	0,0063	0,0062
A8	0,0054	0,13	0,4162	0,0004	11,04	0,1579	0,0033	0,0033	0,0005	0,0074	0,0025
A9	0,0056	0,13	0,4244	0,0003	11,04	0,1622	0,0032	0,0036	0,0005	0,0073	0,0024
A10	0,0054	0,13	0,4479	0,0004	11	0,1672	0,0036	0,0037	0,0008	0,0075	0,0036
A11	0,0064	0,13	0,4822	0,0003	11,01	0,1846	0,0038	0,0035	0,0006	0,0081	0,0026

5.2.2 Análise quantitativa no MEV em amostras na etapa 2

As figuras 5.11 e 5.12 apresentam os resultados quantitativos obtidos na análise de partículas por campo no MEV para a corrida C2.

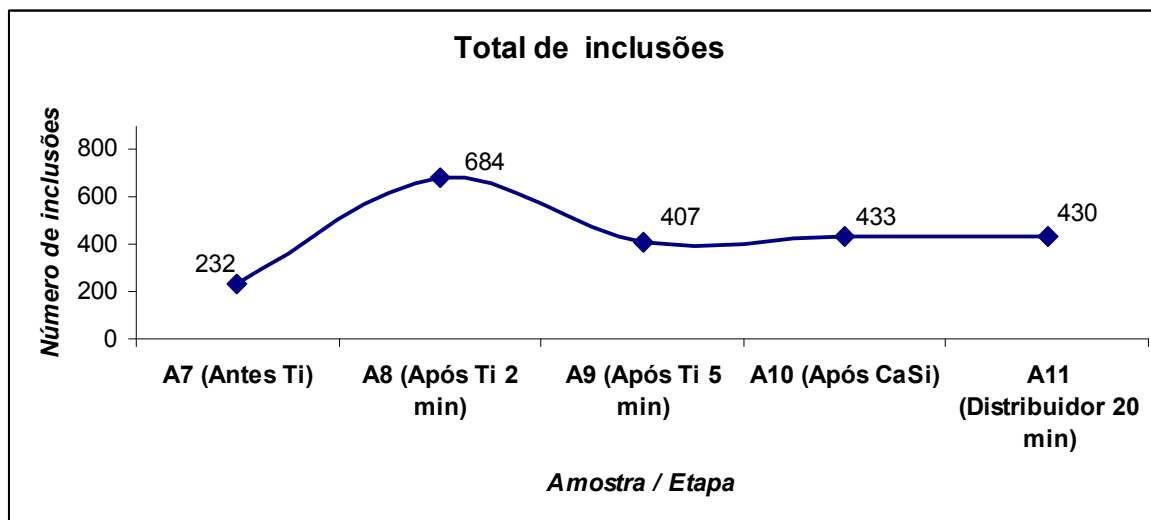


Figura 5.11: Quantidade total de inclusões nos campos analisados em cada amostra para a corrida C2.

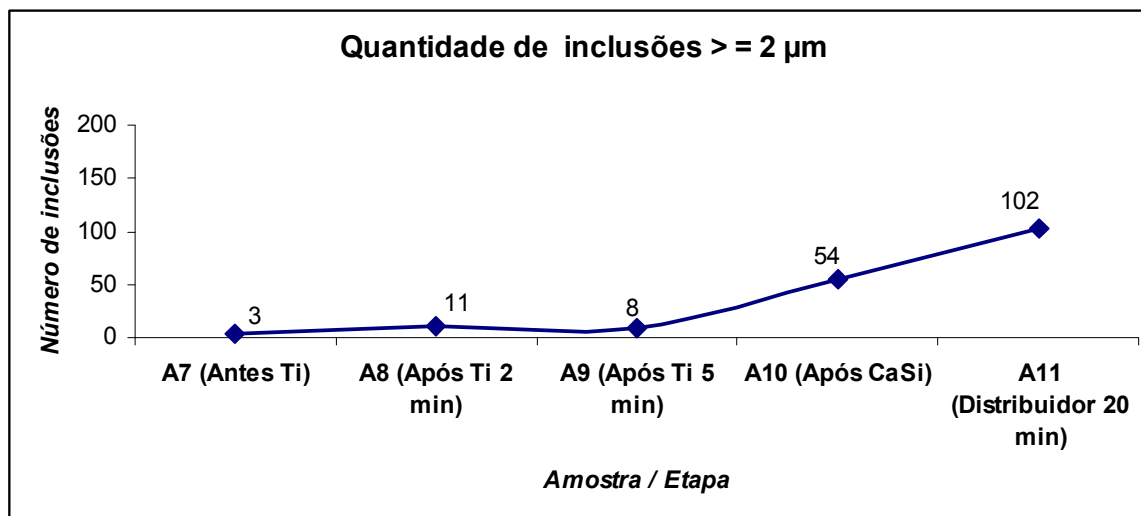


Figura 5.12: Quantidades de inclusões com tamanho $\geq 2\mu\text{m}$ nos campos analisados para a corrida C2.

Comparando com resultados obtidos em amostras do Forno Panela na etapa 1, os resultados mostram que da mesma forma, ocorre aumento na quantidade total de inclusões após adição do titânio, esta quantidade é reduzida com aumento no tempo de flotação e volta a aumentar no distribuidor do Lingotamento Contínuo.

Nesta etapa 2, não houve um aumento significativo no total de inclusões após a adição de Ca-Si. No entanto, há um aumento considerável no número de inclusões maiores que $2\mu\text{m}$. Da mesma forma, no distribuidor do Lingotamento, o número de inclusões maiores que $2\mu\text{m}$ é superior ao observado na etapa 1 para a corrida C1. A adição de Ca-Si não piorou a condição de limpidez da corrida em termos de quantidade de inclusões, mas contribuiu para que inclusões de tamanhos maiores fossem encontradas.

5.2.3 Composição química das inclusões em amostras da etapa 2

As tabelas 5.11 , 5.12 e 5.13 apresentam os resultados de composição química das principais inclusões encontradas na análise de partículas por campo no MEV para a corrida C2. No item 5.2.4 é feito uma análise comparativa do efeito da adição de Ca-Si nas inclusões tipo óxidos no Forno Panela antes e depois da adição desta liga. Também é feito uma análise das inclusões no distribuidor após adição de Ca-Si.

Tabela 5. 11: Inclusões no Forno Panela após adição de titânio (A8 e A9)

Composição Química	Inclusão 1 "Tipo Óxido"	Inclusão 2 "Tipo Óxido"	Inclusão 3 "Tipo Óxido"	Inclusão 4 "Tipo Óxido"
Ti	60%	35%	62%	70%
Ca	3%	3%	-	-
Al	-	9%	-	-
Mg	-	8%	-	-
O	37%	37%	38%	30%

Tabela 5. 12: Inclusões no Forno Panela após adição de Ca-Si (A10)

Composição Química	Inclusão 1 "Tipo Óxido"	Inclusão 2 "Tipo Óxido"	Inclusão 3 "Tipo Óxido"
Ti	40%	38%	67%
Ca	17%	-	-
Al	7%	12%	-
Mg	8%	8%	-
O	30%	42%	33%

Tabela 5. 13: Inclusões no distribuidor do Lingotamento aos 20 min (A11)

Composição Química	Inclusão 1 "Tipo Nitreto"	Inclusão 2 "Tipo Óxido"
Ti	63%	46%
Al	-	9%
Ca	-	9%
Mg	-	7%
N	38%	
O	-	30%

5.2.4 Efeito da adição de Ca-Si nas inclusões tipo óxidos

A figura 5.13 apresenta a evolução das inclusões tipo óxidos no Forno Panela após adição de Ca-Si e no distribuidor do Lingotamento em termos de composição química média.

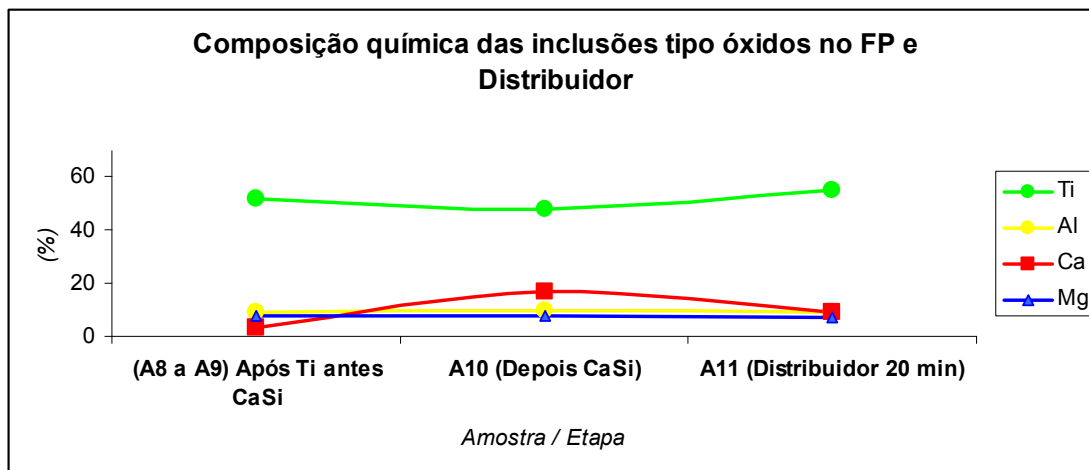


Figura 5.13: Evolução da composição química das principais inclusões no Forno Panela e Distribuidor do Lingotamento para a corrida C2.

São inclusões dos sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{TiO}_2$ e $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{TiO}_2$ da mesma forma que obtido para corrida C1 no Forno Panela e distribuidor. No entanto o teor de cálcio inicial apresentou-se menor em relação à corrida C1 após adição de titânio como pode ser observado na tabela 5.9. As tabelas 5.14 e 5.15 apresentam a composição química dos óxidos nas inclusões antes e depois da adição de Ca-Si no Forno Panela.

Tabela 5. 14: Composição química dos óxidos nas inclusões (sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{TiO}_2$)

Sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{TiO}_2$		
Óxido	Antes da adição de CaSi	Após adição de CaSi
Al_2O_3	14%	13%
CaO	5%	23%
TiO_2	81%	64%

Tabela 5. 15: Composição química dos óxidos nas inclusões (sistema $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{TiO}_2$)

Sistema $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{TiO}_2$		
Óxido	Antes da adição de CaSi	Após adição de CaSi
MgO	13% (0,07 molar)	11% (0,18 molar)
CaO	5% (0,22 molar)	23% (0,28 molar)
TiO_2	83% (0,71 molar)	66% (0,54 molar)

De forma geral, após a adição de Ca-Si houve aumento no teor de CaO nas inclusões com redução de TiO_2 permanecendo os níveis de Al_2O_3 e MgO praticamente constantes.

O efeito da adição de cálcio em obter inclusões com temperaturas *liquidus* mais baixas foi avaliado considerando a composição química dos óxidos presentes nas inclusões apresentado nas tabelas 5.14 e 5.15 e os diagramas de superfícies *liquidus* para estes sistemas de óxidos da figura 5.14.

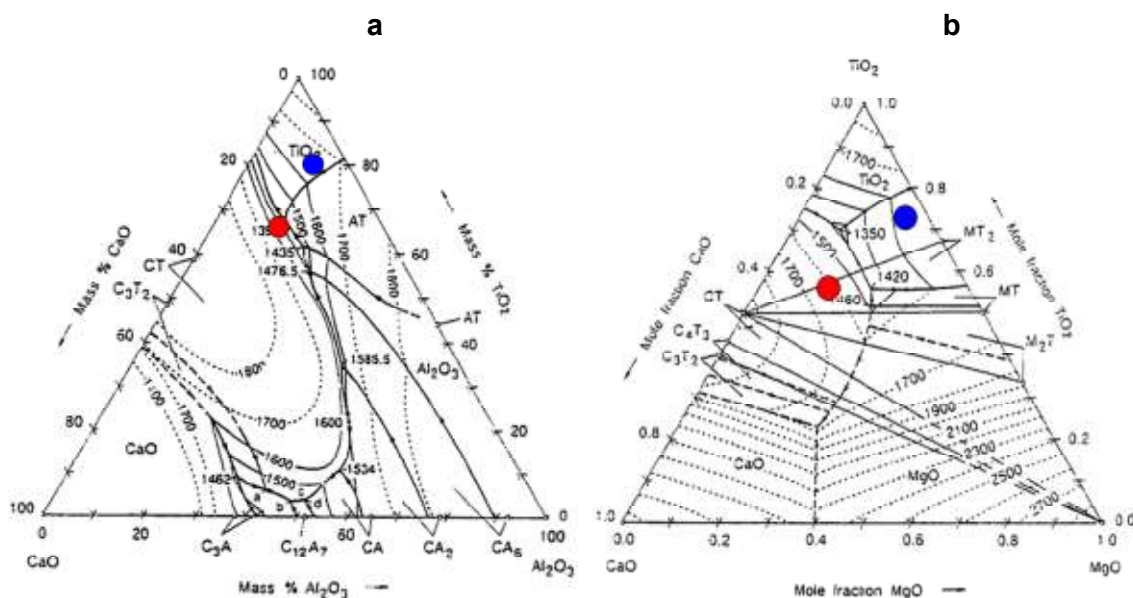


Figura 5.14: Diagramas de superfícies *liquidus* destacando o efeito da adição de CaSi em modificar a composição química das inclusões. (a) Sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{TiO}_2$
(b) $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{TiO}_2$ (SLAG ATLAS, 1995).

A tabela 5.16 apresenta as temperaturas de *liquidus* aproximadas, antes e após adição de Ca-Si no Forno Panela obtidas através dos diagramas da figura 5.15.

Tabela 5. 16: Temperaturas *liquidus* das inclusões

Sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{TiO}_2$		Sistema $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{TiO}_2$	
Condição	Temperatura de <i>liquidus</i> °C	Condição	Temperatura de <i>liquidus</i> °C
Antes ●	1650	Antes ●	1550
Após ●	1435	Após ●	1460

Para ambos os sistemas, a adição de 20kg de Ca-Si no Forno Panela mostrou efeito em modificar as inclusões aumentando o teor de CaO e deslocando as temperaturas *liquidus* conforme mostra a figura 5.14. Antes da adição de Ca-Si, inclusões com 5% de CaO apresentaram como sendo sólidas com temperatura *liquidus* acima das temperaturas de elaboração do aço 409 que é de 1530°C a 1600°C. Após a adição de Ca-Si, a temperatura *liquidus* das inclusões é reduzida com 23% de CaO, no entanto para uma região com faixa de temperaturas *liquidus* muito próxima de 1700°C, totalmente sólidas o que poder ser indesejável para qualidade e lingotabilidade do aço. Estes resultados mostraram que a modificação efetiva de inclusões do tipo TiO_2 no aço 409 com tratamento de Ca-Si no Forno Panela depende de pequenas variações no teor de CaO nas inclusões. Neste caso, o teor de CaO na inclusão antes da adição de Ca-Si é um parâmetro importante para definir a quantidade exata a ser adicionada.

O teor de CaO nas inclusões pode variar de corrida a corrida, principalmente devido a interação do aço com escórias básicas ricas em com CaO. Como por exemplo, inclusões da corrida C1 no Forno Panela sem adição de Ca-Si apresentaram CaO de 16% no item 5.1.4.8. Neste caso, o próprio cálcio fornecido pelo sistema em equilíbrio foi suficiente para obter inclusões benéficas para o aço. Para uma melhor assertividade neste processo, um modelo termodinâmico capaz de prever o teor de CaO na inclusão em função do equilíbrio entre aço, escória e inclusão antes da adição de cálcio pode ser uma solução.

Alternativas diferentes podem ser avaliadas como, por exemplo, um aço com menor adição de titânio como o 409 bi-estabilizado (titânio mais nióbio). Para atender a necessidade das montadoras de aços cada vez mais resistentes, a redução de titânio pode ser compensada com o incremento de nióbio mantendo a relação de estabilização em função dos teores de carbono e nitrogênio conforme equação 3.1.

A utilização de outro desoxidante para o aço 409 como alumínio poderia ser uma alternativa em substituição ao silício. Neste caso, a adição de cálcio pode ser mais efetiva de acordo com o experimento de KIM *et al.* (2013) onde inclusões de Al_2O_3 (produto da desoxidação) foram modificadas para inclusões do tipo $Al_2O_3 - TiO_x$ após adição de titânio. Após adição de cálcio, inclusões líquidas de $CaO.Al_2O_3$ incorporadas às

partículas sólidas de CaTiO_3 foram obtidas após a reação do cálcio com inclusões do tipo Al_2O_3 -TiOx.

No distribuidor do Lingotamento Contínuo, o teor de cálcio nas inclusões volta a ser reduzido com aumento de titânio por uma possível re-oxidação do titânio com aumento de TiO_2 e as inclusões voltam a ter um comportamento similar aquele antes da adição do Ca-Si.

6. CONCLUSÕES

A condição de limpidez do aço 409 durante a elaboração da corrida na Aciaria é mais afetada após sopro no VOD, após adição de titânio no Forno Panela e no distribuidor do Lingotamento Contínuo.

A composição química das inclusões é modificada ao longo da elaboração no aço 409 de acordo com os tratamentos empregados em cada processo de forma que:

- Inclusões após sopro do VOD do tipo óxido duplo de $MnO.Cr_2O_3$ são duras, indeformáveis com ponto de fusão elevado e se modificam para inclusões de cálcio, magnésio e silício com ponto de fusão mais baixo após fase de redução, mostrando a importância desta etapa no VOD.

- No Forno Panela, o tempo de flotação não apresentou efeito em modificar as inclusões. Efeito positivo ocorreu no sentido de diminuir a quantidade total de inclusões com aumento do tempo. As inclusões de titânio, alumínio, magnésio e cálcio apresentaram temperatura *liquidus* na ordem de 1500°C e 1420°C, ou seja, provavelmente líquidas nas temperaturas de elaboração do aço 409.

O efeito em obter inclusões com baixo ponto de fusão mediante a adição de Ca-Si depende das variações no teor de CaO na inclusão em uma faixa de temperatura muito estreita de difícil controle, próximas a 1700°C o que pode ser prejudicial para o aço e lingotamento. O teor de CaO das inclusões no Forno Panela após adição de titânio é um parâmetro importante para definição da quantidade correta de Ca-Si a ser adicionada posteriormente.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Desenvolver um modelo termodinâmico capaz de prever o teor de cálcio nas inclusões no Forno Panela.
- Desenvolver um modelo termodinâmico para calcular os percentuais de fase líquida e sólida das inclusões.
- Caracterizar inclusões utilizando a mesma metodologia em outros aços inoxidáveis estabilizados ao titânio.
- Caracterizar inclusões no aço inoxidável 409 bi-estabilizado (titânio mais nióbio).
- Avaliar o efeito da adição de Ca-Si em diferentes quantidades para modificar as inclusões no aço inoxidável 409.
- Avaliar o efeito da adição de Ca-Si antes da adição de titânio.

8. ANEXOS

8.1 Espectros de EDS em inclusões antes e depois da adição de Ca-Si

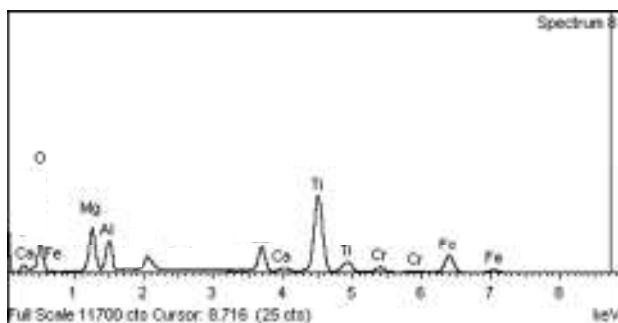


Figura 8.1: Espectro de EDS antes da adição de Ca-Si no Forno Panela.

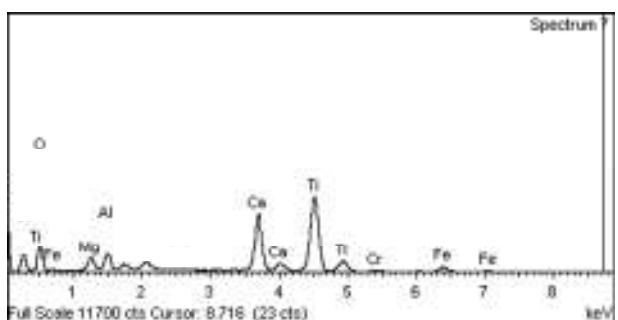


Figura 8.2: Espectro de EDS após adição de Ca-Si no Forno Panela.

8.2 Pesos moleculares dos principais elementos/compostos

Tabela 8. 1: Pesos moleculares dos principais elementos nas inclusões

Elemento/composto	Peso molecular (g/mol)	Elemento/composto	Peso molecular (g/mol)
Ti	47,9	S	32
Mg	24,3	O	16
Al	27	TiO ₂	79,9
Ca	40	MgO	40,3
Cr	52	Al ₂ O ₃	102
Si	28	CaO	56
Mn	55	MnO	71
Fe	55,8	Cr ₂ O ₃	152

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, West Conshohocken. *ASTM A240/A240M-12*; Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessel and for General Applications. 2015. 13 pp.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, West Conshohocken. *ASTM E45-05*; Standard Test Methods for Determining the Inclusion Content of Steel. 2005. 19 pp.

APERAM, Relatórios internos. Relatórios e dados não divulgados, Aperam South America, Timóteo, 2008.

ATKINSON, H.V.; SHI, G. Characterization of inclusions in clean steels: a review including the statistic of extreme methods. *Progres in Materials Science*. v. 48, p. 457-520, 2003.

BARTOSIAKI, B.; PEREIRA, J. A. M.; BIELEFELDT, W. V.; VILELA, A. C. F. Estudo de inclusões não-metálicas em aços após desoxidação e durante tratamento em forno-panela. In: SEMINÁRIO DE ACIARIA, 45, 2014, Porto Alegre. Associação Brasileira de Metalurgia, Minas e Materiais (ABM), 2014.

BÁEX, H.N.; LIBANATI, C.M.; VASSALO, D.I.; WORTMAN, O.; ZARETZKY, Z. Identificação e origem de inclusões não metálicas nos aços. *Metalurgia – ABM*. V.24, N°128, 1968.

BIELEFELDT, W. *Estudo do Tratamento com Cálcio na Fabricação do aço SAE 8260*. Porto Alegre: Escola de Engenharia, UFRGS, 2005. 133p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica).

BI, Y.; KARASEV, A.; JONSSON, P. G. Three-dimensional investigation of inclusions in ferroalloys, *Steel Research International*. v. 85, N°4, p. 659-669, 2014.

BRABIE, V. Mechanism of reaction between refractory aluminum deoxidized molten steel. *ISIJ International*, vol. 36, supplement, 1996, pp. S109-S112.

CAMPOS, V. F., org. *Tecnologia de Fabricação do Aço Líquido*. v.1. Belo Horizonte: ABM (COAÇO) - UFMG, 1980. 384 pp.

CASTRO, G. M. *Estudo da Oxidação à Quente no Aço Inoxidável Ferrítico ABNT 430*: Belo Horizonte, Escola de Engenharia, UFMG, 2005. 139 pp. (Dissertação, Mestrado em Engenharia de Materiais).

CHA, W. Y.; KIM, D. S.; LEE, Y. D.; PAK, J. J. A thermodynamic study on the inclusions formation in ferritic stainless steel melt. *ISIJ International*. v. 44, N° 7, p. 1134-1139.

CUNHA, M. N.; COIMBRA, D. L.; COELHO, M. F.; ALVARENGA, V. P.; MORAIS, J. E. A. Melhoria de qualidade superficial no aço 430 estabilizado ao nióbio através do controle de teor de alumínio. In: SEMINÁRIO DE ACIARIA, 45, 2014, Porto Alegre. Associação Brasileira de Metalurgia, Minas e Materiais (ABM), 2014.

COLPAERT H. *Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns*. 4° edição. São Paulo: Blucher, 2008. 639 pp.

FACO, R. J. *Levantamento das Inclusões nos Principais Grupos de Aços Produzidos em Aciaria do Tipo LD*. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2005. 108 pp. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica).

FARIA, R.A. *Efeito dos elementos Ti e Nb no Comportamento em Fadiga de Aços Inoxidáveis Ferríticos Utilizados no Sistema de Exaustão de Veículos Automotores*. Ouro Preto: Escola de Engenharia da UFOP, 2006. 268 pp. (Tese, Doutorado em Engenharia de Materiais).

FILHO, D. S. F. *Avaliação do Efeito do Volume e da Vazão na Recuperação de Metais Oxidados no Processo de Produção do Aço Inoxidável em Conversores AOD*. Belo

Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2009. 98p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica).

FRUEHAN, R. J. *Ladle Metallurgy Principles and Practices*. The Iron and Steel Society, 1985. 149pp.

FUKUSAKI, Y.; KAWASAKY, S.; KANAZUKA, Y.; TAKEBAYSHI, T.; HATA, H. Production of clean steel by bloom caster. *Steelmaking Conference Proceedings*, 1992, p. 397.

GATELLIER, C.; GAYE, H.; LEHMANN, J. Origine des inclusions dans les aciers peu alliés, *La Revue de Métallurgie – CIT*, (4), p. 541- 553, 1995.

HAHNE, C. *Otimização do Processo de Desoxidação do Aço e Tratamento de Inclusões com Cálcio para Fundição no Lingotamento Contínuo*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia, UFMG, 1998. 143 pp. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica).

KANG, Y. B.; CHANG, C.H.; PARK, S.C.; KIM, H.S.; JUNG, I.H; LEE, H.G. Thermodynamics of Inclusions Engineering in Steelmaking and Refining. *AIST Transactions*. V.3, N° 8, p. 153 -162, 2006.

KIESSLING, R.; LANGE, N. *Non-Metallic Inclusions in Steel Parts I – IV*. London: The Metals Society, 1978.

KIM, K.H.; DO, K.H.; CHOI, W.J.; LEE, S. B.; KIM, D.S.; PAK, J.J. Inclusion modification by Al deoxidation and Ca treatment in Ti containing 18%Cr stainless steel melts. *Journal of Korean Institute of Metals and Materials*. v. 51, N°2, pp.113 -118, 2013.

LACOMBE, P.; BAROUX, B.; BERANGER, G. *Stainless Steels*, Les editions de Physique, 2000, p. 437- 462.

LIND, M. *Mechanism and Kinetics of Transformation of Alumina Inclusions in Steel by Calcium Treatment*. Espoo, Finland: Helsinki University of Technology, 2006. 83 pp (Doctoral Thesis of Science and Engineering).

MAPELLI, C.; NOLLI, P. Formation mechanism of non-metallic inclusions in different stainless steels grades. *ISIJ International*. v. 43, N° 8, p. 1191-1199, 2003.

MORAES, L.A.B. *Caracterização de macro e microinclusões em aços acalmados ao alumínio produzidos por lingotamento contínuo*. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2009. 180 pp. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais).

NETO, M. F. *Análise de inclusões não metálicas em aço de baixo carbono desoxidado ao alumínio produzido por lingotamento contínuo*. Campinas: Faculdade Estadual da Campinas, 2001, 248 pp. (Tese, Doutorado em Engenharia Mecânica).

OZTURK, B.; MATWAY, R.; FRUEHAN, R. J. Thermodynamics of inclusion formation in Fe-Cr-Ti-N alloys. *Metallurgical and Materials Transactions B*. Vol. 26B, p. 563-567, 1995.

PAK, J.J.; JEONG, Y.S.; HONG, I.K.; CHA, W.Y.; KIM, D.S.; LEE, Y.Y. Thermodynamics of TiN formation in Fe-Cr melts. *ISIJ International*. v. 45, N° 8, p. 1106 -1111, 2005.

PARK, J.H.; Todoroki, H. Control of MgO.Al₂O₃ Spinel Inclusions in Stainless Steels, *ISIJ International*. v. 50, N°10, p.1333-13446, 2010.

PAYANDEH. Y.; SOLTANIEH. M. Oxide inclusions at different steps of steel production. *Journal of Iron and Steel Research, International*. v. 5, p. 39-46, 2007.

PIRES, J.C.S. *Análise Termodinâmica e Avaliação Experimental da Formação de Inclusões em Aços de Baixo Carbono ao Longo das Etapas de Elaboração e Solidificação no Lingotamento Contínuo*. Campinas: Faculdade Estadual da Campinas, 2004, 194 pp. (Tese, Doutorado em Engenharia de Materiais e Processos de Fabricação).

RIBEIRO, D. B.; *et. alii*, Apostila de Refino Secundário dos Aços – Programa de Educação Continuada da ABM, Belo Horizonte, 2002.

RICHARDSON, F.D.; DENIS, W.E. The equilibrium controlling the decarburization of iron-chromium-carbon melts. *Journal of the Iron and Steel Institute*, p.264-266, 1953.

SEO, C.W.; KIM, S.H.; JO, S.K.; SUK, MIN.O. Modification and minimization of spinel ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{MgO}$) inclusions formed in Ti-added steel melts. *Metallurgical and Materials Transactions B*, p.790-797, 2010.

SILVA, J.M.F. *Melhoria da Lingotabilidade do Aço Inoxidável Ferrítico AISI 409 na ArcelorMittal Inox Brasil*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2009. 74p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica).

SCHOLER, H.; MAAS, H. Operation technique and plant design of the VAD/VOD process. *Metallurgical Plant and Technology*, p. 36-45, 1985.

TRIPATHI, N.; NZOTTA, M.; SANDBERGA. A.; SICHEN, D. Effect of ladle age on formation of non metallic inclusions in ladle treatment. *Ironmaking and Steelmaking*, vol. 31, n.3, 2004. pp. 235-240.

TROJAN, P. K. Inclusion forming reactions, *ASM Handbook*, v. 15 – Casting, 9th edition, Metals Handbook, Second Printing, 1992.

VEREIN DEUTSCHER EISENHUTTENLEUTE. *Slag Atlas*. 2nd Edition. Dusseldorf: Verlag Stahleisen GmbH, 1995.

WANG, H.; SUN, L.; PENG, B.; JIANG, M. Inclusions for ultra-pure ferritic stainless steels containing 21% chromium. *Journal of Iron and Steel Research, International*. v. 10, p. 70-74, 2013.

WANG, Y. *et al.* Reoxidation of low-carbon, aluminum-killed steel. *AIST Transaction, Iron&Steel Technology*, p. 87–86. , Feb. 2006.

ZHANG, L.; THOMAS, B.G. State of the art in evaluation and control of steel cleanliness. *ISIJ international*. v. 43, N° 3, p. 271-291, 2003.