

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
METALÚRGICA E DE MINAS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**“ANÁLISE DA VARIAÇÃO TÍPICA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE
PLACAS DE LINGOTAMENTO CONTÍNUO”**

Autor: Ricardo Castro Cunha Peixoto
Orientador: Prof. Luiz Fernando Andrade de Castro
Coorientador: Sérgio Luiz de Souza Costa

**“ANÁLISE DA VARIAÇÃO TÍPICA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE
PLACAS DE LINGOTAMENTO CONTÍNUO”**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da
Universidade Federal de Minas Gerais

Autor: Ricardo Castro Cunha Peixoto
Orientador: Prof. Luiz Fernando Andrade de Castro
Coorientador: Sérgio Luiz de Souza Costa

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG

2007

Agradecimentos

O autor agradece a todos aqueles que direta ou indiretamente, colaboraram na preparação deste trabalho e, em particular:

Aos engenheiros Prof. Dr. Luiz Fernando Andrade de Castro e Dr. Sérgio Luiz de Souza Costa pela coordenação dos estudos e pelas sugestões apresentadas ao longo de sua execução. Aos engenheiros MsC Eduardo Côrtes Sarmiento e Paulo Huet Alípio, pela disponibilização de tempo e recursos necessários. Aos engenheiros MsC Fábio Duarte Santos, Leonardo José Silva de Oliveira, MsC Gláucio Bortoli da Cruz Rabelo, Helber Luiz Oliveira Ribeiro, Paulo Rogério C. de Oliveira, pelo apoio, incentivo e sugestões esclarecedoras. Aos técnicos Carlos Alberto da Silva Loures, Omar Siqueira Junior, Joaquim Santana Frade e a equipe do laboratório químico da Usiminas pelo esforço extra na realização das análises químicas. Aos técnicos metalurgistas: Prudêncio Aparecido de Freitas, João Batista Justino Oliveira, Danilo Vieira Mota, pelo auxílio na obtenção das amostras e dos dados operacionais do Lingotamento Contínuo.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS	2
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
3.1. – LINGOTAMENTO CONTÍNUO	3
3.2. – SOLIDIFICAÇÃO.....	7
3.2.1. Microestrutura.....	7
3.2.2. Macroestrutura	11
3.3. SEGREGAÇÃO EM PRODUTOS DE LINGOTAMENTO CONTÍNUO	21
3.3.1. Redistribuição do soluto durante a solidificação – microsegregação.....	22
3.3.2. Macrossegregação	24
3.4. – AMOSTRAGEM EM AÇO	24
3.4.1. Amostragem no aço líquido	24
3.4.2. Amostras de aço sólido, placas	30
3.5. ESPECTROMETRIA	34
3.5.1. – Espectrômetro de Emissão Ótica Spark (EEO–Spark)	37
3.5.2. – Análise Quantitativa.....	38
3.6. ANÁLISE EM FORNOS DE INDUÇÃO	40
4. METODOLOGIA.....	42
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1. INFORMAÇÕES DO LINGOTAMENTO	47
5.2. TESTE DO PROCEDIMENTO	48
5.3. ANÁLISE DOS ELEMENTOS QUÍMICOS.....	49
5.3.1. Aço API	52
5.3.2. Aço Ultra Baixo Carbono (UBC).....	66
5.4. COMPARAÇÃO DE AMOSTRA DE PLACA E AÇO LÍQUIDO	80
6. CONCLUSÕES.....	94
7. RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS	95

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	95
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	96

LISTA DE FIGURAS:

FIGURA3.1– ILUSTRAÇÃO DO LINGOTAMENTO CONTÍNUO.....	3
FIGURA3.2 - VISTA DA SUPERFÍCIE DO MOLDE COM A VÁLVULA SUBMERSA E O PÓ FLUXANTE ...	5
FIGURA3.3– ESQUEMA DO PROCESSO DE SOLIDIFICAÇÃO	6
FIGURA3.4- CORTE DE PLACAS	6
FIGURA3.5 – MORFOLOGIA DA INTERFACE S/L EM FUNÇÃO DA CONDIÇÃO DE RESFRIAMENTO – GRADIENTE (G), VELOCIDADE (V) E INTERVALO DE SOLIDIFICAÇÃO.....	7
FIGURA3.6 – ESQUEMA DE SOLIDIFICAÇÃO EM AÇO SÓLIDO + LÍQUIDO. ³	8
FIGURA3.7 - VISTA ESQUEMÁTICA DOS BRAÇOS PRIMÁRIOS E SECUNDÁRIOS. Λ_1 E Λ_2 SÃO RESPECTIVAMENTE O ESPAÇAMENTO DENDRÍTICO PRIMÁRIO E SECUNDÁRIO.	9
FIGURA3.8 - ESPAÇO SECUNDÁRIO EM FUNÇÃO DA FAIXA DE RESFRIAMENTO E DA QUANTIDADE DE LIGA DO AÇO. ³	9
FIGURA3. 9- DADOS EXPERIMENTAIS SOBRE ESPAÇAMENTO DENDRÍTICO EM AÇOS COMERCIAIS COM 0,1 A 0,9%C.....	10
FIGURA3.10 - MACRO ESTRUTURA OBSERVADA EM PLACAS DE DIFERENTES TIPOS DE AÇO, PRODUZIDAS NO LINGOTAMENTO CONTÍNUO. ³	11
FIGURA3.11- INFLUÊNCIA DA ESTRUTURA DE LINGOTAMENTO SOBRE A ESTRUTURA BRUTA DE FUSÃO DO AÇO SILÍCIO GRÃO ORIENTADO $T_{LIQUIDUS}=1490^{\circ}C$. ³	13
FIGURA3.12 - RELAÇÃO ENTRE ESTRUTURA BRUTA DE FUSÃO E SUPERAQUECIMENTO (ΔT) DO AÇO LÍQUIDO. AÇO 0,6%C. ³	14
FIGURA3.13 - EFEITO DA AGITAÇÃO ELETROMAGNÉTICA E SUPERAQUECIMENTO DO AÇO NO DISTRIBUIDOR, NA ESTRUTURA BRUTA DE FUSÃO DO AÇO INOX430 ³	15
FIGURA3.14 - ESQUEMA DO DIAGRAMA Fe-C NA REGIÃO DE SOLIDIFICAÇÃO	16
FIGURA3.15 - DEFORMAÇÃO CRÍTICA NA INTERFACE SÓLIDO-LÍQUIDO EM FUNÇÃO DA FRAÇÃO SOLIDIFICADA COMO FERRITA PARA DIFERENTES TIPOS DE AÇO. ³	17
FIGURA3.16 - SUSCETIBILIDADE ÀS TRINCAS DO AÇO INOXIDÁVEL TIPO309 COMO FUNÇÃO DE P+S E FRAÇÃO SOLIDIFICADA FERRITA. ³	18
FIGURA3.17 - NÍVEL DE DEFORMAÇÃO E TENDÊNCIA À TRINCA NA INTERFACE SÓLIDO/LÍQUIDO PARA DIFERENTES TIPOS DE AÇO. ³	18

FIGURA3.18 - ESTRUTURA DE SOLIDIFICAÇÃO DE UM AÇO 0,15%C IMEDIATAMENTE ANTES E APÓS A REAÇÃO PERITÉTICA. ³	20
FIGURA3.19 - CONTRAÇÃO ENTRE 1600°C E TEMPERATURA PERITÉTICA (1493°C) E NA TEMPERATURA PERITÉTICA. ³	21
FIGURA3.20 - PARTE DE DIAGRAMA DE FASE DE UMA LIGA BINÁRIA REFERENTE À SOLIDIFICAÇÃO. ³	22
FIGURA3.21 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO ACÚMULO DE SOLUTO NA INTERFACE S/L E PERFIL DE COMPOSIÇÃO NO LÍQUIDO. ³	23
FIGURA3.22 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA FINAL DA PEÇA SOLIDIFICADA A PARTIR DE UM LÍQUIDO DE COMPOSIÇÃO C_0 SOLIDIFICADO COM MISTURA PARCIAL NO LÍQUIDO. ³	23
FIGURA3.23 - EXEMPLOS DE AMOSTRAS PIRULITO. ⁹	26
FIGURA3.24 - EXEMPLOS DE AMOSTRADORES POR IMERSÃO PREENCHIDOS POR PRESSÃO FERROSTÁTICA. ⁹	27
FIGURA3.25 - ESQUEMA DA AVALIAÇÃO METALOGRÁFICA DE INCLUSÃO DE ÓXIDOS EM AMOSTRA PIRULITO. ¹¹	28
FIGURA3.26 - ÁREA PROPORCIONAL DE INCLUSÕES DE ÓXIDO EM UMA AMOSTRA PIRULITO DE 8MM. ¹¹	28
FIGURA3.27- DESENHO ESQUEMÁTICO DE ESTRATIFICAÇÃO EM AMOSTRAS PIRULITO. ⁹	29
FIGURA3.28- AMOSTRA DE AÇO TIPO BOMBA. ⁷	29
FIGURA3.29- DIÂMETRO DE INCLUSÕES DE MNS EM AMOSTRAS DE AÇO CILÍNDRICAS/CÔNICAS. ⁷	30
FIGURA3.30 - AMOSTRAGEM DA PLACA, DIMENSÕES EM MM. ¹²	31
FIGURA3.31 - DESENVOLVIMENTO DA SEGREGAÇÃO EM PLACA DE AÇO GRAU 13CrMo4-5, SEGREGAÇÃO X PROFUNDIDADE ¹²	32
FIGURA3.32 - APRESENTAÇÃO DA SEGREGAÇÃO DE C, P E Nb EM PLACAS DE LC DETERMINADO POR EEO COMBINADO AO CORTE DA AMOSTRA.	33
FIGURA3.33 - TRANSIÇÃO ELETRÔNICA OCORRIDA NO ÁTOMO, PROVOCADA, NESSE CASO, POR UM CENTELHAMENTO.	35
FIGURA3.34- ESPELHOS CÔNCAVOS EM ESPECTRÓGRAFO	36
FIGURA3.35- APARELHO ESPECTRAL DE ROWLAND	36
FIGURA3.36- ESPECTRO EM NM DE TRÊS FONTES A DIFERENTES TEMPERATURAS	37
FIGURA3.37 - CHECK DE LINEARIDADE UTILIZANDO PADRÕES NIST 16F E NIST 2166 ²³	41

FIGURA4.1– AMOSTRAS SEM CONDIÇÕES DE ANÁLISE	42
FIGURA4.2– AMOSTRAS RETIRADAS EM PLACAS.	43
FIGURA4.3– RETIRADA DA AMOSTRA DE BAUMANN	43
FIGURA4.4– DIVISÃO DA PLACA DE BAUMANN EM RELAÇÃO A LARGURA	44
FIGURA4.5– DIVISÃO DAS COLUNAS 1 A 5	44
FIGURA4.6 – DESENHO ESQUEMÁTICO DA LOCALIZAÇÃO DAS QUEIMAS NAS AMOSTRAS(A) E PADRÃO(B)	45
FIGURA5.1 – CINCO FOTOS DA ANÁLISE DE BAUMANN COM INDICAÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAS RETIRADAS NO EXPERIMENTO.	47
FIGURA5. 2 – FOTOS DA ANÁLISE DE BAUMANN NAS POSIÇÕES CENTRAL, LADO ESQUERDO E LADO DIREITO DA PLACA	48
FIGURA5.3– GRÁFICOS DOS RESULTADOS DAS ANÁLISES DE CARBONO	53
FIGURA5.4- GRÁFICOS DOS RESULTADOS DAS ANÁLISES DE MANGANÊS PARA O AÇO API	55
FIGURA5.5 - GRÁFICOS DOS RESULTADOS DAS ANÁLISES DE ENXOFRE AÇO API	57
FIGURA5.6 - GRÁFICOS DOS RESULTADOS DAS ANÁLISES DE NIÓBIO AÇO API	59
FIGURA5.7 - GRÁFICOS DOS RESULTADOS DAS ANÁLISES DE FÓSFORO AÇO API	61
FIGURA5.8 - GRÁFICOS DOS RESULTADOS DAS ANÁLISES DE ALUMÍNIO AÇO API	63
FIGURA5.9 - GRÁFICOS DOS RESULTADOS DAS ANÁLISES DE SILÍCIO AÇO API	65
FIGURA5.10 – GRÁFICOS DOS RESULTADOS DAS ANÁLISES DE CARBONO AÇO UBC	67
FIGURA5.11 - GRÁFICOS DOS RESULTADOS DAS ANÁLISES DE MANGANÊS PARA O AÇO UBC	69
FIGURA5.12 - GRÁFICOS DOS RESULTADOS DAS ANÁLISES DE MANGANÊS PARA O AÇO UBC	71
FIGURA5.13 - GRÁFICOS DOS RESULTADOS DAS ANÁLISES DE NIÓBIO AÇO UBC	73
FIGURA5.14 - GRÁFICOS DOS RESULTADOS DAS ANÁLISES DE FÓSFORO AÇO UBC	75
FIGURA5.15 - GRÁFICOS DOS RESULTADOS DAS ANÁLISES DE ALUMÍNIO AÇO UBC	77
FIGURA5.16 - GRÁFICOS DOS RESULTADOS DAS ANÁLISES DE SILÍCIO, AÇO UBC	79
FIGURA5.17 – COMPARAÇÃO ENTRE TEORES DE CARBONO: AMOSTRAS DE AÇO LÍQUIDO E PLACA	81
FIGURA5.18 – COMPARAÇÃO ENTRE TEORES DE MANGANÊS: AMOSTRAS DE AÇO LÍQUIDO E PLACA	82
FIGURA5.19 – COMPARAÇÃO ENTRE TEORES DE ENXOFRE: AMOSTRAS DE AÇO LÍQUIDO E PLACA	83

FIGURA5.20 – COMPARAÇÃO ENTRE TEORES DE NIÓBIO: AMOSTRAS DE AÇO LÍQUIDO E PLACA	83
FIGURA5.21 – COMPARAÇÃO TEOR DE FÓSFORO, AMOSTRAS DE AÇO LÍQUIDO VS PLACA	84
FIGURA5.22 – COMPARAÇÃO TEOR DE ALUMÍNIO, AMOSTRAS DE AÇO LÍQUIDO VS PLACA	84
FIGURA5.23 – COMPARAÇÃO TEOR DE SILÍCIO, AMOSTRAS DE AÇO LÍQUIDO VS PLACA	85

LISTA DE TABELAS

TABELAIII. 1- DIFERENÇA DE PROPRIEDADES DA FERRITA E AUSTENITA ³	15
TABELAIII.2- BALANÇO DE FASES PRESENTES NA REAÇÃO PERITÉTICA.....	19
TABELAIII.3 - LINEARIDADE DE CARBONO EM FORNO INDUTIVO COM LEITURA POR IR ²³	41
TABELAIV.1 – ELEMENTOS E LINHA DE COMPRIMENTO DE ONDA DE ANÁLISE	45
TABELAIV.2- QUANTIFICAÇÃO DAS ANÁLISES QUÍMICAS A SEREM REALIZADAS NO EXPERIMENTO	45
TABELAIV.3– QUANTIDADE DE TESTES A SEREM REALIZADOS.....	46
TABELAV. 2 – ANOVA FATOR ÚNICO EM PADRÕES DE REFERÊNCIA.....	49
TABELAV.3 – ANÁLISE DE TODOS OS ELEMENTOS EM TODAS AS AMOSTRAS AÇO API.....	49
TABELAV.4– TESTE F ANOVA APLICADO AS AMOSTRAS DAS LARGURAS 1 A 5	50
TABELAV.5– TESTE F ANOVA FATOR ÚNICO APLICADO A AMOSTRAS DAS ESPESSURA A A J..	50
TABELAV.6 – VISÃO ESQUEMÁTICA DA PLACA MOSTRANDO AS AMOSTRAS ESTATISTICAMENTE SEMELHANTES, ELEMENTO CARBONO (%) (DESVIO PADRÃO MÉDIO=0,002)	52
TABELAV.7 – VISÃO ESQUEMÁTICA DA PLACA MOSTRANDO AS AMOSTRAS ESTATISTICAMENTE SEMELHANTES PARA O ELEMENTO MANGANÊS. (DESVIO PADRÃO MÉDIO=0,01) .	54
TABELAV.8 - VISÃO ESQUEMÁTICA DA PLACA MOSTRANDO AS AMOSTRAS ESTATISTICAMENTE SEMELHANTES PARA O ELEMENTO ENXOFRE. (DESVIO PADRÃO MÉDIO=0,0002)	56
TABELAV.9 - VISÃO ESQUEMÁTICA DA PLACA MOSTRANDO AS AMOSTRAS ESTATISTICAMENTE SEMELHANTES PARA O ELEMENTO NIÓBIO. (DESVIO PADRÃO MÉDIO=0,002)	58
TABELAV.10 - VISÃO ESQUEMÁTICA DA PLACA MOSTRANDO AS AMOSTRAS ESTATISTICAMENTE SEMELHANTES PARA O ELEMENTO FÓSFORO. (DESVIO PADRÃO MÉDIO=0,001) ..	60
TABELAV.11 - VISÃO ESQUEMÁTICA DA PLACA MOSTRANDO AS AMOSTRAS ESTATISTICAMENTE SEMELHANTES PARA O ELEMENTO ALUMÍNIO. (DESVIO PADRÃO MÉDIO=0,0003)	62
TABELAV.12 - VISÃO ESQUEMÁTICA DA PLACA MOSTRANDO AS AMOSTRAS ESTATISTICAMENTE SEMELHANTES PARA O ELEMENTO SILÍCIO. (DESVIO PADRÃO MÉDIO=0,002)	64
TABELAV.13 – VISÃO ESQUEMÁTICA DA PLACA MOSTRANDO AS AMOSTRAS ESTATISTICAMENTE SEMELHANTES, ELEMENTO CARBONO (%) (DESVIO PADRÃO MÉDIO=0,00005) ...	66

TABELAV.14 – VISÃO ESQUEMÁTICA DA PLACA MOSTRANDO AS AMOSTRAS ESTATISTICAMENTE SEMELHANTES PARA O ELEMENTO MANGANÊS. (DESVIO PADRÃO MÉDIO=0,001)	68
TABELAV.15 - VISÃO ESQUEMÁTICA DA PLACA MOSTRANDO AS AMOSTRAS ESTATISTICAMENTE SEMELHANTES PARA O ELEMENTO ENXOFRE. (DESVIO PADRÃO MÉDIO=0,0003)	70
TABELAV.16 - VISÃO ESQUEMÁTICA DA PLACA MOSTRANDO AS AMOSTRAS ESTATISTICAMENTE SEMELHANTES PARA O ELEMENTO NIÓBIO. (DESVIO PADRÃO MÉDIO=0,0002)	72
TABELAV.17- VISÃO ESQUEMÁTICA DA PLACA MOSTRANDO AS AMOSTRAS ESTATISTICAMENTE SEMELHANTES PARA O ELEMENTO FÓSFORO. (DESVIO PADRÃO MÉDIO=0,001) ..	74
TABELAV. 18 - VISÃO ESQUEMÁTICA DA PLACA MOSTRANDO AS AMOSTRAS ESTATISTICAMENTE SEMELHANTES PARA O ELEMENTO ALUMÍNIO. (DESVIO PADRÃO MÉDIO=0,001) ..	76
TABELAV. 19 - VISÃO ESQUEMÁTICA DA PLACA MOSTRANDO AS AMOSTRAS ESTATISTICAMENTE SEMELHANTES PARA O ELEMENTO SILÍCIO. (DESVIO PADRÃO MÉDIO=0,0001)	78
TABELAV.20 – RESULTADO DO AÇO LÍQUIDO E INCERTEZA DA ANÁLISE DO LABORATÓRIO, AÇO API.....	86
TABELAV.21- VISÃO ESQUEMÁTICA DA PLACA MOSTRANDO AS AMOSTRAS ESTATISTICAMENTE DIFERENTES DO AÇO LÍQUIDO, ELEMENTO CARBONO, AÇO API.....	86
TABELAV.22- VISÃO ESQUEMÁTICA DA PLACA MOSTRANDO AS AMOSTRAS ESTATISTICAMENTE DIFERENTES DO AÇO LÍQUIDO, ELEMENTO MANGANÊS, AÇO API.....	86
TABELAV.23- VISÃO ESQUEMÁTICA DA PLACA MOSTRANDO AS AMOSTRAS ESTATISTICAMENTE DIFERENTES DO AÇO LÍQUIDO, ELEMENTO ENXOFRE, AÇO API	87
TABELAV.24- VISÃO ESQUEMÁTICA DA PLACA MOSTRANDO AS AMOSTRAS ESTATISTICAMENTE DIFERENTES DO AÇO LÍQUIDO, ELEMENTO NIÓBIO, AÇO API	87
TABELAV.25- VISÃO ESQUEMÁTICA DA PLACA MOSTRANDO AS AMOSTRAS ESTATISTICAMENTE DIFERENTES DO AÇO LÍQUIDO, ELEMENTO FÓSFORO, AÇO API	87
TABELAV.26- VISÃO ESQUEMÁTICA DA PLACA MOSTRANDO AS AMOSTRAS ESTATISTICAMENTE DIFERENTES DO AÇO LÍQUIDO, ELEMENTO ALUMÍNIO, AÇO API	88
TABELAV.27- VISÃO ESQUEMÁTICA DA PLACA MOSTRANDO AS AMOSTRAS ESTATISTICAMENTE DIFERENTES DO AÇO LÍQUIDO, ELEMENTO SILÍCIO, AÇO API	88
TABELAV.28- VISÃO ESQUEMÁTICA DA PLACA MOSTRANDO POSSÍVEIS PONTOS DE AMOSTRAGEM COM REPRESENTATIVIDADE PARA TODOS OS ELEMENTOS NO ESTUDO, AÇO API	89
TABELAV.29 – RESULTADO DO AÇO LÍQUIDO E INCERTEZA DA ANÁLISE DO LABORATÓRIO, AÇO UBC	89

TABELAV.30- VISÃO ESQUEMÁTICA DA PLACA MOSTRANDO AS AMOSTRAS ESTATISTICAMENTE DIFERENTES DO AÇO LÍQUIDO, ELEMENTO CARBONO, AÇO UBC	90
TABELAV.31- VISÃO ESQUEMÁTICA DA PLACA MOSTRANDO AS AMOSTRAS ESTATISTICAMENTE DIFERENTES DO AÇO LÍQUIDO, ELEMENTO MANGANÊS, AÇO UBC	90
TABELAV.32- VISÃO ESQUEMÁTICA DA PLACA MOSTRANDO AS AMOSTRAS ESTATISTICAMENTE DIFERENTES DO AÇO LÍQUIDO, ELEMENTO ENXOFRE, AÇO UBC.....	90
TABELAV.33- VISÃO ESQUEMÁTICA DA PLACA MOSTRANDO AS AMOSTRAS ESTATISTICAMENTE DIFERENTES DO AÇO LÍQUIDO, ELEMENTO NÍOBIO, AÇO UBC	91
TABELAV.34- VISÃO ESQUEMÁTICA DA PLACA MOSTRANDO AS AMOSTRAS ESTATISTICAMENTE DIFERENTES DO AÇO LÍQUIDO, ELEMENTO FÓSFORO, AÇO UBC	91
TABELAV.35- VISÃO ESQUEMÁTICA DA PLACA MOSTRANDO AS AMOSTRAS ESTATISTICAMENTE DIFERENTES DO AÇO LÍQUIDO, ELEMENTO ALUMÍNIO, AÇO UBC.....	91
TABELAV.36- VISÃO ESQUEMÁTICA DA PLACA MOSTRANDO AS AMOSTRAS ESTATISTICAMENTE DIFERENTES DO AÇO LÍQUIDO, ELEMENTO SILÍCIO, AÇO UBC	92
TABELAV.37 - VISÃO ESQUEMÁTICA DA PLACA MOSTRANDO POSSÍVEIS PONTOS DE AMOSTRAGEM COM REPRESENTATIVIDADE PARA TODOS OS ELEMENTOS NO ESTUDO, AÇO UBC.....	92

LISTA DE SÍMBOLOS

AES – Espectrometria de emissão atômica

API – referente a aços para o American Petroleum Institute.

BH – aço Bake Hardening, aço ultra baixo carbono de boa ductilidade e que sofre endurecimento durante a cura de pintura.

EEO – espectrometria de emissão ótica

EEO-*Spark* – Espectrometria de Emissão Ótica por Centelhamento Elétrico

LC – Lingotamento Contínuo

Spark – Centelha elétrica

UBC – Ultra Baixo Carbono

Centelha – Centelha elétrica que emite energia luminosa

IISI – International Iron and Steel Institute

RESUMO

Foi realizado um estudo estatístico da dispersão dos elementos C, Mn, S, Nb, P, Al, Si em placas de aço dos materiais APIX70 e IF-BH180, fabricadas em lingotamento contínuo, e os resultados encontrados, comparados a amostras retiradas no aço líquido.

Para tanto, utilizaram-se para o estudo placas analisadas pela técnica de Baumann com resultados dentro dos limites dos testes Usiminas. Estas placas foram cortadas em dez partes em relação a espessura da placa inicial e cinco em relação a largura. Cada amostra, assim produzida, foi analisada cinco vezes no mesmo equipamento Espectrometro de emissão ótica Spark, pelo mesmo operador, no mesmo dia e com a mesma calibração, tendo sido acompanhadas por testes em amostras padrões; eliminando a influência do equipamento nas análises. Os resultados de análise foram apresentados de forma esquemática à posição de análise da placa: média e desvio padrão. Um total de 500 análises químicas foram analisadas pelo teste F ANOVA fator único. As médias das análises químicas nas amostras das placas foram comparados às de amostras de aço líquido utilizando a incerteza do laboratório como parâmetro de exclusão de representatividade.

Localizaram-se com esta metodologia os pontos representativos da placa com referência ao aço líquido e recomendaram-se aqueles com menor custo de retirada da amostra na placa e boa representatividade. A compreensão do perfil de variação de composição química na placa, sua amostragem e técnica de análise é o meio de se efetuar a melhoria contínua na qualidade dos resultados de análise química, sem a qual é impossível atender as especificações de aços cada vez mais rigorosas.

ABSTRACT

A statistical dispersion study of elements C, Mn, S, Nb, P, Al, Si in steel plates APIX70 and IF-BH180, manufactured in continuous cast, and the results had been compared to liquid steel sample results.

Plates analyzed using the technique of Baumann with results within the limits of the Usiminas's standards. These plates had been cut in ten parts in relation to thickness and five parts in relation to width. Each sample, was analyzed five times in the same equipment of optic emission spectrometry spark, for the same operator, in the same day and with the same calibration, the analysis have been followed by tests in standard samples; to eliminate the influence of the equipment on analysis. The analysis results have been presented in a schematic form concerning the position the plate: average and standard deviation. A total of 500 chemical analysis, were analyzed by F test (one way ANOVA). The averages of the chemical analysis in samples of the plates were compared to liquid steel samples using the uncertainty of the laboratory as parameter of exclusion of representation.

By use of this methodology it was possible to identify the representative points of the plate with reference to liquid steel and recomend those relative to lowest costs and best representation. The understanding of chemical composition profile in the plate, sampling and technique of analysis is the way to continuous improvement in the quality of chemical analysis results, without which it is impossible to follow more and more rigorous steel specifications.

1. INTRODUÇÃO

Durante o lingotamento contínuo, retira-se uma amostra do aço líquido para certificar que a composição química do aço está dentro da faixa especificada. Na eventualidade dessa amostra apresentar defeitos, tais como brocas, pequenos furos, contaminações ou grandes variações em relação a resultados de análise em processos anteriores, retira-se uma amostra da placa sólida.

Todavia, essa amostra pode apresentar gradientes de composição química durante a solidificação do metal. Tais gradientes podem variar em relação a sua largura, espessura, comprimento. Portanto, a composição química depende da posição da retirada da amostra e pode apresentar variações que podem levar a decisão de aprovar uma corrida que deveria ser recusada e vice-versa. Tal fato poderá causar problemas em etapas posteriores de processamento do aço ou mesmo no cliente aumentando os custos de produção e retrabalhos desnecessários.

Conhecer o comportamento da distribuição dos diversos elementos químicos nas placas de lingotamento contínuo fornecerá os limites de precisão dos resultados certificados e indicar a posição que melhor representa todo o lote de placas processado numa determinada corrida.

2. OBJETIVOS

- Conhecer a dispersão dos elementos Carbono (C), Manganês (Mn), Nióbio (Nb), Fósforo (P), Enxofre (S), Silício (Si), Alumínio (Al) nas placas de lingotamento contínuo.
- Indicar a posição de amostragem que melhor representa todo o lote de placas processado numa determinada corrida.
- Prever os teores dos referidos elementos em outras posições da placa a partir dos valores obtidos nas amostras de ponta de placa.
- Desenvolver um método alternativo para confirmação de análises.
- Utilizar placas para a criação de padrões para análise química do aço.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. – Lingotamento Contínuo

O lingotamento contínuo de aços é considerado como um dos principais desenvolvimentos tecnológicos para a obtenção de produtos siderúrgicos, substituindo os métodos convencionais de lingotamento, em virtude da alta produtividade, excepcional rendimento, excelente qualidade superficial e interna do produto e da enorme capacidade e versatilidade para produzir uma gama imensa de categorias de aços.

O lingotamento contínuo de aços consiste essencialmente na utilização de três reatores metalúrgicos. Esses três reatores são: a panela, o distribuidor e o molde. Figura 3.1.

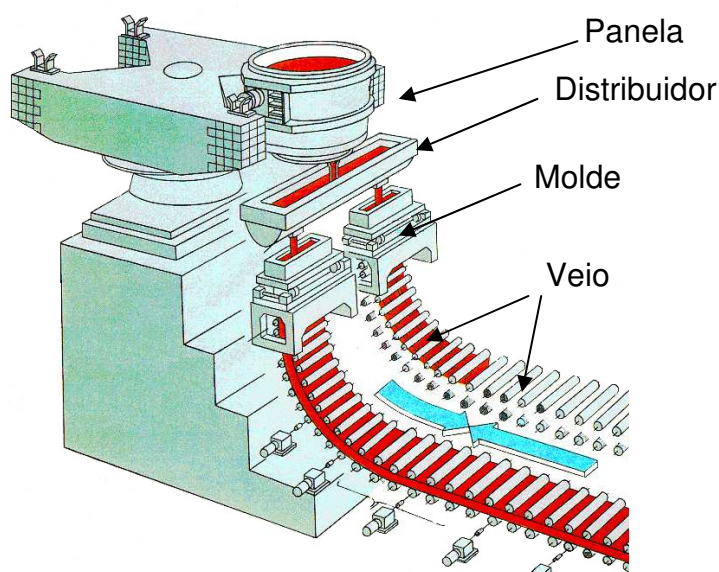


Figura3.1– Ilustração do Lingotamento Contínuo.¹

A panela cumpre primeiramente o papel de transporte do aço líquido até a máquina de lingotamento contínuo, além de servir como reservatório de aço líquido durante o lingotamento. Esse reator pode ainda ser usado nas operações de refino secundário do aço, tais como a desoxidação, a dessulfuração e a descarburização, sendo esta última realizada, principalmente, nas unidades de desgaseificação a vácuo.

O distribuidor, que é o reator intermediário entre a panela e o molde, tem como principal função servir como reservatório de aço e manter a continuidade do lingotamento, em especial, nas trocas de panela. Além disso, o distribuidor é projetado com a finalidade de possibilitar a realização de várias operações metalúrgicas, tais como, separação e flotação de inclusões, ajuste fino de composição química, modificação da morfologia das inclusões formadas, controle do superaquecimento e homogeneização térmica e química do aço.

Por último, tem-se o molde, que é considerado o principal elemento de uma máquina de lingotamento contínuo e tem como principais funções conter o metal e fazer a extração de calor para promover o início da solidificação.

O início de operação do lingotamento contínuo se dá pela abertura da válvula situada no fundo da panela de aço suspensa sobre o distribuidor. Dessa forma, vaza-se o aço da panela para o distribuidor. Após encher o distribuidor até um nível adequado, vaza-se o aço para o molde de cobre refrigerado a água por meio de tubos refratários também chamados válvulas submersas. Para iniciar uma série de lingotamento, a parte inferior do molde é obstruída por uma barra falsa inserida através do veio da máquina. Essa barra falsa funciona como o fundo do molde e é utilizada para iniciar a solidificação e extração da placa através do veio.

O aço líquido em contato com o molde e a barra falsa, solidifica-se rapidamente e é então extraído a uma velocidade crescente até atingir as condições padrão, que são definidas pelas dimensões e tipo de aço.

A principal função do molde é dar a forma desejada ao metal solidificado. É no molde que se inicia o processo de solidificação, formando uma pele solidificada que suporta o metal líquido ao longo do veio.

O molde tem um movimento oscilante na direção do lingotamento, para evitar o agarramento do aço e favorecer a lubrificação. A lubrificação é feita pelo uso do pó fluxante que é uma escória de baixo ponto de fusão e viscosidade, adicionada no topo do molde Figura3.2. Além de lubrificar, o pó fluxante tem ainda a capacidade de absorver inclusões não metálicas, controlar a transferência de calor placa/molde, proteger a superfície do aço líquido contra reoxidação e isolar termicamente a superfície líquida. Ao sair do molde, a placa apresenta uma espessura mínima de pele solidificada que sustenta a pressão ferrostática do interior ainda líquido. O crescimento desta pele no molde, conforme é explicado por J.E.Lait², depende das taxas de extração de calor localizadas as quais ocorrem por condução através da superfície da camada solidificada, condução através do filme de pó fluxante fundido, convecção na interface molde-água de resfriamento, condução e radiação em espaços de ar entre a camada solidificada e o molde. Sendo esta última responsável por 84% da resistência total ao fluxo de calor e varia com a velocidade de lingotamento, tipo de pó fluxante, distorções no molde e composição química do aço².



Figura3.2 - Vista da superfície do Molde com a válvula submersa e o pó fluxante

A pele solidificada permite a extração da placa a qual aumenta sua espessura solidificada ao longo do veio, que é constituído por rolos guias montados em segmentos. Entre os rolos estão os bicos de "sprays" de água e ar que promovem a extração de calor da placa, completando a solidificação, Figura3.3 mostra visões esquemáticas superior e lateral da solidificação das placas nos rolos após o molde. A placa é então guiada até a estação de corte, onde é subdividida, Figura3.4.

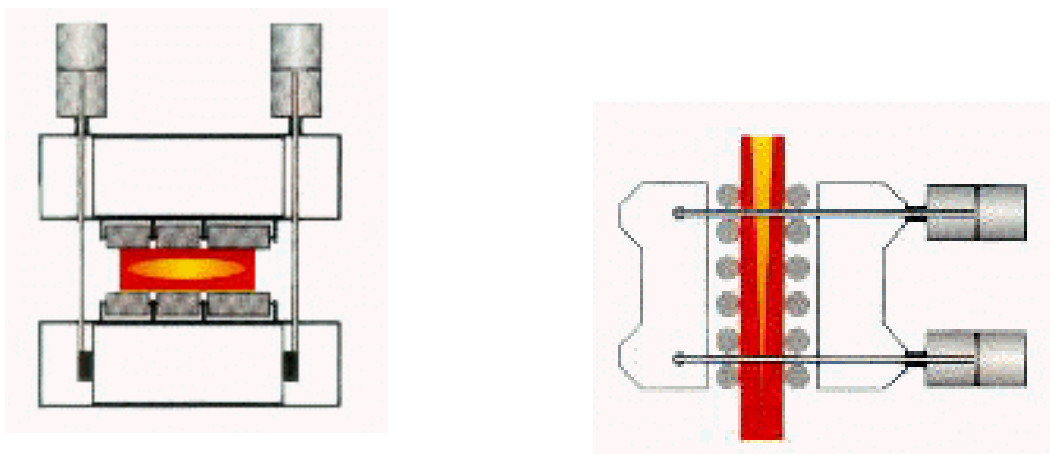


Figura3.3– Esquema do processo de Solidificação



Figura3.4- Corte de Placas

3.2. – Solidificação

3.2.1. Microestrutura

A microestrutura de solidificação é determinada pela morfologia da interface sólido/líquido, que de acordo com as condições de solidificação e composição química, pode ter as formas: plana, celular ou dendrítica, Figura3.5.

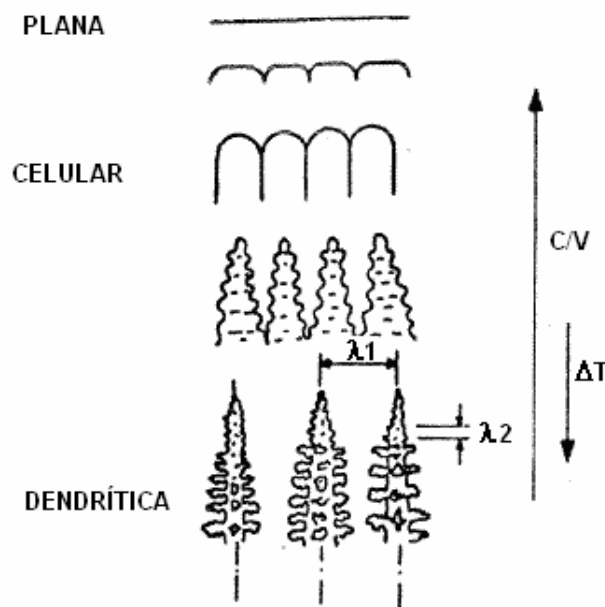


Figura3.5 – Morfologia da interface S/L em função da condição de resfriamento – Gradiente (G), Velocidade (V) e Intervalo de solidificação.³

Nas condições de resfriamento do lingotamento contínuo de aços a morfologia da interface S/L é essencialmente dendrítica, existindo no veio três regiões: sólida, líquida e sólida + líquida, Figura3.6. Nestas condições o calor latente de solidificação é liberado na região sólida + líquida.

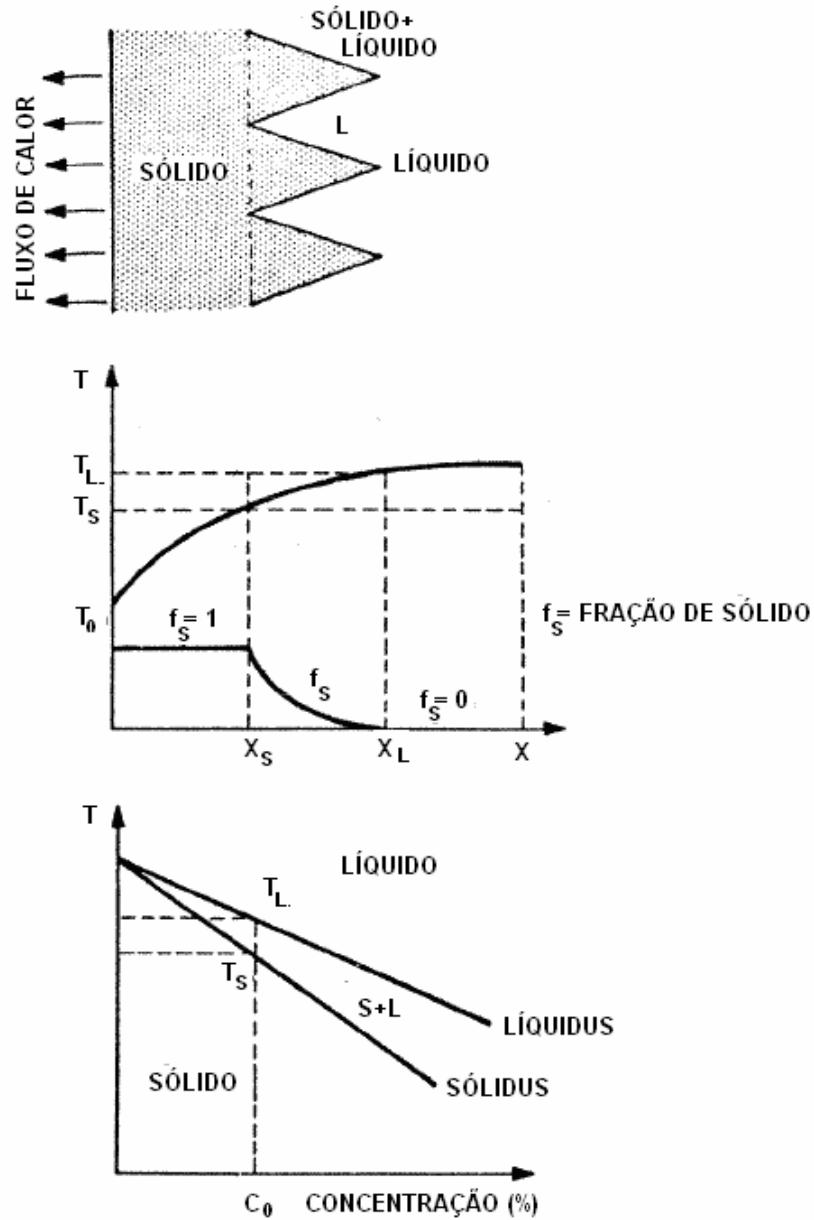


Figura3.6 – Esquema de solidificação em aço sólido + Líquido.³

A microestrutura dendrítica é caracterizada pelos espaçamentos primários (λ_1) e secundário (λ_2), Figura3.7. O espaçamento, onde se localizam as microsegregações, é uma variável importante para a definição da ductilidade do aço e formação de trincas, porque a difusão dos elementos segregados durante os processos termomecânicos após a solidificação é ditada pelo espaçamento inter-dendrítico.

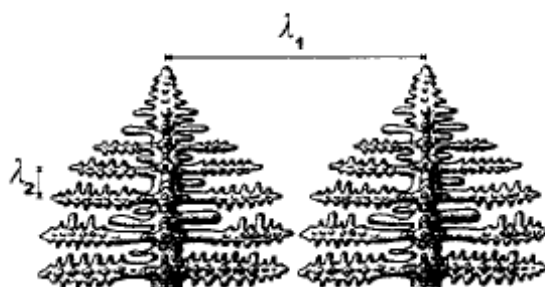


Figura3.7 - Vista esquemática dos braços primários e secundários. λ_1 e λ_2 são respectivamente o espaçamento dendrítico primário e secundário.⁴

O espaçamento depende das condições de resfriamento e do tipo de aço. Como mostra a Figura3.8, o espaçamento diminui com o aumento da taxa de resfriamento e com o aumento de elementos de liga.

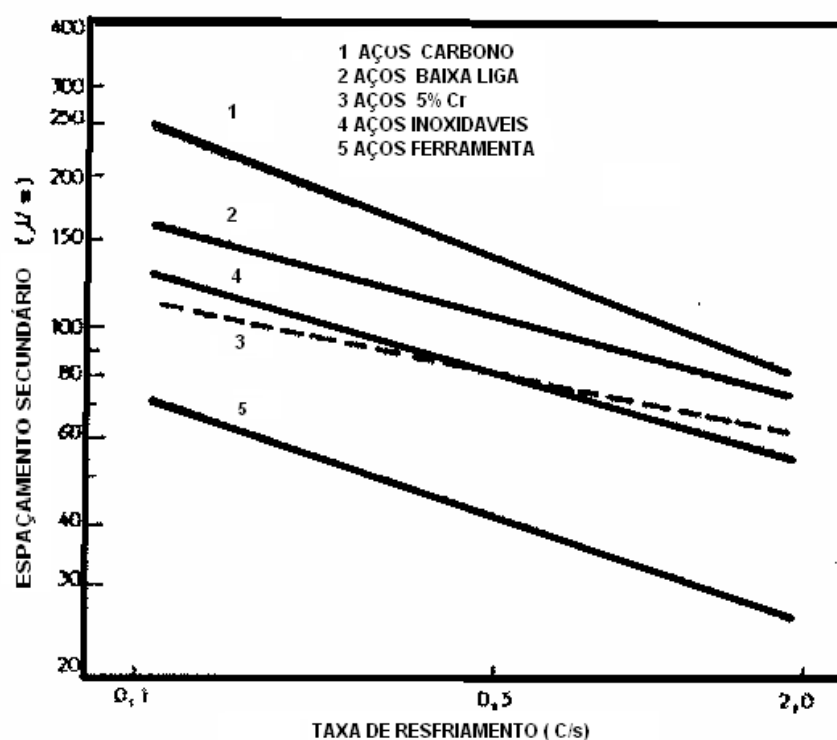


Figura3.8 - Espaço secundário em função da taxa de resfriamento e da quantidade de liga do aço.³

Para reduzir as microsegregações e tendências a formação de trincas internas, é importante que se obtenha uma estrutura mais fina, com o aumento da intensidade de resfriamento. A estrutura dos grãos muitas vezes, mas não sempre, diminuem com o aumento da taxa de refrigeração. Refinamento da estrutura dendrítica, normalmente medido como espaçamento dendrítico, sempre diminui com o aumento da taxa de resfriamento⁵, Figura3.9.

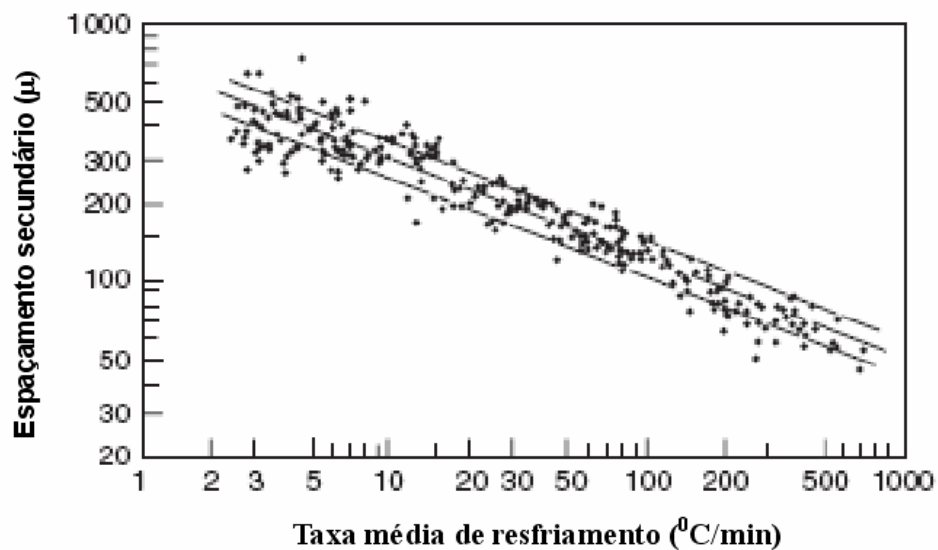


Figura3. 9- Dados Experimentais sobre espaçamento dendrítico em aços comerciais com 0,1 a 0,9%C.⁵

3.2.2. Macroestrutura

De acordo com o tipo de aço e condições de solidificação podemos observar três zonas distintas na placa do lingotamento contínuo. Figura 3.10 ilustra as zonas típicas e variações encontradas em placas.

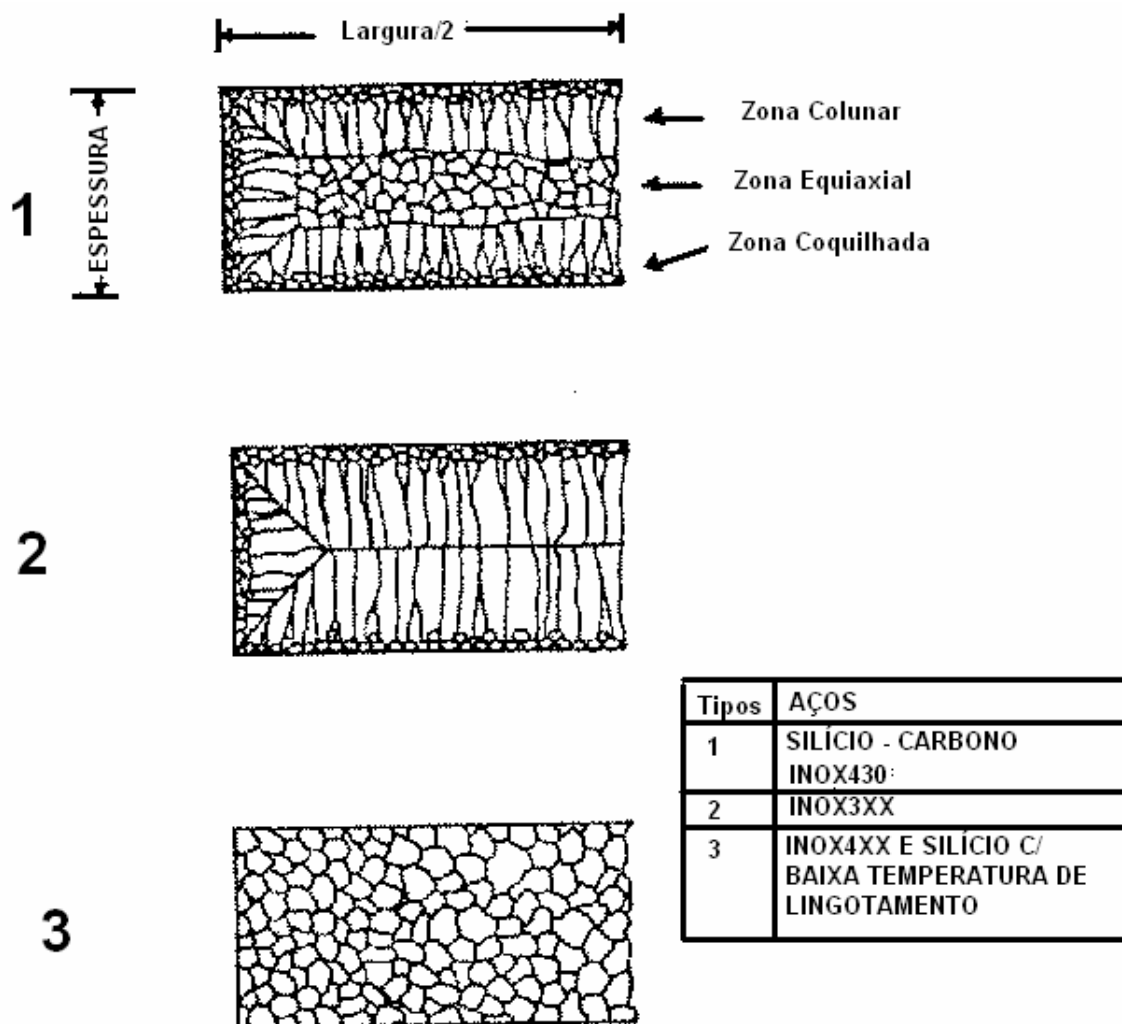


Figura 3.10 - Macro estrutura observada em placas de diferentes tipos de aço, produzidas no Lingotamento Contínuo.³

1. Zona coquilhada

Quando o aço se solidifica em contato com as paredes do molde, ocorre a nucleação de pequenos grãos equiaxiais com orientação cristalográfica aleatória. Estes grãos formam uma camada denominada Zona Coquilhada.

2. Zona Colunar

Formada por grãos alongados que crescem paralelamente à direção do fluxo de calor. Estes grãos se desenvolvem a partir dos grãos coquilhados.

O crescimento da Zona Colunar continua até que as condições de solidificação promovam o surgimento da Zona Equiaxial Central, que bloqueia o crescimento dos grãos colunares.

A zona colunar é importante, conforme cita Lait J.E², por ser mais susceptível a trincas do que a zona equiaxial e porque uma longa zona colunar aumenta a severidade da segregação central e da porosidade.

3. Zona Equiaxial Central²

Talvez a área menos compreendida seja a origem das dendritas equiaxiais na região central do lingotamento. Teorias para explicar este fenômeno incluem:

- Nucleação de cristais equiaxiais em frente ao crescimento da interface sólido/líquido devido ao super-resfriamento constitucional;
- Nucleação de cristais na região super-resfriada próxima à parede do molde;
- Derretimento parcial de dendritas colunares devido a flutuações de temperatura no banho;
- Nucleação de cristais na superfície livre do aço líquido e precipitação dos cristais no banho;
- Solubilização da base das dendritas colunares que se desprendem e são levadas ao centro do molde.

3.2.2.1. Modificações da Macroestrutura

O tipo de estrutura é diretamente influenciado pelas condições de solidificação da placa, principalmente a formação da Zona Equiaxial Central.

Qualquer que seja o movimento do líquido, a condição necessária para o desenvolvimento da Zona Equiaxial é a remoção de todo o superaquecimento para que os cristais não sejam refundidos e possam se desenvolver.

A principal variável para o controle da macroestrutura é a temperatura do aço no distribuidor. A Figura 3.11 mostra um exemplo típico desta influência, onde se observa que com a redução do superaquecimento abaixo de 20°C a porcentagem de grãos equiaxiais aumenta rapidamente. A obtenção da estrutura equiaxial somente através da redução da temperatura é dificultada, em condições industriais, pelo risco de obstrução da válvula submersa e principalmente pelo aumento acentuado de macroinclusão na placa quando ΔT é reduzido abaixo de 20°C. A ocorrência da Zona Equiaxial Central é facilitada pela presença de nucleantes no aço líquido, como por exemplo TiN, que promove a obtenção de 100% de grãos equiaxiais, com até 40°C de superaquecimento, nos aços inoxidáveis tipo 11%Cr-0,3%Ti.

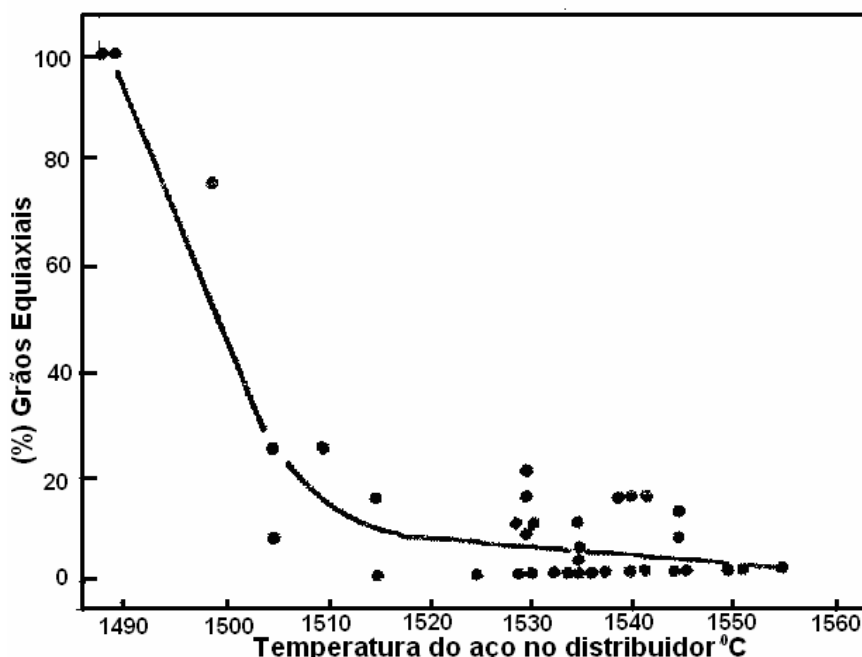


Figura 3.11- Influência da Estrutura de Lingotamento sobre a estrutura bruta de fusão do aço silício Grão Orientado $T_{\text{liquidus}}=1490$ °C.³

As variações da macroestrutura em função da temperatura dependem do tipo de aço. Figura3.12 mostra a relação estrutura X temperatura para o aço 0,6% C onde observamos que a estrutura da região superior da placa, A, é pouco afetada pela temperatura e para que se obtenha 100% de grãos equiaxiais na parte inferior, o superaquecimento deve ser menor que 10°C.

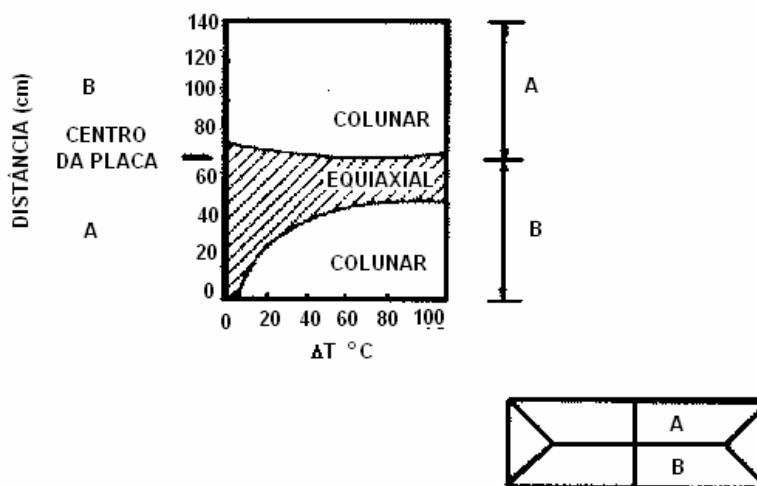


Figura3.12 - Relação entre estrutura bruta de fusão e superaquecimento (ΔT) do aço líquido. Aço 0,6%C.³

De modo geral os aços com %C (0,12-0,50) apresentam menor tendência à estrutura colunar que os aços baixo e alto carbono.

O tipo de estrutura de solidificação tem influência decisiva na qualidade do aço, principalmente nos seguintes casos:

Para reduzir o crescimento dos grãos colunares nos produtos de lingotamento contínuo, com temperatura de lingotamento normal, foi desenvolvido o processo de agitação eletromagnética do aço líquido. A Figura3.13 ilustra a influência da agitação na estrutura do aço inox 430.

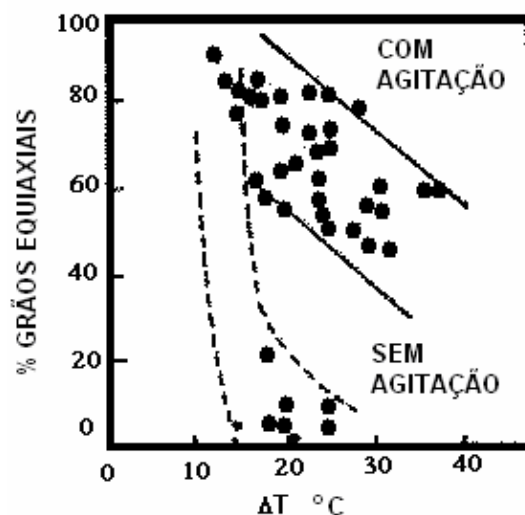


Figura3.13 - Efeito da Agitação eletromagnética e superaquecimento do aço no distribuidor, na estrutura bruta de fusão do aço inox430³.

A segregação, susceptibilidade às trincas e muitas das características mecânicas do aço, dependem da estrutura de solidificação, isto é, da seqüência das reações de solidificação.

Esta dependência é resultado das diferentes solubilidade e difusão de elementos, principalmente C e P, na austenita e ferrita, conforme TabelalIII.1, com conseqüente microsegregações.

TabelalIII. 1- Diferença de propriedades da ferrita e austenita³

Fase		Ferrita	Austenita
Propriedade	C	0,13	0,36
	P	0,13	0,06
Coeficiente de Difusão (P) mm/s ²		4,4x10 ⁻⁵	2,5x10 ⁻⁶

Como regra geral pode-se dividir os aços carbono, quanto à estrutura de solidificação, em três grandes grupos, conforme esquema da Figura3.14

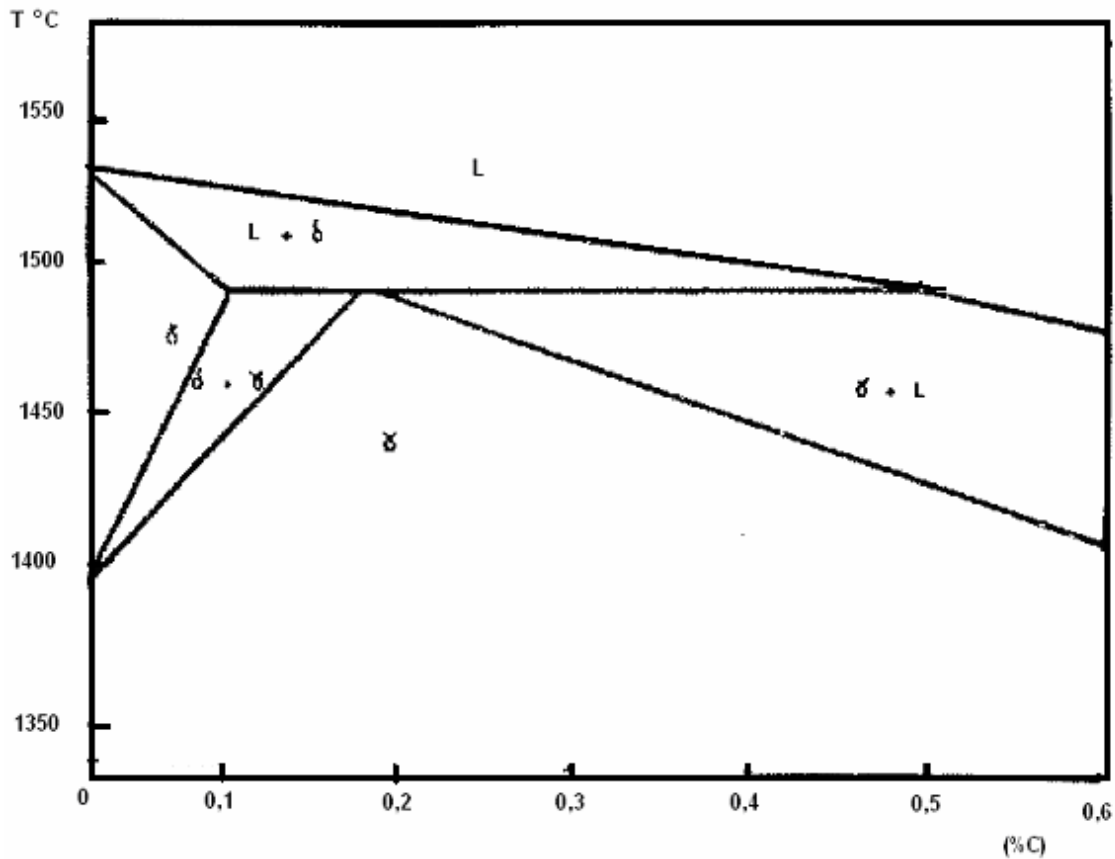


Figura3.14 - Esquema do diagrama Fe-C na região de solidificação

- Carbono $\leq 0,1\%$

A estrutura de solidificação é ferrítica, com transformação para austenita no estado sólido. Estes aços apresentam pouca susceptibilidade a trincas devido à microsegregações, conseqüentemente apresentam uma boa ductilidade à alta temperatura.

- Carbono $\geq 0,5\%$

A estrutura de solidificação é austenita. Estes aços são mais susceptíveis a trincas devido à microsegregações. A Figura3.15 mostra a relação entre a deformação crítica na interface sólido/líquido e a fração solidificada como ferrita. Pode ser observado que a ductilidade de aços com solidificação austenítica é praticamente zero nas condições do teste. Aumentando-se a fração de ferrita, melhora-se a ductilidade tanto para aços inoxidáveis quanto aços carbono.

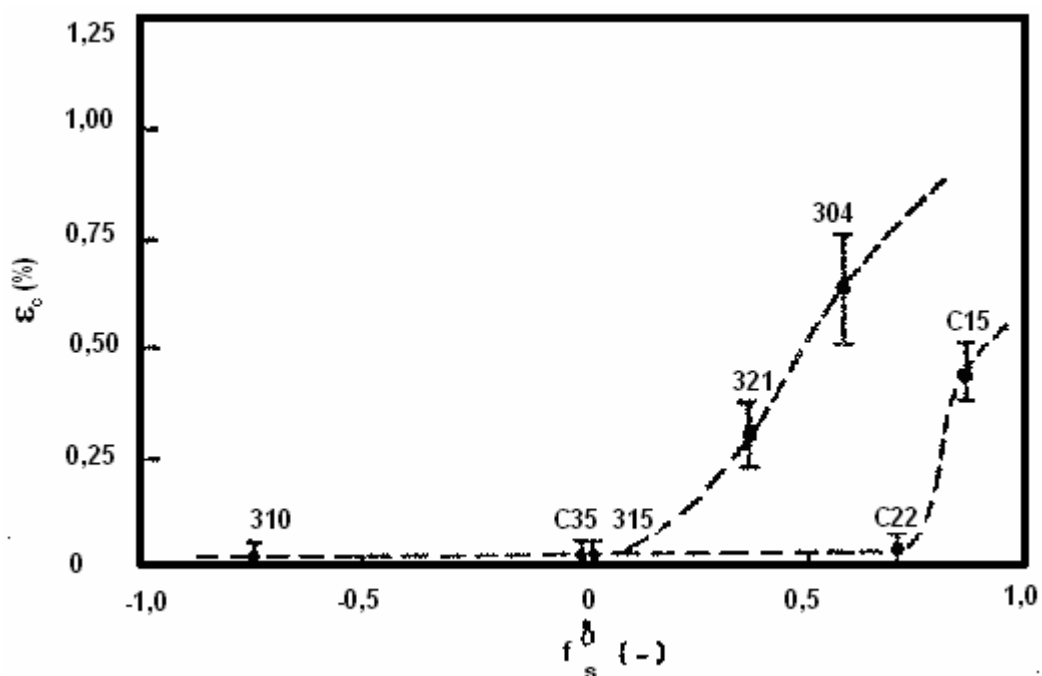


Figura3.15 - Deformação crítica na interface sólido-líquido em função da fração solidificada como ferrita para diferentes tipos de aço.³

Naturalmente que a susceptibilidade à trinca depende da concentração de elementos residuais, como exemplo da Figura3.16 para aços inox 20Cr/12Ni, onde para estrutura parcialmente austenítica necessita-se de $P+S < 0,020\%$ para assegurar a eliminação de trincas.

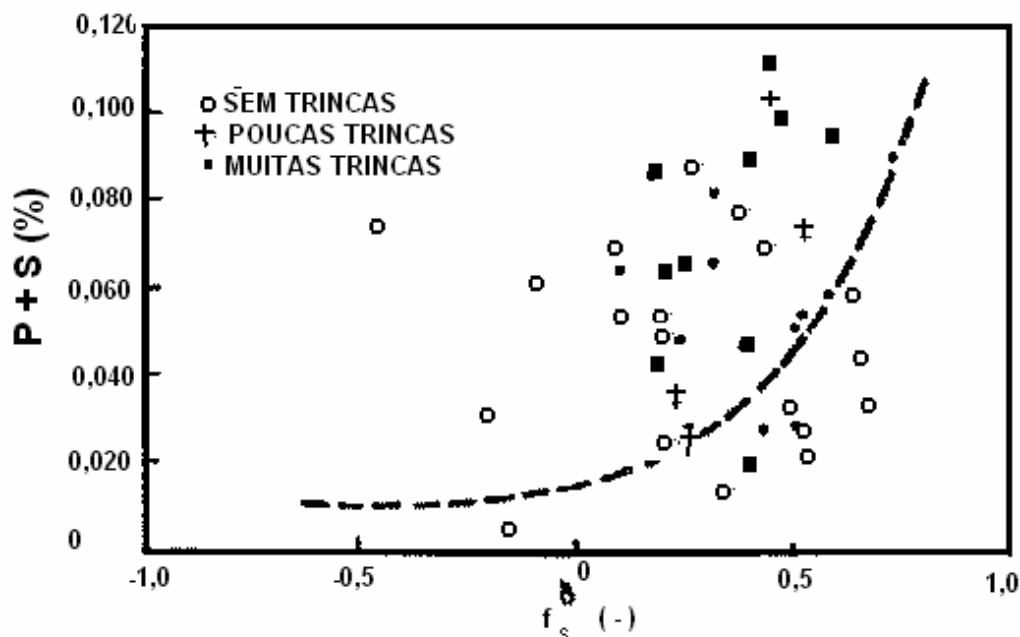


Figura3.16 - Suscetibilidade às trincas do aço inoxidável tipo309 como função de P+S e fração solidificada Ferrita.³

A Figura3.17 mostra a deformação crítica na interface S/L para diferentes tipos de aço, onde se observa que os aços alto carbono são mais sensíveis a trincas, portanto os cuidados com alinhamentos dos rolos e retificação com núcleo líquido são mais críticos neste aço.

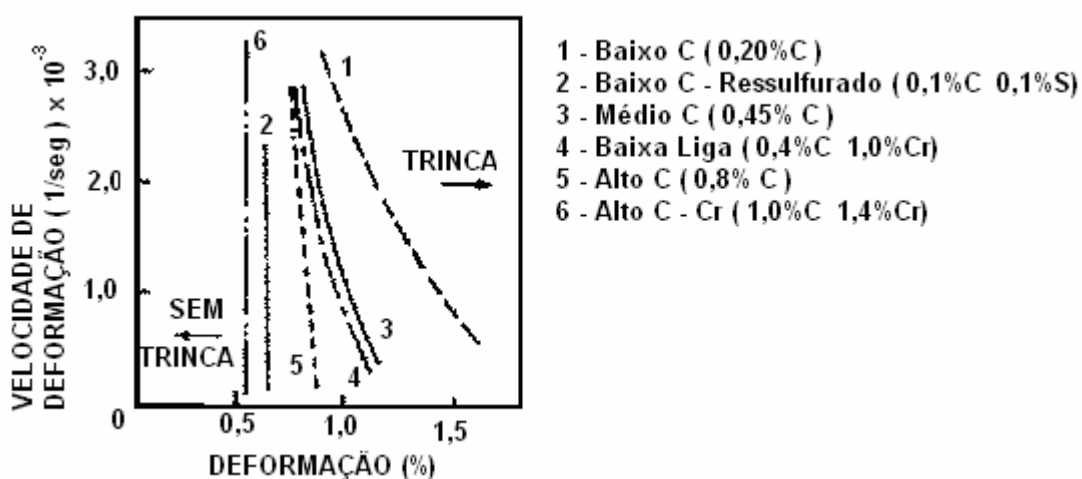
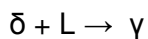


Figura3.17 - Nível de Deformação e tendência à trinca na interface sólido/líquido para diferentes tipos de aço.³

- Carbono entre 0,1 e 0,5%

Estes aços se caracterizam por solidificarem na região de reação peritética, que se resume pela transformação:



Esta reação ocorre a aproximadamente 1493°C. A Tabela 3.2 mostra o balanço de fases presente imediatamente antes e após a reação peritética.

Tabela III.2- Balanço de fases presentes na reação peritética

C (%)	Acima 1493°C		Abaixo 1493°C		
	Líquido	δ	Líquido	δ	γ
0,12	5	95	-	70	30
0,15	12	88	-	17	83
0,17	16	84	-	-	100
0,19	20	80	5	-	95
0,30	50	50	40	-	60
0,48	95	5	94	-	6

A característica principal da reação peritética é a contração volumétrica devido as diferentes densidades entre $Fe_{líquido} < Fe_{\delta}(CCC) < Fe_{\gamma}(CFC)$.

- Entre 0,10 e 0,17%C a estrutura resultante após a reação peritética é $\delta + \gamma$. A Figura 3.18 ilustra o caso de 0,15% onde se esquematiza a modificação das fases δ (87,5%) e Líquido(12,5%) em γ (83%), mostrando a tendência à formação de um “gap” provocado pela contração. Esta estrutura é particularmente sensível a trincas de contração.

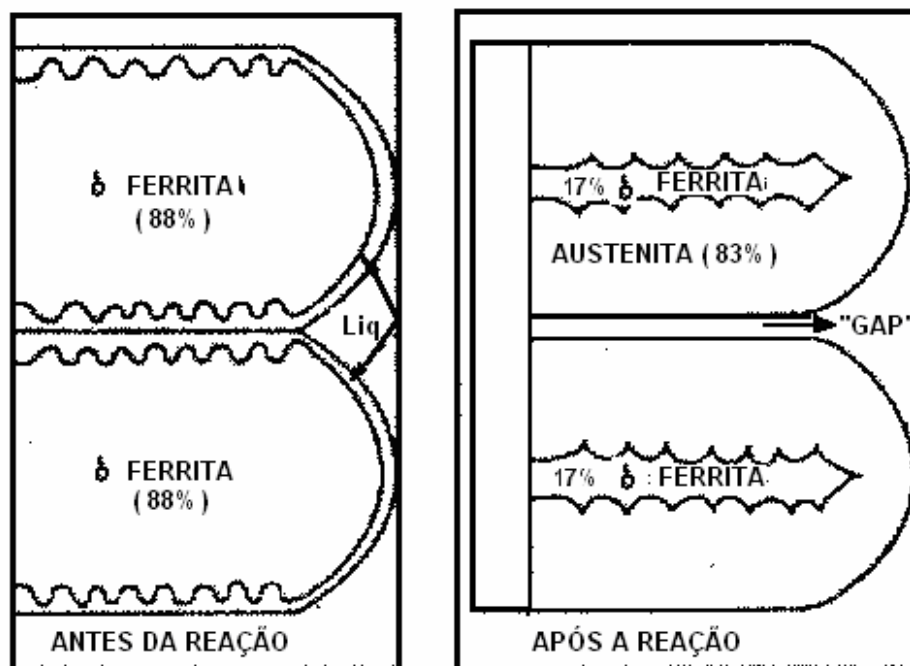


Figura3.18 - Estrutura de solidificação de um aço 0,15%C imediatamente antes e após a reação peritética.³

- b. Com carbono em aproximadamente 0,17% ocorre a transformação de Líquido(16%) e δ (84%) em γ (100%).
- c. Acima de 0,17% as estruturas após a reação são líquidas e γ . Neste caso a presença do líquido tende a minimizar o efeito da contração, ocupando os vazios de contração.

A Figura3.19 mostra as contrações calculadas antes e após a reação peritética e a resultante da reação peritética.

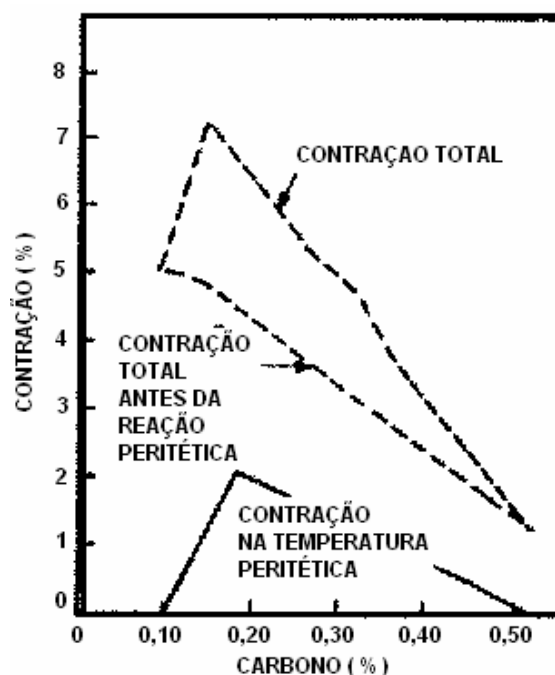


Figura3.19 - Contração entre 1600°C e temperatura peritética (1493°C) e na temperatura peritética.³

As contrações mostradas na Figura3.19 provocam tendência à depressões na superfície da placa, redução do fluxo de calor no molde e todos os problemas associados à estes fenômenos, principalmente a formação de trincas longitudinais e transversais na superfície.

3.3. Segregação em produtos de lingotamento contínuo

A origem da segregação está associada a um fenômeno natural que ocorre durante a solidificação de ligas. Quando da transformação líquido-sólido acontecem modificações de estrutura e variação de volume com conseqüentes mudanças nas características físicas e químicas da liga.

O aço é uma liga Fe-C com diferentes elementos químicos, solutos, alguns adicionados intencionalmente como Si, Mn, Cr e outros na forma de impurezas como S, P, H, O, N introduzidos devido às características dos processos de fusão e refino.

Quando o aço está na fase líquida a composição é homogênea ou pode ser homogeneizada por injeção de gás inerte. Partindo-se da fase líquida os diversos elementos químicos em solução têm diferentes níveis de solubilidade no aço sólido, dando origem ao fenômeno de segregação. Cada elemento químico contido no aço líquido tem um grau diferente de “aceitação” pelo sólido.

Podemos então constatar que o fenômeno de segregação é natural e não pode ser evitado, mas minimizado⁶.

3.3.1. Redistribuição do soluto durante a solidificação – microsegregação

Um estudo completo da segregação é complexo. Para facilidade de compreensão vamos simplificá-lo, conforme Figura3.20, onde se mostra um diagrama de fases típico para ligas binárias; nele estão traçadas as linhas liquidus, quando a linha começa a solidificar, e solidus, final de solidificação. Acima da linha liquidus a fase estável é o líquido, abaixo da linha solidus a fase estável é o sólido e entre elas coexiste sólido e líquido.

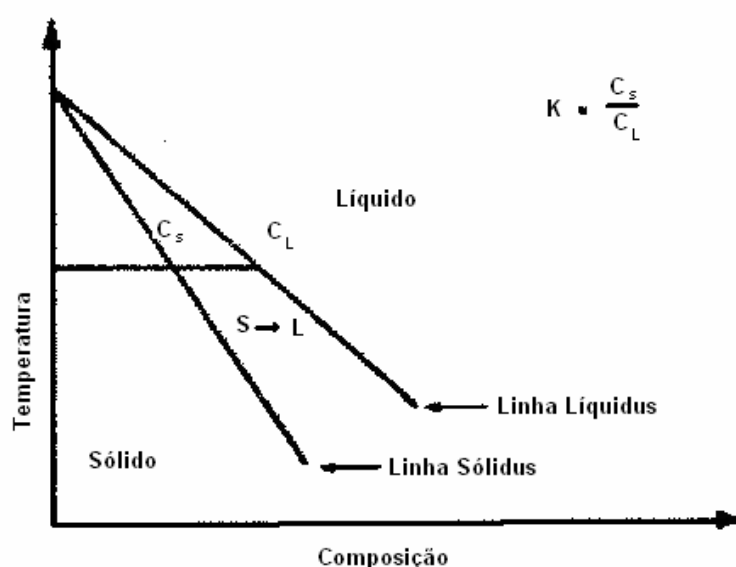


Figura3.20 - Parte de diagrama de fase de uma liga binária referente à solidificação.³

Em condições práticas a mistura no líquido é apenas parcial e a do sólido é desprezível. Nestas condições ocorre um acúmulo de soluto em frente à interface sólido/líquido, conforme Figura 3.21, sendo a composição química final da peça, como esquematizado na Figura 3.22, onde se observa a variação da composição do sólido formado em relação a composição do líquido inicial, linha C_0 no centro, e que existe um aumento acentuado do soluto ao final da solidificação.

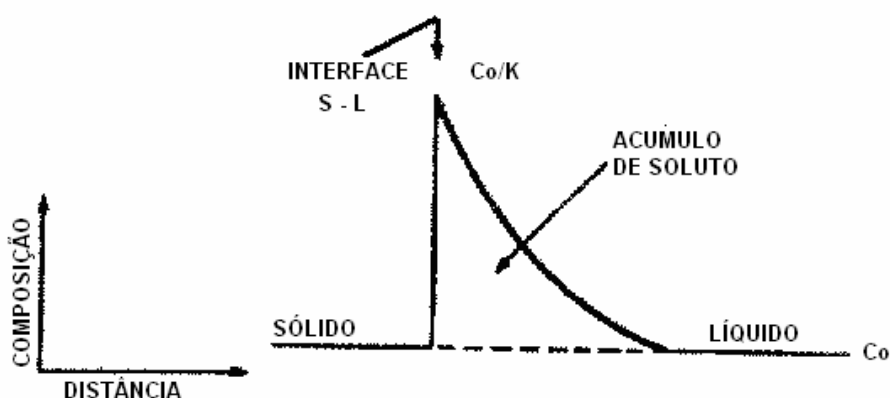


Figura 3.21 - Representação esquemática do acúmulo de soluto na interface S/L e perfil de composição no líquido.³

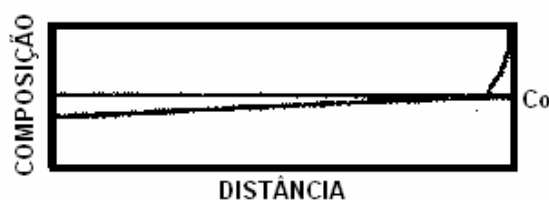


Figura 3.22 - Composição química final da peça solidificada a partir de um líquido de composição C_0 solidificado com mistura parcial no líquido.³

Em vista do exposto pode se concluir que a segregação é um fenômeno “constitucional”, isto é, da própria constituição da matéria. Esta conclusão leva ao questionamento sobre como funciona a amostragem deste material, já que uma amostra deverá representar o conjunto de onde esta foi retirada.

3.3.2. Macrossegregação

Segregação é denominada macrossegregação quando ocorre em grandes distâncias, como quando a parte central do lingotado é mais rico, ou mais pobre, em soluto do que a superfície. A causa da macrossegregação em lingotados é o movimentação física da fase líquida ou do sólida durante a solidificação. O transporte difusional que leva a microsegregação pode ser significativo apenas sobre pequenas distâncias.

Uma maneira pela qual este deslocamento físico pode ocorrer é pela flutuação de fases precipitadas no início da solidificação. A maioria das macrossegregações, entretanto, é causada por diferentes mecanismos: o fluxo de líquido através dos espaços interdendríticos na zona sólida-líquida. As causas deste fluxo incluem a contração na solidificação, convecção induzida por gravidade e movimentos do sólido tal qual o abaulamento.

3.4. – Amostragem em aço

Vários autores^{7,8} comentam que a amostragem é parte do processo analítico e que a importância ligada à clara definição e execução das instruções caso um resultado correto queira ser atingido é muitas vezes subestimado.

Amostras de aço podem ser retiradas no aço líquido ou sólido sendo que em ambos os casos, segundo a norma ISO14284 referente à amostragem e preparação de amostras de aço, a prática da amostragem deverá ser desenvolvida de maneira a produzir uma amostra para análise que represente a composição química média do aço líquido ou do produto amostrado. Ela deverá ser suficientemente homogênea com respeito à composição química de maneira que heterogeneidades não contribuam expressivamente para o erro de variabilidade do método de análise⁹. Ainda que esta regra seja válida tanto para amostras retiradas no aço líquido quanto para as amostras retiradas no aço sólido, o processo de amostragem e os problemas decorrentes deste justificam um estudo separado de ambas.

3.4.1. Amostragem no aço líquido

São utilizadas para monitorar o processo de fabricação do aço e precisam ser retiradas, preparadas e analisadas rapidamente, pois representam os resultados

preliminares para novas adições e tratamentos e fornecem uma previsão do que se pode esperar do resultado final, o qual também pode provir de uma amostra retirada do aço líquido.

Os principais formatos encontrados comercialmente deste tipo de amostra são Pirulito ou *Lollypop*, bomba ou coquilha, e pino. Para todas elas, entretanto, algumas regras para a correta retirada da amostra são comuns:

- A amostra deve representar o aço amostrado, portanto o momento da amostragem é importante sendo que após a adição de ligas ao banho será necessário aguardar até que este se homogenize. Também quando adicionado sucata oxidada será necessário aguardar até que o oxigênio tenha deixado o banho em forma de óxido e se juntado a escória;
- Não deve se contaminar por coberturas superficiais ao aço tais quais escória e pó fluxante;
- Procedimentos para o local de imersão, a profundidade, tempo de imersão e técnica de resfriamento devem ser definidas e praticadas de modo a evitar que a amostra possua bolhas, trincas, vazios internos e garantir o preenchimento completo do molde pelo aço;
- Caso possua desoxidantes que este fique homogeneamente disperso na amostra, não devendo ser nenhum dos elementos que se deseja analisar;

3.4.1.1. Amostras Pirulito

As amostras tipo pirulito constam como sendo a mais utilizada em processo e em desenvolvimento do aço em pesquisa publicada pela IISI¹⁰, tanto para os aços ultra-baixo carbono quanto para os aços para tubos sendo utilizado tanto em sua forma convencional, Figura3.23a, quanto no formato *Dual Thickness* (duas espessuras), Figura3.23b. Este último possui este formato para que possa ser puncionada produzindo pastilhas com tamanho e peso adequados a utilização de equipamentos de análise em fornos de indução com detecção por IR de C e S.

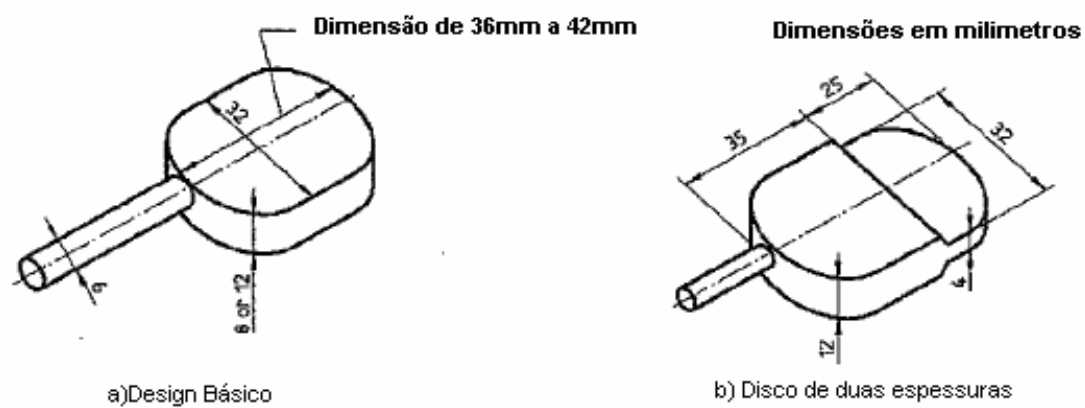


Figura 3.23 - Exemplos de amostras pirulito.⁹

Alguns moldes típicos utilizados para se retirar a amostra tipo pirulito são apresentados na Figura 3.24, o molde da amostra pirulito é preenchido mantendo a área redonda do molde a uma pressão menor do que a ponta do tubo de quartzo ou sílica. Isso pode ser feito imergindo o amostrador abaixo do nível do molde, o aço derreterá a capa e a tampa da câmara e a pressão ferrostática, maior na ponta do amostrador, levará o aço a entrar e preencher o molde. Outro tipo de utilização do molde tipo pirulito é provocar vácuo na parte do molde, imergindo apenas a ponta do tubo e quartzo ou sílica de um amostrador sem capa abaixo do nível do molde, a tampa impedirá a entrada do pó fluxante e se derreterá em contato com o aço. O qual subirá pelo tubo de quartzo preenchendo o molde.

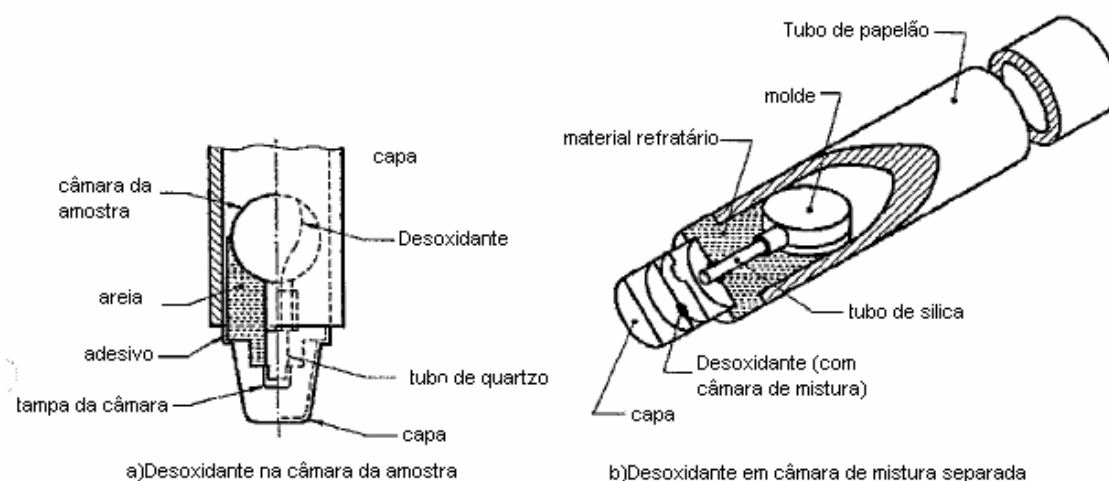


Figura 3.24 - Exemplos de amostradores por imersão preenchidos por pressão ferrostática.⁹

Jacobbi H. e Wünnenberg K.¹¹ fazem a seguinte declaração em artigo. É necessário ter em mente quando amostrando aço líquido que todas as amostras padronizadas são sistematicamente heterogêneas. Detalhadas análises metalográficas e químicas de amostras pirulito, ver Figura 3.25, mostram que macro-inclusões são provavelmente deslocadas para o centro. A Figura 3.26 mostra um exemplo típico de avaliação de microscópica correspondente. Além disso, porosidades na superfície de interface onde inclusões podem ser precipitadas, sempre se formam em amostras pirulito.

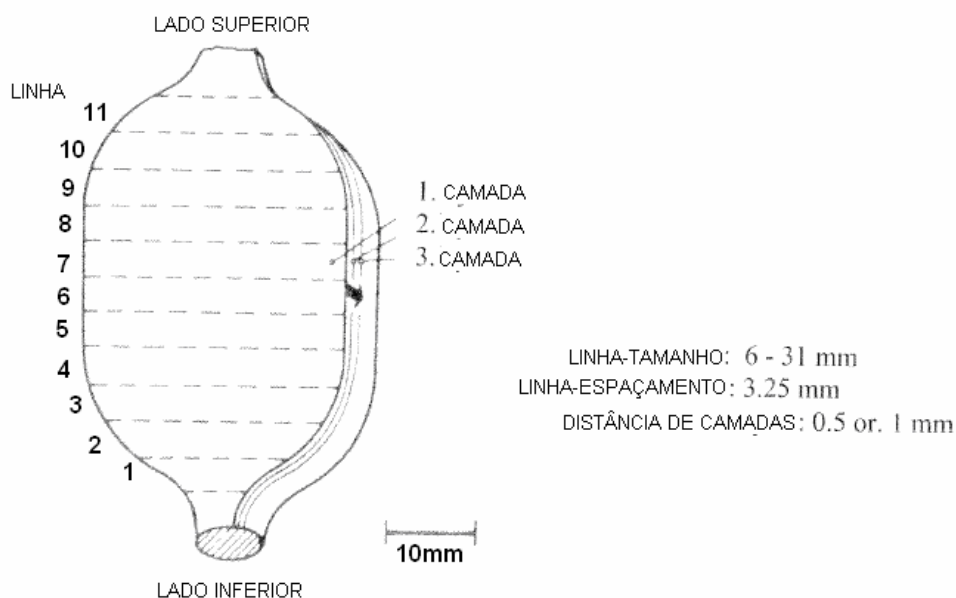


Figura3.25 - Esquema da avaliação metalográfica de inclusão de óxidos em amostra pirulito.¹¹

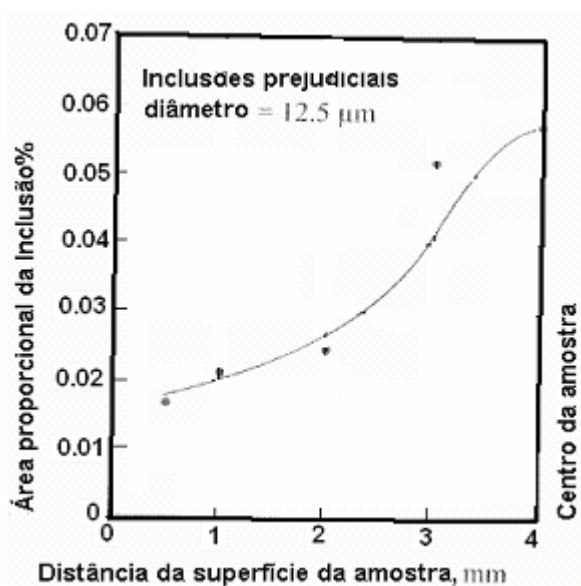


Figura3.26 - Área proporcional de inclusões de óxido em uma amostra pirulito de 8mm.¹¹

A declaração de Jacobbi H. e Wünnenberg K. encontra sustentação no exposto em certas normas como pode ser visto na Figura3.27 retirada de anexo à norma ISO14284. Cabe observar que a amostra retirada do aço líquido sendo representativa, tratar-se do mesmo aço e estará sujeita a defeitos semelhantes aos que podem acontecer durante o lingotamento tais como contrações, segregações, bolhas e vazios. Devendo-se portanto supor que caso transponha-se alguns cuidados tomados para o lingotamento à retirada de amostra pode-se minimizar alguns destes problemas.

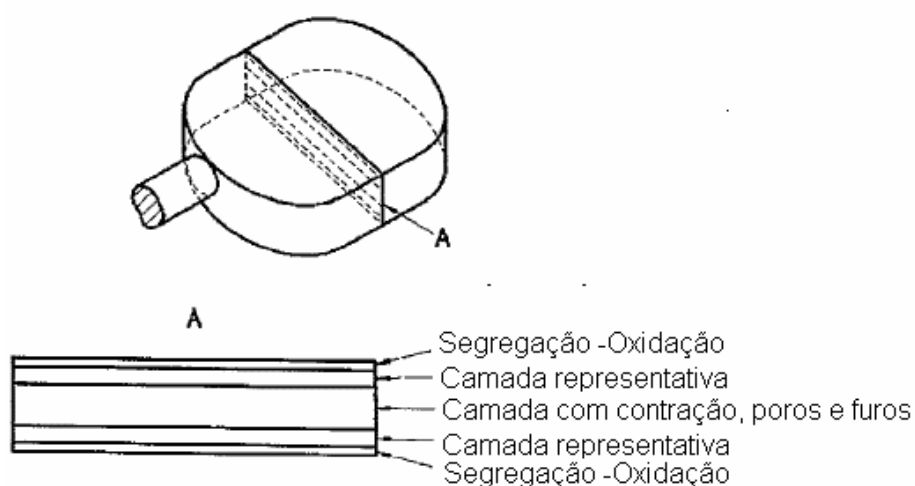


Figura3.27- Desenho esquemático de estratificação em amostras pirulito.⁹

3.4.1.2. Amostra tipo bomba ou coquilha

A amostra tipo bomba ou coquilha é cônica, Figura3.28, podendo variar em diâmetro e altura, observando-se que amostras com maiores diâmetros terão maior área para análise, entretanto tenderão a ter maior segregação no centro da amostra.

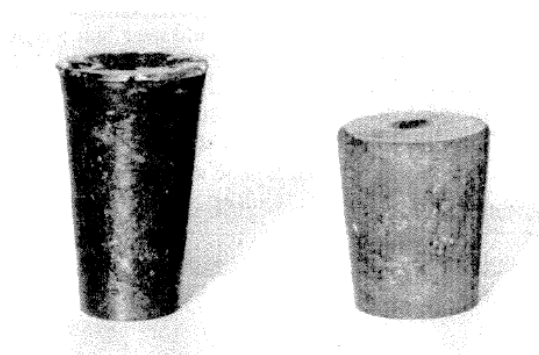


Figura3.28- Amostra de aço tipo bomba.⁷

Slickers K. explica que amostras de aço com relativamente grandes quantidades de inclusões (MnS) tem de ser cortadas na terça parte inferior. Pois nesta área a distribuição de inclusões é relativamente homogênea, o tamanho das inclusões de MnS observando da base para o topo possui a distribuição conforme Figura3.29. Cuidado especial deve ser tomado ao cortar amostras duras, o aquecimento durante a divisão pode ser capaz de descarburar a superfície cortada da amostra, sendo então necessário retirar a camada descarburada até que um valor constante de carbono seja encontrado⁷.

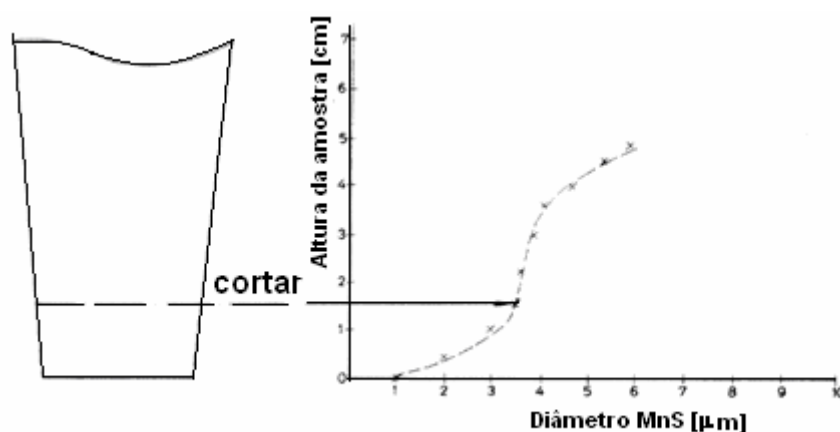


Figura3.29- Diâmetro de inclusões de MnS em amostras de aço cilíndricas/cônicas.⁷

3.4.2. Amostras de aço sólido, placas

Sobre a amostragem em produtos de aço sólido a norma ISO14284 diz que para produtos de grandes seções, obter uma amostra para análise na forma de chips em um ponto entre a parte externa e o centro da seção, fazendo-se um furo paralelo ao eixo. Sendo onde não for praticável, furar lateralmente e recolher os chips que representam a parte da seção entre o centro e a parte externa. Alternativamente, para os casos onde se necessita de uma amostra sólida, a norma sugere retirar uma amostra com um maçarico no meio ou a um quarto da seção transversal.

Preblinger¹² em investigação de placas de aço 13CrMo4-5 efetuou cinco amostragens da superfície inferior da placa até seu centro, Figura3.30, observou nos elementos Si, Mn, P, Cr e Mo variações nas médias das análises de 2,26% sem mostrar mudanças substanciais em relação à espessura onde se retirou a amostra. Em contraste, encontrou variações de 3,3% nas análises feitas nas amostras a um quarto da espessura e de até 4,4% nas amostras no centro da placa, Figura3.31 mostra as variações que ocorreram durante a análise.

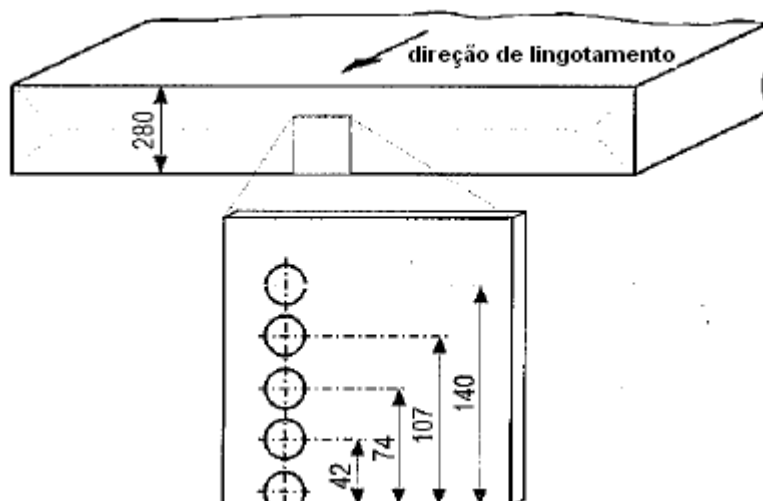


Figura3.30 - Amostragem da placa, dimensões em mm.¹²

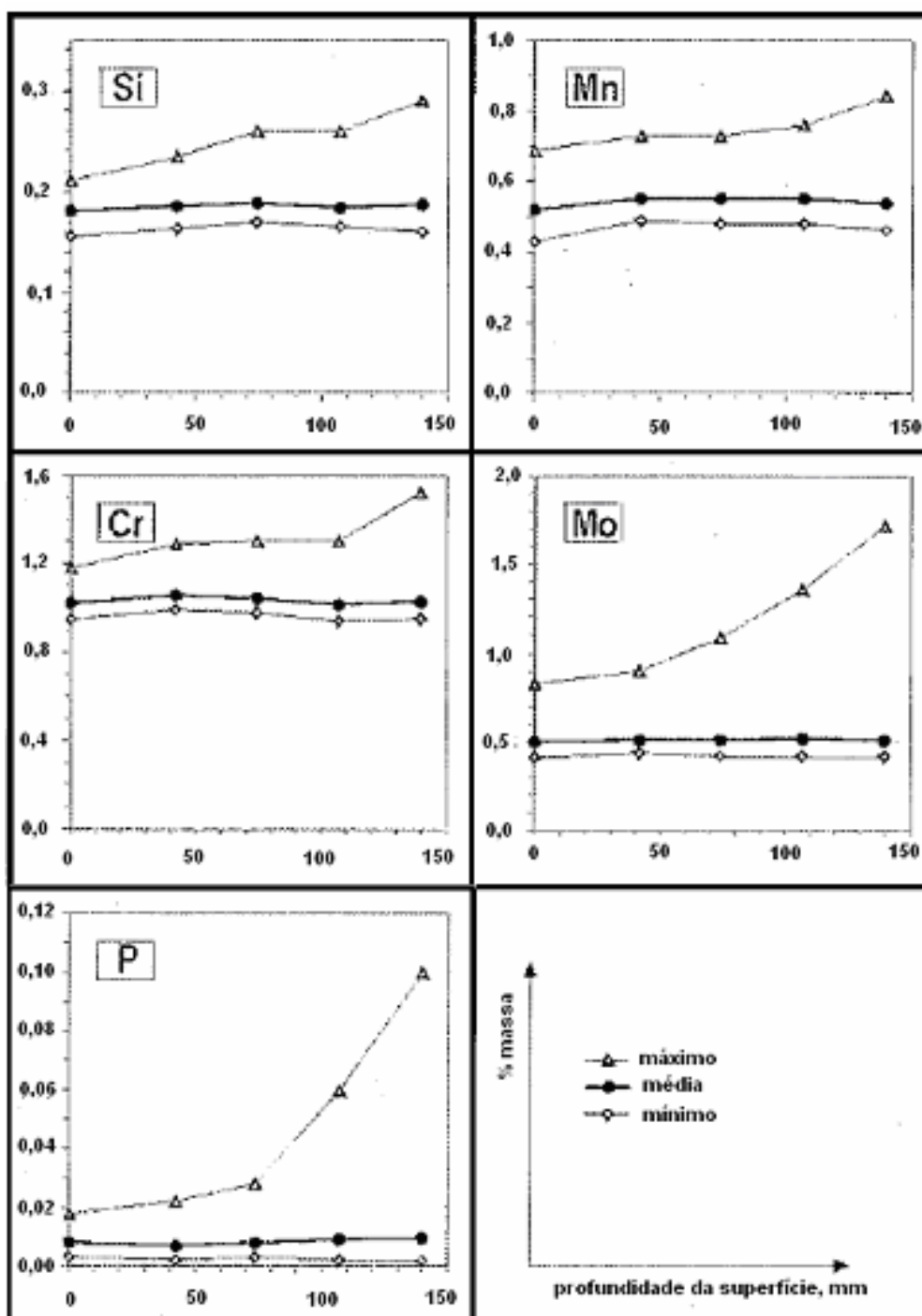


Figura3.31 - Desenvolvimento da segregação em placa de aço grau 13CrMo4-5, segregação X profundidade¹²

Jacobi H. apresenta análises de fósforo, Nióbio e Carbono 15mm antes e depois do centro da espessura de uma placa de aço grau X60, análises realizadas com um equipamento EEO-spark, Figura 3.32. O que nos leva a crer que o centro da espessura da placa aparenta-se um lugar inapropriado para determinar a composição química.

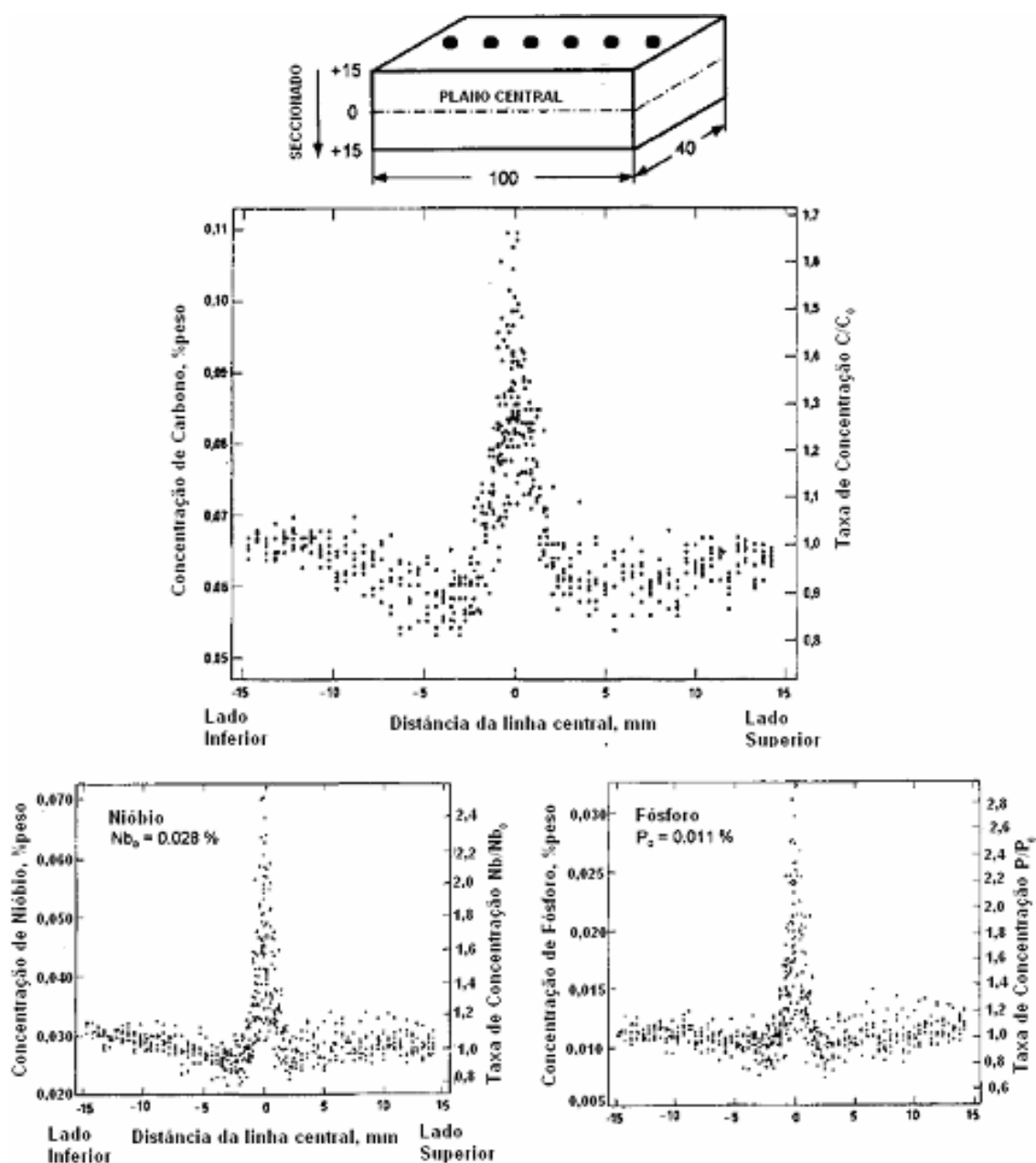


Figura 3.32 - Apresentação da segregação de C, P e Nb em placas de LC determinado por EEO combinado ao corte da amostra.¹³

Foi visto a segregação ao longo da espessura e especialmente o centro da placa de LC, cabe agora analisar a influência da técnica de análise na produção de resultados quantitativos significativos.

3.5. Espectrometria

O átomo é constituído de um núcleo circundado por elétrons. Todo elemento tem um número específico de elétrons que estão associados a um número atômico, que constituem uma estrutura única para cada elemento. Os elétrons ocupam orbitais onde há maior ou menor probabilidade de encontrá-los. A energia mais baixa corresponde à estrutura mais estável, a qual é chamada de “estado fundamental”. O estado fundamental é a configuração orbital normal do átomo. Se uma energia de magnitude conveniente é aplicada ao átomo, tal energia será absorvida pelo átomo, através da promoção de elétrons para posições de energia superiores. Desta forma, o átomo ficará menos estável ou seja, estará em um “estado excitado”. Cessada essa energia, o átomo retornará espontaneamente e rapidamente ao estado fundamental. O elétron promovido retornará à sua posição inicial, estável, e energia radiante equivalente à quantidade de energia inicialmente absorvida será emitida.

O comprimento de onda da energia radiante emitida (λ) está diretamente relacionado à transição eletrônica que ocorreu. Como cada elemento tem uma estrutura eletrônica única, o comprimento de onda de uma radiação emitida é uma propriedade única e característica de cada elemento individual.

Na Figura 3.33, pode-se observar a representação esquemática desta transição eletrônica que nesse caso é provocada por uma centelha, a qual, acontece no espaço entre a amostra e o eletrodo chamado gap analítico.

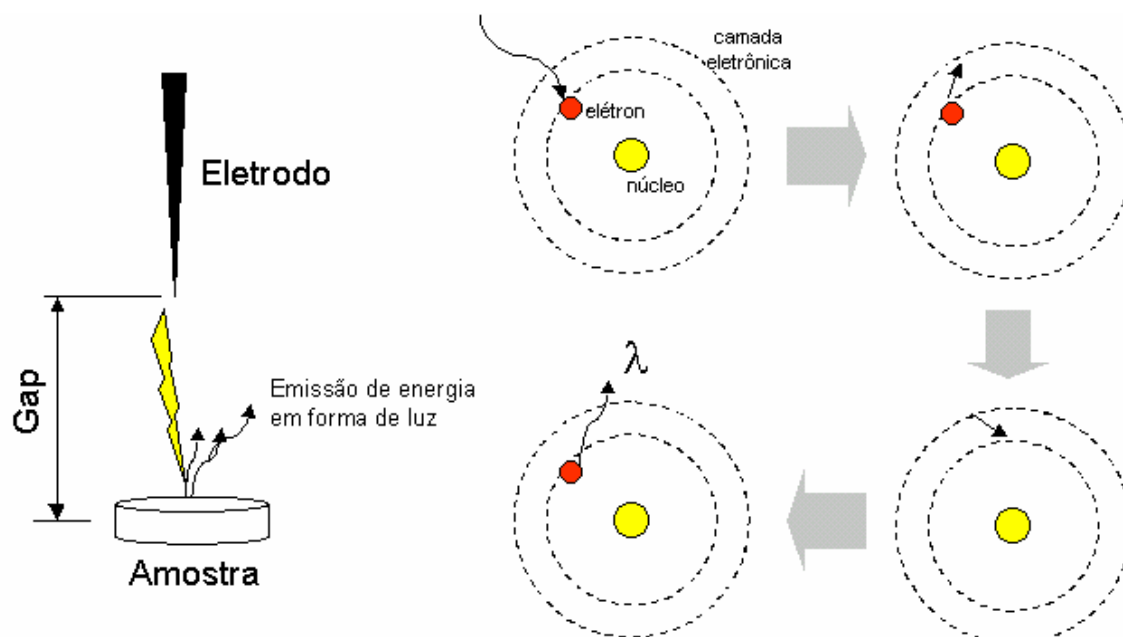


Figura3.33 - Transição eletrônica ocorrida no átomo, provocada, nesse caso, por um centelhamento.¹⁴

Foi descoberto que a maioria das linhas espectrais está na faixa ultravioleta do espectro, próximo à faixa do visível. O vidro transmite luz até 310nm, abaixo deste comprimento de onda os componentes ópticos precisarão ser feitos de quartzo, o qual funciona até aproximadamente 160nm. Abaixo deste comprimento de onda, materiais ópticos especiais tais como fluoreto de magnésio ou fluoreto de lítio serão necessários¹⁵.

O ar transmite comprimentos de onda até 190nm, entretanto a atenuação da intensidade luminosa inicia-se próximo a 220nm. Portanto, para ser capaz de examinar comprimentos de onda abaixo de 200nm de interesse analítico, tais como Carbono (193nm, 165nm e 133nm), Nitrogênio (149nm), Fósforo (178nm), Boro (182nm) e Enxofre (180nm) o espectrógrafo deve ser evacuado por um gás inerte tais como o nitrogênio ou argônio para que a radiação produzida não sofra interferências até chegar ao detector.

Normalmente, a luz viaja em linhas retas. Todavia, se a luz é limitada por uma abertura cujo diâmetro é de um tamanho similar ao comprimento de onda, o fenômeno de difração ocorre. Além da limitação da luz por aberturas circulares, ela também pode ser limitada por fendas muito estreitas. Se um grande número de tais fendas é montado com um espaçamento regular, resulta uma rede de difração. Atualmente, na

maioria dos casos, são usadas redes de reflexão. Estas redes são produzidas por ranhuras em um espelho. É possível produzir redes com 3600 ranhuras por mm (em época mais recente por um processo holográfico).

Em um prisma, radiação de onda curta é difratada para ângulos maiores do que radiação de comprimento de onda mais longo. O oposto é verdadeiro para uma rede: quanto maior o comprimento de onda, maior o ângulo de difração. Para focar a imagem da fenda de entrada em um espectrógrafo com uma grade plana, são usados espelhos côncavos figura 3.34.

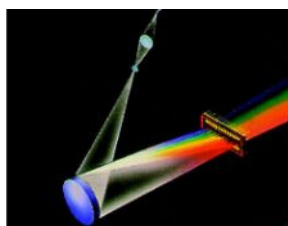


Figura3.34- Espelhos côncavos em espectrógrafo¹⁶

Rowland em 1882 descobriu que era possível difratar luz e focar a fenda ao mesmo tempo pelo uso de uma grade em um espelho côncavo. A Figura3.35 ilustra tal espectrógrafo de um modo simplificado. A rede e a fenda estão situadas na circunferência de um círculo (o círculo de Rowland), cujo diâmetro é igual ao raio de curvatura da rede. As imagens projetadas (linhas espectrais) também convergem na circunferência do círculo. A rede, então é o único elemento óptico no aparato espectral. A importância da descoberta de Rowland pode ser provada com o fato de que hoje são usados quase que exclusivamente espectrômetros de rede côncava.

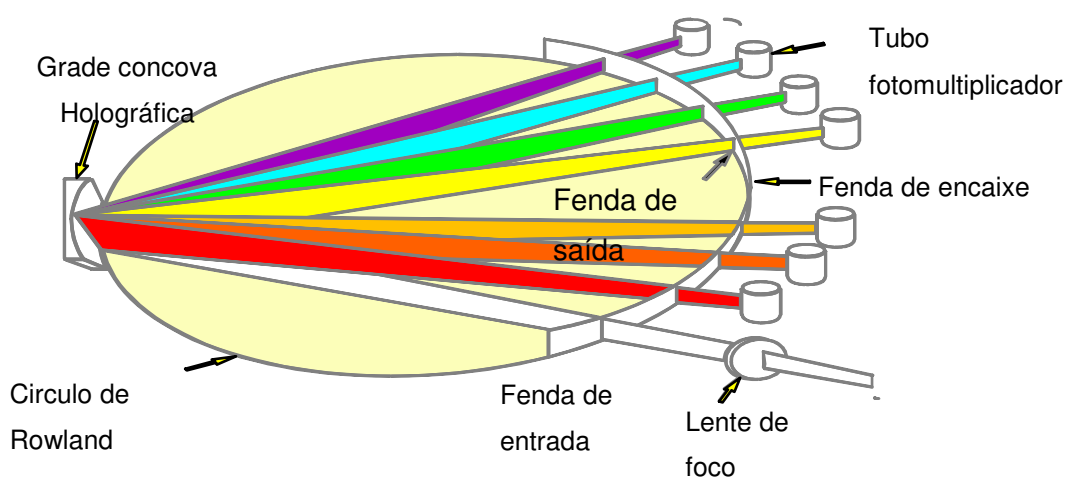


Figura3.35- Aparelho espectral de Rowland¹⁷

3.5.1. – Espectrômetro de Emissão Ótica *Spark* (EEO–*Spark*)

Um dos primeiros usos de centelhas para análises químicas é reportado em 1776 por Alessandro Volta. Ele havia descoberto uma maneira de produzir uma carga de eletricidade estática forte o suficiente para produzir uma centelha; estava fascinado pelas diferentes cores de centelhas que conseguia obter centelhando diferentes materiais. Eventualmente ele conseguiu identificar certos gases através das diferentes cores emitidas quando ele aplicava a centelha a eles¹⁸. A centelha elétrica é capaz de produzir altas temperaturas conseguindo assim excitar um grande número de átomos produzindo um número considerável de íons, portanto, emissões complexas permitindo a análise de um grande número de elementos. Figura 3.36

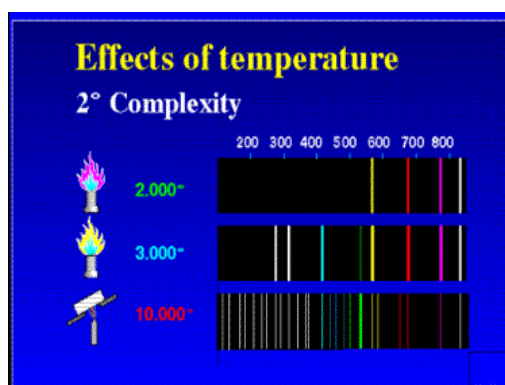


Figura3.36- Espectro em nm de três fontes a diferentes temperaturas¹⁹

O espectrômetro de emissão ótica, EEO-*Spark*, um equipamento capaz de realizar análises químicas multielementares em um curto espaço de tempo, segundos. Neste aparelho, a excitação da amostra se dá no espaçamento (*gap*) entre o eletrodo e a amostra. A passagem de eletricidade através do *gap* fornece a energia necessária para excitar os átomos da amostra. Conforme explica Lefebvre²⁰ durante a análise com um EEO-*spark*, uma primeira fase consiste em uma descarga de baixa energia com uma diferença de potencial entre o eletrodo e a amostra de 10 kV por alguns milissegundos, isto é suficiente para ionizar o argônio e criar um plasma condutor. Assim que este plasma é formado, inicia-se a segunda fase que consiste em uma descarga com energia de 100 a 400W e uma voltagem de 300 a 500V que irá causar o derretimento e evaporação do elemento no ponto de impacto da centelha elétrica. O elemento presente no plasma é então excitado e emite seu comprimento de onda característico.

Para evitar a absorção dos comprimentos de onda produzidos e a não oxidação da amostra pelo ar durante o centelhamento, a câmara de centelhamento é purgada com gás argônio. Slickers K. apresenta os valores máximos de contaminação do argônio utilizado para purgar a câmara de 5ppm de oxigênio e água para aços com menos de 0,5% de Si e 2ppm para aços com mais de 0,5% Si.⁷ Entretanto a pureza do gás pode não ser a única fonte de contaminação, vazamentos no sistema de gás, na câmara de centelhamento ou mesmo espaços entre a amostra e a câmara podem ser fontes de oxigênio e água.

A análise qualitativa é realizada através da identificação do comprimento de onda (λ) característico emitido por cada elemento. Para a análise quantitativa, é necessário um tratamento matemático dos dados da intensidade lida deste comprimento de onda pelos detectores ou fotomultiplicadores.

3.5.2. – Análise Quantitativa

A seqüência completa de medida de um equipamento calibrado e os subseqüentes cálculos matemáticos inerentes a uma medição em um EEO-spark :

- Uma descarga elétrica é aplicada à amostra em uma atmosfera inerte;
- A luz produzida é separada em diversos comprimentos de onda;
- Os comprimentos de onda dos elementos são medidos em detectores específicos ao comprimento de onda, elemento, que se deseja analisar gerando uma intensidade $I(e)$;
- A intensidade medida pode sofrer uma padronização, onde a intensidade do elemento a ser medido é dividida pela intensidade do material base $I(base)$ (ex o ferro em aço). Esta técnica é utilizada para compensar pequenas mudanças no sistema espectrométrico de uma medida para outra; $I_R(e) = I(e) / I(base)$
- Correção de Drift, ou seja variações da exatidão do equipamento
- Aplicação da intensidade corrigida à equação, calculada analisando amostras com teores conhecidos e fazendo a regressão em relação dos valores em relação a intensidade encontrada.

Ohlweiler²¹ cita que uma das maiores vantagens da espectrometria de emissão óptica é a rapidez analítica do método.

O preparo de amostras metálicas é simples, podendo ser repetido várias vezes, durante uma mesma corrida, até que a composição química final desejada seja obtida.

Neste método, uma superfície preparada da amostra serve como eletrodo; o segundo eletrodo é um bastão metálico ou de grafite. A área atingida pela centelha varia de alguns milímetros a cerca de um centímetro de diâmetro e, normalmente, a análise é repetida sobre outra porção da superfície. No caso dos aços, esta deve ser plana, livre de inclusões, lixada por uma lixa de grana (80 e 120), e livre de óxidos ou contaminações causada pelo manuseio.

A quantidade de material vaporizada é pequena. A técnica é aplicada a amostras retiradas do metal em fusão. Quando o molde em que a amostra é recebida assegura uma rápida solidificação, obtém-se uma peça homogênea com granulação fina. Então, a pequena superfície atingida pela centelha pode ser considerada como tendo composição química representativa da amostra. Quando isso não ocorre, é necessário analisar a amostra em diferentes pontos. Quando o material não é homogêneo, uma composição aproximada é obtida, tomando-se a média dos resultados obtidos em vários pontos selecionados. De qualquer forma, essa técnica não é recomendada para materiais não homogêneos¹⁵.

Como somente uma pequena parte da superfície da amostra é danificada, esse método é considerado não destrutivo, pois não é necessária a digestão da amostra para realizar o procedimento analítico.

Estudos foram publicados sobre a utilização de EEO-spark para a análise de ultra baixo carbono em aço²², teores menores que 50ppm de carbono no aço, entretanto análises das amostras em fornos de indução continua sendo a técnica mais difundida.

3.6. Análise em Fornos de indução

A análise de carbono pelo método de absorção de infravermelho após combustão em forno de indução é uma técnica já normalizada^{23,24} e reconhecida para análise em baixas concentrações de carbono, sendo encontradas referências de que com o devido tratamento da amostra²⁵, análises de amostras com 5ppm de concentração de carbono são possíveis. Abaixo segue as etapas de análise neste equipamento.

A análise de carbono e enxofre em fornos de indução inicia-se por pesar uma amostra em um cadinho cerâmico, aproximadamente um grama, um fundente é adicionado para gerar calor facilitando a combustão da amostra e se combinando à amostra deixando-a mais fluida, o que facilita a saída dos gases presentes, o cadinho é então levado até a parte interna de um forno de indução.

Injeta-se oxigênio na câmara de combustão do forno de indução até todo ar que anteriormente a ocupava ter sido purgado. Após a purga, um fluxo constante de oxigênio é mantido no sistema e o forno de indução é ligado. Os elementos indutivos da amostra e do fundente se ligam com campo de alta frequência do forno, o ambiente oxigênio puro e o calor gerado pela indução levam a amostra à combustão. Durante a combustão todos os elementos da amostra oxidam as ligações dos elementos com o carbono se quebram e este se liga ao oxigênio formando CO e CO₂. As ligações de enxofre também são quebradas e o enxofre se liga com o oxigênio formando SO₂.

Os gases da amostra são varridos pela corrente de oxigênio. Enxofre é medido como dióxido de enxofre em células de infravermelho. O monóxido de carbono é convertido a dióxido de carbono por catalise com cobre aquecido. Trióxido de enxofre é gerado pela reação do dióxido de enxofre no catalisador, o trióxido é então retido em um filtro de celulose. O carbono é medido como dióxido de carbono em células de infravermelho.

A intensidade gerada pelas células de infravermelho é aplicada em equação do primeiro grau produzida tendo o valor de um padrão analisado como ponto um e o branco do equipamento como ponto dois. A utilização de apenas dois pontos é válida graças à linearidade da técnica, TabelalIII.3²⁵ mostra a linearidade de equipamento medindo-se gradualmente quantidades diferentes de um padrão baixo e outro alto, a Figura3.37, mostra o gráfico do valor esperado pelo valor produzido pelo equipamento. Aplica-se então a intensidade de uma amostra desconhecida à fórmula para se obter sua concentração.

TabelalIII.3 - Linearidade de carbono em Forno indutivo com leitura por IR²⁵

Amostra	NIST 16F @ 0.97%C		NIST 2166 @ 0.015%C		% C (Aprox.)	% C Teórico	% C Atual	Diferença (Atual- Teórico)	% Erro Relativo
	Peso Aprox. (g)	Peso Atual (g)	Peso Aprox. (g)	Peso Atual (g)					
1	1.0000	0.9999	0.0000	0.0000	0.970	0.970	0.973	0.0027	0.28
2	0.8750	0.8758	0.1250	0.1257	0.851	0.850	0.846	-0.0045	0.53
3	0.7500	0.7501	0.2500	0.2500	0.731	0.731	0.735	0.0037	0.51
4	0.6250	0.6258	0.3750	0.3742	0.612	0.613	0.614	0.0017	0.27
5	0.5000	0.5006	0.5000	0.4991	0.493	0.493	0.499	0.0062	1.26
6	0.3750	0.3748	0.6250	0.6253	0.373	0.373	0.378	0.0049	1.31
7	0.2500	0.2504	0.7500	0.7493	0.254	0.254	0.259	0.0044	1.74
8	0.1250	0.1252	0.8750	0.8752	0.134	0.135	0.140	0.0054	3.99
9	0.0000	0.0000	1.0000	1.0004	0.0150	0.0150	0.0150	0.0000	0.30

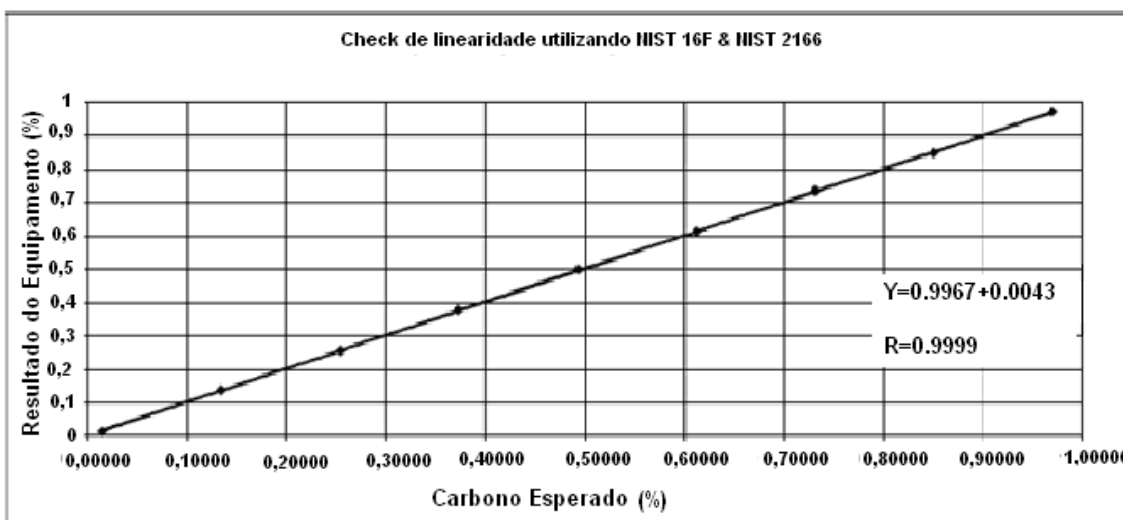


Figura3.37 - Check de linearidade utilizando padrões NIST 16F e NIST 2166 ²⁵

4. METODOLOGIA

Durante o lingotamento contínuo do aço é retirada uma amostra de aço líquido no molde para a certificação de sua composição química. Na eventualidade desta amostra apresentar defeitos tais como brocas, pequenos furos, contaminações (Figura4.1) ou grandes diferenças em relação a amostras de processos anteriores, evita-se o sucateamento de toda corrida retirando-se uma amostra nas placas. Essa amostra irá então substituir a amostra de aço líquido na certificação da corrida.

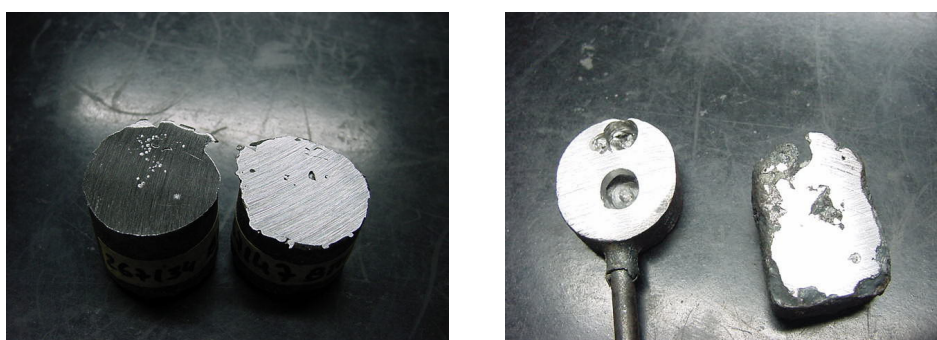


Figura4.1– Amostras sem condições de análise

As normas internacionais para amostragem e preparação de amostras para determinação de composição química são, em sua grande maioria, baseadas na norma de amostragem e preparação de amostras para determinação de composição química de gusa, ferro fundido e aço, ISO14284⁹. Tal norma recomenda para amostragem e preparação de amostras em placas:

"Cortar uma amostra preliminar, de um tamanho apropriado para a preparação de uma amostra para análise na forma de uma massa sólida ou na forma de limalha, de um ponto entre a linha central e a extremidade da placa. (No exemplo mostrado na figura 4.2a, a amostra preliminar tem 50mm de largura.) Nas situações onde este procedimento for impraticável, a amostra deverá ser retirada em uma posição acordada entre o fornecedor e o comprador como sendo representativa da composição da placa".

Esta norma, publicada em 1996, não faz diferenciações sobre a técnica de produção da placa, lingotamento contínuo ou lingotamento convencional-, qualidade do aço

amostrado, limitações referentes a elementos a serem analisados. Tendo ainda como inconveniente, na realização de amostragem nesta posição a necessidade de movimentação de placas empilhadas para a retirada da amostra, o que não acontece nas amostras retiradas conforme o procedimento utilizado na Usiminas Figura4.2b e em outras empresas²⁶ Figura4.2c, sendo que nos casos destas empresas a amostra poderá aprovar toda a corrida, a qual é formada por varias placas.

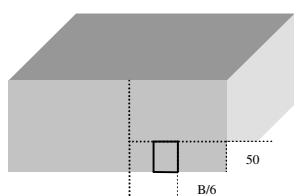


Figura4.2 a

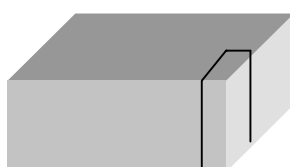


Figura4.2 b

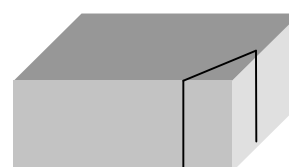


Figura4.2 c

Figura4.2– amostras retiradas em placas.

Para avaliar o comportamento da amostra de lingotamento contínuo, as diferenças entre retirar-se o canto da placa, Figura4.2b e 4.2c, e o recomendado pela norma internacional, Figura4.2a, foi feito o estudo de corridas lingotadas em equipamento tipo vertical-curvo alinhado e em perfeitas condições de funcionamento: sem a ocorrência de abaulamento, desalinhamento de rolos ou resfriamento deficiente que podem causar problemas durante a solidificação, conforme visto no Capítulo3.3. Uma amostra da largura da placa foi retirada a qual será nomeada amostra de Baumann, Figura4.3. Onde se efetuou um ataque Macro-Etching²⁷, com persulfato de amônio, julgando-a de maneira semelhante a uma impressão de enxofre para exame de macroestrutura²⁸, análise de Baumann, para verificar se existe segregação central bem centralizada e utilizando os parâmetros Nippon Steel conforme procedimento Usiminas²⁹.

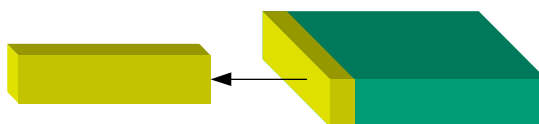


Figura4.3– Retirada da amostra de Baumann

A seguir, a amostra foi dividida em partes, em relação a largura da placa lingotada, utilizando, para tal, cortes com maçarico. Foram selecionadas cinco colunas de amostras numeradas de um a cinco, conforme esquematizado na Figura4.4. Essas amostras foram retiradas nas laterais da placa de Baumann (Coluna um e cinco), no centro (Coluna três) e entre a lateral e o centro (Colunas dois e quatro), Figura4.4

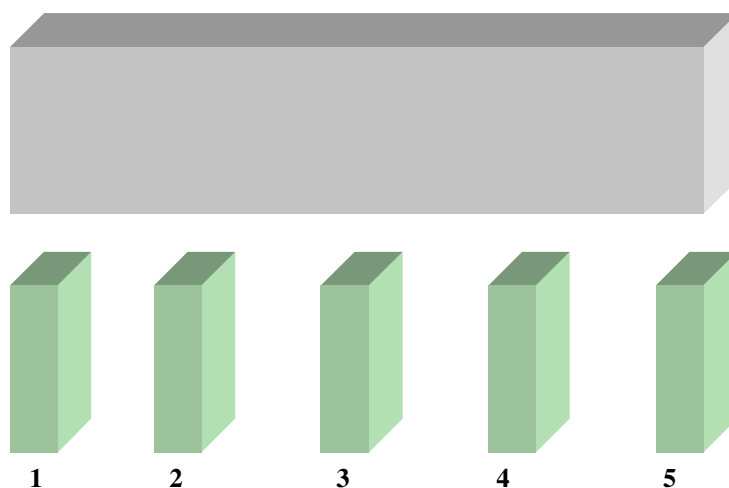


Figura4.4– Divisão da placa de Baumann em relação a largura

As Colunas retiradas das placas de Baumann foram divididas em dez partes em relação a espessura da placa lingotada e classificadas alfabeticamente, Figura4.5

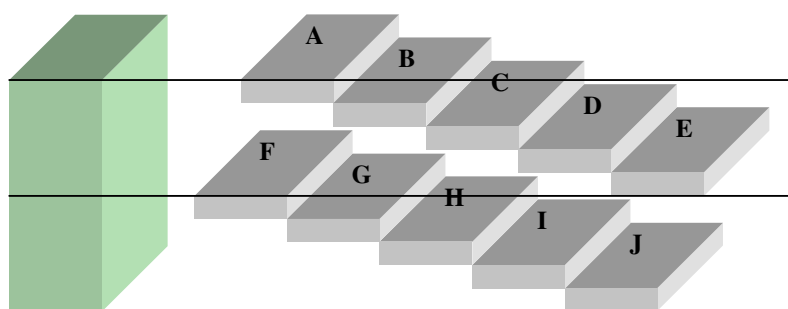


Figura4.5– Divisão das Colunas 1 a 5

Conforme ilustrado na figura4.6, foram efetuadas cinco análises químicas em cada amostra, de maneira a cobrir toda a face da amostra, com o objetivo de avaliar a variação de composição química na amostra.



Figura 4.6 – Desenho esquemático da localização das queimas nas amostras (a) e padrão (b)

Tais análises foram efetuadas no Laboratório químico da Usiminas em equipamentos EEO-Spark, marca ARL, modelos 4460 e 3460 com a configuração dos canais de C, Mn, Nb, S, P, Al e Si apresentada na Tabela IV.1. O equipamento está dentro do escopo de acreditação da Norma ABNT NBR ISO/IEC 17025 de competência de laboratórios de ensaios³⁰.

Tabela IV.1 – Elementos e Linha de comprimento de onda de análise³¹

	Linha (λ)
Carbono (C)	193,09 nm
Manganês (Mn)	293,31 nm
Nióbio (Nb)	319,49 nm
Enxofre (S)	180,73 nm
Fósforo (P)	178,28 nm
Alumínio (Al)	340,40 nm
Silício (Si)	212,41 nm

Para evitar que flutuações no equipamento influenciem no resultado da análise química, foram feitas duas análises em um padrão conhecido, de maneira a identificar e corrigir variações, *drifts*, do equipamento, Figura 4.6. A Tabela IV.2 apresenta o resumo do planejamento de análise químicas que foram realizadas no estudo.

Tabela IV.2- Quantificação das análises químicas a serem realizadas no experimento

API, UBC	1 a 5 Coluna	A a J Amostra	Análises
2 materiais	5 Colunas/material	10 Divisões/Coluna	5 Análises/Amostra
2	2x5=10 Colunas	10x10 = 100 amostras	100x5=500 Análises

Os testes estatísticos foram realizados com base nos trabalhos de lamashita^{32,33,34} e de Brehm¹⁴. Como ferramenta estatística será utilizado o teste F ANOVA fator único para diferenças nas médias, com um nível de significância de 0,05. Caso o valor F calculado seja inferior ao Fcrítico, a hipótese de que não existe nenhuma diferença estatística das populações, deve ser aceita³⁵. Utilizou-se o teste para as seguintes hipóteses:

I – Todas as amostras possuem a mesma média, a aceitação desta hipótese indica que o ponto de amostragem não influenciará em nada o resultado químico dos elementos estudados.

II - O conjunto de amostras de cada coluna um, dois, três, quatro e cinco (Figura4.4), possuem a mesma média. A aceitação desta hipótese indica que para uma dada largura a amostra independe da espessura

III – O Conjunto de amostras de cada divisão A, B, C, D e E (Figura4.5), independente da coluna em que se situam, possuem a mesma média. A aceitação desta hipótese indica que para uma dada espessura a amostra independe da largura.

O próximo passo é a validação da técnica de amostragem através da comparação do resultado da amostra retirada na placa com o resultado do aço líquido. A TabelaIV.3 Quantifica o número de testes a serem realizados conforme as hipóteses I, II e III

TabelaIV.3– Quantidade de testes a serem realizados

Hipótese I			Total
1 Teste/elemento	7 elementos		7
1	7		
Hipótese II			35
1 Teste/Coluna	5 Colunas	7 elementos	
1	5x1=5	7x5=35	
Hipótese III			70
1 Teste/Linha	10 Linhas	7 elementos	
1	10x1=10	7x10=70	
			112 Testes

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Serão discutidos os resultados de cada elemento químico separadamente, apresentando os problemas encontrados durante a amostragem e a análise química e as técnicas utilizadas para superar os problemas. As tabelas contendo os dados analisados são apresentadas no Anexo I.

5.1. Informações do Lingotamento

Aço APIX70 (API)

O lingotamento foi iniciado a temperatura de 1544°C e velocidade de 0,8m/min. Foram lingotadas 176 toneladas de placas com 1554mm largura e 252mm espessura. A Figura5.1 apresenta a imagem da análise de Baumann feita na segunda placa lingotada no lado direito onde se nota pequena segregação central na placa.

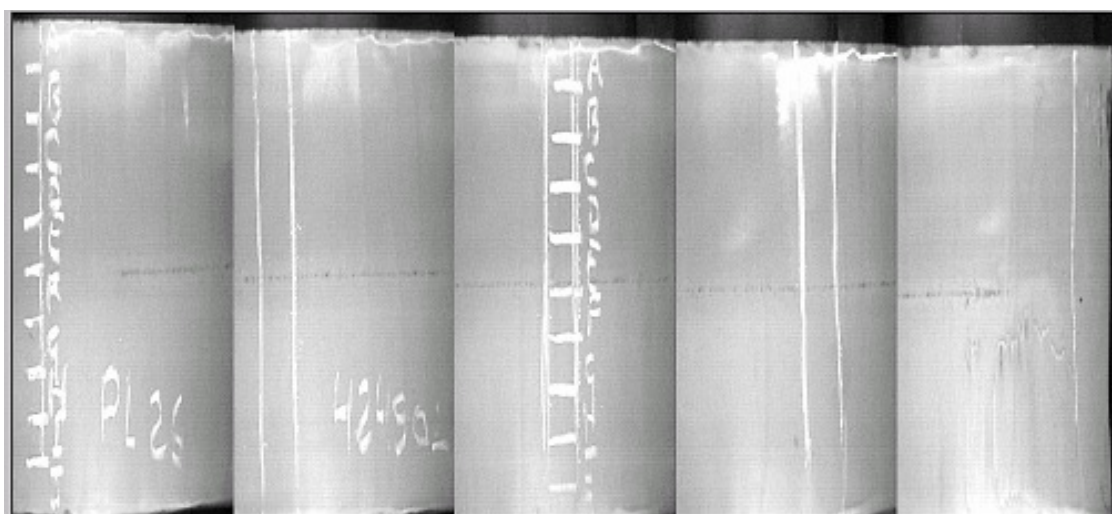


Figura5.1 – Cinco fotos da análise de Baumann com indicação dos pontos de amostras retiradas no experimento.

Aço IF-BH180 (UBC)

O lingotamento foi iniciado a temperatura de 1566°C e terminou a uma temperatura de 1559°C. Foram lingotadas 162 toneladas com velocidade 0,85m/min produzindo placas com 1735mm de largura e 252mm de espessura. A Figura 5.2 apresenta a imagem da análise de Baumann onde não se verifica linhas de segregação central.

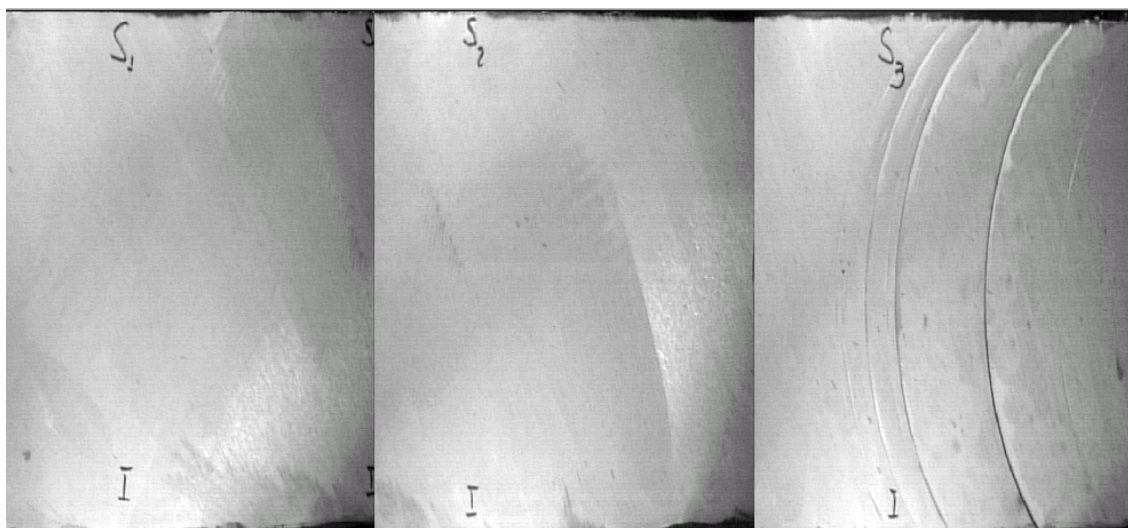


Figura 5.2 – Fotos da Análise de Baumann nas posições central, lado esquerdo e lado direito da placa

5.2. Teste do procedimento

Duas análises de padrões de referência foram feitas regularmente entre cada cinquenta análises químicas das amostras experimentais para avaliar possíveis variações do equipamento, Tabela V.2. Observa-se que para todos os elementos e concentrações analisadas o valor de $F_{\text{crítico}}$ é maior que o valor de $F_{\text{calculado}}$, permitindo concluir que não houve variações causadas pelo equipamento durante o experimento.

TabelaV. 1 – Anova fator único em padrões de referência

$F_{\text{crítico}}$ 6,59	Padrão		C	Mn	Al	Nb	P	S	Si
API	IPT500	$F_{\text{calculado}}$	0,90		2,21		0,46	0,15	1,07
	NBS1263A	$F_{\text{calculado}}$		0,99		2,20			
	NBS1767	$F_{\text{calculado}}$	0,41				2,34	0,67	
UBC	JSS1006	$F_{\text{calculado}}$		0,41		1,09		2,79	1,11
	CMSI5090	$F_{\text{calculado}}$		3,59	3,33		0,6		2,04

5.3. Análise dos Elementos Químicos

Para avaliar se há diferenças estatísticas das médias dos elementos carbono, manganês, nióbio, enxofre, fósforo, alumínio e silício na placa, foram analisados os resultados de duzentos e cinqüenta análises provenientes das cinqüenta amostras 1A a 5J, Figura4.4 e Figura4.5, por meio do F Anova fator único, TabelaV.2. Nessa tabela, observa-se que, em aços API, o valor $F_{\text{calculado}}$ é maior que o $F_{\text{crítico}}$ para todos os elementos químicos analisados. Portanto, deve-se rejeitar a hipótese de que todas as médias das cinqüenta amostras são iguais³⁶, conforme apresentado nas em células coloridas, por tudo isso, tem-se fortes indícios de que não se poderá utilizar todas as amostras da placas desse material para a fabricação de amostras padrão. No aço UBC observamos também resultado semelhante, a exceção do Alumínio onde o teste indica que deve-se aceitar a hipótese nula, todas as médias são iguais.

TabelaV.2 – Análise de todos os elementos em todas as amostras aço API.

F crítico = 1,42		F calculado dos Elementos						
Hipotese		C	Mn	Nb	S	P	Al	Si
API	Todas as amostras são iguais	12,6	8,72	9,86	3,34	4,76	3,18	7,58
UBC	Todas as amostras são iguais	1,89	2,94	4,61	2,06	2,01	1,22	480,54

Analisando os dados obtidos no teste F ANOVA fator único nos elementos químicos das amostras referentes às larguras 1 a 5, tem-se os resultados apresentados na TabelaV.3.

TabelaV.3– Teste F ANOVA aplicado as amostras das larguras 1 a 5

F crítico = 2,12		F calculado dos Elementos						
Hipotese		C	Mn	Nb	S	P	Al	Si
API	Amostras da Largura 1 são iguais	4,17	3,71	0,91	3,93	1,11	6,13	7,83
	Amostras da Largura 2 são iguais	17,85	10,05	10,65	5,67	4,76	0,64	10,42
	Amostras da Largura 3 são iguais	1,53	2,72	4,09	2,64	3,35	5,80	2,15
	Amostras da Largura 4 são iguais	1,81	1,92	1,99	1,82	1,55	6,42	3,61
	Amostras da Largura 5 são iguais	4,70	4,16	0,90	1,38	2,69	4,86	1,91
UBC	Amostras da Largura 1 são iguais	1,27	0,90	2,65	1,67	1,66	2,37	311,28
	Amostras da Largura 2 são iguais	1,49	3,41	4,54	1,77	3,08	0,87	593,86
	Amostras da Largura 3 são iguais	2,96	2,06	6,43	4,65	1,99	2,04	22,99
	Amostras da Largura 4 são iguais	2,76	2,58	4,13	1,51	2,71	4,04	17,29
	Amostras da Largura 5 são iguais	2,08	7,25	10,11	2,48	2,03	4,56	978,59

O resumo das análises estatísticas dos resultados de análise química, obtidos nas amostras retiradas ao longo da espessura, A a J, são apresentados na TabelaV.4.

TabelaV.4– Teste F ANOVA fator único aplicado a amostras das espessura A a J

F crítico = 2,87		F calculado dos Elementos						
Hipotese		C	Mn	Nb	S	P	Al	Si
API	Amostras da Espessura A são iguais	6,89	2,14	2,13	0,91	2,58	2,43	1,44
	Amostras da Espessura B são iguais	5,31	1,71	2,55	5,9	6,01	0,18	1,22
	Amostras da Espessura C são iguais	3,36	0,44	0,28	0,22	0,38	1,21	0,46
	Amostras da Espessura D são iguais	2,35	1,49	0,85	2,8	2,16	0,56	0,75
	Amostras da Espessura E são iguais	15,60	10,38	12,04	5,94	5,45	1,85	10,19
	Amostras da Espessura F são iguais	0,67	1,08	0,64	2,4	2,44	3,03	0,13
	Amostras da Espessura G são iguais	0,80	0,71	0,69	0,76	0,89	0,86	1,15
	Amostras da Espessura H são iguais	1,79	0,8	0,32	1,29	0,22	4,29	3,83
	Amostras da Espessura I são iguais	0,94	1,48	0,72	2,95	4,03	1,13	1,26
	Amostras da Espessura J são iguais	2,91	6,17	3,51	0,71	1,95	2,28	1,25
UBC	Amostras da linha A são iguais	0,71	0,54	3,98	2,09	2,73	3,81	26,57
	Amostras da linha B são iguais	1,12	9,40	8,72	0,74	1,87	3,08	1145,42
	Amostras da linha C são iguais	1,38	3,21	0,56	4,26	3,61	8,18	881,32
	Amostras da linha D são iguais	1,76	5,35	3,62	3,75	4,43	0,95	15,21
	Amostras da linha E são iguais	2,09	0,04	6,97	0,59	0,88	3,78	875,75
	Amostras da linha F são iguais	0,79	1,58	12,39	2,72	2,64	4,40	8,37
	Amostras da linha G são iguais	1,99	2,34	0,94	3,75	5,35	3,90	681,41
	Amostras da linha H são iguais	2,29	2,81	3,89	3,00	3,51	0,96	3,70
	Amostras da linha I são iguais	1,40	4,01	1,81	3,89	5,76	3,33	888,35
	Amostras da linha J são iguais	3,30	0,81	4,42	1,80	0,63	8,72	10,19

A partir das informações apresentadas nas tabelas V.3 e V.4, verifica-se que, para o aço UBC, existem larguras e espessuras nas quais a hipótese nula não ocorre para o alumínio, o que indica uma contradição em relação ao resultado apresentado na Tabela V.2. É necessário portanto aprofundar o estudo utilizando outras técnicas para elucidar a referida contradição. Para tanto serão reunidas todas as informações (resultado dos testes estatísticos, variação das análises das amostras, médias dos resultados químicos das amostras) analisando-as por elemento e tipo de aço. O formato para a exibição destas informações segue abaixo.

As tabelas V.5 a V.12 foram construídas utilizando-se os resultados das tabelas V.3 e V.4. Nas células de identificação da amostra não coloridas, deve-se aceitar a hipótese nula: médias iguais. As cores das células dos números destacam resultados dentro de intervalos de um desvio padrão entre as médias das amostras.

As figuras 5.3 a 5.8 apresentam valores médios, máximos e mínimos das análises químicas para a uma determinada largura, sendo constituídas de amostras retiradas na espessura. As divisões apresentadas no gráfico foram definidas a partir de uma dispersão de três vezes a média dos desvios padrão dos resultados de análises químicas em cada amostra.

Esses resultados serão apresentados considerando elemento por elemento para os aços API e UBC.

5.3.1. Aço API

5.3.1.1. Carbono

Na TabelaV.5 observa-se a existência de apenas duas amostras com teores que extrapolam três desvios padrões, amostra 2E e amostra 3E, ambas pertencentes ao centro da placa.

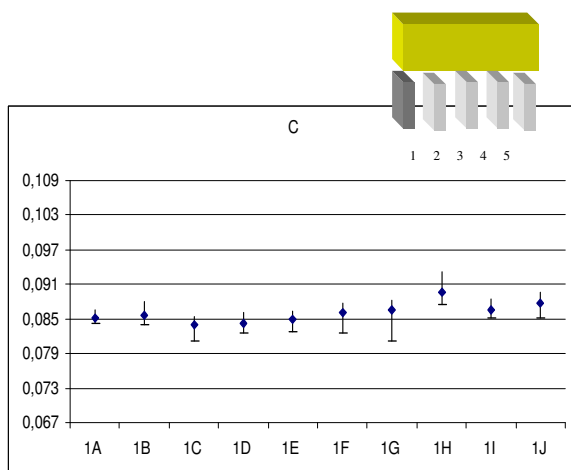
A variação da amostra 2E é proveniente da região central da placa, onde se observou segregação conforme Figura5.1, pois todas as suas análises possuem um resultado superior as demais, Figura5.3. Nota-se na mesma figura, que as amostras 2E, 3E e 4E possuem uma variação muito elevada em relação às demais. A grande variação das amostras 3E e 4E, cobrindo a média e o desvio padrão das demais amostras, levou o teste F Anova fator único a considerar as larguras três e quatro homogêneas, mesmo a largura três possuindo o resultado da média da amostra 3E além de três desvios padrões da média geral.

TabelaV.5 – Visão esquemática da placa mostrando as amostras estatisticamente semelhantes, elemento Carbono (%) (desvio padrão médio=0,002)

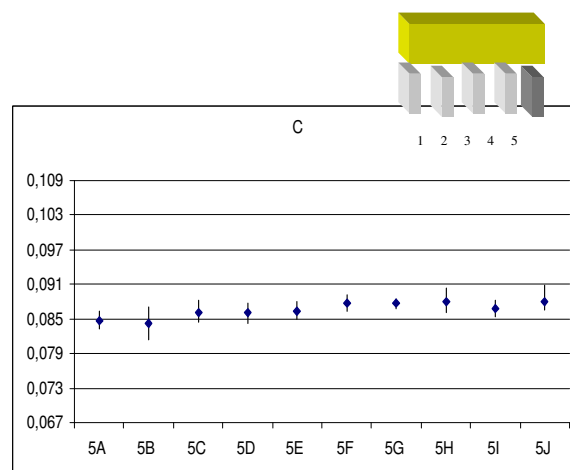
1A	0,085	2A	0,087	3A	0,087	4A.	0,088	5A	0,085
1B	0,086	2B	0,087	3B	0,088	4B	0,088	5B	0,084
1C	0,084	2C	0,087	3C	0,086	4C	0,086	5C	0,086
1D	0,084	2D	0,086	3D	0,087	4D	0,087	5D	0,086
1E	0,085	2E	0,128	3E	0,082	4E	0,085	5E	0,086
1F	0,086	2F	0,087	3F	0,087	4F	0,087	5F	0,088
1G	0,087	2G	0,087	3G	0,086	4G	0,087	5G	0,088
1H	0,090	2H	0,089	3H	0,088	4H	0,087	5H	0,088
1I	0,087	2I	0,088	3I	0,087	4I	0,088	5I	0,087
1J	0,088	2J	0,087	3J	0,091	4J	0,089	5J	0,088

$<3\sigma$ -2σ $-\sigma$ Média $+\sigma$ $+2\sigma$ $+3\sigma$ $4\sigma<$

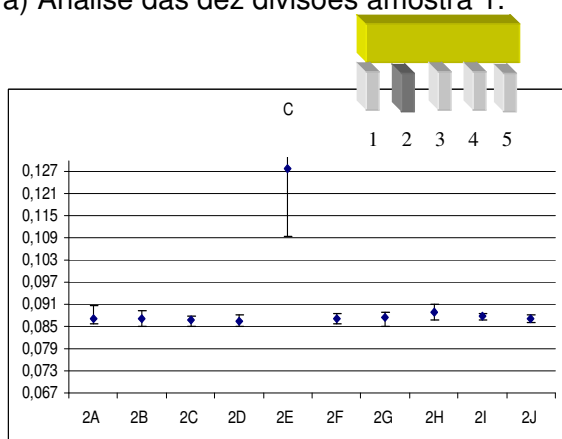
Refazendo-se o teste F ANOVA fator único para as linhas F, G, H e I as quais, conforme indica a coloração da célula de identificação das amostras, possuem amostras de mesma média. O valor de F calculado (1,55) inferior a F crítico (1,72) indica que as linhas e as amostras possuem a mesma média.



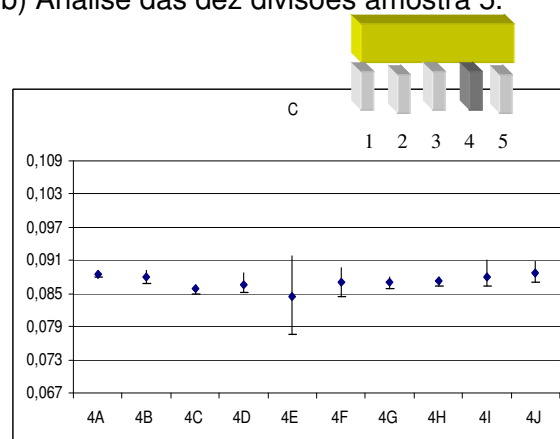
a) Análise das dez divisões amostra 1.



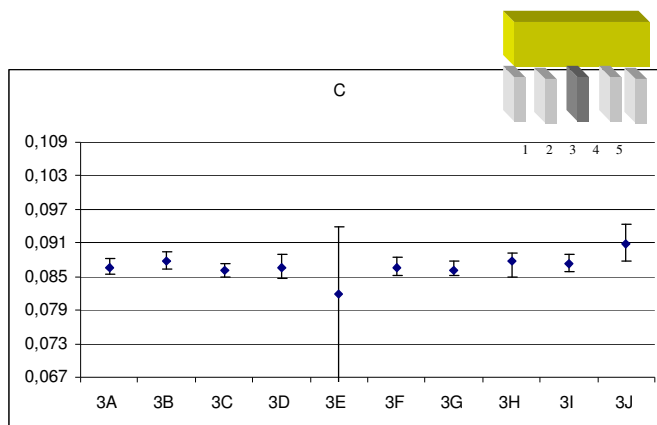
b) Análise das dez divisões amostra 5.



c) Análise das dez divisões amostra 2.



d) Análise das dez divisões amostra 4



e) Análise das dez divisões da amostra 3

Figura 5.3 – Gráficos dos resultados das análises de carbono

5.3.1.2. Manganês

Na TabelaV.6 observa-se a existência de quatro amostra com teores que extrapolam três desvios padrões, amostra 2E, 3E, 5E e 5J, as três primeiras pertencentes ao centro da placa.

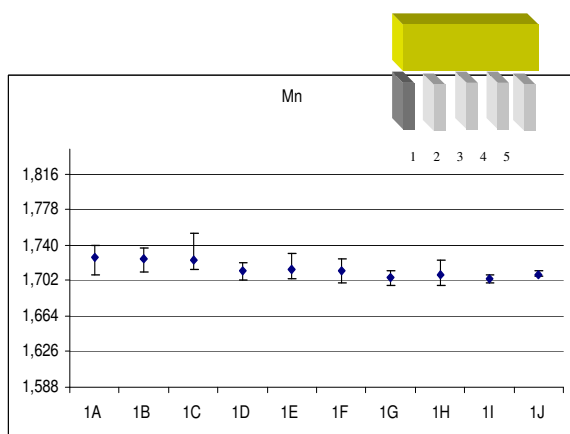
As informações reunidas na TabelaV.6 mostram que o teste F ANOVA fator único não recusou a hipótese nula para as amostras das espessuras A a D e F a I, o que leva a acreditar que a análise das amostras de cada uma das espessuras possuem a mesma média, independente da largura amostrada. Testes estatísticos comparativos entre as espessuras F, G, H, I resultou num valor de Fcalculado igual a 0,94, inferior ao valor de Fcrítico de 1,72 e para as espessuras A, B, C, D um valor de Fcalculado de 1,87 para um mesmo valor de Fcrítico, indicando que apenas o primeiro grupo é homogêneo.

TabelaV.6 – Visão esquemática da placa mostrando as amostras estatisticamente semelhantes para o elemento Manganês. (desvio padrão médio=0,01)

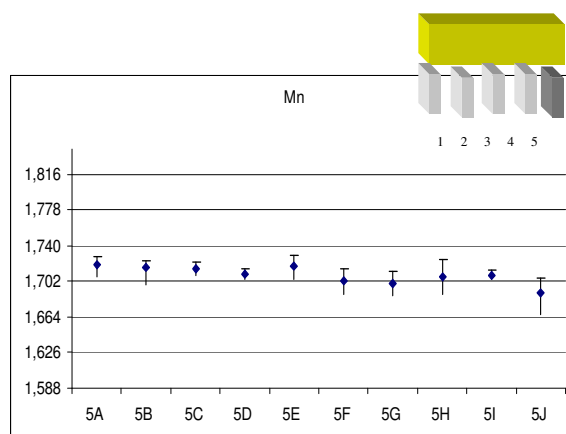
1A	1,73	2A	1,72	3A	1,72	4A.	1,72	5A	1,72
1B	1,73	2B	1,71	3B	1,73	4B	1,72	5B	1,72
1C	1,72	2C	1,72	3C	1,72	4C	1,72	5C	1,72
1D	1,71	2D	1,72	3D	1,71	4D	1,71	5D	1,71
1E	1,71	2E	1,92	3E	1,68	4E	1,72	5E	1,75
1F	1,71	2F	1,71	3F	1,70	4F	1,71	5F	1,70
1G	1,71	2G	1,71	3G	1,70	4G	1,71	5G	1,70
1H	1,71	2H	1,72	3H	1,71	4H	1,71	5H	1,71
1I	1,70	2I	1,71	3I	1,70	4I	1,71	5I	1,71
1J	1,71	2J	1,71	3J	1,71	4J	1,70	5J	1,69

$<3\sigma$ -2σ $-\sigma$ Média $+\sigma$ $+2\sigma$ $+3\sigma$ $4\sigma <$

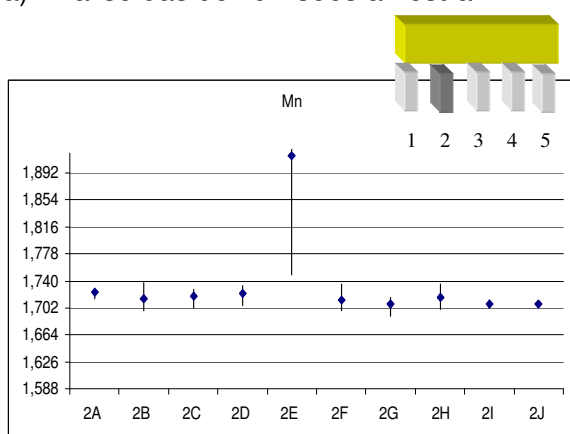
Observando a Figura5.4 nota-se que as amostras 1C, 2E, 3E, 4E e 4G possuem variações de resultados de análise química de manganês superior as demais, sendo que a variação da amostra 2E mostra-se muito superior.



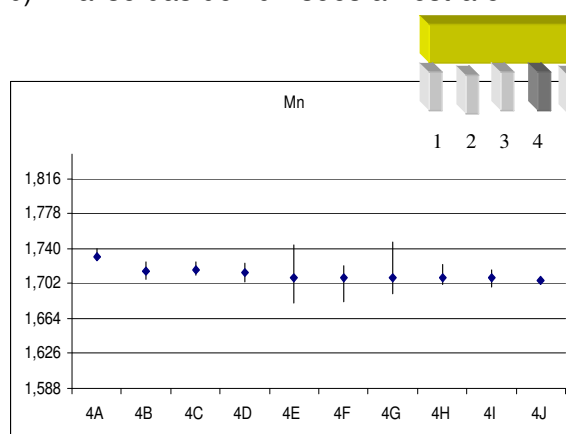
a) Análise das dez divisões amostra 1.



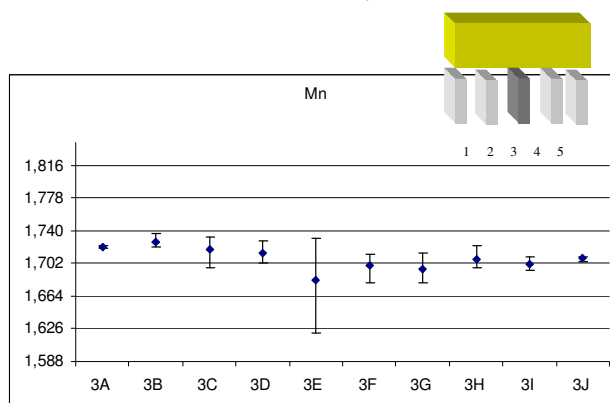
b) Análise das dez divisões amostra 5.



c) Análise das dez divisões amostra 2.



d) Análise das dez divisões amostra 4.



e) Análise das dez divisões da amostra 3

Figura5.4- Gráficos dos resultados das análises de Manganês para o aço API









5.3.1.3. Enxofre

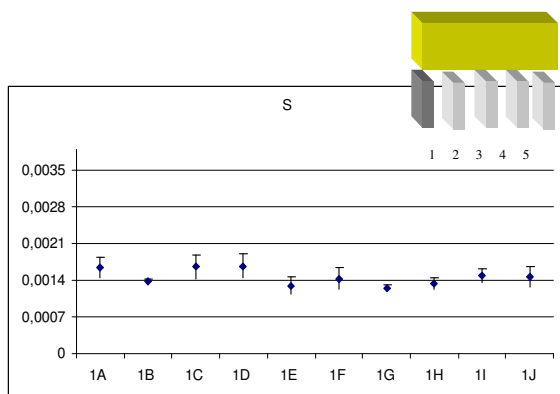
Na TabelaV.7 observa-se a existência de apenas duas amostras com teores que extrapolam a três desvios padrões, amostra 2E e 4F, sendo que a primeira coincide com os elevados valores encontrados também para o carbono e o manganês. Observando-se a Figura5.5 nota-se que as amostras 5J, 2E, 4A e 4C possuem variações de resultados de análise química superior as demais, sendo que apenas a 2E tem média de teor de enxofre bem superior a três desvios da média da população.

As informações reunidas na TabelaV.7 mostram que o teste F ANOVA fator único não recusou a hipótese nula para as amostras das espessuras A a D, F a H e J o que leva a concluir que os teores dos elementos químicos analisados nas amostras de cada uma dessas espessuras possuem a mesma média independente da largura amostrada

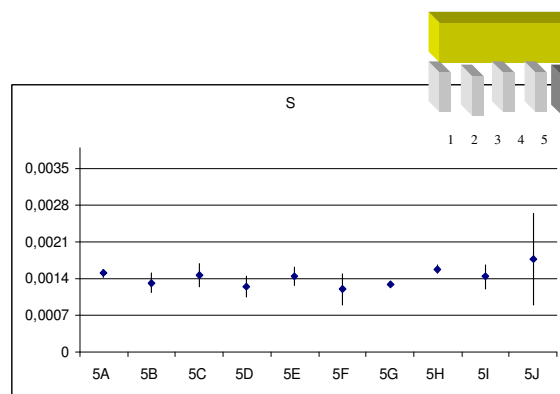
TabelaV.7 - Visão esquemática da placa mostrando as amostras estatisticamente semelhantes para o elemento Enxofre. (desvio padrão médio=0,0002)

1A	0,0016	2A	0,0015	3A	0,0015	4A.	0,0018	5A	0,0015
1B	0,0014	2B	0,0019	3B	0,0014	4B	0,0016	5B	0,0013
1C	0,0017	2C	0,0016	3C	0,0017	4C	0,0017	5C	0,0015
1D	0,0017	2D	0,0014	3D	0,0015	4D	0,0013	5D	0,0012
1E	0,0013	2E	0,0028	3E	0,0014	4E	0,0016	5E	0,0014
1F	0,0014	2F	0,0012	3F	0,0011	4F	0,0010	5F	0,0012
1G	0,0013	2G	0,0014	3G	0,0013	4G	0,0013	5G	0,0013
1H	0,0013	2H	0,0014	3H	0,0013	4H	0,0015	5H	0,0016
1I	0,0015	2I	0,0018	3I	0,0014	4I	0,0014	5I	0,0014
1J	0,0015	2J	0,0014	3J	0,0015	4J	0,0014	5J	0,0018

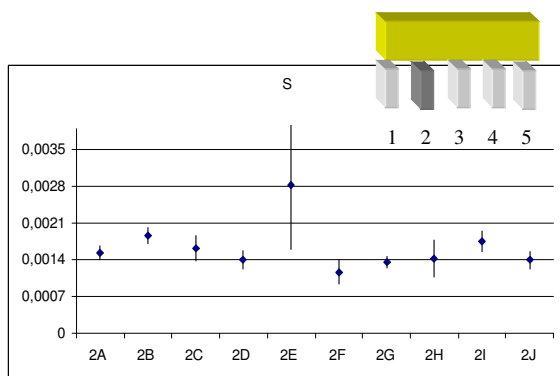
$<3\sigma$ 
 -2σ 
 $-\sigma$ 
 Média
  $+\sigma$
 $+2\sigma$
 $+3\sigma$
 $4\sigma <$



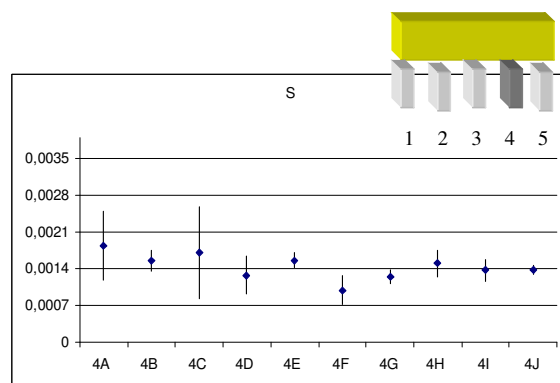
a) Análise das dez divisões amostra 1.



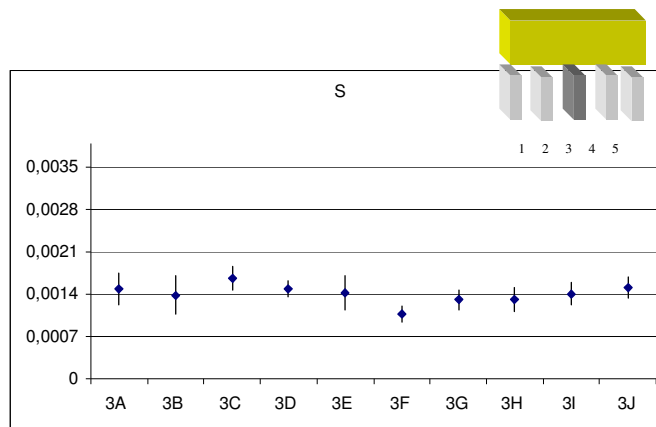
b) Análise das dez divisões amostra 5.



c) Análise das dez divisões amostra 2.



d) Análise das dez divisões amostra 4



e) Análise das dez divisões da amostra 3

Figura 5.5 - Gráficos dos resultados das análises de Enxofre aço API









5.3.1.4. Nióbio

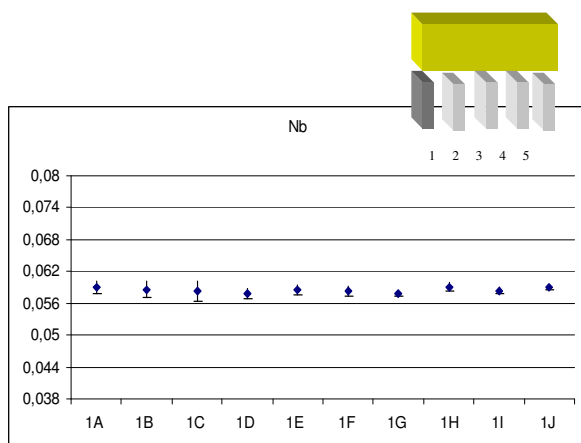
Na TabelaV.8 observa-se a existência de três amostras com teores que extrapolam três desvios padrões, amostra 2E, 3E e 4E, todas pertencentes ao centro da placa. A amostra 2E teve alterações acima de três desvios também nos elementos Carbono, Manganês e Enxofre. A amostra 3E apresenta a mesma alteração para os elementos Carbono e Manganês e a amostra 4E no Enxofre. Essas mesmas amostras também apresentam variações, para o Nb, superior as demais, Figura5.6

As informações reunidas na TabelaV.8 mostram que o teste F ANOVA fator único não recusou a hipótese nula para as amostras das espessuras A a D e F a I.

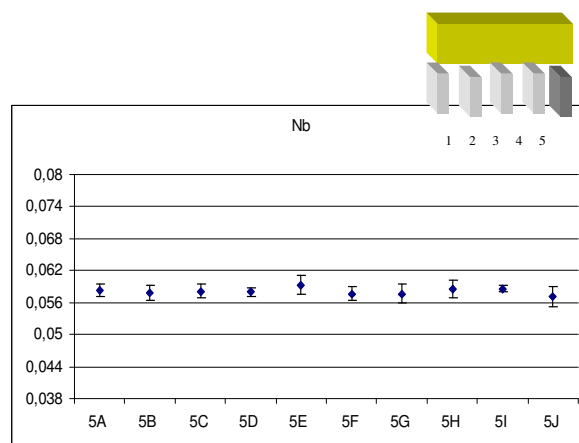
TabelaV.8 - Visão esquemática da placa mostrando as amostras estatisticamente semelhantes para o elemento Nióbio. (desvio padrão médio=0,002)

1A	0,059	2A	0,059	3A	0,059	4A.	0,060	5A	0,058
1B	0,059	2B	0,058	3B	0,060	4B	0,057	5B	0,058
1C	0,058	2C	0,059	3C	0,058	4C	0,058	5C	0,058
1D	0,058	2D	0,059	3D	0,058	4D	0,058	5D	0,058
1E	0,059	2E	0,101	3E	0,052	4E	0,055	5E	0,059
1F	0,058	2F	0,059	3F	0,057	4F	0,058	5F	0,058
1G	0,058	2G	0,059	3G	0,057	4G	0,058	5G	0,058
1H	0,059	2H	0,060	3H	0,059	4H	0,058	5H	0,058
1I	0,058	2I	0,059	3I	0,058	4I	0,058	5I	0,059
1J	0,059	2J	0,059	3J	0,059	4J	0,058	5J	0,057

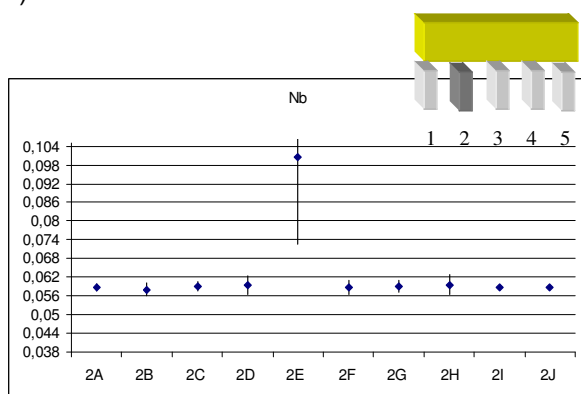
$<3\sigma$ 
 -2σ 
 $-\sigma$ 
 Média
  $+\sigma$
 $+2\sigma$
 $+3\sigma$
 $4\sigma<$



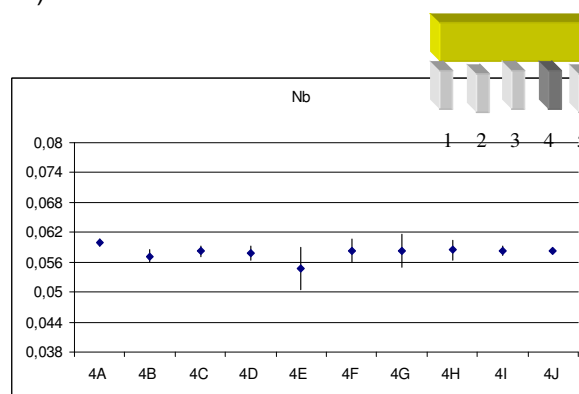
a) Análise das dez divisões amostra 1.



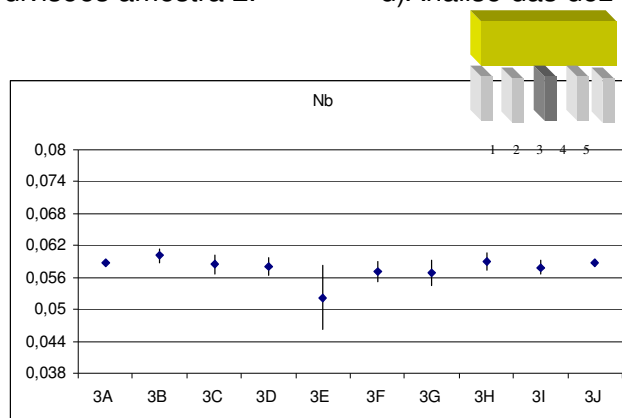
b) Análise das dez divisões amostra 5.



c) Análise das dez divisões amostra 2.



d) Análise das dez divisões amostra 4



e) Análise das dez divisões da amostra 3

Figura5.6 - Gráficos dos resultados das análises de Nióbio aço API









5.3.1.5. Fósforo

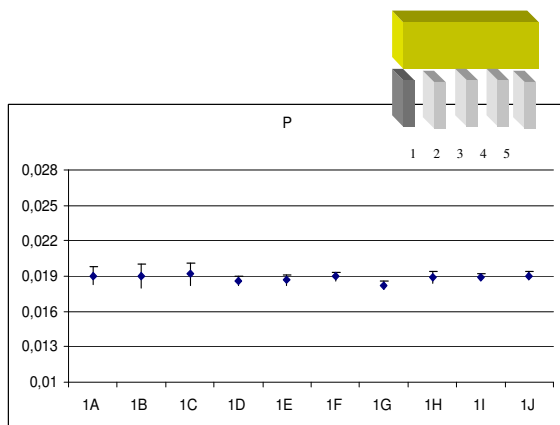
Na TabelaV.9 observa-se a existência de apenas uma amostra com teor que extrapolam três desvios padrões, amostra 2E, coincidindo com os elevados valores encontrados também no carbono, no manganês, no enxofre e no nióbio. Observando-se a Figura5.7 é possível notar que as amostras 2E, 3E e 4E possuem variações de teores de fósforo superiores às demais.

As informações reunidas na TabelaV.9 mostram que o teste F ANOVA fator único não recusou a hipótese nula para as amostras das espessuras A, C, D, F, G, H e J indicando que a análise das amostras de cada uma dessas espessuras possuem a mesma média independente da largura amostrada.

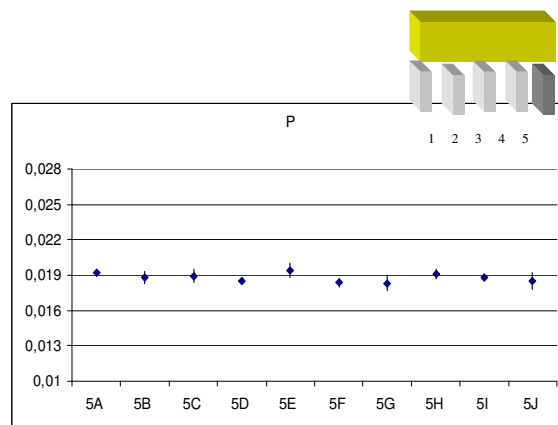
TabelaV.9 - Visão esquemática da placa mostrando as amostras estatisticamente semelhantes para o elemento Fósforo. (desvio padrão médio=0,001)

1A	0,019	2A	0,019	3A	0,019	4A.	0,020	5A	0,019
1B	0,019	2B	0,021	3B	0,019	4B	0,019	5B	0,019
1C	0,019	2C	0,019	3C	0,019	4C	0,019	5C	0,019
1D	0,019	2D	0,019	3D	0,019	4D	0,019	5D	0,019
1E	0,019	2E	0,031	3E	0,017	4E	0,018	5E	0,019
1F	0,019	2F	0,019	3F	0,018	4F	0,018	5F	0,018
1G	0,018	2G	0,019	3G	0,018	4G	0,019	5G	0,018
1H	0,019	2H	0,019	3H	0,019	4H	0,019	5H	0,019
1I	0,019	2I	0,020	3I	0,019	4I	0,019	5I	0,019
1J	0,019	2J	0,019	3J	0,019	4J	0,019	5J	0,019

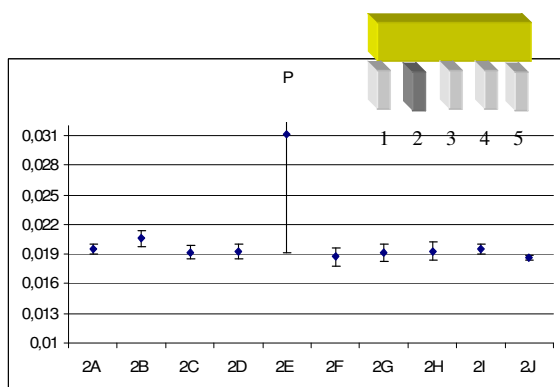
$<3\sigma$ 
 -2σ 
 $-\sigma$ 
 Média
  $+\sigma$
 $+2\sigma$
 $+3\sigma$
 $4\sigma <$



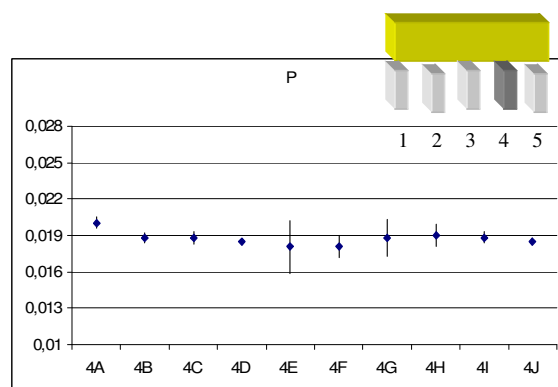
a) Análise das dez divisões amostra 1.



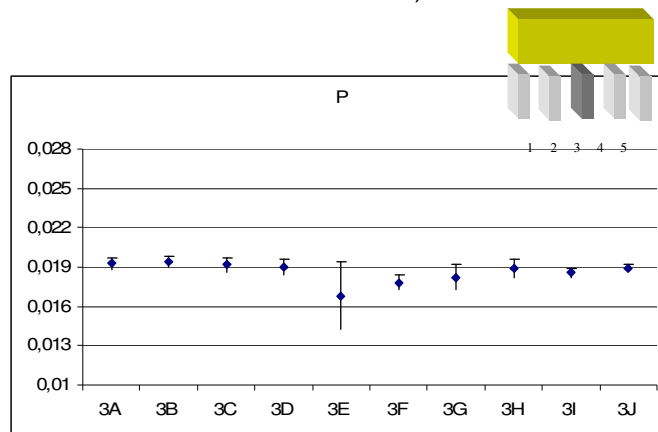
b) Análise das dez divisões amostra 5.



c) Análise das dez divisões amostra 2.



d) Análise das dez divisões amostra 4



e) Análise das dez divisões da amostra 3

Figura 5.7 - Gráficos dos resultados das análises de Fósforo aço API









5.3.1.6. Alumínio

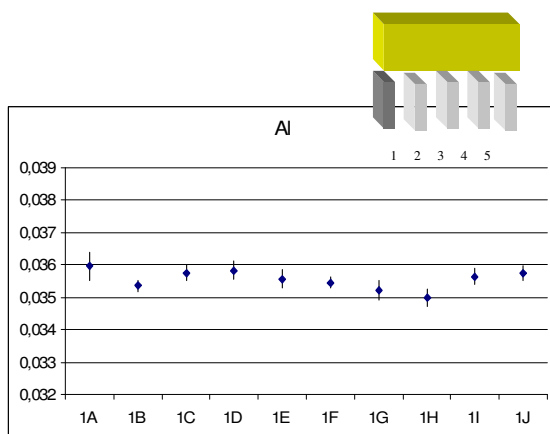
Na TabelaV.10 observa-se a existência de uma amostra com teor que extrapolam três desvios padrões, amostra 4E, coincidindo também com elevados valores encontrados no enxofre e nióbio. As amostras 2E, 2A, 2I, 4A, 4B, 4C, 4D, 4F, 4G e 3B apresentam variações, para o Al, superior as demais, Figura5.8

As informações reunidas na TabelaV.10 mostram que o teste F ANOVA fator único não recusou a hipótese nula para as amostras das espessuras A, B, C, D, E, G, I, J indicando que a análise das amostras de cada uma dessas espessuras possuem a mesma média independente da largura amostrada.

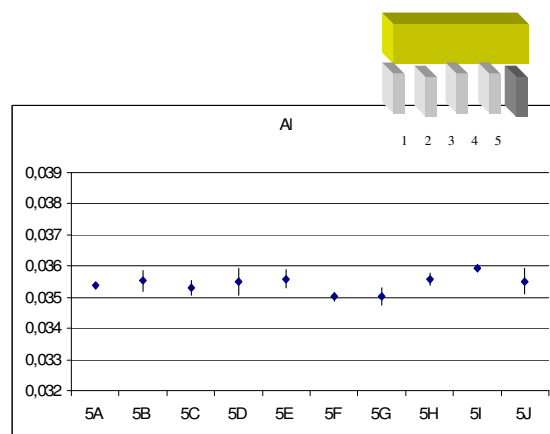
TabelaV.10 - Visão esquemática da placa mostrando as amostras estatisticamente semelhantes para o elemento Alumínio. (desvio padrão médio=0,0003)

1A	0,0360	2A	0,0352	3A	0,0356	4A.	0,0356	5A	0,0354
1B	0,0354	2B	0,0355	3B	0,0355	4B	0,0355	5B	0,0355
1C	0,0358	2C	0,0356	3C	0,0356	4C	0,0356	5C	0,0353
1D	0,0358	2D	0,0357	3D	0,0355	4D	0,0357	5D	0,0355
1E	0,0356	2E	0,0358	3E	0,0363	4E	0,0370	5E	0,0356
1F	0,0355	2F	0,0350	3F	0,0350	4F	0,0349	5F	0,0350
1G	0,0352	2G	0,0350	3G	0,0351	4G	0,0353	5G	0,0350
1H	0,0350	2H	0,0352	3H	0,0354	4H	0,0355	5H	0,0356
1I	0,0356	2I	0,0355	3I	0,0357	4I	0,0359	5I	0,0359
1J	0,0357	2J	0,0353	3J	0,0355	4J	0,0353	5J	0,0355

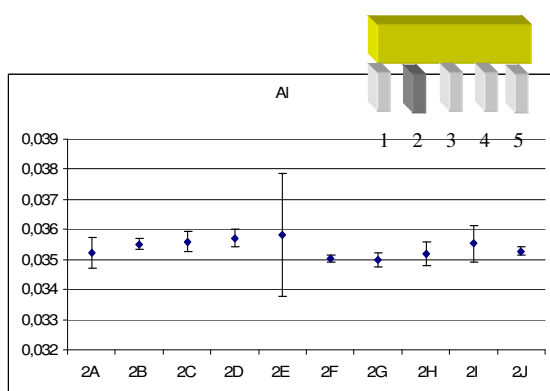
<3σ  -2σ  -σ  Média  +σ  +2σ  +3σ  4σ< 



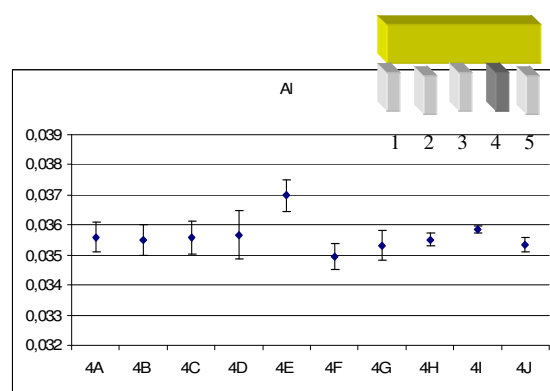
a) Análise das dez divisões amostra 1.



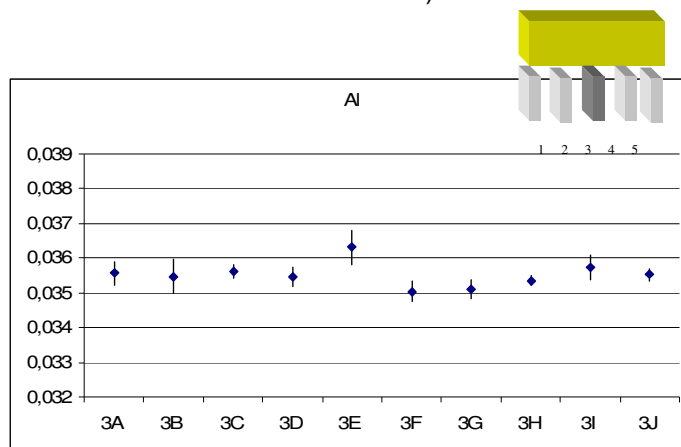
b) Análise das dez divisões amostra 5.



c) Análise das dez divisões amostra 2.



d) Análise das dez divisões amostra 4



e) Análise das dez divisões da amostra 3

Figura5.8 - Gráficos dos resultados das análises de Alumínio aço API









5.3.1.7. Silício

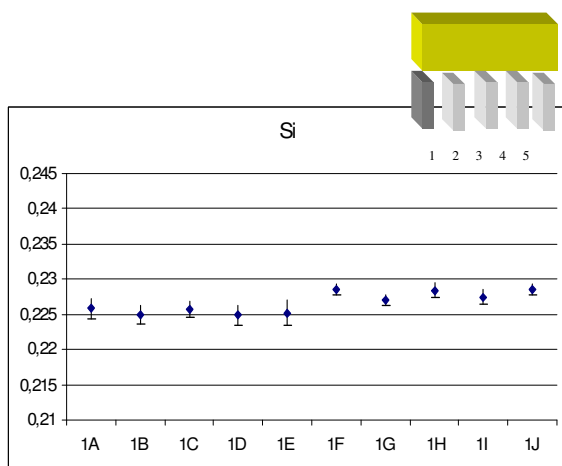
Na TabelaV.11 observa-se a existência de uma amostra com teor que extrapolam três desvios padrões, amostra 2E, coincidindo também com elevados valores encontrados em todos os outros, exceção o Alumínio. As 2E, 3E, 4E, 5J apresentam variações, para o Si, superior as demais, Figura5.9

As informações reunidas na TabelaV.11 mostram que o teste F ANOVA fator único não recusou a hipótese nula para as amostras das espessuras A, B, C, D, F, G, I, J indicando que a análise das amostras de cada uma dessas espessuras possuem a mesma média independente da largura amostrada.

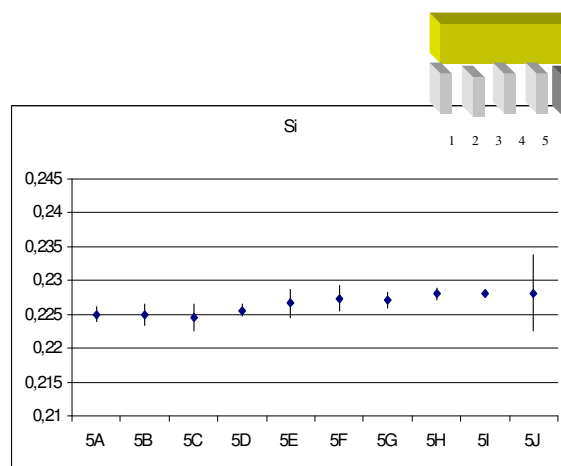
TabelaV.11 - Visão esquemática da placa mostrando as amostras estatisticamente semelhantes para o elemento Silício. (desvio padrão médio=0,002)

1A	0,226	2A	0,225	3A	0,225	4A.	0,227	5A	0,225
1B	0,225	2B	0,225	3B	0,226	4B	0,225	5B	0,225
1C	0,226	2C	0,226	3C	0,225	4C	0,225	5C	0,225
1D	0,225	2D	0,226	3D	0,225	4D	0,225	5D	0,226
1E	0,225	2E	0,247	3E	0,224	4E	0,226	5E	0,227
1F	0,229	2F	0,229	3F	0,227	4F	0,228	5F	0,227
1G	0,227	2G	0,228	3G	0,226	4G	0,228	5G	0,227
1H	0,228	2H	0,230	3H	0,228	4H	0,228	5H	0,228
1I	0,227	2I	0,227	3I	0,227	4I	0,228	5I	0,228
1J	0,229	2J	0,228	3J	0,228	4J	0,227	5J	0,228

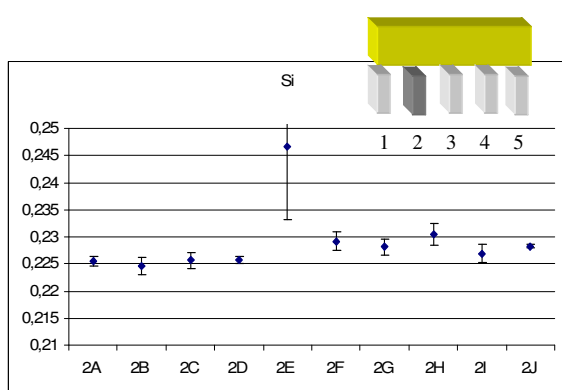
$<3\sigma$ 
 -2σ 
 $-\sigma$ 
 Média
  $+\sigma$
 $+2\sigma$
 $+3\sigma$
 $4\sigma<$



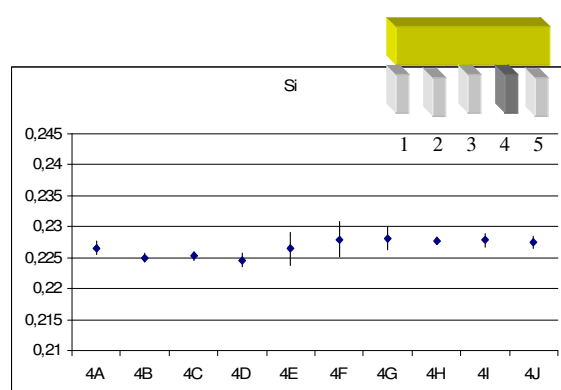
a) Análise das dez divisões amostra 1.



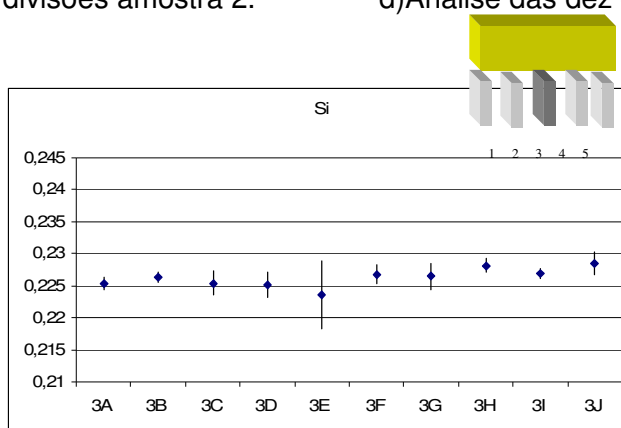
b) Análise das dez divisões amostra 5.



c) Análise das dez divisões amostra 2.



d) Análise das dez divisões amostra 4



e) Análise das dez divisões da amostra 3

Figura5.9 - Gráficos dos resultados das análises de Silício aço API

5.3.2. Aço Ultra Baixo Carbono (UBC)

5.3.2.1. Carbono

Como o teor de carbono no aço UBC é inferior a 30ppm optou-se pela utilização do equipamento de análise em forno de indução para a análise desse elemento, para tanto foi utilizado o aparelho marca LECO, modelo CS444.

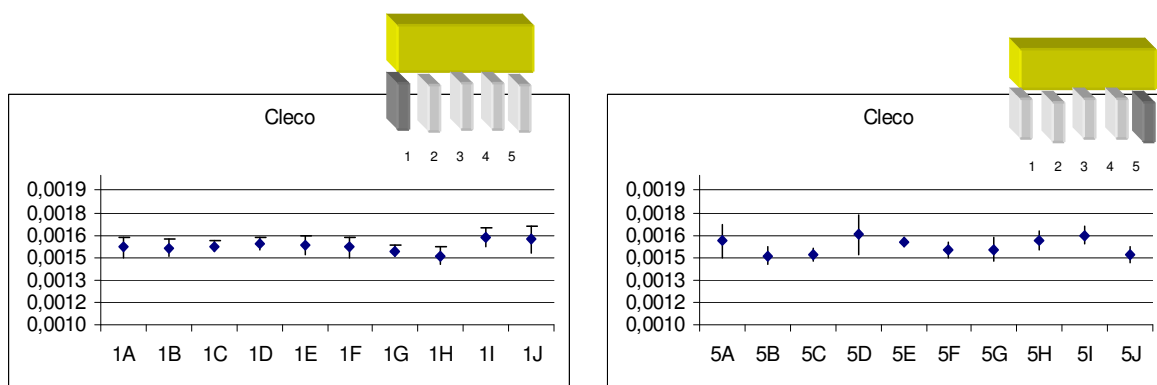
Na TabelaV.13 observa-se que todos os teores de carbono estão dentro de uma diferença de dois sigma da média geral das amostras. É possível também notar pela cor das células de identificação que a maior parte da placa foi considerada como possuindo a mesma média e que como pode ser visto na Figura5.4 , não há nenhuma amostra com dispersão destoante em relação as demais, todos as médias de análise químicas estão variando dentro de dois desvios padrões

TabelaV.12 – Visão esquemática da placa mostrando as amostras estatisticamente semelhantes, elemento Carbono (%) (desvio padrão médio=0,00005)

1A	0,00152	2A	0,00150	3A	0,00157	4A.	0,00153	5A	0,00156
1B	0,00151	2B	0,00155	3B	0,00149	4B	0,00150	5B	0,00146
1C	0,00152	2C	0,00151	3C	0,00150	4C	0,00151	5C	0,00147
1D	0,00154	2D	0,00148	3D	0,00152	4D	0,00154	5D	0,00160
1E	0,00153	2E	0,00156	3E	0,00149	4E	0,00148	5E	0,00152
1F	0,00152	2F	0,00152	3F	0,00157	4F	0,00154	5F	0,00150
1G	0,00149	2G	0,00152	3G	0,00148	4G	0,00157	5G	0,00151
1H	0,00146	2H	0,00151	3H	0,00149	4H	0,00147	5H	0,00156
1I	0,00158	2I	0,00153	3I	0,00156	4I	0,00156	5I	0,00160
1J	0,00157	2J	0,00148	3J	0,00157	4J	0,00158	5J	0,00147

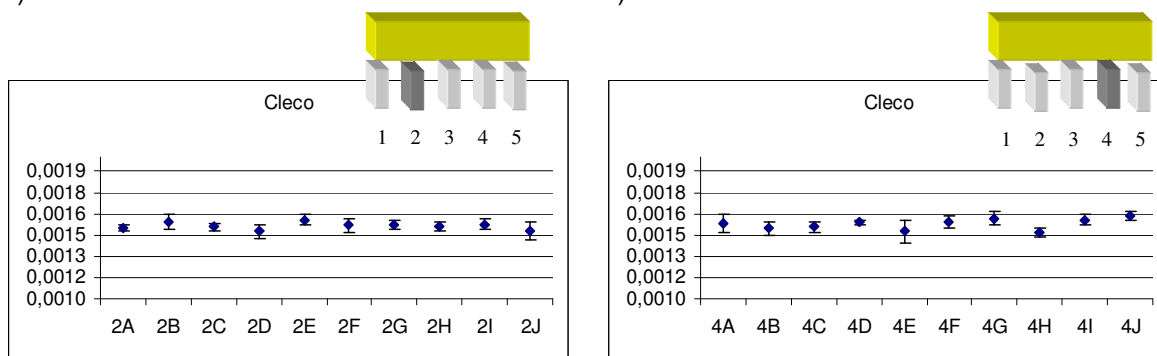
$<3\sigma$ ● -2σ ● $-\sigma$ ● Média ● $+\sigma$ ● $+2\sigma$ ● $+3\sigma$ ● $4\sigma<$

Apesar da baixa dispersão observada na TabelaV.13 e Figura5.11, o resultado do teste ANOVA fator único para as amostras da espessura A a I apresentou um Fcalculado (1,77) superior ao Fcrítico (1,47) o que significa que não se deve aceitar a hipótese nula, as amostras não possuem a mesma média.



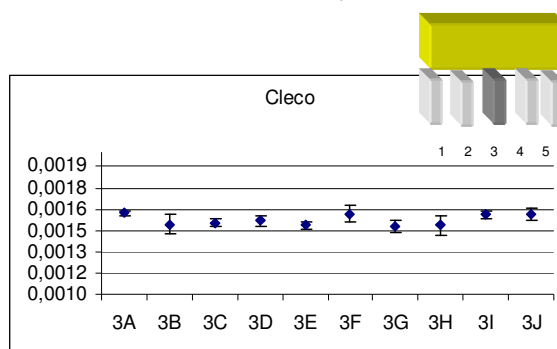
a) Análise das dez divisões amostra 1.

b) Análise das dez divisões amostra 5.



c) Análise das dez divisões amostra 2.

d) Análise das dez divisões amostra 4



e) Análise das dez divisões da amostra 3

Figura5.10 – Gráficos dos resultados das análises de carbono aço UBC









5.3.2.2. Manganês

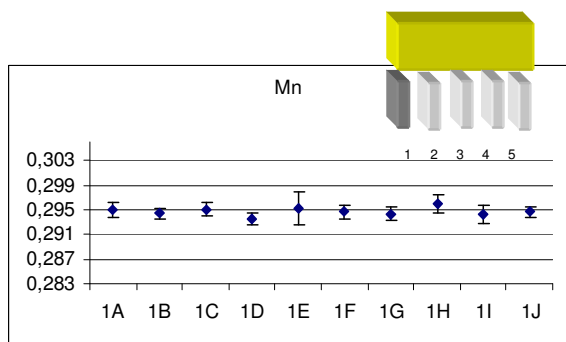
Na TabelaV.14 observa-se a existência de apenas duas amostras com teor que extrapolam três desvios padrões, amostra 4G e 5B. Observando a Figura5.12 nota-se que as amostras 1E, 4G e 4J possuem variações de resultados superior as demais.

As informações reunidas na TabelaV.14 mostram que o teste F ANOVA fator único não recusou a hipótese nula para as amostras das espessuras A, E, F, G, H e J o que leva a acreditar que a análise das amostras de cada uma dessas espessuras possuem a mesma média independente da largura amostrada

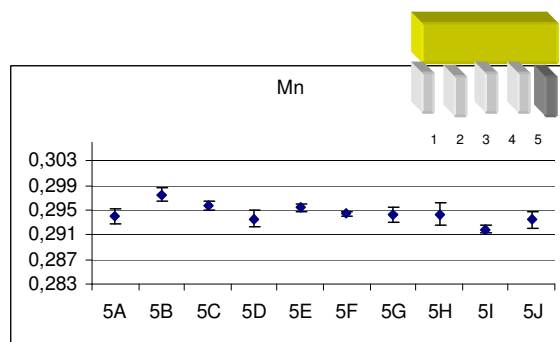
TabelaV.13 – Visão esquemática da placa mostrando as amostras estatisticamente semelhantes para o elemento Manganês. (desvio padrão médio=0,001)

1A	0,295	2A	0,294	3A	0,294	4A.	0,294	5A	0,294
1B	0,294	2B	0,295	3B	0,294	4B	0,296	5B	0,297
1C	0,295	2C	0,294	3C	0,294	4C	0,296	5C	0,296
1D	0,294	2D	0,295	3D	0,294	4D	0,296	5D	0,294
1E	0,295	2E	0,295	3E	0,296	4E	0,295	5E	0,295
1F	0,295	2F	0,295	3F	0,295	4F	0,296	5F	0,294
1G	0,294	2G	0,296	3G	0,295	4G	0,297	5G	0,294
1H	0,296	2H	0,293	3H	0,295	4H	0,293	5H	0,294
1I	0,294	2I	0,294	3I	0,294	4I	0,294	5I	0,292
1J	0,295	2J	0,293	3J	0,294	4J	0,294	5J	0,293

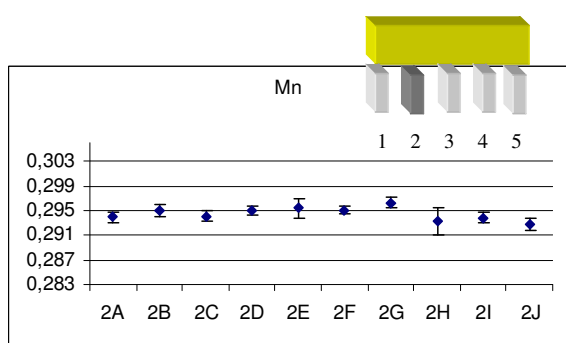
$<3\sigma$ 
 -2σ 
 $-\sigma$ 
 Média
  $+\sigma$
 $+2\sigma$
 $+3\sigma$
 $4\sigma <$



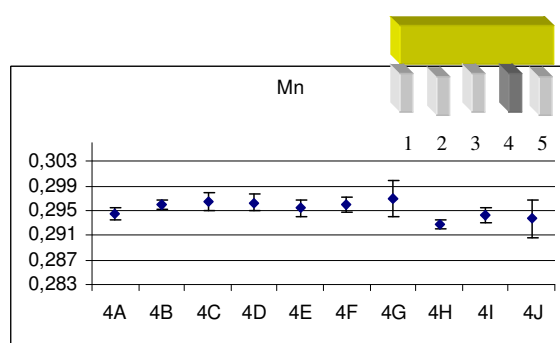
a) Análise das dez divisões amostra 1.



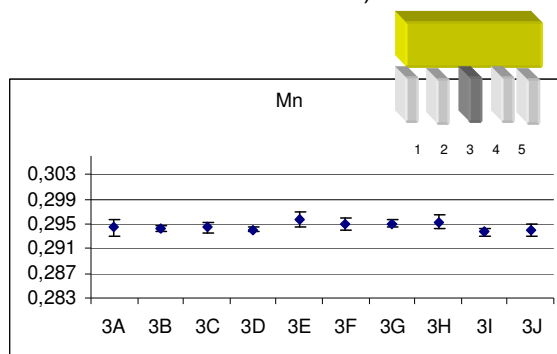
b) Análise das dez divisões amostra 5.



c) Análise das dez divisões amostra 2.



d) Análise das dez divisões amostra 4



e) Análise das dez divisões da amostra 3

Figura 5.11 - Gráficos dos resultados das análises de Manganês para o aço UBC









5.3.2.3. Enxofre

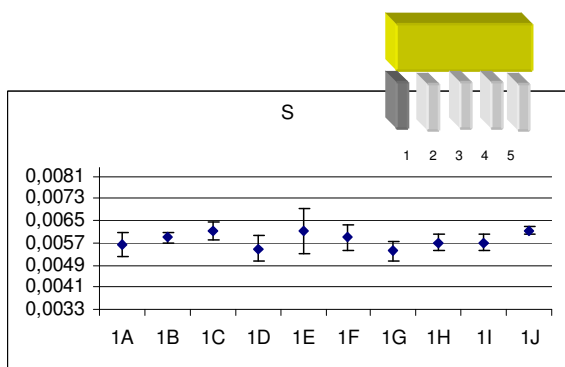
Na TabelaV.15 observa-se a existência de apenas uma amostras com teor que extrapola três desvios padrões, amostra 2I. Observando a Figura5.13 nota-se que as amostras 1E, 2E, 1F, 2H, 3J e 5D possuem variações de resultados superior as demais.

As informações reunidas na TabelaV.15 mostram que o teste F ANOVA fator único não recusou a hipótese nula para as amostras das espessuras A, B, E, F e J o que leva a acreditar que a análise das amostras de cada uma dessas espessuras possuem a mesma média independente da largura amostrada

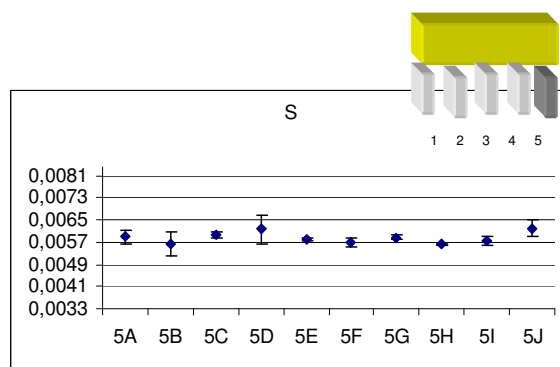
TabelaV.14 - Visão esquemática da placa mostrando as amostras estatisticamente semelhantes para o elemento Enxofre. (desvio padrão médio=0,0003)

1A	0,0056	2A	0,0060	3A	0,0061	4A.	0,0059	5A	0,0059
1B	0,0059	2B	0,0057	3B	0,0059	4B	0,0058	5B	0,0056
1C	0,0061	2C	0,0059	3C	0,0054	4C	0,0060	5C	0,0060
1D	0,0055	2D	0,0057	3D	0,0061	4D	0,0061	5D	0,0062
1E	0,0061	2E	0,0057	3E	0,0056	4E	0,0059	5E	0,0058
1F	0,0059	2F	0,0056	3F	0,0061	4F	0,0058	5F	0,0057
1G	0,0054	2G	0,0059	3G	0,0056	4G	0,0060	5G	0,0059
1H	0,0057	2H	0,0062	3H	0,0058	4H	0,0057	5H	0,0056
1I	0,0057	2I	0,0063	3I	0,0058	4I	0,0059	5I	0,0057
1J	0,0061	2J	0,0058	3J	0,0062	4J	0,0059	5J	0,0062

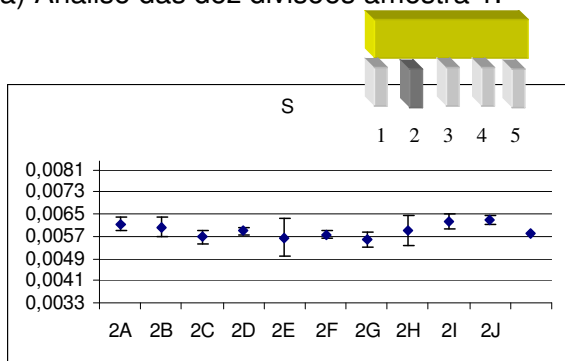
$<3\sigma$ 
 -2σ 
 $-\sigma$ 
 Média
  $+\sigma$
 $+2\sigma$
 $+3\sigma$
 $4\sigma <$



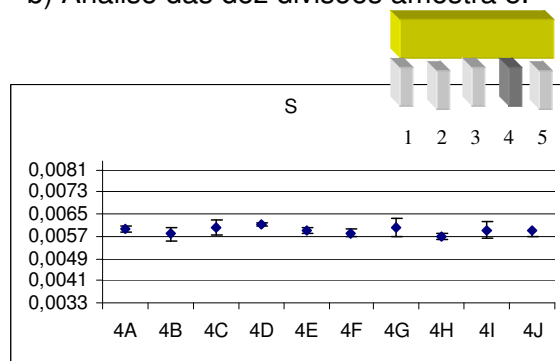
a) Análise das dez divisões amostra 1.



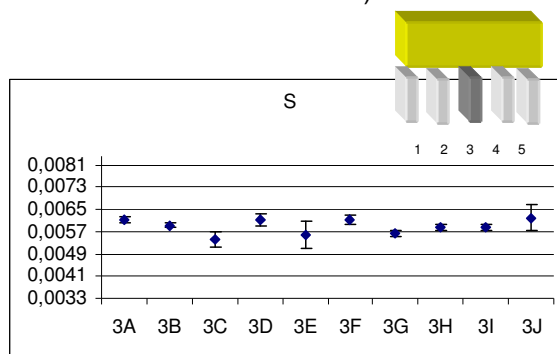
b) Análise das dez divisões amostra 5.



c) Análise das dez divisões amostra 2.



d) Análise das dez divisões amostra 4



e) Análise das dez divisões da amostra 3

Figura 5.12 - Gráficos dos resultados das análises de Manganês para o aço UBC









5.3.2.4. Nióbio

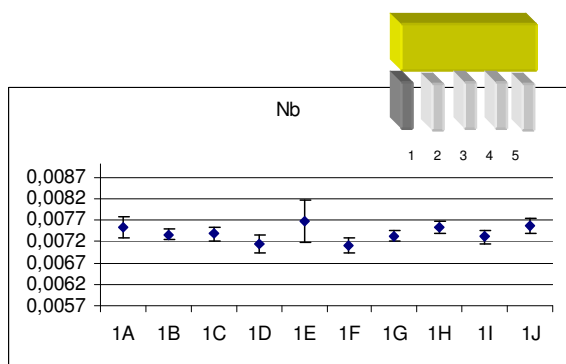
Na TabelaV.16 observa-se a existência de apenas uma amostra com teor que extrapola três desvios padrões, amostra 5F. Observando a Figura5.14 nota-se que as amostras 1E, 2H possuem variações de resultados superior as demais.

As informações reunidas na TabelaV.16 mostram que o teste F ANOVA fator único não recusou a hipótese nula para as amostras das espessuras C, G e I o que leva a acreditar que a análise das amostras de cada uma dessas espessuras possuem a mesma média independente da largura amostrada

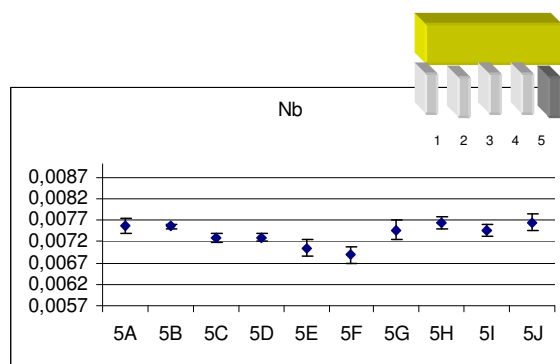
TabelaV.15 - Visão esquemática da placa mostrando as amostras estatisticamente semelhantes para o elemento Nióbio. (desvio padrão médio=0,0002)

1A	0,0075	2A	0,0074	3A	0,0071	4A.	0,0073	5A	0,0075
1B	0,0074	2B	0,0073	3B	0,0072	4B	0,0077	5B	0,0076
1C	0,0074	2C	0,0073	3C	0,0073	4C	0,0074	5C	0,0073
1D	0,0071	2D	0,0075	3D	0,0074	4D	0,0071	5D	0,0073
1E	0,0077	2E	0,0070	3E	0,0077	4E	0,0072	5E	0,0071
1F	0,0071	2F	0,0076	3F	0,0074	4F	0,0075	5F	0,0069
1G	0,0073	2G	0,0075	3G	0,0075	4G	0,0074	5G	0,0075
1H	0,0075	2H	0,0072	3H	0,0077	4H	0,0072	5H	0,0076
1I	0,0073	2I	0,0073	3I	0,0073	4I	0,0075	5I	0,0075
1J	0,0076	2J	0,0077	3J	0,0073	4J	0,0073	5J	0,0076

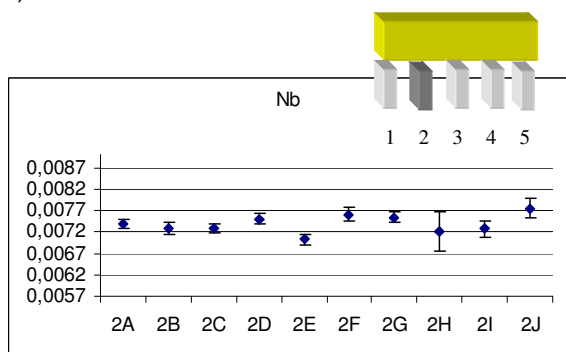
$<3\sigma$ 
 -2σ 
 $-\sigma$ 
 Média
  $+\sigma$
 $+2\sigma$
 $+3\sigma$
 $4\sigma<$



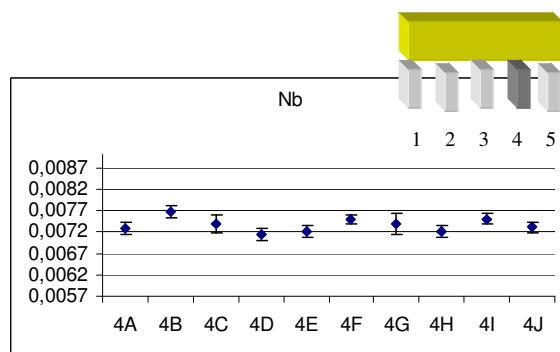
a) Análise das dez divisões amostra 1.



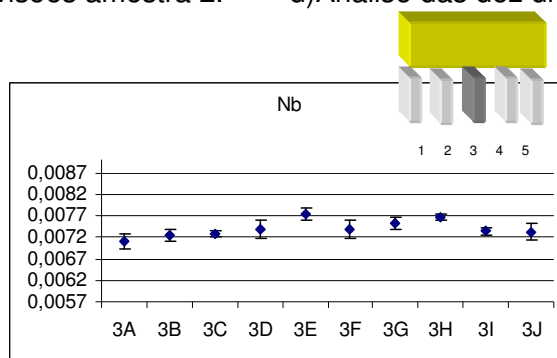
b) Análise das dez divisões amostra 5.



c) Análise das dez divisões amostra 2.



d) Análise das dez divisões amostra 4



e) Análise das dez divisões da amostra 3

Figura5.13 - Gráficos dos resultados das análises de Nióbio aço UBC









5.3.2.5. Fósforo

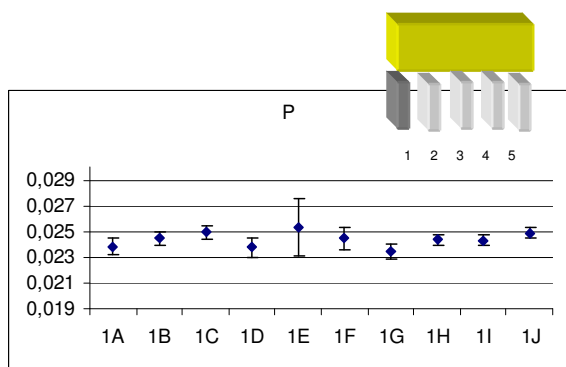
Na TabelaV.17 não se observa existência de amostras com teores que extrapolam a três desvios padrões. Observando a Figura5.13 nota-se que as amostras 1E, 2E, 1F, 2H, 3J e 5D possuem variações de resultados superior as demais.

As informações reunidas na TabelaV.17 mostram que o teste F ANOVA fator único não recusou a hipótese nula para as amostras das espessuras A, B, E, F e J o que leva a acreditar que a análise das amostras de cada uma dessas espessuras possuem a mesma média independente da largura amostrada

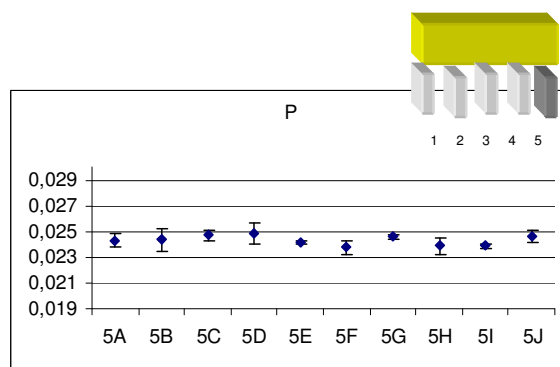
TabelaV.16- Visão esquemática da placa mostrando as amostras estatisticamente semelhantes para o elemento Fósforo. (desvio padrão médio=0,001)

1A	0,024	2A	0,025	3A	0,025	4A.	0,025	5A	0,024
1B	0,024	2B	0,024	3B	0,025	4B	0,024	5B	0,024
1C	0,025	2C	0,025	3C	0,024	4C	0,025	5C	0,025
1D	0,024	2D	0,024	3D	0,025	4D	0,025	5D	0,025
1E	0,025	2E	0,024	3E	0,024	4E	0,025	5E	0,024
1F	0,024	2F	0,024	3F	0,025	4F	0,025	5F	0,024
1G	0,023	2G	0,025	3G	0,024	4G	0,024	5G	0,025
1H	0,024	2H	0,025	3H	0,025	4H	0,024	5H	0,024
1I	0,024	2I	0,025	3I	0,024	4I	0,025	5I	0,024
1J	0,025	2J	0,024	3J	0,025	4J	0,024	5J	0,025

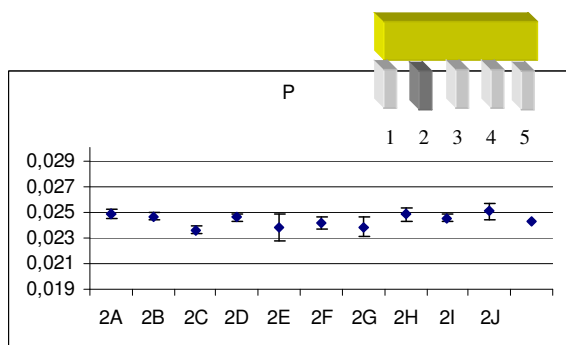
$<3\sigma$ 
 -2σ 
 $-\sigma$ 
 Média
  $+\sigma$
 $+2\sigma$
 $+3\sigma$
 $4\sigma<$



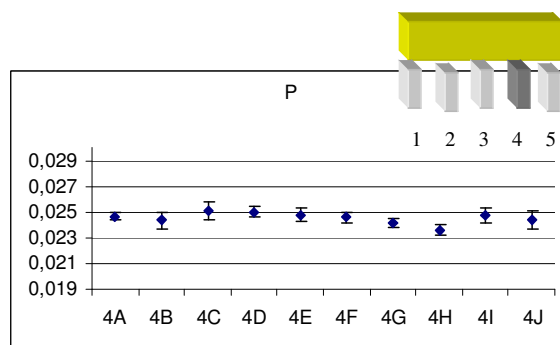
a) Análise das dez divisões amostra 1.



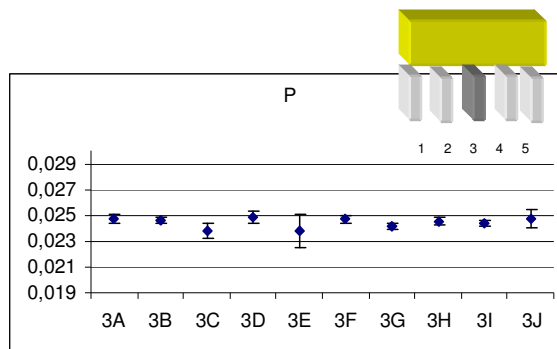
b) Análise das dez divisões amostra 5.



c) Análise das dez divisões amostra 2.



d) Análise das dez divisões amostra 4



e) Análise das dez divisões da amostra 3

Figura5.14 - Gráficos dos resultados das análises de Fósforo aço UBC









5.3.2.6. Alumínio

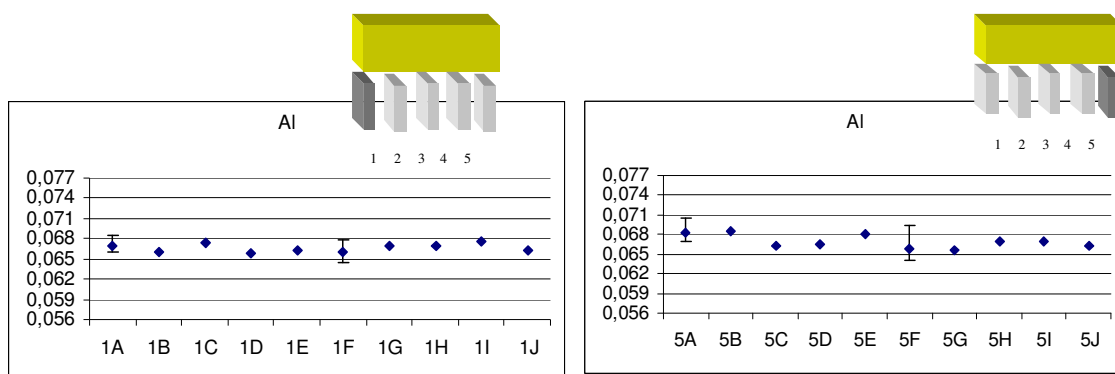
Na TabelaV.17 não se observa existência de amostras com teores que extrapolam a três desvios padrões. Observando a Figura5.15 nota-se que as amostras 1E, 2E, 1F, 2H, 3J e 5D possuem variações de resultados superior as demais.

As informações reunidas na TabelaV.17 mostram que o teste F ANOVA fator único não recusou a hipótese nula para as amostras das espessuras A, B, E, F e J o que leva a acreditar que a análise das amostras de cada uma dessas espessuras possuem a mesma média independente da largura amostrada

TabelaV. 17 - Visão esquemática da placa mostrando as amostras estatisticamente semelhantes para o elemento Alumínio. (desvio padrão médio=0,001)

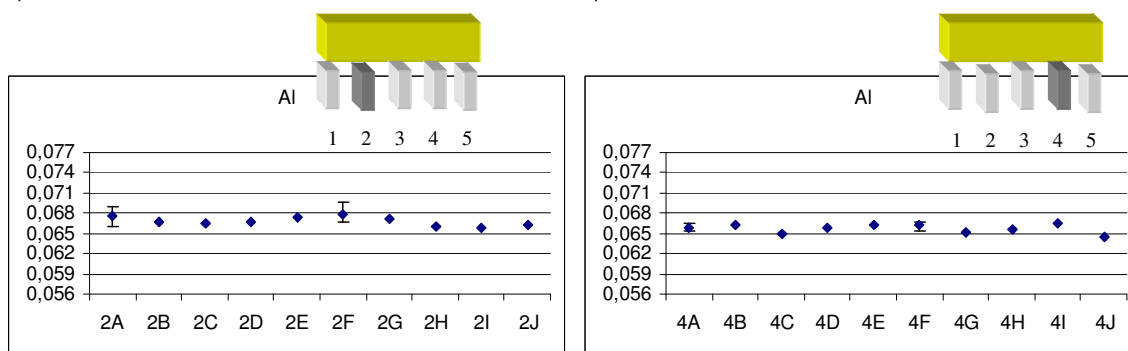
1A	0,067	2A	0,068	3A	0,067	4A.	0,066	5A	0,068
1B	0,066	2B	0,067	3B	0,066	4B	0,066	5B	0,069
1C	0,067	2C	0,066	3C	0,066	4C	0,065	5C	0,066
1D	0,066	2D	0,067	3D	0,066	4D	0,066	5D	0,067
1E	0,066	2E	0,067	3E	0,067	4E	0,066	5E	0,068
1F	0,066	2F	0,068	3F	0,066	4F	0,066	5F	0,066
1G	0,067	2G	0,067	3G	0,066	4G	0,065	5G	0,066
1H	0,067	2H	0,075	3H	0,066	4H	0,066	5H	0,067
1I	0,068	2I	0,066	3I	0,067	4I	0,067	5I	0,067
1J	0,066	2J	0,066	3J	0,067	4J	0,065	5J	0,066

$<3\sigma$ 
 -2σ 
 $-\sigma$ 
 Média
  $+\sigma$
 $+2\sigma$
 $+3\sigma$
 $4\sigma<$



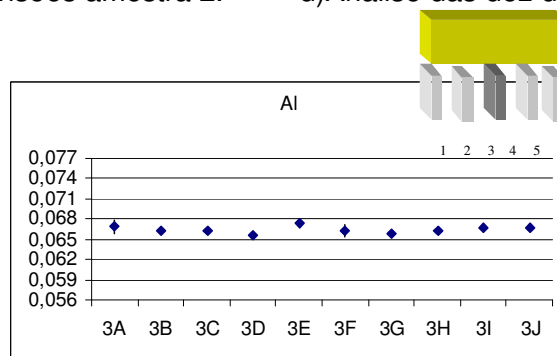
a) Análise das dez divisões amostra 1

b) Análise das dez divisões amostra 5.



c) Análise das dez divisões amostra 2.

d) Análise das dez divisões amostra 4



e) Análise das dez divisões da amostra 3

Figura5.15 - Gráficos dos resultados das análises de Alumínio aço UBC









5.3.2.7. Silício

Na TabelaV.17 não se observa existência de amostras com teores que extrapolam a três desvios padrões. Observando a Figura5.15 nota-se que as amostras 1E, 2E, 1F, 2H, 3J e 5D possuem variações de resultados superior as demais.

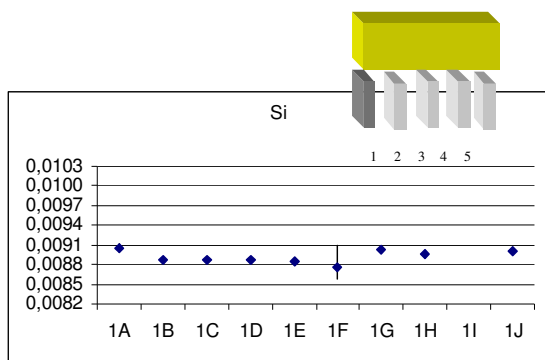
As informações reunidas na TabelaV.17 mostram que o teste F ANOVA fator único não recusou a hipótese nula para as amostras das espessuras A, B, E, F e J o que leva a acreditar que a análise das amostras de cada uma dessas espessuras possuem a mesma média independente da largura amostrada

TabelaV. 18 - Visão esquemática da placa mostrando as amostras estatisticamente semelhantes para o elemento Silício. (desvio padrão médio=0,0001)

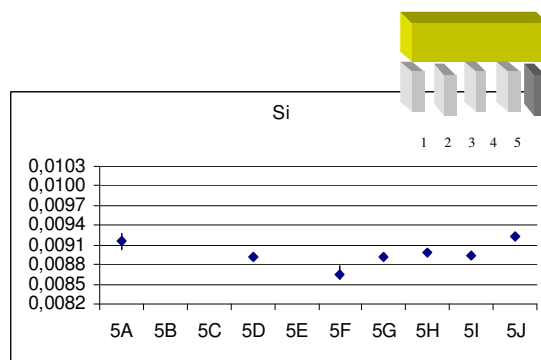
1A	0,0090	2A	0,0089	3A	0,0087	4A.	0,0087	5A	0,0092
1B	0,0089	2B	0,0088	3B	0,0086	4B	0,0088	5B	0,0131
1C	0,0089	2C	0,0086	3C	0,0087	4C	0,0087	5C	0,0128
1D	0,0089	2D	0,0088	3D	0,0089	4D	0,0084	5D	0,0089
1E	0,0088	2E	0,0088	3E	0,0091	4E	0,0084	5E	0,0128
1F	0,0088	2F	0,0090	3F	0,0089	4F	0,0088	5F	0,0086
1G	0,0090	2G	0,0128	3G	0,0088	4G	0,0089	5G	0,0089
1H	0,0090	2H	0,0088	3H	0,0088	4H	0,0087	5H	0,0090
1I	0,0131	2I	0,0091	3I	0,0089	4I	0,0090	5I	0,0089
1J	0,0090	2J	0,0090	3J	0,0092	4J	0,0089	5J	0,0092

$<3\sigma$ 
 -2σ 
 $-\sigma$ 
 Média
  $+\sigma$
 $+2\sigma$
 $+3\sigma$
 $4\sigma<$

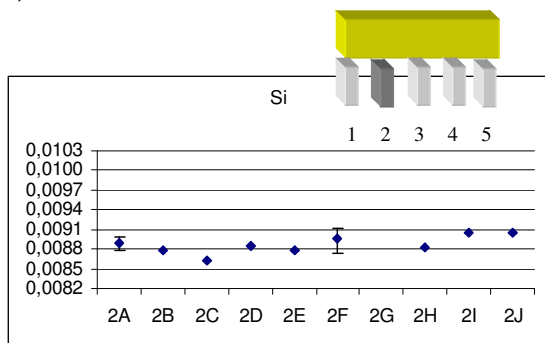
Os gráficos e tabelas demonstrativos das dispersões dos teores analisados dos diversos elementos químicos foram esclarecedores para a compreensão do perfil da dispersão dos elementos nas placas de LC. Os resultados do teste F ANOVA sofreu influência das diferentes variações das análises químicas dos elementos nas amostras, sendo que uma grande variação de análise em uma amostra levava o teste a considerar todo um grupo de amostras como igual, não recusar a hipótese nula. Tal resultado representa uma contradição uma vez que varias amostras deste grupo apresentavam médias e dispersões diferentes. Sendo assim, julga-se necessário efetuar-se uma comparação entre os resultados encontrados na placa e os da amostra do aço líquido para se chegar a um critério de aprovação valido para a aprovação da corrida por meio de amostras em placa.



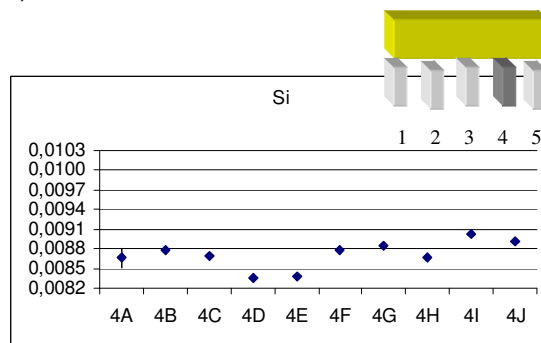
a) Análise das dez divisões amostra 1



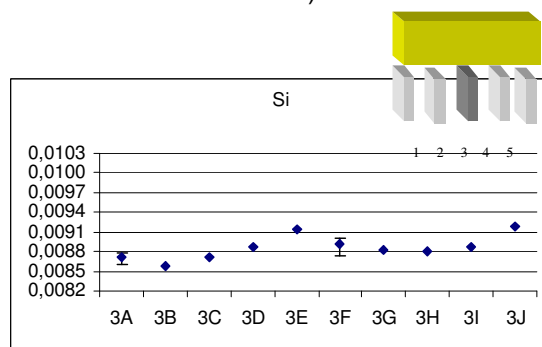
b) Análise das dez divisões amostra 5.



c) Análise das dez divisões amostra 2.



d) Análise das dez divisões amostra 4



e) Análise das dez divisões da amostra 3

Figura5.16 - Gráficos dos resultados das análises de Silício, aço UBC

5.4. Comparação de amostra de placa e aço líquido

Efetuiu-se uma comparação, dos diversos elementos químicos abordados nesse estudo, entre as amostras de aço líquido e na segunda placa lingotada em corridas rotineiras. A necessidade da comparação com a segunda placa reside em manter-se a conformidade de posição da amostragem ao longo de todo o estudo. Nas figuras 5.15 a 5.21 para os aços API e UBC são apresentados o relacionamento entre as análises químicas dos diversos elementos químicos em amostras de aço líquido e de placa, a regressão linear dos pontos das amostras de rotina, a equação da reta formada, a reta pontilhada representando a regressão ideal onde $Y=X$. Todas as amostras de placa foram retiradas nas posições rotineiras 1C, 5C, 1G ou 5G, o que é razoável diante das dispersões dos resultados de análise química verificados nas Figuras 5.3 a 5.14.

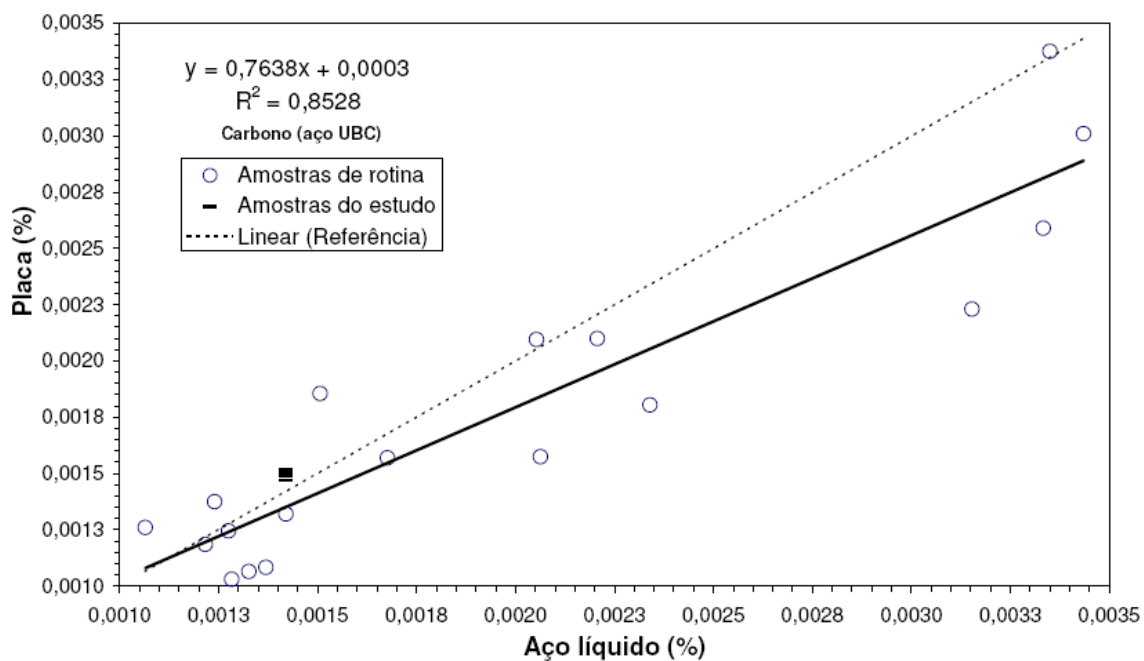
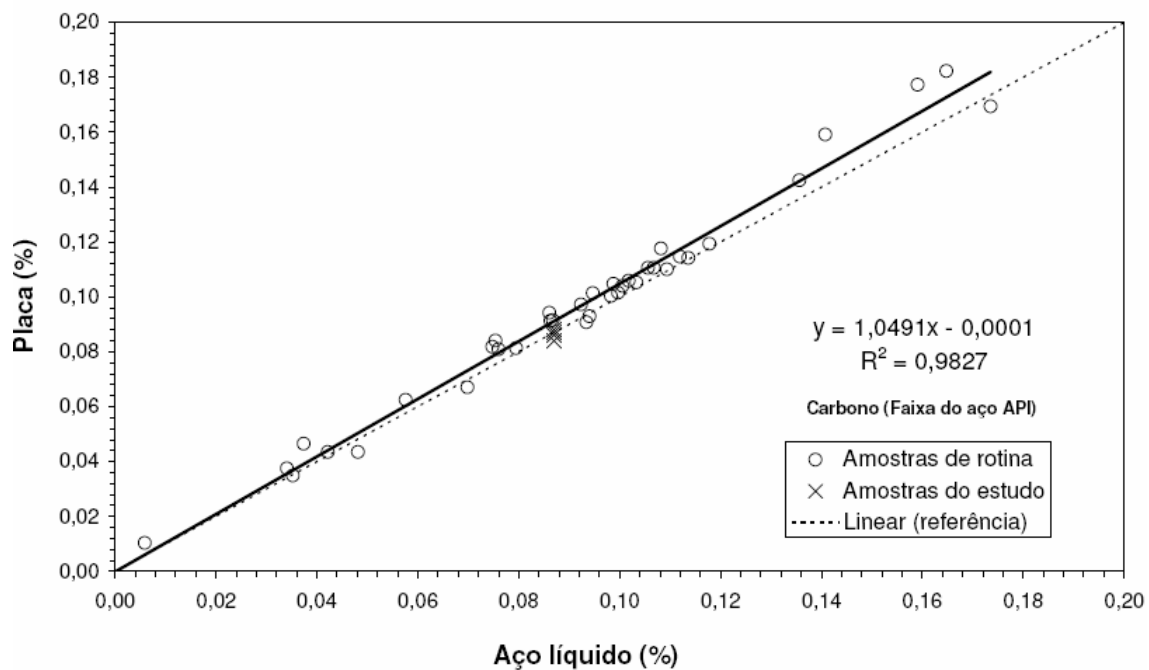


Figura5.17 – Comparação entre teores de Carbono: amostras de aço líquido e placa

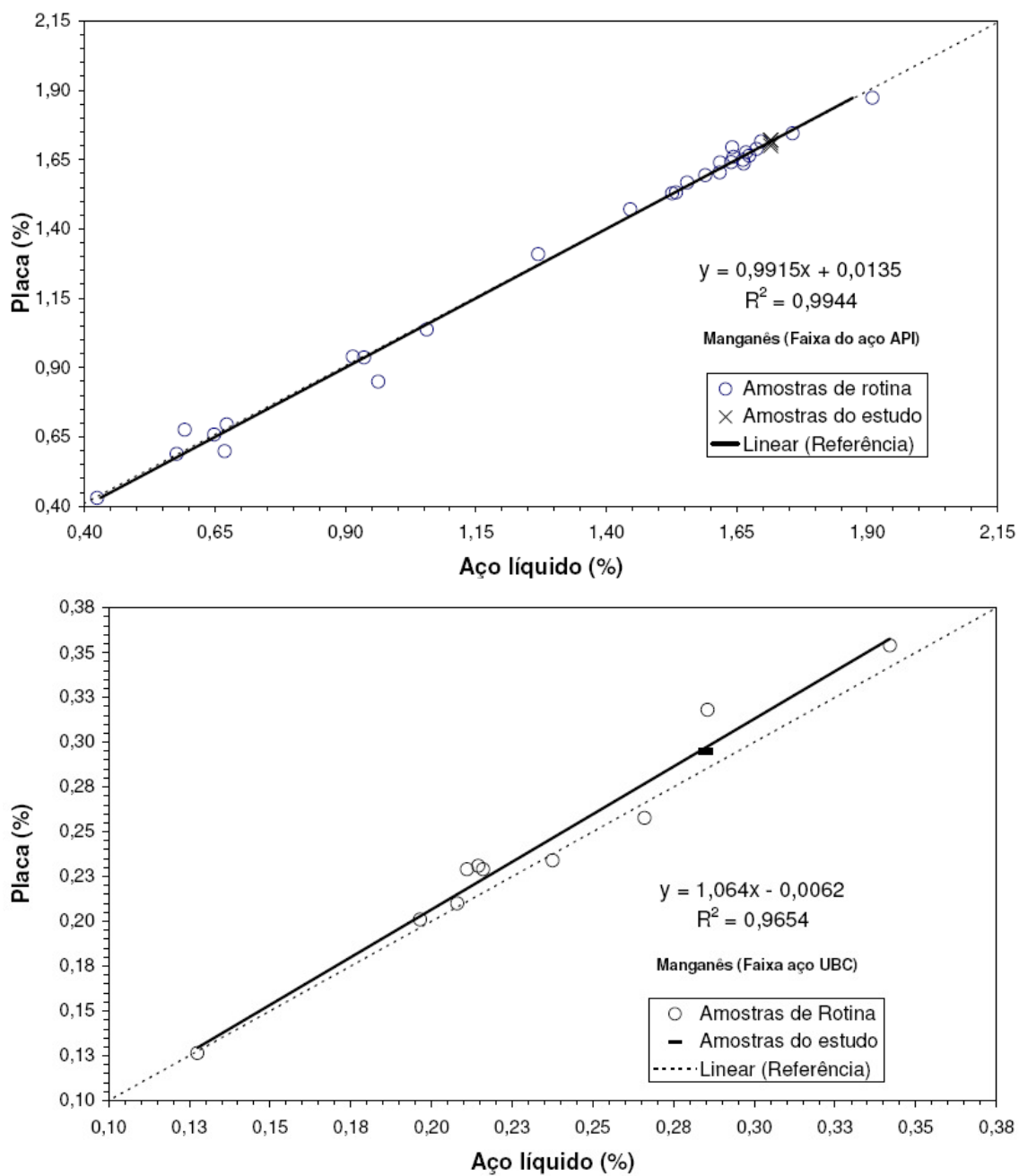


Figura5.18 – Comparação entre teores de Manganês: amostras de aço líquido e placa

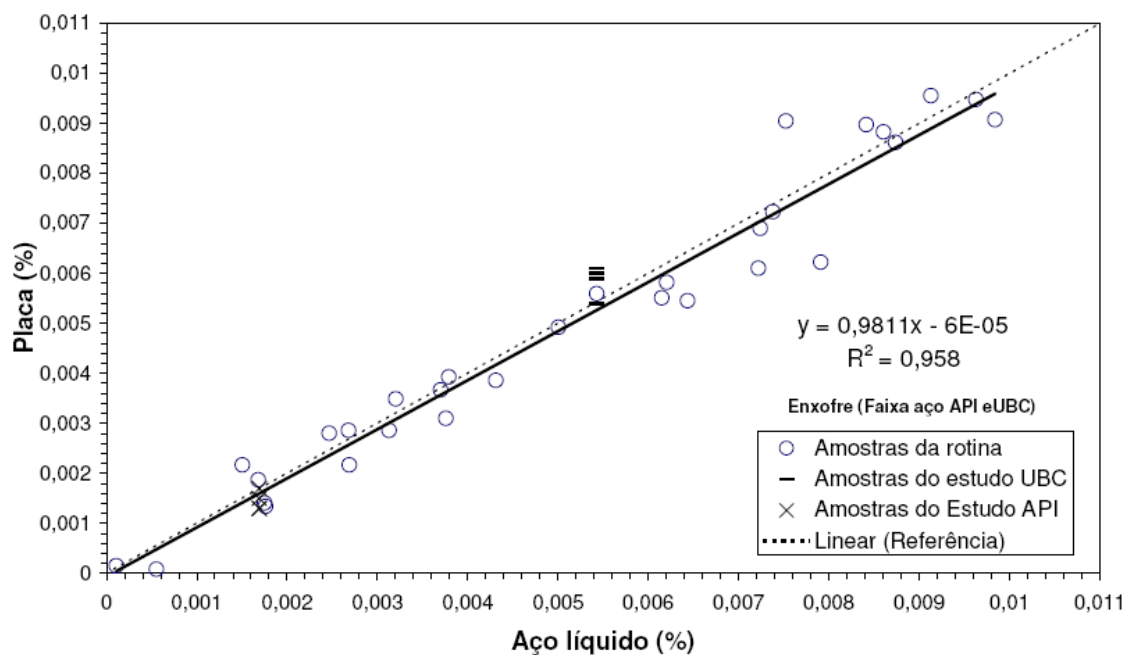


Figura5.19 – Comparação entre teores de Enxofre: amostras de aço líquido e placa

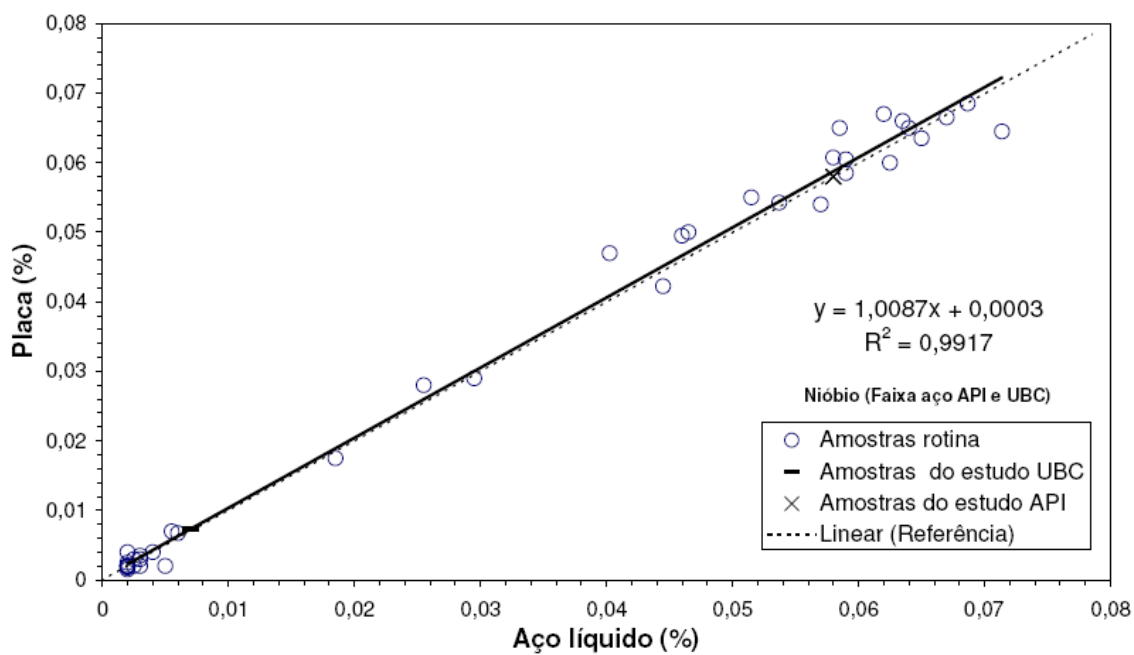


Figura5.20 – Comparação entre teores de Nióbio: amostras de aço líquido e placa

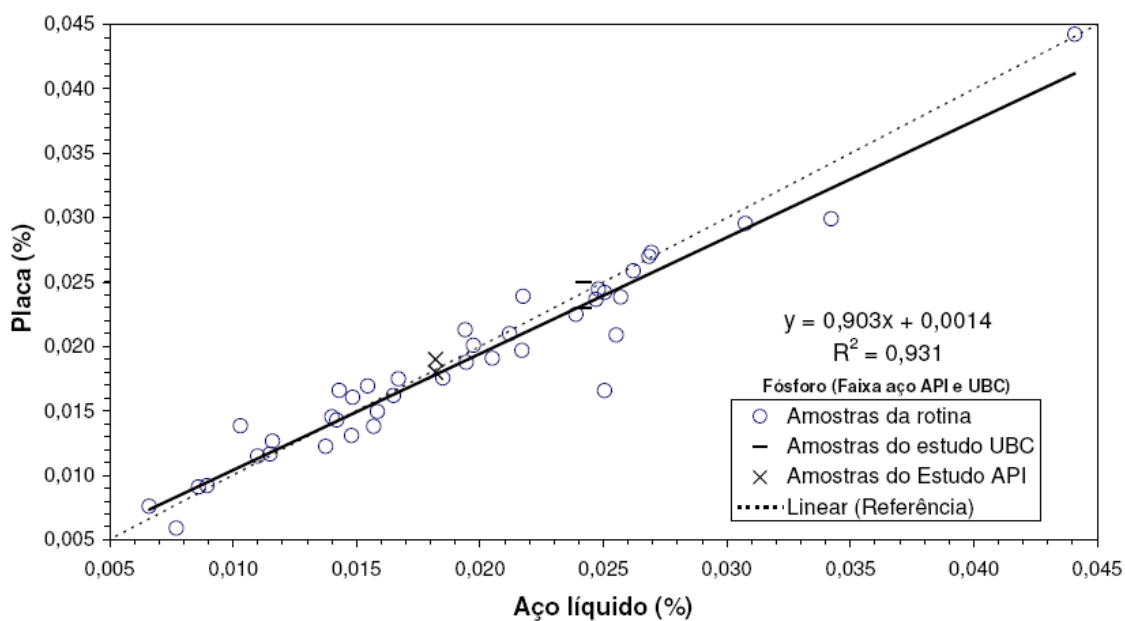


Figura5.21 – Comparação teor de Fósforo, amostras de aço líquido vs placa

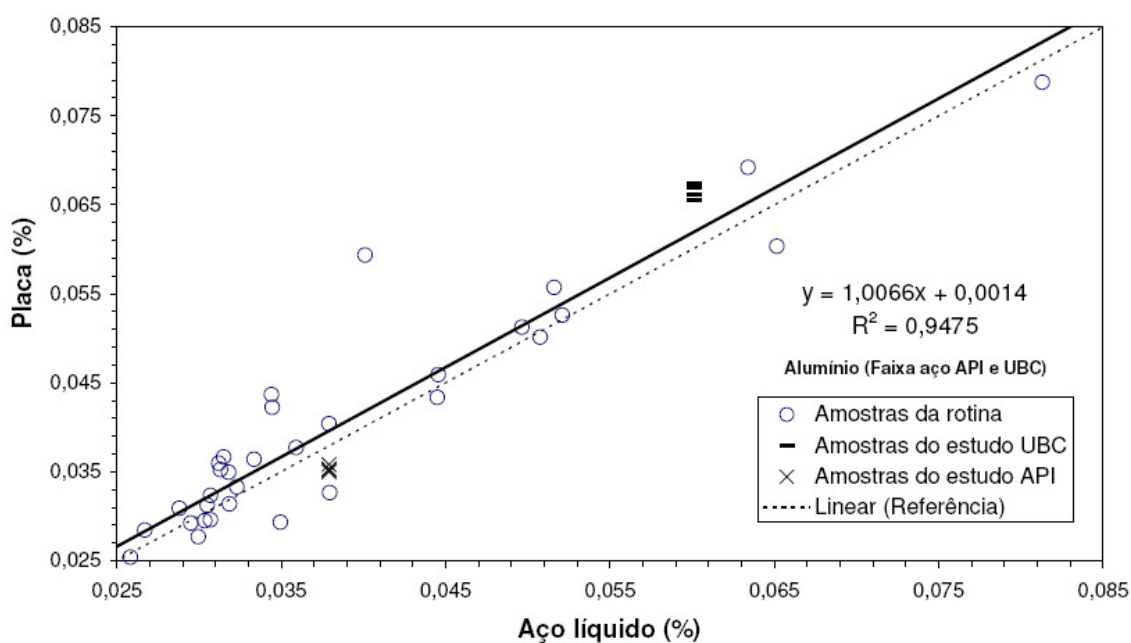


Figura5.22 – Comparação teor de Alumínio, amostras de aço líquido vs placa

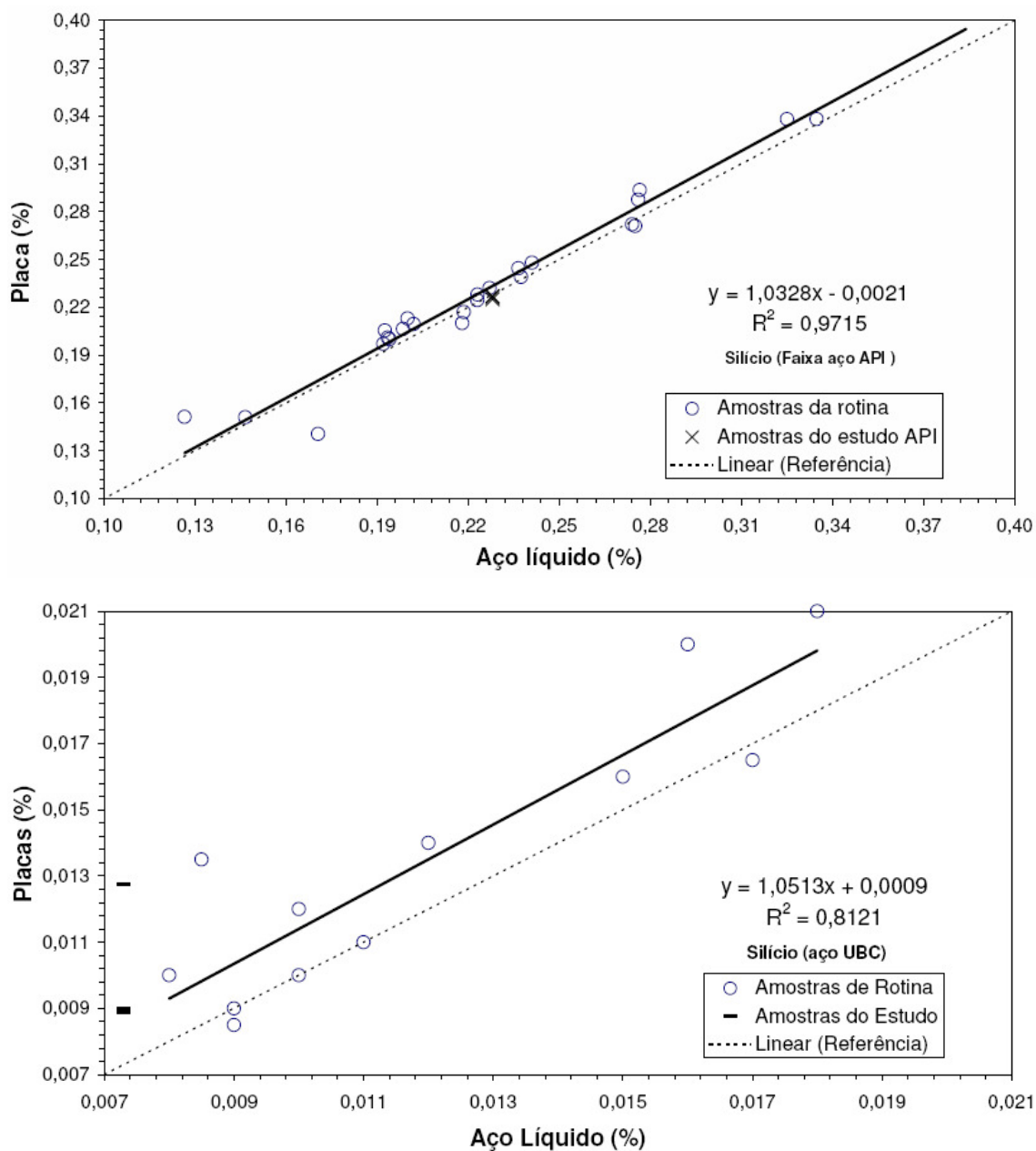


Figura5.23 – Comparação teor de Silício, amostras de aço líquido vs placa

As figuras 5.15 a 5.20 mostram que, de um modo geral, foram obtidas boas correlações entre as análises químicas dos elementos das amostras de placa e aço líquido. Contudo, ainda é necessário saber se os resultados de análise química das amostras de placa estão dentro da faixa de incerteza do laboratório.

Para tanto, utilizou-se a incerteza da análise química dos elementos do estudo, publicado pelo laboratório químico conforme norma 17025, e o resultado das análises da amostra do aço líquido, TabelaV.17, para obter a confirmação da semelhança entre as amostras. As tabelas V.18 a V.24 apresentam os resultados dessa confirmação, sendo aqueles considerados não semelhantes aos do aço líquido tiveram suas células coloridas de cinza.

TabelaV.19 – Resultado do aço líquido e incerteza da análise do Laboratório, Aço API

	C	Mn	S	Nb	P	Al	Si
Teor (%)	0,0872	1,7150	0,00169	0,058	0,0182	0,0379	0,228
Incerteza Lab	0,0050	0,0095	0,0006	0,0006	0,0012	0,0027	0,021

TabelaV.20- Visão esquemática da placa mostrando as amostras estatisticamente diferentes do aço líquido, elemento Carbono, Aço API

	1	2	3	4	5
A	0,085	0,087	0,087	0,088	0,085
B	0,086	0,087	0,088	0,088	0,084
C	0,084	0,087	0,086	0,086	0,086
D	0,084	0,086	0,087	0,087	0,086
E	0,085	0,128	0,082	0,085	0,086
F	0,086	0,087	0,087	0,087	0,088
G	0,087	0,087	0,086	0,087	0,088
H	0,090	0,089	0,088	0,087	0,088
I	0,087	0,088	0,087	0,088	0,087
J	0,088	0,087	0,091	0,089	0,088

TabelaV.21- Visão esquemática da placa mostrando as amostras estatisticamente diferentes do aço líquido, elemento Manganês, Aço API

	1	2	3	4	5
A	1,73	1,72	1,72	1,72	1,72
B	1,73	1,71	1,73	1,72	1,72
C	1,72	1,72	1,72	1,72	1,72
D	1,71	1,72	1,71	1,71	1,71
E	1,71	1,92	1,68	1,72	1,75
F	1,71	1,71	1,70	1,71	1,70
G	1,71	1,71	1,70	1,71	1,70
H	1,71	1,72	1,71	1,71	1,71
I	1,70	1,71	1,70	1,71	1,71
J	1,71	1,71	1,71	1,70	1,69

TabelaV.22- Visão esquemática da placa mostrando as amostras estatisticamente diferentes do aço líquido, elemento Enxofre, Aço API

	1	2	3	4	5
A	0,0016	0,0015	0,0015	0,0018	0,0015
B	0,0014	0,0019	0,0014	0,0016	0,0013
C	0,0017	0,0016	0,0017	0,0017	0,0015
D	0,0017	0,0014	0,0015	0,0013	0,0012
E	0,0013	0,0028	0,0014	0,0016	0,0014
F	0,0014	0,0012	0,0011	0,0010	0,0012
G	0,0013	0,0014	0,0013	0,0013	0,0013
H	0,0013	0,0014	0,0013	0,0015	0,0016
I	0,0015	0,0018	0,0014	0,0014	0,0014
J	0,0015	0,0014	0,0015	0,0014	0,0018

TabelaV.23- Visão esquemática da placa mostrando as amostras estatisticamente diferentes do aço líquido, elemento Nióbio, Aço API

	1	2	3	4	5
A	0,059	0,059	0,059	0,06	0,058
B	0,059	0,058	0,06	0,057	0,058
C	0,058	0,059	0,058	0,058	0,058
D	0,058	0,059	0,058	0,058	0,058
E	0,059	0,101	0,052	0,055	0,059
F	0,058	0,059	0,057	0,058	0,058
G	0,058	0,059	0,057	0,058	0,058
H	0,059	0,06	0,059	0,058	0,058
I	0,058	0,059	0,058	0,058	0,059
J	0,059	0,059	0,059	0,058	0,057

TabelaV.24- Visão esquemática da placa mostrando as amostras estatisticamente diferentes do aço líquido, elemento Fósforo, Aço API

	1	2	3	4	5
A	0,019	0,019	0,019	0,020	0,019
B	0,019	0,021	0,019	0,019	0,019
C	0,019	0,019	0,019	0,019	0,019
D	0,019	0,019	0,019	0,019	0,019
E	0,019	0,031	0,017	0,018	0,019
F	0,019	0,019	0,018	0,018	0,018
G	0,018	0,019	0,018	0,019	0,018
H	0,019	0,019	0,019	0,019	0,019
I	0,019	0,020	0,019	0,019	0,019
J	0,019	0,019	0,019	0,019	0,019

TabelaV.25- Visão esquemática da placa mostrando as amostras estatisticamente diferentes do aço líquido, elemento Alumínio, Aço API

	1	2	3	4	5
A	0,0360	0,0352	0,0356	0,0356	0,0354
B	0,0354	0,0355	0,0355	0,0355	0,0355
C	0,0358	0,0356	0,0356	0,0356	0,0353
D	0,0358	0,0357	0,0355	0,0357	0,0355
E	0,0356	0,0358	0,0363	0,0370	0,0356
F	0,0355	0,0350	0,0350	0,0349	0,0350
G	0,0352	0,0350	0,0351	0,0353	0,0350
H	0,0350	0,0352	0,0354	0,0355	0,0356
I	0,0356	0,0355	0,0357	0,0359	0,0359
J	0,0357	0,0353	0,0355	0,0353	0,0355

TabelaV.26- Visão esquemática da placa mostrando as amostras estatisticamente diferentes do aço líquido, elemento Silício, Aço API

	1	2	3	4	5
A	0,226	0,225	0,225	0,227	0,225
B	0,225	0,225	0,226	0,225	0,225
C	0,226	0,226	0,225	0,225	0,225
D	0,225	0,226	0,225	0,225	0,226
E	0,225	0,247	0,224	0,226	0,227
F	0,229	0,229	0,227	0,228	0,227
G	0,227	0,228	0,226	0,228	0,227
H	0,228	0,23	0,228	0,228	0,228
I	0,227	0,227	0,227	0,228	0,228
J	0,229	0,228	0,228	0,227	0,228

Agrupando todas as amostras não representativas em relação aos elementos químicos analisados no aço líquido e representando-as como célula na cor cinza, TabelaV.26, obtém-se, então, a informação de pontos de amostragem com representatividade para todos os elementos da placa API do estudo.

TabelaV.27- Visão esquemática da placa mostrando possíveis pontos de amostragem com representatividade para todos os elementos no estudo, Aço API

	1	2	3	4	5
A					
B					
C					
D					
E					
F					
G					
H					
I					
J					

Conforme apresentado na TabelaV.26, das posições rotineiramente amostradas nas placas de LC da Usiminas, apenas a posição 5G não se mostrou representativa, quando comparada a amostra retirada no aço líquido. As posições de amostragem 1C e 5C oferecem uma área maior onde o erro do corte não afetará a qualidade da amostra. Em comparação ao procedimento adotado na Usiminas, a posição recomendada pela ISO14284 (posições 2C, 4C, 2G, 4G) apenas a 4C mostrou-se semelhante ao aço líquido. Portanto, para o aço API, recomenda-se a amostragem nas posições 1C e 5C.

Repetindo o procedimento utilizado no API para o aço UBC. A TabelaV.27 contem as informações do aço líquido e a incerteza do laboratório.

TabelaV.28 – Resultado do aço líquido e incerteza da análise do Laboratório, Aço UBC

	C	Mn	S	Nb	P	Al	Si
Teor (%)	0,0014	0,285	0,00543	0,0070	0,0242	0,0601	0,007
Incerteza Lab	0,0002	0,013	0,0006	0,0009	0,0028	0,0038	0,004

Comparando os resultados das análises dos elementos químicos da amostra do aço líquido com os mesmos na placa do estudo, ter-se-a as tabelas V.29 a V.35, onde células achuradas de cinza representam amostras sem equivalência às do aço líquido.

TabelaV.29- Visão esquemática da placa mostrando as amostras estatisticamente diferentes do aço líquido, elemento Carbono, Aço UBC

	1	2	3	4	5
A	0,0015	0,0015	0,0016	0,0015	0,0016
B	0,0015	0,0016	0,0015	0,0015	0,0015
C	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015
D	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015	0,0016
E	0,0015	0,0016	0,0015	0,0015	0,0015
F	0,0015	0,0015	0,0016	0,0015	0,0015
G	0,0015	0,0015	0,0015	0,0016	0,0015
H	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015	0,0016
I	0,0016	0,0015	0,0016	0,0016	0,0016
J	0,0016	0,0015	0,0016	0,0016	0,0015

TabelaV.30- Visão esquemática da placa mostrando as amostras estatisticamente diferentes do aço líquido, elemento Manganês, Aço UBC

	1	2	3	4	5
A	0,295	0,294	0,294	0,294	0,294
B	0,294	0,295	0,294	0,296	0,297
C	0,295	0,294	0,294	0,296	0,296
D	0,294	0,295	0,294	0,296	0,294
E	0,295	0,295	0,296	0,295	0,295
F	0,295	0,295	0,295	0,296	0,294
G	0,294	0,296	0,295	0,297	0,294
H	0,296	0,293	0,295	0,293	0,294
I	0,294	0,294	0,294	0,294	0,292
J	0,295	0,293	0,294	0,294	0,293

TabelaV.31- Visão esquemática da placa mostrando as amostras estatisticamente diferentes do aço líquido, elemento Enxofre, Aço UBC

	1	2	3	4	5
A	0,0056	0,0060	0,0061	0,0059	0,0059
B	0,0059	0,0057	0,0059	0,0058	0,0056
C	0,0061	0,0059	0,0054	0,0060	0,0060
D	0,0055	0,0057	0,0061	0,0061	0,0062
E	0,0061	0,0057	0,0056	0,0059	0,0058
F	0,0059	0,0056	0,0061	0,0058	0,0057
G	0,0054	0,0059	0,0056	0,0060	0,0059
H	0,0057	0,0062	0,0058	0,0057	0,0056
I	0,0057	0,0063	0,0058	0,0059	0,0057
J	0,0061	0,0058	0,0062	0,0059	0,0062

TabelaV.32- Visão esquemática da placa mostrando as amostras estatisticamente diferentes do aço líquido, elemento Nióbio, Aço UBC

	1	2	3	4	5
A	0,0075	0,0074	0,0071	0,0073	0,0075
B	0,0074	0,0073	0,0072	0,0077	0,0076
C	0,0074	0,0073	0,0073	0,0074	0,0073
D	0,0071	0,0075	0,0074	0,0071	0,0073
E	0,0077	0,007	0,0077	0,0072	0,0071
F	0,0071	0,0076	0,0074	0,0075	0,0069
G	0,0073	0,0075	0,0075	0,0074	0,0075
H	0,0075	0,0072	0,0077	0,0072	0,0076
I	0,0073	0,0073	0,0073	0,0075	0,0075
J	0,0076	0,0077	0,0073	0,0073	0,0076

TabelaV.33- Visão esquemática da placa mostrando as amostras estatisticamente diferentes do aço líquido, elemento Fósforo, Aço UBC

	1	2	3	4	5
A	0,024	0,025	0,025	0,025	0,024
B	0,024	0,024	0,025	0,024	0,024
C	0,025	0,025	0,024	0,025	0,025
D	0,024	0,024	0,025	0,025	0,025
E	0,025	0,024	0,024	0,025	0,024
F	0,024	0,024	0,025	0,025	0,024
G	0,023	0,025	0,024	0,024	0,025
H	0,024	0,025	0,025	0,024	0,024
I	0,024	0,025	0,024	0,025	0,024
J	0,025	0,024	0,025	0,024	0,025

TabelaV.34- Visão esquemática da placa mostrando as amostras estatisticamente diferentes do aço líquido, elemento Alumínio, Aço UBC

	1	2	3	4	5
A	0,0669	0,0676	0,0669	0,0659	0,0684
B	0,0662	0,0668	0,0663	0,0663	0,0685
C	0,0674	0,0664	0,0663	0,0650	0,0662
D	0,0657	0,0666	0,0657	0,0658	0,0665
E	0,0662	0,0674	0,0674	0,0662	0,0680
F	0,0661	0,0679	0,0663	0,0662	0,0659
G	0,0669	0,0672	0,0659	0,0652	0,0655
H	0,0669	0,0747	0,0662	0,0655	0,0669
I	0,0675	0,0657	0,0667	0,0665	0,0670
J	0,0663	0,0663	0,0667	0,0646	0,0663

TabelaV.35- Visão esquemática da placa mostrando as amostras estatisticamente diferentes do aço líquido, elemento Silício, Aço UBC

	1	2	3	4	5
A	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009
B	0,009	0,009	0,009	0,009	0,013
C	0,009	0,009	0,009	0,009	0,013
D	0,009	0,009	0,009	0,008	0,009
E	0,009	0,009	0,009	0,008	0,013
F	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009
G	0,009	0,013	0,009	0,009	0,009
H	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009
I	0,013	0,009	0,009	0,009	0,009
J	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009

Agrupando todas as amostras não representativas, com pelo menos uma posição válida, quando comparada aos elementos químicos analisados no aço líquido e destacando-as por células de cor cinza, TabelaV.36, obtém-se, então, a informação dos pontos de amostragem com representatividade para todos os elementos da placa de UBC estudada. Conforme apresentado na TabelaV.33, todas as análises químicas do alumínio na placa, apresentaram variações superiores a incerteza do laboratório, TabelaV.27, não havendo posição onde se possa inferir o resultado do teor desse elemento ao aço líquido.

TabelaV.36 - Visão esquemática da placa mostrando possíveis pontos de amostragem com representatividade para todos os elementos no estudo, Aço UBC

	1	2	3	4	5
A					
B					
C					
D					
E					
F					
G					
H					
I					
J					

Conforme apresentado na TabelaV.36, das posições rotineiramente amostradas nas placas de LC da Usiminas, as posições 1C e 5C não se mostraram representativas, quando comparada a amostra retirada no aço líquido. As posições de amostragem 1G e 5G oferecem uma área maior onde o erro do corte não afetará a qualidade da amostra. Em comparação ao procedimento adotado na Usiminas, a posição

recomendada pela ISO14284 (posições 2C, 4C, 2G, 4G) apenas a 2G não se mostrou semelhante ao aço líquido, entretanto os cortes para retirada de amostras acarretam custos mais elevados. Portanto, para o aço UBC, recomenda-se a amostragem nas posições 1G e 5G.

6. CONCLUSÕES

Foi estudado a dispersão dos elementos C, Mn, S, Nb, P, Al, Si nos aços da qualidade API-X70 e nos aços UBC, do tipo IF-BH, em amostras de placas de lingotamento contínuo. Os resultados de análise química de amostras retiradas em diferentes locais da placa, previamente determinados, foram comparados aos teores dos respectivos elementos, determinados pela técnica tradicional de análise química em amostras retiradas no aço líquido. Após análises estatísticas dos resultados de análise química, pode-se concluir:

- O teste F ANOVA fator único não se mostrou adequado para uma avaliação segura da homogeneidade dos teores dos elementos químicos estudados nas amostras de placa. O teste requer amostras com desvios padrão semelhantes, entretanto, as amostras das placas de lingotamento contínuo estudadas possuem variações consideráveis em sua dispersão.
- A região central das placas do aço API apresentam grandes dispersões de resultados e deve ser evitada para a realização de análises de composição química em EEO-spark de todos os elementos do estudo.
- As amostras retiradas em placas podem ser utilizadas em substituição à do aço líquido, para aços API e IF-BH, nos elementos estudados, pois os resultados de análise química, em ambas as posições, apresentam boa correlação.
- O estudo permite concluir que, para o aço API, as posições 1C e 5C são as mais indicadas para a retirada de amostras. Análises químicas realizadas nessas amostras contribuem para manter a diferença em relação ao aço líquido dentro da incerteza do laboratório. Para o aço UBC, as posições 1G e 5G trarão benefícios adicionais de precisão de precisão, uma vez que, também mantém a diferença em relação ao aço líquido dentro da incerteza de resultados do laboratório.
- alumínio apresenta uma baixa dispersão entre resultados na placa mas uma diferença superior a incerteza do laboratório entre este e o resultado do aço líquido.

7. RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS

Comprovação da validade de um método de amostragem para avaliação de composição química em placas de lingotamento contínuo, com menores custos de retirada de amostra em comparação à técnica recomendada pela International Organization for Standardization.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Análise da dispersão de resultados em amostras retiradas no aço líquido
- Análises dos fatores de contaminação das amostras retiradas no aço líquido e sua prevenção
- Estudo das contaminações durante a amostragem de aço líquido

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ COSTA A, TAVARES R, *Modelamento Matemático da Zona de Mistura no Lingotamento Contínuo*, UFMG, Belo Horizonte 2003, tese de mestrado, metalurgia da transformação.
- ² LAIT J. E., BRIMACOMBE J. K., *Solidification during continuous casting of steel*, Continuous Casting, Iron and Steel Society of AIME, 1994, V2, capítulo 4, p.171-183
- ³ CARVALHO J. L.; *Curso Lingotamento Contínuo de Placas de Aço*; 1989, Cap2, ABM;
- ⁴ SENK D., SAFI M., MUNCH A., *Surface solidification Behaviour of micro-Alloyed Ateel under Continuous Casting Conditions*, Steel research, 2003, 74, 11/12, p.679-685
- ⁵ FLEMINGS M, Koseki T., *Solidification of Steel*, Cap.6
- ⁶ KOESNOHADI, KUSWANTO A.T., Improvement of centerline segregation of medium carbon steel slabs by soft reduction method. SEASIS Quarterly, v.28, n.3, July 1999, p.75-82.
- ⁷ SLICKERS K., *Automatic Emission Spectroscopy*, Bruehlische University Press, 1980, 243p.
- ⁸ RAMSEY M., *When is Sampling part of the measurement process?*, Accredited Quality Assured, V.9, Numeros 11-12, outubro, 2004, p.727-728
- ⁹ INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, Geneva, ISO14284, *Steel and Iron-Sampling and preparation of samples for determination of chemical composition*, 1996, 30p.
- ¹⁰ IISI.COMMITTEE ON TECHNOLOGY - TECHCO. *IISI study on clean steel: state of the art and process technology in clean steelmaking*, Brussels: IISI, 2004. 504p

¹¹ JACOBI H., WÜNNEMBERG K., *Methods for determination of oxide cleanness in steel*, IISI Study on clean steel, p.287-333

¹² PREBLINGER H., MAYR M., KALTENBRUNNER T., LETTNER J., *Quantitative assessment of segregates in continuously cast slabs by electron probe microanalysis*, Steel Research, 73, 2002, p.149-156

¹³ JACOBI H., *Investigation of centreline segregation and centreline porosity in CC-Slab*, steel reseach, 74, numero 11/12, 2003, p.667-678

¹⁴ BREHM A., *Produção de padrões para análise espectrométrica por emissão óptica de uma liga de aço AISI/SAE 1020*, UFRGS, Porto Alegre, 1999, 43p., tese de mestrado, metalurgia da transformação

¹⁵ VOLKER B.E., THOMSEN, *Moder Spectrochemical Analysis of Metals, An Intruduction for Users of Arc/Spark Instrumentation*, ASM international, 1998, 204p.

¹⁶ <http://oemagazine.com/fromTheMagazine/aug03/curvedcrystals.html>, observado na internet no dia 31/05/05

¹⁷ Adaptado da apresentação, "GDS for KIMM website.ppt", disponível na internet no dia 06/06/05

¹⁸ BOSS C., FREDEEN J., *Concepts, Intrumentation, and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry*, 2ed.,USA, The Perkin Elmer Corporation, 1999, pp. 1-7

¹⁹ www.thespectroscopynet.com/Theory/temperature.htm, observada na internet no dia 25 de abril de 2005

²⁰ www.spark-emission.com/spark1.htm, publicado na internet em 15 de novembro de 1999, observada em 13 de dezembro 2004

-
- ²¹ OHLWEILER A., *Fundamentos de análise instrumental*, Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1981. 490p.
- ²² HEMMERLIN M., PAULARD L., SCHOTTER G., *Determination of ultra-low carbon and nitrogen contents in steel: combustion versus electrical spark source emission spectrometry for steelmaking process control*, JAAS, 2003, num. 18, pp. 282-286
- ²³ AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Pennsylvania, E1019, *Determination of Carbon, Sulfur, Nitrogen and Oxygen in Steel and in Iron*, Pennsylvania, 1997, 28p
- ²⁴ BRITISH STANDARD INSTITUTION, Londres, BS EN ISO 9556:2001, *Steel and iron – Determination of total carbon content – Infrared absorption method after combustion in an induction furnace*, Londres, 2002, 8p
- ²⁵ LECO CORPORATION, *Carbon and Sulfur Determination*, Leco Induction Furnace Instruments, relatório 209-141-001 REV1, julho 2002, 29p
- ²⁶ Futado H, *Controle de qualidade de placas*,
- ²⁷ AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Pennsylvania, E340, *Standard Test Method for Macroetching Metals and Alloys*, Pennsylvania, 2000, 9p
- ²⁸ AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Pennsylvania, E1180, *Standard Practice for Preparing Sulfur Prints for Macrostructural Examination*, Pennsylvania, 2003, 4p
- ²⁹ USINAS SIDERURGICAS DE MINAS GERAIS S.A, Ipatinga, SC3900Q8PR0475, *Laboratório de Baumann 4.9 ISO9001, procedimento*, 2001, 21p.
- ³⁰ ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro, *ABNT NBR ISO/IEC 17025*, *Requisitos gerais para a competência de ensaios e calibração*, Rio de Janeiro, 2005, 31p.
- ³¹ APPLIED RESEARCH LABORATORIES, *Quality Assurance e Calibration Report*, instrumento 4460-0354, Eclubens, 2000, 42 p.
- ³² IAMASHITA C, ZUCCHINI R., *Metodologia para avaliação da homogeneidade de um ferro fundido cinzento visando a preparação de um material de referência*, São Paulo, Cong. Anual ABM, 1999, 54p.

³³ ZUCHINI et al, *avaliação da homogeneidade de padrões de teor de enxofre em óleo diesel*, Cong Anu P&D em petróleo e gás, 2,

³⁴ IAMASHITA C, ZUCCHINI R, *Estudo de experimentos visando determinação da homogeinidade de materiais laminados*, Sem. Controle Químico em Metalurgia, 14, BH, 1999

³⁵ LEVINE D.,BERENSON M., STEPHAN D.; *Estatística Teoria e Aplicações usando microsoft excel em português*, 1 ed, Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, 2000, p.400-409

³⁶ LAPPONI J. C., *Estatística usando Excel*, 1 ed., São Paulo, Laponi Treinamento e editora, 2000, 450 p.