

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Dissertação de Mestrado
Metalurgia Extrativa

“ Avaliação do Efeito do Volume e da Vazão de Gás
na Recuperação de Metais Oxidados no Processo de
Produção do Aço Inoxidável em Conversores AOD ”

Autor: Décio Sartori Felix Filho
Orientador: Prof. Roberto Parreiras Tavares

Belo Horizonte, dezembro de 2009.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Décio Sartori Felix Filho

AVALIAÇÃO DO EFEITO DO VOLUME E DA VAZÃO DE GÁS
NA RECUPERAÇÃO DE METAIS OXIDADOS NO PROCESSO DE
PRODUÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL EM CONVERSORES AOD

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, da Universidade Federal de Minas Gerais, em dezembro de 2009.

Área de concentração: Metalurgia Extrativa
Orientador: Prof. Roberto Parreiras Tavares

Belo Horizonte - Minas Gerais
Escola de Engenharia da UFMG
2009

Aos meus pais Décio S. Felix e Dulce M. A. Felix, aos meus irmãos Luciana, Silvana e Cláudio, ao meu filho Thiago S. R. Felix e a minha esposa Cristina D. R. Felix pela ajuda, incentivo e compreensão.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que contribuíram direta e indiretamente no desenvolvimento do trabalho de mestrado, especialmente:

A minha esposa que sempre apoiou e compreendeu com paciência os momentos de ausência.

Aos meus pais que sempre me apoiaram e me ensinaram o valor da educação.

Ao Prof. Roberto Parreiras Tavares pela orientação e apoio na realização do trabalho.

À Universidade Federal de Minas Gerais pela infra-estrutura disponibilizada.

Aos dirigentes da ArcelorMittal Inox Brasil pela oportunidade de aperfeiçoamento profissional e pelo recurso financeiro que viabilizaram a realização do trabalho.

Aos colegas da ArcelorMittal Inox Brasil que colaboraram na realização do trabalho, especialmente: Max Antônio Damázio, Alexandre Lopes Serrano, Rogério Geraldo de Carvalho, Hélcio de Araújo Quintão, João Domingos, Humberto Marin, Robson Monteiro, Maurício Ferreira, Joilson Moreira, Adão Adelcio e aos operadores e supervisores da Gerência de Convertedores.

Ao Prof. Luiz Fernando de Andrade de Castro e ao Dr. Pedro Nolasco pelos comentários e sugestões na apresentação da proposta de dissertação.

Às bibliotecárias da UFMG e da ArcelorMittal Inox Brasil, que auxiliaram nas pesquisas bibliográficas e obtenção de artigos técnicos.

SUMÁRIO

	Página
DEDICATÓRIA.....	iii
AGRADECIMENTOS.....	iv
SUMÁRIO.....	v
LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE SÍMBOLOS.....	x
RESUMO.....	xiii
ABSTRACT.....	xiv
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 Aços Inoxidáveis.....	4
3.2 Produção de Aços Inoxidáveis na ArcelorMittal Inox Brasil.....	5
3.3 O Processo AOD.....	7
3.3.1 Histórico.....	7
3.3.2 Fases do Processo.....	10
3.3.3 Princípios Teóricos.....	12
3.3.3.1 Mecanismo de descarburização.....	12
3.3.3.2 Mecanismo de redução dos óxidos.....	14
3.3.3.3 Efeito do tamanho das partículas na taxa de recuperação do cromo... 16	16
3.3.3.4 Teoria sobre a dinâmica do fluido durante a redução.....	18
3.3.3.5 Mecanismo de dessulfuração.....	23
3.3.3.6 Mecanismo de remoção do nitrogênio.....	27
4 METODOLOGIA.....	33
4.1 Realização dos Testes Industriais.....	33
4.2 Análise Estatística dos Dados.....	36
4.2.1 Escolha da variável resposta.....	36
4.2.2 Avaliação estatística dos resultados industriais.....	37
5 RESULTADOS e DISCUSSÃO.....	41
5.1 Coleta e preparo dos dados.....	41
5.2 Análise Estatística das Variáveis Respostas.....	45
5.2.1 Teste ANOVA para o teor de cromo oxidado (Cr_2O_3) na escória.....	45
5.2.2 Teste ANOVA para o índice de remoção do enxofre.....	50
5.2.3 Teste ANOVA para o índice de remoção do nitrogênio.....	54

5.2.4 Desenvolvimento de um modelo de regressão	60
5.2.4.1 Teor de cromo oxidado (Cr_2O_3) na escória	63
5.2.4.2 Índice de remoção do enxofre (IRS)	69
5.2.4.3 Índice de remoção do nitrogênio (IRN)	72
5.3 Análise da Qualidade das Placas Laminadas	79
6 CONCLUSÕES	80
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	82
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83
BIBLIOGRAFIA	86
ANEXO 1	87
ANEXO 2	90
ANEXO 3	93
ANEXO 4	96

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 3.1 – Tipos de aços inoxidáveis.....	4
Figura 3.2 – Fluxograma de produção na rota “duplex”.....	6
Figura 3.3 – Fluxograma de produção na rota “triplex”.....	6
Figura 3.4 – Conversor AOD-L.....	7
Figura 3.5 – Processos de refino para produção de aços inoxidáveis.....	9
Figura 3.6 – Resultados obtidos para um processo típico de refino em conversores ..	11
Figura 3.7 – Algumas reações possíveis em um conversor com sopro combinado	13
Figura 3.8 – Equilíbrio entre o Cr e O contidos no aço em função do teor de silício à 1873K	15
Figura 3.9 – Tempo de fusão (t_m) do ferro silício na superfície da escória e do aço ...	16
Figura 3.10 – Recuperação do cromo no aço em função do tempo e do tamanho das partículas de ferro silício	17
Figura 3.11 – Profundidade de penetração das bolhas para uma altura do metal de 11 cm e diferentes vazões	19
Figura 3.12 – Influência da altura do banho na profundidade de penetração das bolhas para uma vazão de $440 \text{ cm}^3/\text{s}$	20
Figura 3.13 – Descrição esquemática dos efeitos das vazões em um modelo à água	21
Figura 3.14 – Comportamento das vazões e misturas na simulação de ligas de ferro silício em modelos bi-dimensionais com presença de escória	22
Figura 3.15 – Eficiência de dessulfuração em função do índice de basicidade (CaO/SiO_2) da escória	23
Figura 3.16 – Efeito do (CaO/SiO_2) e do $\% \text{CaF}_2$ na eficiência de dessulfuração no aço 304 à 1600°C	24
Figura 3.17 – Efeito do (CaO/SiO_2) e do $\% \text{CaF}_2$ na capacidade de sulfeto de uma escória $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$ à 1500°C	25
Figura 3.18 – Redução do teor de enxofre no aço 304 em função do tempo de reação e do teor de CaF_2 em uma escória $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-CaF}_2$ à 1600°C	26
Figura 3.19 – Eficiência de dessulfuração em função dos teores de Cr_2O_3 e MnO presentes na escória.....	27
Figura 3.20 – Influência do $[\% \text{Si}]$ no “pick-up” de nitrogênio durante o carregamento de um conversor AOD	28
Figura 3.21 – Efeito do volume de argônio injetado na remoção do nitrogênio.....	29

Figura 3.22 – Influência da temperatura na remoção do nitrogênio na fase de dessulfuração.....	31
Figura 5.1 – Gráfico “Box-plot” para o teor de cromo oxidado (Cr_2O_3) na escória.....	41
Figura 5.2 – Gráfico “Box-plot” para o índice de remoção do enxofre no aço.	42
Figura 5.3 – Gráfico “Box-plot” para o índice de remoção do nitrogênio no aço.	42
Figura 5.4 – Valores médios e desvio padrão das variáveis Cr_2O_3 , IRS e IRN para todas as condições testadas com o intervalo de confiança de 95%.....	43
Figura 5.5 – Teores médios e desvios padrão do teor de Cr_2O_3 da escória para todas as condições testadas com o intervalo de confiança de 95%.	47
Figura 5.6 – Distribuição de teor de Cr_2O_3 na escória para todas as condições.	47
Figura 5.7 – Gráfico de normalidade dos resíduos para o Cr_2O_3	48
Figura 5.8 - Histograma dos resíduos para o Cr_2O_3	48
Figura 5.9 – Gráfico dos resíduos versus valores ajustados para o Cr_2O_3	49
Figura 5.10 – Gráfico dos resíduos versus ordem de coleta para o Cr_2O_3	49
Figura 5.11 – Distribuição do IRS para todas as condições.	51
Figura 5.12 – Teores médio e desvio padrão do IRS para todas as condições testadas com o intervalo de confiança de 95%.....	52
Figura 5.13 – Gráfico de normalidade dos resíduos para o IRS.....	52
Figura 5.14 - Histograma dos resíduos para o IRS.....	53
Figura 5.15 – Gráfico dos resíduos versus valores ajustados para o IRS.....	53
Figura 5.16 – Gráfico dos resíduos versus ordem de coleta para o IRS.	54
Figura 5.17 – Distribuição do IRN para todas as condições.	57
Figura 5.18 – Teores médio e desvio padrão do IRN para todas as condições testadas com o intervalo de confiança de 95%.....	58
Figura 5.19 – Gráfico de normalidade dos resíduos para o IRN.....	58
Figura 5.20 - Histograma dos resíduos para o IRN.	59
Figura 5.21 – Gráfico dos resíduos versus valores ajustados para o IRN.....	59
Figura 5.22 – Gráfico dos resíduos versus ordem de coleta para o IRN.	60
Figura 5.23 – Gráficos de resíduos para o Cr_2O_3	66
Figura 5.24 – Variação da vazão de argônio no teor de cromo oxidado da escória.	68
Figura 5.25 – Gráficos de resíduos para o índice de remoção do enxofre.	71
Figura 5.26 – Gráficos de resíduos para o índice de remoção do nitrogênio.	75
Figura 5.27 – Influência da variação da vazão e do tempo no índice de remoção do nitrogênio.	78
Figura 5.28 – Resultado de qualidade das bobinas laminadas a frio.	79

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela III.1 – Valores da basicidade óptica para componentes típicos da escória.	27
Tabela IV.1– Condições de realização dos experimentos.	34
Tabela IV.2 – Tabela de Análise de Variância (ANOVA).	39
Tabela V.1 – Tabela de Análise Descritiva dos dados para o teor de Cr_2O_3 na escória.	44
Tabela V.2 – Tabela de Análise Descritiva dos dados para o IRS no aço.	44
Tabela V.3 – Tabela de Análise Descritiva dos dados para o IRN no aço.	44
Tabela V.4 – Tabela ANOVA para o teor de Cr_2O_3 na escória.	46
Tabela V.5 – Tabela ANOVA para o índice de remoção do enxofre no aço.	51
Tabela V.6 – Tabela ANOVA para o índice de remoção do nitrogênio no aço.	55
Tabela V.7 – Teste de “Tukey” para o índice de remoção do nitrogênio.	55
Tabela V.8 – Análise de Multicolinearidade entre as variáveis explicativas do modelo de regressão contendo os coeficientes de correlação (r).	62
Tabela V.9 – Método estatístico “stepwise” aplicado no modelo de cálculo do cromo oxidado contido na escória (Cr_2O_3).	63
Tabela V.10 – Análise de regressão pelo método estatístico “stepwise” aplicado no cálculo do cromo oxidado contido na escória.	64
Tabela V.11 – Análise de variância da regressão.	64
Tabela V.12 – Análise de variância aplicada no cálculo do cromo oxidado contido na escória.	65
Tabela V.13 – Método estatístico “stepwise” aplicado no modelo de cálculo do índice de remoção do enxofre no aço (IRS).	69
Tabela V.14 – Análise de regressão Método estatístico “stepwise” aplicado no cálculo do índice de remoção do enxofre no aço.	69
Tabela V.15 – Análise de variância aplicado no cálculo do índice de remoção do enxofre no aço.	70
Tabela V.16 – Método estatístico “stepwise” aplicado no modelo de cálculo do índice de remoção do nitrogênio do aço (IRN).	73
Tabela V.17 – Análise de regressão Método estatístico “stepwise” aplicado no cálculo do índice de remoção do nitrogênio no aço.	73
Tabela V.18 – Análise de variância aplicada no cálculo do índice de remoção do nitrogênio no aço.	74

LISTA DE SÍMBOLOS

A_p – Área superficial da partícula (m^2)

$AOD - L$ – “Argon Oxygen Descarburization by Lance”

C_s – Capacidade de Sulfeto (-)

CRE – Eficiência de remoção do carbono (-)

d_{ni} – Diâmetro interno da ventaneira (m)

$DecF4$ – Quarta etapa da descarburização, utilizando somente o sopro pelas ventaneiras (-)

e – Coeficiente de iteração de primeira ordem (-)

e_i^j – Coeficiente de iteração de 1ª ordem do componente j sobre o componente i no ferro líquido (-)

f_i – Coeficiente de atividade henriana do elemento i (-)

F_{N_2} – Vazão de nitrogênio injetado (Nm^3/min)

F_{Ar} – Vazão de argônio injetado (Nm^3/min)

FEA – Forno elétrico a arco

Fr_m – Número de froude modificado (-)

g – Aceleração da gravidade ($m.s^{-2}$)

h = Profundidade do metal dentro do convertedor (m)

h_i – Atividade henriana do elemento i (-)

i, j = Solutos presentes no aço.

I_{RS} – Índice de remoção do enxofre (-)

I_{RN} – Índice de remoção do nitrogênio (-)

k – Constante ($s.m^{-1}$)

$K_{Eq.}$ – Constante de equilíbrio da reação (-)

L_H – Profundidade de penetração (m)

N – Número de observações (-)

N_{N_2} = Fração molar do nitrogênio (-)

N_{ini} – Teor de nitrogênio antes da fase de redução (ppm)

N_{fin} – Teor de nitrogênio após a fase de redução (ppm)

p – Número de parâmetros a serem ajustados (-)

P_b – Pressão total das bolhas (atm)

P_{N_2} – Pressão parcial do nitrogênio (atm)

P_{FeSi} – Massa de ferro silício a ser adicionado (kg)

$P_{aço}$ – Massa de aço a ser produzido (kg)

PM_{Si} – Peso molecular do silício (g)

PM_{Cr} – Peso molecular do cromo (g)

PO_2 – Pressão parcial de oxigênio contido nos gases em equilíbrio com a escória (atm)

PS_2 – Pressão parcial de enxofre contido nos gases em equilíbrio com a escória (atm)

PTG – Estação de pré-tratamento de gusa

Q_g – Vazão do gás injetado ($m^3 \cdot s^{-1}$)

QMD – Quadrado médio do tratamento (-)

QME – Quadrado médio do erro (-)

r – Coeficiente de interação de segunda ordem (-)

R – Constante dos gases (J/mol.K);

Re_{nd} – Rendimento do ferro silício (%)

SSR – Soma dos desvios devido a regressão (-)

SSE – Soma dos desvios devido aos erros (-)

V_{O_2} – Volume de oxigênio soprado após a realização da amostragem durante a fase de descarburização (Nm^3)

V_p – Volume da partícula (m^3)

\hat{y} – Valor previsto pelo modelo (-)

W – Massa de aço (ton)

$\%Cr_{obj}$ – Teor de cromo objetivado no aço (%)

$\%Cr_{previsto}$ – Teor de cromo oxidado após a retirada da amostra de aço (%)

$\%Cr_{final}$ – Teor de cromo contido no aço, antes da redução (%)

$\%Cr_{amostra}$ – Teor de cromo contido na última amostra de aço retirada durante o processo de descarburização (%)

$\%S_{esc}$ – Teor de enxofre na escória (%)

$\%S_{ini}$ – Teor de enxofre antes da fase

$\%S_{fin}$ – Teor de enxofre após a fase de redução (%)

$\%Si_{obj}$ – Teor de silício objetivado no aço (%)

$\%Si_{FeSi}$ – Teor de silício contido na liga de ferro silício (%)

$\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_k$ – Constantes da equação de regressão (-)

$\frac{\partial[\%C]}{\partial t}$ – Taxa de descarburização (g/s);

ε – Erro aleatório dado pela diferença entre o valor observado y e o valor estimado pela equação de regressão (-)

ρ_g – Densidade do gás (kg.m^{-3})

ρ_l – Densidade do líquido (kg.m^{-3})

Δt – Tempo de fusão da partícula (s)

Fases

() - sólido

M - componente M dissolvido no Fe líquido (1%)

RESUMO

O conversor AOD é o principal equipamento utilizado na produção de aços inoxidáveis. O processo de produção do aço inoxidável no AOD ocorre através da injeção de uma mistura de oxigênio e gás inerte no banho metálico, com o objetivo de fazer a oxidação seletiva do carbono. Porém, durante esta etapa, ocorre também a oxidação de metais nobres, tais como cromo e, para que o processo seja economicamente viável, é necessário recuperar este cromo oxidado através da adição de agente redutor e injeção de gás inerte.

A otimização da fase de redução permite a redução do tempo de processamento do aço no conversor contribuindo para elevar sua produtividade. No presente trabalho, foi avaliado, então, o efeito do aumento da vazão e a redução do tempo de injeção do gás inerte na etapa de recuperação dos metais oxidados do conversor AOD-L da ArcelorMittal Inox Brasil.

Atualmente, o volume de argônio injetado na fase de redução do aço inoxidável austenítico é de 550 Nm^3 e a vazão de $52 \text{ Nm}^3/\text{min}$. Neste trabalho foram testadas alterações no volume e na vazão do gás injetado na fase de redução, simultaneamente. De posse dos resultados experimentais, foi realizada uma análise estatística dos dados sobre a eficiência da recuperação do cromo bem como da remoção do enxofre e do nitrogênio no aço inoxidável austenítico ACE P304A.

As análises estatísticas realizadas neste trabalho evidenciam que o aumento da vazão e a alteração do volume de argônio injetado possibilitam a redução do tempo de processamento sem afetar os resultados atuais de custo e qualidade das placas produzidas.

A partir dos resultados obtidos, recomenda-se alterar a vazão de argônio para $77 \text{ Nm}^3/\text{min}$ e o volume para 620 Nm^3 , reduzindo o tempo de processamento em 2,5 minutos e elevando a produtividade do AOD em mais de 2 toneladas por hora.

Palavras Chave: aços inoxidáveis, recuperação de cromo, AOD

ABSTRACT

The AOD converter is the most important process for the production of stainless steels. The production of stainless steels in AOD converters is developed by injection of an oxygen and inert gas mixture into the metallic bath, to selectively oxidize the carbon. However during this stage, the oxidation of noble metals, such as chrome, takes place and, in order to make the process economically viable, it is necessary to recover this oxidized chrome through the addition of a reducing agent and injection of inert gas.

Currently, the argon volume being injected is 550 Nm^3 and the flow rate is $52 \text{ Nm}^3/\text{min}$. In the present work, tests were carried out changing the volume and the flow rates of inert gas injected during the reduction phase. Based on the experimental results, statistical analysis were performed evaluating the efficiency of chrome recovery as well as the desulfurization and the removal of nitrogen from the austenitic stainless steel, ACE P304A.

The statistical analysis showed that an increase in the argon flow rate and the changing of the argon volume injected could lead to a reduction in the processing time, without affecting the quality results of the slab.

It's then recommended to use an argon flow rate of $77 \text{ Nm}^3/\text{min}$ and a volume of 620 Nm^3 , decreasing the processing time in 2,5 minutes and increasing the AOD productivity in more than 2 tons per hour.

Key Words: stainless steels, chrome recovery, AOD

1 INTRODUÇÃO

O aumento da demanda de aços inoxidáveis nas últimas décadas fez com que uma gama de diferentes processos de fabricação em conversores fossem desenvolvidos. Atualmente o processo em conversores AOD ocupa a liderança absoluta na produção de aços inoxidáveis, pois permite obter alta produtividade, além de possibilitar uma produção com qualidade e custo competitivos.

O conversor (também chamado de convertedor) AOD cuja sigla significa “Argon Oxygen Decarburization” é um vaso de aço, na forma de barril, revestido com tijolo refratário em seu interior e com uma abertura na parte superior para receber o banho metálico e escoar a escória e o aço inoxidável. É caracterizado, principalmente, pelo sopro de uma mistura de oxigênio e gás inerte na lateral do vaso, através de ventaneiras, sendo que esta mistura penetra no banho metálico, promovendo rápidas reações e agitação no banho, que são os grandes diferenciais desse processo. Em alguns conversores (AOD-L) também é instalada uma lança, com o objetivo de aumentar a taxa de injeção de oxigênio e com isso reduzir o tempo de processamento do aço inoxidável.

No Brasil, em 1978, a ArcelorMittal Inox Brasil, ainda Acesita, iniciou a operação de um conversor AOD-L de 35t, permitindo que a empresa se transformasse na principal produtora de aços inoxidáveis da América Latina, com produção de 168 mil toneladas por ano. Em 2002, houve uma expansão na produção de aços inoxidáveis, através da aquisição de um novo conversor AOD-L de 80t. Em 2007, este conversor passou para 90t de capacidade, o que permitiu chegar a uma capacidade instalada de 450 mil toneladas por ano de aços inoxidáveis.

O processo de fabricação no AOD-L da ArcelorMittal Inox Brasil possui diferentes alternativas de produção, desde a utilização de cargas contendo sucata e ferroligas fundidos a cargas contendo somente ferro gusa. Diante destas diferentes alternativas de produção, as condições do processo no AOD-L da ArcelorMittal Inox Brasil são únicas no mundo, devido a baixa temperatura do metal carregado (aprox. 1300 °C), ao alto teor de carbono (aprox. 4%) no início do processo e da grande quantidade de adições (16 a 30%), que são realizadas para o acerto da composição química do aço.

Durante o processo do sopro de oxigênio para a redução do teor de carbono, metais tais como cromo, manganês e ferro também são oxidados. Por isso, ao final do processo de descarburização, é indispensável a realização da recuperação destes metais, principalmente, do cromo devido ao seu elevado custo.

A fase de recuperação dos metais oxidados é denominada de redução, sendo que nesta fase, gás inerte e liga redutora, promovem reações químicas na interface metal-escória possibilitando a recuperação destes metais. Atualmente, na ArcelorMittal Inox Brasil, a fase de redução é realizada com a adição de ferro silício e a injeção de 550Nm^3 de argônio à uma vazão de $52\text{Nm}^3/\text{min}$, ou seja, o tempo gasto na recuperação do cromo é fixo (aprox. 11 min) e independente da quantidade de metal oxidado.

Com o objetivo de elevar a produtividade do AOD, foi avaliado o efeito da alteração da vazão e do volume dos gases injetados na fase de redução, sobre a eficiência da recuperação do cromo, da remoção do enxofre e da remoção de nitrogênio do aço inoxidável austenítico ACE P304A.

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral alterar o volume e a vazão de gases injetados na fase de recuperação dos metais oxidados e avaliar o efeito destas alterações na recuperação do cromo e nos teores de enxofre e nitrogênio do aço inoxidável produzido no conversor AOD-L da ArcelorMittal Inox Brasil, identificando, dentre as condições testadas, o volume e a vazão mais adequados para a otimização do processo.

Os objetivos específicos são:

- Avaliar o efeito do aumento da vazão de argônio injetado na fase de redução sobre a recuperação do cromo oxidado, bem como da eficiência da dessulfuração e da remoção do nitrogênio;
- Avaliar o efeito da redução do tempo de injeção de argônio na fase de redução sobre a recuperação do cromo oxidado, bem como da eficiência da dessulfuração e da remoção do nitrogênio,
- Avaliar o efeito destas alterações sobre a qualidade das placas produzidas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Aços Inoxidáveis

Aço inoxidável é um termo genérico para uma família de aços resistentes à corrosão, contendo acima de 10,5% de cromo (ASSDA, 2006). Os aços inoxidáveis podem conter uma quantidade variável de elementos de liga como níquel, molibdênio, titânio, nióbio e manganês e dependendo de sua composição química, podem ser de vários tipos: austeníticos, ferríticos, martensíticos e duplex, conforme resumido na figura 3.1.

Ni equivalente

$$\text{Ni}\% + 0,5 \text{ Mn}\% + 0,3 \text{ Cu}\% + 30 (\text{C}\% + \text{N}\%)$$

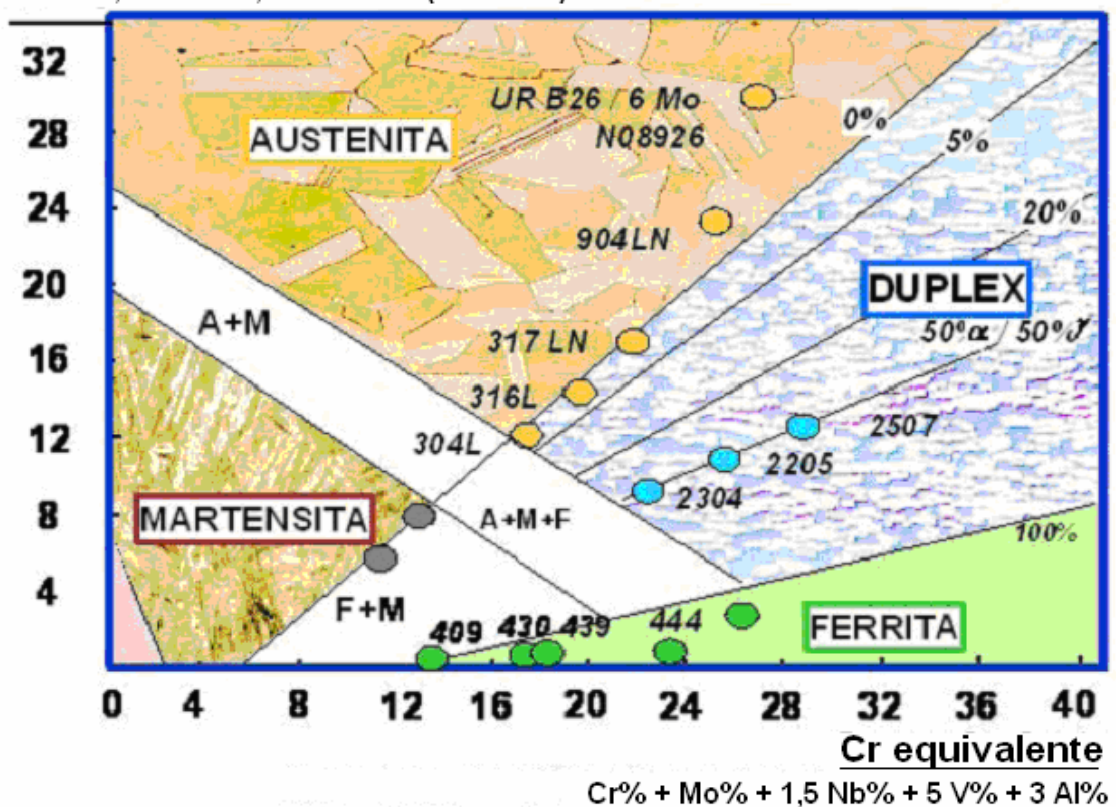


Figura 3.1 – Tipos de aços inoxidáveis (CHARLES, 2000)

As propriedades dos aços inoxidáveis fazem deles um excepcional material de construção. As principais propriedades do aço inoxidável que o distinguem dos outros materiais são: resistência à corrosão em alta e baixa temperatura, boa soldabilidade, resistência mecânica e a possibilidade de conformação por diversos processos.

3.2 Produção de Aços Inoxidáveis na ArcelorMittal Inox Brasil

A ArcelorMittal Inox Brasil, na época Acesita, foi fundada em 31 de outubro de 1944 com o objetivo de produzir aços especiais para o abastecimento do mercado nacional. Em 1951 iniciou-se a produção de aços comuns e especiais na aciaria e, desde então a usina passou por grandes expansões até atingir a atual capacidade instalada de 850 mil toneladas/ano de aço líquido.

A produção de aços inoxidáveis iniciou-se em 1965 utilizando um forno elétrico a arco. Em 1978, adquiriu um conversor AOD, transformando-se na principal produtora de aços inoxidáveis da América Latina. Em 2002, um novo conversor AOD-L foi adquirido, permitindo a empresa chegar a uma capacidade instalada de 450 mil toneladas de aços inoxidáveis por ano.

Atualmente, a produção do aço inoxidável na aciaria da ArcelorMittal Inox Brasil se inicia com a fusão de sucata e ferroligas, nos fornos elétricos a arco (FEA) e com a produção de ferro gusa nos altos-fornos. O ferro gusa dos altos-fornos é desfosforado em uma estação de tratamento (PTG) e misturado ao metal dos fornos elétricos a arco para então ser carregado no conversor AOD-L, onde vai ocorrer o processo de transformação da carga metálica líquida em aço inoxidável. Este processo é denominado FEA-PTG e além deste a ArcelorMittal Inox Brasil ainda utiliza o processo Gusa Inox (sem cargas do FEA) e o processo FEA-FEA (sem cargas de gusa).

No conversor AOD-L, o aço pode ser produzido em duas diferentes rotas, denominadas de “duplex” e “triplex”. Na principal rota, “duplex”, o aço é descarburado pelo AOD-L e os ajustes finais de composição química e temperatura são realizados na metalurgia de panela. Já na rota “triplex”, o aço é parcialmente descarburado no AOD-L e a descarburagem final ocorre num desgaseificador a vácuo (VOD).

As figuras 3.2 e 3.3 mostram estas duas rotas possíveis.

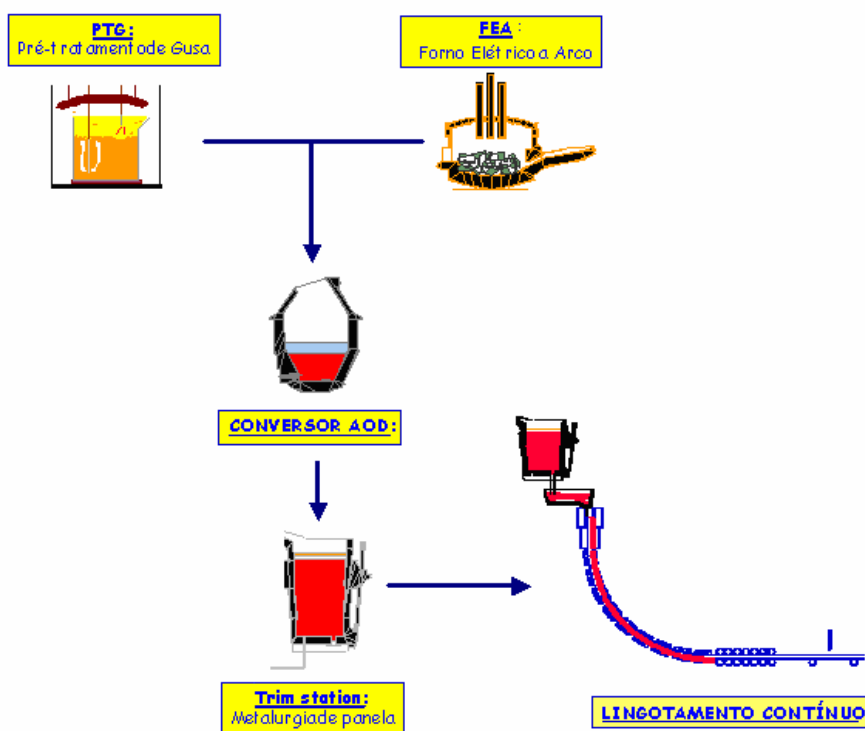


Figura 3.2 – Fluxograma de produção na rota “duplex” (Documento Interno da ArcelorMittal Inox Brasil).

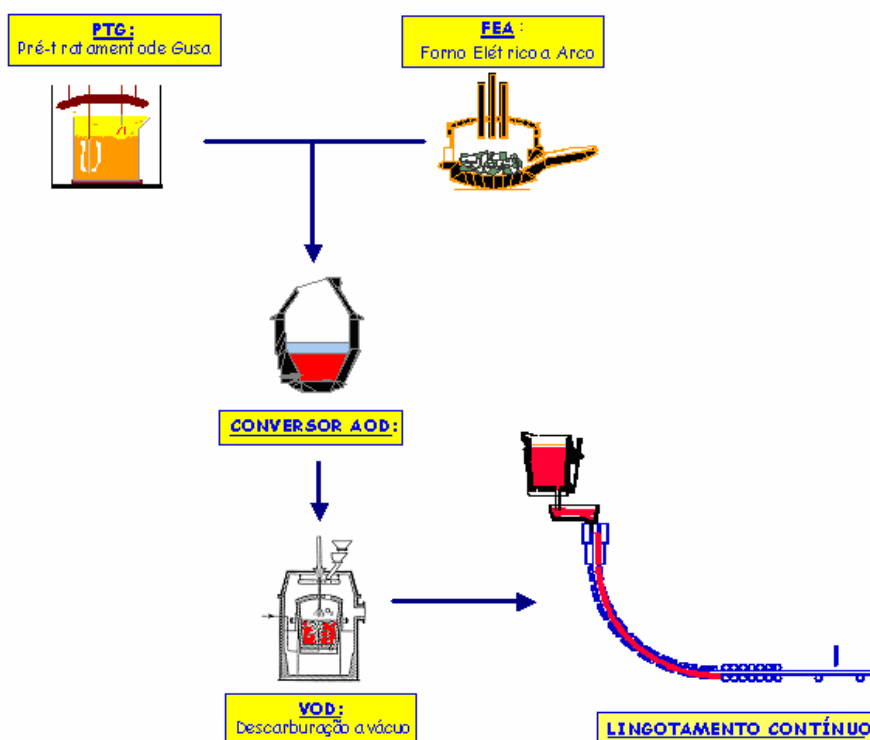


Figura 3.3 – Fluxograma de produção na rota “triplex” (Documento Interno da ArcelorMittal Inox Brasil).

3.3 O Processo AOD

3.3.1 Histórico

A operação do Conversor AOD consiste na injeção de gases inertes (nitrogênio e argônio) e oxigênio através de ventaneiras, distribuídas na lateral do conversor, com o objetivo de fazer uma descarburização eficiente sem uma excessiva oxidação do cromo, conforme demonstraram os resultados dos estudos de Krivsky em 1954. (KRIVSKY,1973)

Muitos anos de pesquisa e trabalho de desenvolvimento se seguiram, principalmente entre a usina da Joslyn Aços Inoxidáveis e a Union Carbide. Em 1967, utilizando um conversor de teste de 15t com 3 ventaneiras, foi produzida a primeira corrida num conversor AOD. Em abril de 1968 iniciou a operação do primeiro AOD comercial, incorporando ao projeto inicial do AOD uma lança para aumentar a taxa de injeção de oxigênio no banho metálico. A figura 3.4 mostra um conversor AOD-L.

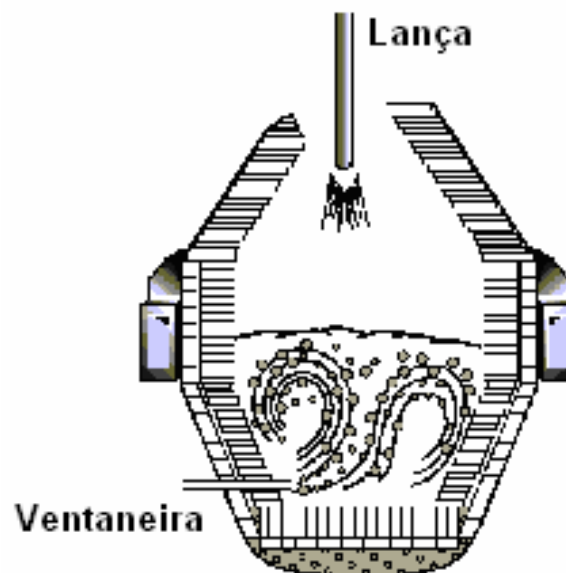


Figura 3.4 – Conversor AOD-L (MARIN, 2006).

Nos processos antigos de produção do aço inoxidável a partir da sucata do próprio aço da usina, sucata de aços baixo e alto-carbono, e ferroligas, o material era fundido em fornos elétricos a arco, juntamente com minério de cromo e ferro, para que o cromo fosse reduzido, e as temperaturas geradas fossem suficientes para que o carbono

fosse reduzido a teores próximos de 0,05%. Muita cal e ferro silício eram utilizados na fase de redução da escória (recuperação de metais nobres como Cr e Mn). Normalmente o volume de escória desses processos ultrapassava o de metal, reduzindo a capacidade do forno. O AOD representou uma verdadeira revolução no processo de produção do aço inoxidável, permitindo significativa redução do custo de produção e aumento de produtividade (MARIN, 2006).

O desenvolvimento do processo de fabricação de aços inoxidáveis em conversores AOD se tornou viável, principalmente, depois da tecnologia de produção dos gases industriais puros (argônio e oxigênio) em escala industrial. Os benefícios do processo AOD, tais como: “limpidez do aço”, boa dessulfuração, alto rendimento metálico, baixo tempo de processo, facilidade operacional e flexibilidade na produção de diversos tipos de aço, fizeram com que a produção via AOD crescesse de forma consistente após seu desenvolvimento no final da década de sessenta.

O processo foi patenteado pela Union Carbide, que o comercializou no mundo inteiro. Na década de oitenta, a patente expirou e vários fornecedores mundiais de equipamentos também passaram a comercializar o processo AOD. Nos novos projetos siderúrgicos para produção de inoxidáveis, o AOD continua sendo o processo escolhido, demonstrando sua eficiência e vanguarda tecnológica, apesar de ter sido desenvolvido a mais de trinta anos atrás (MARIN, 2006).

Outros processos, utilizando o mesmo princípio básico de diluição do gás CO, porém com outros gases, como CO₂ e H₂O_(vapor) ou sob vácuo, fizeram com que uma gama de equipamentos de fabricação do aço inoxidável fosse desenvolvida.

A figura 3.5 apresenta os processos mais utilizados na produção de aço inoxidável em escala industrial.

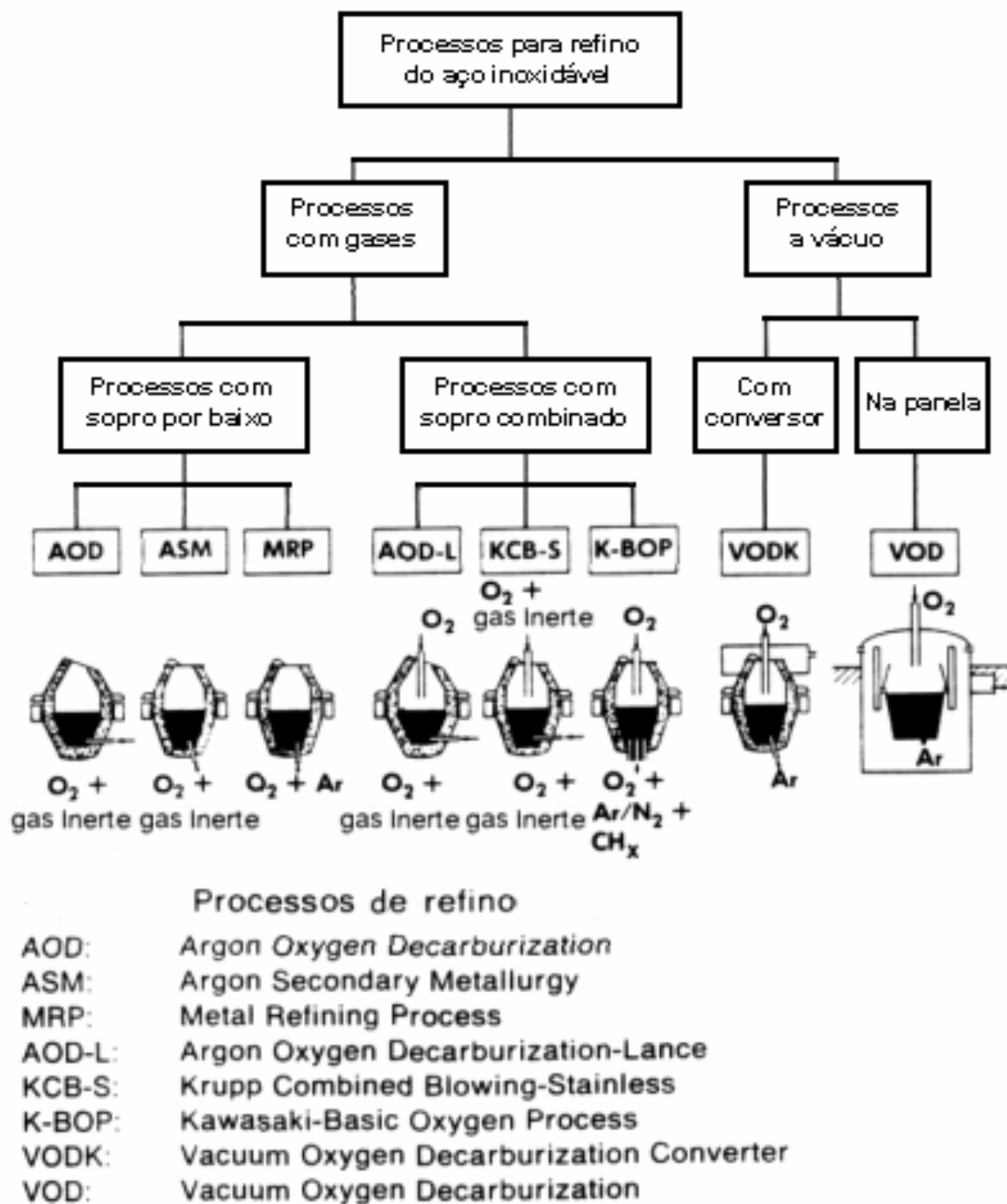


Figura 3.5 – Processos de refino para produção de aços inoxidáveis (MARIN, 2006).

3.3.2 Fases do Processo

O processo de refino em conversores AOD é dividido em fases com o objetivo de maximizar a eficiência da descarburização e reduzir a oxidação de cromo. As fases são caracterizadas pelas vazões de gases utilizados, assim como pelo tipo de materiais adicionados.

A fase inicial é denominada de homogeneização e consiste de um sopro de gás inerte pelas ventaneiras, tendo como finalidade, garantir a homogeneização térmica e química do metal líquido carregado no AOD.

Em seguida inicia-se o processo de descarburização, que é dividido em fases que utilizam o sopro combinado, lança e ventaneiras, e fases que utilizam somente as ventaneiras. Inicia-se com altas vazões de oxigênio e baixas vazões de argônio e, a medida que o carbono é queimado, as vazões de oxigênio vão diminuindo e o gás inerte aumentando de forma a garantir a redução seletiva do carbono com menos oxidação dos metais.

Após a etapa de descarburização é realizada a recuperação dos metais oxidados. Esta fase é denominada de redução e tem como objetivo recuperar os metais oxidados durante a descarburização, com a adição da mistura redutora e agitação com argônio, além de promover a remoção de nitrogênio e enxofre.

Além das fases descritas acima, existem também outras fases que auxiliam no processamento das corridas no AOD, principalmente para controle da temperatura, tais como resopro e resfriamento com gás inerte.

Um processo típico de refino em conversores AOD inicia-se com o carregamento de um metal líquido contendo cerca de 2% de carbono, 18% de cromo, 0.3% de silício e com temperatura de aproximadamente 1500°C. Em seguida, ocorre a injeção de oxigênio e gás inerte no banho metálico promovendo as reações de oxidação do silício, carbono e cromo, simultaneamente. Estas reações elevam a temperatura do metal líquido e reduzem a quantidade destes elementos no banho.

Quando o teor de carbono no banho atinge o valor especificado, é realizada a recuperação do cromo oxidado, através da adição de silício. A presença de silício no banho e a agitação na interface metal-escória promovem as reações de recuperação do cromo oxidado fazendo com que o teor de cromo do banho aumente e o teor de silício diminua. Nesta etapa, denominada de redução, a agitação do banho e as reações de recuperação do cromo fazem a temperatura do banho diminuir e o teor de silício oxidado aumentar, conforme mostra a figura 3.6.

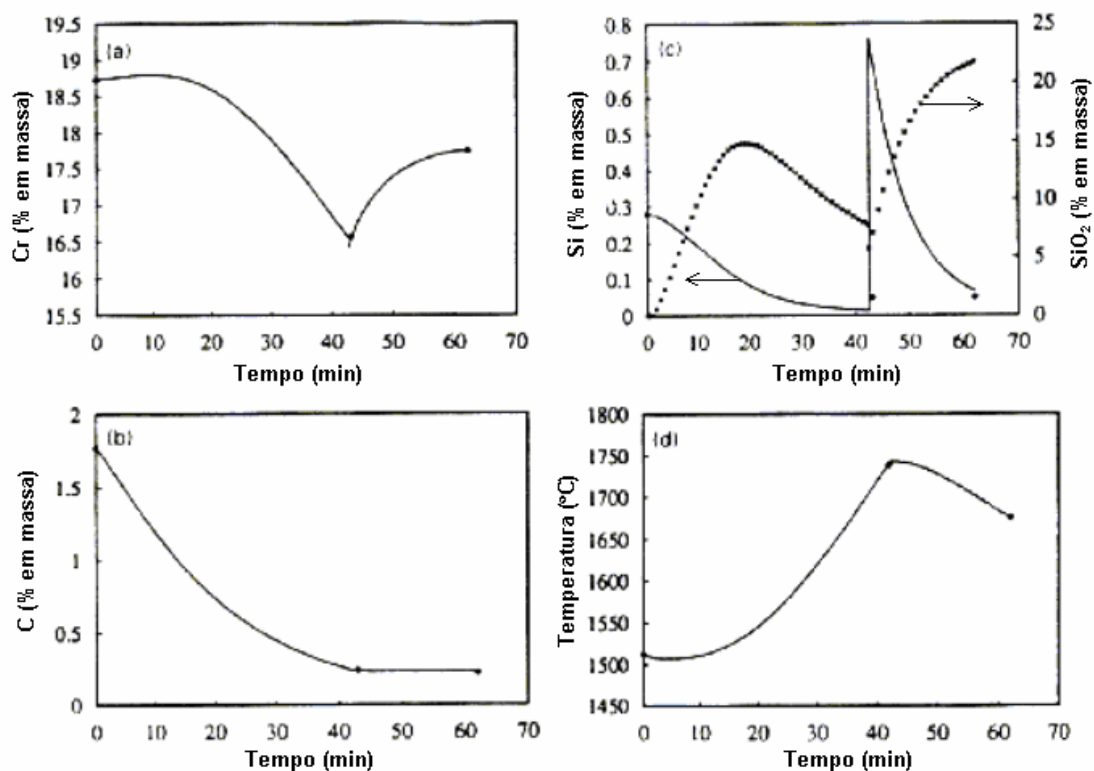


Figura 3.6 – Resultados obtidos para um processo típico de refino em conversores (RICHARDSON,1953).

As condições de produção do aço inoxidável na aciaria da ArcelorMittal Inox Brasil são únicas no mundo, devido a diferentes alternativas de produção, principalmente devido a utilização de ferro gusa. O banho metálico carregado possui uma baixa temperatura (aprox. 1300°C) e um alto teor de carbono (aprox. 4%), porém o processo de refino no conversor AOD da ArcelorMittal Inox Brasil apresenta um comportamento similar ao processo típico de refino em AOD's.

3.3.3 Princípios Teóricos

3.3.3.1 Mecanismo de descarburização

Na produção do aço inoxidável em conversores AOD, as reações envolvidas na redução do carbono podem ser diretas ou indiretas (VERCRUYSSSEN, 1994). Durante a descarburização direta, o carbono reage com oxigênio gasoso (reação (3.1)) ou com oxigênio dissolvido no metal líquido (reação (3.2)):



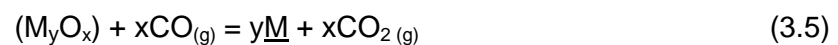
O oxigênio injetado pode dissolver reagindo com o carbono e os metais dissolvidos no metal líquido (reação (3.2) e (3.3)).



Os metais oxidados formam Cr_2O_3 , FeO e MnO , principalmente próximo às regiões das ventaneiras, os quais ficam aderidos às bolhas de gás inerte, formando uma espécie de casca de óxidos que sobe no banho junto com as bolhas. Durante a subida, os óxidos reagem com o carbono dissolvido no banho, formando gás CO que vai para o interior das bolhas, reduzindo os metais que retornam ao banho metálico. Este tipo de descarburização é denominado de descarburização indireta e pode ser escrita como:



A reação de descarburização indireta (reação (3.4)) pode acontecer através da combinação das reações na interface escória-gás (reação (3.5)) com a interface metal-gás (reação (3.6)) ou como uma combinação da dissociação de óxido metálico na interface metal-escória (reação (3.7)) com a interface metal-gás (reação (3.2)):



Na figura 3.7, a reação de descarburização e outras possíveis reações em um conversor de sopro combinado são resumidas. Na zona de impacto do oxigênio com o metal, a descarburização direta (reação (3.1)) pode acontecer, o oxigênio pode dissolver-se no metal fundido e metais podem ser oxidados (reação (3.2) e (3.3)). No banho metálico, descarburização direta (reação (3.1)) e descarburização indireta (reação (3.4)) são possíveis. Na interface metal-escória, redução de alguns óxidos metálicos, para formação de óxidos mais estáveis é possível. Na região do jato, ocorre a reação de pós-combustão (MARIN, 2006).

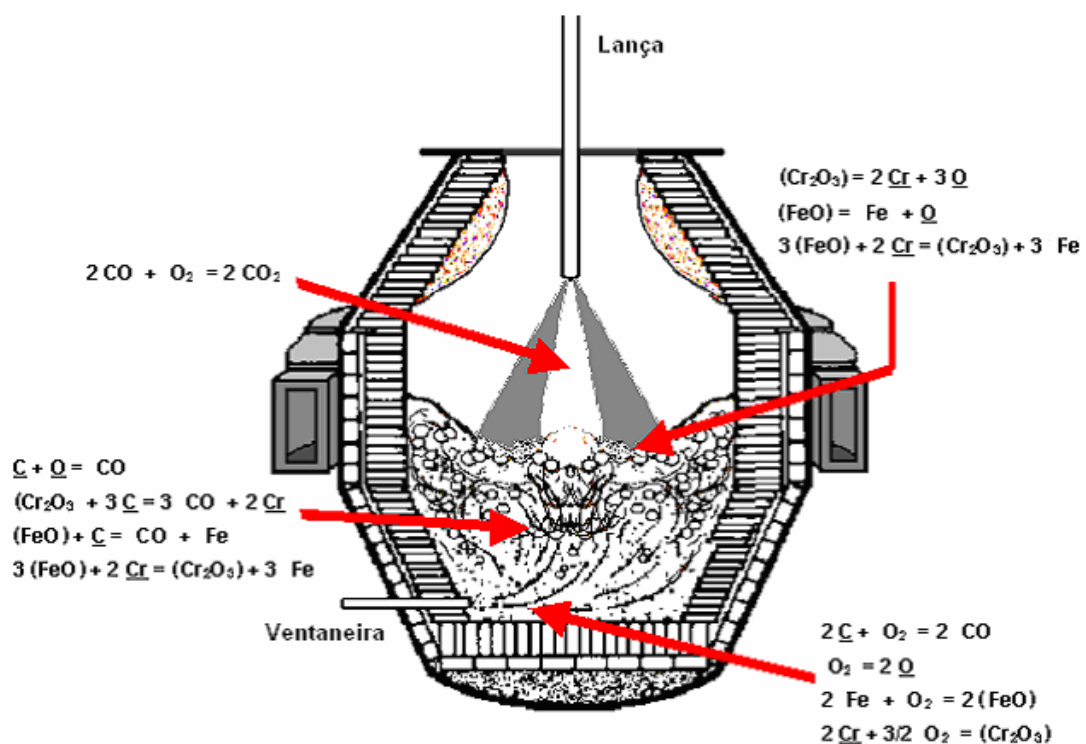


Figura 3.7 – Algumas reações possíveis em um conversor com sopro combinado (MARIN, 2006).

Existem duas condições distintas de controle da reação de descarburização. Com um teor de carbono relativamente alto, a taxa de descarburização do aço inoxidável é alta, sendo independente da quantidade de carbono, mas dependente do fluxo de oxigênio. Com um teor de carbono relativamente baixo, a taxa de descarburização é pequena e dependente da concentração do carbono no banho. O teor crítico de carbono, onde ocorre a transição da cinética da reação de ordem 0 para primeira-ordem em relação ao carbono, é dependente do sistema (VERCRUYSSSEN, 1994). Essas observações levam à conclusão de que para altos teores de carbono, a etapa controladora da

descarburação é o transporte do oxigênio gasoso, e que com baixa concentração de carbono, a etapa controladora é o transporte de carbono na fase metálica (FRUEHAN, 1975).

3.3.3.2 Mecanismo de redução dos óxidos

Experimentos com conversores AOD (FRUEHAN, 1975) mostraram que a formação de óxidos (Cr_2O_3 , FeO , MnO) é proporcional à concentração dos metais no banho e, com isso, ferro e cromo são os principais elementos oxidados na região das ventaneiras. Com alta concentração de carbono, a maior parte dos óxidos metálicos formados na zona de impacto ou na zona das ventaneiras vai ser reduzida, e a oxidação resultante, dos metais, vai ser pequena. Com a diminuição da concentração de carbono no banho, a oxidação dos metais aumenta.

No final do processo de descarburação dos aços inoxidáveis, a concentração de carbono no banho é baixa, e a oxidação dos metais, principalmente cromo, é alta. A escória típica, para aços inoxidáveis com 18% de cromo e 8% de níquel, contém cerca de 30% a 40% de Cr_2O_3 (GUTHRIE, 2005)

Para que o processo seja economicamente viável, é necessário recuperar o cromo oxidado. Isto normalmente é realizado através de adições de agente redutor e injeção de gás inerte. No final das reações de redução, a escória torna-se fluida e contém cerca de 1 a 5% de Cr_2O_3 (GUTHRIE, 2005).

Na produção em conversores AOD, a recuperação dos metais nobres oxidados é realizada com ligas a base de silício, devido à atratividade técnica e econômica. A utilização de outras ligas, principalmente alumínio, possui um efeito maléfico nas propriedades mecânicas dos materiais, devido a formação de inclusões de Al_2O_3 (SUZUKI, 2002).

A eficiência de redução dos óxidos está diretamente relacionada à desoxidação do aço, ou seja, o controle do oxigênio nos aços inoxidáveis é muito importante não somente para remover impurezas, tais como enxofre, mas também para melhorar o rendimento de elementos de liga, tais como cromo e manganês. Portanto, o ferro silício adicionado deve estar em quantidades suficientes para garantir as reações de

desoxidação (redução do teor do oxigênio) no aço e as reações de redução dos óxidos nobres na escória (ITOH, 2002).

A desoxidação com silício se torna fraca com o aumento do teor de cromo no aço, conforme pode ser observado na figura 3.8.

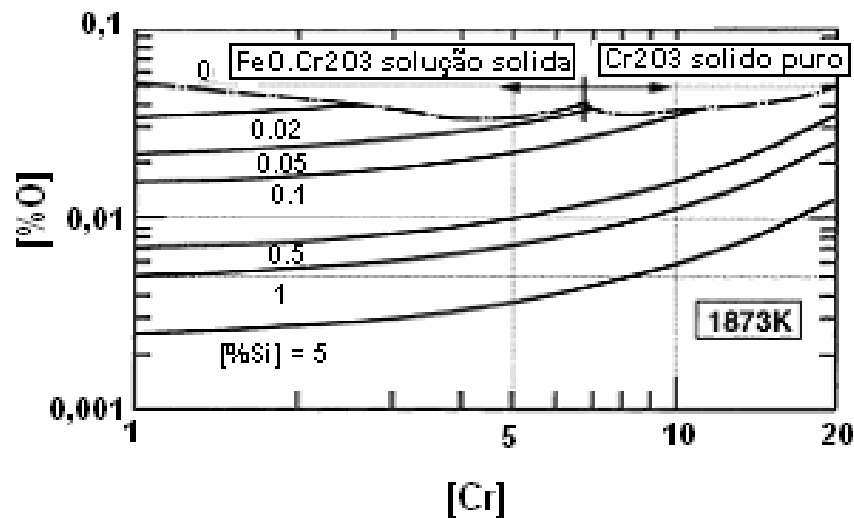
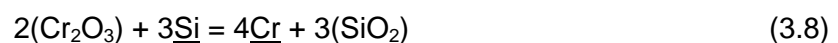


Figura 3.8 – Equilíbrio entre o Cr e O contidos no aço em função do teor de silício à 1873K (ITOH, 2002).

A reação global da redução do cromo oxidado presente na escória pela adição da liga de ferro silício pode ser expressa como:



A adição de ferro silício permite, além da recuperação do cromo, a recuperação dos outros óxidos presentes, tais como FeO e MnO. Segundo experimentos realizados por Divakar et al (DIVAKAR, 2001), o FeO é reduzido mais rapidamente que o Cr₂O₃, independentemente do teor de Cr₂O₃ presente na escória.

Na recuperação dos óxidos com a adição de silício ocorre a formação de sílica. Desta forma é necessário que a escória formada durante o processo de descarburização seja rica em CaO e MgO para evitar desgaste refratário devido ao desbalanceamento químico da escória (relações CaO/SiO₂ e MgO/SiO₂).

3.3.3.3 Efeito do tamanho das partículas na taxa de recuperação do cromo

No processo de fabricação dos aços inoxidáveis, é necessário reduzir o óxido de cromo, formado durante a oxidação do carbono, o mais rapidamente possível. Por isso, Lee et al. (LEE, 2003) estudaram os efeitos do tempo de fusão de partículas de ferro silício na superfície do aço inoxidável e da escória. Alguns dos resultados são mostrados na figura 3.9.

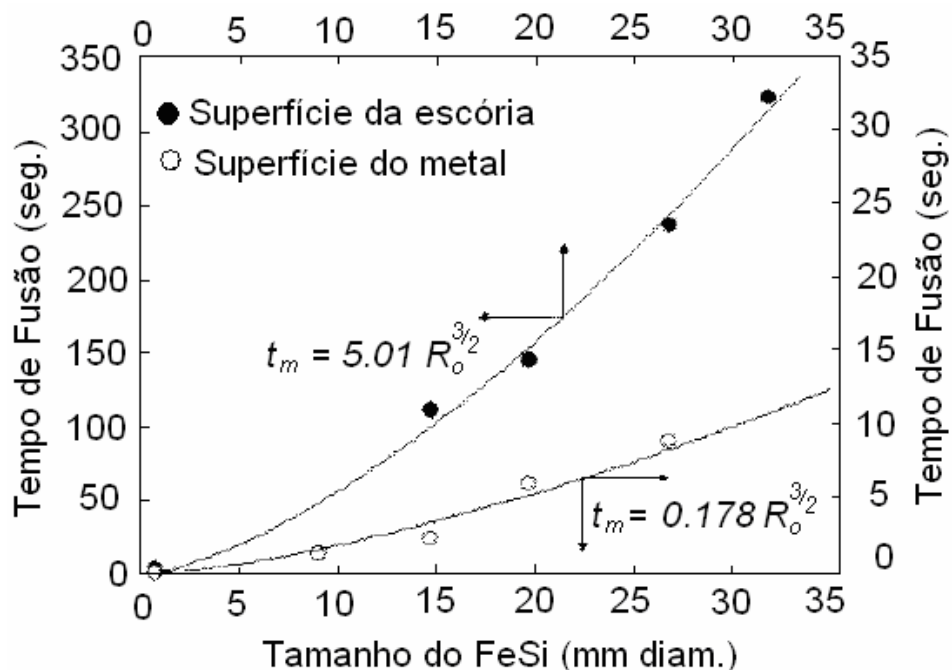


Figura 3.9 – Tempo de fusão (t_m) do ferro silício na superfície da escória e do aço (LEE, 2003)

Na figura 3.9 o tempo de fusão do ferro silício na superfície do aço e da escória, se torna menor, quanto menor forem as dimensões das partículas. Além disso, o tempo de fusão da liga ferro silício na superfície do aço é menor que na superfície da escória.

O tempo de fusão/dissolução das ligas pode ser estimado pelo cálculo de transferência de calor para as partículas, se tornando uma função linear da razão do volume e da área superficial das partículas, conforme mostra a equação 3.9: (GUTHRIE, 2005)

$$\Delta t = \frac{k \cdot V_p}{A_p} \quad (3.9)$$

Onde:

Δt = Tempo de fusão da partícula (s);

k = Constante ($s.m^{-1}$);

V_p = Volume da partícula (m^3);

A_p = Área superficial da partícula (m^2).

Aplicando a equação acima para as partículas esféricas, pode-se demonstrar que o tempo de fusão é linearmente relacionado com o diâmetro da partícula, ou seja, partículas com diâmetros menores fundem mais rapidamente que as com diâmetros maiores.

A figura 3.10 mostra que no início da reação de redução, a taxa de recuperação do cromo utilizando partículas menores é mais elevada, devido a diferença do tempo de fusão, porém a taxa de recuperação se torna quase a mesma após certo período de tempo. Isto indica que o tempo de fusão do ferro silício é importante no início da reação, mas a transferência de massa do cromo determina a taxa da recuperação no final do processo.

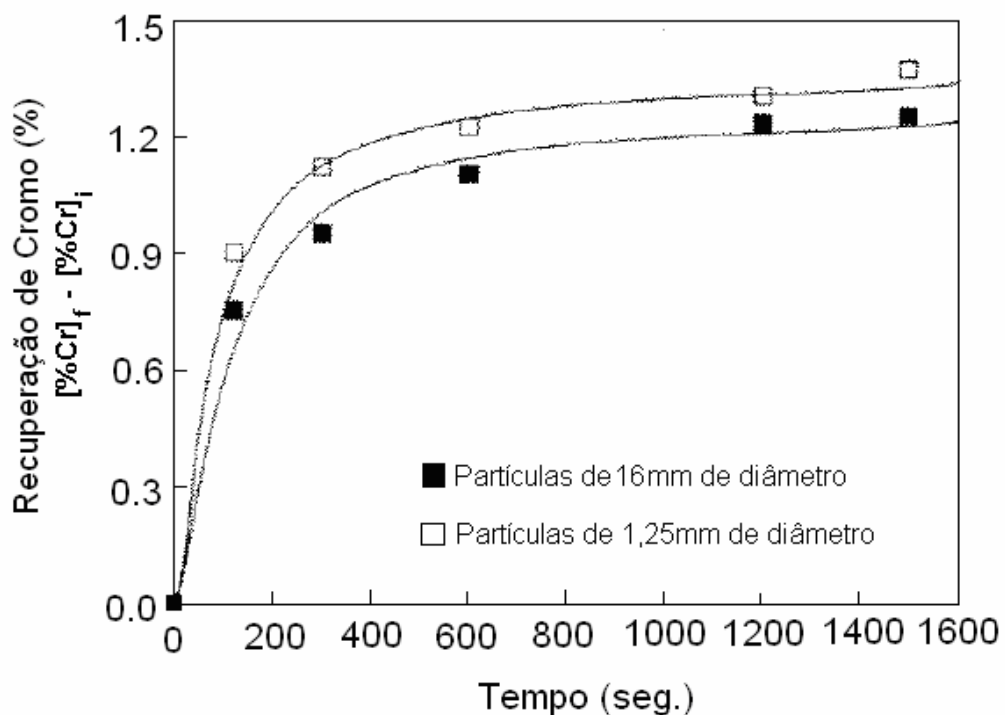


Figura 3.10 – Recuperação do cromo no aço em função do tempo e do tamanho das partículas de ferro silício (LEE, 2003)

3.3.3.4 Teoria sobre a dinâmica do fluido durante a redução

Os efeitos cinéticos e termodinâmicos na recuperação do cromo no processo AOD, durante o período de desoxidação com ferro silício, são afetados pela basicidade da escória, temperatura, cinética de dissolução dos agentes redutores, e agitação nas interfaces metal/escória dentro do conversor (GUTHRIE, 2005).

Guthrie et al. (2005) estudaram o comportamento dinâmico dos fluidos e das adições de ferro silício no processo AOD durante o período de redução, em modelos bi e tri-dimensionais. Foram observados, em ambos os modelos, a criação de duas zonas de mistura assimétricas: uma zona pequena de mistura adjacente as paredes laterais, próximas a regiões das ventaneiras, e uma outra zona, maior, na parte central do vaso (GUTHRIE, 2005; FABRITIUS, 2003).

A zona de mistura próxima a ventaneira, devido a alta velocidade do gás injetado, cria uma rápida recirculação de metal, impedindo que as partículas de ferro silício adicionadas sejam arrastadas para esta região. Esta rápida recirculação de metal cria um efeito denominado de “back-attack”, o que aumenta o desgaste refratário na região acima das ventaneiras, sendo que a frequência e a intensidade deste fenômeno são afetadas pelo diâmetro das ventaneiras, altura do banho, densidade e vazão de gás injetado (FABRITIUS, 2001).

Utilizando modelos físicos e numéricos para o estudo das misturas gás/metalo no interior de convertedores AOD, é possível prever o comportamento das misturas com o aumento das vazões de injeção de gases, através do cálculo do número adimensional de Froude modificado (GUTHRIE, 2005; FABRITIUS, 2003; BJURSTROM, 2006).

O número de Froude modificado é definido como (BJURSTROM, 2006):

$$Fr_m = \frac{\rho_g \cdot Q_g^2}{(\rho_l \cdot g \cdot d_{ni}^5)} \quad (3.10)$$

Onde:

Fr_m = Número de froude modificado;

ρ_g = Densidade do gás ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$);

ρ_l = Densidade do líquido ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$);

Q_g = Vazão do gás injetado ($\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$);

g = Aceleração da gravidade ($\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$);

d_{ni} = Diâmetro interno da ventaneira (m).

Ishibashi et al. (BJURSTROM, 2006) propuseram uma equação empírica para a profundidade de penetração das bolhas na superfície do banho em conversores cilíndricos com sopro lateral. A equação é expressa como:

$$L_H = 3,7 \cdot d_{ni} \cdot Fr_m^{1/3} \quad (3.11)$$

Onde:

L_H = Profundidade de penetração (m)

Portanto, a vazão do gás injetado define a profundidade de penetração das bolhas no metal, ou seja, à medida que a vazão de gás aumenta a profundidade de penetração das bolhas no metal líquido aumenta, conforme mostra a figura 3.11.

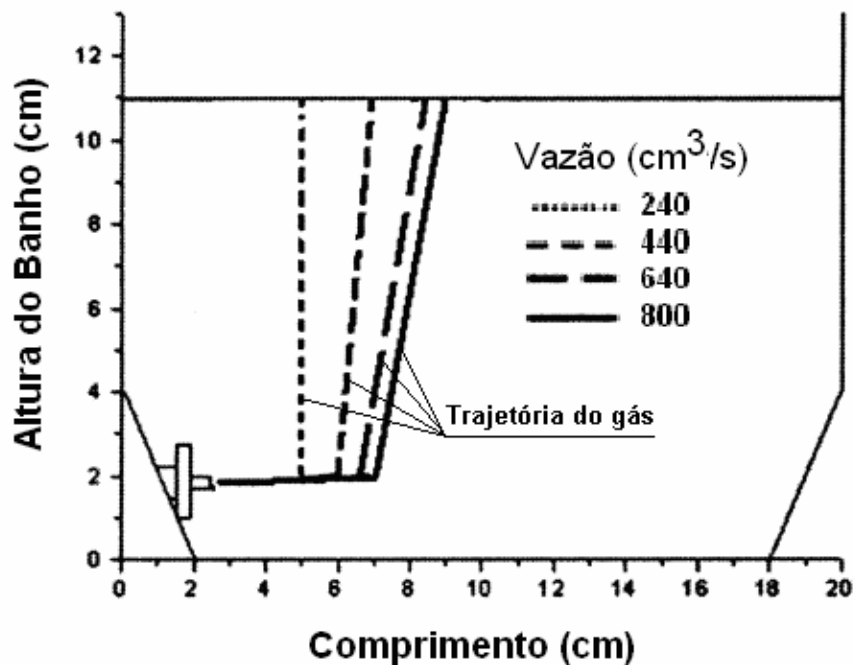


Figura 3.11 – Profundidade de penetração das bolhas para uma altura do metal de 11 cm e diferentes vazões (BJURSTROM, 2006).

A profundidade da penetração das bolhas, na região das ventaneiras, não depende da altura do metal dentro do vaso, porém a profundidade de penetração das bolhas, na região da superfície do banho, é ligeiramente menor para as menores alturas de metal, conforme mostra a figura 3.12. Portanto, a profundidade de penetração das bolhas no banho é mais influenciada pelo aumento da vazão nas ventaneiras que pelo aumento da altura do banho (BJURSTROM, 2006).

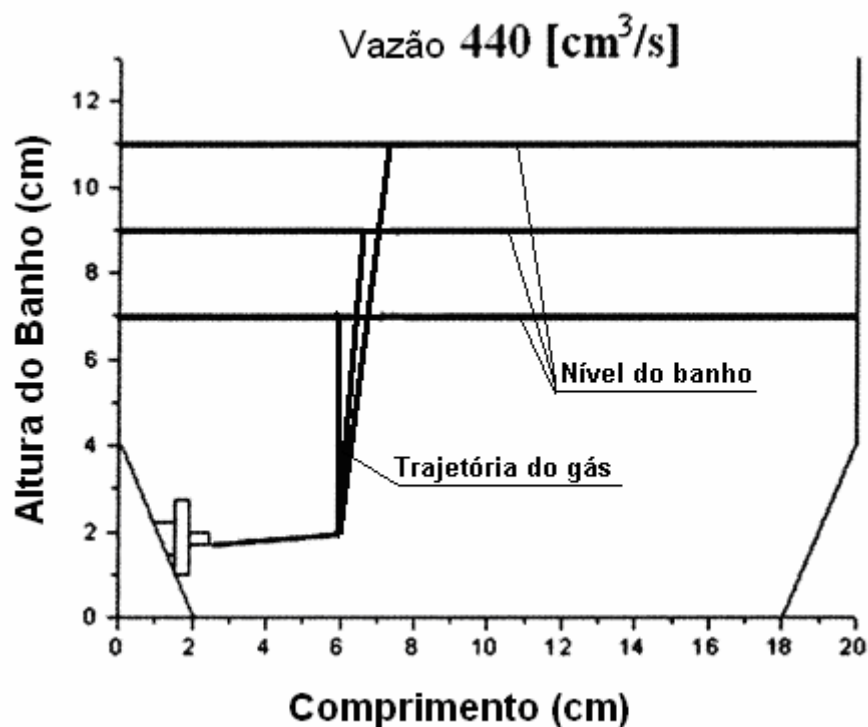
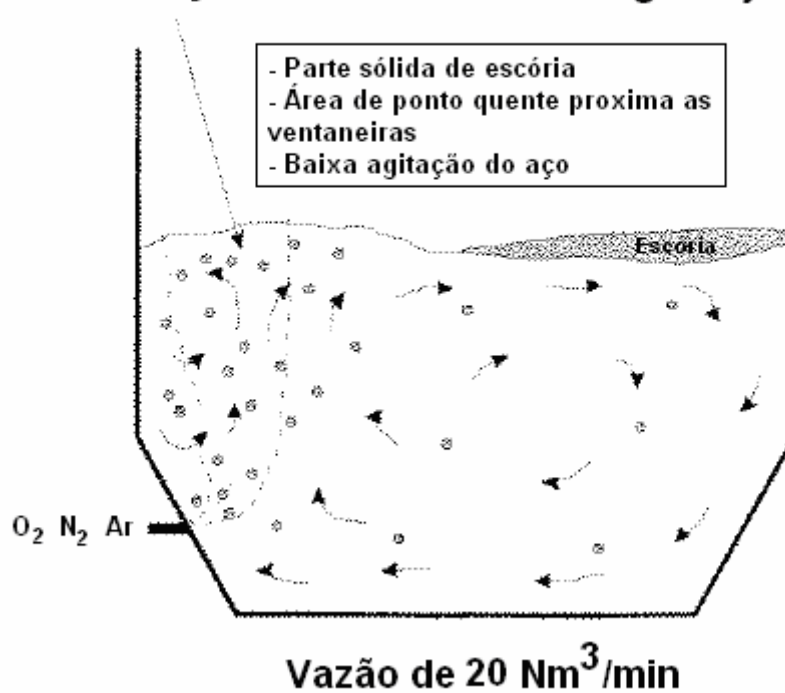


Figura 3.12 – Influência da altura do banho na profundidade de penetração das bolhas para uma vazão de 440 cm³/s (BJURSTROM, 2006).

O efeito “back-attack” é observado quando o número de Froude modificado é menor que 2500 (FABRITIUS, 2001). Portanto, o aumento da vazão de gás injetado reduz o efeito do “back-attack” e propicia uma melhor agitação na zona maior de mistura, localizada entre as bolhas ascendentes e a parede oposta as ventaneiras, conforme mostra a figura 3.13.

Penetração média calculada do gás injetado



Penetração média calculada do gás injetado

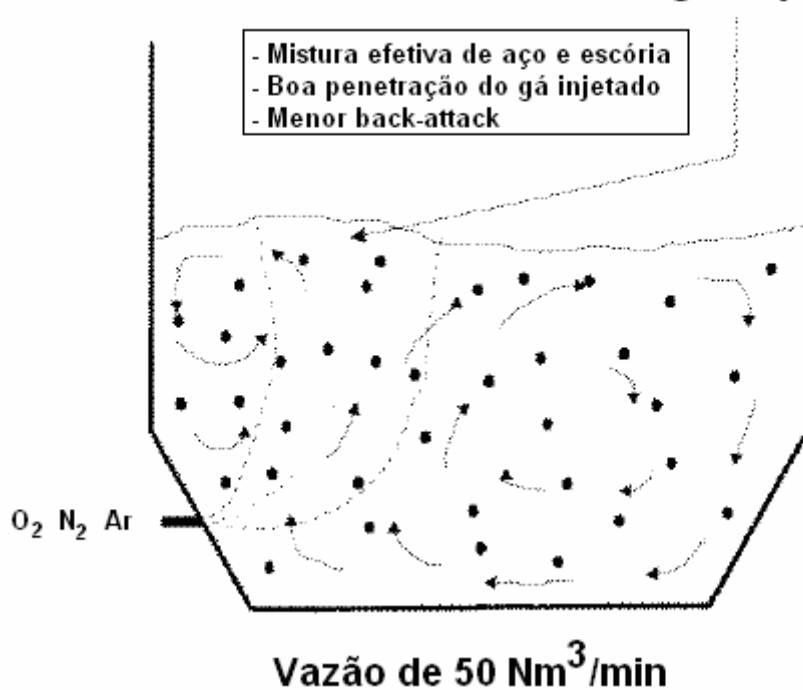


Figura 3.13 – Descrição esquemática dos efeitos das vazões em um modelo à água
(FABRITIUS, 2001)

Na zona maior de mistura, a agitação do banho cria uma fase de emulsificação “escória/metal” na parte superior do banho, conforme mostra a figura 3.14.

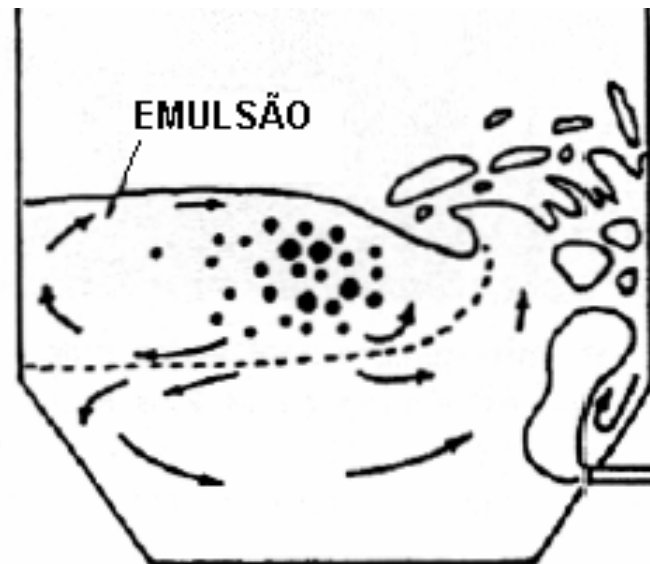


Figura 3.14 – Comportamento das vazões e misturas na simulação de ligas de ferro silício em modelos bi-dimensionais com presença de escória (FABRITIUS, 2001).

A existência de uma interface entre a fase de emulsificação e o metal líquido resulta em dois diferentes fluxos recirculantes: um na zona emulsificada e outro no metal líquido. A zona de emulsificação é a região onde a maior quantidade de partículas de ferro silício é encontrada e, conseqüentemente, é a região de maior recuperação de cromo oxidado. A eficiência da mistura e o efeito da cinética de dissolução na maior zona de mistura determinam a performance do ferro silício durante o período de redução.

Para realçar a eficiência de recuperação do cromo, pequenas partículas de liga Fe-Si para redução são sugeridas (LEE, 2003; GUTHIRIE, 2005), pois apresentam melhor distribuição no banho, por serem rapidamente arrastadas e por ter um curto tempo de fusão.

3.3.3.5 Mecanismo de dessulfuração

O enxofre é um elemento prejudicial às características mecânicas do produto laminado. O aumento do nível de enxofre no aço aumenta a incidência de trincas e reduz a ductilidade do aço (MINTZ, 1999). A dessulfuração acontece durante a fase de redução e pode ser expressa como:



Esta reação é altamente endotérmica, necessitando de uma alta temperatura para ocorrer da esquerda para a direita. Também é importante um ótimo contato entre o enxofre presente no aço e a CaO da escória, sendo necessária uma forte agitação do banho, como a que acontece durante o estágio de redução.

No estágio de redução, devido a adição de silício e, conseqüente, formação de sílica na escória (reações de recuperação dos óxidos) a dessulfuração é favorecida, principalmente porque a sílica contribui para dissolução da cal, porém a quantidade de cal deve ser suficiente para a escória ser básica.

Para que se tenha uma boa dessulfuração, é necessário que a basicidade (relação CaO/SiO_2) da escória seja alta. A figura 3.15 mostra que a eficiência de dessulfuração aumenta linearmente com o aumento da relação de CaO/SiO_2 até cerca de 2, seguida de uma estabilização (NIN,2009).

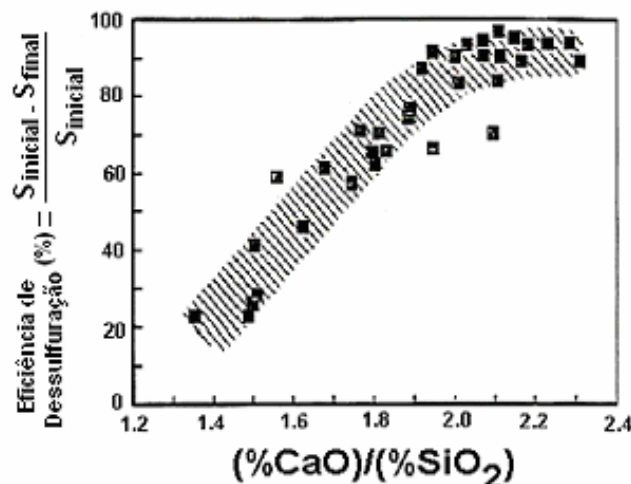


Figura 3.15 – Eficiência de dessulfuração em função do índice de basicidade (CaO/SiO_2) da escória (NIN,2009).

A adição de fluorita também contribui para a dissolução da cal, além de manter a escória fluida com a redução da temperatura; entretanto, a utilização de fluorita em escórias pobres em CaO provoca desgaste do refratário, devido à reação de dissolução dos compostos básicos presente no mesmo (SUTCLIFFE, 2000). A eficiência de dessulfuração aumenta linearmente com o aumento da adição fluorita até valores de 5 a 6% de CaF₂ e, acima destes, o aumento torna-se mais suave, conforme mostra a figura 3.16 (MIN,2009).

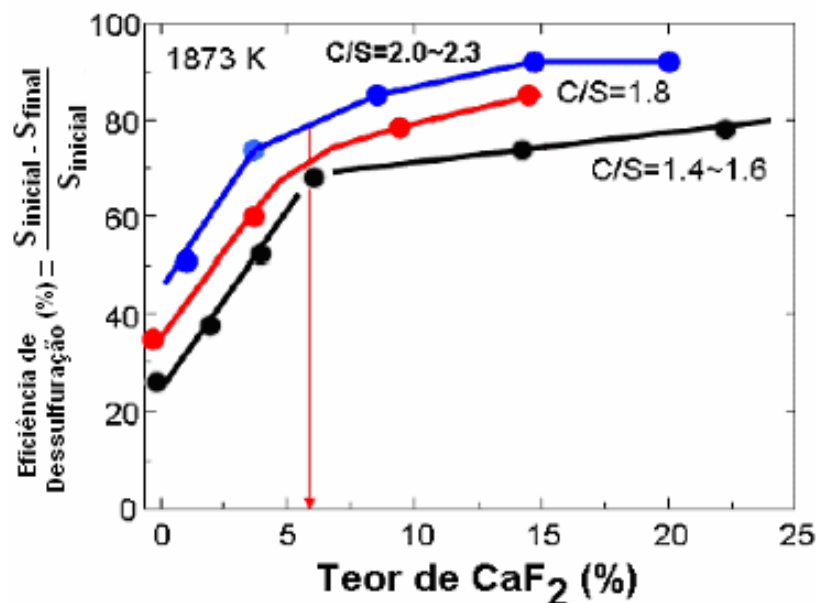


Figura 3.16 – Efeito do (CaO/SiO₂) e do %CaF₂ na eficiência de dessulfuração no aço 304 à 1600°C (NIN,2009).

Pesquisadores têm proposto vários métodos para prever e controlar o comportamento do enxofre no aço inoxidável e nas escórias. Estes métodos incluem cálculos empíricos da capacidade de sulfeto na escória, baseados no conceito de basicidade ótica e nas previsões do potencial de oxigênio. (SUTCLIFFE, 2000)

A capacidade de sulfeto na escória pode ser definida como:

$$C_S = (\% S_{esc}) * \sqrt{\frac{PO_2}{PS_2}} \quad (3.13)$$

Onde:

C_S = Capacidade de Sulfeto;

$\%S_{esc}$ = Teor de enxofre na escória (%);

PO_2 = Pressão parcial de oxigênio em equilíbrio com a escória (atm);

PS_2 = Pressão parcial de enxofre em equilíbrio com a escória (atm).

Para o caso da reação na interface metal-escória, PO_2 e PS_2 são determinados pelos valores das atividades do oxigênio e enxofre no metal. Para que se tenha uma boa dessulfuração, ou seja, maior capacidade de sulfeto da escória, é necessário que o potencial de oxigênio do aço e da escória seja baixo.

Em basicidades menores, tais como $CaO/SiO_2=1$ e 1.25, que correspondem a uma escória completamente líquida, a adição de fluorita aumenta a capacidade de sulfeto na escória até valores próximos de 20 a 30% de CaF_2 , seguidos de uma redução. No entanto para basicidades acima de 1.5, que corresponde uma escória com mistura de fases líquida e sólida, não é observado efeito da fluorita na capacidade de sulfeto, conforme mostra a figura 3.17.

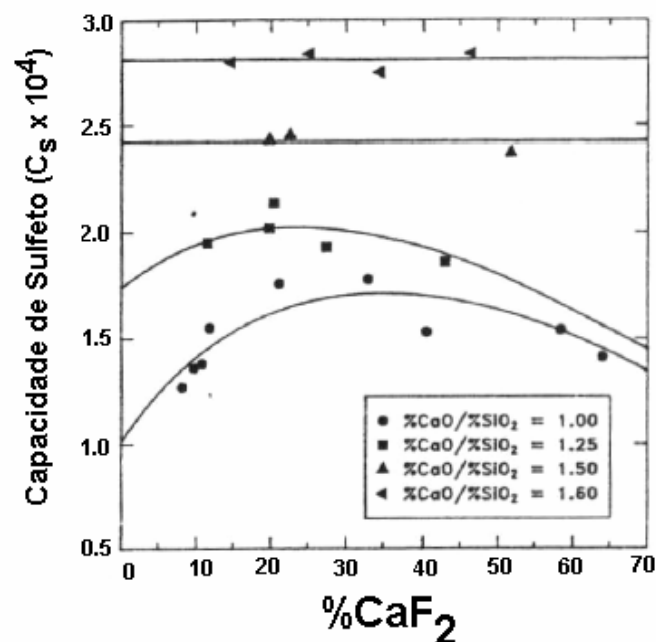


Figura 3.17 – Efeito do (CaO/SiO_2) e do $\%CaF_2$ na capacidade de sulfeto de uma escória $CaO-SiO_2-CaF_2$ à $1500^\circ C$ (NIN,2009).

A figura 3.18 mostra o efeito da adição de fluorita na concentração de enxofre para o aço inoxidável 304 em função do tempo de reação à 1600°C.

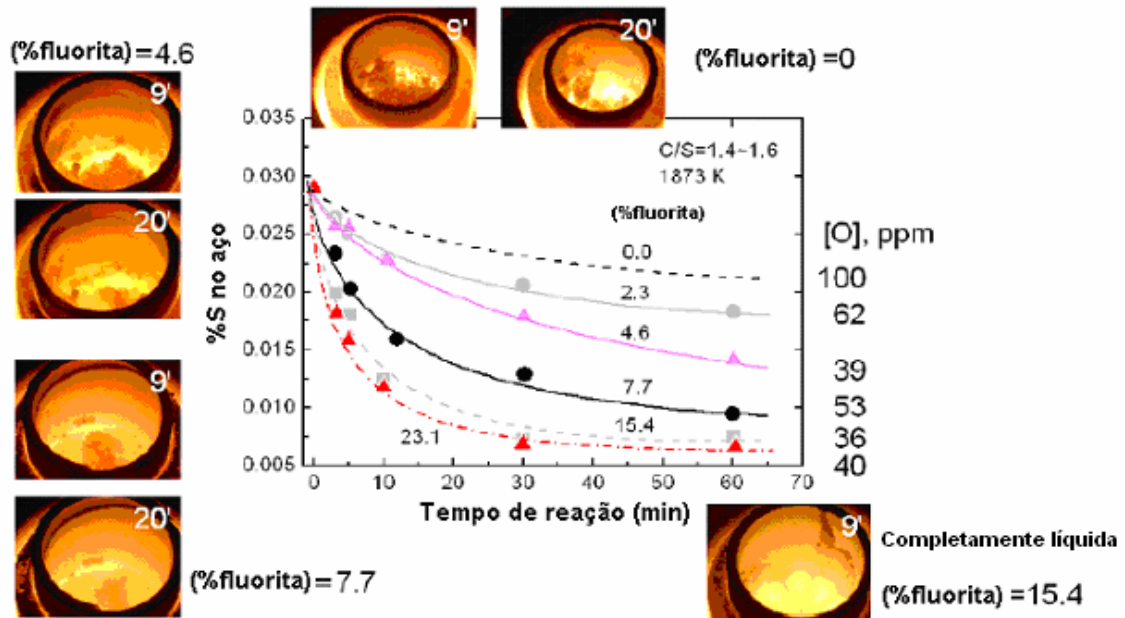


Figura 3.18 – Redução do teor de enxofre no aço 304 em função do tempo de reação e do teor de CaF₂ em uma escória CaO-SiO₂-MgO-CaF₂ à 1600°C (NIN,2009).

Como pode ser observado, o teor de enxofre diminui com o aumento da quantidade de fluorita adicionada e com o aumento do tempo de reação. A taxa de remoção do enxofre aumenta consideravelmente na condição com 7.7% de fluorita e, para condições acima de 15% de adição, este efeito é pouco expressivo, sendo que o excesso de adição de fluorita não afeta o nível de oxigênio final no banho.

A tabela III.1 mostra os valores de basicidade ótica para os principais componentes presentes na escória, sendo que maiores valores de basicidade são melhores na reação de dessulfuração. De acordo com a tabela, a fluorita por si só não é um bom agente dessulfurante (PRETORIUS, 2005). A basicidade ótica é calculada baseada no diagrama de eletronegatividade dos óxidos presentes na escória.

Tabela III.1 – Valores da basicidade óptica para componentes típicos da escória.

Componentes	Valor da Basicidade Ótica
CaO	1.00
MgO	0.78
Al₂O₃	0.61
SiO₂	0.48
CaF₂	0.68

A quantidade de Cr₂O₃ e MnO presentes na escória indicam o potencial de oxigênio da escória, ou seja, quando os teores destes óxidos são pequenos, o potencial de oxigênio da escória é baixo. A figura 3.19 mostra a relação entre a eficiência de dessulfuração em função dos teores de Cr₂O₃ e MnO presentes na escória.

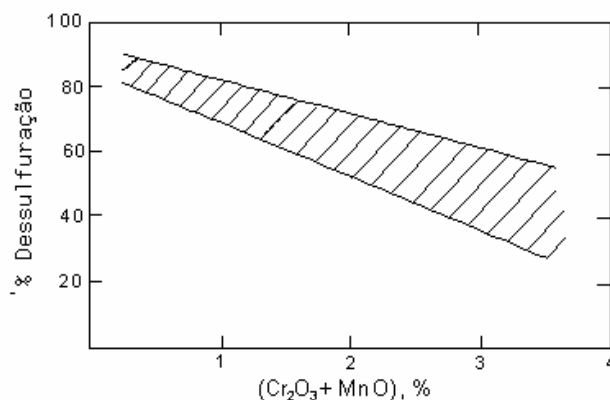


Figura 3.19 – Eficiência de dessulfuração em função dos teores de Cr₂O₃ e MnO presentes na escória (Documento Interno da ArcelorMittal inox Brasil).

3.3.3.6 Mecanismo de remoção do nitrogênio

Nos aços inoxidáveis, a presença de nitrogênio no aço provoca o enrijecimento da matriz por solução sólida, sendo que nos aços austeníticos, como o 304, este efeito eleva a resistência à corrosão e nos aços ferríticos, como o 430, reduz a ductilidade e a dureza do aço (LIU, 2003).

Na produção de aços inoxidáveis no AOD, deve-se controlar o teor de nitrogênio do aço através da injeção de argônio, a fim de evitar ajustes de nitrogênio após o vazamento do aço. Este controle deve ser o mais preciso possível, afim de garantir menores consumos de argônio e maiores produtividades no conversor.

No início do processo de descarburização, quando a eficiência de remoção do carbono é alta e a pressão parcial do nitrogênio injetado é baixa, ocorre um ligeiro aumento do teor de nitrogênio no aço, porém à medida que o carbono contido no banho diminui e a pressão parcial do nitrogênio injetado aumenta, a incorporação de nitrogênio aumenta significativamente, até atingir seu ponto de saturação no banho. Na etapa de redução, os óxidos são reduzidos e ao mesmo tempo a atividade de oxigênio e enxofre no aço diminuem consideravelmente, o que facilita e acelera o processo de remoção do nitrogênio. Para o controle do teor de nitrogênio dissolvido no aço é, então, essencial o controle do teor de oxigênio e enxofre no final do processo (JUN, 1999; LIU, 2003).

O oxigênio e o enxofre são denominados elementos tensoativos, que ocupam a interface entre o metal e as bolhas de gases, impedindo a rápida transferência do nitrogênio através da interface gás/metal. Quanto maior a atividade do oxigênio e do enxofre no metal, menor é a remoção/absorção de nitrogênio.

Durante o carregamento e/ou vazamento do aço no conversor AOD, o contato do jato de metal com o nitrogênio presente no ar atmosférico pode causar uma absorção de nitrogênio pelo aço, dependendo de sua composição química. A figura 3.20 mostra a diferença do teor de nitrogênio entre uma amostra realizada antes do carregamento e outra logo após o carregamento, em função do teor de silício do aço, para um aço com teor de enxofre de 0,03% e temperatura variando entre 1490 a 1590°C.

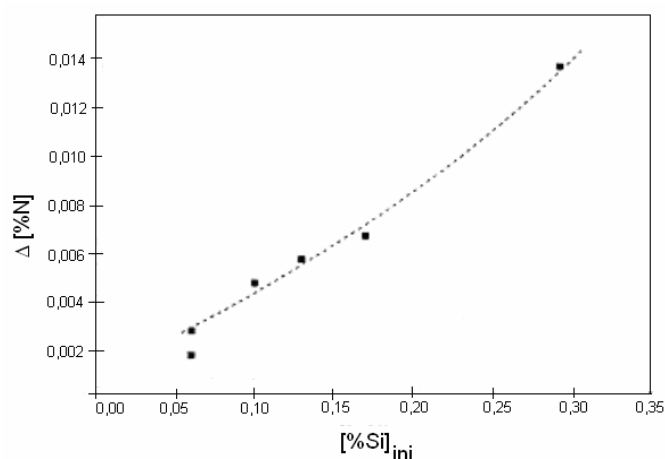


Figura 3.20 – Influência do [%Si] no “pick-up” de nitrogênio durante o carregamento de um conversor AOD (LIU,2003).

Na figura 3.20 um aço com alto teor de silício e, conseqüentemente, um baixo teor de oxigênio dissolvido, apresenta maior incorporação de nitrogênio durante o processo de carregamento do metal, sendo que, durante o vazamento do aço, o comportamento é também semelhante.

A remoção do nitrogênio dissolvido no aço é realizada através da injeção de argônio nas ventaneiras e pode ser feita durante o processo de descarburização ou apenas no processo de redução, dependendo do teor de nitrogênio especificado no aço. A figura 3.21 mostra a influência do volume de argônio injetado na remoção do nitrogênio do aço.

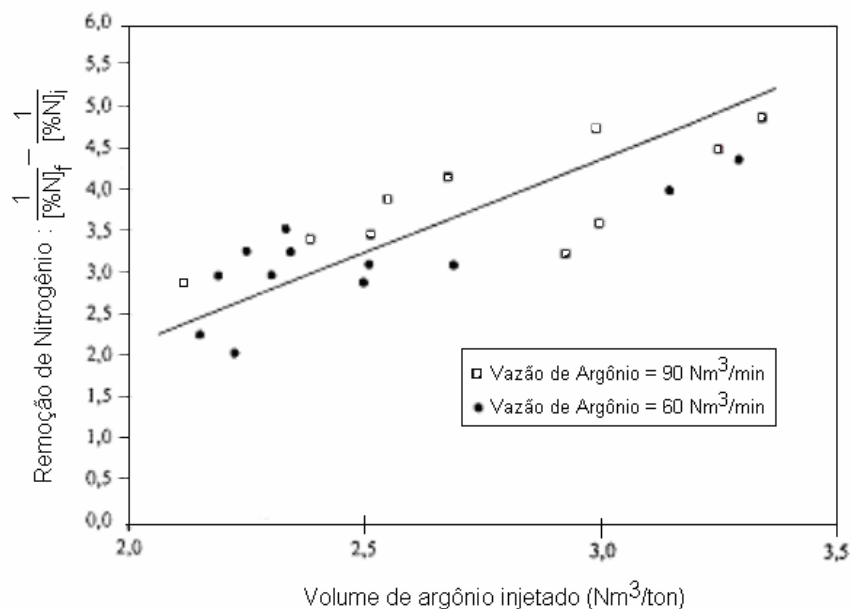


Figura 3.21 – Efeito do volume de argônio injetado na remoção do nitrogênio (LIU, 2003).

A reação de dissolução do nitrogênio pode ser escrita como:



Sendo que a constante de equilíbrio é definida como:

$$K_{Eq.} = \frac{h_N^2}{P_{N_2}} \quad (3.15)$$

Onde:

$K_{Eq.}$ = Constante de equilíbrio da reação de dissolução do nitrogênio;

h_N = Atividade henriana do nitrogênio;

P_{N_2} = Pressão parcial do nitrogênio (atm).

O teor de nitrogênio é, então, dado por:

$$\% N = \frac{\sqrt{K_{Eq.} * P_{N_2}}}{f_N} \quad (3.16)$$

Onde:

f_N = Coeficiente de atividade henriana do nitrogênio.

O coeficiente de atividade pode ser expresso como (LIU, 2003):

$$\log f_N = \left(\frac{3280}{T} - 0,75\right) \cdot \left\{ \sum e_N^i [\% i] + \sum r_N^i [\% i]^2 + \sum r_N^{i,j} [\% i] \cdot [\% j] \right\} \quad (3.17)$$

Onde:

e = Coeficiente de interação de primeira ordem;

r = Coeficiente de interação de segunda ordem;

i, j = Solutos presentes no aço.

A pressão parcial do nitrogênio pode ser calculada pela seguinte expressão (LIU, 2003):

$$P_{N_2} = \frac{F_{N_2}}{F_{N_2} + F_{Ar} + \frac{224 * W}{12} \cdot \frac{\partial[\% C]}{\partial t}} \cdot P_b \quad (3.18)$$

Onde:

F_{N_2} = Vazão de nitrogênio injetado (Nm³/min);

F_{Ar} = Vazão de argônio injetado (Nm³/min);

W = Massa de aço (ton);

$\frac{\partial[\% C]}{\partial t}$ = Taxa de descarburização (g/seg);

P_b = Pressão total das bolhas (atm). Sendo que a pressão total das bolhas é estimada em função da profundidade do banho.

Na figura 3.22 observa-se a influência da temperatura na remoção do nitrogênio. As temperaturas, indicadas na figura, foram medidas no final do tratamento de dessulfuração, realizada no convertedor AOD, para o aço inoxidável 304L. A redução da temperatura causa um aumento no coeficiente de atividade e na constante de equilíbrio da reação (3.16) e, portanto, teoricamente a remoção de nitrogênio é favorecida com a redução da temperatura (LIU, 2003).

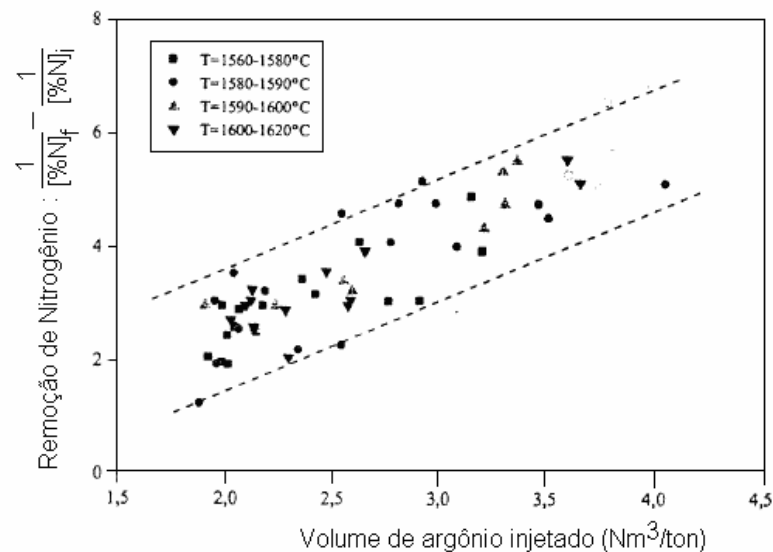


Figura 3.22 – Influência da temperatura na remoção do nitrogênio na fase de dessulfuração (LIU, 2003).

De acordo com a figura pode-se observar que os resultados experimentais não condizem com os conceitos teóricos, isto porque, os agentes desulfurantes, cal e fluorita, além da sucata de resfriamento adicionada durante a etapa de dessulfuração podem ter influenciado na remoção do nitrogênio. Por exemplo, as adições de materiais porosos como a cal, pode conter ar atmosférico, o que aumenta a incorporação de nitrogênio no aço.

A taxa de remoção e/ou absorção de nitrogênio depende das reações químicas na interface metal/gás. Desta forma, aumentando a área de contato entre o metal e as bolhas, a remoção e/ou absorção de nitrogênio pode ser favorecida. Como a área de contato entre o metal e as bolhas está relacionada à vazão do gás injetado, quanto maior a vazão, maior o contato entre as bolhas e o metal, o que pode favorecer o processo de remoção do nitrogênio. Porém, na figura 3.22, não é observada variação associada ao aumento de vazão. Segundo Liu et al. (2003) isto é devido,

principalmente, à diversidade dos teores de oxigênio e enxofre entre as amostras de aço analisadas.

Na fase de redução, a composição química do aço é fortemente modificada. Os teores de cromo e manganês aumentam e, como os coeficientes de interação do cromo ($e_N^{Cr} = -0,046$) e do manganês com o nitrogênio ($e_N^{Mn} = -0,020$) são negativos (MINEURA, 1990), o coeficiente de atividade do nitrogênio é reduzido, retardando o processo de remoção do nitrogênio. Porém, nesta etapa os teores de oxigênio e enxofre presentes no aço diminuem significativamente, contribuindo para o processo de remoção do nitrogênio. A remoção do nitrogênio depende da combinação destes dois fatores, sendo que o efeito do cromo e do manganês pode compensar parcialmente o efeito do oxigênio e enxofre. Portanto, o tempo de adição da mistura redutora e dos fundentes têm uma influência significativa na remoção do nitrogênio, ou seja, quanto mais cedo e mais rápida forem as adições melhor será o processo de remoção do nitrogênio (LIU, 2003).

4 METODOLOGIA

Neste capítulo será apresentada a metodologia do desenvolvimento do presente trabalho, envolvendo a etapa de realização dos testes industriais e a de análise estatística dos dados, visando avaliar os efeitos das alterações do volume e da vazão de gás inerte injetado na fase de redução sobre a recuperação do cromo e os teores de enxofre e nitrogênio do aço.

4.1 Realização dos Testes Industriais

Na ArcelorMittal Inox Brasil a carga metálica carregada no convertedor AOD-L é composta de sucata inoxidável fundida no forno elétrico a arco (FEA) e ferro gusa desfosforado na estação de tratamento do gusa (PTG). Após realizar o carregamento do AOD-L com a carga metálica, ocorre o sopro de oxigênio e gás inerte e, as adições de ferro ligas e fundentes. Ao final do processo de descarburização é realizada a fase de redução onde ocorre a recuperação dos metais oxidados. Atualmente, a fase de redução é realizada com a adição de ferro silício, fluorita, cal e a injeção de 550Nm^3 de argônio a uma vazão de $52\text{Nm}^3/\text{min}$.

A quantidade de ferro silício a ser adicionada na fase de redução é calculada considerando a oxidação de cromo durante o sopro de oxigênio (ver no Anexo 1) e as quantidades de fluorita e cal são calculadas pelo modelo de cálculo do convertedor, denominado de TopAOD.

Na proposta desta dissertação estava planejado realizar testes com a vazão de $97\text{Nm}^3/\text{min}$, valor máximo especificado para as ventaneiras. Entretanto, ao realizar os testes foi observado que a vazão de argônio da rede de distribuição não conseguia atingir o valor de $97\text{Nm}^3/\text{min}$, mesmo com a válvula totalmente aberta. Isto porque, a pressão de argônio estava diminuindo bruscamente e, para evitar um possível vazamento de aço pelas ventaneiras, poderia ocorrer a injeção de nitrogênio, levando a um teor de nitrogênio fora do especificado para o aço. Além disso, foi observada também a formação excessiva de metal solidificado na extremidade da ventaneira, provavelmente devido a maior taxa de resfriamento, comprometendo o fluxo de gás e, conseqüentemente, aumentando o desgaste refratário nas regiões próximas a ventaneira. Por esses motivos foram cancelados os testes na vazão de $97\text{Nm}^3/\text{min}$.

Desta forma, os testes industriais foram programados para injetar argônio na fase de redução nas vazões de 52, 67 e 77 Nm³/min. As condições de realização dos experimentos estão apresentadas na tabela IV.1.

Tabela IV.1– Condições de realização dos experimentos.

Condições	Vazão de argônio (Nm³/min)	Volume de argônio (Nm³)	Tempo de injeção (min)
1	52	520	10
2	52	470	9
3	52	420	8
4	67	670	10
5	67	600	9
6	67	540	8
7	77	770	10
8	77	700	9
9	77	620	8

Inicialmente, estava previsto realizar os testes industriais para os aços inoxidáveis ACE P304A (austenítico) e ACE P430A (ferrítico). Entretanto, devido à baixa produção do aço ACE P430A durante a realização deste trabalho e a imperfeição das amostras retiradas antes da fase de redução, devido ao alto teor de nitrogênio contido no aço, os testes industriais foram realizados somente para o ACE P304A.

Durante a realização dos testes foram coletadas amostras e realizadas as medições da temperatura do aço antes da fase de redução, ou seja, imediatamente após o teor de carbono do banho atingir o objetivo final especificado na prática atual de produção, conforme medições do modelo da Carbometria. Após o desenvolvimento destas atividades, foi realizada a injeção de argônio pelas ventaneiras do convertedor e, simultaneamente, adicionadas as ligas de ferro silício, fluorita e cal, caso necessário. Após a injeção do volume total de argônio proposto para cada experimento, conforme tabela IV.1, foi realizada uma amostragem da escória, seguida de uma nova amostragem do aço e uma nova medição de temperatura, ambas conforme procedimentos padrões das atividades.

Em cada corrida realizada foram coletados os seguintes dados:

- Vazão de argônio injetado na redução, Nm^3/min ;
- Volume de argônio injetado na redução, Nm^3 ;
- Volume total de argônio injetado na corrida, Nm^3 ;
- Quantidade de aço produzido, kg;
- Quantidades de materiais adicionados na redução:
 - Quantidades de ferro silício, kg;
 - Quantidade de fluorita, kg;
 - Quantidade de cal, kg;
- Tempo gasto na adição do ferro silício, s;
- Composição química do aço, antes e após a fase de redução:
 - Teor de enxofre, %;
 - Teor de nitrogênio, ppm;
 - Teor de cromo, %;
 - Teor de manganês, %;
 - Teor de silício, %.
- Composição química da escória, após a fase de redução:
 - Teor de CaO , %;
 - Teor de SiO_2 , %;
 - Teor de Cr_2O_3 , %;
 - Teor de FeO , %;
 - Teor de MnO , %.
- Temperatura do aço antes e após a redução, $^{\circ}\text{C}$;

A vazão e o volume de argônio injetado, bem como as quantidades de aço produzido e de materiais adicionados foram coletadas nos arquivos gerados pelo modelo matemático de cálculos da Carbometria. Além disso, nestes arquivos coletou-se o tempo gasto na adição do ferro silício.

As composições químicas do aço e da escória foram determinadas em um equipamento de raio-X, exceto os teores de enxofre e nitrogênio do aço, que foram determinados por em um espectrômetro de massa.

4.2 Análise Estatística dos Dados

Após a realização dos testes industriais, foi feita uma avaliação estatística dos efeitos da alteração da vazão e do volume de argônio injetados na fase de redução e, verificada a qualidade final das placas produzidas após o processo de laminação a quente e a frio.

Com base nestas análises, foi possível determinar dentre as condições testadas, o efeito das alterações da vazão e do volume de argônio injetados na fase de redução e, identificar quais são os valores mais adequados para a fase de redução, buscando o aumento na produtividade e a redução no custo de produção.

4.2.1 Escolha da variável resposta

A eficiência na fase de redução está associada à eficiência de recuperação dos metais oxidados, bem como da remoção de enxofre e nitrogênio contidos no aço. Portanto, nas análises estatísticas foram avaliados os efeitos da alteração do volume e da vazão para as seguintes variáveis respostas:

- Variável resposta: Teor de cromo oxidado (Cr_2O_3) na escória:

A eficiência da recuperação dos metais oxidados está associada à quantidade de cromo oxidado presente na escória antes e após a fase de redução. Como não foi possível coletar amostra antes da redução, devido a heterogeneidade e qualidade da escória (sólida), bem como da dificuldade de realizar a preparação da amostra no laboratório, devido ao elevado teor de óxidos presentes, foi avaliado o teor de Cr_2O_3 contido na escória após a injeção de argônio, sendo que, quanto menor o valor do cromo oxidado maior a eficiência da recuperação dos metais.

- Variável resposta: Índice de remoção do enxofre: I_{RS}

A eficiência da remoção de enxofre está associada à quantidade de enxofre presente no aço antes e após a injeção de argônio na fase de redução. Esta eficiência foi determinada através do índice de remoção do enxofre, definida pela equação 4.1:

$$I_{RS} = \frac{(\% S_{ini} - \% S_{fin})}{\% S_{ini}} \cdot 100 \quad (4.1)$$

Onde:

I_{RS} – Índice de remoção do enxofre;

$\% S_{ini}$ – Teor de enxofre antes da fase de redução (%);

$\% S_{fin}$ – Teor de enxofre após a fase de redução (%).

- Variável resposta: Índice de remoção do nitrogênio: I_{RN}

O teor de nitrogênio contido no aço produzido no AOD está relacionado ao volume total de argônio injetado durante o processamento do aço no convertedor. A injeção de argônio no aço ACE P304A inicia durante a fase final de descarburização (DecF4), sendo que o volume de argônio injetado depende do volume de oxigênio soprado durante este período. Para determinar a eficiência da remoção do nitrogênio foi calculado o índice de remoção do enxofre, definido pela equação 4.2:

$$I_{RN} = \frac{(N_{ini} - N_{fin})}{N_{ini}} \cdot 100 \quad (4.2)$$

Onde:

I_{RN} – Índice de remoção do nitrogênio;

N_{ini} – Teor de nitrogênio antes da fase de redução (ppm);

N_{fin} – Teor de nitrogênio após a fase de redução (ppm).

4.2.2 Avaliação estatística dos resultados industriais

As eficiências da recuperação de cromo, bem como da remoção do enxofre e nitrogênio na fase de redução, foram avaliadas por meio do software estatístico (Minitab) utilizando as seguintes ferramentas estatísticas:

- ANOVA DE UM FATOR

É um método para comparar três ou mais populações, definida por uma variável (fator), através de testes com as correspondentes médias. Um fator é uma característica que nos permite distinguir diferentes populações umas das outras.

Suponha que se esteja interessado em comparar as médias de K populações, isto é, deseja-se testar:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_k$$

H_1 : pelo menos uma das médias μ_i é diferente das demais.

As seguintes suposições são feitas quando se testa a hipótese de que três ou mais amostras provêm de populações com a mesma média:

- As populações têm distribuições normais;
- As populações têm a mesma variância σ^2 ;
- As amostras são aleatórias e mutuamente independentes.

Para verificar-se as populações têm distribuições normais foi utilizado o teste "Anderson-Darling". Este teste é realizado sobre as médias para comparar se as populações seguem uma distribuição próxima da normal e a avaliação das médias se baseia na análise de hipóteses, sendo que o principal critério para decisão sobre qual hipótese recusar é feito sobre o valor de p (*P-Value*). Se *P-value* é menor que o valor de alfa (ou nível de significância) pode-se dizer que há evidências de que não há diferença entre as médias, ou seja, não é rejeitada a hipótese H_0 .

Para verificar-se a variância das distribuições é estatisticamente igual, pode-se utilizar dois tipos de avaliação: F-test e Levene's Test. Os resultados desses testes são dependentes da distribuição dos dados, ou seja, se os dados forem contínuos e apresentarem distribuição normal deve-se utilizar o F-test, caso não apresentam distribuição normal deve-se empregar o Levene's Test.

O valor de F é expresso como a relação da variância entre as populações sobre a variância dentro das populações, sendo que um valor de F significativamente grande (maior que o nível de significância) constitui evidência contra a igualdade das variâncias populacionais.

A equação do F pode ser expressa como:

$$F = \frac{\text{variância entre amostras}}{\text{variância dentro de amostras}} = \frac{QME}{QMD} \text{ onde } F \sim F(K-1, K(m-1)) \quad (4.3)$$

O valor de F tem distribuição de Fisher-Snedecor com $K-1$ e $K(m-1)$ graus de liberdade, onde K é o número de amostras independentes, com m indivíduos em cada uma delas. QME é o Quadrado Médio do Tratamento (ou Entre) e QMD é o Quadrado Médio do Erro (ou Dentro).

Os diversos programas estatísticos existentes adotam expressões diferentes para o valor de F, porém equivalentes, que envolvem a notação SQ (Soma de Quadrados) e QM (Quadrado Médio). Na análise de resultados deste trabalho foi utilizado o Bartlett's Test para expressar o valor de F.

Um exemplo de uma tabela de Análise de Variância para um fator (tratamento) é dada na tabela IV.2.

Tabela IV.2 – Tabela de Análise de Variância (ANOVA).

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	F
Tratamento (ou Entre)	$K - 1$	SQE	$QME = SQE/(K-1)$	QME/QMD
Erro (ou Dentro)	$K(m - 1)$	SQD	$QMD = SQD/[K(m-1)]$	-
Total	$Km - 1$	SQT	-	-

- COMPARAÇÕES MÚLTIPLAS – TESTE DE TUKEY

A ANOVA informa somente se há ou não diferença estatisticamente significativa entre dois ou mais grupos, mas não informa quais grupos que estatisticamente estão envolvidos. Para identificar os grupos, deve-se realizar uma comparação entre os pares - pair wise comparison test - que irá comparar cada grupo com cada um dos outros. O Teste de Tukey é um dos testes capazes de realizar esta análise.

O Teste de Tukey permite estabelecer a menor diferença de médias de amostras que deve ser tomada como estatisticamente significativa, em determinado nível, fornecendo intervalos de confiança para as diferenças entre as médias. Se o intervalo de confiança contiver o valor zero, significa que não há diferença entre as médias. Caso contrário, há diferença estatisticamente significativa.

- REGRESSÃO MÚLTIPLA

A regressão múltipla é um método que descreve o relacionamento estatístico entre uma variável (variável dependente), e duas ou mais variáveis explicativas (ou preditores). A regressão utiliza freqüentemente o método de Mínimos Quadrados, que determina qual a melhor equação que minimiza a soma de quadrados dos desvios verticais.

A equação do modelo de regressão linear múltipla é escrita como:

$$y = \beta_0 + \beta_1 \cdot x_1 + \beta_2 \cdot x_2 + \dots + \beta_k \cdot x_k + \varepsilon \quad (4.4)$$

Onde:

$\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_k$ são constantes desconhecidas;

ε é o erro aleatório dado pela diferença entre o valor observado y e o valor estimado pela equação $y = \beta_0 + \beta_1 \cdot x_1 + \beta_2 \cdot x_2 + \dots + \beta_k \cdot x_k$.

Para validar o modelo, tem-se que avaliar se as seguintes suposições são válidas através dos gráficos de resíduos:

- Resíduos normalmente distribuídos com média zero e variância σ^2 ;
- Resíduos com variância constante.

Os gráficos de resíduos utilizados foram:

- Gráfico de Normalidade dos resíduos;
- Histograma de resíduos;
- Resíduos contra valores ajustados;
- Resíduos contra ordem de coleta.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Coleta e preparo dos dados

Após a realização dos testes industriais, é necessário verificar se foram cometidos erros grosseiros durante a coleta ou se existem “outliers” na massa de dados. Nas figuras 5.1 a 5.3 são apresentados os gráficos “box-plot”, visualizando os valores mínimos, máximo, 1º quartil (25% dos dados), 2º quartil (50% dos dados) e 3º quartil (75% dos dados). Além disso, os “outliers” estão representados por *.

Com base na figura 5.1, foram eliminados 3 dados que apresentaram “outliers”. Este procedimento visa a eliminação de erros grosseiros, que comprometeriam a qualidade do resultado. Os “outliers” apresentaram teores de silício inferiores a 0,10%, indicando que a adição do agente desoxidante (ferro-silício) foi insuficiente para promover a recuperação do cromo oxidado.

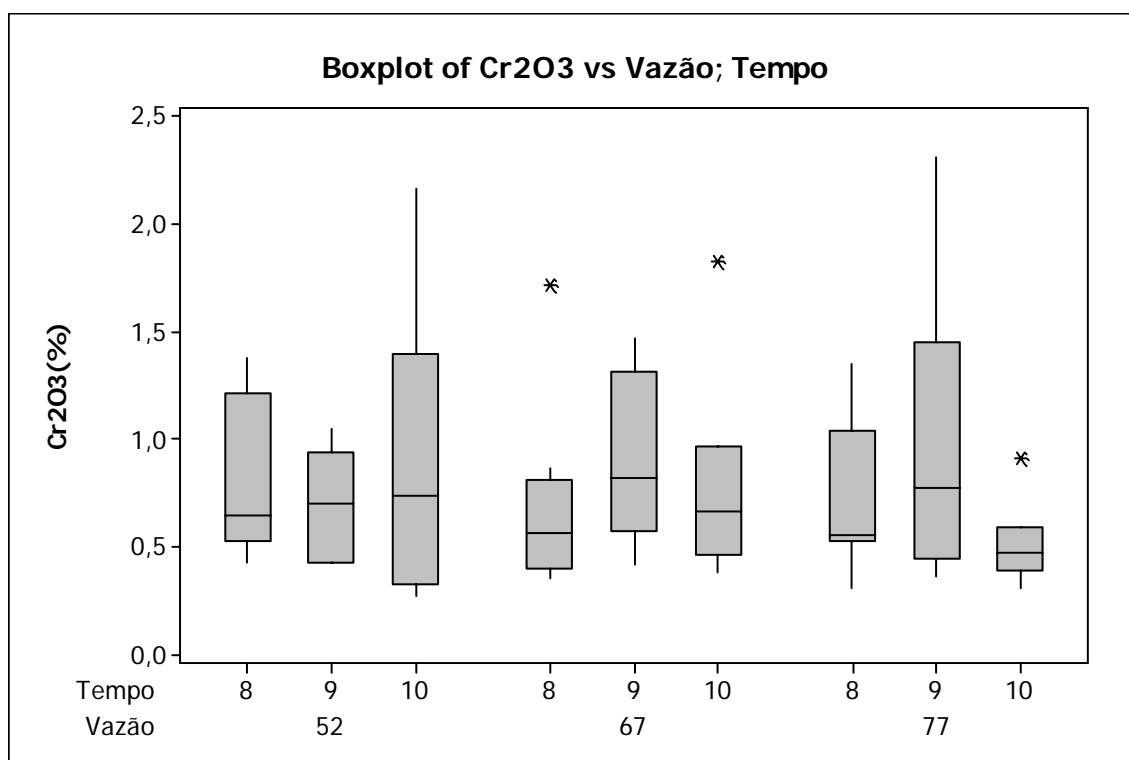


Figura 5.1 – Gráfico “Box-plot” para o teor de cromo oxidado (Cr₂O₃) na escória.

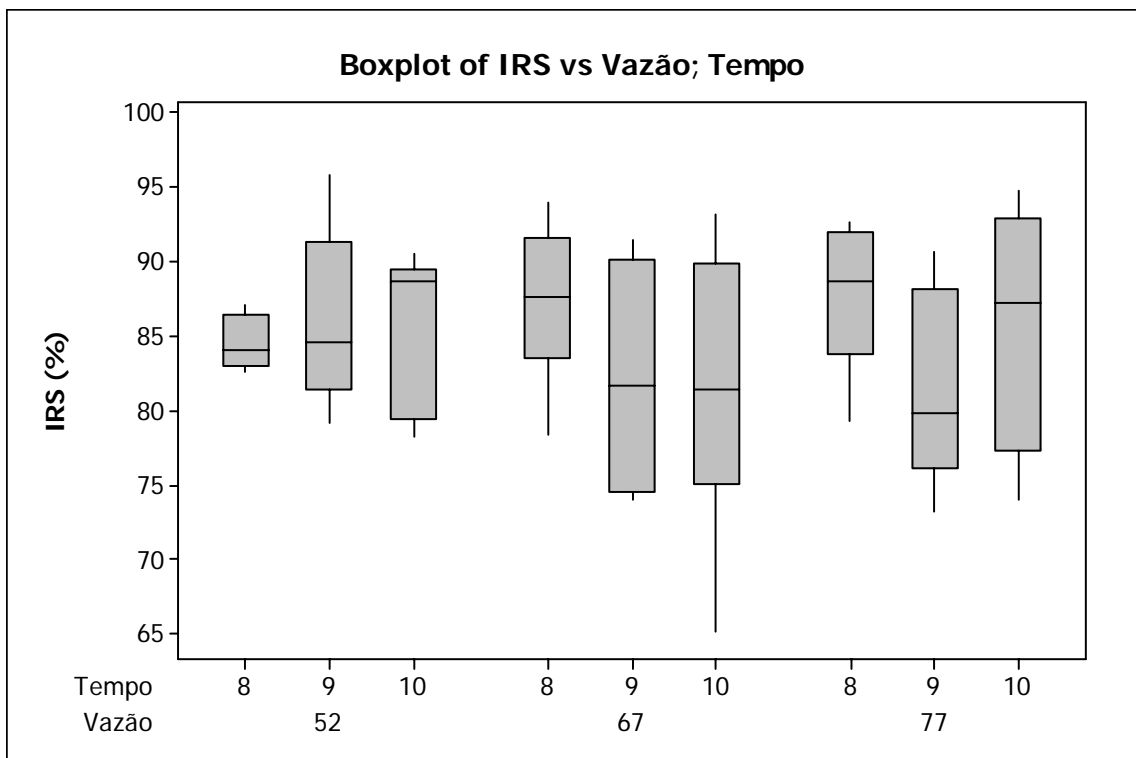


Figura 5.2 – Gráfico “Box-plot” para o índice de remoção do enxofre no aço.

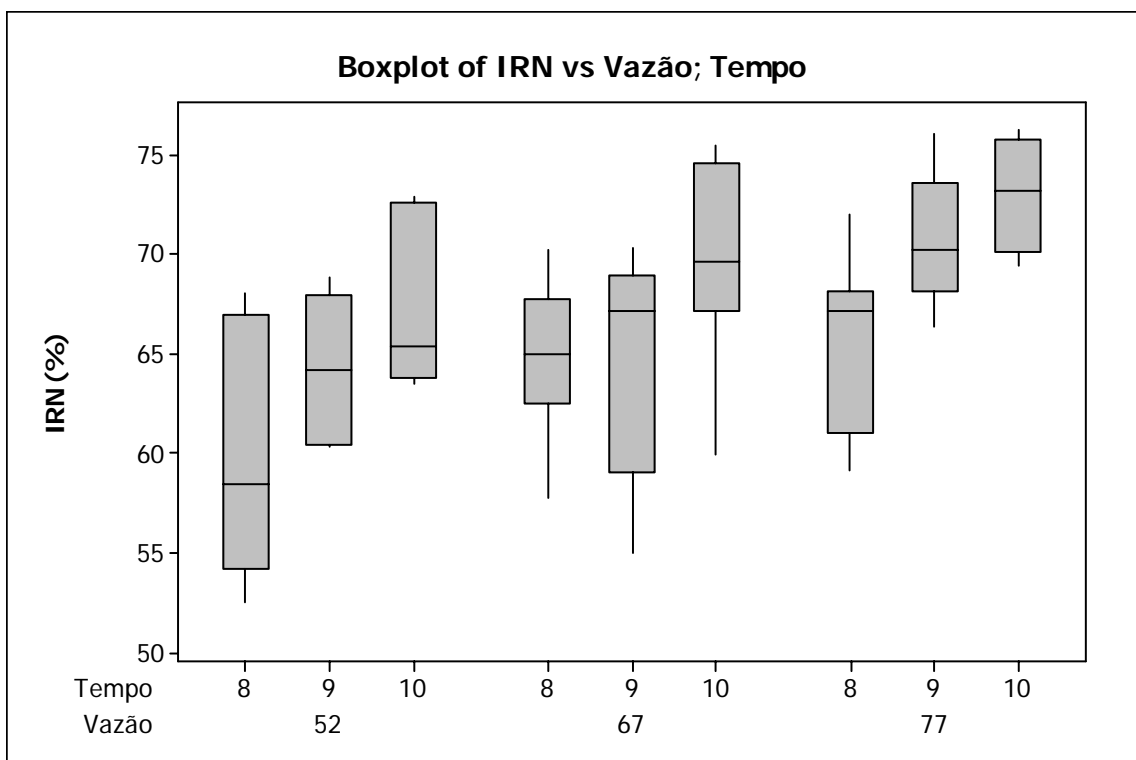


Figura 5.3 – Gráfico “Box-plot” para o índice de remoção do nitrogênio no aço.

Na figura 5.4, tem se, para cada variável, a média observada para cada condição proposta, com um intervalo de confiança de 95% para cada média. Observa-se que algumas condições apresentaram grandes variações nos dados, implicando em um desvio padrão muito grande. Isto acontece devido à presença de outras variáveis metalúrgicas (variáveis ruído) que tem influência nas variáveis analisadas e não foram controladas durante a realização dos testes industriais. Este fator influencia diretamente na construção do intervalo de confiança.

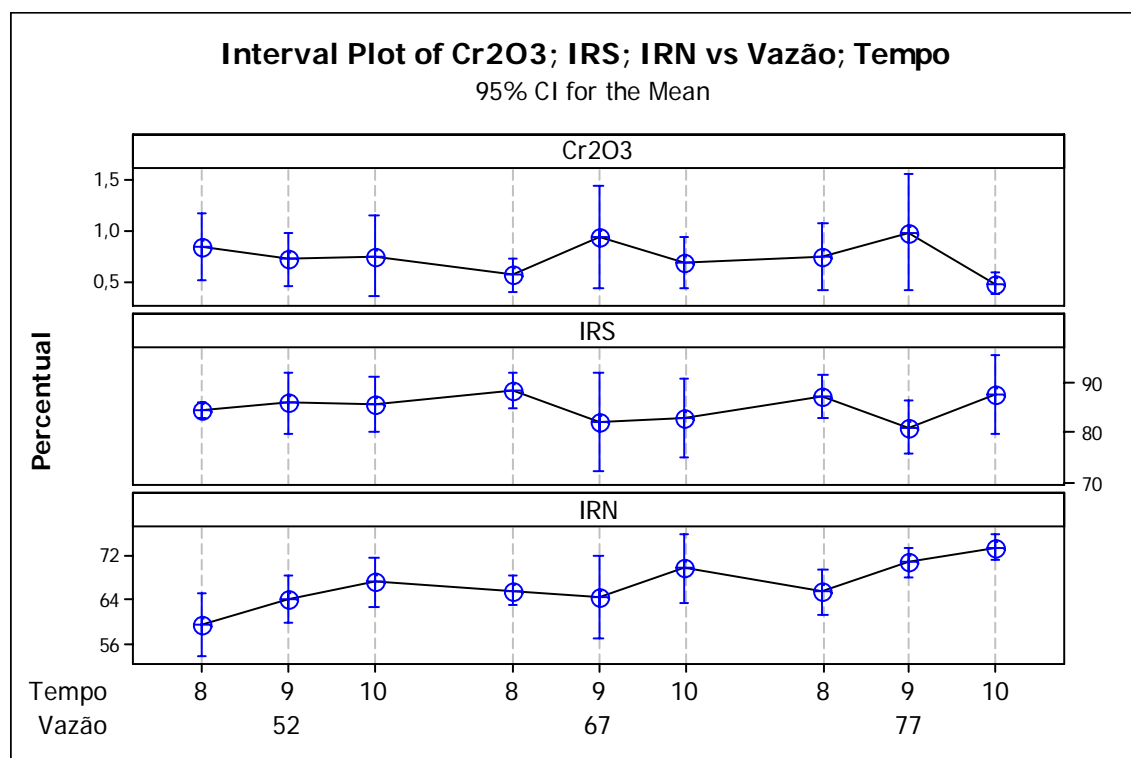


Figura 5.4 – Valores médios e desvio padrão das variáveis Cr₂O₃, IRS e IRN para todas as condições testadas com o intervalo de confiança de 95%.

As tabelas V.1 a V.3 mostram as análises descritivas dos dados das 9 condições testadas industrialmente para os teores de Cr₂O₃ na escória e os índices de remoção de enxofre (I_{RS}) e nitrogênio do aço (I_{RN}). As tabelas explicitam o número de dados coletados (N), média aritmética (Mean), desvio padrão (StDev), menor valor observado (Minimum), mediana (Median) e maior valor observado (Maximum)

Tabela V.1 – Tabela de Análise Descritiva dos dados para o teor de Cr_2O_3 na escória.

Condições	Vazão (Nm^3/min)	Tempo (min)	N	Mean	SE Mean	STDev	Minimum	Median	Maximum
1	52	10	6	0,73	0,16	0,38	0,27	0,74	1,17
2	52	9	6	0,70	0,10	0,25	0,43	0,71	1,05
3	52	8	7	0,83	0,14	0,36	0,43	0,65	1,38
4	67	10	6	0,67	0,10	0,24	0,38	0,66	0,97
5	67	9	5	0,92	0,18	0,41	0,42	0,82	1,47
6	67	8	7	0,54	0,07	0,18	0,35	0,54	0,87
7	77	10	6	0,46	0,04	0,09	0,31	0,47	0,59
8	77	9	8	0,97	0,24	0,68	0,36	0,78	2,31
9	77	8	7	0,73	0,13	0,35	0,31	0,55	1,35
Total			58	0,73					

Tabela V.2 – Tabela de Análise Descritiva dos dados para o IRS no aço.

Condições	Vazão (Nm^3/min)	Tempo (min)	N	Mean	SE Mean	STDev	Minimum	Median	Maximum
1	52	10	6	85,86	2,18	5,33	78,23	86,68	90,49
2	52	9	6	86,02	2,45	6,00	79,22	84,56	95,90
3	52	8	7	84,59	0,65	1,71	82,59	84,03	87,17
4	67	10	6	82,95	3,06	7,49	75,00	82,28	93,23
5	67	9	5	82,21	3,55	7,93	73,96	81,66	91,50
6	67	8	7	88,51	1,45	3,83	82,89	87,77	93,97
7	77	10	6	87,91	3,11	7,62	73,98	89,75	94,84
8	77	9	8	81,07	2,28	6,45	73,21	79,84	90,70
9	77	8	7	87,32	1,81	4,80	79,29	88,76	92,70
Total			58	85,16					

Tabela V.3 – Tabela de Análise Descritiva dos dados para o IRN no aço.

Condições	Vazão	Tempo	N	Mean	SE Mean	STDev	Minimum	Median	Maximum
1	52	10	6	67,24	1,74	4,25	63,47	65,40	72,84
2	52	9	6	64,24	1,61	3,94	60,30	64,14	68,80
3	52	8	7	59,64	2,33	6,17	52,48	58,45	68,01
4	67	10	6	69,68	2,33	5,74	59,87	70,53	75,44
5	67	9	5	64,57	2,67	5,98	54,94	67,10	70,30
6	67	8	7	65,73	1,05	2,78	62,01	65,38	70,23
7	77	10	6	73,55	0,95	2,33	70,13	73,69	76,20
8	77	9	8	70,81	1,16	3,27	66,38	70,25	76,05
9	77	8	7	65,50	1,69	4,46	59,08	67,18	71,94
Total			58	66,77	1,73	4,32	52,48	66,90	76,20

Na tabela V.1 observa-se que o teor médio de cromo oxidado (Cr_2O_3) na escória, considerando todas as condições propostas, é de 0,73%. Na tabela V.2, o índice médio de remoção do enxofre é de 85,16%. Na tabela V.3 nota-se que o índice médio de remoção do nitrogênio é de 66,77%. Estes valores estão similares aos valores históricos de 2008, que foram de 0,71% para o teor de Cr_2O_3 na escória e de 84,98% e 66,23% para os índices de remoção do enxofre e nitrogênio, respectivamente.

5.2 Análise Estatística das Variáveis Respostas

Para análise das variáveis respostas foi utilizado o teste de hipótese com objetivo de comparar se as amostras possuem as mesmas características quanto à média e à variância.

Para que as análises de ANOVA sejam válidas, é necessário que os resíduos (diferença entre o valor observado menos o valor médio) apresentem:

- Distribuições normais;
- Independência, ou seja, uma observação não interfere na outra;
- Variância constante.

5.2.1 Teste ANOVA para o teor de cromo oxidado (Cr_2O_3) na escória

Para realizar o teste ANOVA, tem-se que considerar duas hipóteses:

- Hipótese nula: as médias das condições testadas para a variável " Cr_2O_3 " são iguais.
- Hipótese alternativa: há pelo menos uma das condições que tem uma média diferente.

O valor-p igual a 0,000 indica que se deve rejeitar a hipótese nula, ou seja, há pelo menos uma condição em que a média difere da(s) média(s) das outra(s) condição(s).

A tabela V.4 mostra o resultado do teste ANOVA. Como o valor de *P-value* é maior que 0,05, pode-se afirmar que, com nível de significância de 95% ($\alpha = 0,05$), não há evidências de diferença entre as médias.

Tabela V.4 – Tabela ANOVA para o teor de Cr₂O₃ na escória

One-way ANOVA: Cr2O3 versus condições					
Source	DF	SS	MS	F	P
Condição	8	1,408	0,176	1,23	0,303
Error	49	7,024	0,143		
Total	57	8,431			

S = 0,3786 R-Sq = 16,70% R-Sq(adj) = 3,10%

Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev

Level	N	Mean	StDev
1	6	0,7333	0,3822
2	6	0,7033	0,2528
3	7	0,8286	0,3626
4	6	0,6733	0,2371
5	5	0,9180	0,4062
6	7	0,5443	0,1775
7	6	0,4600	0,0994
8	8	0,9700	0,6802
9	7	0,7257	0,3573

Pooled StDev = 0,3786

A figura 5.5 mostra o teste de variância empregando dois tipos de avaliação: Bartlett's Test e Levene's Test. Se os dados apresentarem distribuição normal, deve-se observar o parâmetro *P-value* do teste de Bartlett's, caso contrário, deve-se observar o parâmetro *P-value* do teste de Levene's.

Foi desenvolvido um teste de hipótese H_0 : distribuição normal e H_1 : distribuição não-normal. Caso o valor de p seja superior ao erro assumido no teste de hipótese, que é $\alpha=0,05$, deve-se confirmar H_0 . A figura 5.6 demonstra que o teste de normalidade utilizado foi "Anderson-Darling" e o valor de p (*P-value*) está abaixo de 0,05, o que confirma que os dados não apresentam uma distribuição normal.

Portanto, na análise de variância deve-se observar o *P-value* do teste de Levene's que é maior que 0,05, confirmando que, com nível de significância de 95%, não há evidências de diferença entre as variâncias.

Para validação das análises feitas em relação ao teor de Cr₂O₃ na escória, as figura 5.7 a 5.10 mostram os gráficos de resíduos da ANOVA.

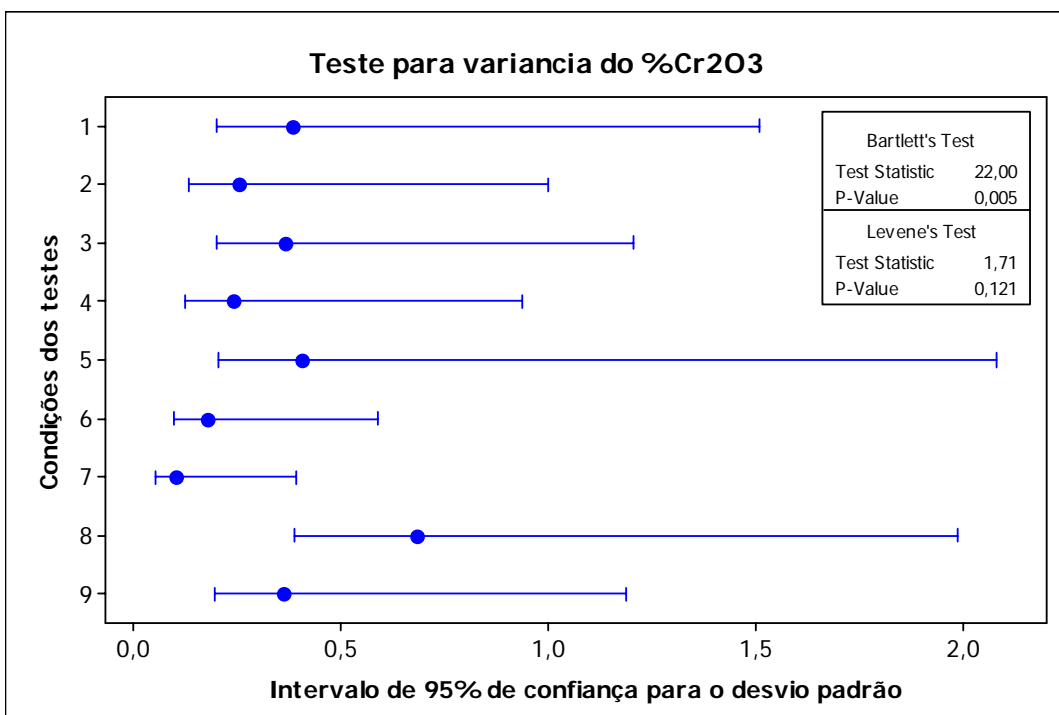


Figura 5.5 – Teores médios e desvios padrão do teor de Cr₂O₃ da escória para todas as condições testadas com o intervalo de confiança de 95%.

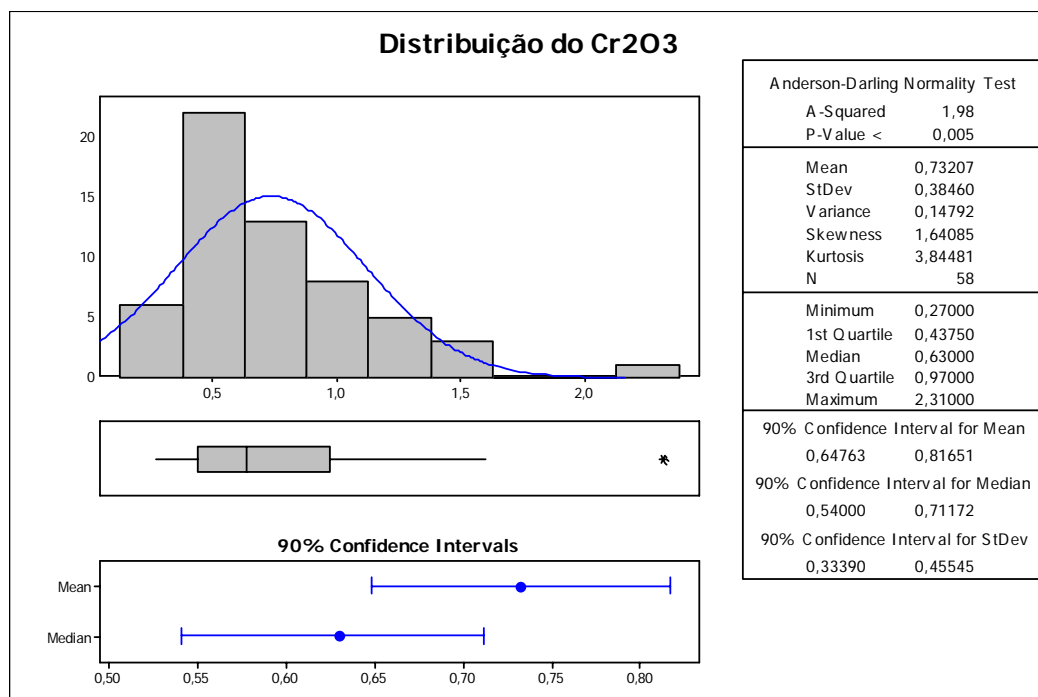


Figura 5.6 – Distribuição de teor de Cr₂O₃ na escória para todas as condições.

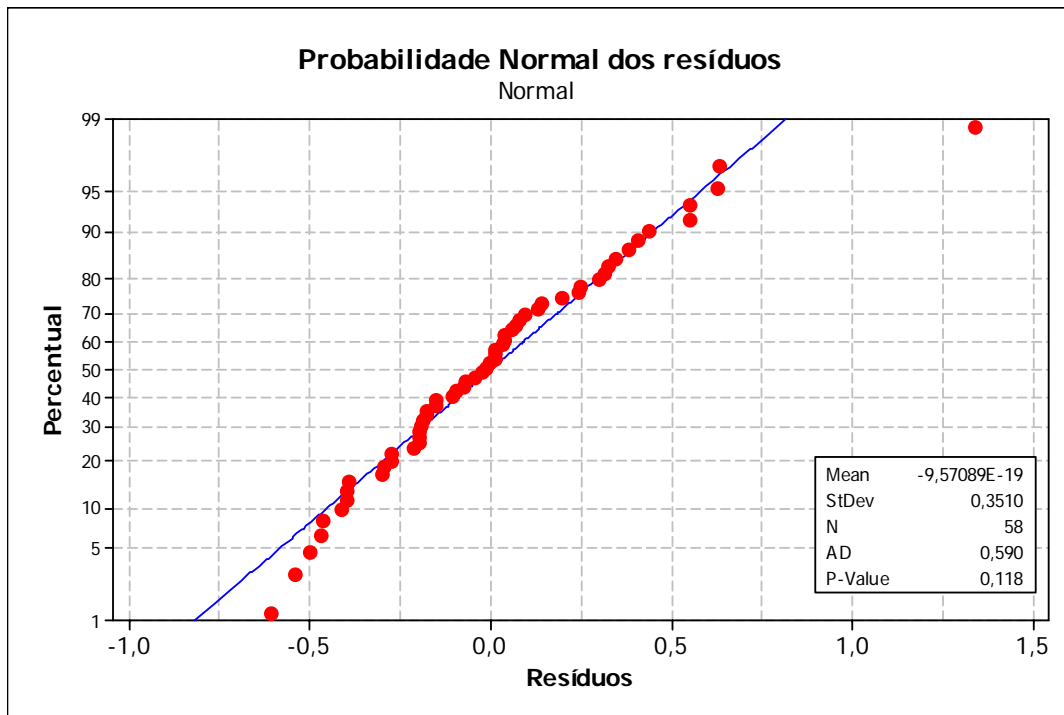


Figura 5.7 – Gráfico de normalidade dos resíduos para o Cr_2O_3 .

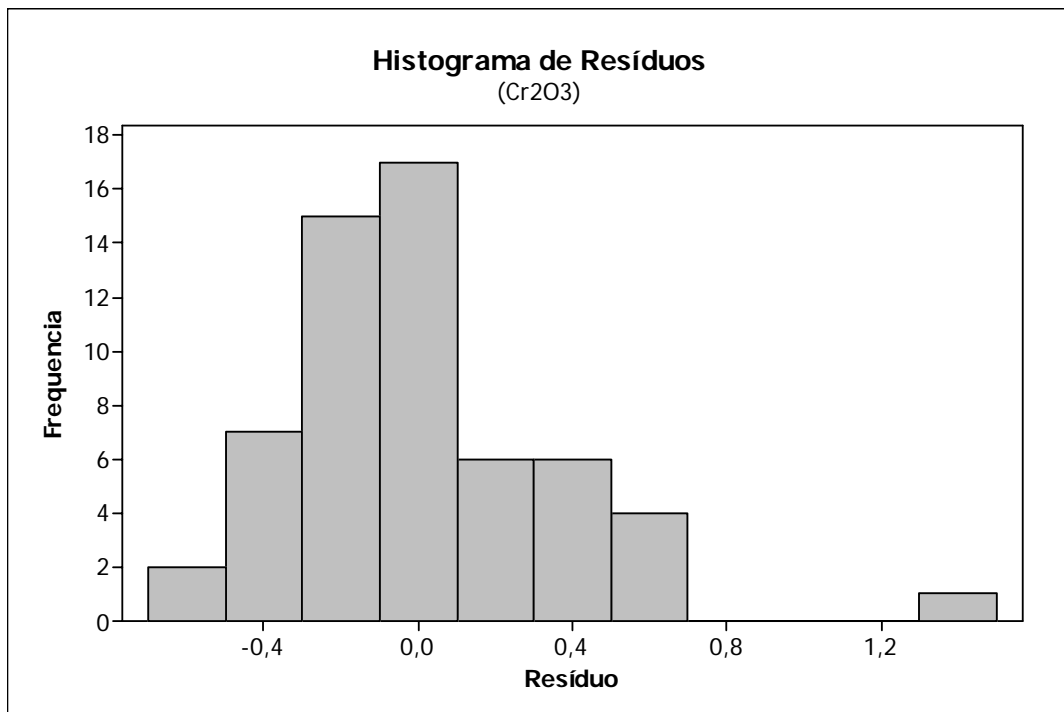
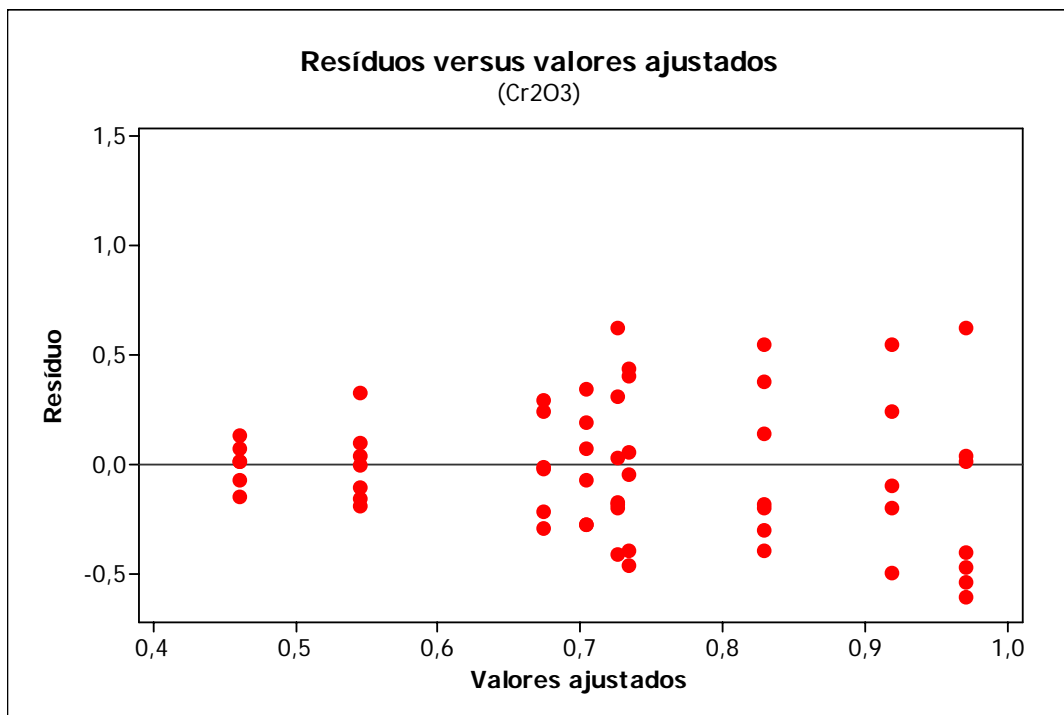
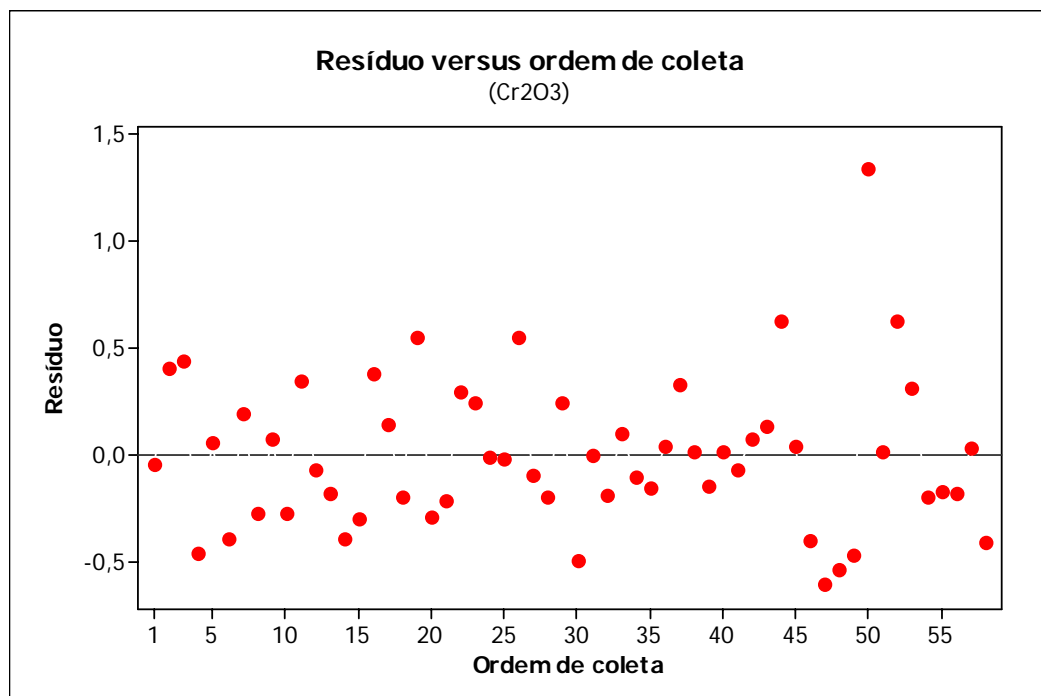


Figura 5.8 - Histograma dos resíduos para o Cr_2O_3 .

Figura 5.9 – Gráfico dos resíduos versus valores ajustados para o Cr₂O₃.Figura 5.10 – Gráfico dos resíduos versus ordem de coleta para o Cr₂O₃.

Observa-se na figura 5.7 uma situação satisfatória com os pontos localizados, aproximadamente, ao longo de uma reta, o que indica que a suposição de normalidade pode ser considerada válida. Na visualização da linha reta, devem ser enfatizados os valores centrais do gráfico e não os extremos (WERKEMA, 1996). Como o valor de p é superior a 0,05, pode-se confirmar a normalidade dos resíduos. Na figura 5.8, observa-se novamente que os resíduos estão com média centrada no zero, confirmando que os resíduos seguem a normalidade.

As figuras 5.9 e 5.10 mostram os gráficos de resíduos em função dos valores ajustados e resíduos em função da ordem de coleta. A figura 5.9 é utilizada para determinar se a variância é constante, identificar termos de maior ordem e outliers. A figura 5.10 é usada para detectar a dependência dos resíduos em relação à ordem de coleta.

Na figura 5.9, observa-se que os resíduos dos valores ajustados estão distribuídos ao longo da reta correspondente ao resíduo zero, sem qualquer configuração especial e de forma aleatória. Desse modo, pode-se afirmar que possui variância constante e não há observações extremas.

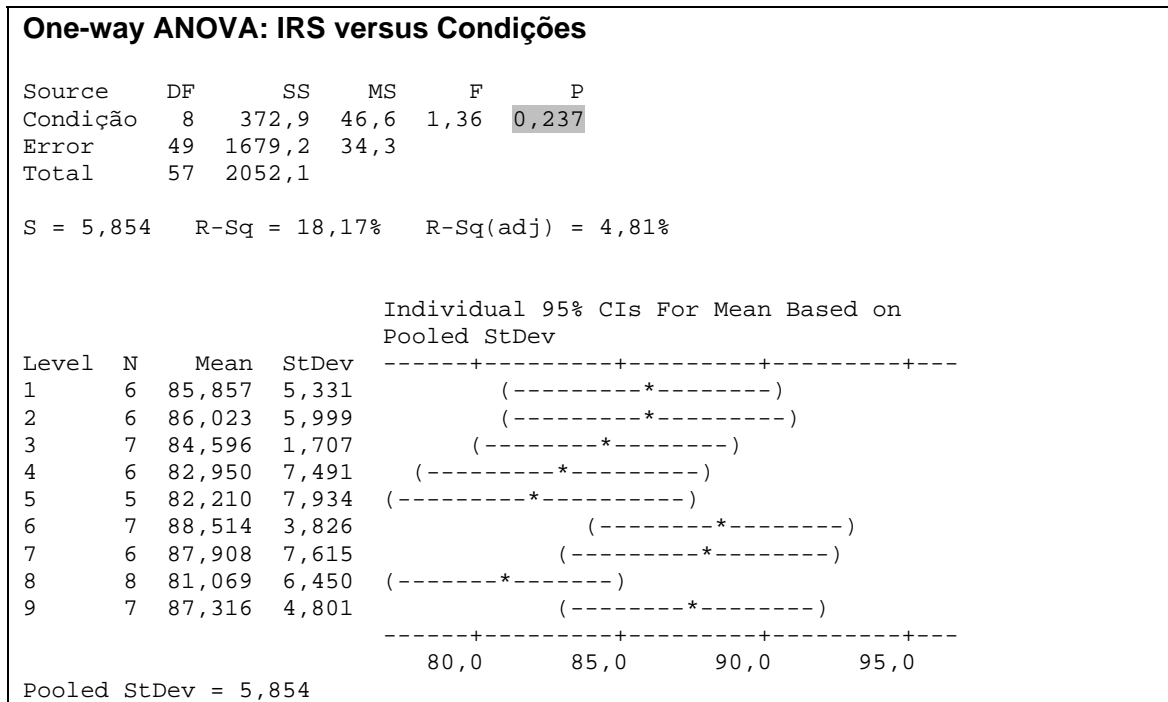
Na figura 5.10, não são observadas quaisquer configurações especiais que indicassem uma associação dos resíduos com a ordem de coleta ou obtenção dos resultados, revelando a ausência de correlação entre os erros.

Verificadas as suposições de distribuições normais dos resíduos, variância constante e independência de correlações dos resíduos, pode-se afirmar com 95% de certeza que as alterações da vazão e do tempo propostos não afetam a média do teor de Cr_2O_3 presente na escória após a fase de redução.

5.2.2 Teste ANOVA para o índice de remoção do enxofre

A tabela V.5 mostra o resultado do teste ANOVA. Como o valor de P -value é maior que 0,05, pode-se afirmar que, com nível de significância de 95%, não há evidências de diferença entre as médias.

Tabela V.5 – Tabela ANOVA para o índice de remoção do enxofre no aço.



A figura 5.11 mostra o gráfico de distribuição do índice de remoção do enxofre, sendo que, no teste “Anderson-Darling”, o valor de p está acima de 0,05, o que confirma a adequação dos dados a uma distribuição normal.

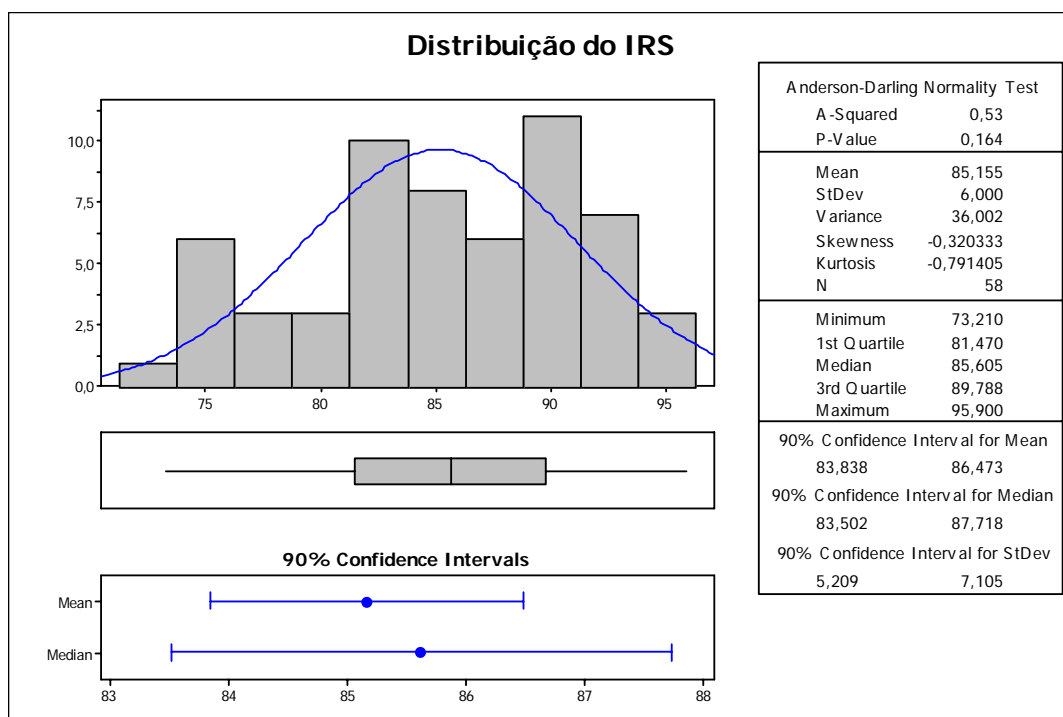


Figura 5.11 – Distribuição do IRS para todas as condições.

Utilizando o parâmetro *P-value* do teste de Bartlett's (distribuição normal), pode-se afirmar, com nível de significância de 95%, que não há evidências de diferença entre as variâncias, pois o *P-value* é superior a 0,05.

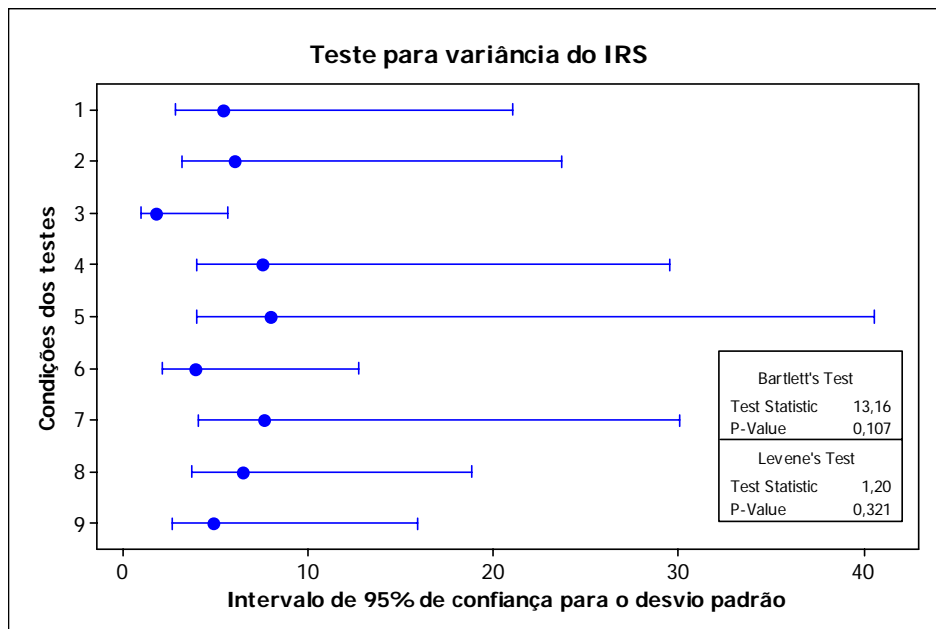


Figura 5.12 – Teores médio e desvio padrão do IRS para todas as condições testadas com o intervalo de confiança de 95%.

As figuras 5.13 a 5.16 mostram os gráficos de resíduos, podendo confirmar que os resíduos apresentam normalidade, com média centrada no zero, variância constante e sem observações extremas e nem configurações especiais.

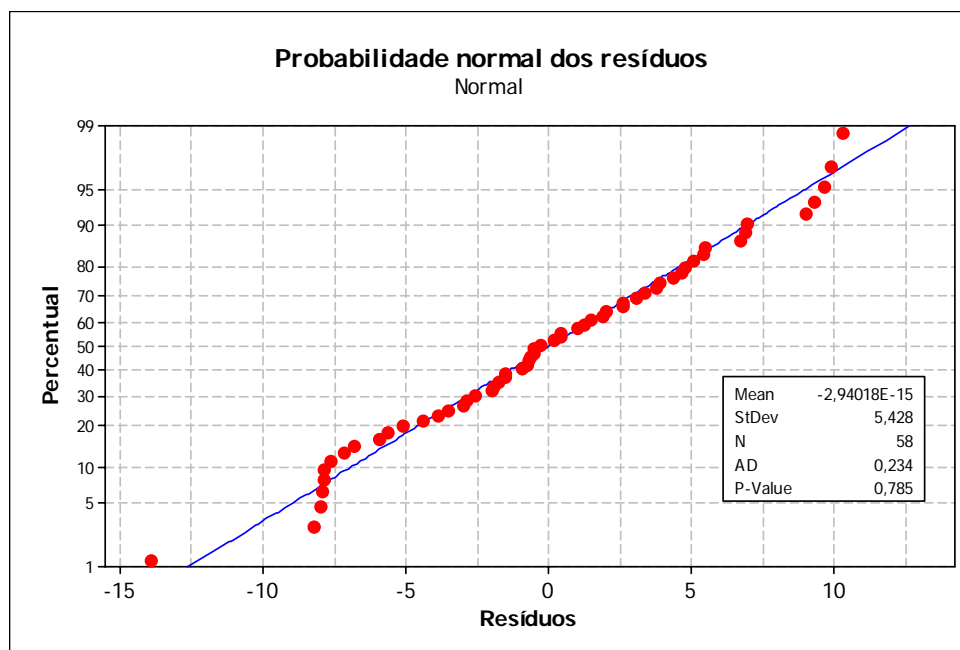


Figura 5.13 – Gráfico de normalidade dos resíduos para o IRS.

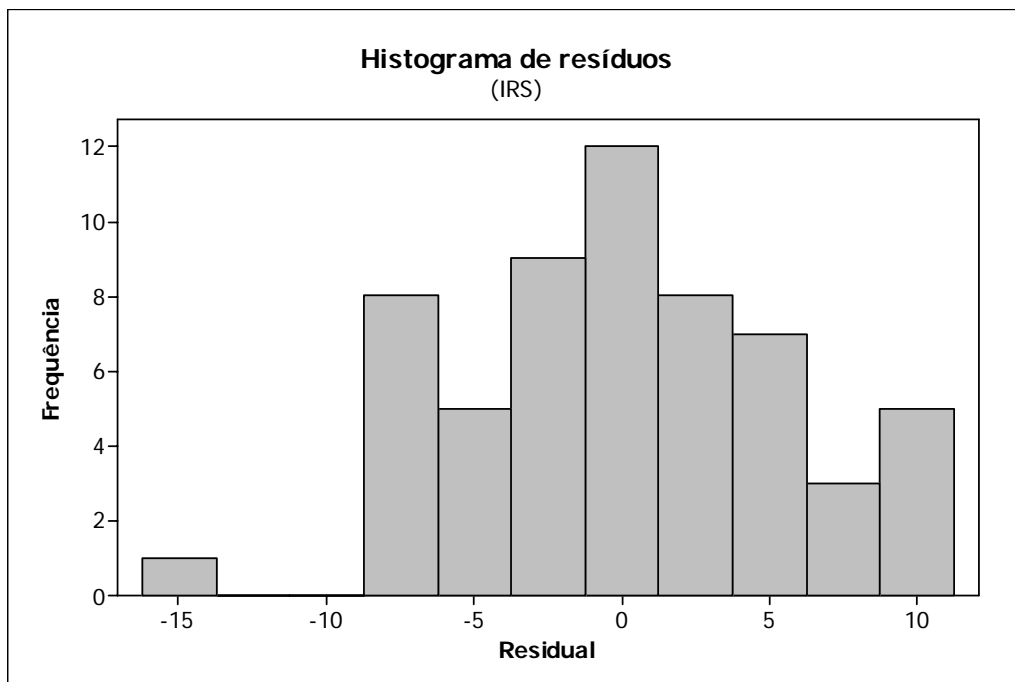


Figura 5.14 - Histograma dos resíduos para o IRS.

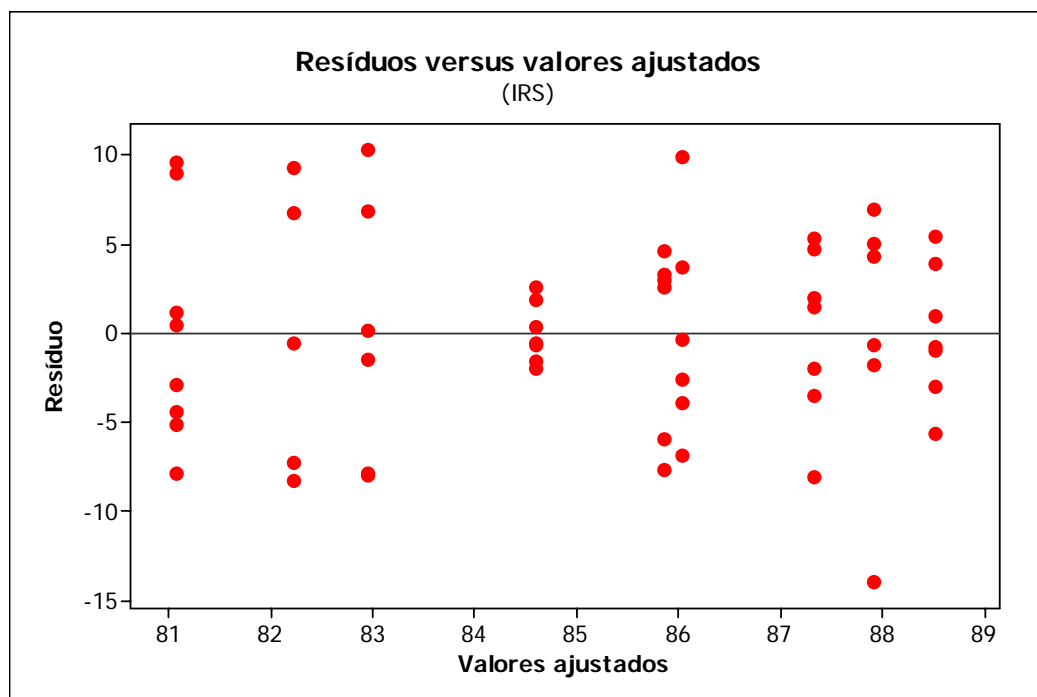


Figura 5.15 – Gráfico dos resíduos versus valores ajustados para o IRS.

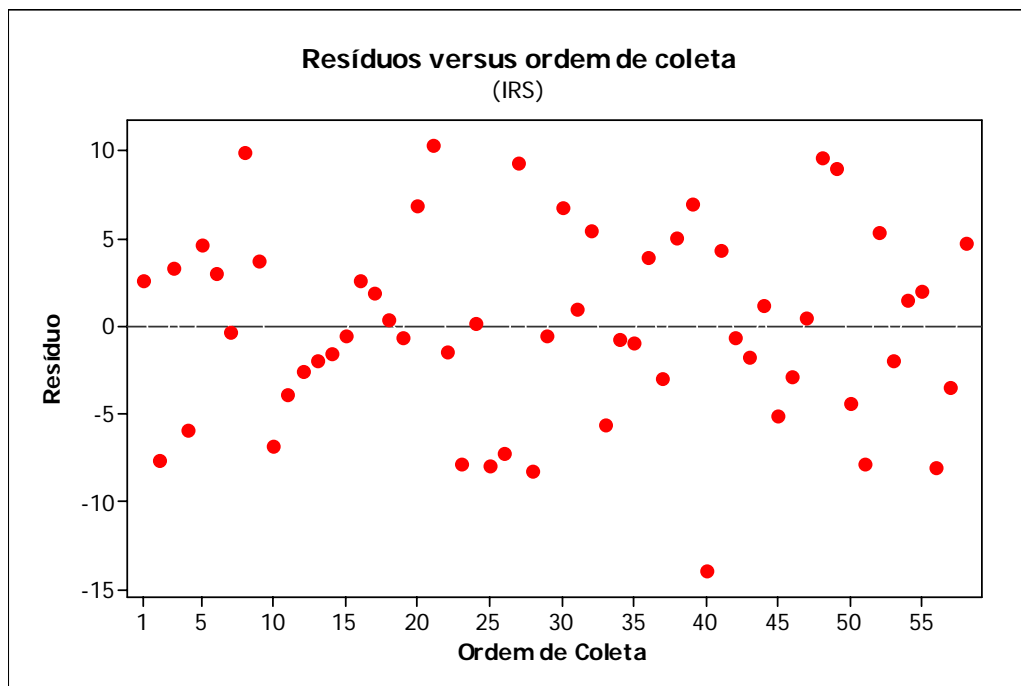


Figura 5.16 – Gráfico dos resíduos versus ordem de coleta para o IRS.

Pode-se afirmar com 95% de certeza que as alterações propostas na vazão e no tempo não afetam a média do índice de remoção do enxofre no aço.

5.2.3 Teste ANOVA para o índice de remoção do nitrogênio

A tabela V.6 mostra o resultado do teste ANOVA. Como o valor de *P-value* é 0,000, pode-se afirmar que há evidências de diferença entre as médias.

Para localizar a(s) diferença(s), foi realizado o teste de “Tukey” para fazer as comparações múltiplas (comparação de dois a dois as médias das condições). O resultado do teste é mostrado em forma de intervalos de confiança para a diferença das médias. Por exemplo, na tabela V.7, compara-se a condição 1 com a 2, e a condição 1 com a 3. Observa-se que os intervalos de confiança (lower, upper) contém o valor zero. Quando isso acontece, pode-se dizer que não há diferença entre as condições, já que o intervalo de 95% de confiança inclui também a diferença zero.

Tabela V.6 – Tabela ANOVA para o índice de remoção do nitrogênio no aço.

One-way ANOVA: IRN versus condições					
Source	DF	SS	MS	F	P
condição	8	552,5	69,1	6,83	0,000
Error	51	515,6	10,1		
Total	59	1068,1			

S = 3,180 R-Sq = 51,73% R-Sq(adj) = 44,16%

Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev

Level	N	Mean	StDev	CI Lower	CI Upper
1	6	67,242	4,255	62,987	71,497
2	6	64,237	3,936	60,299	68,175
3	6	63,537	3,641	59,895	67,179
4	6	69,653	3,061	66,591	72,715
5	6	66,335	2,873	63,461	69,209
6	9	65,789	2,622	62,167	69,411
7	6	65,985	2,848	62,137	69,833
8	8	71,205	2,822	68,383	74,027
9	7	72,956	2,642	69,314	76,597

Pooled StDev = 3,180

Tabela V.7 – Teste de “Tukey” para o índice de remoção do nitrogênio

Tukey 95% Simultaneous Confidence Intervals
All Pairwise Comparisons among Levels of Condição

Individual confidence level = 99,79%

Condição = 1 subtracted from:

Condição	Lower	Center	Upper	CI Lower	CI Upper
2	-11,343	-3,005	5,333	-16,686	1,678
3	-15,634	-7,599	0,436	-21,977	-1,211
4	-5,896	2,442	10,780	-11,234	11,952
5	-11,413	-2,668	6,077	-16,756	7,015
6	-9,544	-1,509	6,526	-14,873	7,337
7	-2,033	6,305	14,643	1,272	28,014
8	-4,229	3,571	11,370	-1,142	25,740
9	-9,779	-1,745	6,290	-15,024	16,486

Condição = 2 subtracted from:

Condição	Lower	Center	Upper	CI Lower	CI Upper
3	-12,629	-4,594	3,441	-18,123	1,037
4	-2,891	5,447	13,785	2,556	25,014
5	-8,408	0,337	9,082	-13,070	22,396
6	-6,539	1,496	9,531	-11,073	23,061
7	0,972	9,310	17,648	6,244	29,052
8	-1,224	6,576	14,375	1,352	27,398
9	-6,774	1,260	9,295	-11,548	24,013

Continua....

Continuação...

Condição = 3 subtracted from:			
Condição	Lower	Center	Upper
4	2,006	10,040	18,075
5	-3,525	4,931	13,387
6	-1,630	6,090	13,810
7	5,869	13,904	21,939
8	3,695	11,170	18,644
9	-1,865	5,854	13,574

Condição = 4 subtracted from:			
Condição	Lower	Center	Upper
5	-13,854	-5,109	3,636
6	-11,985	-3,950	4,084
7	-4,475	3,863	12,201
8	-6,670	1,129	8,929
9	-12,221	-4,186	3,849

Condição = 5 subtracted from:			
Condição	Lower	Center	Upper
6	-7,297	1,159	9,615
7	0,228	8,973	17,718
8	-1,995	6,239	14,472
9	-7,533	0,923	9,379

Condição = 6 subtracted from:			
Condição	Lower	Center	Upper
7	-0,221	7,814	15,849
8	-2,395	5,080	12,554
9	-7,955	-0,236	7,484

Condição = 7 subtracted from:			
Condição	Lower	Center	Upper
8	-10,534	-2,734	5,065
9	-16,084	-8,050	-0,015

Condição = 8 subtracted from:			
Condição	Lower	Center	Upper
9	-12,790	-5,315	2,159

Com relação ao índice de remoção do nitrogênio, analisada na tabela V.7, o teste de Tukey detectou as seguintes diferenças:

- Média da condição 2 < média da condição 7;
- Média da condição 3 < média da condição 4;
- Média da condição 3 < média da condição 7;
- Média da condição 3 < média da condição 8;
- Média da condição 5 < média da condição 7;
- Média da condição 9 < média da condição 7.

Estas conclusões são obtidas, uma vez que, quando se compara a média das condições, os intervalos de confiança (lower, upper) não contém o valor zero (tabela V.7). As médias das demais condições não apresentam diferenças estatísticas e são consideradas iguais.

A figura 5.17 mostra o gráfico de distribuição do índice de remoção do nitrogênio, sendo que, no teste “Anderson-Darling”, o valor de p está acima de 0,05, o que confirma a adequação dos dados a uma distribuição normal.

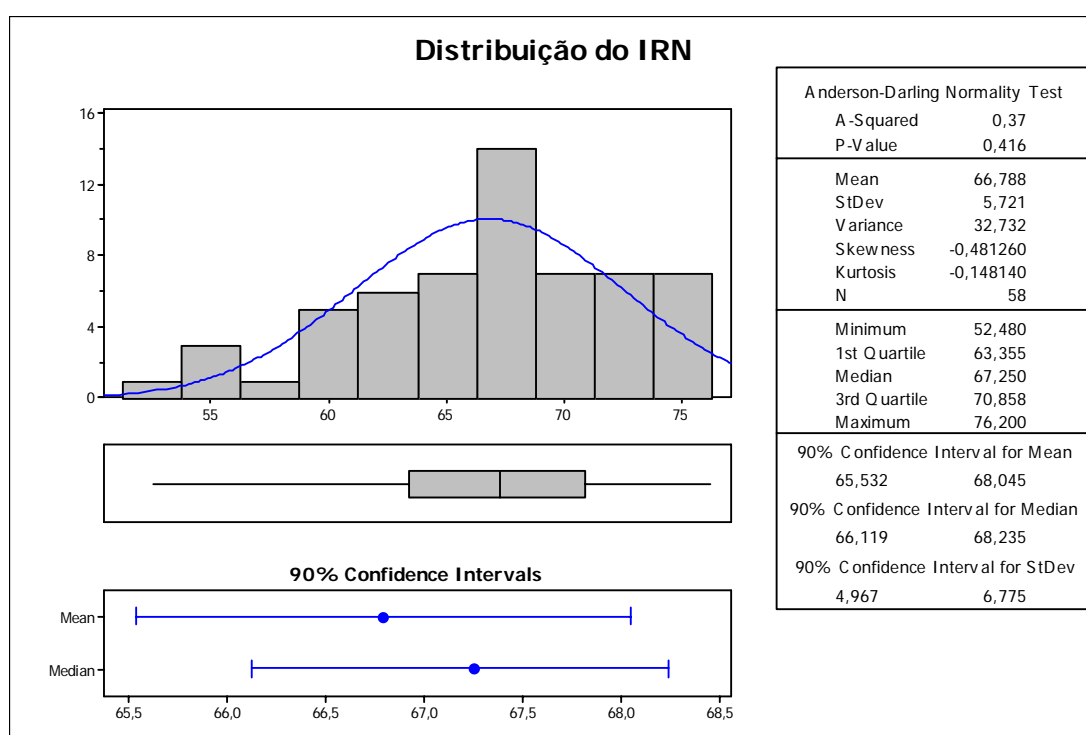


Figura 5.17 – Distribuição do IRN para todas as condições.

Utilizando o parâmetro P -value do teste de Bartlett's (distribuição normal), pode-se afirmar, com nível de significância de 95%, que não há evidências de diferença entre as variâncias, pois o P -value é superior a 0,05.

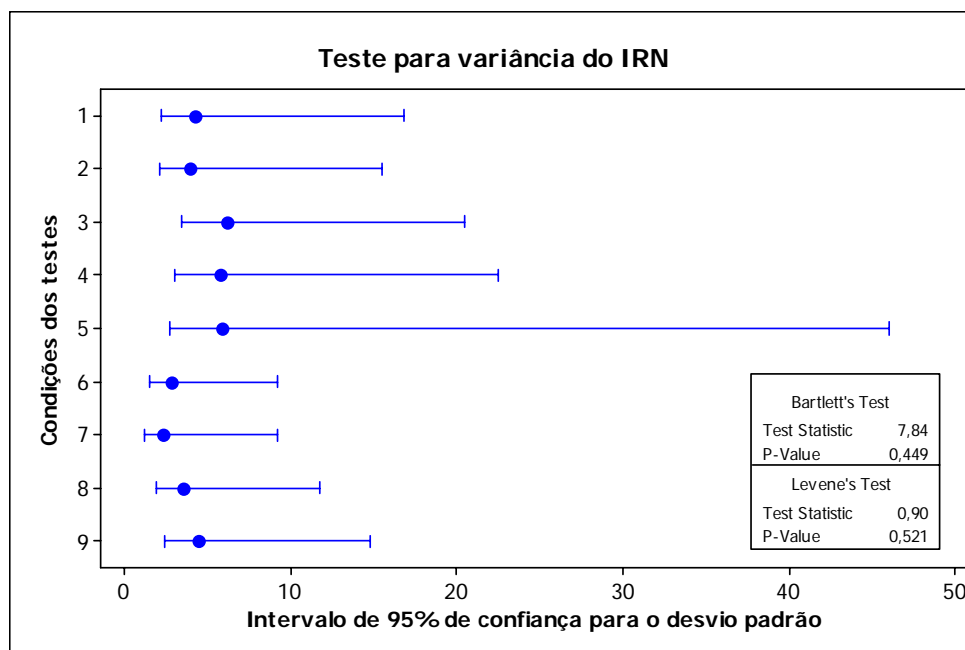


Figura 5.18 – Teores médio e desvio padrão do IRN para todas as condições testadas com o intervalo de confiança de 95%.

As figuras 5.19 a 5.22 mostram os gráficos de resíduos, podendo confirmar que os resíduos apresentam normalidade, com média centrada no zero, variância constante e sem observações extremas e nem configurações especiais. Estas figuras confirmam que as análises feitas são válidas.

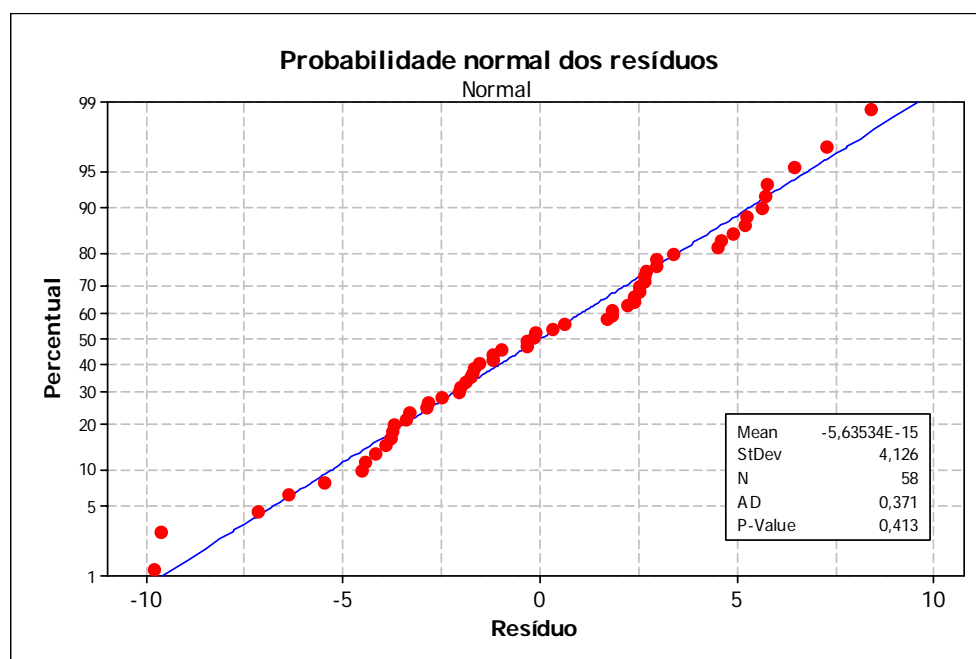


Figura 5.19 – Gráfico de normalidade dos resíduos para o IRN.

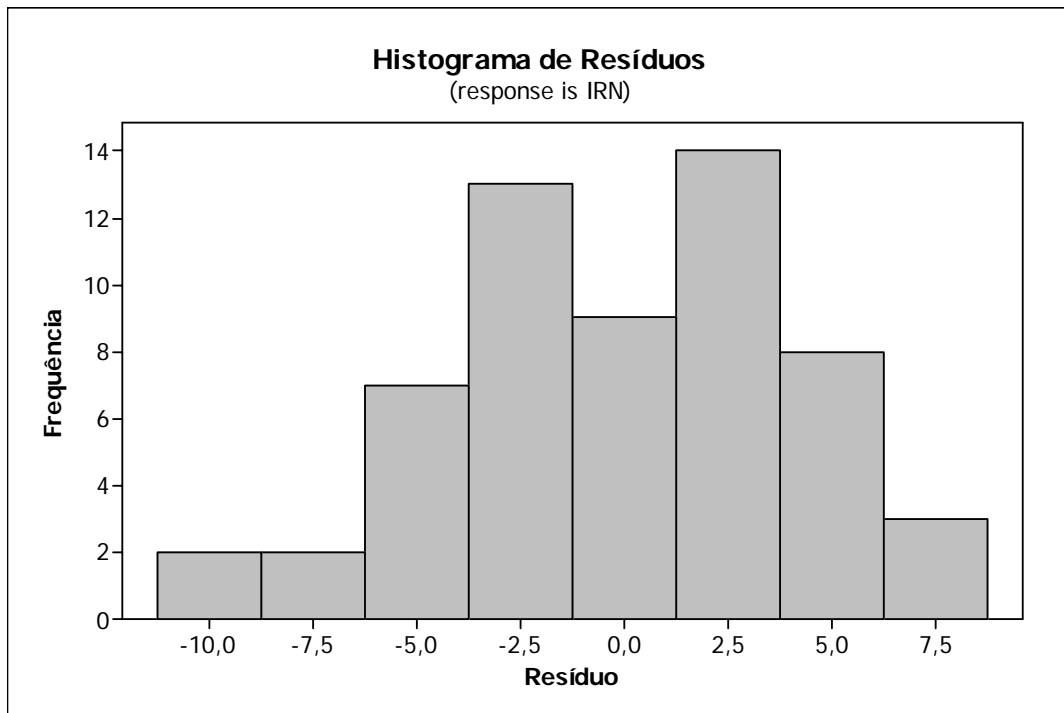


Figura 5.20 - Histograma dos resíduos para o IRN.

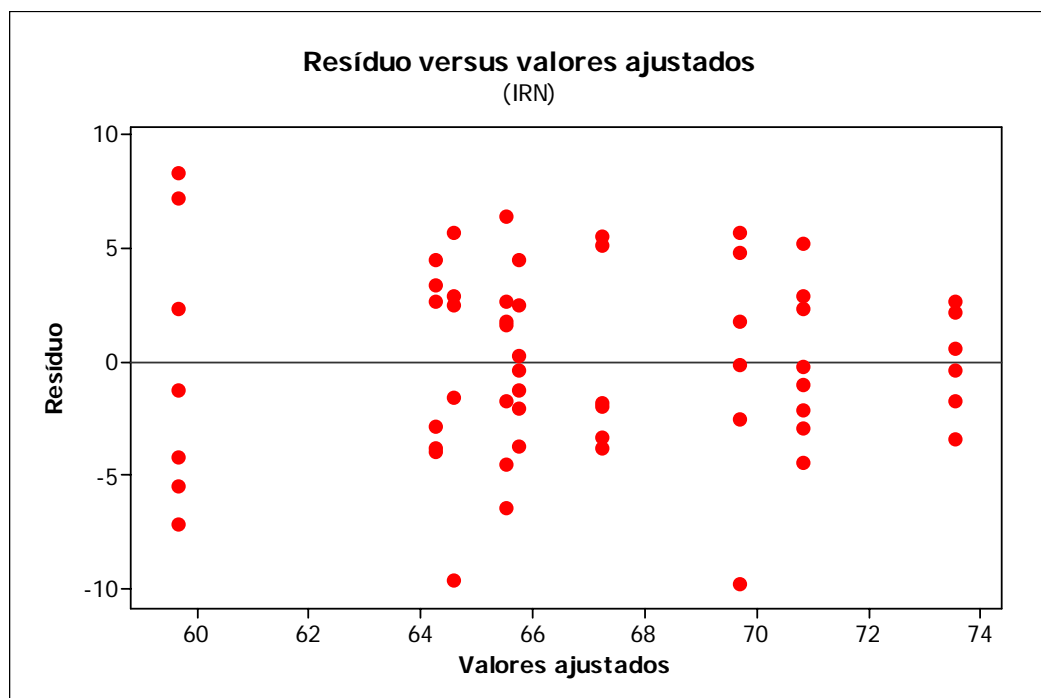


Figura 5.21 – Gráfico dos resíduos versus valores ajustados para o IRN

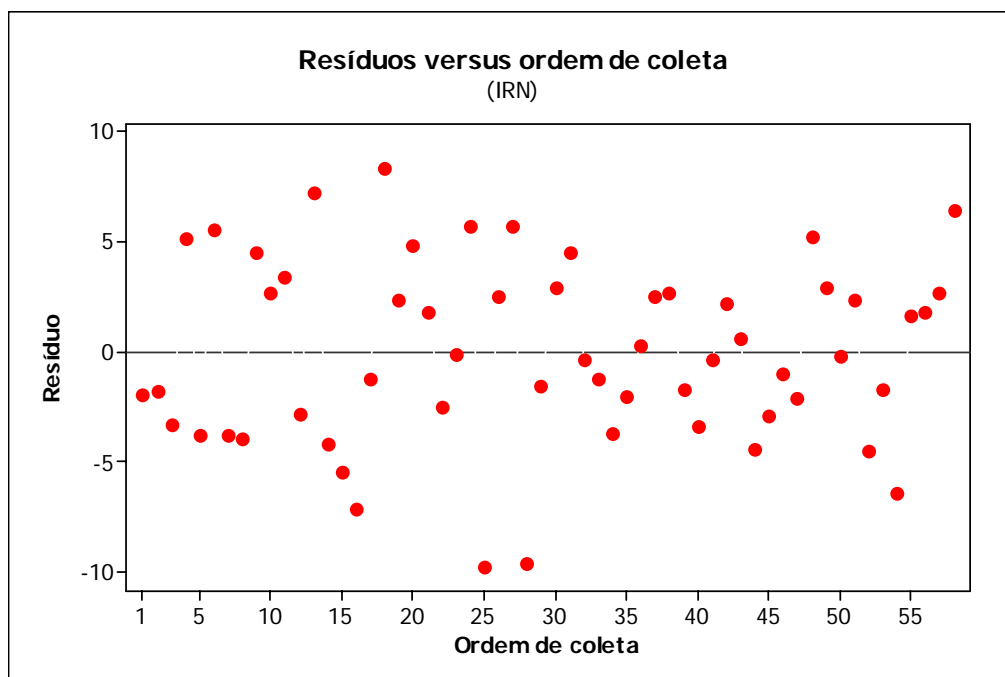


Figura 5.22 – Gráfico dos resíduos versus ordem de coleta para o IRN.

Pode-se afirmar com 95% de certeza que as alterações propostas da vazão e do tempo afetam a média do índice de remoção do nitrogênio no aço. Para as condições testadas a condição número 7 apresentou a maior média, seguida das condições 8 e 4. Nestas três condições o volume de argônio injetado foi superior a 670 Nm^3 . Além disso, as condições número 3, 6 e 9 (tempo de 8 minutos) não apresentaram diferenças estatísticas quando comparadas a condição número 1 (vazão $52 \text{ Nm}^3/\text{min}$ e tempo 10 minutos), ou seja, são consideradas estatisticamente iguais ao processo atual.

5.2.4 Desenvolvimento de um modelo de regressão

Na análise descritiva das variáveis respostas, descritas no item 5.1, foi observado que em algumas condições o desvio padrão dos dados foi muito grande. Como o número de variáveis metalúrgicas que têm influência nos resultados da recuperação do cromo é muito grande e, algumas vezes é difícil identificar qual a variável causadora de um resultado insatisfatório, foram desenvolvidas por meio de regressão linear múltipla, equações para avaliar o efeito das variáveis sobre a recuperação do cromo oxidado, a eficiência de remoção do enxofre e do nitrogênio no aço. Este desenvolvimento não era o objetivo principal do presente trabalho, contudo, foi realizado com o intuito de reforçar a análise do efeito das alterações propostas.

Na análise de regressão verifica se, inicialmente, se foram cometidos erros grosseiros durante a coleta ou se existem “outliers” na massa de dados. Após a correção dos possíveis erros cometidos, o processo de ajuste do modelo de regressão pode ser iniciado. Foi feita a análise de multicolinearidade entre as variáveis explicativas, verificando a existência de correlação significativa entre as variáveis explicativas.

O procedimento de seleção de variáveis inclui dois objetivos conflitantes que são a maximização do volume de informação contido no modelo, levando à tendência de inclusão de um maior número de variáveis explicativas no modelo, e a minimização do custo associado à coleta de dados, reduzindo o número de variáveis explicativas. Além deste conflito, é vantajoso ter um menor número de variáveis explicativas porque a variância do valor estimado aumenta com o acréscimo do número destas variáveis, comprometendo a qualidade do modelo (WERKEMA, 1996). Com base nisso, foi utilizado o método “stepwise”, apropriado para grande número de variáveis explicativas, visando a redução do número de variáveis explicativas no modelo.

A tabela V.8 apresenta os resultados da análise de multicolinearidade feita para as variáveis coletadas nos testes industriais, com a finalidade de verificar alguma correlação significativa entre elas. Para isto, considerou-se que valores do coeficiente de correlação (r) superiores a 0,3 indicavam correlação significativa. Adotando este critério, pode-se observar que algumas variáveis estão fortemente correlacionadas e, pode diminuir a precisão do modelo e afetar de forma adversa a aplicabilidade do estudo estatístico de correlação múltipla.

De acordo com os resultados da análise de multicolinearidade, a fundamentação teórica apresentada na revisão bibliográfica e os conhecimentos técnicos, foi aplicado o método estatístico “stepwise” do MINITAB, apropriado para a redução do número de variáveis explicativas quando o número destas variáveis é grande.

O método “Stepwise” constrói, de forma iterativa, uma seqüência de modelos de regressão, adicionando ou removendo variáveis em cada etapa. O critério para adição ou remoção de uma variável em cada etapa é usualmente expressa em termos de um valor F , sendo que uma prática comum é escolher $F = 4$ (WERKEMA, 1996). O valor F é utilizado para verificar se a variância das distribuições é estatisticamente igual.

Tabela V.8 – Análise de Multicolinearidade entre as variáveis explicativas do modelo de regressão contendo os coeficientes de correlação (r).

	Vol ArRed	Tempo Red	Vol ArTotal	Cal Red	CaF2	FeSi	Tempo Add	Quant. aço vaz.	Mn Antes	Cr Antes	Temp Antes	Cr Após	Mn Após	Si Após	Temp Após	%SiO ₂	%CaO	IB	%FeO	%MnO
Tempo Red	0,61																			
Vol ArTotal	0,34	0,06																		
Cal Red	0,29	0,22	-0,08																	
CaF2	-0,29	-0,03	0,06	-0,19																
FeSi	0,05	0,12	0,09	0,19	0,22															
Tempo Add	-0,09	0,14	-0,04	0,15	0,56	0,62														
Quant. aço vaz.	0,07	0,06	0,10	-0,08	-0,09	0,33	0,09													
Mn Antes	0,03	-0,27	-0,02	-0,15	0,04	-0,30	-0,06	-0,23												
Cr Antes	-0,02	-0,04	-0,18	-0,08	-0,19	-0,85	-0,50	-0,14	0,24											
Temp Antes	0,13	0,21	-0,26	0,09	-0,14	-0,14	-0,05	0,07	0,22	0,26										
Cr Após	0,18	0,08	-0,14	-0,06	-0,13	-0,46	-0,29	-0,19	0,35	0,47	0,16									
Mn Após	-0,17	-0,27	0,06	-0,31	0,26	-0,14	0,21	-0,26	0,60	0,10	-0,01	0,15								
Si Após	-0,24	-0,09	0,08	0,02	0,38	0,16	0,23	-0,18	0,08	-0,11	-0,01	-0,45	0,26							
Temp Após	-0,01	-0,10	-0,09	-0,16	-0,14	0,04	-0,05	0,11	0,43	0,02	0,70	0,11	0,15	-0,01						
%SiO ₂	0,04	0,14	-0,19	0,01	-0,22	0,45	0,02	0,06	-0,31	-0,44	-0,12	-0,20	-0,32	-0,07	-0,01					
%CaO	-0,20	-0,20	-0,24	0,11	0,29	-0,16	0,01	-0,14	0,10	0,33	-0,07	0,06	0,12	0,27	-0,21	-0,11				
IB	-0,12	-0,18	0,05	0,05	0,33	-0,44	-0,01	-0,11	0,29	0,52	0,07	0,20	0,30	0,19	-0,09	-0,89	0,56			
%FeO	-0,08	-0,20	0,02	0,04	-0,12	-0,02	-0,14	0,00	-0,04	-0,14	-0,07	-0,03	-0,26	-0,32	0,03	-0,02	-0,05	0,00		
%MnO	0,12	0,13	0,03	-0,01	-0,17	0,41	0,08	0,11	-0,32	-0,52	-0,16	0,05	-0,25	-0,52	0,03	0,41	-0,55	-0,61	0,23	
%Cr ₂ O ₃	-0,06	0,02	0,07	-0,10	-0,04	0,42	0,21	0,18	-0,32	-0,61	-0,20	-0,18	-0,21	-0,46	-0,06	0,19	-0,51	-0,40	0,44	0,76

Legenda: Tempo de redução (tempo Red); volume de argônio total (Vol ArTotal); massa de cal na redução (Cal Red); massa de fluorita (CaF₂); massa de ferro silício (FeSi); tempo de adição do FeSi (Tempo Add); quantidade de aço vazado (Quant. Aço Vaz.); teor de manganês antes da redução (Mn Antes); teor de cromo antes da redução (Cr Antes); temperatura antes da redução (Temp Antes); teor de cromo após a redução (Cr Após); teor de manganês após a redução (Mn Após); teor de silício após a redução (Si Após); temperatura após a redução (Temp Após); teor de SiO₂ na escória (%SiO₂); teor de CaO na escória (%CaO); índice de basicidade da escória (IB); teor de FeO na escória (%FeO) e teor de MnO na escória (%MnO); teor de Cr₂O₃ na escória (%Cr₂O₃).

5.2.4.1 Teor de cromo oxidado (Cr_2O_3) na escória

A tabela V.9 mostra os resultados do método estatístico “stepwise”. O P-valor mostra o quanto a variação da variável explicativa explica a variável resposta, sendo que, quando o P-valor é menor 0,05, os coeficientes da equação de regressão são realmente significativos com um grau de confiança de 95%.

Tabela V.9 – Método estatístico “stepwise” aplicado no modelo de cálculo do cromo oxidado contido na escória (Cr_2O_3).

	Cr Antes	Si Após	Vz média
Constante	5,88	6,91	7,58
Cr Antes	-0,352	-0,386	-0,393
P-valor	0,000	0,000	0,000
Si Após		-1,24	-1,37
P-valor		0,000	0,000
Vz média			-0,0081
P-valor			0,003
S	0,265	0,198	0,184
R²	36,98	65,20	70,45
R² adj	35,90	63,98	68,86

Foi observado, através do método “stepwise”, que a ordem de importância das variáveis explicativas no modelo de regressão para o cálculo do teor de cromo oxidado (Cr_2O_3) na escória é: Teor de cromo antes da redução (Cr Antes), Silício após a redução (Si Após) e Vazão média de argônio injetado (Vz média).

A tabela V.10 fornece o resultado da análise de regressão para o cálculo do teor de cromo oxidado (Cr_2O_3) presentes na escória. Observa-se, por intermédio do P-valor, que o modelo que mais se adapta aos dados é o que possui 3 variáveis explicativas, sendo que os coeficientes de determinação R^2 e R^2_{adj} foram, respectivamente, 70,45% e 68,86%. O coeficiente R^2_{adj} leva em conta o número de variáveis explicativas em relação ao número de observações. O propósito desta medida é facilitar a comparação de diversos modelos de regressão, quando há alteração no número de variáveis ou na quantidade de dados, de um modelo para outro. Os coeficientes R^2 e R^2_{adj} indicam o quanto a variável resposta está sendo explicada pelas variáveis explicativas e são empregados como um indicador inicial da precisão das regressões, para a seleção dos modelos mais ajustados.

Tabela V.10 – Análise de regressão pelo método estatístico “stepwise” aplicado no cálculo do cromo oxidado contido na escória.

Equação da Regressão				
$Cr_2O_3 = 7,58 - 0,393*Cr \text{ Antes} - 1,37*Si \text{ Após} - 0,00812*Vz \text{ media}$				
	Coeficiente	Erro padrão dos Coef.	T-valor	P-valor
Constante	7,58	0,6665	11,38	0,000
Cr Antes	-0,393	0,0423	-9,27	0,000
Si Após	-1,37	0,1750	-7,85	0,000
Vz media	-0,00812	0,00257	-3,15	0,003
S	0,184			
R ²	70,45%			
R ² adj	68,86%			

A equação de regressão pode ser escrita como:

$$\%Cr_2O_3 = 7,58 - 0,393*\%Cr_{antes} - 1,37*\%Si_{após} - 0,00812*Vazão \quad (5.1)$$

Para a avaliação dos dados, é necessário inicialmente comparar a variabilidade dos dados. O teste de variância inclui a avaliação do valor de p, sendo que um valor de p menor que α (nível de significância) indica que o modelo se ajusta bem aos dados coletados na região do estudo. A análise de variância da regressão é, em geral, apresentada conforme mostra a tabela V.11.

Tabela V.11 – Análise de variância da regressão.

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Desvios Quadráticos médios	Razão F
Regressão (ajuste ao modelo)	p-1	Soma dos desvios devido a regressão SSR	SSR/(p-1)	$\frac{SSR/(p-1)}{MSE}$
Resíduo (erro)	N-p	Soma dos desvios devido aos erros SSE	MSE = SSE/(N-p)	

Onde:

$$SSR = \sum (\hat{y} - \bar{y})^2 ;$$

$$SSE = \sum (y - \hat{y})^2 ;$$

N = Número de observações;

p = Número de parâmetros a serem ajustados;

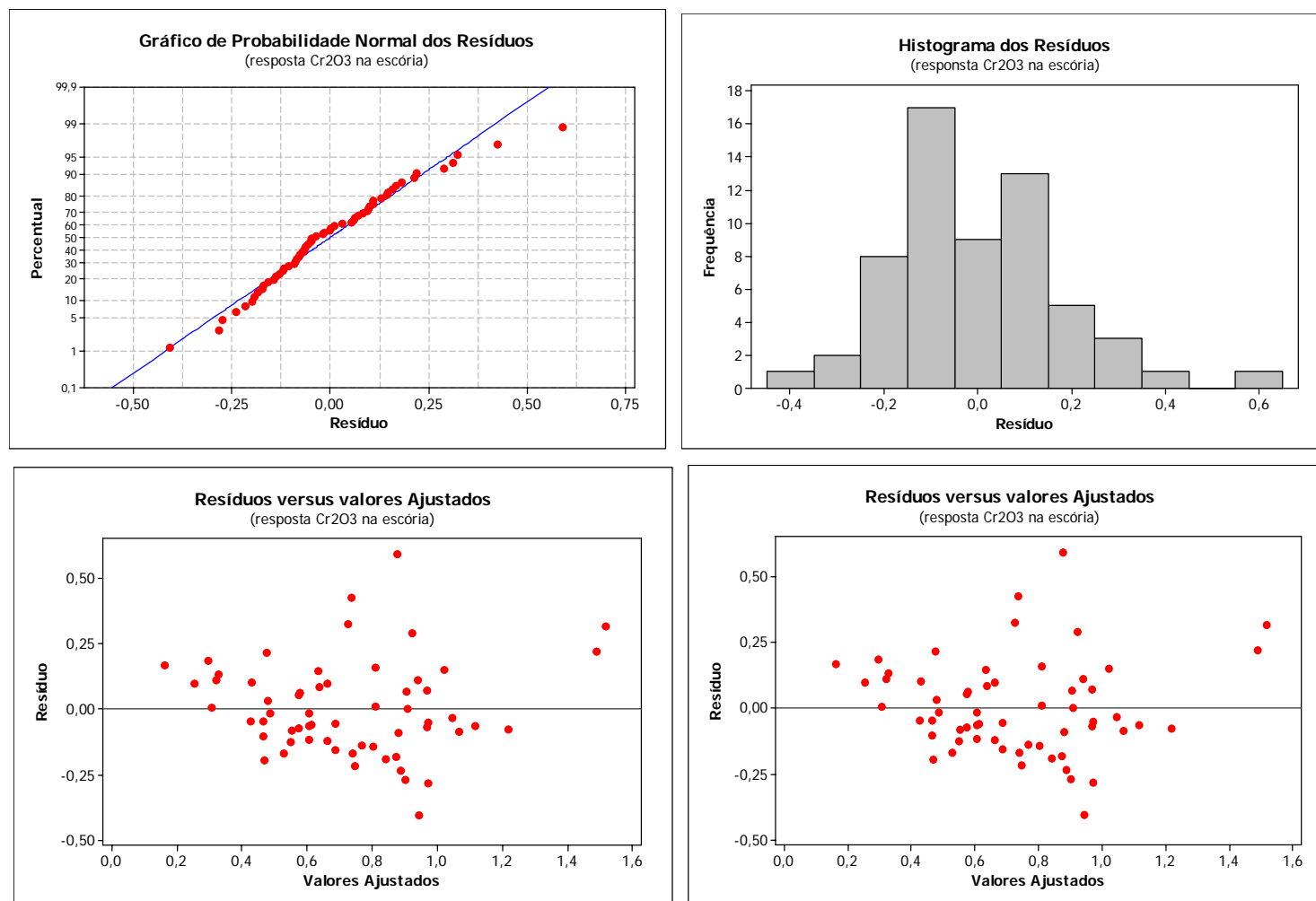
\hat{y} = Valor previsto pelo modelo.

A tabela V.12 mostra os resultados da análise de variância. Pode-se verificar que o P-valor é zero, significando que os coeficientes da equação de regressão são realmente significativos.

Tabela V.12 – Análise de variância aplicada no cálculo do cromo oxidado contido na escória.

Análise de variância					
	Graus de Liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado Médio	F-valor	P-valor
Regressão	3	4,52	1,18	37,74	0,000
Erro residual	56	1,72	0,03		
Total	59	6,44			
	Graus de Liberdade	Soma dos quadrados			
Cr Antes	1	2,38			
Si Após	1	1,81			
Vz media	1	0,33			

Foi feita em seguida a análise de resíduos, visando certificar que o modelo apresentado é significativamente adequado. A figura 5.23 apresenta os gráficos de resíduos (diferença entre o valor observado e o valor predito pelo modelo). Constatou-se que os resíduos seguem a normalidade, possuem variância constante e apresentam ausência de correlação entre os erros, indicando que a equação proposta pelo modelo de regressão para determinação do teor de Cr_2O_3 na escória pode ser aceita.

Figura 5.23 – Gráficos de resíduos para o Cr₂O₃.

De acordo com o desenvolvimento apresentado no Anexo 2, verifica-se que o modelo proposto através da análise termodinâmica da reação pode ser representado pela seguinte equação:

$$\%Cr_2O_3 = \frac{cte}{T} + cte.\%Cr + cte.\%SiO_2 - cte.\%Si + cte \quad (5.2)$$

Como a desoxidação do banho é realizada com silício durante a recuperação do cromo oxidado, quanto maior o teor de silício contido no aço após a fase de redução, menor é o nível de oxigênio do banho e, conseqüentemente, maior é a recuperação do cromo oxidado (Cr_2O_3), conforme mostram as equações do modelo estatístico (equação (5.1)) e do modelo termodinâmico (equação (5.2)).

O teor de cromo do banho antes da fase de redução foi uma variável considerada significativa no modelo de regressão, isto porque, quanto maior é o teor de cromo no banho antes da fase de redução menor é a quantidade de Cr_2O_3 presente na escória e, conseqüentemente menor é a quantidade de ferro silício adicionada (ver Anexo 1). Por uma questão cinética, quanto menor forem as quantidades de produtos envolvidos, mais rapidamente a reação atinge o equilíbrio. Portanto, para o mesmo tempo de reação e considerando adições de ferro-silício suficientes para a recuperação do cromo oxidado pode-se dizer que quanto maior o teor de cromo do aço antes da fase de redução, menor é o teor de Cr_2O_3 contido na escória antes da redução e, conseqüentemente, maior será a recuperação do cromo oxidado.

Outra variável que foi considerada significativa no modelo de regressão foi a vazão de gás inerte, que é uma variável relacionada com a cinética das reações. Segundo a fundamentação apresentada na revisão bibliográfica, o aumento da vazão de gás propicia uma maior agitação do banho e aumenta a área de contato na interface metal-escória, favorecendo a recuperação do cromo oxidado.

Outras variáveis que termodinamicamente poderiam favorecer a reação de recuperação do cromo oxidado, conforme mostra a equação 5.2, não foram variáveis identificadas pelo método estatístico utilizado, mostrando que não apresentam correlações significativas.

Com o objetivo de avaliar a influência da vazão de argônio injetado no modelo de regressão linear múltipla, foi desenvolvida uma análise de sensibilidade para esta variável explicativa. No desenvolvimento da análise de sensibilidade foi determinado o valor médio para cada variável explicativa, alterando apenas a variável que é de interesse, ou seja, 14,63% o teor de cromo antes da redução e 0,43% o teor de silício após a redução. Na figura 5.24 é apresentado o resultado da análise de sensibilidade para a vazão de argônio injetado na fase de redução, comprovando que o modelo está de acordo com a fundamentação teórica apresentada acima.

Na figura 5.24 pode-se observar que o aumento da vazão na fase de redução favorece a recuperação de cromo oxidado (Cr_2O_3). Portanto, o aumento da vazão de argônio na fase de redução, até valores de $77 \text{ Nm}^3/\text{min}$, propicia uma melhor recuperação do cromo, que é o grande objetivo do processo no AOD-L. Na análise estatística apresentada no item 5.2.3 não foram observadas diferenças entre as médias e as variâncias das diferentes condições testadas, isto porque, as variáveis ruído, provavelmente, interferiram nas análises dos testes de hipóteses.

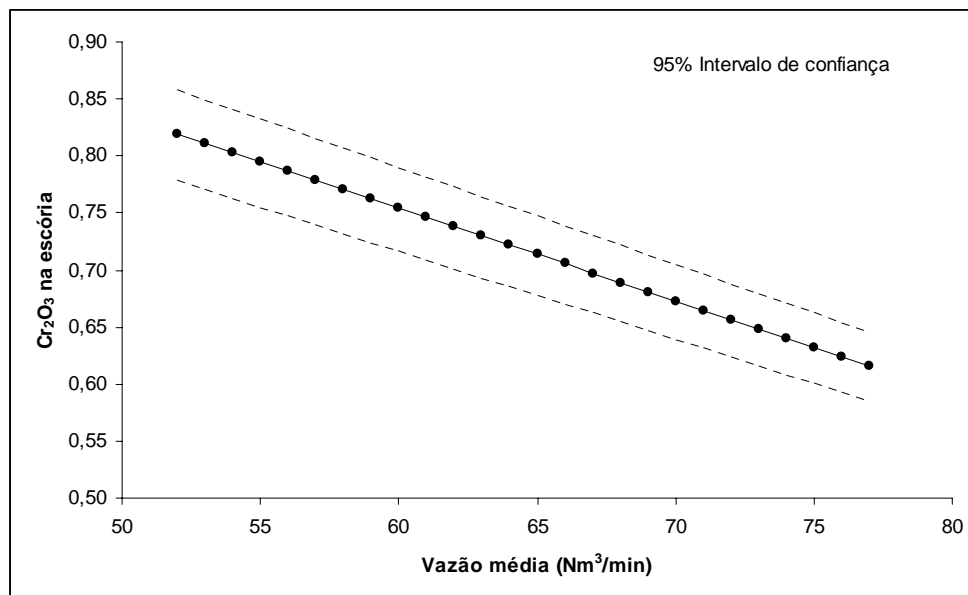


Figura 5.24 – Variação da vazão de argônio no teor de cromo oxidado da escória.

5.2.4.2 Índice de remoção do enxofre (IRS)

A tabela V.13 mostra os resultados deste método estatístico, sendo que as variáveis que melhor se adaptam ao modelo de regressão (valor de p foi inferior a 0,05) são: Índice de basicidade da escória (IB), teor de Cr_2O_3 na escória (Cr_2O_3) e a temperatura do aço após a redução (Temp Após).

Tabela V.13 – Método estatístico “stepwise” aplicado no modelo de cálculo do índice de remoção do enxofre no aço (IRS).

	IB	Cr_2O_3	Temp Após
Constante	33,90	48,84	241,12
IB	31,8	25,5	23,8
P-valor	0,000	0,000	0,000
Cr_2O_3		-6,7	-7,4
P-valor		0,000	0,000
Temp Após			-0,112
P-valor			0,000
S	4,37	3,900	3,460
R²	52,35	62,89	71,18
R² adj	51,57	61,59	69,63

A tabela V.14 fornece o resultado da análise de regressão para o cálculo do índice de remoção do enxofre no aço. Observa-se que os coeficientes de correlação R^2 e R^2 adj foram, respectivamente, 71,2% e 69,6%.

Tabela V.14 – Análise de regressão Método estatístico “stepwise” aplicado no cálculo do índice de remoção do enxofre no aço.

Equação da Regressão				
IRS = 241 + 23,8*IB - 7,36*Cr2O3 - 0,112*Temp Após				
	Coeficiente	Erro padrão dos Coef.	T-valor	P-valor
Constante	241,12	48,3100	4,99	0,000
IB	23,816	3,475	6,85	0,000
Cr2O3	-7,355	1,4990	-4,91	0,000
Temp Após	0,112	0,02793	-4,01	0,000
S	3,463			
R²	71,20%			
R² adj	69,60%			

A equação de regressão pode ser escrita como:

$$IRS = 241 + 23,8 * IB - 7,36 * Cr_2O_3 - 0,112 * TempApós \quad (5.3)$$

Já na análise de variância, pode-se observar que o P-valor é zero, o que significa que os coeficientes da equação de regressão são realmente significativos, como mostra a tabela V.15.

Tabela V.15 – Análise de variância aplicado no cálculo do índice de remoção do enxofre no aço.

Análise de variância					
	Graus de Liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado Médio	F-valor	P-valor
Regressão	3	1659,02	553,01	46,1	0,000
Erro residual	56	671,83	12,00		
Total	59	2330,85			
	Graus de Liberdade	Soma dos quadrados			
IB	1	1221,17			
Cr2O3	1	244,75			
Temp Após	1	193,10			

A figura 5.25 mostra a análise de resíduos. Pode-se verificar que o modelo apresentado é significativamente adequado, pois apresenta normalidade nos resíduos, com média centrada no zero, possui variância constante e não há observações extremas e nem configurações especiais nos gráficos dos valores ajustados e da ordem de coleta.

Com base na análise estatística, o modelo de regressão múltipla para determinar o índice de remoção do enxofre não apresenta correlação significativa com o volume e a vazão de argônio injetado na fase de redução. Este resultado se assemelha ao apresentado nos testes de hipóteses descritos no item 5.2.2.

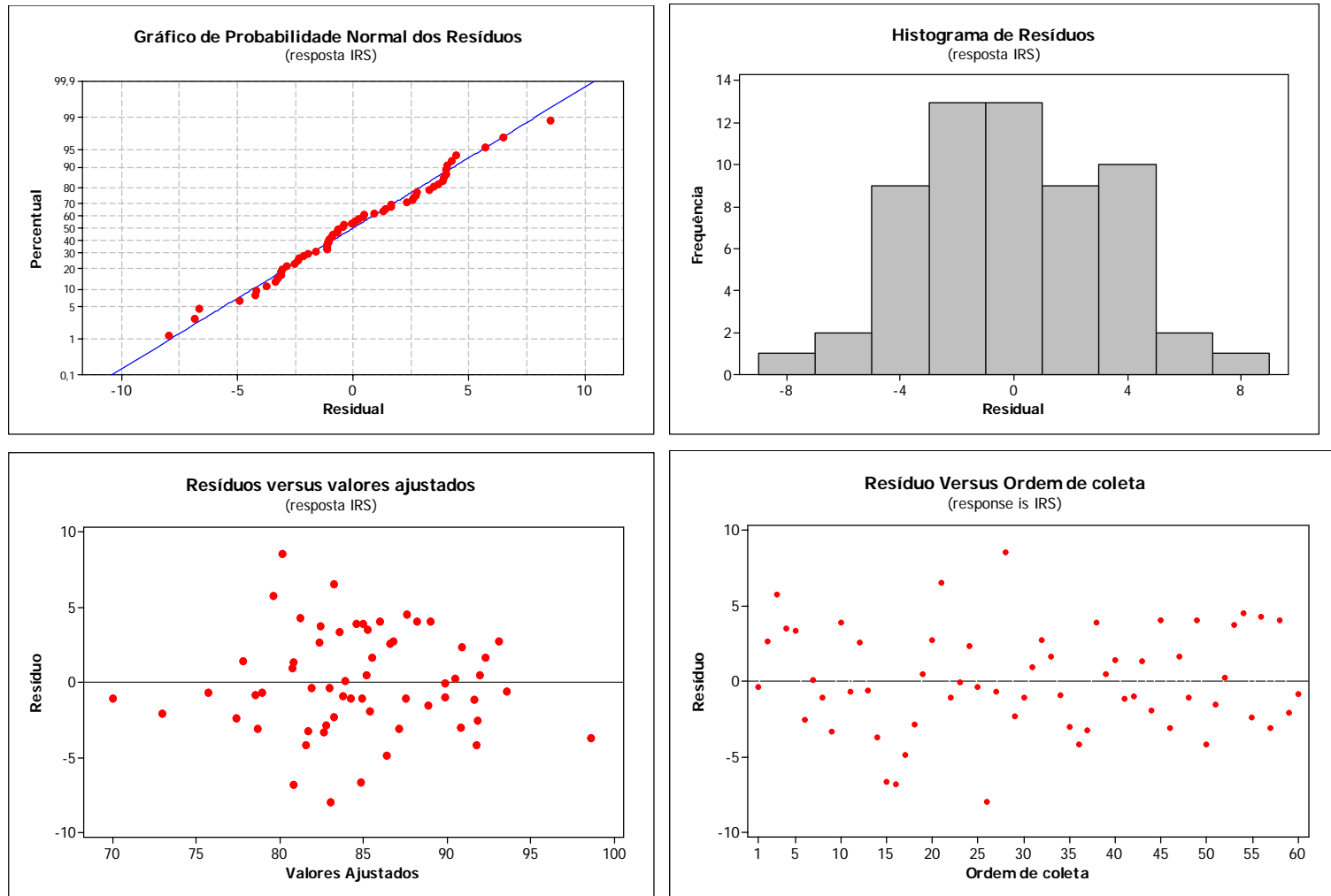


Figura 5.25 – Gráficos de resíduos para o índice de remoção do enxofre.

De acordo com a fundamentação termodinâmica da reação de dessulfuração (ver Anexo 3), tem-se a seguinte equação para o teor de enxofre no aço:

$$\%S = \frac{cte}{T} + cte.\%O - cte.\%CaO + cte \quad (5.4)$$

Pode-se verificar que o modelo estatístico está consistente com a análise termodinâmica, sendo que:

- Quanto menor o teor de cromo oxidado na escória menor é o nível de oxigênio contido no banho e, conseqüentemente, menor é o teor de enxofre no aço como mostra a equação (5.4);
- Quanto maior o teor de CaO na escória, maior é o seu índice de basicidade e, conseqüentemente, menor é o teor de enxofre no aço, conforme explicitado no desenvolvimento termodinâmico apresentado no Anexo 3;
- Quanto maior a temperatura do banho maior é o índice de remoção do enxofre. Na análise estatística dos dados, o aumento da temperatura não favoreceu a remoção do enxofre. Provavelmente, isto-se deve ao fato de a temperatura do banho estar diretamente relacionada ao nível de oxidação da escória, ou seja, quanto maior a oxidação de cromo durante a fase de descarbonização, maior é a temperatura do banho e, conseqüentemente, maior é o grau de oxidação da escória. Como o grau de oxidação da escória tem influência na remoção do enxofre, quanto maior o cromo oxidado da escória maior é a temperatura do aço e menor a eficiência de remoção do enxofre.

5.2.4.3 Índice de remoção do nitrogênio (IRN)

De maneira similar aos itens 5.2.4.1 e 5.2.4.2, foi aplicado o método estatístico “stepwise”. A tabela V.16 mostra os resultados deste método estatístico. Foi constatado, por intermédio dos resultados P-valor, que as variáveis: Tempo da redução (Tempo Red), Vazão média do gás injetado (Vz média), Temperatura após a redução (Temp Após) e Quantidade de aço vazado (Quant. Aço Vaz.) apresentaram um valor inferior a 0,05, verificando que os coeficientes da equação de regressão são

realmente significativos com um grau de confiança de 95%. Já a variável Teor de cromita na escória (Cr_2O_3) apresentou um valor superior a 0,05, indicando que este coeficiente não é significativo para um grau de confiança de 95%.

Tabela V.16 – Método estatístico “stepwise” aplicado no modelo de cálculo do índice de remoção do nitrogênio do aço (IRN).

	Tempo Red	Vz média	Temp Após	Quant. Aço vaz.	Cr2O3
Constante	44,01	33,76	-160,45	-142,28	-125,58
Tempo Red	0,0416	0,0377	0,0324	0,0334	0,0300
P-valor	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Vz média		0,194	0,193	0,195	0,189
P-valor		0,000	0,000	0,000	0,000
Temp Após			0,115	0,12	0,109
P-valor			0,000	0,000	0,000
Quant. Aço vaz.				-0,343	0,308
P-valor				0,001	0,003
Cr2O3					-1,800
P-valor					0,082
S	3,60	3,10	2,76	2,52	2,48
R ²	29,76	48,65	59,92	67,21	69,01
R ² adj	28,55	46,85	57,78	64,82	66,14
Cp	60,3	31,0	14,4	4,3	3,3

A tabela V.17 fornece o resultado da análise de regressão para o cálculo do índice de remoção do nitrogênio no aço. Observa se, por intermédio do P-valor, que o modelo com 5 variáveis apresenta coeficientes de correlação R² e R²adj de 69,00% e 66,10%, respectivamente.

Tabela V.17 – Análise de regressão Método estatístico “stepwise” aplicado no cálculo do índice de remoção do nitrogênio no aço.

Equação da Regressão				
IRN = -126 + 0,0340*Tempo Red + 0,189*Vz med + 0,109*Temp Antes - 0,308*Quant. Aço vaz. - 1,81*Cr ₂ O ₃				
	Coefficiente	Erro padrão dos Coef.	T-valor	P-valor
Constante	-125,58	45,26	-2,77	0,008
Tempo Red	0,034	0,0059	5,72	0,000
Vz média	0,189	0,0339	5,58	0,010
Temp Após	0,109	0,0266	4,11	0,020
Quant. Aço vaz	-0,308	0,0983	-3,14	0,003
Cr2O3	-1,813	1,022	-1,77	0,082
S	2,27			
R ²	69,00%			
R ² adj	66,10%			

A equação de regressão pode ser escrita como:

$$IRN = -126 + 0,0340 * TempoRed + 0,189 * Vz\acute{m}edia + 0,109 * TempAp\acute{o}s - 0,308 * Quant.A\acute{c}ovaz. - 1,81 * Cr2O3 \quad (5.5)$$

A tabela V.18 mostra a análise de variância, com P-Valor igual a zero, significando que os coeficientes da equação de regressão são realmente significativos.

Tabela V.18 – Análise de variância aplicada no cálculo do índice de remoção do nitrogênio no aço.

Análise de variância					
	GL	Soma dos quadrados	Quadrado Médio	F-valor	P-valor
Regressão	5	737,10	147,42	24,05	0,000
Erro residual	54	330,97	6,13		
Total	59	1068,07			
	GL	Soma dos quadrados			
Tempo Red	1	317,82			
Vz média	1	201,81			
Temp Após	1	120,39			
Quant. Aço vaz	1	77,79			
Cr2O3	1	19,29			

A figura 5.26 apresenta os gráficos de normalidade, histograma dos resíduos, e gráficos de resíduos contra valores ajustados e contra ordem de coleta. Observa-se que os dados apresentam normalidade, com média centrada no zero e os gráficos de resíduos dos valores ajustados e de ordem de coleta estão distribuídos sem qualquer configuração especial e de forma aleatória.

De acordo com a análise termodinâmica da reação de remoção do nitrogênio apresentada no Anexo 4, tem-se a seguinte equação para expressar o teor de nitrogênio no aço:

$$\%N = -\frac{cte}{T} - cte.f_N + cte.N_{N_2} + cte.h + cte \quad (5.6)$$

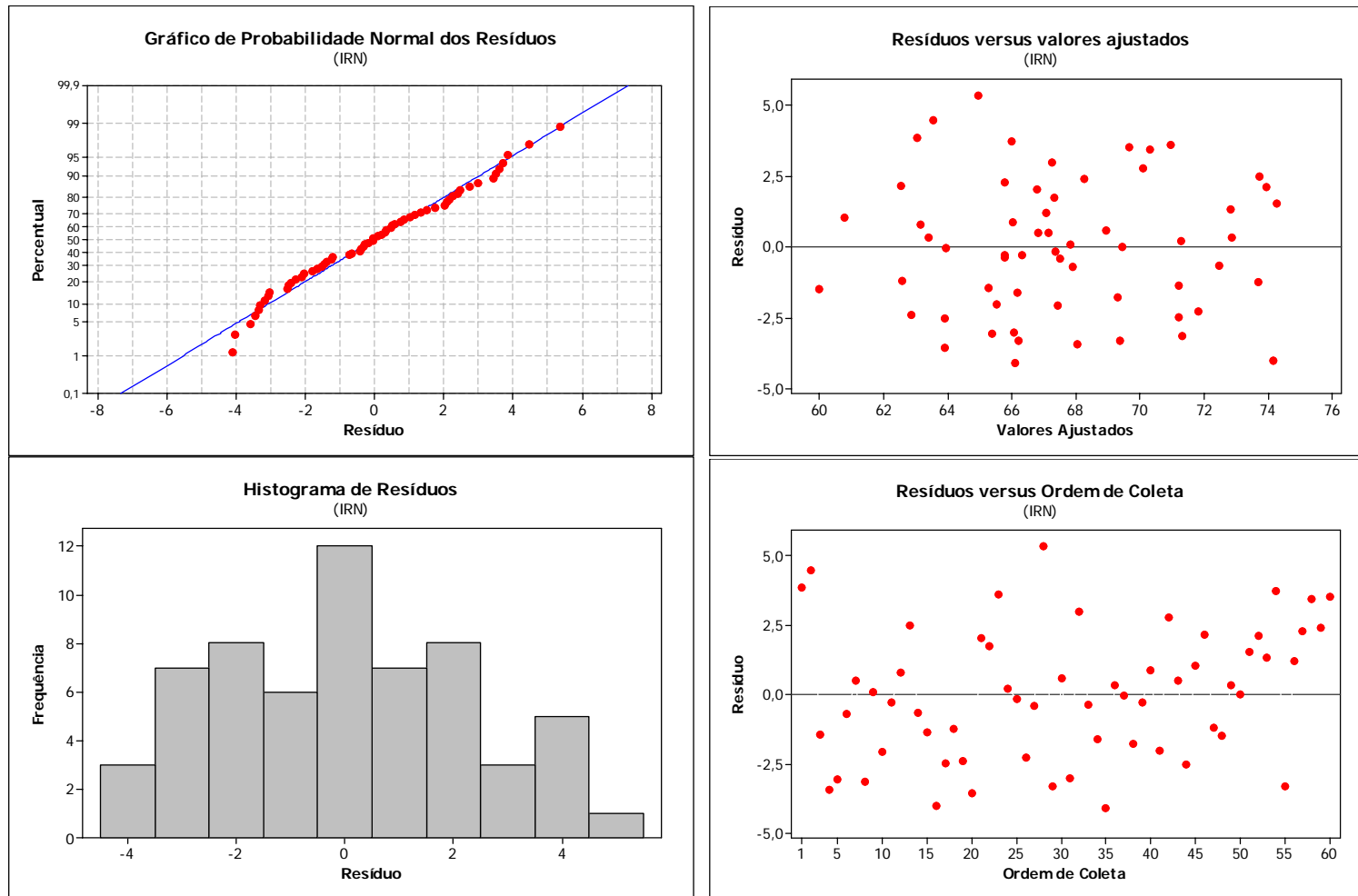


Figura 5.26 – Gráficos de resíduos para o índice de remoção do nitrogênio.

O modelo de remoção do nitrogênio pode ser analisado da seguinte forma:

- Quanto maior a vazão de argônio injetado, menor é a fração molar do nitrogênio nas bolhas ascendentes (N_{N_2}) e, conseqüentemente, menor é o teor de nitrogênio final no banho. Além disso, como a taxa de remoção de nitrogênio depende das reações químicas na interface metal/gás, o aumento da vazão do gás favorece o contato entre as bolhas e o metal e, conseqüentemente, o processo de remoção do nitrogênio;
- Quanto maior a quantidade de aço produzido, maior é a altura do metal dentro do forno (h) e, conseqüentemente, maior o teor de nitrogênio final no banho. Portanto o aumento da quantidade de aço produzido aumenta a pressão total exercida sobre as bolhas ascendentes (coluna ferrostática) e, conseqüentemente, diminui o índice de remoção do nitrogênio;
- Quanto maior a temperatura, maior é o teor de nitrogênio no aço. Na equação do modelo de regressão (equação (5.5)), o aumento da temperatura do aço favorece a remoção do nitrogênio, contradizendo com os conceitos termodinâmicos. Provavelmente, a adição de cal durante a fase de redução podem ter influenciado na remoção do nitrogênio, uma vez que se trata de material poroso e pode conter ar atmosférico. A adição de cal na redução reduziu a temperatura do banho e, possivelmente, aumentou o teor de nitrogênio no aço, desfavorecendo a remoção do nitrogênio em temperaturas menores.
- Quanto menor o coeficiente de atividade henriana do nitrogênio (f_N), maior é o teor final de nitrogênio no aço, ou seja, pior é a eficiência de remoção do nitrogênio.

Com base na revisão bibliográfica (MINEURA,1990), o coeficiente de interação do oxigênio com o nitrogênio é negativo ($e_N^O = -0,12$) e, portanto, quanto maior o teor de oxigênio no banho, menor é o coeficiente de atividade henriana do nitrogênio. Pode-se dizer que o oxigênio, quando dissolvido no aço, não se distribui de maneira homogênea no banho, ocupando, preferencialmente, a superfície das interfaces metal-

gás ou metal-escória. Isto significa que a presença do oxigênio dissolvido no banho funciona como uma barreira para a movimentação do nitrogênio. Portanto, ao se ter um maior nível de oxigênio no banho menor é o f_N e, conseqüentemente, pior é a eficiência de remoção do nitrogênio.

No modelo de regressão, a variável Cr_2O_3 evidencia que quanto maior o nível de oxigênio na interface banho/escória (aumento do teor de Cr_2O_3), menor será o índice de remoção do nitrogênio.

Outro ponto que foi observado na equação de regressão foi o tempo de redução, sendo que quanto maior o tempo maior é a eficiência de remoção do nitrogênio. Isto se deve ao fato de que quanto maior o tempo gasto na redução, maior é o volume de argônio injetado e, como a injeção de argônio reduz a pressão parcial do nitrogênio e favorece a remoção do nitrogênio, quanto maior o volume de argônio injetado, menor é o teor de nitrogênio final no aço.

Com o objetivo de avaliar a influência da vazão de argônio injetado no modelo de regressão linear múltipla, foi desenvolvida a análise de sensibilidade para esta variável. Os valores médios para cada variável explicativa, são: 480 segundos (8 minutos) para o tempo gasto na redução, 1687°C a temperatura após a redução, 81,9 toneladas de aço vazado e 0,72% o teor de cromo oxidado na escória após a redução.

Na figura 5.27 são apresentados os resultados da análise de sensibilidade para a vazão de argônio injetado na fase de redução considerando os tempos de redução de 8, 9 e 10 minutos.

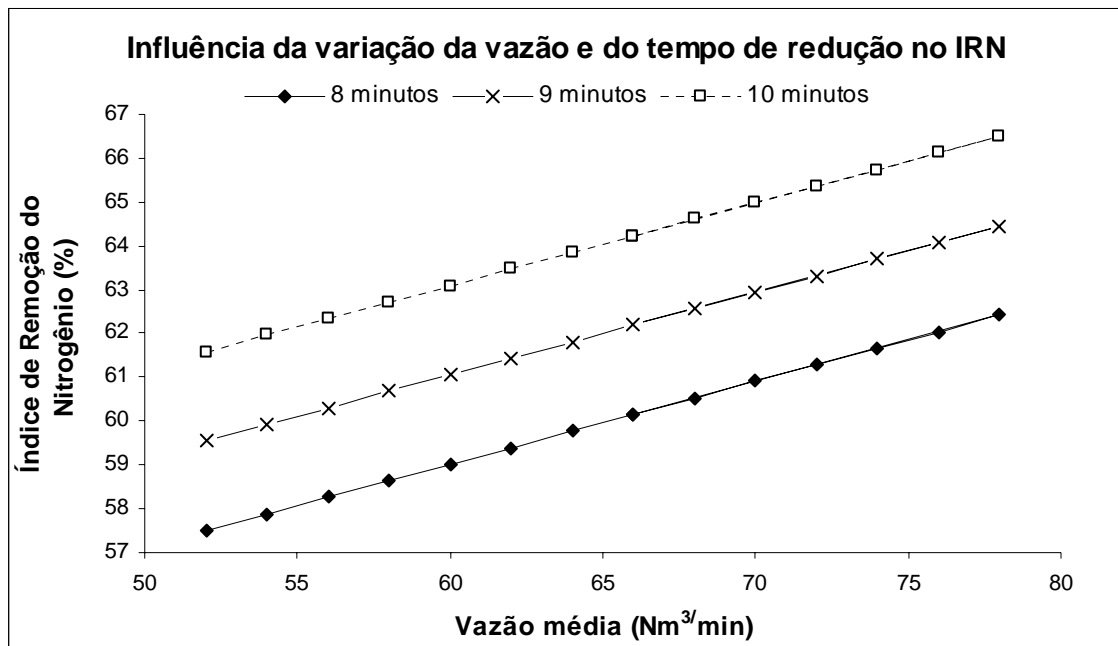


Figura 5.27 – Influência da variação da vazão e do tempo no índice de remoção do nitrogênio.

Pode-se dizer que utilizando a vazão de 77 Nm³/min e com um volume de 620Nm³ (8 minutos) a eficiência de redução do nitrogênio é de 62,42%, com 700Nm³ (9 minutos) a eficiência é de 64,45%, e com 770Nm³ (10 minutos) a eficiência é de 66,5%. A eficiência de remoção do nitrogênio no processo atual (52 Nm³/min e 550 Nm³) calculada pela equação de regressão é de 61,58%, inferior ao valor de 77 Nm³/min com 8 minutos. Como parte da injeção de argônio é feita também na fase de descaburação (DecF4), é possível reduzir o volume de argônio injetado na fase de descaburação e aumentar o volume na fase de redução de 550 para 620Nm³, reduzindo o tempo de processo de 10,5 minutos (processo atual) para 8 minutos (77Nm³/min e 620 Nm³). Portanto é possível reduzir o tempo de processo em cerca de 2,5 minutos e sem provocar aumento no consumo específico de argônio. Este resultado se assemelha ao teste de hipótese descrito no item 5.2.3.

5.3 Análise da Qualidade das Placas Laminadas

Foi realizada uma análise de qualidade das placas laminadas utilizando um software interno da ArcelorMittal Inox Brasil (SAI). Nesta análise foi avaliado o índice de ocorrência de inclusões de óxidos (esfoliação) nas bobinas produzidas na laminação a frio além do índice de desvio das mesmas. O índice de ocorrência é definido quando é observado o defeito na bobina, mas o mesmo não impacta na aplicação do cliente e, o índice de desvio é quando este defeito impacta a aplicação final do cliente.

Na figura 5.28 pode-se observar que as corridas produzidas neste trabalho tiveram índices de ocorrência e desvio de 24,05% e 1,54%, respectivamente. Observa-se também que os índices de ocorrência e desvio foram similares ao resultado do processo padrão, indicando que o efeito da alteração do volume e da vazão não impacta negativamente na qualidade final das bobinas laminadas.

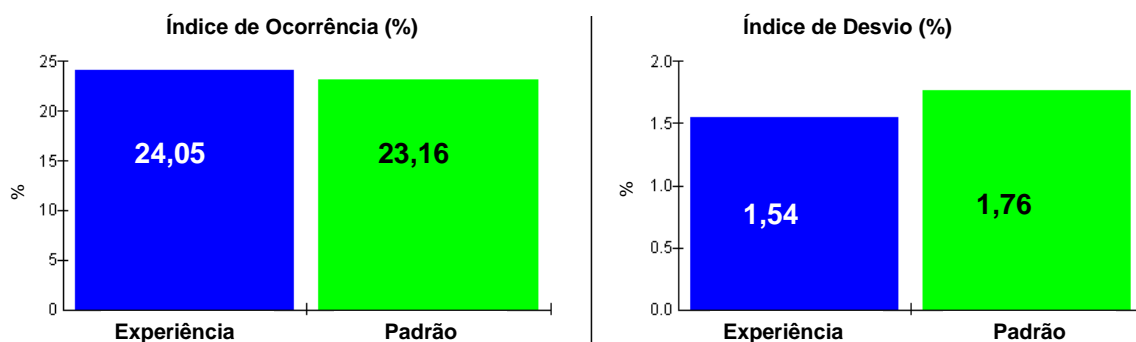


Figura 5.28 – Resultado de qualidade das bobinas laminadas a frio.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram avaliados os efeitos da alteração do volume e da vazão de gases injetados na fase de redução sobre a recuperação do cromo oxidado, os índices de remoção do enxofre e do nitrogênio no aço inoxidável austenítico (ACE P304A) produzido no convertedor AOD-L da ArcelorMittal Inox Brasil. Após a análise dos resultados, as seguintes conclusões podem ser tiradas:

- O teor de cromo oxidado presente na escória e o índice de remoção do enxofre do aço após a fase de redução não apresentaram evidências de diferença entre as médias e as variâncias. Pode-se afirmar, com 95% de certeza, que as alterações da vazão e do tempo propostos não afetam a média do teor de Cr_2O_3 presente na escória e nem o índice de remoção do enxofre após a fase de redução, ou seja, as alterações propostas não afetaram o resultado atual de recuperação do cromo e de remoção do enxofre.
- Pode-se afirmar com 95% de certeza que as alterações propostas na vazão e no tempo afetam a média do índice de remoção do nitrogênio no aço (IRN). A condição na vazão de $77\text{Nm}^3/\text{min}$ e 10 minutos apresentou a maior média do IRN, seguida da vazão de $77\text{Nm}^3/\text{min}$ e 9 minutos e $62\text{Nm}^3/\text{min}$ e 10 minutos. Pode-se afirmar que o volume de argônio injetado favoreceu a remoção do nitrogênio no aço.
- As condições de 52, 67 e $77\text{Nm}^3/\text{min}$ e tempo de 8 minutos não apresentaram diferenças estatísticas no IRN quando comparadas ao processo atual (vazão $52\text{Nm}^3/\text{min}$ e tempo de 10 minutos).
- Os resultados para as diferentes condições propostas apresentaram grandes variações nos dados. A presença de outras variáveis metalúrgicas (variáveis ruído) podem ter influenciado diretamente na construção do intervalo de confiança.
- Através da análise de regressão foi possível identificar que o aumento da vazão pode contribuir para a recuperação do cromo, bem como para a remoção do nitrogênio.
- No modelo de regressão foi possível verificar também, que o tempo de redução não interfere nos resultados de recuperação do cromo e remoção do enxofre. Porém para a remoção do nitrogênio, o tempo é importante devido ao volume de argônio injetado no banho. Como a injeção de argônio é feita também na fase de descaburação (DecF4), é possível reduzir o volume de argônio injetado na fase de descaburação e aumentar o volume na fase de redução de 550 para 620Nm^3 .

- As alterações do tempo e da vazão na fase de redução não comprometem a qualidade final das bobinas produzidas.
- A vazão de $77\text{Nm}^3/\text{min}$ e o volume de 620 Nm^3 são os valores mais indicados para a fase de redução e, portanto devem ser padronizados na produção do aço inoxidável austenítico ACE P304A. Desta forma é possível reduzir o tempo de processo de 10,5 minutos para 8 minutos e, assim aumentar a produtividade em mais de 2 toneladas por hora.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para a contínua otimização do processo no AOD-L, sugere-se o desenvolvimento dos seguintes trabalhos:

- Investigar mais detalhadamente as variáveis de processo que interferem na recuperação do cromo oxidado, bem como na remoção do enxofre e nitrogênio;
- Investigar o tempo “limite” para a realização da fase de redução dos aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos;
- Investigar a utilização da injeção de argônio através da lança de topo na fase de redução;
- Investigar o efeito da redução do diâmetro das ventaneiras na agitação do banho;
- Quantificar os efeitos do aumento da vazão e da redução do tempo de processamento no AOD-L sobre o desgaste refratário.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSDA (Australian Stainless Steel Development Association), www.assda.asn.au/studnootes1.html (Página da Internet, acessada em 09/2006).

BJURSTROM, M.; TILLIANDER, A.; IGUCHI, M; JONSSON, P. Physical-modeling Study of Fluid Flow and Gas Penetration in A Side-Blown AOD Converter. *Ironmaking and Steelmaking* , v.46, n.4, p.523-529, 2006.

CHARLES, J. Past, Present and Future of the duplex stainless steel, ArcelorMittal Stainless/Ugine&ALZ, First international duplex conferences, 2000.

DIVAKAR, M.; GORNERUP, M.; LAHIRI, A. Simultaneous Reduction of oxides and Dissolution of Alumina in Stainless Steelmaking Slag. Uddeholm Technology of Sweden, 2001.

FABRITIUS, T.; KUPARI, P.; HARKKI, J. Physical modelling of a sidewall-blowing converter, *Scandinavian journal of metallurgy* , n.30, p57-64, 2001.

FABRITIUS, T.; KUPARI, P.; HARKKI, J. The Determination of the Minimum and Operational Gas Flow Rates for Sidewall Blowing in the AOD-Converter. *Ironmaking and Steelmaking* , v.43, n.8, p.1177-1184, 2003.

FRUEHAN, R.J.; Nitrogenation and Decarburization of Stainless Steel. *Metallurgical Transactions*, v.6B, p.573-577, 1975.

GUTHRIE, R.I.L.; ISAC, M.; LIN, Z.H. Fluid dynamics simulation of chromium recovery from AOD slags during reduction with ferrosilicon additions, *Ironmaking and Steelmaking*, v.32, n.2, p.133-140, 2005.

ITOH, T; NAGASAKA, T; HINO, M. Phase Equilibria between SiO₂ and Iron-Cromite Spinel Structure Solid Solution, and Deoxidation of Liquid Fe-Cr Alloy with Silicon. *Ironmaking and Steelmaking* , v.42, n.1, p.33-37, 2002.

JUN, Z; MUKAI, K. The rate of nitrogen desorption from liquid iron by blowing argon gas under the condition of non-inductive stirring. *Ironmaking and Steelmaking* , v.39, n.3, p.219-228, 1999.

KRIVSKY, W. A.; The Linde Argon-Oxygen Process for Stainless Steel – A Case Study of Major Innovation in a Basic Industry. *Metallurgical Transactions*, v.4, p.1439-1447, Junho de 1973.

LEE, S.; SONG, H.; HWANG, H.; RHEE, P.C.; KLEVAN, O. Effects of ferrosilicon particle size on reduction rate of chromium oxide in slag, *Scandinavian journal of metallurgy* , n.32, p247-255, 2003.

LIU, X.; ASTROM, P.; APPELL, A. Nitrogen Behavior in an AOD Converter. *ISSTech Conference Proceedings*, p. 1123-1134, 2003

MARIN, H. Modelamento Matemático do Refino do Aço Inoxidável em Conversores AOD-L; Belo Horizonte: UFMG, 2006, 130pg. (M.Sc.,Metalurgia Extrativa).

MINEURA, K;TAKAHASHI, I; TANAKA, K. Deoxidation and desulfurization of pressurized liquid high nitrogen stainless steels with calcium. *Ironmaking and Steelmaking* , v.30, n.3, p.192-198, 1990.

MINTZ, B. The influence of composition on the hot ductility of steels and to Problem of Transverse cracking. *Ironmaking and Steelmaking* , v.39, n.9, p.833-855, 1999.

NIN. D. J.; Slag design for reduction of fluorspar consumption in STS AOD converter. Research and report in cooperation with Yonsei University, Seoul, South Korea, March 2009.

PRETORIUS, E. The effect of fluorspar in steelmaking slags. *Baker refractories*, 2005.

PRETORIUS, E; NUNNINGTON, R. Stainless steel slag fundamentals: from furnace to tundish. *Ironmaking and Steelmaking* , v.29, n.2, 2002.

RICHARDSON, F.D.; DENNIS, W.E.; The Equilibrium Controlling the Decarburisation of Iron-Chromium-Carbon Melts. Journal of the Iron and Steel Institute, p.264-266, Novembro de 1953.

SUTCLIFFE, N.; NUNNINGTON, R. C. Slag control for sulphur reduction in a stainless steel making process, Columbus Stainless Steel and Baker Refractories, 2000.

SUZUKI, K.; BAN-YA, S;HINO, M. Deoxidation Equilibrium of Cr-Ni Stainless Steel with Si at Temperatures from 1823 to 1923K, Ironmaking and Steelmaking, v.42, n.2, p.146-149, 2002.

VERCRUYSSSEN, C.; WOLLANTS P.; ROOS, J. R.; ROBERTSON, D. G. C.; BERTELS, L. Mathematical Modeling of Refining of Stainless Steel in MPRA Converter. Ironmaking and Steelmaking, v.21, n.4, p.287-296, 1994.

WERKEMA, M.C.C.; AGUIAR, S. Análise de Regressão: Como Entender o Relacionamento entre Variáveis de um Processo – Volume 7 da Série de Ferramentas da Qualidade. Belo Horizonte: Fundação Christiano Ottoni, Universidade Federal de Minas Gerais. 1996 311p.

BIBLIOGRAFIA

GELDENHUIS, J. M. A; HORNE, A. W. Recovery of Valuables and Stabilization of Chrome in Stainless Steel Flue Dust Fines. Department of Materials Science and Metallurgical Engineering. Pretoria, South Africa, p. 661-668, 2002.

GORNERUP, M; SJOBERG, P. AOD/CLU Process Modeling: Optimum Mixed Reductants Addition. Ironmaking and Steelmaking , v.26, n.1, 1999.

ITOH, T; NAGASAKA, T; HINO, M. Equilibrium between Dissolved Chromium and Oxygen in Liquid High Chromium Alloyed Steel Saturated with pure Cr_2O_3 . Ironmaking and Steelmaking , v.40, n.11, p.1051-1058, 2000.

MORITA, K; TSUKIASHI, K; KIMURA, M; SANO, N. Activity of Chromium Oxide in CaO-SiO₂ based slags at 1873K. University of Tokyo. Process Metallurgy - Steelmaking , v.76, n.4, 2005.

NAKASUGA, T; SUN, H; NAKASHIMA, M. Reduction Rate of Cr_2O_3 in a Solid Powder State and in CaO-SiO₂-Al₂O₃-CaF₂ Slags by Fe-C-Si Melts. Ironmaking and Steelmaking , v.41, n.9, p.937-944, 2001.

STAUDINGER, G; DIMITROV, S. Latest design Aspects of the AOD Steelmaking Converter. Simens VAI Metals Technologies. Linz, Austria

ANEXO 1

Cálculo da quantidade de ferro silício adicionada na fase de redução

A quantidade de ferro silício a ser adicionada para promover as reações de desoxidação, redução dos óxidos e incorporação de silício ao aço é determinada em função das quantidades de carbono e cromo contidos na última amostra de aço, obtida durante a fase de descarburização, e dos objetivos finais de teores de silício e cromo do aço. A equação geral utilizada para o cálculo da massa de liga ferro silício é expressa como:

$$P_{FeSi} = \left(\frac{P_{aço} \cdot (\%Cr_{obj} - \%Cr_{final})}{\left(\%Si_{FeSi} \cdot \frac{Rend}{100} \right)} \cdot \frac{PM_{Si}}{1,33 \cdot PM_{Cr}} \right) + \frac{P_{aço} \cdot (\%Si_{obj})}{\left(\%Si_{FeSi} \cdot \frac{Rend}{100} \right)} \quad (1)$$

Onde:

P_{FeSi} = Massa de ferro silício a ser adicionado (kg);

$P_{aço}$ = Massa de aço a ser produzido (kg);

$\%Cr_{obj}$ = Teor de cromo objetivado no aço (%);

$\%Si_{obj}$ = Teor de silício objetivado no aço (%);

$\%Cr_{final}$ = Teor de cromo contido no aço, antes da redução (%);

$\%Si_{FeSi}$ = Teor de silício contido na liga de ferro silício (%);

$Rend$ = Rendimento do ferro silício (%);

PM_{Si} = Peso molecular do silício (g);

PM_{Cr} = Peso molecular do cromo (g).

O valor da massa de aço a ser produzido ($P_{aço}$) é calculado através de um balanço de massa, realizado pelo modelo matemático de cálculo, denominado TopAOD. Os valores de teores de cromo e silício objetivados são definidos em função da especificação química do aço. O teor de cromo contido no aço, antes da redução ($\%Cr_{final}$) é calculado com base no teor de cromo contido na amostra de aço, retirada durante o processo de descarburização e do teor de cromo oxidado após a realização da amostragem. O teor de cromo final é dado por:

$$\%Cr_{final} = (\%Cr_{amostra} - \%Cr_{previsto}) \quad (2)$$

Onde:

$\%Cr_{amostra}$ = Teor de cromo contido na última amostra de aço retirada durante o processo de descarburização (%);

$\%Cr_{previsto}$ = Teor de cromo previsto após a retirada da amostra de aço (%).

O teor de cromo previsto após a retirada da amostra de aço ($\%Cr_{previsto}$) é calculado em função do volume de oxigênio soprado após a realização da amostragem e de uma constante de eficiência de remoção do carbono (CRE), definida através de resultados experimentais. A equação a ser usada varia em função do teor de carbono final do aço produzido, sendo expressa como:

$$\%Cr_{previsto} = \frac{V_{O_2}}{CRE} \cdot 0,0035 \quad (3)$$

Onde:

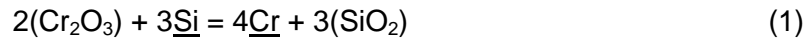
V_{O_2} – Volume de oxigênio soprado após a realização da amostragem durante a fase de descarburização (Nm³)

CRE – Eficiência de remoção do carbono. Para aços com teores de carbono maiores que 0,08% o CRE é igual a 35% e para aços com teores de carbono inferiores a 0,08% o CRE é de 12%.

ANEXO 2

Análise termodinâmica da recuperação do cromo oxidado

A reação de recuperação do cromo oxidado, através da adição de silício, pode ser expressa como:



No equilíbrio, $\Delta G = 0$. Logo:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{eq} \quad (2)$$

Sendo:

$$K_{eq} = \frac{a_{Cr}^4 \cdot a_{SiO_2}^3}{h_{Si}^3 \cdot a_{Cr_2O_3}^2} \quad (3)$$

Substituindo (3) na (2), obtem se:

$$-\frac{\Delta G^0}{RT} = \ln \left(\frac{a_{Cr}^4 \cdot a_{SiO_2}^3}{h_{Si}^3 \cdot a_{Cr_2O_3}^2} \right) \quad (4)$$

Desmembrando os termos, tem se:

$$-\frac{\Delta G^0}{RT} = 4 \ln a_{Cr} + 3 \ln a_{SiO_2} - 3 \ln \% Si - 3 \ln f_{Si} - 2 \ln a_{Cr_2O_3} \quad (5)$$

Reescrevendo a equação (5), tem se:

$$2 \ln a_{Cr_2O_3} = \frac{\Delta G^0}{RT} + 4 \ln a_{Cr} + 3 \ln a_{SiO_2} - 3 \ln \% Si - 3 \ln f_{Si} \quad (6)$$

Sabe-se que:

- f_{Si} é aproximadamente constante;
- $a_{Cr_2O_3} = \gamma_{Cr_2O_3} \cdot N_{Cr_2O_3}$
- $a_{Cr} = \gamma_{Cr} \cdot N_{Cr}$
- $a_{SiO_2} = \gamma_{SiO_2} \cdot N_{SiO_2}$
- $\frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{cte}{RT} + \frac{cte \cdot T}{RT}$, ou seja; $\frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{cte}{T} + cte$

Considerando por simplificação:

- $\gamma_{Cr_2O_3} = \text{constante};$
- $\gamma_{Cr} = \text{constante};$
- $\gamma_{SiO_2} = \text{constante};$

Pode-se reescrever a equação (6) da seguinte forma:

$$\ln \%Cr_2O_3 = \frac{cte}{T} + 2\ln(\%Cr) + \frac{3}{2}\ln(\%SiO_2) - \frac{3}{2}\ln(\%Si) + cte \quad (7)$$

Portanto, a equação que estima o teor de cromo oxidado na escória pode ser expressa como:

$$\%Cr_2O_3 = \frac{cte}{T} + cte.\%Cr + cte.\%SiO_2 - cte.\%Si + cte \quad (8)$$

ANEXO 3

Análise termodinâmica da remoção do enxofre

A reação de remoção do enxofre do aço pode ser expressa como:



No equilíbrio, $\Delta G = 0$. Logo:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{eq} \quad (2)$$

Sendo:

$$K_{eq.} = \frac{a_{CaS} \cdot h_o}{a_{CaO} \cdot h_s} \quad (3)$$

Substituindo (3) na (2), obtem se:

$$-\frac{\Delta G^0}{RT} = \ln \left(\frac{a_{CaS} \cdot h_o}{a_{CaO} \cdot h_s} \right) \quad (4)$$

Desmembrando, tem se:

$$-\frac{\Delta G^0}{RT} = \ln a_{CaS} + \ln f_o + \ln \%O - \ln a_{CaO} - \ln f_s - \ln \%S \quad (5)$$

Reescrevendo a equação (5), tem se:

$$\ln \%S = \frac{\Delta G^0}{RT} + \ln \%O - \ln a_{CaO} + \ln a_{CaS} + \ln f_o - \ln f_s \quad (6)$$

Sabe-se que:

- f_o e f_s são aproximadamente constantes;
- $a_{CaO} = \gamma_{CaO} \cdot N_{CaO}$
- $\frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{cte}{RT} + \frac{cte \cdot T}{RT}$, ou seja; $\frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{cte}{T} + cte$

Considerando por simplificação:

- $\gamma_{CaO} = \text{constante}$;
- $\ln CaS = \text{constante}$;

Pode-se reescrever a equação (6) da seguinte forma:

$$\ln \%S = \frac{cte}{T} + \ln \%O - \ln(\%CaO) + cte \quad (7)$$

Portanto, a equação que estima o teor de enxofre do aço pode ser expressa como:

$$\%S = \frac{cte}{T} + cte.\%O - cte.\%CaO + cte \quad (8)$$

ANEXO 4

Análise termodinâmica da remoção do nitrogênio

A reação de dissolução do nitrogênio pode ser expressa como:



No equilíbrio, $\Delta G = 0$. Logo:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{eq} \quad (2)$$

Sendo:

$$K_{eq} = \frac{h_N}{P_{N_2}^{1/2}} \quad (3)$$

Substituindo (3) na (2), obtem se:

$$-\frac{\Delta G^0}{RT} = \ln \left(\frac{h_N}{P_{N_2}^{1/2}} \right) \quad (4)$$

Desmembrando, tem se:

$$-\frac{\Delta G^0}{RT} = \ln \% N + \ln f_N - \frac{1}{2} \cdot \ln P_{N_2} \quad (5)$$

O teor de nitrogênio é, então, dado por:

$$\ln \% N = -\frac{\Delta G^0}{RT} - \ln f_N + \frac{1}{2} \cdot \ln P_{N_2} \quad (6)$$

Onde:

f_N = Coeficiente de atividade henriana do nitrogênio.

A pressão parcial do nitrogênio na bolha é definida como:

$$P_{N_2} = N_{N_2} \cdot P_b \quad (7)$$

Onde:

N_{N_2} = Fração molar do nitrogênio, ou seja:

$$N_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_{Ar} + n_{N_2}} \quad (8)$$

P_b = Pressão total das bolhas, ou seja:

$$P_b \cong \rho_l \cdot g \cdot h + P_{atm} \quad (9)$$

Onde:

ρ_l = Densidade do aço líquido ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$);

g = Aceleração da gravidade ($\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$);

P_{atm} = Pressão atmosférica (atm);

h = Profundidade do metal dentro do convertedor (m). Sendo que a profundidade do metal é estimada em função da quantidade de metal no convertedor.

Reescrevendo a equação (6), tem se:

$$\ln \% N = -\frac{\Delta G^0}{RT} - \ln f_N + 1/2 \cdot \ln N_{N_2} + 1/2 \cdot \ln(\rho \cdot g \cdot h) + \ln(P_{atm}) \quad (10)$$

Sabe-se que:

- ρ , g e P_{atm} são constantes;
- $\frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{cte}{RT} + \frac{cte \cdot T}{RT}$, ou seja; $\frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{cte}{T} + cte$

Pode-se reescrever a equação (10) da seguinte forma:

$$\% N = -\frac{cte}{T} - cte \cdot f_N + cte \cdot N_{N_2} + cte \cdot h + cte \quad (11)$$