



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**

**CENTRO DE TECNOLOGIA**

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS**

**CARLOS ANDRÉ RUY CARNEIRO**

**DESENVOLVIMENTO DE AÇOS COM ALTO NÍVEL DE LIMPIDEZ**

**FORTALEZA**

**2024**

CARLOS ANDRÉ RUY CARNEIRO

DESENVOLVIMENTO DE AÇOS COM ALTO NÍVEL DE LIMPIDEZ

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de concentração: Processos de Transformação e Degradação de Materiais.

Orientador: Prof. Dr.-Ing. Jeferson L. Klug

FORTALEZA

2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Sistema de Bibliotecas  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

C288d Carneiro, Carlos André Ruy.

Desenvolvimento de aços com alto nível de limpidez / Carlos André Ruy Carneiro. – 2024.  
168 f.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2024.

Orientação: Prof. Dr. Jeferson Leandro Klug.

1. Limpidez. 2. Ultra Baixo Carbono. 3. Globulização de inclusão. I. Título.

CDD 620.11

---

CARLOS ANDRÉ RUY CARNEIRO

DESENVOLVIMENTO DE AÇOS COM ALTO NÍVEL DE LIMPIDEZ

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, da Universidade Federal do Ceará, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica.

Orientador: Prof. Dr.-Ing. Jeferson L. Klug

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Jeferson Leandro Klug (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará

---

Dr. Breno Totti Maia  
Lumar Metals

---

Dr. Ronaldo Santos Sampaio  
RS Consultants

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Dr. Jeferson Leandro Klug, pela excelente orientação e parceria.

Aos participantes da banca examinadora Dr. Breno Totti Maia e Dr. Ronaldo Santos Sampaio, pelas valiosas colaborações e sugestões.

Ao Engenheiro e Mestre Carlos José Carneiro Filho pelo apoio como Pai e como colega de profissão.

## RESUMO

A físico-química da fabricação e solidificação do aço é tão complexa que é impossível produzir produtos completamente livres de defeitos. Por esta razão, é necessário entender e controlar todos os fatores que podem influir na qualidade do produto e dos processos.

A ocorrência de defeitos (internos e/ou superficiais) interfere na produtividade do processo, pois pode ocasionar o sucateamento da placa e/ou a introdução de outra etapa para remoção destes defeitos, além de causar recusas no produto laminado. Em todos os casos, a implicação principal é o aumento dos custos operacionais. O desenvolvimento de produtos com a ausência de defeitos passa pelo desenvolvimento de processos de aciaria visando aços com altos níveis de limpidez.

O desenvolvimento de técnicas de avaliação de limpidez e o pleno entendimento sobre os fundamentos metalúrgicos e procedimentos operacionais que impactam na limpidez de aços Ultra Baixo Carbono com aplicação automotiva e aços com necessidade de globulização de inclusões são o foco dessa dissertação. Os desafios consistiram em definir parâmetros de processo de refino e lingotamento que garantam níveis ótimos de limpidez com base nos resultados de esfoliação no produto para aços Ultra Baixo Carbono e índice de obstrução para aços utilizando o processo de globulização de inclusões.

Os resultados posicionaram a Aciaria como referência em qualidade em aços Ultra Baixo Carbono com níveis de limpidez superiores as melhores referências de mercado. Destacase também as otimizações de processo relacionadas a limpidez, que permitiram a redução significativa de obstrução no lingotamento contínuo em aços com adição de Cálcio.

Foram desenvolvidas e implantadas diversas práticas e procedimentos permitindo o desenvolvimento contínuo do processo, tais como o desenvolvimento de técnicas de avaliação de limpidez que irão permitir a Aciaria prever e atuar nos processos visando otimizar a qualidade conforme necessidade do cliente; definição de relações entre esfoliação, Oxigênio Total e contagem de inclusão para aços Ultra Baixo Carbono; Mapeamento do processo e criação de conhecimento para a organização.

**Palavras-chave:** Limpidez; Ultra Baixo Carbono; Globulização de inclusão.

## ABSTRACT

The physico-chemistry of steel fabrication and solidification is so complex that it is impossible to produce completely defect-free products. For this reason, it is necessary to understand and control all the factors that can influence the quality of the product and processes.

The occurrence of defects (internal and/or superficial) interferes with the productivity of the process, as it can lead to the scrapping of the slab and/or the introduction of another step to remove these defects, in addition to causing refusals in the laminated product. In all cases, the main implication is increased operating costs. The development of products with the absence of defects involves the development of steelmaking processes aimed at steels with high levels of cleanliness.

The development of cleanliness evaluation techniques and the full understanding of the metallurgical fundamentals and operational procedures that impact the cleanliness of Ultra Low Carbon steels with automotive application and steels with the need for globulization of inclusions will be the focus of this thesis. The challenges consisted of defining refining and casting process parameters that ensure optimal levels of cleanliness based on *sliver* results in the product for Ultra Low Carbon steels and clogging index for steels using the inclusion globulization process.

The results positioned the Steelmaking plant as a reference in quality in Ultra Low Carbon steels with cleanliness levels higher to the best market references. Also noteworthy are the process optimizations, also related to cleanliness, which allowed the significant reduction of clogging in continuous casting in steels with calcium addition.

Different practices and procedures were developed and implemented, allowing the continuous development of the process, such as the development of techniques for evaluating cleanliness that will allow the Steelmaking plant to predict and act on processes in order to optimize quality according to the customer's needs; definition of relationships between *sliver*, total oxygen and inclusion count for Ultra Low Carbon steels; Process index mapping and knowledge creation for the organization.

**Keywords:** cleanliness; Ultra Low Carbon; Inclusion globulization.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Desenho esquemático de lingotamento contínuo com as principais fontes de inclusão.....	25
Figura 2 - Inclusão de alumina em aço baixo Carbono acalmado ao Alumínio.....	26
Figura 3 - Diagrama de fase do sistema MnO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , destacando a composição estequiométrica das fases que contêm alumina.....	27
Figura 4 - Diagrama de fase do sistema CaO- SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , destacando as cinco principais composições de Cálcio aluminato. ....	28
Figura 5 - Diagrama binário CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	29
Figura 6 - Relação ideal entre Temperatura, Ca, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Oxigênio (ppm).....	29
Figura 7 - Relação S, Al e condição da inclusão (líquida/sólida).....	30
Figura 8 - Diagrama de fase do sistema CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , destacando as cinco principais composições de Cálcio aluminato. ....	31
Figura 9 - Representação esquemática da forma das inclusões antes e após a deformação. ....	33
Figura 10 - Diagrama de <i>Ellingham</i> . ....	35
Figura 11 - Linha de equilíbrio entre silicatos líquidos e sílica sólida em função dos teores de silício, manganês e oxigênio do aço, a 1600°C.....	37
Figura 12 - Diagrama ternário MnO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com as linhas de isoatividade de oxigênio e Al, bem como a relação Mn/Si para a temperatura de 1550°C e Mn+Si=1%. ....	38
Figura 13 - Temperatura <i>liquidus</i> calculada para o sistema MnO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> como função da concentração de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	39
Figura 14 - Esquema da formação de <i>clusters</i> de Alumina. ....	41
Figura 15 - Esquema das forças de atração durante a formação do cluster de alumina. a) Força de van der Waals – F <sub>v</sub> ; b) Força capilar-líquido - FL. ....	41
Figura 16 - Estrutura cristalina de uma rede de SiO <sub>2</sub> . ....	44
Figura 17 - Estrutura molecular do CO <sub>2</sub> (dióxido de Carbono). ....	45
Figura 18 - Quebra das cadeias de tetraedros de sílica pela adição de óxido básico. ....	46
Figura 19 - Efeito do teor de CaO na viscosidade de escórias a diferentes temperaturas. ....	46
Figura 20 - Indicadores de basicidade conforme aplicação e considerações. ....	47
Figura 21. Diagrama ternário Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO-SiO <sub>2</sub> a 1650°C mostrando isocapacidade de sulfeto. ....	49

Figura 22 - Esquema da separação da inclusão do metal.....	50
Figura 23 - Ângulo de contato entre inclusão de $Al_2O_3$ e escória no sistema $Al_2O_3$ - CaO-SiO <sub>2</sub> a 1600°C.....	51
Figura 24 - Tensão interfacial ( $\times 10^{-3}N/m$ ) entre a inclusão de $Al_2O_3$ e escória.....	52
Figura 25 - Taxa de dissolução de $Al_2O_3$ na escória. ....	52
Figura 26 - Diagrama de fases isotérmico indicando as primeiras fases a serem formadas quando escórias líquidas estão em contato com $Al_2O_3$ sólida.....	53
Figura 27 - Efeito combinado da diferença de concentração e propriedades físicas da escória (viscosidade em poise) na taxa de dissolução da alumina.....	54
Figura 28 - Variação do comportamento de uma inclusão de alumina na escória. ....	55
Figura 29 - Comportamento da inclusão de alumina em função da molhabilidade e viscosidade da escória (“ <i>pass, remain, oscillate</i> ”)......	55
Figura 30 - Curvas de separação de inclusão/metal para diferentes tamanhos, em função da diferença de tensão superficial metal/escória.....	56
Figura 31 - Curvas de separação de inclusão/metal para diferentes tamanhos em função da diferença de viscosidade da escória. ....	57
Figura 32 - Figura esquemática de $\Delta C/\eta$ na região de escória líquida.....	57
Figura 33 - Relações entre oxidação da escória (panela e distribuidor) e impacto na limpidez.....	59
Figura 34 - Importância da estação de borbulhamento para redução da oxidação da escória. ....	60
Figura 35 - Processo de produção de aços limpos. ....	62
Figura 36 - Efeito da energia de agitação na taxa de desoxidação da escória de refino secundário. ....	63
Figura 37 - Composição química e oxidação da escória do RH após o tratamento... 63	
Figura 38 - Composição química e oxidação da escória do RH após o tratamento... 64	
Figura 39 - Relação entre a oxidação na placa e CaO/ $Al_2O_3$ da escória do RH antes do tratamento.....	65
Figura 40 - Relação entre a perda de Alumínio Solúvel e a oxidação da escória do RH após o tratamento. ....	65
Figura 41 - Análise quantitativa de inclusões antes e após a alteração da escória.....	66
Figura 42 - Diagrama de Equilíbrio CaO. $Al_2O_3$ . ....	70
Figura 43 - Lingotabilidade do aço dependendo da composição das inclusões.....	71

Figura 44 - Equilíbrio entre CaS e $C_{12}A_7$ ou CA como função do percentual de Alumínio e Enxofre, a 1550°C e 1500°C.....	73
Figura 45 - Mecanismo de modificação de $Al_2O_3$ pelo tratamento com Cálcio.....	74
Figura 46 - Mecanismo de globulização de inclusões para aço com adição de ligas com enxofre.....	75
Figura 47 - Mecanismo de modificação da composição química das inclusões. ....	75
Figura 48 - Representação esquemática da modificação das inclusões pelo tratamento com Cálcio.....	76
Figura 49 - Inclusões de óxidos e sulfetos no estado laminado. a) Baixo enxofre, desoxidado com Alumínio; b) Baixo enxofre, desoxidado com Alumínio e tratamento com Cálcio; c) Alto enxofre, desoxidado com Alumínio; d) Alto enxofre, desoxidado com Alumínio e tratamento com Cálcio. ....	77
Figura 50 - Distribuição de frequência da relação Ca/Al para as corridas do Aço SAE 104.....	79
Figura 51 - Comparação das inclusões das amostras 1030-AS-TD (a) e 1020-B-TD(b), que apresentaram a maior e menor taxa de variação do tampão, respectivamente.....	80
Figura 52 - Influência da relação Sulfetos/ $C_{12}A_7$ na lingotabilidade das corridas estudadas. ....	81
Figura 53 - Composição química das inclusões e seus efeitos na lingotabilidade. ....	82
Figura 54 - Efeito do Oxigênio Total (10, 20 e 40 ppm) na janela líquida com 100 ou 250 ppm de enxofre.....	83
Figura 55 - Parcelas de Cálcio e Oxigênio Total no aço para diversas composições das inclusões de aluminatos de Cálcio. ....	84
Figura 56 - Teores de Cálcio e oxigênio em aços desoxidados ao Alumínio em relação à região da composição dos aluminatos de Cálcio líquidos. ....	85
Figura 57 - Comparação entre o percentual em massa de CaS nas inclusões e a razão em massa entre (Catot)/(Otot). ....	86
Figura 58 - Profundidades de dissolução da liga de Cálcio na panela. ....	87
Figura 59 - Rendimento do Cálcio em função do tempo para três diferentes taxas de injeção. ....	88
Figura 60 - Quantidade de Cálcio retido no aço em função do tempo de injeção para três diferentes adições. ....	89
Figura 61 - Rendimento do Ca em função do teor de silício.....	89
Figura 62 - Rendimento do Cálcio em função da velocidade de injeção do arame. ..	90

Figura 63 - Rendimento do Cálcio em função da temperatura do banho.....	90
Figura 64 - Eficiência do rendimento do Cálcio em função da temperatura. ....	91
Figura 65 - Influência do FeO da escória no rendimento do Cálcio. ....	92
Figura 66 - Correlação entre o rendimento previsto e o real (%). ....	92
Figura 67 - Janelas de lingotamento para o aço microligado ao Cr e Mo para vários teores de Oxigênio Total. (a) 5 ppm, (b) 10 ppm, (c) 15 ppm, (d) 20 ppm, (e) 25 ppm e (f) 30 ppm. ....	93
Figura 68 - Morfologia das inclusões via microscopia ótica. ....	95
Figura 69 - Relação entre Oxigênio Total e a ocorrência de macro inclusões no aço. ....	96
Figura 70 - Evolução do sinal de Alumínio ao longo da análise.....	98
Figura 71 - Amostra para análise de Oxigênio Total.....	99
Figura 72 - Morfologia das inclusões do método ótico de contagem. ....	104
Figura 73 - Número de ocorrências por rota de aço.....	107
Figura 74 - Número de ocorrências por tipo de aço (W: Aço acalmado ao Alumínio; V: Aço acalmado ao Alumínio e Silício). ....	107
Figura 75 - Número de ocorrências por obstrução em um ou dois veios simultaneamente.....	108
Figura 76 - Número de ocorrências de obstrução em aços com Cálcio.....	108
Figura 77 - Relações fundamentais de Al, Si e Ca nas amostras do Lingotamento Contínuo.....	110
Figura 78 - Redução no consumo específico (kg/t.aço) de Alumínio.....	110
Figura 79 - Ângulo de contato entre inclusão de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e escória em função da composição química de escória no sistema Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO-SiO <sub>2</sub> a 1600°C.....	113
Figura 80 - Tensão interfacial (x 10 <sup>-3</sup> N/m) entre o sistema Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO-SiO <sub>2</sub> e inclusão de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	114
Figura 81 -Taxa de dissolução de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em função da composição química da escória para o sistema Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO-SiO <sub>2</sub> a 1600°C.....	115
Figura 82 - Diagrama de fases isotérmico do sistema Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO-SiO <sub>2</sub> indicando as primeiras fases a serem formadas quando escórias líquidas estão em contato com Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sólida. ....	116
Figura 83 - Oxigênio livre antes e depois das alterações do processo (Aços Acalmados ao Alumínio). ....	117
Figura 84 - Oxigênio Total (ppm) medido no distribuidor.....	117

Figura 85 - Relação entre Oxigênio Total e oxidação da escória. ....	118
Figura 86 - Dispersão do Alumínio solúvel antes e após os ajustes no processo. ....	119
Figura 87 - Dispersão do Alumínio presente de forma oxidada. ....	119
Figura 88 - Comparação da quantidade e área total de inclusões antes e após a mudança no processo. ....	120
Figura 89 - Perfil da distribuição de tamanho das inclusões. ....	121
Figura 90 - Relação da quantidade de inclusões acima de 10 $\mu$ e Ca/Al. ....	121
Figura 91 - Perfil do rendimento no Forno Panela (a) e Lingotamento (b). ....	122
Figura 92 - Queda relativa do teor de Cálcio. ....	122
Figura 93. Relação entre os teores de Cálcio (%) e Alumínio (%) no Lingotamento Contínuo (CCM). ....	123
Figura 94 - Gráfico ternário da distribuição de inclusões globulizadas de Cálcio. ...	124
Figura 95 - Contagem de inclusões. ....	124
Figura 96 - Influência do teor de enxofre na formação de inclusões sólidas. ....	125
Figura 97 - Perfil de formação de inclusões no sistema Ca-Al-S. ....	125
Figura 98 - Contagem de inclusões. ....	126
Figura 99 - Evolução de enxofre (CCM – FP). ....	126
Figura 100 - Limites visado mínimo e máximo de Cálcio nas inclusões globulizadas e resultados do processo. ....	127
Figura 101 - Perfil de inclusões líquidas e sólidas, antes e depois dos ajustes. ....	128
Figura 102 - Janela de Lingotabilidade para as corridas anteriores aos ajustes. ....	130
Figura 103 - Janela de Lingotabilidade para as corridas posteriores aos ajustes. ....	131
Figura 104 - Resultados dos eventos de obstrução após início do projeto (julho). ...	132
Figura 105 - Resultados de defeitos (%) por lote produzido. ....	133
Figura 106 - Influência da escarfagem realizada em cada planta. ....	134
Figura 107 - Principais variáveis que influenciaram os resultados de esfoliação ( <i>slivers</i> ). ....	135
Figura 108 - Metas de processo conforme sua relação com o índice de esfoliação ( <i>slivers</i> ). ....	135
Figura 109 - Relação entre esfoliação ( <i>slivers</i> ) e Oxigênio Total (ppm). ....	136
Figura 110 - Relação entre Oxigênio Total e quantitativo de inclusões. ....	136
Figura 111 - Relações entre sopro no RH e consumo de Alumínio com Esfoliação e Oxigênio Total. ....	138
Figura 112 - Relações entre nível de oxidação em cada estação e Oxigênio Total. .	139

Figura 113 - Impacto da pré-desoxidação para aços com alta oxidação final de sopro. .....	139
Figura 114 - Evolução dos índices de oxidação por estação.....	140
Figura 115 - Evolução dos resultados de processo da Aciaria. ....	140
Figura 116 - Relação entre o <i>Leadtime</i> e o perfil de sopro no RH (índice de corridas sopradas e volume total soprado).....	141
Figura 117 - Impacto da temperatura final de sopro na oxidação e evolução térmica entre o fim de sopro e após o vazamento. ....	142
Figura 118 - Relação entre o <i>Leadtime/Waiting Time</i> e o perfil de sopro no RH.....	142
Figura 119 - Evolução da densidade de inclusões com o tempo (min).....	143
Figura 120 - Relação entre o <i>Leadtime</i> e o perfil de sopro no RH.....	143
Figura 121 - Perda térmica medida pela diferença entre a medição de temperatura no final de sopro e no início de tratamento no RH. ....	144
Figura 122 - Pareto com principais desvios por corrida e gráfico de <i>gantt</i> com destaque para o tempo de RH parado nas corridas A010893 e A010895. ....	144
Figura 123 - Relação entre Oxigênio Total e a condição térmica do RH representada indiretamente pela primeira corrida na estação ou demais corridas. ....	145
Figura 124. Relação entre Oxigênio Total e a condição térmica da panela de aço; Resultados das ações no processo da Aciaria.....	145
Figura 125 - Relação entre Oxigênio Total e momento de adição do RH (< ou > 10 min entre a adição de Alumínio e fim de tratamento).....	146
Figura 126 - Análise via MEV das inclusões, distribuição das inclusões no gráfico pseudoternário de Al-Ti-Si-O e mapa de uma inclusão com presença de TiO <sub>2</sub> . ....	147
Figura 127 - Impacto do nível de oxidação antes e após a adição de FeTi no resultado de formação de inclusão de TiO <sub>2</sub> . ....	148
Figura 128 - Impacto do aumento do teor de Alumínio no Lingotamento na oxidação residual do RH (ppm) antes da adição do FeTi.....	148
Figura 129 - Impacto do processo de sopro de oxigênio na formação de inclusões de TiO <sub>2</sub> (%). ....	149
Figura 130 - Impacto dos tempos para desoxidação completa do aço e flotação de inclusão. ....	149
Figura 131 - Gestão do cumprimento dos tempos mínimos de homogeneização e desoxidação do aço, e flotação final de inclusões.....	150

Figura 132 - Relação entre Oxigênio Total e consumo de Alumínio; Evolução do consumo de Alumínio resultante das otimizações de processo.....	151
Figura 133 - Impacto das variáveis Perda de Alumínio Solúvel e Incorporação de Nitrogênio no Lingotamento e a Reversão do Fosforo. ....	151
Figura 134 - Resultados de esfoliação por lote com e sem escarfagem. ....	152
Figura 135 - Evolução dos indicadores de reversão de fosforo e incorporação de nitrogênio. ....	153
Figura 136 - Relação entre Oxigênio Total, oxidação da escória de distribuidor e posição da corrida no distribuidor (sequência). ....	153
Figura 137 - Estratificação detalhada do perfil inclusionário na primeira corrida...	154
Figura 138 - Mapa do processo com principais indicadores de controle. ....	155
Figura 139 - Resultados de esfoliação por lote com e sem escarfagem. ....	155
Figura 140 - Evolução dos resultados de esfoliação por bobina e benchmark.....	156

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tamanhos de inclusão por tipo de aço. ....	23
Tabela 2 - Propriedades da alumina e aluminatos.....	27
Tabela 3 - Propriedades dos aluminatos de Cálcio. ....	28
Tabela 4 - Propriedades da alumina e aluminatos.....	32
Tabela 5 – Nível de limpidez do aço requerida para algumas aplicações.....	34
Tabela 6- Referencias de empresas que praticam pré-desoxidação para produção de “Tire Cord”.....	39
Tabela 7 - Classificação dos óxidos quanto a sua eletronegatividade. ....	45
Tabela 8 - Basicidade ótica dos principais constituintes de escórias. ....	48
Tabela 9 - Efeito da adição de desoxidantes na oxidação da escória. ....	60
Tabela 10 - Composição química da escoria sintética. ....	62
Tabela 11 - Típicas composições químicas de escórias para tratamento de Aços limpos.	64
Tabela 12 - Compostos tipicamente presentes em obstrução de válvulas de aços desoxidados ao Alumínio.....	68
Tabela 13 - Dados físicos para compostos do sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ .....	71
Tabela 14 - Atividades de produtos e reagentes.....	72
Tabela 15 - Relação $\text{Ca/Al}$ em peso, para os aluminatos de Cálcio.....	78
Tabela 16 - Faixas de valores para as classes de frequência da relação $\text{Ca/Al}$ . ....	78
Tabela 17 - Análise qualitativa e quantitativa das inclusões. ....	105
Tabela 18 - Resultados de contagem de inclusão medidos na UFC (Universidade Federal do Ceará) para aço acalmado ao Alumínio com Cálcio.....	105
Tabela 19 - Resultados de contagem de inclusão.....	106
Tabela 20 - Resultados operacionais das corridas A3427 e A3430. ....	106
Tabela 21 - Evolução mensal da composição química da escória do Forno Panela (18.a: Basicidade; 18.b: $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ ; 18.c: Oxidação da escória). ....	111
Tabela 22 - Evolução mensal da composição química da escória do Forno Panela para aços com Cálcio. ....	112
Tabela 23 - Prática operacional para injeção de fios de Cálcio. ....	123
Tabela 24 - Resultado de formação de inclusões líquidas ou sólidas. ....	129
Tabela 25 - Resultados dos índices de suporte aos objetivos do projeto. ....	131
Tabela 26 - Resultados dos índices de controle. ....	131

Tabela 27 - Composição química média dos aços Ultra Baixo Carbono analisados.....	133
Tabela 28 - Resultados de contagem de inclusão vs Oxigênio Total (ppm).....	137
Tabela 29 - Oxigênio Total presente nas ligas. ....	150



## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	20
2. OBJETIVO .....	22
2.1. Objetivo Geral .....	22
2.2. Objetivos Específicos .....	22
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	23
3.1. Tipos de inclusões .....	24
3.2. Morfologia das inclusões.....	32
3.3. Processos de desoxidação e inclusões endógenas .....	33
3.4. Desoxidação com Manganês e Silício .....	34
3.5. Desoxidação com Manganês, Silício e Alumínio.....	37
3.6. Mecanismos relacionados a inclusões .....	40
3.7. Escórias.....	42
3.7.1. Basicidade (Silva, 1998) .....	44
3.7.2. Basicidade ótica .....	47
3.7.3. Dessulfuração.....	48
3.7.4. Capacidade de Absorção de Inclusões .....	49
3.7.5. Captação de inclusões .....	50
3.7.6. Oxidação da escória .....	58
a) Relação entre FeO + MnO da escória e Oxigênio Total. ....	59
b) Relação entre FeO + MnO e inclusões de alumina no distribuidor.....	59
c) Relação entre FeO + MnO e a perda de Alumínio. ....	59
3.8. Estratégias de produção de aços limpos .....	60
3.9. Lingotabilidade.....	66
3.10. Modificação de inclusão com Cálcio .....	68
3.11. Relação entre Cálcio e Oxigênio Total.....	83
3.12. Rendimento do Cálcio .....	86
3.13. Janela de Lingotamento.....	92
3.14. Métodos para Avaliação da Limpeza do Aço .....	94
3.14.1. Métodos Diretos.....	94
3.14.2. Métodos Indiretos .....	96
4. METODOLOGIA .....	99
4.1. Desenvolvimento de técnicas de avaliação de limpeza.....	99

4.2. Validação das técnicas de avaliação de limpidez com parâmetros do processo de aciaria	100
4.2.1. TOS x Esfoliação	100
4.2.2. Contagem de Inclusões x TOS	100
4.2.3. Mapeamento dos parâmetros de processo de aciaria e impactos na limpidez do aço	100
4.2.4. Desenvolvimento de processos com foco em obstrução de aços acalmado ao Alumínio com Cálcio	100
4.2.5. Desenvolvimento de processos com foco em limpidez de aços Ultra Baixo Carbono	101
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	103
5.1. Implementação do método de contagem de inclusões por método óptico	103
5.2. Desenvolvimento de processos com foco em obstrução de aços acalmado ao Alumínio com Cálcio	107
5.2.1. Desoxidação parcial do aço com silício e manganês	108
5.2.2. Composição química da escória	110
a) Basicidade	111
b) Relação $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	111
c) Oxidação da escória	111
b) Relação $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	112
c) Oxidação da escória	112
5.2.3. Oxigênio livre e total no aço	116
5.2.4. Alumínio Solúvel, Total e Oxidado	118
5.2.5. Contagem de inclusões	119
5.2.6. Globulização das inclusões	121
a) Forno Panela	122
b) Lingotamento Contínuo	122
5.2.7. Janela de Lingotabilidade	128
5.2.8. Resumo das análises	131
5.2.9. Conclusão: Projeto de redução de obstrução em aços acalmados ao Alumínio com adição de Cálcio	132
5.3. Otimização da limpidez em aços Ultra Baixo Carbono	133
5.3.1. Relações Esfoliamento vs parâmetros de processo de refino	134
5.3.2. Relações Esfoliamento vs Oxigênio Total	135

5.3.3.	Relações Oxigênio Total vs Contagem de Inclusão .....	136
5.3.4.	Relações Oxigênio Total vs Esfoliação vs Parâmetros de processo .....	137
5.3.5.	Relações Oxigênio Total vs parâmetros de processo de refino .....	138
5.3.6.	Mapeamento de indicadores para aços IF .....	154
5.3.7.	Conclusão: Projeto de redução de esfoliação em aços Ultra Baixo Carbono .....	155
6.	COnsiderações finais .....	158
7.	trabalhos futuros .....	159
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	160

## 1. INTRODUÇÃO

A físico-química da fabricação e solidificação do aço é tão complexa que é impossível produzir produtos completamente livres de defeitos. Por esta razão, é necessário entender e controlar todos os fatores que podem influir na qualidade.

A ocorrência de defeitos (internos e/ou superficiais) interfere na produtividade do processo, pois pode ocasionar o sucateamento da placa e/ou a introdução de outra etapa para remoção destes defeitos, além de causar recusas no produto laminado. Em todos os casos, a implicação principal é o aumento dos custos operacionais.

Os defeitos em placas podem ser classificados entre superficiais e internos. Com relação à qualidade interna os problemas mais importantes são: a presença de inclusões, porosidade ou depressões provenientes da presença de gases, segregação e trincas centrais.

O objetivo das práticas de refino é tentar minimizar a quantidade e o tamanho das inclusões originadas via desoxidação ou reoxidação do aço. Em alguns casos, as inclusões de alumina sólida ou compostos espinélio ( $MgO \cdot Al_2O_3$ ) são modificadas para inclusões líquidas usando Cálcio. Inclusões pequenas ( $<10\mu m$ ) e discretas normalmente não afetam a qualidade interna do aço ou as propriedades mecânicas, mas podem ter um efeito nas propriedades elétricas. No entanto, a qualidade do aço pode ser impactada quando essas pequenas inclusões (sólidas ou parcialmente líquidas) aglomeram devido a forças mecânicas (obstrução ou restrição de fluxo de aço nas válvulas do lingotamento) ou alterações químicas (reoxidação). Em casos extremos, isso se manifesta como defeitos grosseiros que podem ser detectados com sistemas de inspeção ótica e inspeções visuais pelos operadores. Aglomerações ou *clusters* de inclusões menores (100 a 1000  $\mu m$ ) no produto são muito difíceis de detectar ou medir, especialmente quando eles estão internamente nas placas. Essas inclusões podem reaparecer nas horas mais críticas, ou seja, quando o produto final está sendo produzido.

Os avanços da indústria automobilística têm determinado a produção de aços com maiores exigências de propriedades mecânicas, principalmente em relação à estampabilidade a que são submetidas as peças críticas de automóveis. As principais características para se produzir, eficazmente, aços laminados a frio para estampagem extra profunda são os baixos teores de Carbono e nitrogênio e a ausência de elementos intersticiais, em solução sólida, conseguido com a adição de elementos formadores de carbonitretos.

As inclusões serão responsáveis por defeitos, como por exemplo, o esfoliamento, que apesar de ter origem nos processos de aciaria (refino e lingotamento) são detectados apenas na

laminação. A razão está no fato da deformabilidade das inclusões não metálicas ser menor do que a do aço, aflorando na superfície após a redução de espessura.

Considera-se como principais resultados de aços limpos: i) produção de aços sem obstrução em panela ou máquina de lingotamento contínuo; ii) produção de aços sem riscos a aplicação final do produto, como aços da classe API ou aços Ultra Baixo Carbono.

Considerando os rigores de limpeza em aços com adição de Cálcio e Ultra Baixo Carbono, foram desenvolvidos os processos de produção com altos níveis de excelência para esse requisito. Para isso, foram desenvolvidos métodos de análise de inclusão de forma a nortear o desenvolvimento dos processos, mapeamento completo das práticas operacionais que influenciam a limpeza do aço e a implantação de planos de ações para cada indicador dos processos de produção.

## **2. OBJETIVO**

### **2.1. Objetivo Geral**

Otimizar os processos de refino de aços, considerando dois problemas observados na prática industrial: (i) obstrução de válvulas da máquina de lingotamento contínuo em aços com adição de Cálcio e desoxidados somente com Alumínio, e (ii) esfoliação em aços Ultra Baixo Carbono.

### **2.2. Objetivos Específicos**

- Validação da medição de Oxigênio Total com outras práticas de avaliação inclusionária;
- Implementação do método de contagem de inclusão via microscopia ótica de forma a nortear o desenvolvimento de processos;
- Mapeamento completo das práticas operacionais que influenciam a limpidez do aço.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Pretorius (Pretorius, et al., 2013) cita que o parâmetro mais comum relacionado à limpeza do aço são as inclusões não metálicas, e especialmente sua composição, tamanho e distribuição. Todo aço contém algum nível de inclusões não metálicas, porém nem todas as inclusões são igualmente prejudiciais. Pequenas inclusões (<4 µm) uniformemente distribuídas por todo o aço normalmente não representam um problema; no entanto, inclusões que se aglomeram afetam negativamente a qualidade e o desempenho do aço.

O conceito de aço limpo leva em consideração a composição química, morfologia, tipo e distribuição das inclusões, além de considerar também a baixa quantidade de impurezas nocivas ao aço, tais como oxigênio, enxofre, fósforo, hidrogênio e nitrogênio (PIRES & GARCIA, 2004).

O nível de limpidez necessário para uma operação específica depende da aplicação do aço e das expectativas do cliente. A Tabela 1 (Pretorius, et al., 2013) apresentam referências de tamanhos de inclusão que podem ser toleradas para diferentes tipos de aço.

Tabela 1 - Tamanhos de inclusão por tipo de aço.

Produto (placas)	Tamanho crítico (um)
Laminado a frio	240
Tubos (UOE)*	200
Tubos (ERW)*	140
Aços UBC	100
Produto (Longos)	Tamanho crítico (um)
Forjados	100
Aços em fios	30
Rolamento	15

Fonte: (Pretorius, et al., 2013).

\* UOE e ERW são métodos distintos de produção de tubos (dobras ou costuras), sendo UOE (*Uing e Oing*) e ERW também conhecidos como “Resistência Elétrica” onde a zona de soldadura pode ser tratada pelo calor para fazer a costura menos visível.

As inclusões são classicamente divididas quanto à sua origem de formação, ou seja, entre inclusões endógenas ou exógenas. Zhang (ZHANG & THOMAS, 2003) cita que inclusões exógenas são causadas por arraste de material para o interior do aço e inclusões endógenas são causadas por partículas oriundas dos próprios processos de refino.

Pires (Pires & Garcia, 2004) cita que a contínua e inevitável interação do aço com o sistema que o cerca, tais como as interfaces com refratários, pós de cobertura, pós fluxantes e escórias, geram inclusões oriundas do aprisionamento de partículas não-metálicas que não são consideradas partes integrantes do aço e são classificadas com inclusões exógenas. Contudo, a

maioria das inclusões origina-se dos processos de oxidação dos elementos de liga e desoxidantes, que são adicionados ao aço e são classificadas com inclusões endógenas.

As inclusões podem ainda ser classificadas pelo tamanho, em macro e micro inclusões, sendo que as inclusões exógenas são geralmente maiores que as inclusões endógenas. De acordo com Faco (FACO , 2005), os tipos de inclusões quanto a composição podem ser Óxidos; Aluminato de Cálcio; Nitretos.

### **3.1. Tipos de inclusões**

#### **a) Inclusões endógenas**

São as inclusões que foram precipitadas como resultados de reação química que ocorre no aço. Elas são compostas principalmente de óxidos e sulfetos e as reações que lhes dão origem podem ser induzidas através de adições feitas ao aço durante as operações de refino ou por mudanças de solubilidade durante o resfriamento, na etapa de solidificação (FACO , 2005).

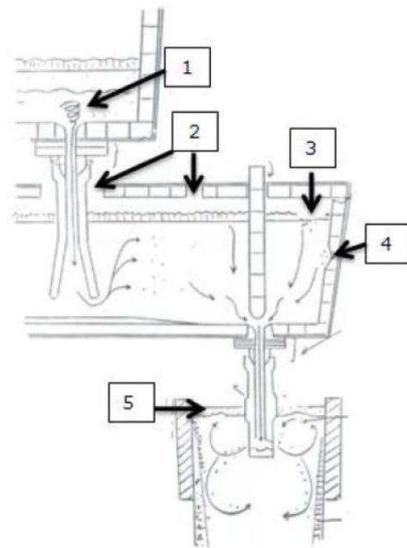
Precipitados formados durante e/ou após a solidificação do aço são também classificados como inclusões endógenas e são as precipitações de carbeto, carbonitretos e nitretos no estado sólido que permitem a manipulação da microestrutura e consequente propriedade mecânica do aço. Isto se dá através de refinamento de grão e endurecimento por precipitação. A propriedade mecânica do aço é fortemente dependente da fração volumétrica, tamanho, composição e morfologia das inclusões (FACO , 2005).

#### **b) Inclusões exógenas**

São inclusões resultantes de incorporações mecânicas de escoria, refratário ou outros materiais que têm contato com o aço. Aspectos característicos de uma inclusão exógena são geralmente, grande tamanho, ocorrência esporádica e preferência de localização numa placa. O tamanho e quantidade deste tipo de inclusão dependerão da prática individual de cada aciaria (FACO , 2005).

O arraste de inclusões e ou a reoxidação do aço podem ocorrer no processo de lingotamento contínuo por diversos fatores e em diferentes regiões distintas do processo. A Figura 1 apresenta um desenho esquemático do processo de lingotamento contínuo com os principais locais de potencial de incorporação de inclusão ao aço (FACO , 2005).

Figura 1 - Desenho esquemático de lingotamento contínuo com as principais fontes de inclusão.



1. Arraste de escória de panela;
2. Incorporação de gases;
3. Arraste de pó de cobertura;
4. Erosão de massa refratária;
5. Incorporação de pó fluxante.

Fonte: (FACO , 2005)

Como apresentado na Figura 1, são vários os mecanismos de incorporação de inclusões ao aço. A determinação da origem de cada uma destas incorporações é relativamente simples quando se utiliza o microscópio eletrônico de varredura e a análise via EDS. Cada partícula tem os elementos químicos específicos em sua constituição que podem ser consideradas uma espécie de impressão digital do material. Por exemplo, elementos como Na, K, F, associados à presença de elevados picos de Ca, Si e O, são normalmente indícios de arraste de pó fluxante. Pós de cobertura a base de sílica apresentam elevados picos deste elemento associado a picos de oxigênio. Escórias de panela possuem geralmente grande quantidade de Ca e eventualmente podem estar associados a Al, Si, Mg (FACO , 2005).

A presença do oxigênio nas inclusões é sempre importante, pois ele determina se a partícula é ou não um óxido. Além disso, em caso de dúvida, é sempre recomendado uma amostragem do material do qual se suspeita originar o arraste, com o intuito de verificar, via EDS, os elementos e a intensidade dos picos característicos. Óxidos facilmente confundidos com inclusões exógenas são as inclusões provenientes do processo de desoxidação e/ou tratamento com Cálcio e ou a interações próprias do processo. Nesta classe, encontram-se as aluminas, os aluminatos de Cálcio, silicatos de Cálcio e compostos espinélio ( $MgO \cdot Al_2O_3$ ). Estas inclusões são normalmente formadas no processo de refino secundário dos acaimados ao Alumínio e/ou tratados com Cálcio. As inclusões podem permanecer no aço devido flutuação ineficiente ou por tempo inadequado de injeção de argônio na panela. Além disso, os aluminatos de Cálcio e compostos

espinélio ( $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) podem estar aderidas as válvulas submersas e se desprenderem naturalmente ou por “batida de tampão”, vindo a contaminar o aço.

As inclusões são inerentes ao processo de fabricação do aço e devem ser eliminadas no próprio processo de refino, durante o escoamento no lingotamento contínuo ou por meio da eliminação da formação de obstrução de válvulas. De acordo com Faco (FACO, 2005), os tipos de inclusões quanto a composição podem ser:

### Óxidos

Durante o processamento na Aciaria, pode ocorrer a formação de óxidos no aço. Uma das mais frequentes inclusões encontradas é a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Estes óxidos formados são comumente originados das seguintes fontes:

- Após o processamento no refino primário, os aços podem ser desoxidados com Alumínio, Alumínio-Silício, FeSiMn, FeMn, dentre outros. As reações normalmente presentes nestes fenômenos são a oxidação dos elementos Al, Si e Mn, resultando nos compostos óxidos  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ .
- Outra possível fonte de óxidos é na reação de reoxidação do aço, devido a exposição do aço líquido à atmosfera, após sua prévia desoxidação na etapa de vazamento. A exposição causa aumento do oxigênio no banho, seja através de intensa agitação de aço na panela, ou através do não uso ou uso incorreto dos sistemas de proteção/isolamento na planta de lingotamento contínuo (válvula submersa e longa). A Figura 2 apresenta uma forma de óxido de Alumínio encontrada na placa de aço.

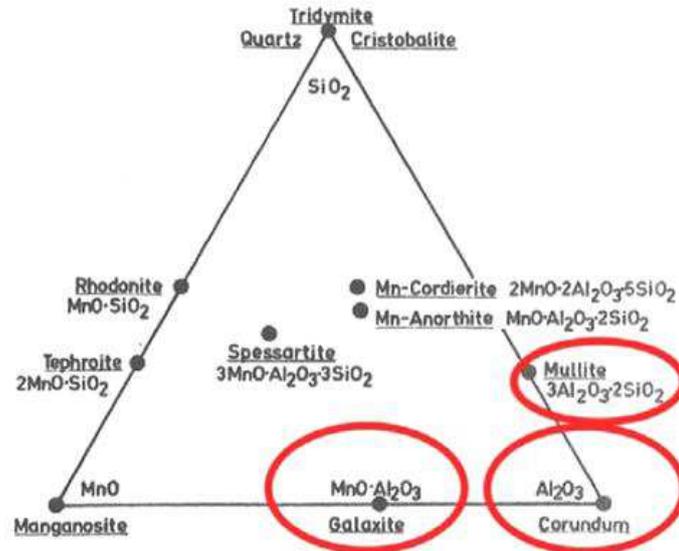
Figura 2 - Inclusão de alumina em aço baixo Carbono acalmado ao Alumínio.



Fonte: (MCPHERSON & MCEAN, 1995).

A inclusão da Figura 2 é o “coríndon” (100%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). A Figura 3 apresenta outros compostos formados pela alumina.

Figura 3 - Diagrama de fase do sistema MnO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, destacando a composição estequiométrica das fases que contêm alumina.



Fonte: (KIESSLING & LANGE, 1964).

A Tabela 2 apresenta algumas propriedades da alumina e aluminatos.

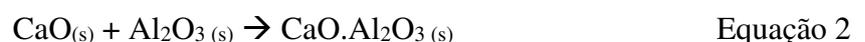
Tabela 2 - Propriedades da alumina e aluminatos.

Nome	Fórmula	Ponto de fusão (°C)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Dureza (kp/mm <sup>2</sup> )
Corundum	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2050	3.96	3000-4500
Mullita	3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2 SiO <sub>2</sub>	1850	3.16	1500
Galaxita	MnO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1560	4.23	1500-1700

Fonte: (KIESSLING & LANGE, 1996)

### Aluminato de Cálcio

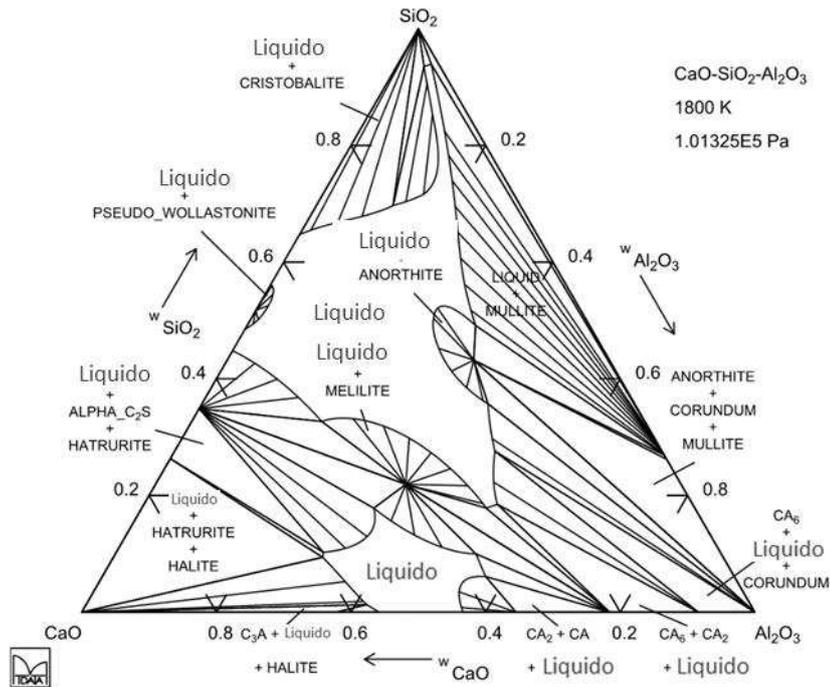
Materiais com Cálcio são usados em aciaria com finalidade de agir como elemento desoxidante e dessulfurante no processo de refino; controlar a morfologia das inclusões de alumina gerada pelo processo de desoxidação do aço; e para formação do eutético com baixo ponto de fusão, a fim de evitar deposição de alumina nas válvulas por onde escoar o aço. As reações que se desenvolvem devido à adição de cálcio no processo são:



Destaca-se que parte do cálcio não participa do processo de globulização conforme equação 2 devido a perdas de rendimento, tais como a perda por vaporização.

A partir da Equação 2, outras reações surgem resultando em inclusões com Cálcio aluminato, porém, com diferentes concentrações dos compostos, como pode ser observado na Figura 4 (KAY, 1986).

Figura 4 - Diagrama de fase do sistema CaO- SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, destacando as cinco principais composições de Cálcio aluminato.



Fonte: (KAY, 1986).

A Tabela 3 apresenta os principais tipos de inclusão de aluminato de Cálcio e suas propriedades:

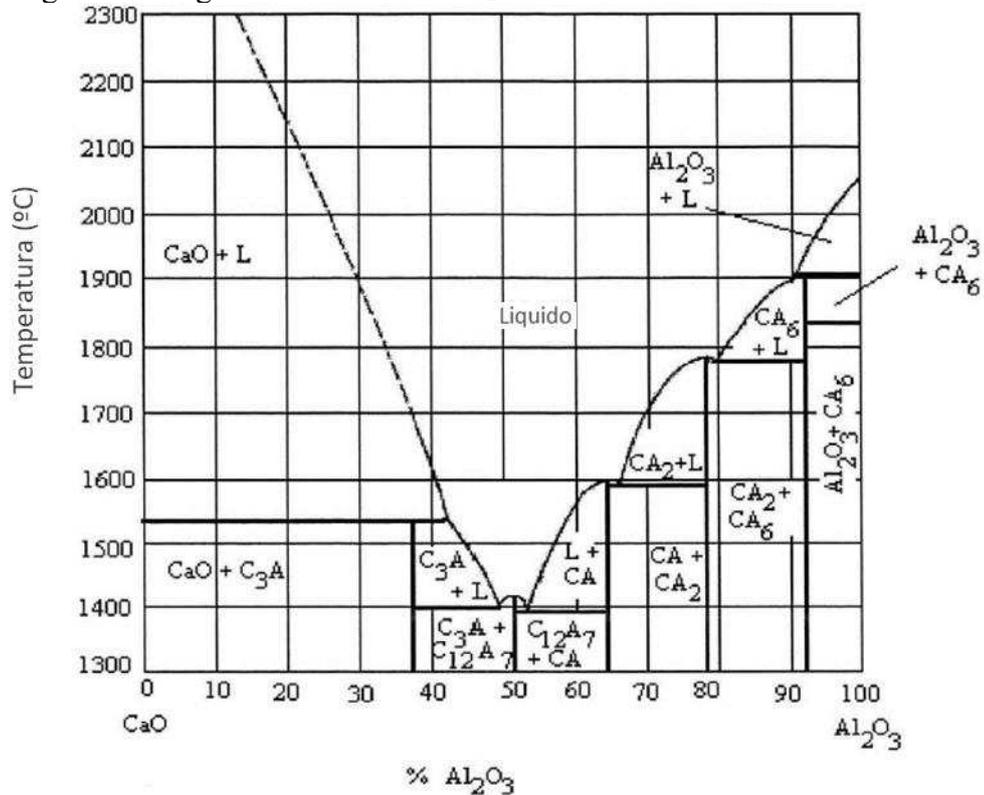
Tabela 3 - Propriedades dos aluminatos de Cálcio.

Nome	Fórmula	Ponto de fusão (°C)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Dureza (kp/mm <sup>2</sup> )
Aluminato de Cálcio	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2050		
	3CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1535	3.04	----
	12CaO.7Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1455	2.83	----
	CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1605	2.98	930
	CaO.2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1750	2.91	1100
	CaO.6Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1850	3.38	2200
	CaS	2000		

Fonte: (KIESSLING & LANGE, 1996).

O objetivo do tratamento com Cálcio é obter um composto com o mais baixo ponto de fusão possível. Como pode ser visto na Figura 5, o composto  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  apresenta esta característica.

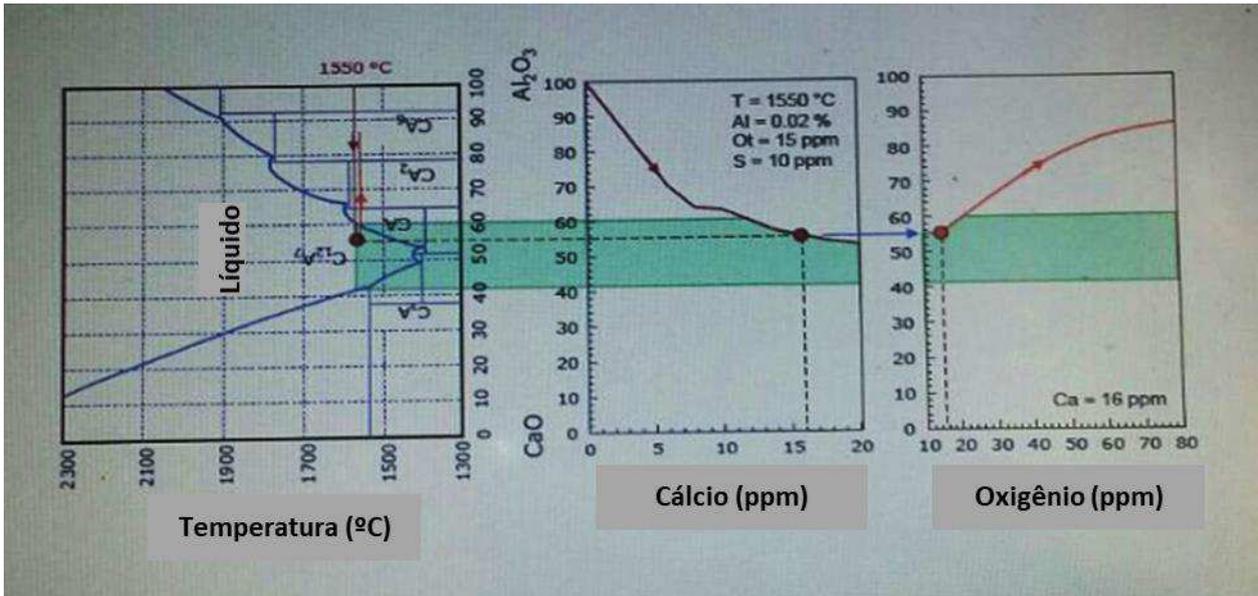
Figura 5 - Diagrama binário  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ .



Fonte: (OTOTANI, 1986).

A relação ideal  $\text{CaO}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  também deve ser definida em função de outros elementos, como enxofre e oxigênio. A Figura 6 apresenta as relações entre o nível de oxigênio e Cálcio no sistema ideal para a formação de inclusões de baixa temperatura de fusão.

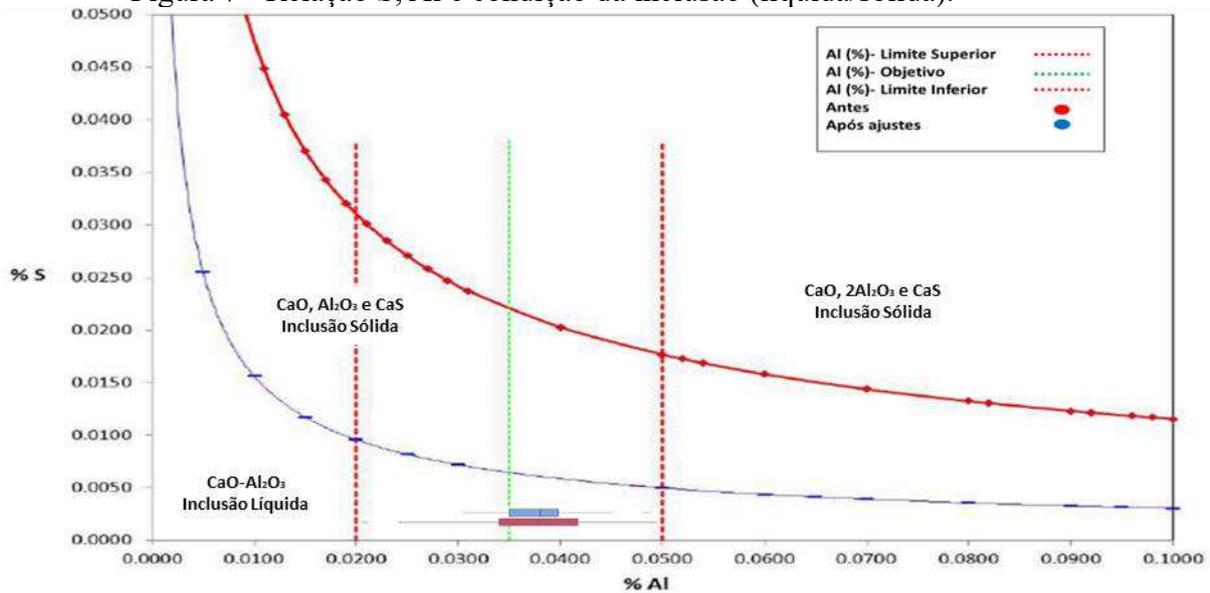
Figura 6 - Relação ideal entre Temperatura,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e Oxigênio (ppm).



Fonte: (OTOTANI, 1986).

A Figura 7 apresenta a relação S, Al e condição da inclusão líquida ou sólida. É fundamental sempre objetivar condição líquida de inclusão, logo, essa relação deve ser conhecida e padronizada nos processos.

Figura 7 - Relação S, Al e condição da inclusão (líquida/sólida).



Fonte: (OTOTANI, 1986).

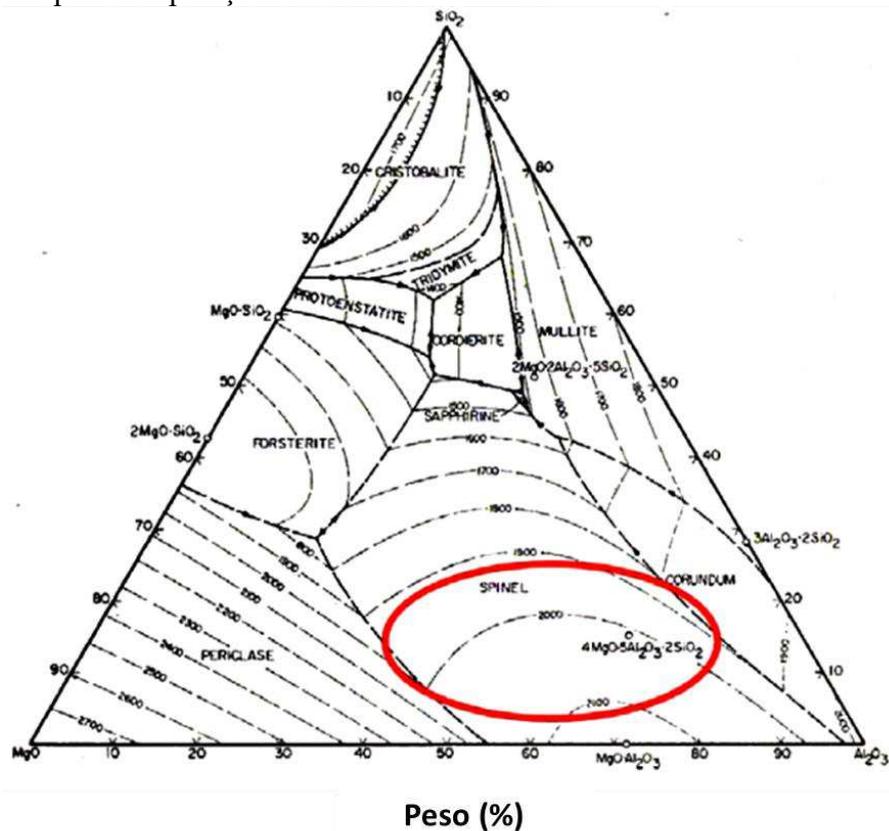
## Espinélio

São as inclusões do sistema  $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Destacam-se por representar as inclusões que se formam a partir dos refratários. Inclui-se nessa lista os tijolos e massas utilizadas

em reparos pois também contém em sua composição alguma quantidade de MgO, mesmo em refratários considerados neutros (KAY, 1986).

As inclusões de compostos espinélio são complexas e usualmente envolvem os elementos MgO e  $Al_2O_3$ . Também são sólidas com alto potencial de causar obstrução durante o lingotamento do aço. O processo de tratamento com Cálcio não modifica inclusões deste tipo. A Figura 8 apresenta o diagrama de fases com as principais composições deste tipo de inclusão (KAY, 1986).

Figura 8 - Diagrama de fase do sistema MgO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, destacando as cinco principais composições de Cálcio aluminato.



Fonte: (KAY, 1986).

A

Tabela 4 apresenta as principais propriedades das inclusões tipo espinélio.

Tabela 4 - Propriedades da alumina e aluminatos.

Nome	Fórmula	Ponto de fusão (°C)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Dureza (kp/mm <sup>2</sup> )
Periclásio	MgO	2800	3.58	1000
Espinélio	MgO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2135	3.58	2300
Enstatita	MgO.SiO <sub>2</sub>	1557	3.19	1000
Forsterita	2MgO.SiO <sub>2</sub>	1890	3.22	1200
Cordierita	2MgO.2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .5SiO <sub>2</sub>	1460	2.55	----
“Pyrope”	3MgO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .3SiO <sub>2</sub>	----	----	----
Safirina	4MgO.5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2SiO <sub>2</sub>	1482	3.45	----

Fonte: (KAY, 1986).

### Nitretos

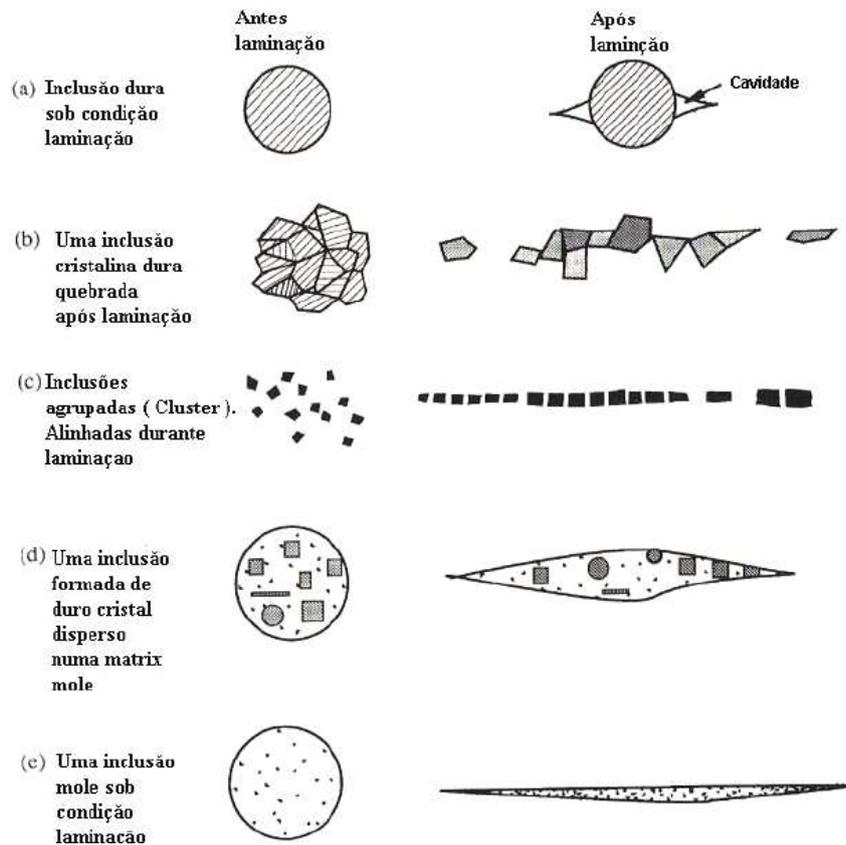
São compostos que irão formar precipitados no contorno de grão. Dentre os compostos, destacam-se:

- **Nitreto de titânio:** A formação desses compostos pode resultar em aumento da dureza do material. A morfologia angular também pode aumentar a concentração de tensões afetando as propriedades de fadiga.
- **Nitreto de Alumínio:** A formação de nitreto de Alumínio contribui para redução da ductilidade a quente do aço lingotado. Com isso, durante a passagem do veio na máquina de lingotamento, com os ciclos térmicos impostos pelo processo de resfriamento, o aço torna-se susceptível à formação de trincas transversais nas faces largas da placa.

### 3.2. Morfologia das inclusões

O comportamento de diferentes tipos de inclusões é representado na Figura 9. Em cada caso, a matriz tende a deformar-se em torno da inclusão durante o processo de deformação, criando cavidades.

Figura 9 - Representação esquemática da forma das inclusões antes e após a deformação.



Fonte: (FACO , 2005).

A forma apresentada em (a) é característica de inclusões do tipo silicato globular vítreo. Aglomerados cristalinos de aluminato de Cálcio são exemplos de inclusões do tipo (b) e “clusters” de alumina do tipo (c). Mistura de sulfetos e óxidos pertencem ao tipo (d), enquanto sulfeto de manganês puro é do tipo (e).

Algumas propriedades mecânicas dos aços, notadamente a ductilidade, são afetadas negativamente pela presença de inclusões não-metálicas. A fratura dúctil nos aços se deve a inclusões, pois formam-se vazios ao redor das mesmas que, eventualmente, coalescem provocando fratura no material.

A tenacidade também é afetada negativamente, pois as inclusões comportam-se como pequenas trincas no interior do material.

Inclusões de alumina, espinélio e Cálcio-aluminatos maiores do que 10  $\mu\text{m}$  nucleiam trincas devido à concentração de tensões localizadas, propiciando, assim a diminuição da resistência à fadiga dos aços.

### 3.3. Processos de desoxidação e inclusões endógenas

Para se obter a composição química e estrutura desejadas no aço, o oxigênio solubilizado deve ser controlado, em níveis aceitáveis, pela adição de desoxidantes. Os desoxidantes removem o oxigênio em solução formando precipitados chamados de produtos de desoxidação. O oxigênio solubilizado no aço, somado ao oxigênio combinado na forma de inclusões, fornece o valor de Oxigênio Total ( $O_t$ ). Como o  $\underline{O}$  não varia muito para aços desoxidados por Alumínio (3 a 5ppm a 1600°C), o  $O_t$  é uma medida indireta razoável do total de inclusões de óxidos presentes no aço. Na Tabela 5, se observam os valores máximos permitidos de  $O_t$  e tamanho máximo de inclusões para alguns tipos de aplicações de aço (ZHANG & THOMAS, 2003).

Tabela 5 – Nível de limpeza do aço requerida para algumas aplicações.

Aplicação do aço	Máximo teor de $O_t$ em peso (ppm)	Tamanho máximo de inclusões ( $\mu\text{m}$ )
Estampagem de latas	20	20
<i>Line pipe</i>	30	100
Rolamento	10	15
<i>Tire Cord</i>	15	20
Chapa grossa	20	Apenas uma inclusão: 13 Aglomerado de inclusões: 200
Fios	30	20

Fonte: (ZHANG & THOMAS, 2003).

De acordo com Berliani (BERLINI, 2017), a desoxidação pode ser dividida em simples e complexa. A desoxidação simples se dá quando somente um desoxidante é utilizado e o produto de desoxidação é um óxido puro. Na desoxidação complexa, mais de um desoxidante é utilizado e o produto de desoxidação é uma solução composta pelos óxidos oriundos dos elementos desoxidantes. Isto promove a redução das atividades dos óxidos em solução em relação aos óxidos puros, deslocando o equilíbrio da reação de desoxidação para o sentido de consumo de oxigênio dissolvido.

### 3.4. Desoxidação com Manganês e Silício

A operação de desoxidação do aço tem como objetivo eliminar o oxigênio dissolvido no banho metálico total ou parcialmente. A remoção do oxigênio se dá através da adição de elementos químicos capazes de formar óxidos de maior estabilidade e melhor solubilidade do que aqueles que retém o oxigênio no aço líquido, sobre as condições presentes de composição química, temperatura e pressão.

A desoxidação através da adição de um elemento (Z) conforme representada através da reação abaixo:



A constante de equilíbrio para a reação acima descreve a relação entre as atividades das espécies. Se o equilíbrio entre as espécies for alterado, por exemplo, através da adição do elemento [Z], aumentando sua concentração e atividade, a reação irá ocorrer de modo a aumentar o consumo deste elemento e, conseqüentemente, de oxigênio até que o equilíbrio seja restabelecido. Com isso, as concentrações dos elementos não serão as mesmas antes da realização das adições, mas a razão que descreve a constante de equilíbrio será mantida.

O Diagrama de *Ellingham* é uma forma gráfica particular do princípio de que a viabilidade termodinâmica de uma reação depende do sinal de  $\Delta G^\circ$ , a mudança de energia livre de Gibbs, que é igual a  $\Delta H - T\Delta S$ , onde  $\Delta H$  é a mudança de entalpia e  $\Delta S$  é a mudança entrópica.

Destaca-se no Diagrama de *Ellingham*:

- O diagrama de *Ellingham* traça a mudança de energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) para cada reação de oxidação em função da temperatura. Para comparação de diferentes reações, todos os valores de  $\Delta G$  referem-se à reação da mesma quantidade de oxigênio.

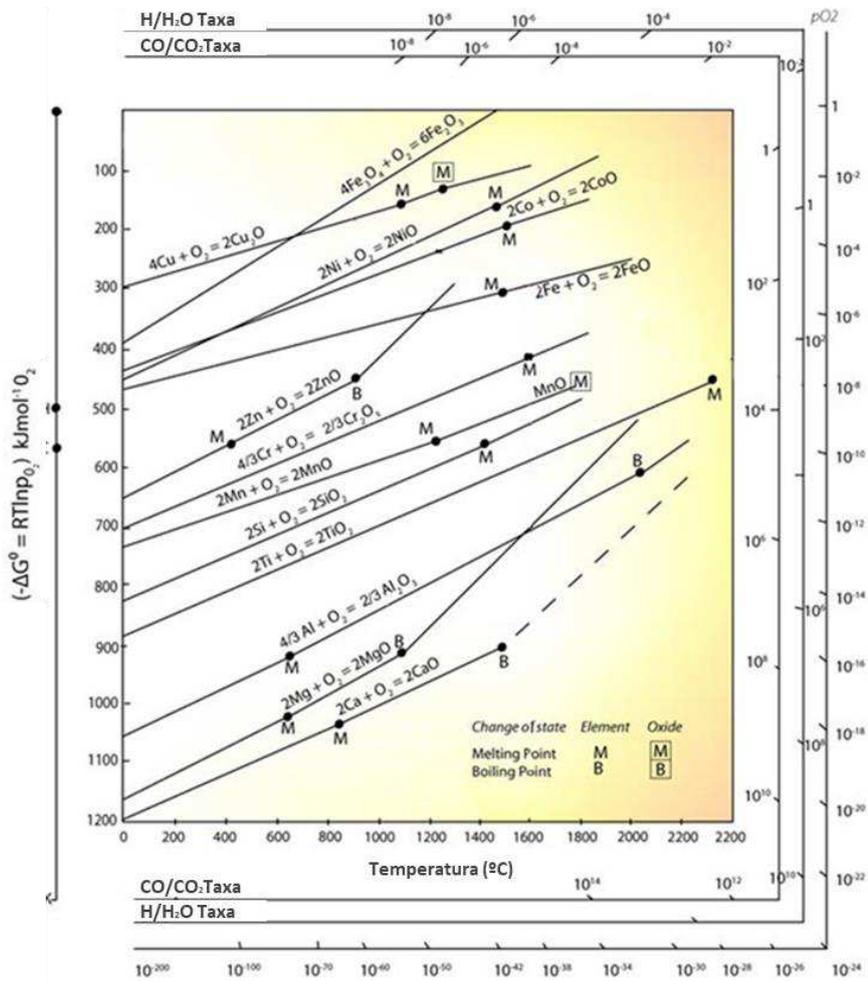
- Curvas nos Diagramas de *Ellingham* para a formação de óxidos metálicos são basicamente linhas retas com um declive positivo. A inclinação é proporcional a  $\Delta S$ , que é razoavelmente constante com a temperatura.

- Quanto menor a posição da linha de um metal no Diagrama de *Ellingham*, maior é a estabilidade de seu óxido. Por exemplo, a linha para Al (oxidação do Alumínio) é inferior à do Fe (formação de  $Fe_2O_3$ ).

- A estabilidade dos óxidos metálicos diminui com o aumento da temperatura.

- Se as curvas para dois metais a uma determinada temperatura forem comparadas, o metal com a menor energia livre de Gibbs de oxidação no diagrama reduzirá o óxido com a maior energia de formação livre de Gibbs. Por exemplo, o Alumínio metálico pode reduzir o óxido de ferro ao ferro metálico, sendo o próprio Alumínio oxidado a óxido de Alumínio.

- Quanto maior o intervalo entre duas linhas, maior a eficácia do agente redutor correspondente à linha inferior. A Figura 10 apresenta o Diagrama de *Ellingham*.

Figura 10 - Diagrama de *Ellingham*.

Fonte: (TURKDOGAN, 1988).

Uma estratégia para reduzir a oxidação do sistema é através da utilização de outros elementos desoxidantes além do Alumínio, tais como Silício, Manganês ou Carbono. Existem três elementos mais comuns para desoxidação: Alumínio, Silício e Manganês. Destes três, o Alumínio apresenta maior afinidade pelo oxigênio e resulta em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sólida como inclusão primária a 1600 °C. O Manganês é o elemento desoxidante mais fraco, resultando em inclusões de  $\text{Mn(Fe)O}$  que pode ser líquido ou sólido a 1600 °C, a depender do teor de Manganês no aço. A desoxidação com silício pode ser mais efetiva que com o manganês e resulta em inclusão sólida de  $\text{SiO}_2$ . Entretanto, desoxidação simultânea com Mn e Si apresenta grande poder em reduzir o teor de oxigênio dissolvido no aço e resulta em inclusões líquidas de  $\text{MnO-SiO}_2$ . A relação de equilíbrio para o Mn-Si é apresentada pelas seguintes reações:



$$K_{\text{MnSi}} = \left( \frac{[\% \text{Mn}]}{a_{\text{MnO}}} \right)^2 \frac{a_{\text{SiO}_2}}{[\% \text{Si}]} \quad \text{Equação 5}$$

Apesar de o Silício ser um desoxidante mais forte que o Manganês, a utilização somente do primeiro como único desoxidante não confere teores suficientemente baixos de oxigênio solubilizado para a grande maioria das aplicações. Combinando-se o Manganês e o Silício como desoxidantes, é possível obter teores de oxigênio mais baixos devido a redução das atividades do MnO e SiO<sub>2</sub>. A composição dos produtos de desoxidação, neste caso, é governada pelos teores de Mn e Si e pelas atividades da SiO<sub>2</sub> e MnO.

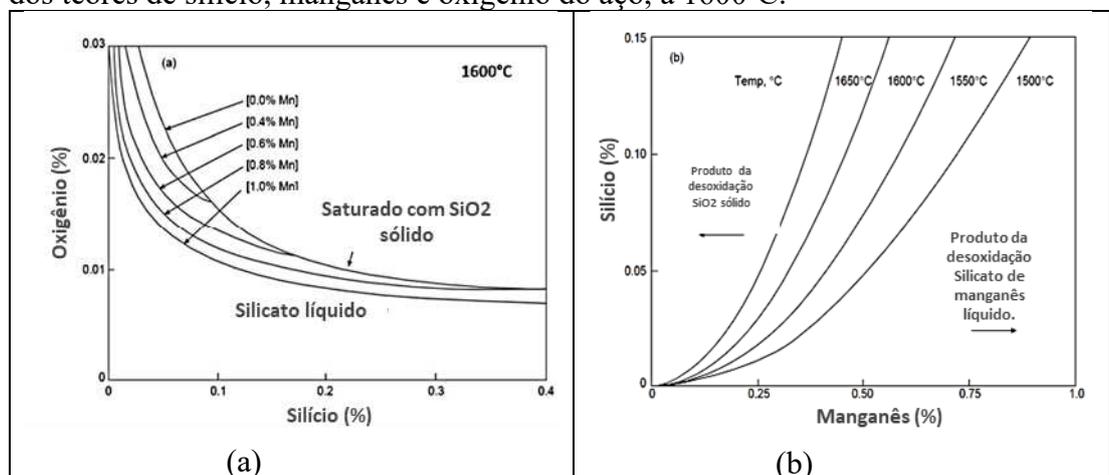
A atividade do silício no silicato de manganês (no caso de desoxidação com Manganês e o Silício) é menor que na sílica sólida (no caso da desoxidação com Silício) o que faz com que a reação seja direcionada no sentido de reduzir o Oxigênio Total do aço. O produto da desoxidação (Mn-Si) pode ser silicato de manganês ou sílica sólida, conforme Figura 11 (a,b).

Quando se utiliza desoxidações complexas, com mais de um elemento desoxidante como Al, Mn ou Si, tem-se ao menos dois benefícios (Szekely, et al., 1986):

- a) O oxigênio dissolvido pode ser menor que em desoxidações simples, porque a atividade do óxido complexo é reduzida;
- b) O produto da desoxidação gerada tende a estar no estado líquido, favorecendo sua flotação.

Pode-se observar na Figura 11 (a) que tanto o aumento de Silício quanto o aumento de Manganês dissolvidos no aço contribuem para o abaixamento do teor de oxigênio dissolvido no banho e, ainda, os teores desses elementos governarão se as inclusões formadas no processo de desoxidação serão líquidas ou sólidas na temperatura de lingotamento. A formação de inclusões líquidas facilita a flotação e captação das mesmas pela escória e a saturação em sílica sólida pode promover obstrução no lingotamento.

Figura 11 - Linha de equilíbrio entre silicatos líquidos e sílica sólida em função dos teores de silício, manganês e oxigênio do aço, a 1600°C.



Fonte: (Thapliyal, 2015).

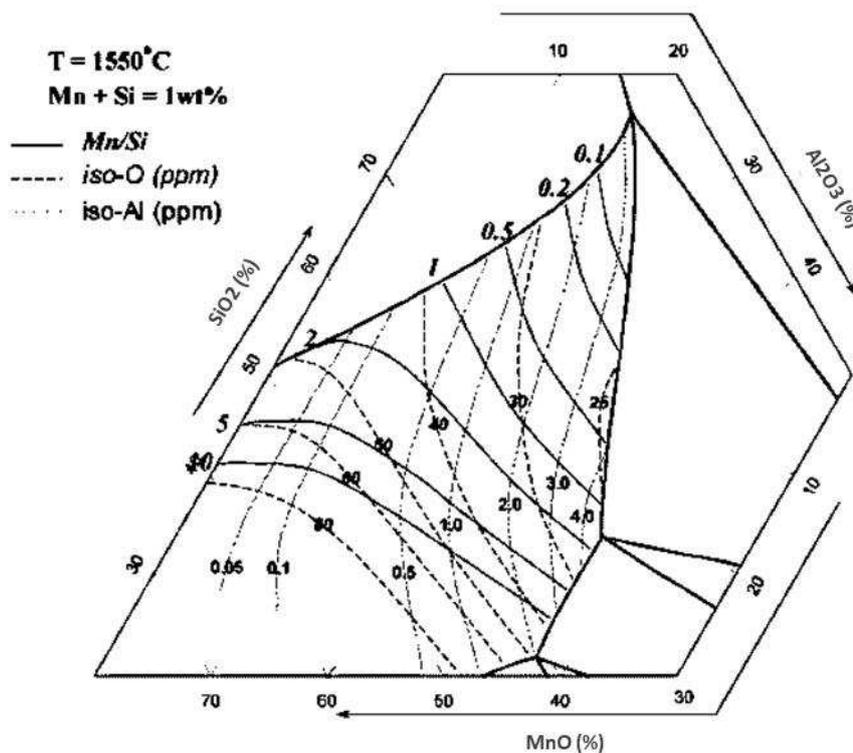
### 3.5. Desoxidação com Manganês, Silício e Alumínio

Para a produção de aços limpos, desoxidações simultâneas com Manganês e o Silício permitem a redução da necessidade da desoxidação com Alumínio, conseqüentemente, reduz a geração de inclusões de alumina. A alumina é uma inclusão com maior dureza e não deformável. A dureza da inclusão está diretamente ligada com sua temperatura de fusão. Porém, a utilização de Alumínio permite reduzir significativamente o teor de oxigênio dissolvido, sendo necessário para a maior parte dos processos.

A

Figura 12 apresenta a relação entre a composição da fase metálica e as inclusões de óxido formadas, com a restrição de Si+Mn = 1,0%, em massa, e temperatura de 1550°C. Na figura, a composição da fase metálica é dada pela razão Mn/Si, Al (ppm) e O (ppm), todos em uma base mássica. Pode ser lido que para uma razão Mn/Si=2, quando o teor de Alumínio está em 0,5ppm, tem-se um oxigênio dissolvido em torno de 40 ppm. Quando o Alumínio atinge um teor de 4ppm, obtém-se um oxigênio dissolvido no banho em torno de 27 ppm. As inclusões formadas com 4ppm de Alumínio podem conter até 45% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (KANG & LEE, 2004).

Figura 12 - Diagrama ternário MnO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com as linhas de isoatividade de oxigênio e Al, bem como a relação Mn/Si para a temperatura de 1550°C e Mn+Si=1%.

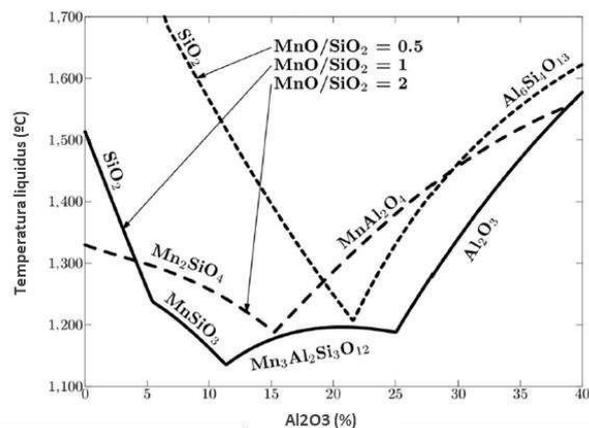


Fonte: (KANG & LEE, 2004).

A

Figura 13 mostra a mudança da temperatura *liquidus* de inclusões do sistema MnO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em função do teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para uma razão MnO/SiO<sub>2</sub> fixa (0,5, 1,0 e 2,0). Até um certo valor, a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> atua como fundente, abaixando a temperatura de fusão das inclusões. Observe-se que para uma composição de razão MnO/SiO<sub>2</sub>=1, a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promove um menor ponto de fusão até o teor de aproximadamente 10-25%.

Figura 13 - Temperatura *liquidus* calculada para o sistema MnO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como função da concentração de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Fonte: (KANG & LEE, 2004).

O Alumínio é um desoxidante poderoso e largamente utilizado em aços de elevada qualidade. No teor correto, é de grande importância na produção de aços especiais, pois suprime o crescimento de grão durante as etapas de conformação mecânica. A sua combinação com o nitrogênio assegura excelentes propriedades mecânicas ao aço. Contudo, tem uma forte tendência à oxidação quando adicionado ao aço líquido formando o óxido de Alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), que é considerado nocivo para o processo de produção em si, especialmente para o lingotamento, e para as propriedades do aço. Complementando as análises anteriores, Zhang (Zhang, 2006) cita a realização da pré-desoxidação com outros elementos em aços acalmados ao Alumínio visando reduzir a geração de alumina e promover a formação de inclusões líquidas esféricas de MnO-SiO<sub>2</sub>. A Tabela 6 apresenta algumas referências.

Tabela 6- Referencias de empresas que praticam pré-desoxidação para produção de “Tire Cord”.

Aciaria	Processo e técnicas
ThyssenKrupp, Alemanha	Dessulfuração de gusa → Convertedor → Desoxidação com FeSi durante vazamento → RH (desoxidação) → Lingotamento (EMS – “Eletromagnetic Stirling” – no molde e resfriamento secundário
Sumitomo, Japão	Convertedor → desoxidação com Si ou Si/Mn durante o vazamento → raspagem de escória → Estação de borbulhamento de argônio VAD e tratamento de escória

	→ Lingotamento (EMS – “Eletromagnetic Stirring” – no molde e resfriamento secundário)
--	---

Fonte: (Zhang, 2006).

### 3.6. Mecanismos relacionados a inclusões

Como a produção de aço limpo é de extrema importância para as siderúrgicas, um esforço significativo foi feito para melhorar os processos de refino secundário e lingotamento. Conhecimento básico sobre a termodinâmica da desoxidação, engenharia química para remoção de oxigênio, dinâmica dos fluidos, tornou-se altamente essencial.

Para otimizar estes processos, simulações de computador sobre a evolução e comportamento de remoção de inclusões de alumina, assim como a pesquisa básica sobre a nucleação e crescimento de produtos da desoxidação foram analisados. Mizoguchi (MIZOGUCHI, et al., 2013) cita que o coeficiente de coagulação de partículas de alumina afeta fortemente a taxa de crescimento de colisão de aglomerados de alumina maiores que 1  $\mu\text{m}$ ; no entanto, como os valores relatados para este coeficiente variam amplamente entre 0,03 e 0,7, dificulta a interpretação dos resultados experimentais, embora o movimento browniano, a força de *van der Waals* e outras forças relacionadas com a dinâmica dos fluidos foram levadas em consideração.

Quando as partículas estão imersas em um fluxo turbulento, elas são submetidas a colisões promovendo sua aglomeração ou coagulação. Este mecanismo leva a formação e ao crescimento do *cluster*, que pode ser considerado como o acréscimo de muitas partículas elementares com o mesmo raio em consequência das sucessivas colisões.

Mizoguchi (MIZOGUCHI, et al., 2013) infere que o comportamento de coagulação também deve depender da força capilar de uma quantidade muito pequena de óxido de ferro líquido unindo as partículas sólidas de alumina e trabalhando como um "aglutinante" devido sua boa molhabilidade, além das já mencionadas forças. O mecanismo proposto é descrito nesses quatro passos:

(i) Considera-se um teor de oxigênio dissolvido local acima de 0,2%  $\underline{\text{O}}$  a 1 550°C, FeO líquido, bem como alumina sólida, que podem se formar de acordo para o diagrama de fase Fe-O (Eqs. (6) e (7)), e suas partículas ficam suspensas no aço líquido.



(ii) As partículas de FeO, que têm boa molhabilidade, irão prontamente aderir às partículas de alumina após cada colisão durante a agitação. As partículas líquidas de FeO podem

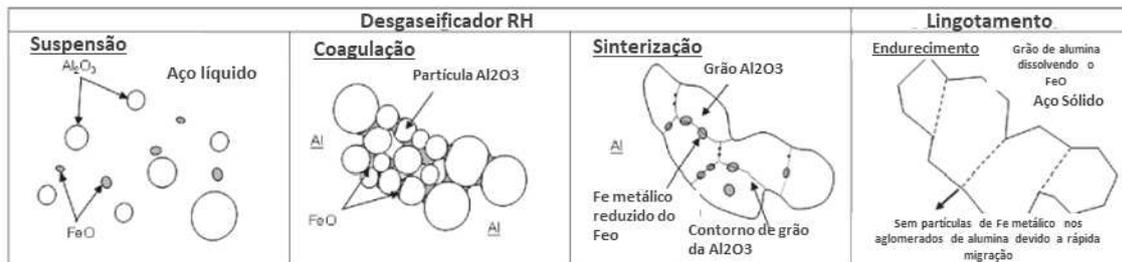
atuar como uma espécie de "aglutinante" para as partículas de alumina e melhorar seu agrupamento.

(iii) Como tais partículas de FeO são termodinamicamente instáveis no aço, eles são rapidamente reduzidos a ferro líquido pelo Alumínio dissolvido no aço (Eq. (8)), e então o ferro reduzido permanece como partículas dentro dos aglomerados de alumina.



(iv) Durante a aglomeração, as pequenas partículas de ferro metálico são ejetadas do interior dos aglomerados de alumina para o exterior por difusão de contorno de grão. Nenhuma partícula de ferro permanece nos aglomerados de alumina. A Figura 14 resume os passos do mecanismo de formação do cluster de alumina.

Figura 14 - Esquema da formação de *clusters* de Alumina.



Fonte: (MIZOGUCHI, et al., 2013).

A Figura 15 resume os passos do mecanismo de formação do cluster de alumina.

Figura 15 - Esquema das forças de atração durante a formação do cluster de alumina. a) Força de van der Waals –  $F_v$ ; b) Força capilar-líquido -  $F_L$ .



Fonte: (MIZOGUCHI, et al., 2013).

Mavrommatis (MAVROMMATIS, 2006) propôs um modelo com base na distância média entre as partículas (MIPD), tamanho médio da inclusão (MID) e uma taxa de aglomeração (ai). Cita-se que a distância média entre as partículas MIPD depende da concentração das inclusões oxidantes e / ou de oxigênio e em seu tamanho médio (Diâmetro de Inclusão Médio, MID).

- O diâmetro médio de inclusão é responsável pela escala em que o processo de flotação da inclusão é realizado;

- A distância média entre as partículas é responsável pelo potencial do aço em promover a coagulação das inclusões, alterando assim a escala do processo de micro para macro;
- O índice de aglomeração, definido com base nesses dois parâmetros, é uma medida para a tendência do aço em permitir a coagulação das inclusões e contribuir para uma aceleração ou não na remoção das inclusões.

Além disso, a partir de considerações teóricas, espera-se que o mesmo teor de oxigênio distribuído para inclusões maiores reduza a capacidade de obstrução durante o lingotamento contínuo. O mesmo teor de oxigênio distribuído para inclusões menores aumenta a capacidade de obstrução em geral.

O Índice de Aglomeração é definido como a razão entre o Diâmetro Médio de Inclusão das partículas e a distância média interpartículas.

$$AI = MID / MIPD \quad \text{Equação 9}$$

As partículas são assumidas com sendo círculos (2D) e o Diâmetro Médio de Inclusão é o valor médio do diâmetro desses círculos.

$$MID = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N d_i \quad \text{Equação 10}$$

N: Número de partículas;

d: diâmetro da partícula.

A distância média entre as partículas (MIPD) é o valor médio de todas as distâncias entre as partículas. Definido na seguinte equação :

$$MIPD = \frac{1}{\frac{N}{2}(N-1)} \left\{ \sum_{i < j}^N \left[ |r_i - r_j| - \frac{1}{2} (d_i - d_j) \right] \right\} \quad \text{Equação 11}$$

N: Número de partículas;

$r_i, r_j$ : vetores do centro da partícula;

$d_i, d_j$ : diâmetros de duas partículas.

### 3.7. Escórias

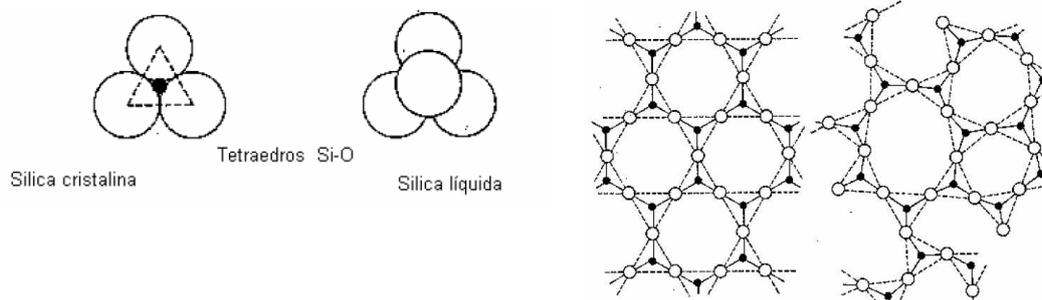
Escórias são essenciais para o refino do aço, pois estas são responsáveis pela absorção das inclusões não metálicas produzidas durante a fabricação do aço, a fim de otimizar as propriedades mecânicas desejadas para cada especificação e aplicação. No Refino Secundário, as escórias têm participação no aquecimento do aço líquido, através do armazenamento da energia fornecida pelo arco elétrico no Forno Panela e, posteriormente transmitida ao aço líquido. Também exercem a função de proteção contra perda térmica e proteção contra a reoxidação do aço já processado. A escória de refino secundário é formada por: escória de passagem do refino primário,

produtos da desoxidação no refino primário, escória restante da corrida anterior não removida na etapa de preparação da panela, adição de cal calcítica, cal dolomítica, fluorita ou escória sintética e material refratário proveniente da linha de escória (ASTH, 2011).

Entre as principais funções da escória estão: captar inclusões não-metálicas indesejáveis às propriedades mecânicas do aço, proteger o aço líquido contra a reoxidação, evitar a absorção de hidrogênio e nitrogênio pelo contato com a atmosfera, minimizar as perdas térmicas, captar elementos indesejáveis contidos no aço, como o enxofre, impedir a exposição do arco elétrico, otimizando o aquecimento do aço e evitando desgastes excessivos do refratário da panela de aço e abóbada específicos do forno panela (Silva, 2023).

Assim, as características das escórias são extremamente importantes nos processos metalúrgicos. A escória, em um processo metalúrgico não é um subproduto que ocorre de forma pouco controlada. Para garantir a eficiência da remoção das impurezas e a separação dos compostos indesejáveis assim como a própria separação da escória do metal, é necessário que propriedades como viscosidade, ponto de fusão, densidade e tensão superficial sejam cuidadosamente controladas. Assim, adições de fundentes e formadores de escória são utilizadas em, essencialmente, todos os processos metalúrgicos (Silva, 1998).

A compreensão da estrutura das escórias líquidas pode auxiliar na formulação de modelos de solução que eventualmente venham a descrever adequadamente o comportamento das escórias líquidas, sob o ponto de vista termodinâmico. As escórias líquidas são normalmente condutoras elétricas, enquanto vários dos seus constituintes não conduzem eletricidade no estado sólido. Assim, é razoável supor que as escórias líquidas contenham íons positivos (cátions), tais como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  e íons negativos (ânions) como  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{SiO}_4^{4-}$ . Analisando a disposição da rede de sílica, acredita-se que, a semelhança das estruturas das fases sólidas da  $\text{SiO}_2$ , o silício se coordene com quatro  $\text{O}^{2-}$ , formando  $\text{SiO}_4^{4-}$  com estrutura de tetraedros, como mostra a Figura 16 (Silva, 1998).

Figura 16 - Estrutura cristalina de uma rede de SiO<sub>2</sub>.

Fonte: (Silva, 1998).

Para que esta estrutura seja compatível com a estequiometria, é necessário que os vértices dos tetraedros sejam compartilhados, como indica a Figura 16. O processo de fusão da sílica, neste modelo, é um processo de desorganização de uma estrutura ordenada de tetraedros, passando a formação de redes de tetraedros com alguma mobilidade relativa (Silva, 1998).

Dependendo do teor de sílica em uma escória, um número variável de unidades SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> estarão “ligadas” em correntes ou anéis, formando o que se denomina uma estrutura de rede. Escórias com maior número de correntes ou anéis longos tenderão a ter maior viscosidade, naturalmente (Silva, 1998).

### 3.7.1. Basicidade (Silva, 1998)

Uma classificação útil para os óxidos, dentro do modelo iônico de escórias é distingui-los entre doadores ou receptores de íons O<sup>2-</sup>. Assim, pode-se classificar os óxidos que constituem as escórias entre doadores e receptores de íons O<sup>2-</sup>.



Ou



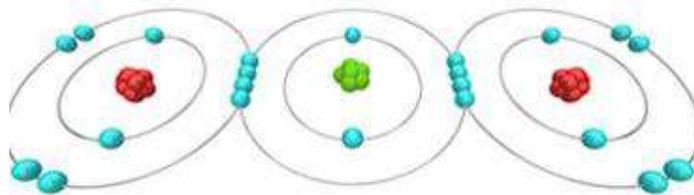
Os óxidos doadores de O<sup>2-</sup> são classificados como óxidos básicos e os receptores, ácidos. Um modo de classificar a tendência a doar ou receber O<sup>2-</sup> é através da eletronegatividade do cátion (dificuldade em remover um elétron do elemento).

Eletronegatividade é uma propriedade periódica que indica a tendência do átomo para atrair elétrons. Ela acontece quando o átomo está numa ligação química covalente, ou seja, no compartilhamento de um ou mais pares de elétrons. O que a determina é a capacidade do núcleo atômico para atrair elétrons vizinhos para posteriormente formar moléculas estáveis.

A eletronegatividade é considerada a propriedade mais importante da tabela periódica. A sua importância decorre do fato de ela induzir o comportamento dos átomos, a partir do qual são formadas as moléculas.

Como exemplo, a Figura 17 apresenta a formação da molécula de CO<sub>2</sub> (dióxido de Carbono). Nota-se o Carbono, que é o átomo central, está compartilhando dois pares de elétrons com cada átomo de oxigênio. Os três núcleos desses átomos estão, portanto, atraindo os elétrons envolvidos nas ligações. No entanto, a força com que cada átomo atrai os elétrons é diferente. O átomo de oxigênio é mais eletronegativo que o Carbono, o que significa que ele atrai os elétrons da ligação com mais força.

Figura 17 - Estrutura molecular do CO<sub>2</sub> (dióxido de Carbono).



Fonte: <https://www.preparaenem.com/quimica/ligacao-covalente-molecular-ou-homopolar.htm>.

A Tabela 7 lista a eletronegatividade dos principais cátions encontrados em escórias e sua classificação entre ácidos, intermediários ou anfóteros.

Tabela 7 - Classificação dos óxidos quanto a sua eletronegatividade.

Classificação do Óxido	Óxido	Eletronegatividade do cátion
Básicos	Na <sub>2</sub> O	0,9
	BaO	0,9
	CaO	1,0
Intermediários	MnO	1,4
	FeO	1,7
	ZnO	1,5
	MgO	1,2
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,6
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,8
Ácidos	TiO <sub>2</sub>	1,6
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,0
	SiO <sub>2</sub>	1,8
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,1

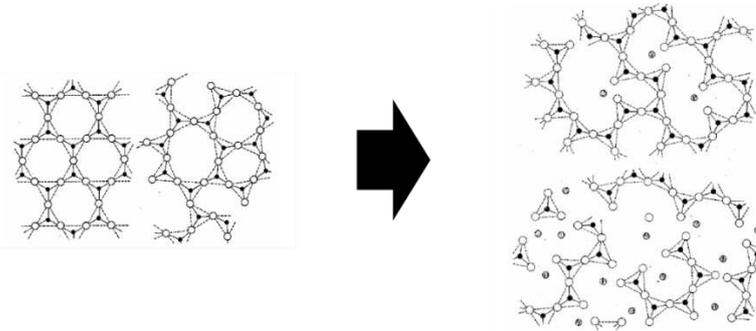
Fonte: (Silva, 1998).

Enquanto os óxidos básicos são sempre doadores de O<sup>2-</sup>, e os óxidos ácidos são sempre receptores deste ânion, o comportamento dos óxidos intermediários depende da atividade de O<sup>2-</sup>. O comportamento da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, por exemplo, envolve as seguintes reações possíveis:



O efeito prático da adição de um óxido básico (CaO ou MgO, por exemplo) a um silicato líquido, é a formação de cadeias menores aumentando a fluidez da escória. Quando se adiciona CaO ou MgO à escória, os oxigênios dos óxidos adicionados se unem aos silicatos tetraédricos e, então, a longa cadeia de tetraedros é rompida e então é formada uma cadeia tridimensional representada pela Figura 18, com ligações em todas as direções.

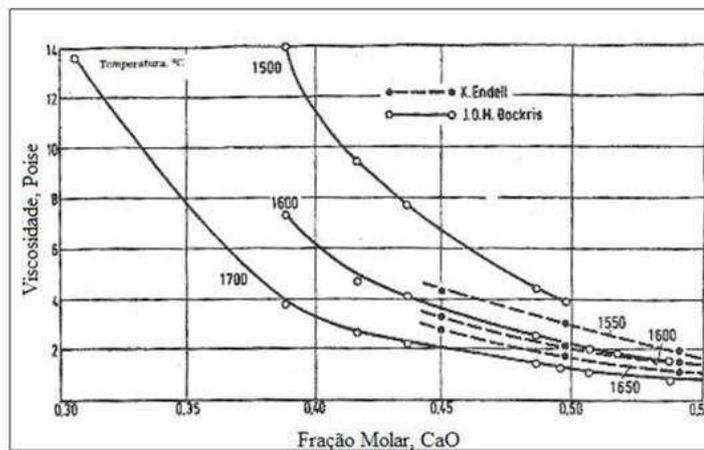
Figura 18 - Quebra das cadeias de tetraedros de sílica pela adição de óxido básico.



Fonte: (Silva, 1998)

A Figura 19 corrobora com o mencionado anteriormente, ao apresentar a relação direta entre aumento do teor de CaO e redução na viscosidade de escórias.

Figura 19 - Efeito do teor de CaO na viscosidade de escórias a diferentes temperaturas.



Fonte: (Silva, 1998)

A definição ideal de basicidade para escórias seria, então, similar a definição de pH para soluções aquosas, conforme Equação 17.

$$B = \log a_{O^{2-}} \quad \text{Equação 17}$$

Esta definição esbarra, entretanto, na dificuldade experimental de medir a atividade do íon  $O^{2-}$ . Para contornar este problema, diversos indicadores indiretos são definidos para quantificar o caráter da escória com respeito a atividade do íon  $O^{2-}$ , conforme apresentado na

Figura 20.

Figura 20 - Indicadores de basicidade conforme aplicação e considerações.

Basicidade V	$\frac{\%CaO}{\%SiO_2}$	
	$\frac{\%CaO}{(\%SiO_2 + \%Al_2O_3)}$	Alto-Forno (% peso)
	$\frac{\%CaO}{(\%SiO_2 + \%P_2O_5)}$	Aciaria (% peso)
	$\frac{(\%CaO + \%MgO)}{(\%SiO_2 + \%P_2O_5)}$	Aciaria (% peso)
	$\frac{X_{CaO}}{(X_{SiO_2} + 2X_{FeO} + 0,5X_{Al_2O_3} + 0,5X_{Fe_2O_3})} *$	Fração molar
Excesso de Base	$B = \%CaO - 1,86\%SiO_2 - 1,19\%P_2O_5 *$	% peso
	$B = X_{CaO} - 2X_{SiO_2} - 4X_{FeO} - 2X_{Al_2O_3} - X_{Fe_2O_3} *$	Fração molar
Basicidade Ótica	$\Lambda = \sum_i \Lambda_i X_i \quad \Lambda_i = \frac{0,74}{(\chi - 0,26)}$	Média ponderada da basicidade ótica de cada óxido, calculada em função da eletronegatividade.

Fonte: (Silva, 1998).

### 3.7.2. Basicidade ótica

Basicidade ótica é a medida do poder de doação de elétrons dos cátions para o oxigênio presente na escória. A basicidade ótica de um óxido está relacionada com a eletronegatividade de Pauling do cátion. A basicidade ótica pode ser estimada através da Equação 18 (Silva, 2023).

$$\Lambda = \sum xi \Lambda_i \quad \text{Equação 18}$$

Onde:

$\Lambda$  = basicidade ótica;

$xi$  = fração equivalente do cátion;

$\Lambda_i$  = basicidade ótica do óxido.

Valores de basicidade ótica de alguns óxidos podem ser encontrados na

Tabela 8.

Tabela 8 - Basicidade ótica dos principais constituintes de escórias.

Classificação do Óxido	Óxido/Composto	$\Lambda_i$
Básicos	Na <sub>2</sub> O	1,11
	BaO	1,08
	CaO	1,0
Intermediários	MnO	0,95
	FeO	0,94
	ZnO	0,91
	MgO	0,92
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,77
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,66
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,72
Ácidos	TiO <sub>2</sub>	0,65
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,42
	SiO <sub>2</sub>	0,47
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,38
Fluoretos	CaF <sub>2</sub>	0,67
	MgF <sub>2</sub>	0,51
	NaCl	0,68
	BaF <sub>2</sub>	0,78

Fonte: (NAKASHIMA, et al., 2006)

### 3.7.3. Dessulfuração

A dessulfuração é uma etapa importante no processo de refino do aço líquido, pois dependendo da aplicação do aço produzido, um elevado teor de enxofre tem efeito deletério para a qualidade. Dentre estes problemas, um dos principais é o aparecimento de trincas durante a laminação. Desta forma, se faz necessário a redução do teor de enxofre no aço para níveis que não venham a influenciar as propriedades mecânicas requeridas para cada qualidade do aço (Silva, 2023).

O termo capacidade de sulfeto é utilizado para descrever o potencial de uma escória líquida na remoção do enxofre. O fato de uma escória ter uma capacidade de sulfeto elevado não significa que a dessulfuração do aço irá efetivamente ocorrer, significa apenas que a escória tem um potencial para remoção do enxofre no aço (PRETORIUS, 2002). A Figura 21 apresenta os valores da capacidade de sulfeto em função da composição química da escória.

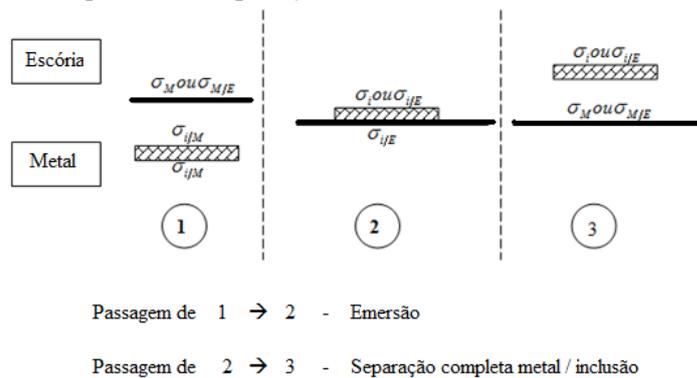


deve satisfazer dois requisitos básicos: alta molhabilidade pela inclusão não metálica e alta taxa de dissolução das inclusões.

### 3.7.5. Captação de inclusões

Durante a permanência do metal líquido na panela, as inclusões podem ser trazidas para perto da superfície do metal, graças aos movimentos de flotação por diferença de densidade e de convecção. A Figura 22 ilustra as etapas envolvidas na eliminação de uma inclusão contida no metal. Na situação 01 a inclusão é completamente imersa no metal. Em 02, o filme de metal que cobre a inclusão é removido. Em 03, a inclusão não está em contato com o metal (RIBOUD, 1972).

Figura 22 - Esquema da separação da inclusão do metal.



Fonte: (RIBOUD, 1972).

Na Figura 22, tem-se:

- $\sigma_i$  = tensão superficial da inclusão, N/m;
- $\sigma_M$  = tensão superficial do metal, N/m;
- $\sigma_{i/M}$  = tensão interfacial inclusão/metal, N/m;
- $\sigma_{i/E}$  = tensão interfacial inclusão/escória, N/m;
- $\sigma_{M/E}$  = tensão interfacial metal/escória, N/m.

A análise a ser desenvolvida será feita considerando inclusões bem pequenas e planas, com predomínio das forças superficiais.

### Emersão

A emersão se refere à passagem do estado 1 ao estado 2. Para que este fenômeno seja termodinamicamente viável, é necessário que ocorra uma diminuição da energia livre do sistema (ASTH, 2011)

A emersão de uma inclusão é favorecida por:

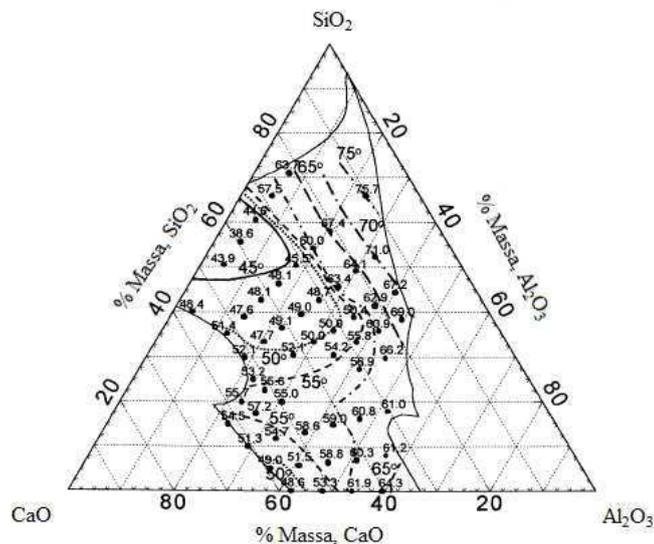
- Uma alta tensão interfacial  $\sigma_{i/M}$  inclusão/metal;
- Uma alta tensão interfacial  $\sigma_{M/E}$  metal/escória;
- Uma baixa tensão superficial  $\sigma_{i/E}$  inclusão/escória.

### Separação completa Metal/Inclusão

Esta etapa é de grande importância, pois no caso de simples emersão, a inclusão pode ficar presa na superfície do metal durante a solidificação. Esta situação é bastante indesejável (ASTH, 2011).

A Figura 23 apresenta valores de ângulos de contato entre escória e inclusão de  $Al_2O_3$  em função da análise química da escória no sistema  $Al_2O_3$ -CaO- $SiO_2$ . Quanto menor o ângulo de contato entre escória/inclusão maior será a molhabilidade da inclusão pela escória e, portanto, maior a chance de remoção da inclusão do banho metálico sendo incorporada pela escória.

Figura 23 - Ângulo de contato entre inclusão de  $Al_2O_3$  e escória no sistema  $Al_2O_3$ -CaO- $SiO_2$  a 1600°C.

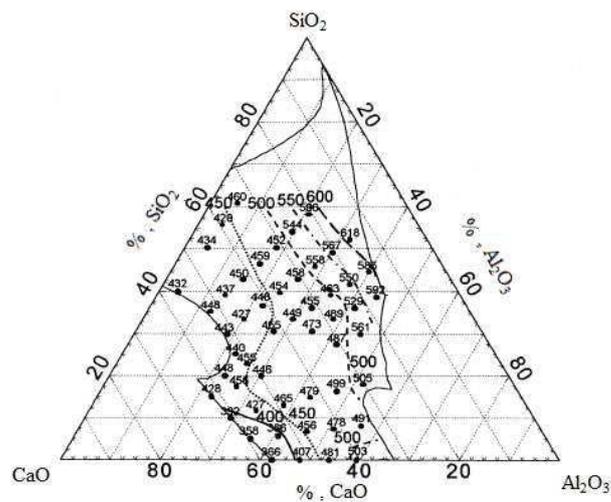


Fonte: (CHOI & LEE, 2003).

A

Figura 24 mostra a tensão interfacial do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ /inclusão de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Figura 24 - Tensão interfacial ( $\times 10^{-3}\text{N/m}$ ) entre a inclusão de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e escória.

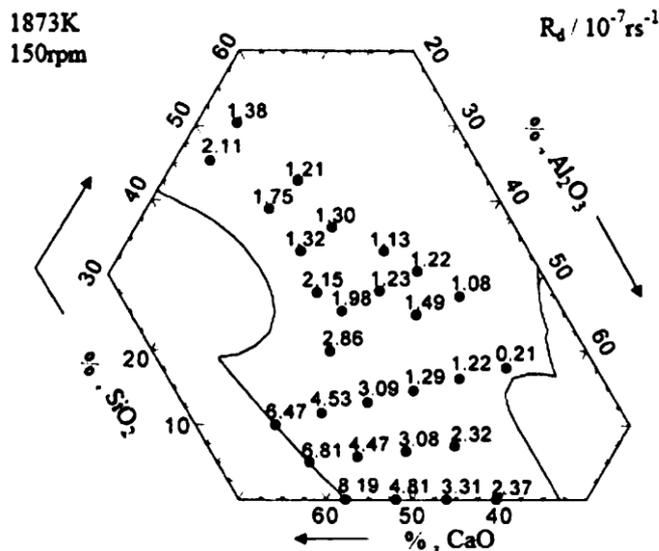


Fonte: (CHOI & LEE, 2003).

A tensão interfacial está diretamente relacionada com o ângulo de contato. Comparando a Figura 23 e a

Figura 24 pode-se concluir que quanto menor a tensão superficial, menor o ângulo de contato e, portanto, maior a molhabilidade da inclusão pela escória. Além da análise termodinâmica, é importante considerar a taxa de dissolução da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na escória. A Figura 25 mostra a taxa de dissolução de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em função da composição química da escória para o sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - $\text{CaO}$ - $\text{SiO}_2$  a  $1600^\circ\text{C}$ .

Figura 25 - Taxa de dissolução de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na escória.

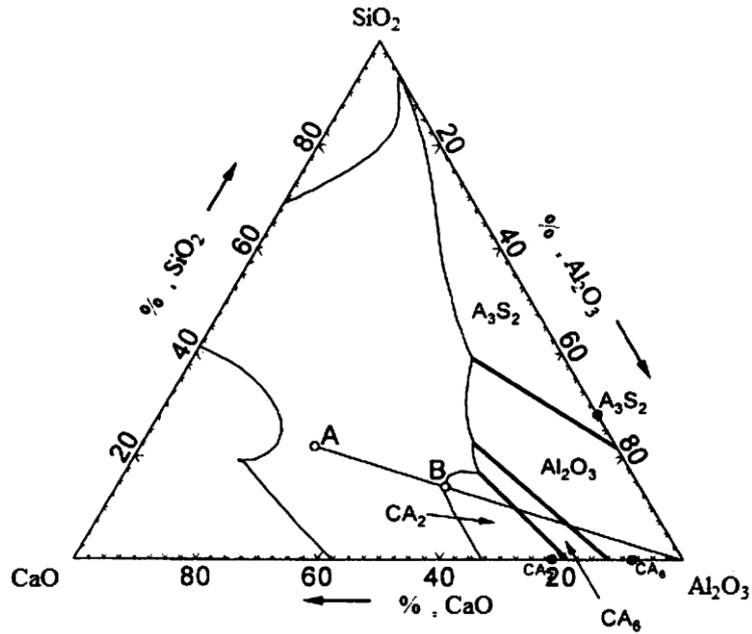


Fonte: (CHOI & LEE, 2003).

Percebe-se na Figura 25 que a máxima taxa de dissolução de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  está no ponto de saturação de  $\text{CaO}$  no diagrama  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$ - $\text{SiO}_2$  a  $1600^\circ\text{C}$ . A tendência é que a taxa de dissolução aumente com o aumento de  $\text{CaO}$  para a mesma faixa de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  e um aumento de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para um teor fixo de  $\text{CaO}$  (CHOI & LEE, 2003).

Quando uma escória entra em contato com uma inclusão sólida de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , uma nova fase é formada na interface. A nova fase formada depende da composição da escória, conforme visto na Figura 26. Por exemplo, quando uma escória líquida A é colocada em contato com  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , o diagrama de fase prediz que a fase sólida  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  será formada na interface devido a interação. Neste caso, a concentração na interface de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é dada pelo ponto B e, portanto, a força motriz para a dissolução, isto é  $[(\% \text{Al}_2\text{O}_3)_s - (\% \text{Al}_2\text{O}_3)_b]$  é representada pelo segmento AB (CHOI & LEE, 2003).

Figura 26 - Diagrama de fases isotérmico indicando as primeiras fases a serem formadas quando escórias líquidas estão em contato com  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sólida.

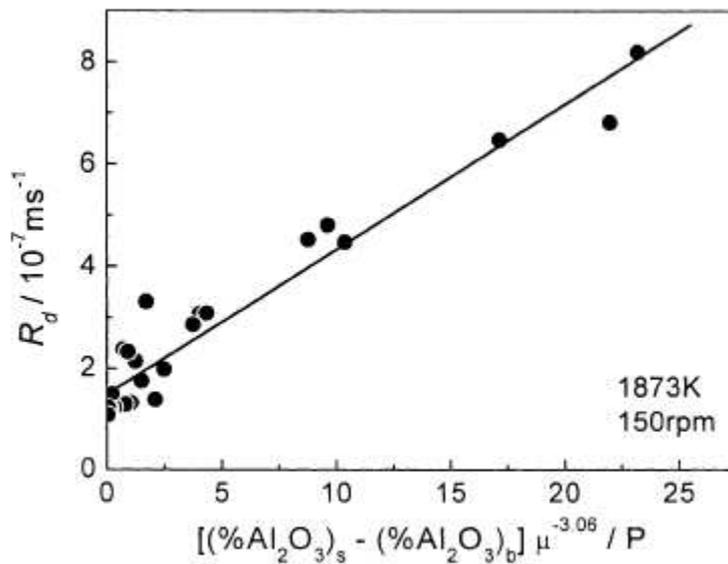


Fonte: (CHOI & LEE, 2003).

Quanto mais próxima a escória estiver do campo de saturação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  no diagrama de fase da Figura 26, menor será a taxa de dissolução devido à redução da força motriz (diferença de concentração) da escória em relação ao campo de saturação em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , considerando também a relação de viscosidade da escória, conforme demonstrado na

Figura 27.

Figura 27 - Efeito combinado da diferença de concentração e propriedades físicas da escória (viscosidade em poise) na taxa de dissolução da alumina.



Fonte: (CHOI, et al., 2002).

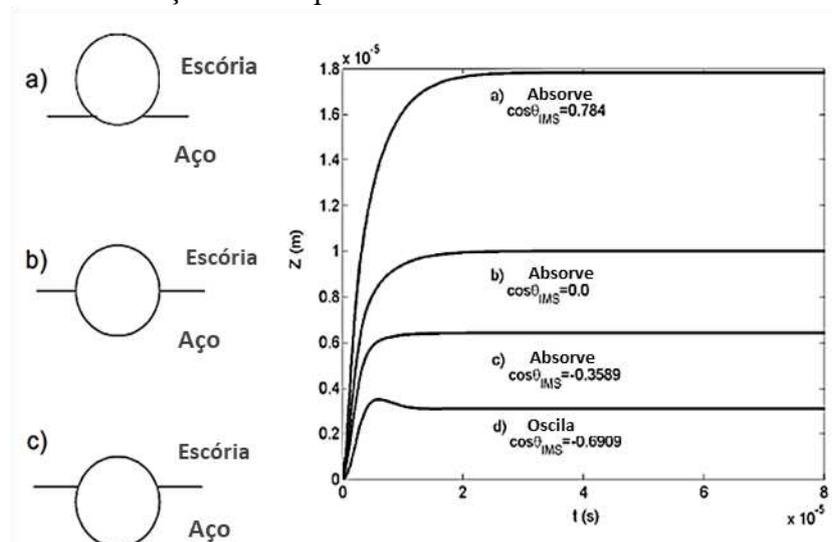
Alguns autores (CHOI & LEE, 2003) (STRANDH, 2005) concluem que, em resumo, as duas propriedades mais importantes na absorção de uma inclusão por uma escória são a tensão interfacial seguida da viscosidade.

Strandh (STRANDH, 2005) cita que o processo de separação da inclusão não-metálica na interface entre metal e escória é, em grande parte, controlado pelo fenômeno interfacial no sistema metal-escória-inclusão. Durante a permanência do metal líquido na panela, as inclusões podem ser trazidas para a interface metal/escoria e pode adotar três tipos de comportamento de emersão: O modelo passante (*pass*), o qual é o mais favorável, onde a inclusão está completamente separada do metal, o modelo de permanência (*remain*) onde a inclusão permanece na interface não permitido ser totalmente transferida para a escória, e o modelo oscilante (*oscillate*), onde a inclusão oscila até alcançar um ponto de equilíbrio abaixo da interface. Nos dois últimos casos, a inclusão pode retornar ao banho.

A

Figura 28 mostra a variação de posição da inclusão na interface quando a viscosidade e tensão interfacial entre metal e escoria são mantidas constantes e há um aumento na molhabilidade. Pode-se ver que, com o aumento da molhabilidade, mais a inclusão emerge na escoria, evitando assim o seu retorno ao banho.

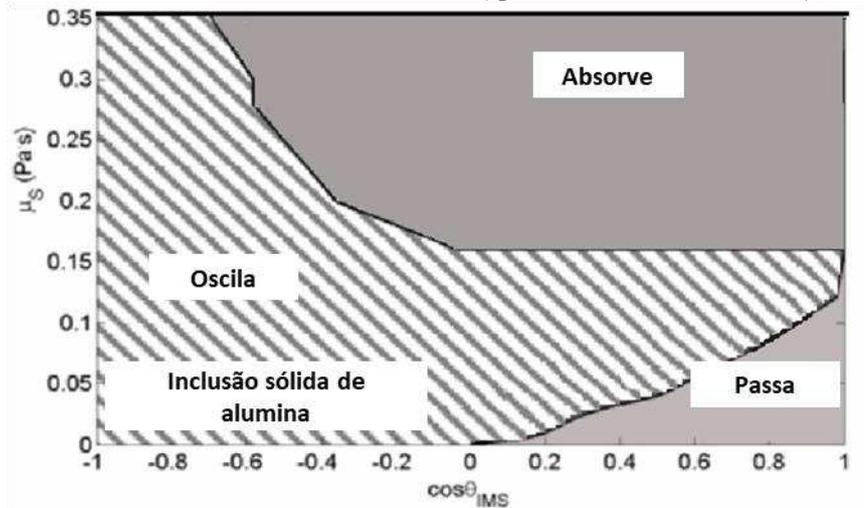
Figura 28 - Variação do comportamento de uma inclusão de alumina na escória.



Fonte: (STRANDH, 2005).

A Figura 29 apresenta o comportamento da inclusão em função da molhabilidade e viscosidade da escória. O comportamento foi classificado em 3 possíveis: inclusão retida na escória, inclusão oscila entre escória e aço e inclusão não é retida na escória.

Figura 29 - Comportamento da inclusão de alumina em função da molhabilidade e viscosidade da escória (“*pass, remain, oscillate*”).



Fonte: (STRANDH, 2005).

Valdez (VALDEZ, et al., 2006) estudou a remoção de inclusões não metálicas do aço, por uma escória. Esses autores propuseram que o processo envolve duas etapas:

a) Transporte da inclusão até a interface aço-escória. Esta etapa depende, principalmente, da fluidodinâmica da agitação na panela, da diferença de densidade entre aço e inclusão e do tamanho das partículas. Para uma inclusão ser removida é necessário que seja levada até a interface metal/escória e para dentro da fase escória;

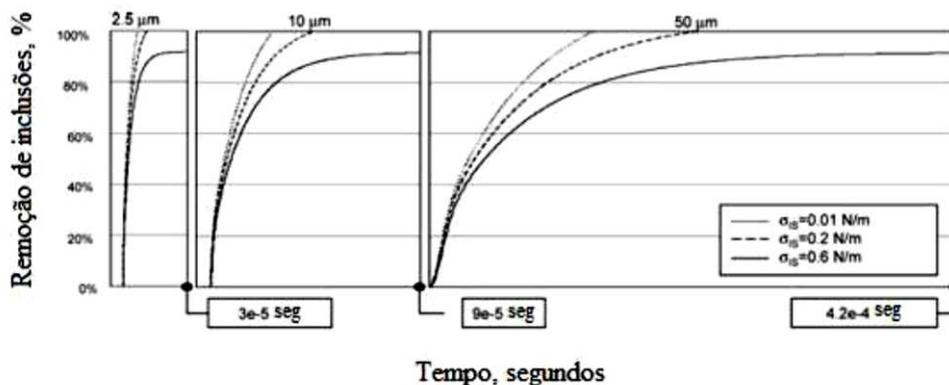
b) Dissolução ou absorção da inclusão pela escória. Se a inclusão for completamente líquida e a inclusão tiver a mesma composição que a escória, praticamente não é necessário considerar uma etapa de dissolução, pois a inclusão é incorporada dependendo apenas da tensão superficial. No caso da inclusão com diferente composição química da escória, deve ocorrer a dissolução da partícula especialmente se a inclusão for sólida. Neste caso, a força motriz para a dissolução é a diferença de composição química da escória atual e da escória saturada na composição da partícula. A dissolução dependerá apenas da diferença de concentração na escória em relação ao óxido de Alumínio.

Normalmente inclusões têm maiores densidades do que as escórias metalúrgicas e, portanto, ficarão na interface metal/escória, e por este motivo, podem facilmente ser reabsorvidas

pelo aço se não houver um bom controle de agitação do banho metálico. Uma vez que as inclusões permanecem na interface com a escória, a dissolução da inclusão na escória é a etapa final eliminando qualquer risco de ser reabsorvida pelo aço (VALDEZ , et al., 2006).

Na Figura 30 é mostrado o tempo de dissolução de inclusões na interface com a escória em função do tamanho de partícula e da tensão interfacial metal/escória. Uma menor tensão interfacial inclusão/escória acelera a dissolução da inclusão na escória. Quanto maior a tensão interfacial inclusão/escória mais difícil torna-se a separação da inclusão do metal (VALDEZ , et al., 2006).

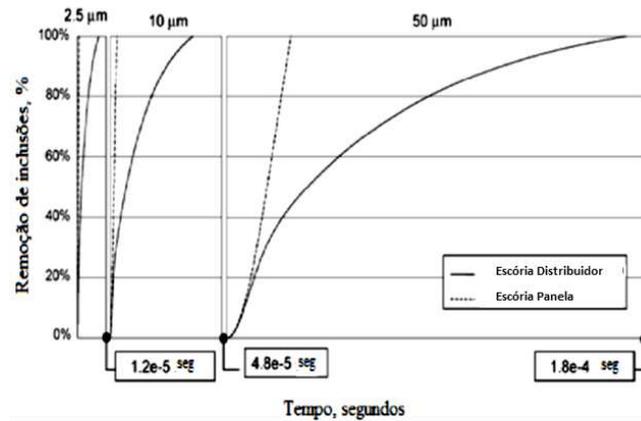
Figura 30 - Curvas de separação de inclusão/metal para diferentes tamanhos, em função da diferença de tensão superficial metal/escória.



Fonte: (VALDEZ , et al., 2006).

Na Figura 31 é ilustrada a influência da viscosidade no tempo de dissolução da partícula. No exemplo considerado foi estimado o tempo de dissolução de uma inclusão com duas escórias diferentes em relação à viscosidade: escória de panela e escória de distribuidor. Constatou-se que quanto maior a viscosidade, maior o tempo necessário para dissolução da inclusão (VALDEZ , et al., 2006).

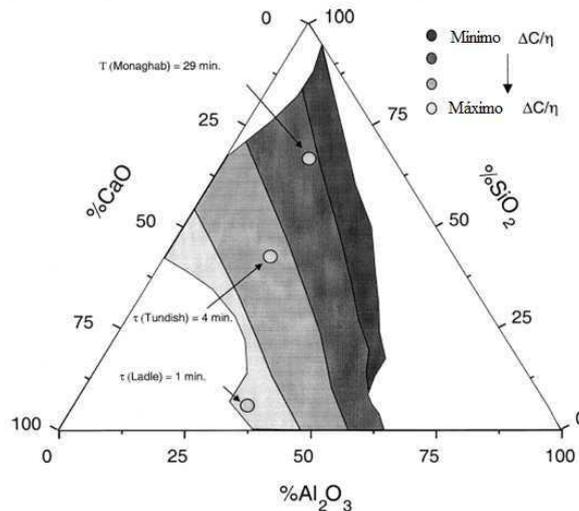
Figura 31 - Curvas de separação de inclusão/metal para diferentes tamanhos em função da diferença de viscosidade da escória.



Fonte: (VALDEZ , et al., 2006).

A Figura 32 mostra o parâmetro  $\Delta C/\eta$  que pode representar a capacidade da escória em capturar a inclusão óxida, onde  $\Delta C$  representa a força motriz da dissolução e  $\eta$  é a viscosidade da escória, sendo calculado para a região líquida do diagrama ternário  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$  a  $1600^\circ\text{C}$ . A maior taxa de dissolução de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  será próxima ao ponto de saturação de  $\text{CaO}$  onde o teor de  $\text{SiO}_2$  é mínimo e, portanto, a viscosidade da escória e a diferença de concentração para saturação em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  as mais adequadas.

Figura 32 - Figura esquemática de  $\Delta C/\eta$  na região de escória líquida.



Fonte: (VALDEZ , et al., 2006).

Considera-se que, em resumo, as duas propriedades mais importantes na absorção de uma inclusão por uma escória é a tensão interfacial seguida da viscosidade.

### 3.7.6. Oxidação da escória

Silva (Silva, 2023) cita que uma importante fonte de reoxidação é a escória originada no convertedor que passou para a panela. Essas escórias contêm alto teor de FeO, MnO e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Devido aos aspectos termodinâmicos favoráveis, estes líquidos óxidos reagem com o Alumínio dissolvido no aço e geram alumina, tais como as seguintes reações:

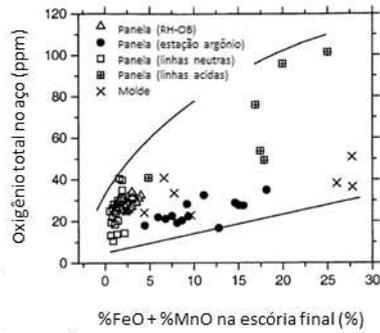


Quanto mais alto o teor de FeO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e MnO na escória de panela, maior o potencial de reoxidação e conseqüentemente, maior a geração de inclusões de alumina (ZHANG & THOMAS, 2003). Contramedidas para reduzir os teores de FeO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e MnO são sintetizadas a seguir:

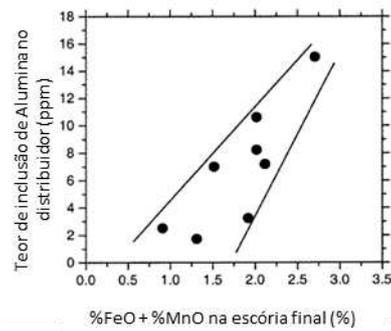
- 1) Minimizar a passagem de escória do convertedor para a panela
  - a. Reduzir o índice de ressopro;
  - b. Reduzir oxidação final de sopro;
  - c. Pós-rinsagem visando melhorar a segregação entre aço e escória;
  - d. Eficiência na utilização de dardo, retentores de escória, *slag stopper*, etc.
- 2) Utilizar modificadores ou desoxidantes de escória.

A Figura 33 apresenta algumas relações entre oxidação da escória e impacto na limpidez. É evidente a relação entre o nível de oxidação da escória e o nível inclusionário do sistema.

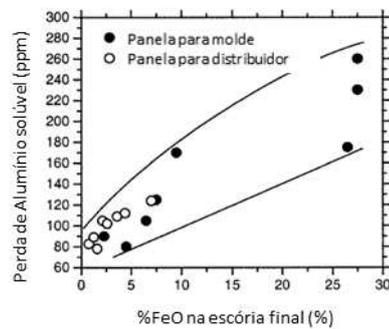
Figura 33 - Relações entre oxidação da escória (panela e distribuidor) e impacto na limpidez.



a) Relação entre FeO + MnO da escória e Oxigênio Total.



b) Relação entre FeO + MnO e inclusões de alumina no distribuidor.

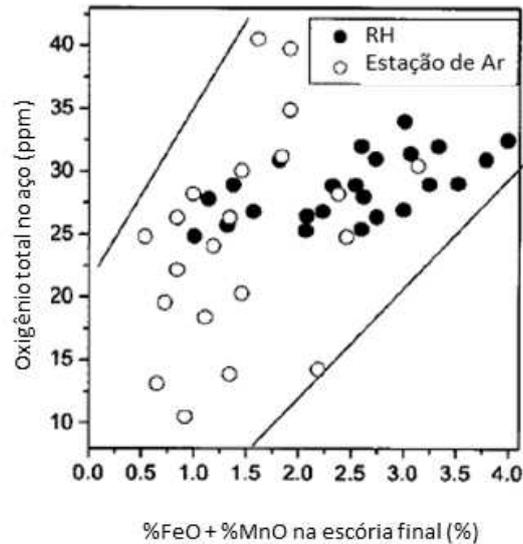


c) Relação entre FeO + MnO e a perda de Alumínio.

Fonte: (ZHANG & THOMAS, 2003).

Zhang (Zhang, 2006) apresenta a eficiência do processo de borbulhamento para redução da oxidação da escória (Figura 34). Nota-se que a oxidação da escória ( $\text{FeO} + \text{MnO} (\%)$ ) é reduzida quando introduzido uma etapa de borbulhamento na rota de produção, principalmente quando se está comparando com o processo de RH.

Figura 34 - Importância da estação de borbulhamento para redução da oxidação da escória.



Fonte: (Zhang, 2006) .

A adição de desoxidantes de escória é outra prática eficaz para reduzir os níveis de oxidação. A Tabela 9 apresenta várias referências com os resultados de redução na oxidação da escória após a adição de desoxidantes (ZHANG & THOMAS, 2003).

Tabela 9 - Efeito da adição de desoxidantes na oxidação da escória.

Aciaria	FeO + MnO (%) na escória	
	Antes do tratamento de redução	Após o tratamento de redução
LTV Steel, Cleveland	FeO 3,9%, MnO 1,6% FeO 25,9%, MnO 2,9%	FeO 1,6%, MnO 0,9% FeO 4,2%, MnO 2,0%
Indiana Steel	FeO 8,1%, MnO 5,2%	FeO 2,4%, MnO 1,4%
National Steel	FeO 25%	FeO 8%
USS/Kobe Steel Company	FeO 30%	FeO 1,23%
Algoma Steel, canada		FeO 1,5%, MnO 0,8%
Sollac Dunkirk, França	FeO 12-25%	FeO 2-5%
Krupp Stahl AG, Usina Bochum		FeO + MnO <1%
Posco, Kwangyang, Coreia	FeO + MnO 9-18%	FeO + MnO 3-5%
Kawasaki Steel, Japão		FeO <2%
Chian Steel, Taiwan	FeO 26,8%, MnO 4,7%	FeO 6,8%, MnO 5,5%
Wisco, China		FeO <1%

Fonte: (ZHANG & THOMAS, 2003).

### 3.8. Estratégias de produção de aços limpos

As principais ações para garantir o nível de limpeza se relacionam aos aspectos de refino do aço, seja nas estações primárias ou secundárias. Uma corrida potencialmente com baixo nível de inclusão pode se manter assim até o produto. Porém, uma corrida com alto nível de inclusão após o refino do aço tende a apresentar o mesmo nível ruim de qualidade no produto,

devido às limitações técnicas quanto aos impactos dos tempos de residência no distribuidor e molde. As linhas de pesquisas das práticas de limpidez nos refinamentos da aciaria podem ser:

1. Níveis de oxidação final de sopro (ZHANG & THOMAS, 2003);
2. Ferros Ligas, tipos e momentos de adição (Pretorius, et al., 2013);
3. Escória no RH: oxidação, basicidade,  $Al_2O_3$  (LEAO, et al., 2017), (ZHANG & THOMAS, 2003) (ZHANG, et al., 2006) (VALDEZ, et al., 2006).
4. Aquecimentos no processo (ZHANG & THOMAS, 2003);
5. Rotas de processo (ZHANG & THOMAS, 2003);
6. Níveis de enxofre (ZHANG & THOMAS, 2003);
7. Globulização de inclusão com Cálcio (ZHANG & THOMAS, 2003);
8. Refratários (Pretorius, et al., 2013).

Ao longo da última década, houve uma maior percepção de que o distribuidor e o molde também são igualmente importantes em termos de limpidez. Assim como no refino, diversas linhas de pesquisas indicam o impacto do lingotamento no nível de limpidez, tais como:

1. Perda de Alumínio solúvel (LEAO, et al., 2020), (ZHANG, et al., 2006), (VALDEZ, et al., 2006))
2. Purga de argônio nos pontos de transferência de aço (panela para distribuidor, distribuidor para molde) (Carneiro, et al., 2022);
3. Purga de argônio no distribuidor (Carneiro, et al., 2022);
4. Modelamento fluidodinâmico de distribuidor e molde (Carneiro, et al., 2022);
5. Refratários, barragens, direcionadores de fluxo (Carneiro, et al., 2022);
6. Sistema de detecção de escoria (Carneiro, et al., 2022);
7. Velocidade e vazão de lingotamento (Carneiro, et al., 2022);
8. *Electromagnetic Stirring Systems* (EMS) no molde visando direcionamento de fluxos (Carneiro, et al., 2022).

Zhang (ZHANG & THOMAS, 2003) comprovou a relação entre  $FeO + MnO$  da escória e Oxigênio Total,  $FeO + MnO$  e inclusões de alumina no distribuidor e  $FeO + MnO$  e a perda de Alumínio solúvel no lingotamento. Outro ponto analisado foi a perda de Alumínio solúvel entre o Lingotamento e o final de tratamento no Refino Secundário, onde o Alumínio consumido pelas reações da escória com o aço desoxidado, onde a baixa oxidação da escória significa baixa redução de Alumínio solúvel e conseqüentemente, melhor limpidez do aço.

Choi (CHOI, et al., 1995) cita que na Usina de Kwangyang é utilizado escória sintética para otimizar a basicidade da escória de panela e desoxidar a escória ( $\text{FeO} + \text{MnO}$ ), conforme Tabela 10.

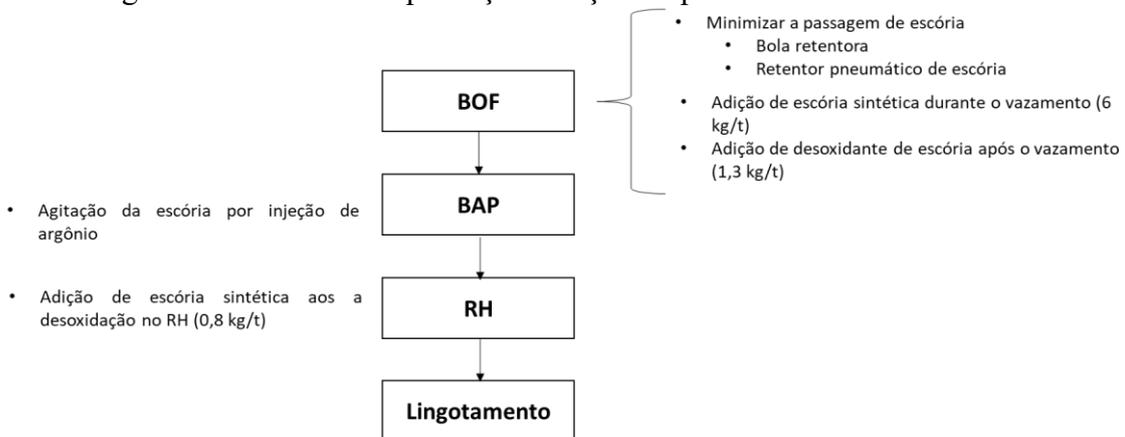
Tabela 10 - Composição química da escoria sintética.

Item	Composição Química
Escória Padrão	83% CaO, 17% CaF <sub>2</sub>
Escória Sintética	35~50% Alumínio Metálico, 30% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 8% SiO <sub>2</sub> , 5% MgO

Fonte: (CHOI, et al., 1995).

Choi (CHOI, et al., 1995) cita que para obter um aço limpo, é fundamental reduzir a passagem de escória do convertedor para a panela. Desoxidante de escória é adicionado ainda no início de vazamento visando reduzir o ponto de solidificação apresentado no gráfico ternário CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> e reduzir a oxidação apresentada pela soma  $\text{FeO} + \text{MnO}$ . A escória é agitada na estação de borbulhamento BAP visando otimizar a eficiência do desoxidante de escória. A Figura 35 apresenta os passos recomendados.

Figura 35 - Processo de produção de aços limpos.

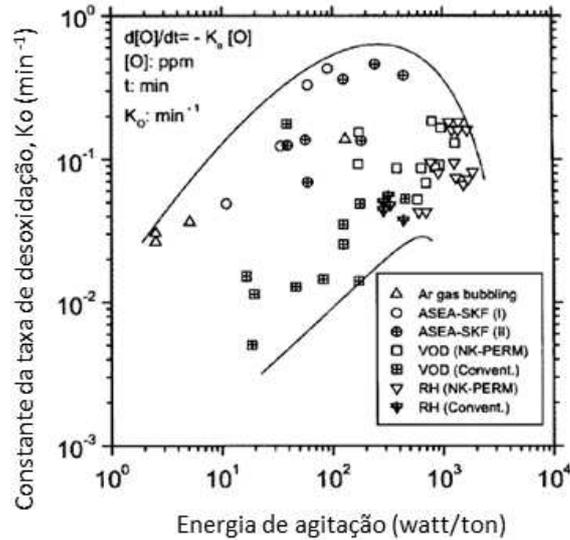


Fonte: (CHOI, et al., 1995).

Zhang (Zhang, 2006) cita que a Kawasaki testou três rotas diferentes de processamento do aço e, assim como Choi (CHOI, et al., 1995), afirmou que a melhor rota de processo passa por borbulhamento por argônio (BAP) acrescida de uma etapa de tratamento de escoria no refino secundário. Zhang (Zhang, 2006) afirma que a pior rota foi somente RH, e a segunda pior rota foi RH mais etapa de tratamento de escoria. É citado que o Cálcio é muito reativo e somente apresenta efeito positivo se a escória estiver realmente desoxidada. A Figura 36 apresenta a influência da energia de agitação na taxa de desoxidação da escória. Fica claro que o aumento da energia de agitação otimiza a remoção de inclusões, porém, após certo ponto. Deve-se evitar forte agitação e

devido a exposição do aço ao ar ambiente, por exemplo. Recomenda-se sempre um tempo de agitação de 10 minutos após adições de ligas ou desoxidantes visando a flotação das inclusões.

Figura 36 - Efeito da energia de agitação na taxa de desoxidação da escória de refino secundário.

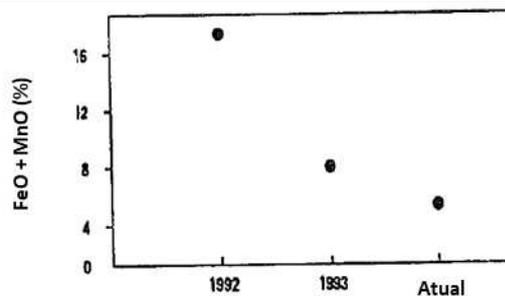


Fonte: (Zhang, 2006).

Choi (CHOI, et al., 1995) desenvolveu estudos para aços Ultra Baixo Carbono e recomenda que a relação  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  na escória de refino secundário deve estar entre 1,6 e 1,8 e a basicidade entre 7 e 9. Zhang (Zhang, 2006) recomenda que, para aços acalmados ao silício, a basicidade deve estar entre 0,8 e 1,5. A composição química média e a evolução da oxidação das escórias de Choi (CHOI, et al., 1995) é apresentada conforme Figura 37.

Figura 37 - Composição química e oxidação da escória do RH após o tratamento.

Aço	CaO (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MgO (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	FeO (%)	MnO (%)
Ultra Baixo Carbono	48,5	28,6	5,7	5,9	0,7	3,9	2,1



Fonte: (CHOI, et al., 1995).

A Tabela 11 apresenta escórias para aços *TIRE CORD* (acalmados ao silício) (Zhang, 2006).

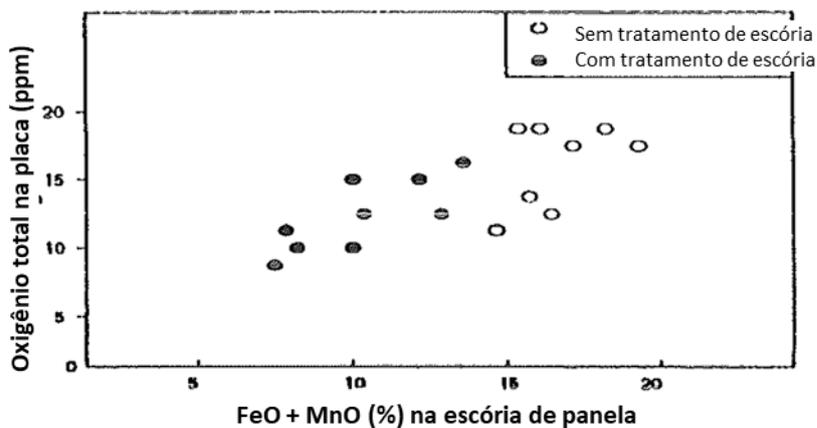
Tabela 11 - Típicas composições químicas de escórias para tratamento de Aços limpos.

Planta	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaF <sub>2</sub>
Sanyo, Japão	57,8	13,8	15,8	4,3	7,8
SKF, Suécia	50-55	10	30	5	
Planta qualquer, China	45	23	12	20	
Jiugang, China	50-55	25-30	15-20		
Kawasaki, Japão	45	45	10		
Sumitomo, Japão	46	47	2		
Nyco	7,5	51			

Fonte: (Zhang, 2006).

O Oxigênio Total é um indicador indireto da presença de inclusões não-metálicas no banho metálico. Em geral, o Oxigênio Total no aço reduz com a redução da oxidação da escória (FeO + MnO). Choi (CHOI, et al., 1995) apresenta uma oxidação entre 9 e 12 ppm após todos os testes. A Figura 38 apresenta a relação antes e depois dos ajustes do processo do Oxigênio Total e oxidação da escória (após tratamento no RH).

Figura 38 - Composição química e oxidação da escória do RH após o tratamento.

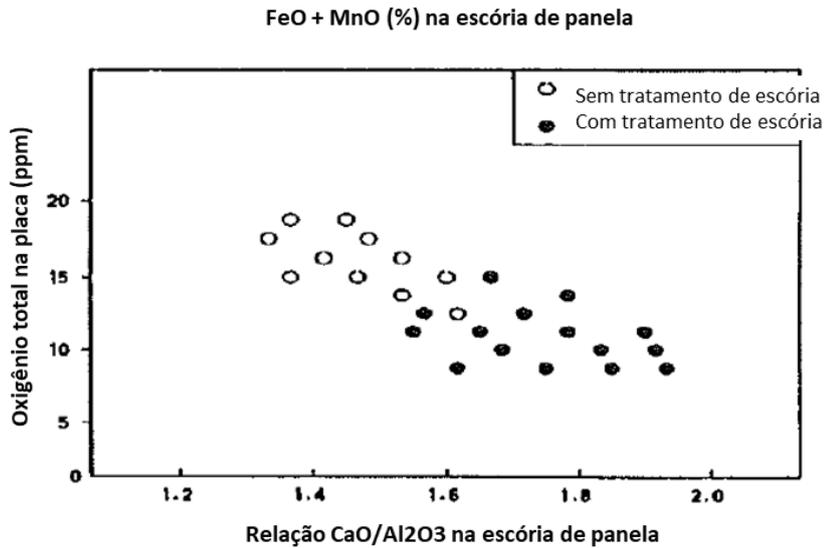


Fonte: (CHOI, et al., 1995).

A

Figura 39 apresenta o Oxigênio Total contido no aço em função da relação CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (escória antes do tratamento no RH).

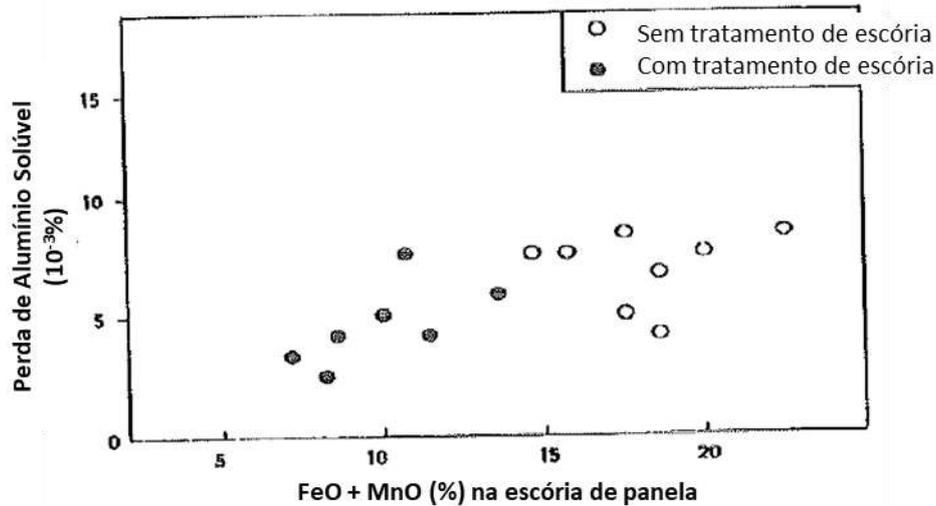
Figura 39 - Relação entre a oxidação na placa e  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  da escória do RH antes do tratamento.



Fonte: (CHOI, et al., 1995).

Choi (CHOI, et al., 1995) enfatizou a importância da perda de Alumínio solúvel entre o final de tratamento no Refino Secundário e o Lingotamento, visto que o Alumínio contido no aço pode ser oxidado pelo oxigênio presente na escória, gerando inclusões de alumina. A Figura 40 apresenta a relação entre a oxidação da escória e a perda de Alumínio solúvel. Fica claro que uma menor oxidação da escória representa uma menor tendência na perda (oxidação) de Alumínio solúvel do aço e conseqüentemente, melhor limpidez do aço.

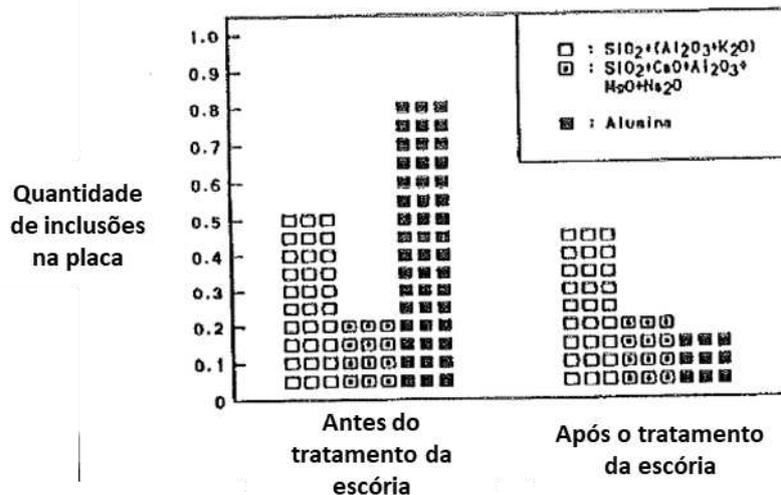
Figura 40 - Relação entre a perda de Alumínio Solúvel e a oxidação da escória do RH após o tratamento.



Fonte: (CHOI, et al., 1995).

Choi (CHOI, et al., 1995) finaliza o estudo comprovando os resultados positivos através de uma contagem de inclusões, conforme Figura 41.

Figura 41 - Análise quantitativa de inclusões antes e após a alteração da escória.



Fonte: (CHOI, et al., 1995).

### 3.9. Lingotabilidade

Durante o processo de fabricação do aço líquido em convertedores faz-se a injeção de oxigênio para promover as reações de dessiliciação, descarburização e desfosforação do gusa. Após o término do sopro, o aço apresenta certa quantidade de oxigênio dissolvido que precisa ser eliminado durante as etapas de vazamento ou refino secundário, através da adição de elementos desoxidantes tais como Alumínio, silício e outras ligas. Esse processo de desoxidação promove a

formação de inclusões líquidas ou sólidas, formadas principalmente por óxidos. Estas inclusões, durante a etapa de lingotamento do aço líquido, podem causar a obstrução do sistema de válvula gaveta das painéis de aço ou das válvulas submersas dos distribuidores (SANTOS, 2007).

O mecanismo de obstrução é bastante complexo, pois envolve o equilíbrio simultâneo de magnésio, Alumínio, Cálcio, manganês, enxofre e oxigênio. A ocorrência de obstrução não está unicamente relacionada à presença de inclusões sólidas, mas à combinação de inclusões líquidas e sólidas, podendo ser compostas por fases mineralógicas formadas pela combinação de óxidos dos elementos citados anteriormente tais como, por exemplo,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}.\text{2Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}.\text{6Al}_2\text{O}_3$ , etc (SANTOS, 2007).

Levando-se em consideração as análises realizadas por Santos (SANTOS, 2007), empregando-se as técnicas de difração de raios-X e mapeamento de elementos por MEV/WDS, verificou-se que os mecanismos de obstrução estão relacionados não somente à formação de inclusões de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), como também de espinélio ( $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e de aluminatos de Cálcio ( $\text{CaO}.\text{2Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO}.\text{6Al}_2\text{O}_3$ ). As inclusões de alumina foram encontradas em amostras retiradas de corridas tratadas no RH, enquanto as de espinélio e de aluminatos de Cálcio no CAS-OB e Forno Painel. Ressalta-se que, nas análises realizadas, não foi possível determinar qual o mecanismo de colagem das partículas de inclusão responsável pela sua deposição nas paredes das válvulas. Com base nestas informações, foram propostos os seguintes mecanismos para obstrução:

(i) No caso de corridas processadas no CAS-OB uma possibilidade é a interação do Alumínio metálico, adicionado para aquecer o aço líquido, com o MgO e o CaO presentes na escória, formando Mg e Ca, que em contato com o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  formam  $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO}.\text{2Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{CaO}.\text{6Al}_2\text{O}_3$ . Outras possibilidades, que também são válidas para o Forno Painel, são a decomposição dos refratários de MgO-C, empregados no revestimento da linha de escória de painéis de aço, que interagindo com o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  formam inclusões de  $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$  e, no caso de corridas dessulfuradas, a presença de teores mais baixos de FeO e de MnO, que tende a aumentar a formação de  $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ . Finalmente, para o CAS-OB e Forno Painel têm-se que a formação de inclusões de aluminato de Cálcio pode ocorrer nas corridas tratadas com Cálcio e com teores mais elevados de enxofre e, em alguns casos, pela adição de ferro-ligas contaminados com Ca.

(ii) No caso de corridas processadas no Forno Painel além dos mecanismos citados anteriormente, existe um terceiro mecanismo para explicar a formação de inclusões de  $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ . Este mecanismo ocorre em função da reação do Carbono presente nos eletrodos de grafite com o MgO da escória formando Mg, que em contato com  $\text{Al}_2\text{O}_3$  forma  $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ .

(iii) Para corridas processadas no RH tem-se que a utilização de sucata canivete como agente refrigerante e a adição de FeP em aços refosforados podem favorecer a formação de

inclusões de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . O  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , presente na sucata quando oxidada, e o FeP reagem com o Alumínio, empregado para desoxidar a corrida, formando  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Berlini (BERLINI, 2017) cita que em aços desoxidados ao Alumínio, é bastante comum a obstrução das válvulas submersas, ocasionando baixa produtividade. Na

Tabela 12 estão relacionados os principais compostos não metálicos encontrados em válvulas refratárias de aços desoxidados ao Alumínio, com ou sem tratamento com Cálcio.

Tabela 12 - Compostos tipicamente presentes em obstrução de válvulas de aços desoxidados ao Alumínio.

Composição da obstrução	Comentários
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Sem tratamento com cálcio e baixo enxofre
$\text{Al}_2\text{O}_3$ . MgO	Sem tratamento com cálcio e com baixa pressão de oxigênio
$\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$	Tratamento com cálcio
$\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ e CaS	Tratamento com cálcio e enxofre elevado

Fonte: (RASTOGI & CRAMB, 2001).

Segundo RASTOGI (RASTOGI & CRAMB, 2001), há quatro tipos gerais de obstrução de válvula, cada um com uma origem diferente e mais de um tipo pode ocorrer simultaneamente, a saber:

I. Aglomeração de produtos de desoxidação: óxidos de elementos de desoxidação (e.g., alumina, titânia, zircônia) têm sido observados em válvulas. Tais compostos se aderem às paredes do refratário formando uma espécie de rede sinterizada de compostos não metálicos que pode ou não conter partículas de aço em sua formação;

II. Obstrução por aço solidificado: se a temperatura de lingotamento do aço estiver muito baixa e a transferência de calor através das válvulas refratárias for suficientemente alta, o aço pode solidificar dentro das mesmas. Isto é bastante provável de ocorrer, especialmente no início do lingotamento, se o pré-aquecimento das válvulas for inadequado;

III. Aglomeração de óxidos complexos: obstruções contendo aluminatos de Cálcio têm sido observadas em aços tratados com Cálcio. A presença de óxidos complexos envolvendo a presença de Mg na forma de espinélio ( $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ ) também é bastante relatada;

IV. Camada oriunda de produto de reação: obstrução com a composição de produtos de desoxidação depositados como um filme na válvula e não como uma rede sinterizada tem sido observada. A fonte dessa deposição é atribuída a reações entre o desoxidante e o ar atmosférico aspirado pelas válvulas não inteiriças ou advindo da porosidade do refratário das válvulas. Reações entre o desoxidante e o oxigênio que evolui devido à perda de solubilidade no aço pela baixa temperatura de lingotamento próximo à válvula também pode formar esse tipo de obstrução. Por fim, o oxigênio oriundo da decomposição da sílica de refratários é outra fonte capaz de promover tal obstrução.

### **3.10. Modificação de inclusão com Cálcio**

A adição de Cálcio ou ligas de Cálcio no aço, usualmente na forma de fios, é realizada com o intuito de controlar a composição, morfologia e tamanho das inclusões. Alumina sólida pode ser transformada em aluminatos de Cálcio líquidos na temperatura de lingotamento e não causar obstrução no lingotamento (BERLINI, 2017).

As inclusões de alumina têm um ponto de fusão elevado, sendo sólidas nas temperaturas de lingotamento do aço. Como são inclusões que apresentam também elevada tensão superficial, existe a tendência de se aglomerarem na válvula, obstruindo-a. Além disso, a presença de inclusões de alumina no produto compromete a qualidade do aço. Portanto, é importante controlar a quantidade e a morfologia destas inclusões. As práticas usuais de se conseguir este controle são através de tratamentos com escória sintética e com Cálcio. Em aços desoxidados com Alumínio e tratados com Cálcio, ocorre a formação de aluminato de Cálcio (Mercier, Maio/2014).

O Cálcio é um elemento metálico com alto poder de dessulfuração e desoxidação, que é adicionado ao aço em forma de fio ou como material granulado. A forma mais comum utilizada nas aciarias é o pó de Cálcio combinado com outros elementos (Al, Si, Mn, Ba, Zr, Ce e Fe) e envolvido com uma chapa fina de aço com o formato final de arame. O Cálcio puro tem um ponto de ebulição de 1491 °C, e ao entrar em contato com o banho líquido, se vaporiza diminuindo o seu rendimento (Mercier, Maio/2014).

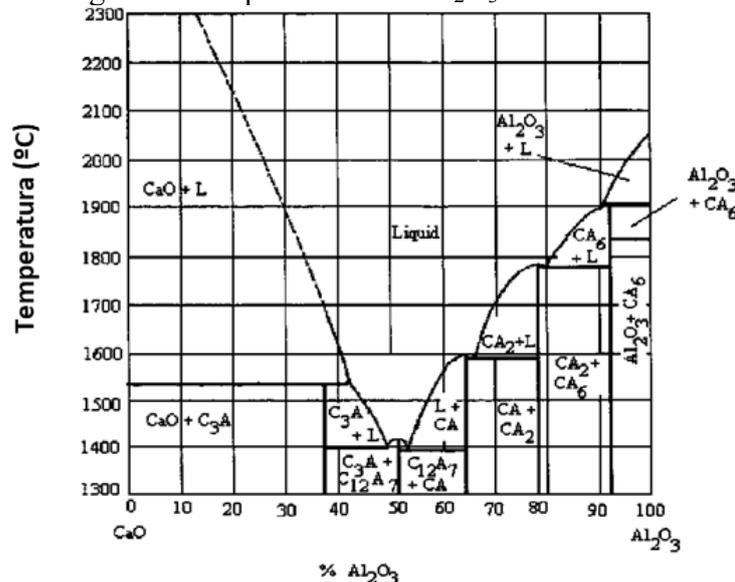
O Cálcio quando é adicionado ao aço líquido pode modificar inclusões de óxido, dessulfurar o aço e controlar a morfologia das inclusões de sulfeto. No entanto, uma adição de Cálcio insuficiente leva à modificação incompleta das inclusões de alumina e consequente formação de aluminatos de Cálcio sólido com ponto de fusão elevado. Estas inclusões formadas prejudicam a lingotabilidade do aço. Por outro lado, o Cálcio em excesso além de levar à formação de muitas inclusões de sulfetos de Cálcio, que prejudica também a lingotabilidade, pode causar

erosão nas válvulas submersas do lingotamento contínuo. Porém quando o Cálcio é adicionado de forma adequada, ele transforma as inclusões de alumina em aluminatos de Cálcio líquidos nas temperaturas de trabalho do aço, diminuindo o depósito dessas inclusões nas paredes das válvulas submersas, evitando problemas de lingotabilidade (CHOUDHARY & GHOSH, 2008).

Existem quatro a cinco compostos estequiométricos no sistema  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ , excetuando as fases puras ( $\text{CaO}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). A existência ou não da fase  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  ( $\text{C}=\text{CaO}$  e  $\text{A}=\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e as temperaturas de fusão dos diferentes compostos variam entre as fontes disponíveis (OTOTANI, 1986). Na

Figura 42 observa-se o diagrama de fases  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ , onde estão presentes as seguintes fases: A,  $\text{CA}_6$ ,  $\text{CA}_2$ , CA,  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ,  $\text{C}_3\text{A}$  e C, as quais se referem às variações nos teores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO}$ .

Figura 42 - Diagrama de Equilíbrio  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ .



Fonte: (OTOTANI, 1986).

Caso seja baixa a proporção de  $\text{CaO}$ , as inclusões de alumina, nas temperaturas de lingotamento, serão transformadas em inclusões sólidas de aluminato de Cálcio, com elevada tensão superficial que, por sua vez, formará aglomerados maiores que os de alumina, presentes antes do tratamento com Cálcio. O mesmo ocorre com uma proporção maior que 60% de  $\text{CaO}$  na inclusão. Portanto, deve-se ter inclusões de aluminato de Cálcio contendo 50% de  $\text{CaO}$  e 50% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Estas inclusões têm ponto de fusão em torno de  $1400^\circ\text{C}$  e  $1455^\circ\text{C}$ , sendo líquidas na

temperatura de lingotamento do aço. Este ponto eutético constitui-se da fase  $C_{12}A_7$ . Considerando que os aços de médio teor de Carbono desoxidados ao Alumínio e tratados com Cálcio são lingotados em temperaturas superiores a  $1500^{\circ}C$ , as inclusões de alumina que são modificadas pelo Cálcio, atingindo a composição  $C_{12}A_7$  estarão líquidas no distribuidor e não causarão obstrução (BERLINI, 2017).

A adição de Cálcio reduz o teor de oxigênio dissolvido no aço líquido e aumenta o campo de existência de fases líquidas. Isso significa que na presença de Cálcio, a adição de Alumínio pode ser aumentada mantendo a quantidade de inclusões líquidas, as quais são favoráveis para facilitar a flutuação das inclusões. Por outro lado, as inclusões de aluminato de Cálcio são esféricas, durante a etapa de solidificação do aço líquido, sendo maiores que as inclusões de alumina (KIESSLING & LANGE, 1996). A

Tabela 13 apresenta as diversas fases presentes no sistema  $CaO-Al_2O_3$  com alguns dados físicos.

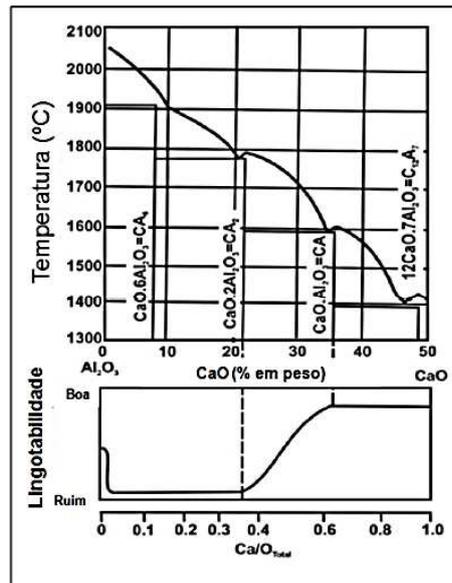
Tabela 13 - Dados físicos para compostos do sistema  $CaO-Al_2O_3$ .

Composição dos óxidos	CaO (% em peso)	$Al_2O_3$ (% em peso)	Densidade a $20^{\circ}C$ ( $g/cm^3$ )	Ponto de Fusão ( $^{\circ}C$ )
$Al_2O_3$	0	100	3,96	2050
CaO	100	0	3,34	2570
C3A	62	38	3,04	1535
$C_{12}A_7$	48	52	2,83	1455
CA	35	65	2,98	1605
CA2	22	78	2,91	~1750
CA6	8	92	3,38	~1850

Fonte: (KIESSLING & LANGE, 1996).

De acordo com Pires (PIRES & GARCIA, 2004) um aço contendo inclusões puras de  $Al_2O_3$  possui uma lingotabilidade moderada. A lingotabilidade piora consideravelmente quando há baixos teores de Ca na composição das inclusões e só começa a melhorar quando há a presença da primeira fase líquida, momento que a relação  $Ca/O_{tot}$  atinge aproximadamente 0,4, conforme se observa na Figura 43. Nota-se que o intervalo entre 0,6 e 1,0 tem-se a melhor lingotabilidade possível.

Figura 43 - Lingotabilidade do aço dependendo da composição das inclusões.



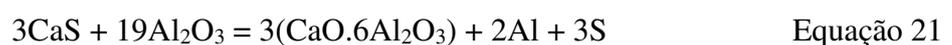
Fonte: (PIRES & GARCIA, 2004).

Assim, cuidados especiais devem ser tomados para promover a flutuação dessas inclusões, durante os processos de refino secundário do aço, objetivando garantir uma melhor limpidez do aço e minimizar as possibilidades de obstrução de válvula gaveta. A grande vantagem da desoxidação do aço com Alumínio e o uso de Cálcio para modificar a forma das inclusões de alumina é que eles reduzem a atividade do oxigênio dissolvido no aço líquido, resultando num produto com maior índice de limpidez.

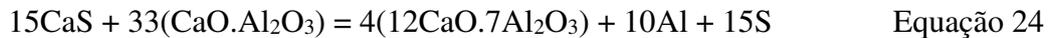
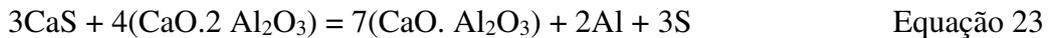
Zhang (ZHANG , et al., 2006) sugere que a concentração de Cálcio para evitar a formação de “obstrução” deve ser sempre maior que 25 ppm. Entretanto, Cálcio em níveis elevados pode gerar inclusões de CaS com alto ponto de fusão (2450°C). Aumentando o Alumínio dissolvido pode reduzir a atividade do oxigênio, gerando inclusões de enxofre. Outro ponto citado é que altas concentrações de enxofre e baixas temperaturas também pode resultar em inclusões deste tipo. Como prática padrão, é recomendado que a concentração de Cálcio seja menor que 50ppm para prevenir a formação de CaS, que esta mesma concentração de Cálcio esteja dentro da faixa de 25/50 ppm e a relação Cálcio/Alumínio maior que 0,09 para a prevenção de obstruções.

Dados experimentais demonstram que para aços de baixo teor de enxofre o tratamento de inclusões com Cálcio é prática de sucesso para alcançar boa lingotabilidade (LARSEN & FRUEHAN, 1990).

Larsen (LARSEN & FRUEHAN, 1990) analisaram o equilíbrio da modificação de  $Al_2O_3$  por Ca sob a influência das concentrações de Alumínio e Enxofre. Se a injeção de Cálcio é realizada com o intuito de se modificar  $Al_2O_3$  em  $CaO.6Al_2O_3$ , a seguinte reação é utilizada:



Se os teores de Alumínio e enxofre excederem os valores do equilíbrio dado pela Equação 21, CaS se formará. Para outros aluminatos de Cálcio, têm-se as seguintes reações:



Para a formação de inclusões líquidas ( $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ) os teores de Alumínio e enxofre não devem exceder os valores de equilíbrio estabelecidos na Equação 24. No estudo desses autores (LARSEN & FRUEHAN, 1990), as atividades dos compostos e elementos foram adotadas conforme

Tabela 14.

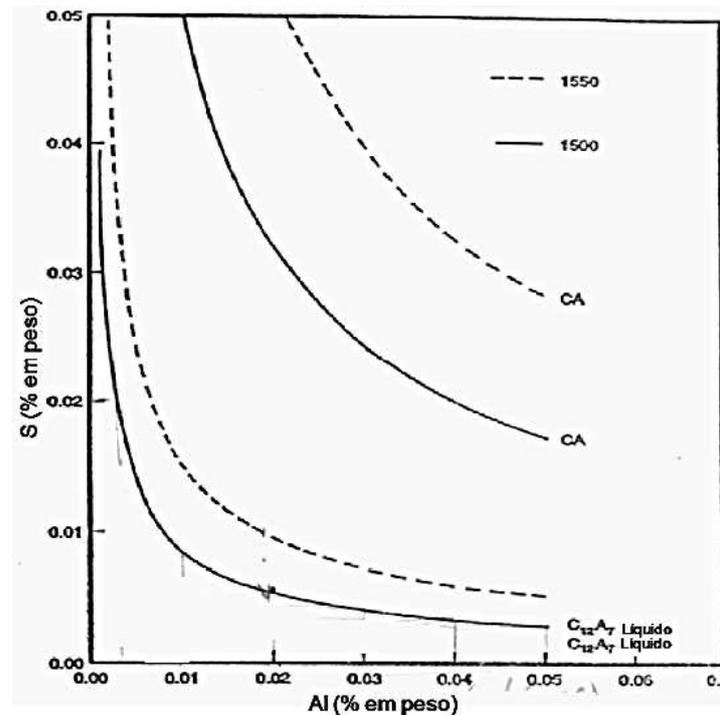
Tabela 14 - Atividades de produtos e reagentes.

Componente	Atividade
Al e S	Atividades no estado-padrão relativo a 1% em massa
CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,00
12CaO.7Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,80 a 1,00
CaS	0,65 a 0,85

Fonte: (LARSEN & FRUEHAN, 1990).

O equilíbrio termodinâmico para as quatro fases (sulfeto, dois óxidos e metal) foi calculado e é mostrado na Figura 44, para as temperaturas de 1500°C e 1550°C. Para haver a formação de aluminatos líquidos os teores de Alumínio e enxofre devem estar abaixo da linha de equilíbrio  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ . Se Cálcio for injetado em um aço com teores de Alumínio e enxofre acima linha de equilíbrio  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ , as inclusões serão convertidas em CA e CaS. O Cálcio então deverá reagir com o enxofre até que o teor deste último atinja a linha de equilíbrio. A formação excessiva de CaS pode conduzir a obstruções severas no lingotamento (LARSEN & FRUEHAN, 1990).

Figura 44 - Equilíbrio entre CaS e  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  ou CA como função do percentual de Alumínio e Enxofre, a 1550°C e 1500°C.



Fonte: (LARSEN & FRUEHAN, 1990).

Larsen (LARSEN & FRUEHAN, 1990) confirmaram através de dados de laboratório e indústria que durante a injeção de Ca, as inclusões de alumina vão sendo modificadas, saindo de  $Al_2O_3$  e passando pelas fases  $CA_6$ ,  $CA_2$  e CA,  $C_{12}A_7$  e  $C_3A$ . Este caminho é fortemente dependente do teor de S, que pode inibir a formação de aluminatos mais ricos em CaO devida à formação de CaS.

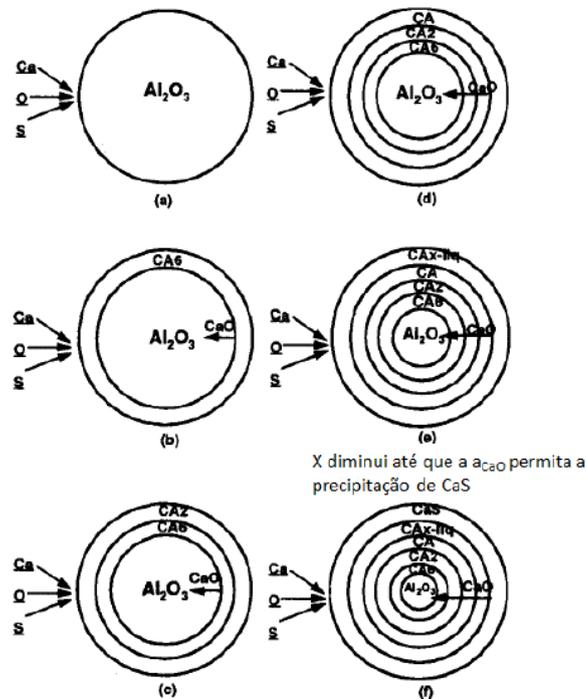
O modelo proposto por Ye (YE, et al., 1996) para a modificação de inclusões pelo tratamento com Cálcio segue a ordem:  $Al_2O_3 \rightarrow CA_6 \rightarrow CA_2 \rightarrow CA \rightarrow CA_x$  (liq), até que a atividade da  $Al_2O_3$  seja suficientemente baixa para iniciar a formação de CaS. Esta sequência de transformações está ilustrada na Figura 45 e suas etapas são:

- a) Difusão de Ca, O e S para a superfície da  $Al_2O_3$  sólida;
- b) Uma camada de  $CA_6$  forma-se rapidamente na superfície da  $Al_2O_3$ ;
- c) Uma camada de  $CA_2$  forma-se rapidamente na superfície de  $CA_6$ ;
- d) Uma camada de CA forma-se sobre  $CA_2$ ;
- e) Uma camada de aluminato de Cálcio líquido se forma sobre CA;
- f) Finalmente, uma camada de CaS é formada devido à baixa atividade do O em equilíbrio com o aluminato líquido.

Antes da precipitação do CaS sobre a superfície de aluminato de Cálcio, o Cálcio e o enxofre dissolvidos continuarão a se difundir para superfície dos aluminatos de Cálcio líquidos, e

o CaO dos aluminatos intermediários de maior teor de CaO continua a se difundir para os de menor teor de CaO e para a alumina.

Figura 45 - Mecanismo de modificação de  $Al_2O_3$  pelo tratamento com Cálcio.

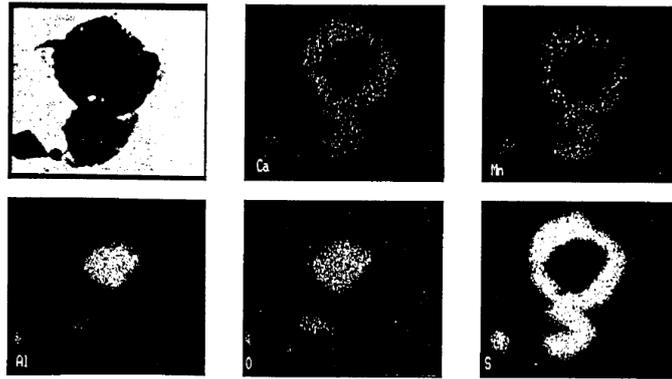


Fonte: (YE, et al., 1996).

A difusão de  $Ca$  e  $O$  para o aluminato é interrompida pela formação da camada externa de CaS. O CaO contido nos aluminatos interiores à camada de CaS continua a se difundir para as camadas mais pobres em CaO. O resultado é um aluminato homogêneo contendo um teor de CaO abaixo do esperado pela termodinâmica, coberto por uma camada de CaS (YE, et al., 1996). Outra forma de se observar o mecanismo apresentado na Figura 45 é através da

Figura 46.

Figura 46 - Mecanismo de globulização de inclusões para aço com adição de ligas com enxofre.

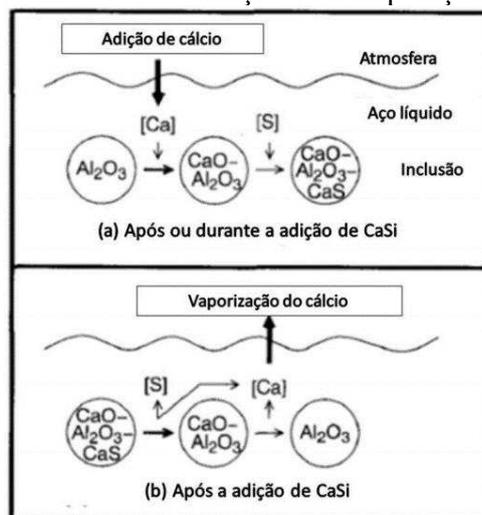


Fonte: (YE, et al., 1996).

Para Higuchi (HIGUCHI, , et al., 1996) a modificação das inclusões pela adição do Cálcio ocorre como descrito a seguir. Inicialmente o Cálcio dissolvido no aço reage rapidamente com inclusões de alumina formando aluminatos e sulfetos de Cálcio. Os teores de CaO e CaS nas inclusões diminuem gradualmente à medida que ocorre a vaporização do Cálcio com o passar do tempo (

Figura 47). Nos seus experimentos, o Cálcio dissolvido modificou rapidamente a composição química das inclusões, devido à sua elevada taxa de evaporação. Ele também investigou a relação entre Cálcio dissolvido, o CaO e o CaS contido nas inclusões e mostrou que as condições críticas para a presença da fase CaS nas inclusões tiveram uma boa correlação com o que foi previsto, baseado na termodinâmica. Porém, os fatores que controlam o tempo de dissolução do Cálcio e a composição química das inclusões não foram bem esclarecidos.

Figura 47 - Mecanismo de modificação da composição química das inclusões.

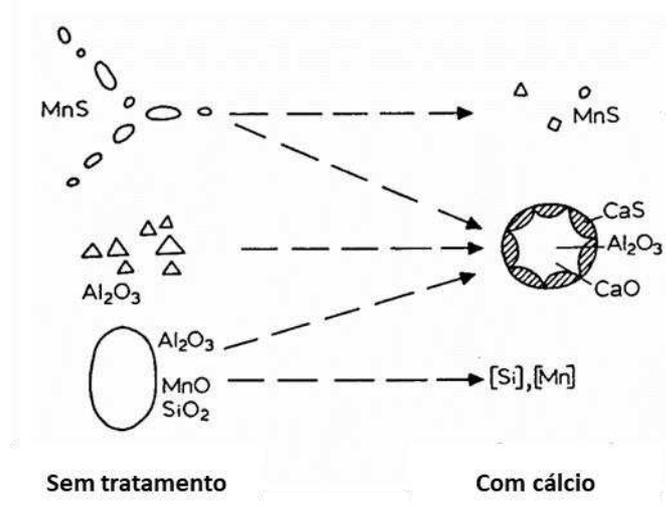


Fonte: (HIGUCHI, , et al., 1996).

Segundo Choudhary (CHOUDHARY & GHOSH, 2008) o grau em que as inclusões de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  são modificadas pelo tratamento do aço com Cálcio depende da reação competitiva entre  $[\text{O}]$  e  $[\text{S}]$  com Cálcio no aço líquido. Quando o Cálcio é adicionado no aço desoxidado ao Alumínio, primeiro ocorre a conversão das inclusões de alumina em aluminatos de Cálcio. Se o aluminato de Cálcio formado tiver elevado teor de  $\text{CaO}$ , a inclusão terá uma alta capacidade de dessulfurar, podendo absorver quantidades significativas de enxofre. Como o aço resfria, a solubilidade do enxofre na inclusão diminui, precipitando o  $\text{CaS}$  e resultando em uma inclusão duplex de  $\text{CaS}$  ou  $\text{CaS-MnS}$  e aluminato de Cálcio.

Um importante aspecto da adição de Cálcio durante o tratamento do aço é a formação dos aluminatos de Cálcio líquidos e o efeito da modificação do Cálcio na morfologia das inclusões (Figura 48). Na prática 0,5-0,7 kg de  $\text{CaSi}$  por tonelada de aço é suficiente para controlar a morfologia das inclusões, dando origem a pequenas inclusões globulares cobertas com uma camada de  $\text{CaS}$ , que são menos prejudiciais às propriedades físicas e mecânicas do aço (DEO & BOOM, 1993).

Figura 48 - Representação esquemática da modificação das inclusões pelo tratamento com Cálcio.



Fonte: (DEO & BOOM, 1993).

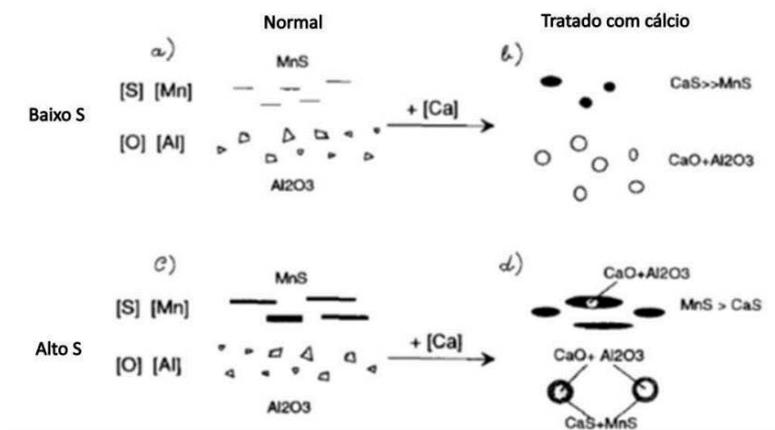
Para Holappa (HOLAPPA, et al., 2003) ao adicionar Cálcio em aços desoxidados ao Alumínio, as inclusões de alumina pura mudam gradualmente para aluminatos de Cálcio líquidos na temperatura de  $1600^\circ\text{C}$ , quando o teor de  $\text{CaO}$  atinge 35%. Com baixos teores de Alumínio e enxofre (0,01% ambos), não há nenhuma saturação de  $\text{CaS}$ , mas a primeira fase a ser precipitada com a saturação do  $\text{CaS}$  é o silicato de Cálcio. Com alto teor de enxofre (0,05 ou 0,1% S), a

saturação do CaS é facilmente alcançada provocando a reação de dessulfuração e limitando a possibilidade de modificar as inclusões em aços resulfurados.

O efeito das modificações em inclusões de óxido de Cálcio pode ser visto na Figura 49. O Cálcio é convertido gradualmente de inclusões de alumina dura e sólida em aluminatos de Cálcio líquidos, que tomam uma forma globular no aço líquido, que se mantêm durante a solidificação e após a laminação. A modificação das inclusões de óxido tem um efeito benéfico durante o lingotamento, reduzindo a obstrução das válvulas submersas do lingotamento contínuo, causado por deposição de inclusões de alumina. A maior parte do enxofre pode estar associada aos sulfetos de Cálcio em aços de baixos teores de enxofre ( $S < 0,005\%$ ) e quantidade mínima de enxofre é precipitada como sulfetos de manganês. Assim, a maioria dos sulfetos quase não se deformam durante a laminação (Figura 49 (b)) (HOLAPPA , et al., 2003).

Se o teor de enxofre é alto ( $S > 0,030\%$ ), não é possível ter todo o enxofre na forma de CaS, mas na forma de MnS contendo um pouco de CaS (Figura 49(d)). Eles são deformáveis, mas menos do que na forma de MnS pura. Os sulfetos muitas vezes estão combinados com a fase óxida como "oxisulfetos", conforme mostrado na Figura 49. As inclusões típicas para os aços tratados com Cálcio e alto teor de enxofre são inclusões de aluminatos de Cálcio, que são cercados por um anel de sulfeto (Figura 49(d)). A maior parte dessas inclusões são muito pequenas, menores que  $5\mu\text{m}$ . Dependendo da prática de produção de cada aciaria, eventualmente inclusões grandes podem ser encontradas.

Figura 49 - Inclusões de óxidos e sulfetos no estado laminado. a) Baixo enxofre, desoxidado com Alumínio; b) Baixo enxofre, desoxidado com Alumínio e tratamento com Cálcio; c) Alto enxofre, desoxidado com Alumínio; d) Alto enxofre, desoxidado com Alumínio e tratamento com Cálcio.



Fonte: (HOLAPPA , et al., 2003).

Berlini (BERLINI, 2017) avaliou a eficiência do tratamento de Cálcio através da distribuição da relação Ca/Al dos aluminatos nas amostras de distribuidor. Os aluminatos de Cálcio CA<sub>6</sub>, CA<sub>2</sub>, CA, C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> e C<sub>3</sub>A podem ser expressos pela relação Ca/Al de suas composições estequiométricas. A Tabela 15 fornece tal relação para os aluminatos de Cálcio considerados neste estudo. Para a alumina, esta relação é zero, uma vez que não possui Ca em sua composição estequiométrica.

Tabela 15 - Relação Ca/Al em peso, para os aluminatos de Cálcio.

Composto	A	CA <sub>6</sub>	CA <sub>2</sub>	CA	C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> A
Relação Ca/Al, em peso	0,00	0,12	0,37	0,74	1,27	2,22

Fonte: (BERLINI, 2017).

Para se avaliar a distribuição de frequência das relações Ca/Al das inclusões, foi proposta uma equação, na qual se desconta o Cálcio que está unido ao enxofre, formando CaS:  $Ca_{Al} = Ca_t - Ca_{CaS}$ ; onde:  $Ca_{Al}$  = teor de Ca presente nos aluminatos;  $Ca_t$  = teor de Ca total das inclusões e;  $Ca_{CaS}$  = teor de Ca que forma CaS. Portanto, a relação ficou como  $Ca_{Al}/Al$  (BERLINI, 2017). A distribuição da relação  $Ca_{Al}/Al$  foi avaliada na forma de histograma, para cada fase mostrada na Tabela 15. As classes de frequência estão distribuídas conforme a Tabela 16.

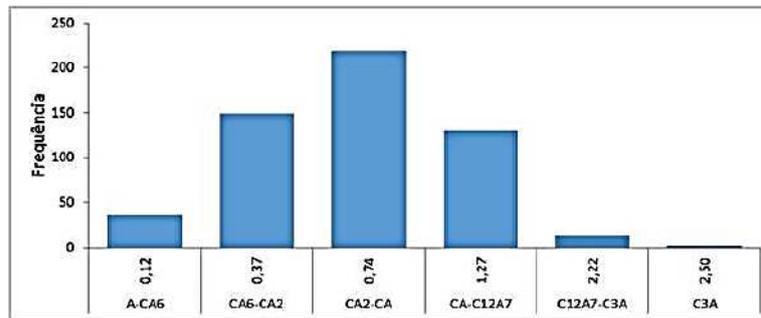
Tabela 16 - Faixas de valores para as classes de frequência da relação Ca/Al.

Classe	Valor
<b>A-CA<sub>6</sub></b>	$x \leq 0,12$
<b>CA<sub>6</sub>-CA<sub>2</sub></b>	$0,12 > x \leq 0,37$
<b>CA<sub>2</sub>-CA</b>	$0,37 < x \leq 0,74$
<b>CA-C<sub>12</sub>A<sub>7</sub></b>	$0,74 < x \leq 1,27$
<b>C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>-C<sub>3</sub>A</b>	$1,27 < x \leq 2,22$
<b>C<sub>3</sub>A</b>	$2,22 < x \leq 2,50$

Fonte: (BERLINI, 2017).

Como exemplo da análise de Berlini (BERLINI, 2017), a Figura 50 apresenta a distribuição de frequência para a amostra de um aço no Lingotamento Contínuo, onde a faixa de maior frequência é a CA<sub>6</sub>-CA<sub>2</sub>, ambas as fases sólidas durante o lingotamento. A faixa CA-C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> é a de menor frequência relativa dentre todas as amostras avaliadas por Berlini (BERLINI, 2017), embora seja a faixa que garante uma boa porção de inclusões líquidas durante o lingotamento.

Figura 50 - Distribuição de frequência da relação Ca/Al para as corridas do Aço SAE 104.



Fonte: (BERLINI, 2017).

Berlini (BERLINI, 2017) também avaliou a lingotabilidade de algumas corridas conforme a variação do tampão durante o lingotamento. O tampão é um controlador de fluxo no lingotamento e infere-se que sua estabilidade está relacionada a ausência de obstruções. O método adotado foi a avaliação através da posição do tampão do distribuidor, em mm, no início e fim da corrida e sua divisão pelo tempo decorrido entre as duas medições, em horas, resultando em uma taxa de variação da posição do tampão. A taxa média entre os veios operantes no momento de produção da corrida é considerada então como a medida da lingotabilidade da corrida, em mm/h.

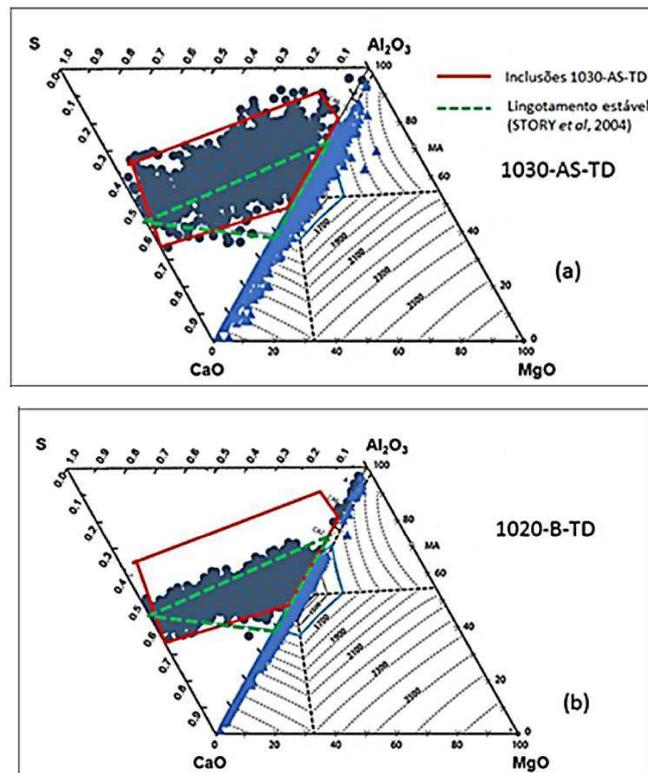
As amostras de menor e maior taxa de variação do tampão em mm/h são apresentadas na

Figura 51(a). Este aço foi classificado com enxofre mais alto e apresenta as inclusões deslocadas para o sentido da  $Al_2O_3$ , estando de acordo com o proposto por Story (STORY, et al., 2004) que indica a tendência de obstrução nesta região.

As amostras representadas na

Figura 51(b), apresentaram comportamento de leve desgaste de refratário durante o lingotamento. Story (STORY, et al., 2004) classificam a região ocupada pelas inclusões dessa amostra como “lingotamento estável”. Nota-se uma coerência entre as regiões de lingotamento estável, os resultados de inclusões e a tendência de obstrução encontrada na prática.

Figura 51 - Comparação das inclusões das amostras 1030-AS-TD (a) e 1020-B-TD(b), que apresentaram a maior e menor taxa de variação do tampão, respectivamente.

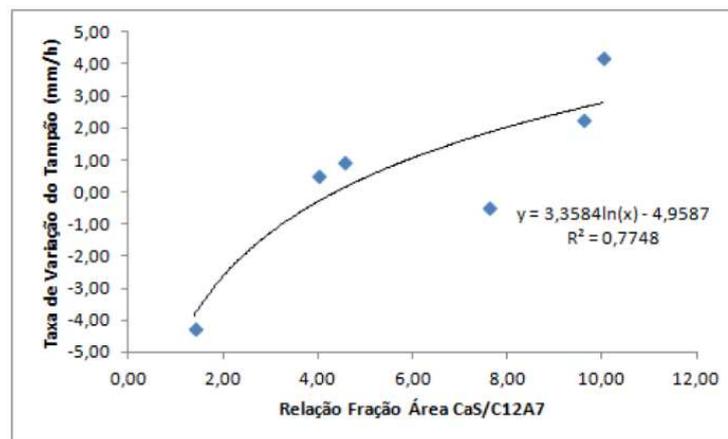


Fonte: (BERLINI, 2017).

Uma correlação entre a lingotabilidade e as fases presentes nas inclusões é proposta

Figura 52. A taxa de variação do tampão foi comparada à relação em área entre CaS e  $C_{12}A_7$ , nas amostras de distribuidor. Portanto, observa-se uma forte relação da lingotabilidade com a razão entre as áreas de CaS (sólido) e  $C_{12}A_7$  (líquido). Em outros termos, a lingotabilidade depende da fração de inclusões líquidas presentes no banho e a taxa de variação do tampão é menor quanto maior for a fração de fase líquida nas inclusões. A pior lingotabilidade em uma das corridas foi atribuída ao seu teor de enxofre mais elevado, culminando na menor fração de  $C_{12}A_7$ .

Figura 52 - Influência da relação Sulfetos/ $C_{12}A_7$  na lingotabilidade das corridas estudadas.



Fonte: (BERLINI, 2017).

A metodologia adotada permitiu concluir que o perfil inclusionário das corridas avaliadas é composto predominantemente de  $Al_2O_3$ , previamente à adição de Cálcio, podendo conter um teor de MgO de até 30% nessas inclusões. Após a adição de Cálcio ocorre a modificação da  $Al_2O_3$  em aluminatos de Cálcio de menor temperatura de fusão e uma formação de CaS também é observada (BERLINI, 2017).

As corridas com maior teor de enxofre não apresentaram uma modificação completa da alumina em aluminatos líquidos. Os aluminatos formados foram  $CA_2$  e CA e uma fração de área inesperada de CaS. Acredita-se que o teor de enxofre pode promover uma formação elevada de CaS sólido na superfície da inclusão, limitando a difusão do Cálcio e impedindo a modificação da alumina em aluminatos líquidos. Apesar de haver uma janela de inclusões líquidas, questões cinéticas possivelmente não permitiram o atingimento do equilíbrio em situações de enxofre elevado. Acredita-se que uma adição maior de Cálcio não formaria inclusões líquidas, mas sim uma quantidade ainda maior de CaS e CaS+Aluminato, culminando em obstrução por CaS (BERLINI, 2017).

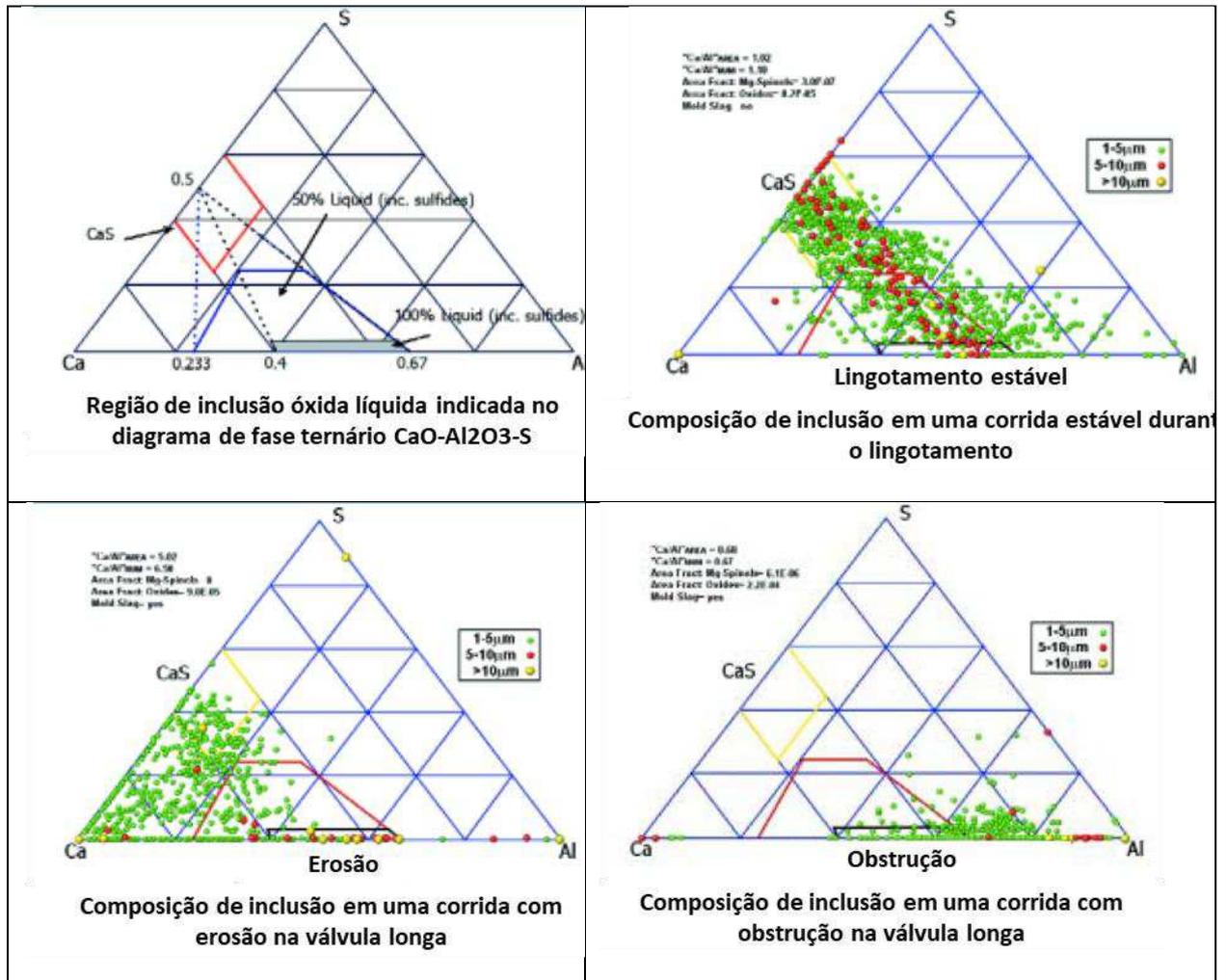
A lingotabilidade foi correlacionada com a razão entre a área de CaS pela área de  $C_{12}A_7$ , concluindo-se que quanto menor a relação, melhor é a lingotabilidade. Assim, acredita-se que a formação de 100% de inclusões líquidas não é imprescindível para se obter uma boa lingotabilidade, contudo quanto maior sua fração no universo inclusionário, melhor será a lingotabilidade. Conclui-se que o teor de Alumínio mais baixo auxilia na redução da fração de óxidos antes da adição de Cálcio, sendo uma via para a economia de tal insumo. Menores teores de Oxigênio Total demandam menores quantidades de Cálcio para a modificação das inclusões (BERLINI, 2017).

A adição de Cálcio no aço resulta inicialmente em uma conversão mais ou menos pronunciada da alumina em aluminatos de Cálcio até o começo da formação de sulfetos de Cálcio. Os sulfetos de Cálcio são sólidos nas temperaturas de trabalho do aço e podem ocasionar a obstrução nas válvulas submersas semelhante à causada pela alumina. O intervalo no qual todos os óxidos são líquidos, sem formação de sulfetos sólidos é o alvo de tratamento com Cálcio. A sua localização exata depende do enxofre e do Oxigênio Total contido no aço (BERLINI, 2017).

Story (STORY, et al., 2004) apresenta, em diagrama ternário, a região onde a inclusão é 100% líquida. Considerando esse conceito e dados práticos, ficou evidenciado as características da inclusão e sua relação com a obstrução, desgaste de refratários e boa lingotabilidade. A

Figura 53 apresenta suas conclusões.

Figura 53 - Composição química das inclusões e seus efeitos na lingotabilidade.



Fonte: (STORY , et al., 2004).

Story (STORY , et al., 2004) estabelece que para garantir que a inclusão esteja 100% líquida, a relação Ca/Al deve estar entre 0,5 e 1,5. A equação a ser utilizada deve ser a Equação 25.

$$\frac{Ca}{Al} = \frac{Ca - (S - 2)}{Al} \quad \text{Equação 25}$$

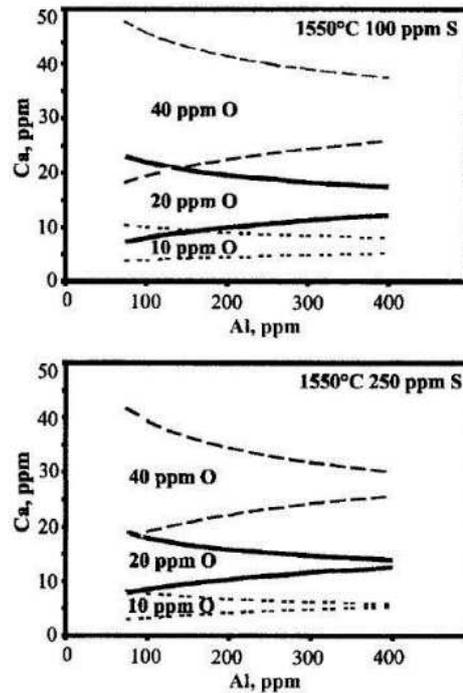
Onde Cálcio, Alumínio e enxofre são os valores em % da composição química da inclusão.

### 3.11. Relação entre Cálcio e Oxigênio Total

Segundo Holappa (HOLAPPA , et al., 2003) o teor de oxigênio naturalmente influi na quantidade de Cálcio necessária para converter a alumina em inclusões de aluminatos Cálcio. A Figura 54 mostra os resultados para teores de Oxigênio Total de 10, 20 e 40 ppm, combinado com teores de enxofre de 100 a 250 ppm. Para baixos teores de oxigênio, a janela líquida é obtida com uma pequena quantidade de Cálcio, porém ela fica muito estreita. Quando o teor de oxigênio é

aumentado, a quantidade de Cálcio aumenta e a janela fica mais larga. O efeito do enxofre pode ser visto nas posições das linhas de saturação do CaS. O alto teor de enxofre desloca as linhas para baixo fazendo com que a janela fique ainda mais estreita. Na prática siderúrgica, a dispersão do teor de oxigênio e a difícil predição do rendimento do Cálcio podem trazer problemas no tratamento com Cálcio.

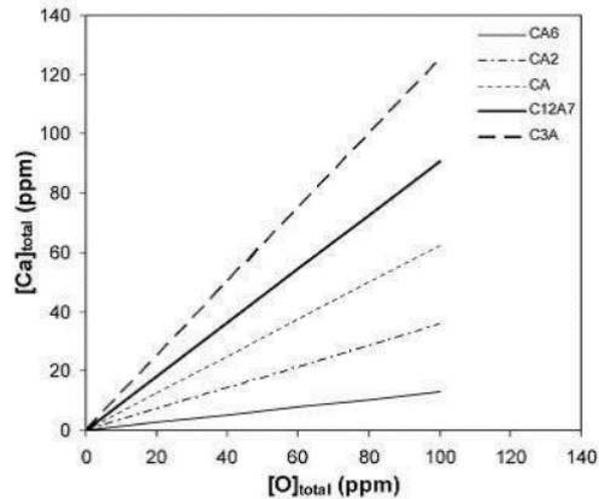
Figura 54 - Efeito do Oxigênio Total (10, 20 e 40 ppm) na janela líquida com 100 ou 250 ppm de enxofre.



Fonte: (HOLAPPA, et al., 2003).

Para Choudhary (CHOUDHARY & GHOSH, 2008) o teor de Oxigênio Total do aço fornece uma previsão sobre a concentração de inclusões de óxido em aços com baixos teores de enxofre. Portanto, o grau de modificação das inclusões pode ser monitorado através da medição do Oxigênio Total e Ca total no aço. Com base na estequiometria de vários compostos do sistema  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , valores de  $\text{Cálcio}_{\text{total}}/[\text{O}]_{\text{total}}$  têm sido calculados para a variação de cada composto. A partir dos valores de  $\text{Cálcio}_{\text{total}}/[\text{O}]_{\text{total}}$  e a variação do  $\text{Cálcio}_{\text{total}}$  com o  $[\text{O}]_{\text{total}}$  no aço, foi possível deduzir os tipos de aluminatos de Cálcio formados, como mostrado na Figura 55.

Figura 55 - Parcelas de Cálcio e Oxigênio Total no aço para diversas composições das inclusões de aluminatos de Cálcio.

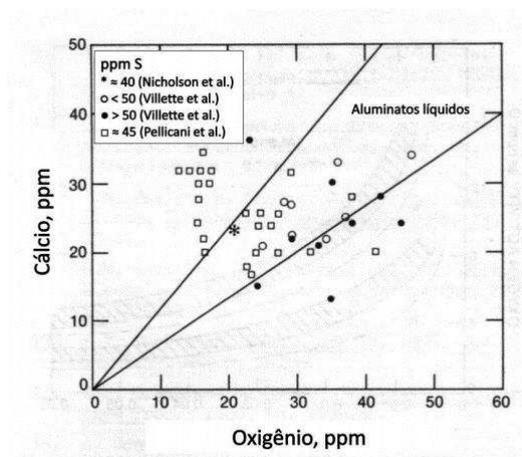


Fonte: (CHOUDHARY & GHOSH, 2008).

Segundo Turkdogan (TURKDOGAN, 1988) valores semelhantes entre  $Ca_{total}/O_{total}$  nos aços desoxidados ao Alumínio com diferentes teores de enxofre e a formação de inclusões de aluminatos líquidos, foram demonstrados por vários autores (

Figura 56). Nos aços com baixos teores de enxofre contendo de 50 a 80 ppm de oxigênio, a relação Ca/O precisa estar na faixa de 0,7 a 1,2 para uma completa conversão do CaS saturado em aluminatos de Cálcio líquidos. Para aços com teores de enxofre > 100 ppm, a relação Ca/O está na faixa de 0,36 a 0,6, correspondendo à formação de aluminatos sólidos  $CaO \cdot Al_2O_3$  e  $CaO \cdot 2Al_2O_3$  ou  $CaO \cdot 6Al_2O_3$  revestido com CaS, os quais causam obstrução nas válvulas submersas.

Figura 56 -Teores de Cálcio e oxigênio em aços desoxidados ao Alumínio em relação à região da composição dos aluminatos de Cálcio líquidos.

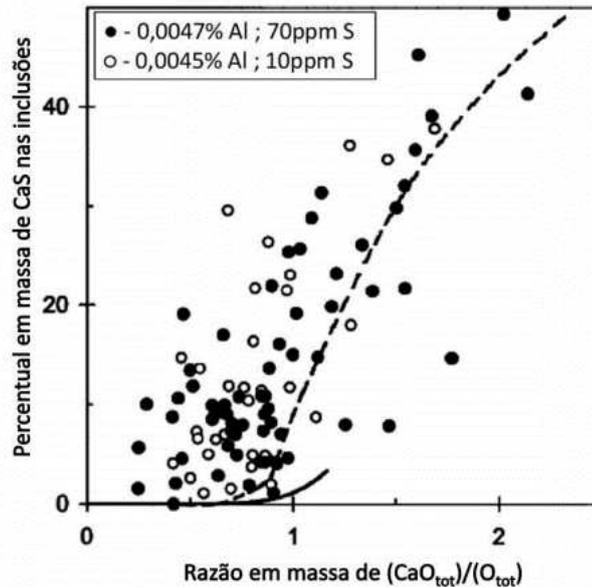


Fonte: (TURKDOGAN, 1988).

Bannenberg (BANNENBERG, 1995) estudou o comportamento da lingotabilidade dos aços em função da composição química das inclusões formadas após o tratamento com Cálcio e a relação  $Ca_{total}/O_{total}$ . Ele observou que um aço contendo apenas inclusões puras de alumina tem uma lingotabilidade moderada, que é deteriorada a partir da transformação das inclusões de alumina em aluminatos. A lingotabilidade começa a melhorar somente após a formação da primeira fase líquida, aproximadamente quando a relação  $Ca/O_{total}$  atinge 0,36 e é estabilizada durante a formação de fase  $C_{12}A_7$ , que ocorre quando a relação  $Ca/O_{total}$  atinge 0,6, onde 100% das inclusões estão líquidas (Figura 43).

Geldenhuis (GELDENHUIS & PISTORIUS, 2000) também monitoraram a modificação das inclusões medindo os teores de oxigênio e Cálcio totais contidos no aço. A relação em massa de  $(Ca_{tot})/(O_{tot})$  maior que 0,6 é considerada satisfatória para proporcionar uma boa lingotabilidade. Se  $(Ca_{tot})/(O_{tot})$  for igual a 0,6, as inclusões serão uma mistura de fase sólida CA e de fase líquida  $(CaO)_{0,57}(Al_2O_3)_{0,43}$  na temperatura de trabalho do aço, 1550°C. Isto pode ser suficiente para garantir uma boa lingotabilidade, mas não é suficiente para tornar as inclusões 100% líquidas. A completa fusão das inclusões pode ser alcançada quando a relação  $(Ca_{tot})/(O_{tot}) \geq 0,77$  na temperatura de 1550°C (ou seja, quando a maioria das inclusões formadas estão na fase  $C_{12}A_7$ ). A relação entre o teor de CaS contido nas inclusões e a razão  $(Ca_{total}/O_{total})$  das inclusões (Figura 57) mostra uma tendência geral de aumento do teor de CaS das inclusões com o aumento da  $(Ca_{total}/O_{total})$ . Entretanto, o teor de CaS é geralmente mais elevado do que o previsto no equilíbrio, provavelmente por uma tendência cinética (possivelmente o Cálcio injetado é mais susceptível de reagir com o enxofre dissolvido uniformemente distribuído, antes de modificar as inclusões de alumina, mesmo que termodinamicamente a última reação seja a mais favorecida). É interessante notar que quase todo o CaS está associado com a modificação das inclusões.

Figura 57 - Comparação entre o percentual em massa de CaS nas inclusões e a razão em massa entre (Catot)/(Otot).



Fonte: (CHOUDHARY & GHOSH, 2008).

### 3.12. Rendimento do Cálcio

Mercier (Mercier, Maio/2014) cita que vários são os fatores que influenciam o rendimento da adição do Cálcio no aço, entre eles estão nível de oxidação, tempo de tratamento e velocidade de injeção do arame. A alta reatividade do Cálcio e a alta pressão de vapor levam a um baixo rendimento durante o tratamento do aço. Em geral o rendimento é definido como a razão entre o Cálcio remanescente e a quantidade total adicionada, que pode variar entre 10 e 30%. O Cálcio total é reduzido ao longo do processo, e o rendimento será diferente se medido imediatamente após a sua adição ou no produto. O rendimento da adição do Cálcio depende das condições de injeção, como a qualidade do contato entre o metal e o pó de Cálcio, e a capacidade de dissolução da liga. Quando o Cálcio é injetado na panela, foram consideradas três profundidades:

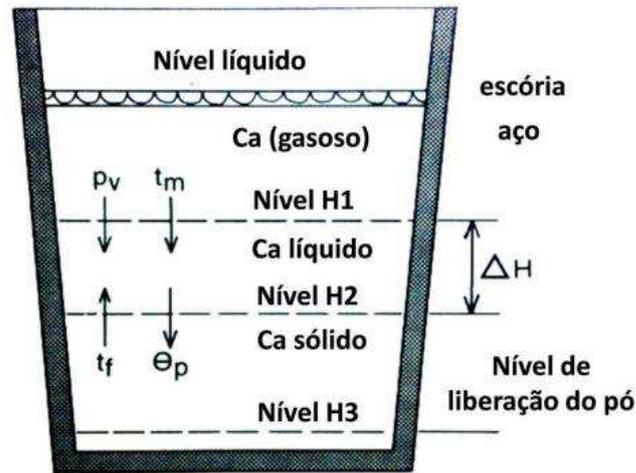
Nível H1 – Onde a pressão do líquido é igual à pressão de vapor do Cálcio injetado. A 1600°C a pressão de vapor para o Cálcio puro é 1,8 atm, o que coloca o nível H1 a 1,1 metros abaixo do nível do líquido. Acima de H1, o Cálcio é gasoso a 1600°C;

Nível H2 – Onde o pó torna-se líquido. Para profundidades maiores que H2, o pó injetado está sólido;

Nível H3 – Onde o invólucro de aço do arame funde e libera a liga em pó.

A Figura 58 demonstra as três profundidades consideradas.

Figura 58 - Profundidades de dissolução da liga de Cálcio na panela.



Fonte: (PELLICANI, et al., 1988).

A dissolução do Cálcio é rápida quando o pó de Cálcio se torna líquido, portanto, a reação com o metal líquido é mais eficiente entre os níveis H1 e H2. O rendimento da injeção aumenta à medida em que o nível H1 aumenta e o nível H2 diminui (Mercier, Maio/2014).

Turkdogan (TURKDOGAN, 1988) mostra que o balanço para o consumo de Cálcio é dado pelo seguinte somatório:

$$W_i = W_b + W_o + W_{\circ} + W_s + W_v \quad \text{Equação 26}$$

Onde:

$W_i$  = quantidade de Cálcio adicionado;

$W_b$  = quantidade de Cálcio dissolvido no banho;

$W_o$  = quantidade de Cálcio retida em forma de inclusões de aluminatos e sulfetos;

$W_{\circ}$  = quantidade de Cálcio que reagiu com a alumina, e em seguida flutuou;

$W_s$  = quantidade de Cálcio que reagiu com a escória de panela;

$W_v$  = quantidade de Cálcio que vaporizou e queimou na superfície do aço líquido.

A eficiência de retenção do Cálcio no aço líquido é representada por:

$$\text{Eficiência (\%)} = (W_o / W_i) * 100\% \quad \text{Equação 27}$$

Para Lu (LU, et al., 1988) os rendimentos do Cálcio são calculados no processo industrial considerando-se o Cálcio retido e o Cálcio injetado no aço líquido.

$$\text{Rendimento do cálcio} = \frac{(Ca_{final}(\%) - Ca_{inicial}(\%)) * \text{Peso aço líquido (tons)}}{Ca_{adicionado} (tons)} \quad \text{Equação 28}$$

Onde:

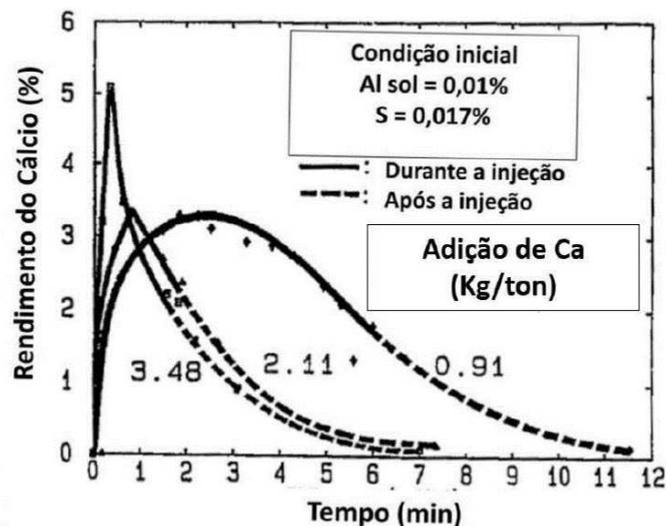
$C_{\text{inicial}}$ : Teor de Ca antes da adição de cálcio;

$C_{\text{final}}$ : Teor de Ca no distribuidor;

$C_{\text{adicionado}}$ : Quantidade de Ca adicionado.

Os testes industriais realizados por Lu (LU, et al., 1988) comparam o Cálcio total antes e depois da adição com diferentes taxas de injeção de CaSi, conforme visto na Figura 59. Nota-se que o rendimento do Cálcio é aumentado até a metade do tempo de injeção e, após este momento, ele é reduzido.

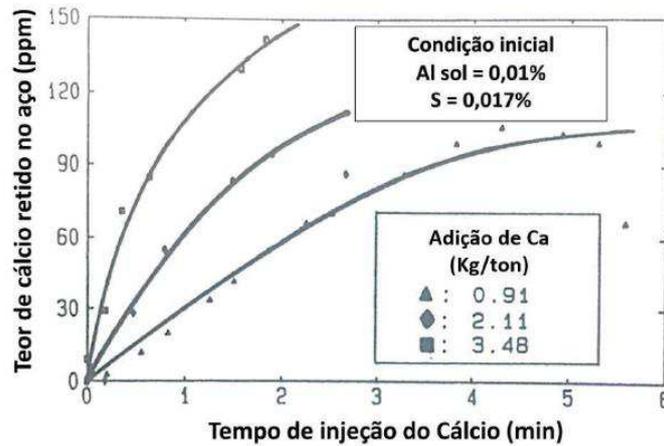
Figura 59 - Rendimento do Cálcio em função do tempo para três diferentes taxas de injeção.



Fonte: (LU, et al., 1988).

A Figura 60 demonstra que a quantidade de Cálcio retida no aço tende a ser maior quanto menor for a taxa de injeção. O teor de Cálcio aumenta rapidamente no início da injeção e se estabiliza após um curto período.

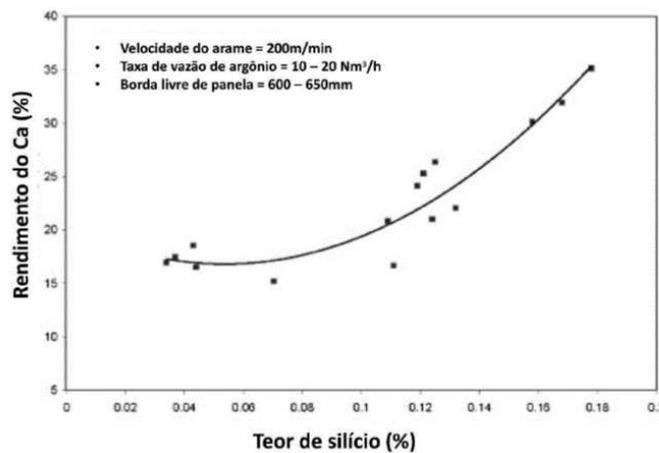
Figura 60 - Quantidade de Cálcio retido no aço em função do tempo de injeção para três diferentes adições.



Fonte: (LU, et al., 1988).

Basak (BASAK, et al., 2010) estudaram o rendimento do Cálcio, e correlacionaram este resultado com vários parâmetros, como: teor de silício, velocidade de adição do arame de CaSi e temperatura do banho. O efeito do teor de silício sobre o rendimento do Cálcio é mostrado na Figura 61, mantendo-se constante a velocidade do arame, a vazão de argônio e a borda livre da panela. Foi observado que o rendimento aumenta com o aumento do teor de silício no aço. Isto pode ser atribuído ao fato de que os teores de silício mais alto no aço mantem a pressão de vapor do Ca mais baixa e, conseqüentemente, faz com que o Cálcio vaporize menos.

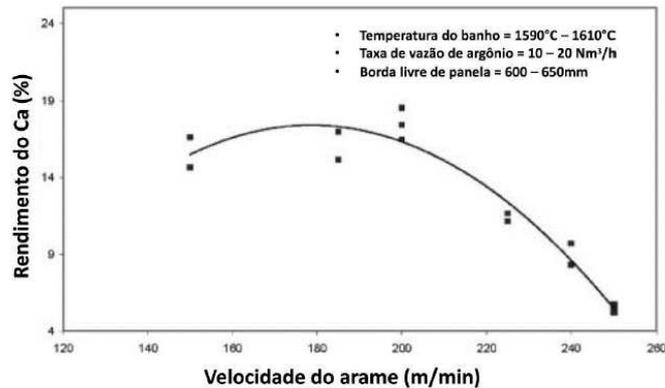
Figura 61 - Rendimento do Ca em função do teor de silício.



Fonte: (BASAK, et al., 2010).

O efeito de diferentes velocidades de adição de arame no rendimento do Cálcio é mostrado na Figura 62.

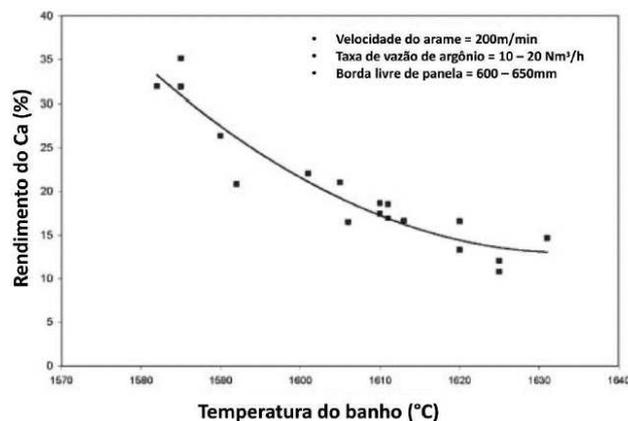
Figura 62 - Rendimento do Cálcio em função da velocidade de injeção do arame.



Fonte: (BASAK, et al., 2010).

Observa-se que o rendimento do Cálcio varia muito pouco até uma velocidade de 200m/min, após isso ele cai drasticamente. Segundo Basak (BASAK, et al., 2010), com o aumento da velocidade, o arame atinge uma maior profundidade aumentando o rendimento da liga, mas por outro lado uma velocidade muito alta pode acarretar uma fusão mais rápida do arame, liberando mais rapidamente o pó que, como consequência, vaporiza mais rapidamente. A Figura 63 apresenta a relação entre o rendimento do Cálcio e a temperatura do banho.

Figura 63 - Rendimento do Cálcio em função da temperatura do banho.

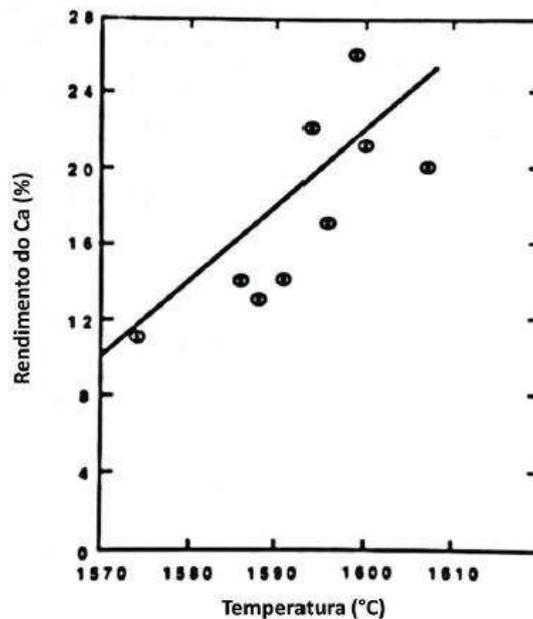


Fonte: (BASAK, et al., 2010).

A relação entre rendimento e temperatura era esperado pois, com o aumento da temperatura do banho, o arame funde mais rapidamente e o pó de CaSi é liberado em uma profundidade mais baixa dentro do aço, provocando a perda pela queima do Cálcio para atmosfera (BASAK, et al., 2010).

Kor (KOR, 1998) cita que a retenção do Cálcio em uma corrida de 123 toneladas é determinada pela quantidade de Cálcio adicionado e pelo Cálcio retido na amostra retirada após esta adição. A Figura 64 demonstra que o rendimento aumenta à medida que a temperatura é aumentada.

Figura 64 - Eficiência do rendimento do Cálcio em função da temperatura.



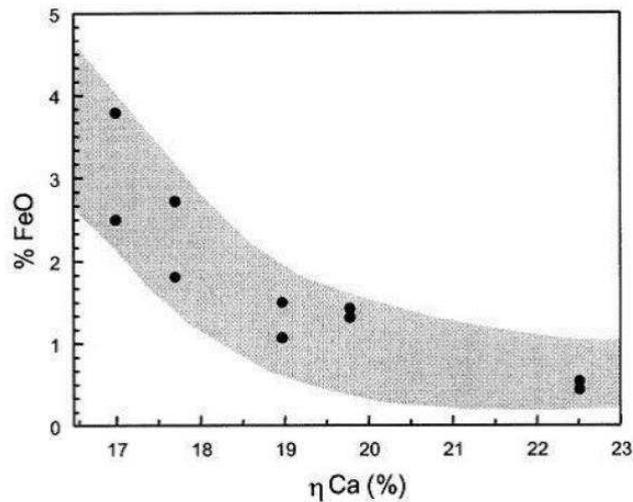
Fonte: (KOR, 1998).

Ressalta-se os resultados antagônicos apresentados nas Figuras 63 e 64, indicando relações distintas entre temperatura e rendimento e conseqüentemente, a necessidade de aprofundamento no tema.

Apesar da pressão de vapor do Cálcio aumentar com o aumento da temperatura do banho líquido, o aumento na eficiência de retenção de Cálcio é devido a taxa de reação mais rápida entre o Cálcio e os componentes presentes no aço (KOR, 1998).

Ciccuti (CICCUTI, et al., 2001) avaliaram o rendimento do Cálcio em função das variáveis temperatura do banho, tipo de liga de Cálcio utilizada e composição da escória. Foi observado que o FeO contido na escória apresentou um importante efeito no rendimento (Figura 65), podendo ser atribuído ao alto potencial de oxidação do Cálcio durante o tratamento do aço.

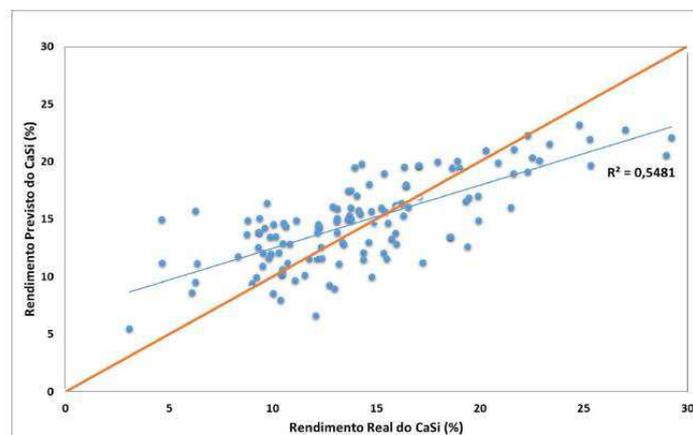
Figura 65 - Influência do FeO da escória no rendimento do Cálcio.



Fonte: (CICCUTI, et al., 2001).

Mercier (Mercier, Maio/2014) realizou uma análise estatística e identificou o Ca, Si,  $O_{tot}$  e temperatura como as variáveis mais relevantes estatisticamente. A utilização destas quatro variáveis apresentou uma correlação moderada com os valores de rendimentos reais, conforme Figura 66.

Figura 66 - Correlação entre o rendimento previsto e o real (%).



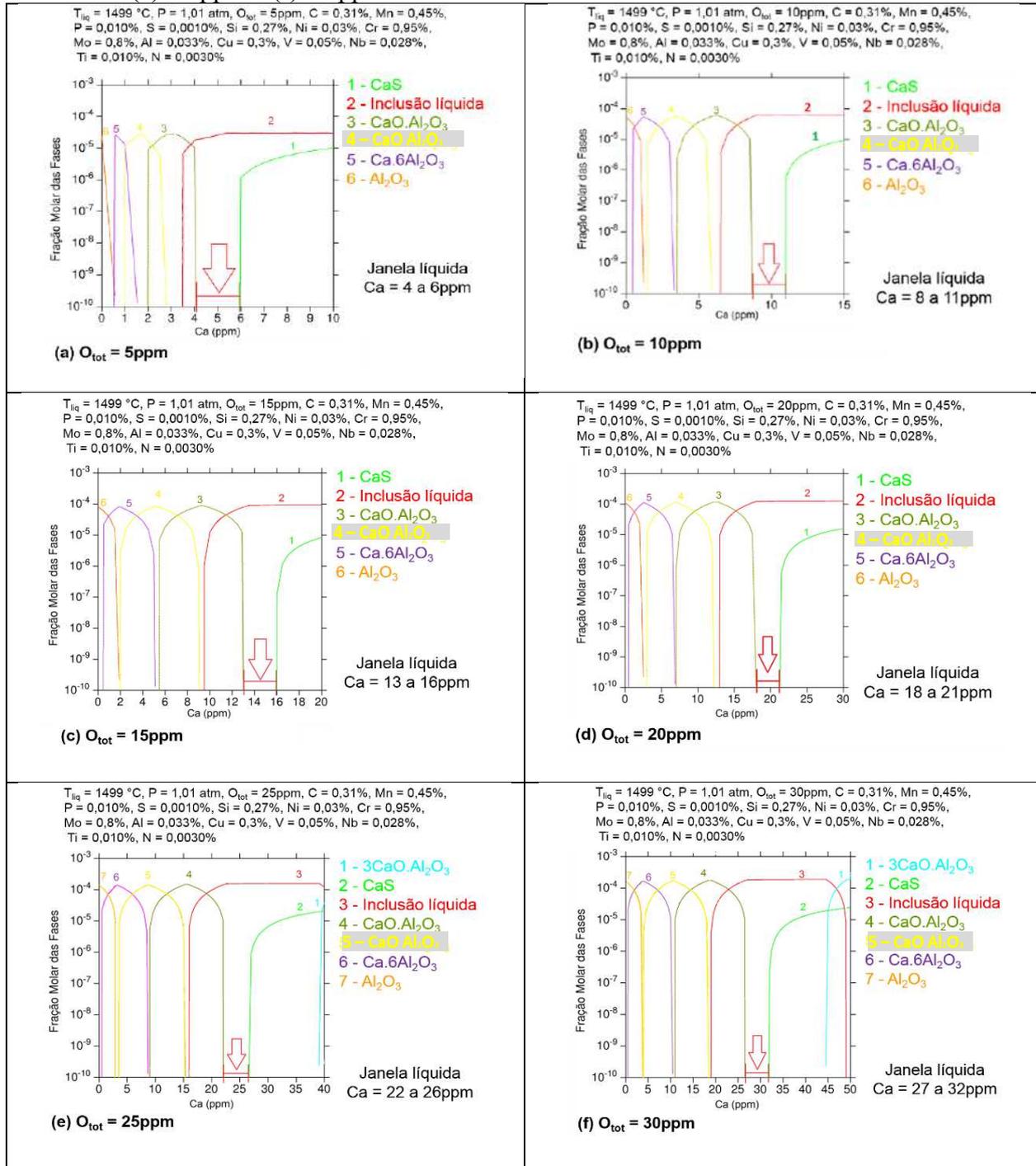
Fonte: (Mercier, Maio/2014)

### 3.13. Janela de Lingotamento

Mercier (Mercier, Maio/2014) realizou simulações de janelas de lingotamento, utilizando o *software* comercial de termodinâmica computacional *Thermocalc*, onde uma relação direta entre Ca e  $O_{tot}$  foi empregada para identificar os compostos formados. Para o aço em questão, Mercier verificou que as inclusões líquidas se formam quando esta relação está entre 0,8 e 1,2. As

inclusões se enriquecem com Ca quando a relação  $Ca/O_{tot}$  é maior que 1,2 e com alumina, quando o  $Ca/O_{tot}$  é menor que 0,8. Mercier (Mercier, Maio/2014) também realizou simulações variando o teor de Ca, para diferentes valores de Oxigênio Total. Os resultados são apresentados na Figura 67.

Figura 67 - Janelas de lingotamento para o aço microligado ao Cr e Mo para vários teores de Oxigênio Total. (a) 5 ppm, (b) 10 ppm, (c) 15 ppm, (d) 20 ppm, (e) 25 ppm e (f) 30 ppm.



Fonte: (Mercier, Maio/2014).

### 3.14. Métodos para Avaliação da Limpeza do Aço

As práticas de fabricação de aço são normalmente desenvolvidas para minimizar as inclusões prejudiciais que levam a defeitos do aço. Pretorius (PRETORIUS, 2002) cita que o nível de limpeza do aço é normalmente determinado por medições de Oxigênio Total, medições automáticas via MEV, técnicas de extração de inclusão, Emissão Ótica (OES) com Análise de Discriminação de Pulso (PDA) e sistemas de inspeção ótica.

Em geral, tais métodos de medição de nível inclusionário podem ser divididos entre diretos e indiretos (ZHANG & THOMAS, 2003).

- Métodos Diretos: Medição real do nível inclusionário. Há vários métodos diretos para avaliação das inclusões em amostras de aço solidificado, tanto em seções planas como em volumes, como por exemplo Microscopia Ótica (MO), Análise de Imagem (IA), Análise de *Baumann* e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Para o desenvolvimento do presente projeto de mestrado, foram utilizados Microscopia Ótica e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

- Métodos Indiretos: Dada as restrições de custo, tempo e dificuldades de amostragem, a limpeza do aço é geralmente avaliada em ambiente industrial utilizando medições de Oxigênio Total, pick-up de nitrogênio, perda de Alumínio solúvel, e outros métodos indiretos. Para esse desenvolvimento, o foco foi na medição de Oxigênio Total no lingotamento contínuo.

A seguir, são descritos os métodos mais comuns e efetivos para análise inclusionária (ZHANG & THOMAS, 2003) (BERLINI, 2017) (FACO, 2005).

#### 3.14.1. Métodos Diretos

Há vários métodos diretos para avaliação das inclusões em amostras de aço solidificado, tanto em seções planas como em volumes (ZHANG & THOMAS, 2003).

##### *Avaliação de Inclusões em Seções Planas*

**a) Contagem de Inclusão via Microscopia Ótica:** É um método que se aplica à classificação de inclusões do aço medidas durante os processos de refino ou lingotamento (KIESSLING, 1989). As inclusões são classificadas quanto à morfologia e composição química e são divididas em:

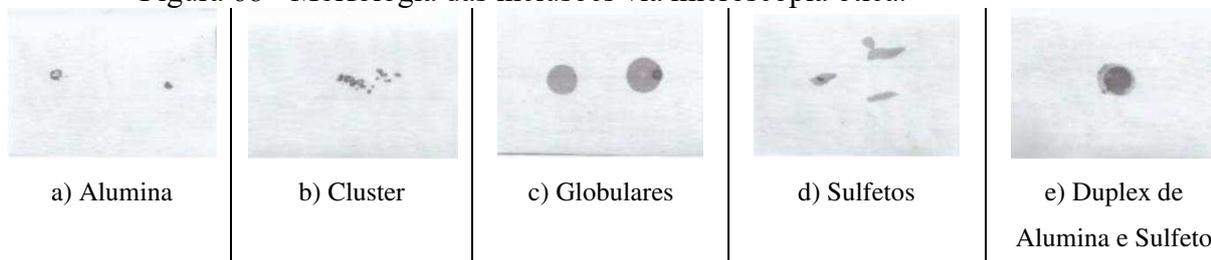
**ALUMINA:** Composto cristalino muito duro, raramente puro, podendo conter FeO e SiO<sub>2</sub>. Possui forma indefinida, variando de uma simples estria a uma complexa forma alinhada. Apresenta-se ao microscópio com tonalidade escura.

**CLUSTER:** Agrupamento de inclusões contendo quatro ou mais partículas, sendo de alumina ou de sulfeto de manganês.

**GLOBULARES:** Inclusões que possuem forma circular e podem ser compostas por vários elementos. Normalmente a sua forma é provocada pelo Cálcio que se encontra dissolvido no aço líquido até a solidificação, quando reage com enxofre promovendo a globulização de sulfeto e óxidos.

**OUTRAS:** São as inclusões que não se enquadram nas demais classes anteriores. Elas geralmente são: sulfetos e inclusões duplex ( $MnS/Al_2O_3$ ), podendo ainda ocorrer inclusões de titânio, vanádio, etc. O sulfeto é um composto cristalino, plástico, possui um aspecto cinza claro ou cinza escuro. Apresenta forma variável, às vezes lenticular ou de estria alongada e delgada. A inclusão duplex é aquela que possui duas fases distintas e aparece geralmente formada por sulfeto e alumina. A Figura 68 apresenta os formatos das inclusões a serem classificadas.

Figura 68 - Morfologia das inclusões via microscopia ótica.



Fonte: (FACO , 2005).

**b) Análise de Imagem (IA):** é um aprimoramento do método de Microscopia Ótica, onde as avaliações das inclusões são realizadas através de imagens digitalizadas, que distingue as diferentes colorações dos tipos de inclusões presentes. Uma má preparação da amostra pode levar a erros de análise.

**c) Análise de Baumann:** esse método popular e de baixo custo distingue macro inclusões e trincas em amostras pelo ataque por ácido de regiões ricas em enxofre (FACO , 2005);

**d) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):** o método revela claramente a morfologia das inclusões em escala tridimensional e a composição química das inclusões é medida pelo Electron Probe Micro Analyzer (EPMA) (KIESSLING, 1989);

**e) Espectrometria de Emissão Ótica com Análise de Discriminação de Pulso (OES-PDA):** este método analisa elementos dissolvidos no aço e é utilizado também para análise de distribuição de tamanho e composição de micro inclusões (KIESSLING, 1989).

#### *Avaliação de Inclusões em Volumes Sólidos*

**a) Ultrassom:** método de ensaio não-destrutivo que detecta inclusões maiores que 20 $\mu$ m em volumes sólidos de aço (KIESSLING, 1989);

**b) Detecção de Inclusões Mannesmann (MIDAS):** amostras de aço são primeiramente laminadas para a remoção de porosidades e em seguida submetidas ao ensaio de ultrassom para a detecção de inclusões;

**c) Microscopia Acústica de Varredura:** um volume de aço em forma de cone é inspecionado por um detector em espiral semelhante ao ultrassom e detecta, automaticamente, inclusões desde a superfície até o centro da amostra (KIESSLING, 1989).

**d) Detecção por Raios-X:** uma amostra é dividida em várias camadas e submetidas ao raio-X para posterior análise de imagem.

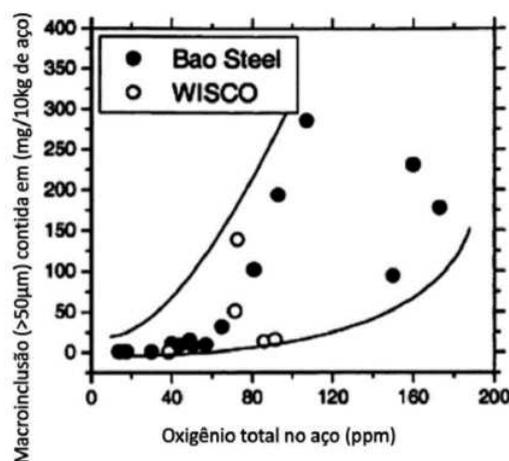
**e) Dissolução Eletrolítica:** a amostra é completamente dissolvida em ácido e as inclusões remanescentes coletadas para contagem e análise.

### 3.14.2. Métodos Indiretos

Dada as restrições de custo, tempo e dificuldades de amostragem, a limpidez do aço é geralmente avaliada em ambiente industrial utilizando medições de Oxigênio Total, pick-up de nitrogênio e outros métodos indiretos, conforme descritos a seguir:

**a) Medição de Oxigênio Total.** É a soma do oxigênio livre ou ativo e o oxigênio presente nas inclusões não-metálicas. Em aços desoxidados pelo Alumínio o oxigênio livre não varia muito, assim o Oxigênio Total é uma medida indireta razoável da quantidade de inclusões de óxido presentes (KIESSLING, 1989). A correlação entre o teor de Oxigênio Total com a ocorrência de macro inclusões nos aços está representada na Figura 69.

Figura 69 - Relação entre Oxigênio Total e a ocorrência de macro inclusões no aço.



Fonte: (ZHANG & THOMAS, 2003).

Zhang (ZHANG & THOMAS, 2003) cita que o oxigênio solubilizado no aço (O), somado ao oxigênio combinado na forma de inclusões, fornece o valor de Oxigênio Total (Ot). Como o  $\underline{O}$  não varia muito para aços desoxidados por Al (3 a 5ppm a 1600°C), o Ot é uma medida indireta razoável do total de inclusões de óxidos presentes no aço. Choi (CHOI, et al., 1995) também afirma que o Oxigênio Total é um indicador indireto da presença de inclusões não-metálicas no banho metálico.

Pretorius (Pretorius, et al., 2013) cita que a amostragem do aço é normalmente feita na parte superior da estação de refino ou lingotamento e que infelizmente também é a zona mais reativa do aço (interações escória / metal, interações aço / atmosfera, interações inclusão / escória) de modo que a amostragem representativa para inclusões é mais um desafio. Uma série de estudos recomenda o uso de dispositivos de sopro de argônio para evitar a escória aprisionamento e tal método foi utilizado no sensor de medição de Oxigênio Total deste estudo.

De acordo com Berlini (BERLINI, 2017) para uma avaliação da limpidez do aço, é imperativo dispor de métodos confiáveis para uma análise da quantidade, tamanho, forma e composição química das inclusões. As técnicas de medição compreendem métodos diretos e indiretos. Os primeiros são mais precisos, porém caros. Os métodos indiretos são mais rápidos e de baixo custo, contudo são apenas confiáveis como indicadores relativos.

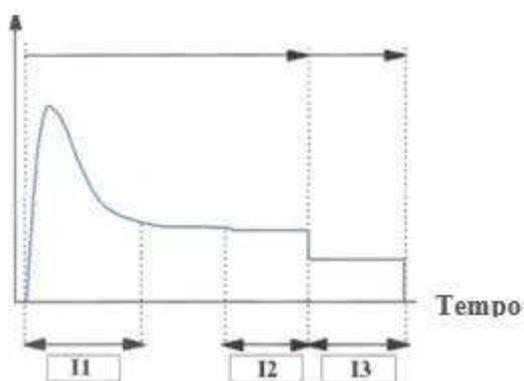
**b) Pick-up de Nitrogênio.** A diferença do teor de nitrogênio entre as diferentes etapas de processamento em uma Aciaria é um bom indicador de contaminação do aço pelo ar atmosférico. A absorção de nitrogênio é uma medida indireta da limpidez do aço, sendo correlacionada a problemas de qualidade (KIESSLING, 1989).

**c) Perda de Alumínio Dissolvido.** A queda no teor de Alumínio em aços desoxidados por este elemento indica a ocorrência de reoxidação do banho e aumento do número de inclusões de óxido.

A análise é realizada por espectrômetro de emissão ótica, sendo a evolução do sinal apresentada na Figura 70. Nota-se que o sinal rapidamente se eleva devido a presença dos óxidos das inclusões. Em seguida, assume-se que as partículas óxidas são quebradas, sendo o resultado considerado como “dissolvido”. Após algum tempo, o sinal se estabiliza quando 100% das partículas óxidas são quebradas.

Em resumo, o resultado da integração da área I1 representa o Alumínio oxidado presente no aço, e a integração da área I3 representa o Alumínio total (Laboratories, s.d.).

Figura 70 - Evolução do sinal de Alumínio ao longo da análise.



Fonte: (Laboratories, s.d.).

**d) Obstrução na Válvula Submersa.** A obstrução da passagem de aço pela válvula submersa do Lingotamento Contínuo é um indicador indireto da limpeza do aço onde grandes volumes de inclusões sólidas presentes no aço se aderem às válvulas (BERLINI, 2017).

## 4. METODOLOGIA

O desenvolvimento do projeto foi realizado seguindo as etapas de desenvolvimento das técnicas de avaliação de limpidez, validação destas técnicas com base nos resultados de defeitos na laminação, mapeamento das melhores práticas de refino na aciaria e finalizando com duas aplicações práticas que visaram a otimização dos níveis de limpidez do aço.

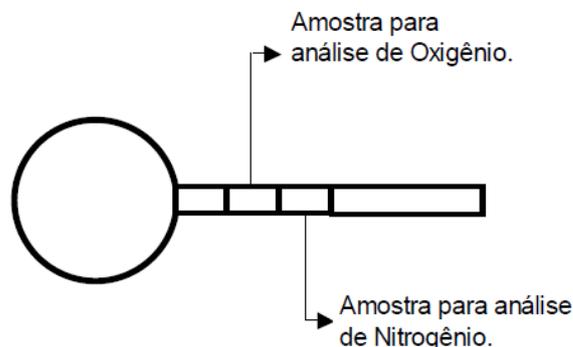
### 4.1. Desenvolvimento de técnicas de avaliação de limpidez

#### - TOS (“*Total Oxygen Sampling*”)

A utilização de Oxigênio Total para análise direta do nível inclusionário é padrão em Aciarias, sendo os equipamentos e procedimentos já consolidados. Para este trabalho, foram adquiridos os componentes para amostragem de TOS no distribuidor do lingotamento contínuo.

A amostra foi analisada em equipamento específico para análises de Oxigênio Total. A Figura 71 apresenta, de forma esquemática, a parte analisada do amostrador.

Figura 71 - Amostra para análise de Oxigênio Total.



Fonte: (FACO , 2005).

#### - Contagem de Inclusões via Microscopia Ótica

O procedimento de contagem de inclusões em microscópio ótico foi padronizado com base em experiências teóricas e práticas, sendo tal procedimento um resultado do projeto.

Para a padronização, foram realizadas 5 amostragens em aço comum e definidos os seguintes parâmetros:

- 1) Área de contagem de inclusões na amostra;
- 2) Faixas granulométricas das inclusões;
- 3) Procedimento de preparação de amostra;
- 4) Momento de retirada da amostra no lingotamento contínuo.

## **4.2. Validação das técnicas de avaliação de limpidez com parâmetros do processo de aciaria**

### **4.2.1. TOS x Esfoliação**

O estudo de correlação foi realizado através de dados recebidos de esfoliação, medidos com equipamento Ultra Som nas linhas de laminação, em produtos Ultra Baixo Carbono e comparados com medições de TOS realizadas no distribuidor de lingotamento contínuo. Foram realizadas 200 amostragens de TOS para esta validação.

### **4.2.2. Contagem de Inclusões x TOS**

Após validado os resultados de TOS com os defeitos no produto, os resultados de inclusões através da contagem em microscopia ótica foram correlacionados com os resultados de TOS. Foram analisadas 50 amostras para esta correlação.

### **4.2.3. Mapeamento dos parâmetros de processo de aciaria e impactos na limpidez do aço**

Com as técnicas de medição de limpidez padronizadas laboratorialmente e validadas com dados práticos, foram mapeadas todas as variáveis do processo de refino de aciaria que impactam o nível inclusionário. Foram realizadas 50 amostragens extras para esse estudo.

### **4.2.4. Desenvolvimento de processos com foco em obstrução de aços acalmado ao Alumínio com Cálcio**

Os conhecimentos desenvolvidos através das implementações de TOS e contagem de inclusões foram aplicados no estudo prático para reduzir o índice de obstrução em aços acalmados ao Alumínio com Cálcio.

O desenvolvimento do estudo foi baseado na metodologia MASP – Método de Análise e Solução de Problemas. O MASP é um método prescritivo, racional, estruturado e sistemático para o desenvolvimento de um processo de melhoria num ambiente organizacional, visando solução de problemas e obtenção de resultados otimizados. O MASP se aplica aos problemas classificados como “estruturados”, cujas causas comuns e soluções sejam desconhecidas e que aconteçam de forma crônica. Pode-se perceber que para serem caracterizados da forma acima, os problemas precisam necessariamente possuir um comportamento histórico.

O MASP é um processo de melhoria que apresenta 8 etapas, sendo que cada uma delas contribui para a identificação dos problemas e a elaboração de ações corretivas e preventivas para eliminá-los ou minimizá-los.

1) Identificação do Problema

- 2) Observação
  - a) Levantamento de dados históricos e informações de suporte
  - b) Levantamento de bibliografia
  - c) Análise das características do problema
- 3) Análise e determinação das causas principais
- 4) Plano de Ação
- 5) Verificação dos resultados e validação da eficácia das ações
  - a. Pré-desoxidação do aço
  - b. Gráficos ternários de escória
  - c. Análise de contagem de inclusão via método IAWATA
  - d. Análise de Oxigênio Total
  - e. Análise de Alumínio dissolvido
  - f. Gráfico ternário das inclusões (CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ca-Al-S)
  - g. Janela de lingotabilidade
- 6) Padronização: eliminar definitivamente as causas;
- 7) Conclusão

#### **4.2.5. Desenvolvimento de processos com foco em limpidez de aços Ultra Baixo Carbono**

O desenvolvimento do projeto foi realizado seguindo a metodologia de análise e solução de problemas, sendo os passos mencionados a seguir:

1. Planejamento
  - a. Avaliação dos resultados iniciais de esfoliação no produto e definição do marco zero do projeto;
  - b. Desenvolvimento das técnicas de avaliação de limpidez;
  - c. Validação destas técnicas com base em resultados reais de esfoliação no produto;
  - d. Correlação com os parâmetros de processo;
  - e. Definidas as principais variáveis e *gaps* que impactam a qualidade do produto, foram desenvolvidos planos de ações operacionais.
2. Execução
3. Verificação
  - a. Resultados foram validados através da análise de esfoliação no produto. Foi definido como benchmarking um índice de 5 defeitos de esfoliação por corrida em placas não escaradas.
  - b. Resultados foram avaliados a evolução em placas escaradas e não escaradas.

Os dados de defeitos no produto, alinhados com os dados de TOS foram correlacionados com os parâmetros de processo.

Após identificados os principais parâmetros, foram implementados controles especiais de processo para esse tipo de aço, sendo o objetivo a redução dos níveis de defeitos atuais visando as referências de produtos de classe mundial.

O planejamento do experimento considerou 100 amostragens de TOS com mesmo número de dados de defeitos no produto.

Em resumo, os dados de esfoliação (defeitos no produto), alinhados com os dados de Oxigênio Total e quantitativo de inclusões foram correlacionados com os parâmetros de processo. Após identificados os principais parâmetros de processo que impactam na qualidade do produto, foram implementados controles especiais de processo para esse tipo de aço.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Implementação do método de contagem de inclusões por método óptico

É um método desenvolvido por técnicos da Usina de *Yawata*, no Japão, e se aplica à classificação de inclusões do aço colhido na panela.

A amostra considerada foi a amostra de rotina utilizada nos processos de aciaria. A amostra foi embutida, lixada e polida para realização da análise.

Para análise da amostra, foi utilizada um aumento de 500X. Na ocular do microscópio, foi inserido um reticulado onde cada espaçamento da malha possui 10 *microns*, quando de utiliza a ampliação de 500X. O método consiste em contar todas as inclusões maiores que 10 *microns*, classificando-as por classe de tamanho e tipo.

Adotaram-se faixas de tamanhos 10 a 20, 20 a 40, 40 a 100, 100 a 400 e maiores que 400 *microns*. Quando existem inclusões do mesmo tipo, separadas umas das outras, porém, sendo a distância entre elas menor que o comprimento ou diâmetro da maior, estas foram classificadas como uma única.

As inclusões foram classificadas quanto à morfologia e composição química e foram divididas em:

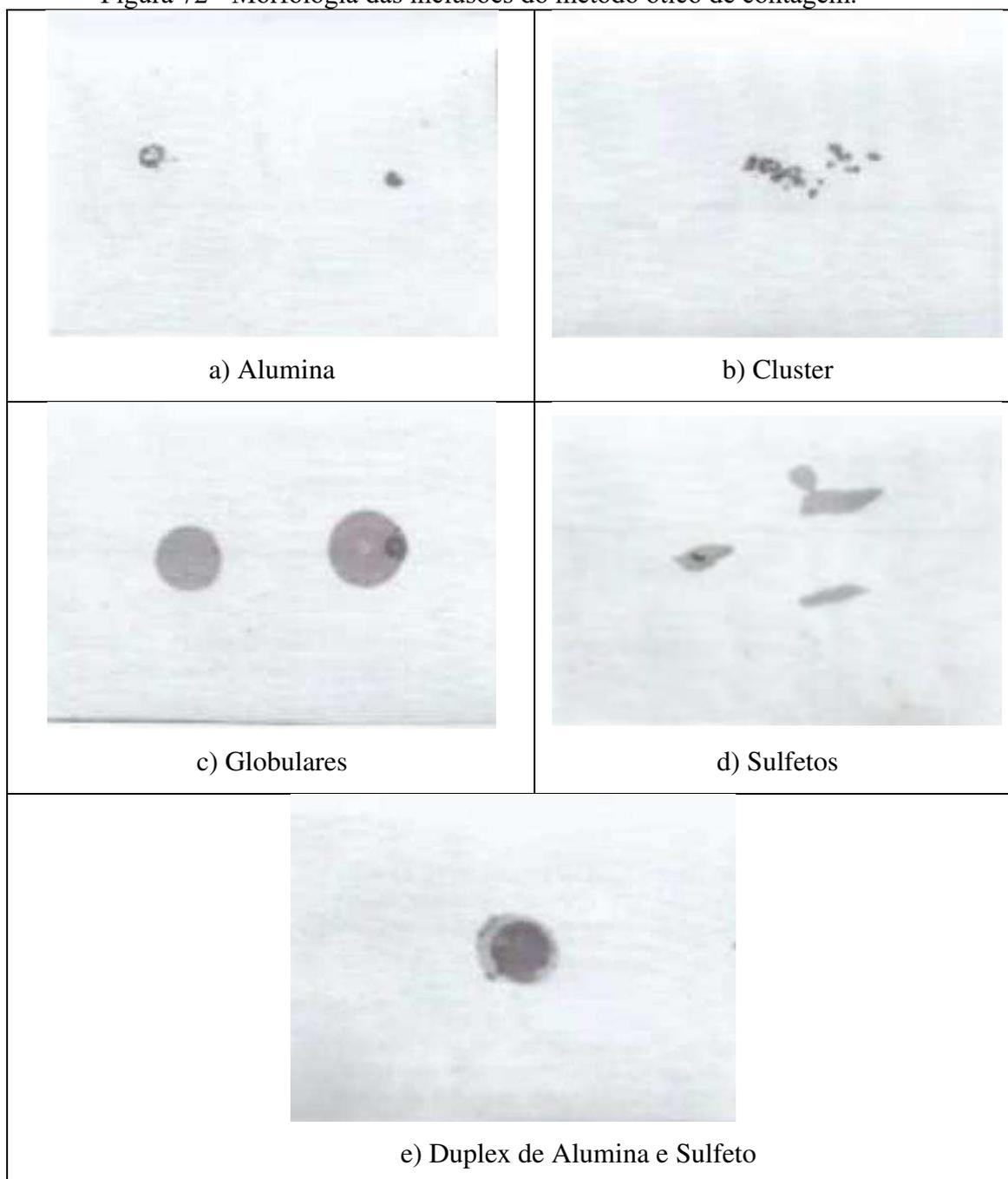
**ALUMINA:** É um composto cristalino muito duro, raramente puro, podendo conter FeO e SiO<sub>2</sub>. Possui forma indefinida, variando de uma simples estria a uma complexa forma alinhada. Apresenta-se ao microscópio com tonalidade escura.

**CLUSTER:** É um agrupamento de inclusões contendo quatro ou mais partículas, sendo de alumina ou de sulfeto de manganês.

**GLOBULARES:** São as inclusões que possuem forma circular e podem ser compostas por vários elementos. Normalmente a sua forma é provocada pelo Cálcio que se encontra dissolvido no aço líquido até a solidificação, quando reage com enxofre promovendo a globulização de sulfeto e óxidos.

**OUTRAS:** São as inclusões que não se enquadram nas demais classes anteriores. Elas geralmente são: sulfetos e inclusões duplex (MnS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), podendo ainda ocorrer inclusões de titânio, vanádio, etc. O sulfeto é um composto cristalino, plástico, possui um aspecto cinza claro ou cinza escuro. Apresenta forma variável, às vezes lenticular ou de estria alongada e delgada. A inclusão duplex é aquela que possui duas fases distintas e aparece geralmente formada por sulfeto e alumina. A Figura 72 apresenta a morfologia dos tipos de inclusões citados acima.

Figura 72 - Morfologia das inclusões do método ótico de contagem.



Fonte: Autor.

Na contagem das inclusões deve-se ter o cuidado para que 100% da amostra seja “varrida”, pois, a área analisada deve ser calculada posteriormente. O resultado da análise foi dado em número de inclusões por unidade de área, ou seja, a densidade de inclusões. O resultado esperado da análise qualitativa e quantitativa das inclusões é conforme a Tabela 17.

Tabela 17 - Análise qualitativa e quantitativa das inclusões.

Área analisada (mm <sup>2</sup> ):						
TIPO		TAMANHO				
ALUMINA		10 a 20µ	20 a 40µ	40 a 100µ	100 a 400µ	>400 µ
CLUSTER	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
	MnS					
GLOBULAR						
OUTRAS						

Fonte: Autor.

O padrão acima citado foi aplicado no desenvolvimento do projeto de redução das obstruções de Cálcio. Os resultados são apresentados na Tabela 18 e Tabela 19. Na Tabela 18 as inclusões foram classificadas como 100% inclusões de alumina e com tamanhos correspondentes em cada corrida.

Tabela 18 - Resultados de contagem de inclusão medidos na UFC (Universidade Federal do Ceará) para aço acalmado ao Alumínio com Cálcio.

Antes	< 5 µ	5 à 10 µ	10 à 20 µ	20 à 40 µ	40 à 100 µ	> 100 µ
A006351	685	61	3	2		
A006350	526	136	4			
A006348	522	75	1			
A006352	263	80	17	3	1	
A006349	527	28	2		1	
Média	505	76	5	3	1	
Soma	2523	380	27	5	2	

Após	< 5 µ	5 à 10 µ	10 à 20 µ	20 à 40 µ	40 à 100 µ	> 100 µ
A006435	465	48				
A006431	402	50	1			
A006432	552	41	2			
A006433	615	36	2			
A006434	412	17	1	1		
Média	489	38	2	1		
Soma	2446	192	6	1	0	

Fonte: Autor.

Tabela 19 - Resultados de contagem de inclusão.

Área analisada (mm <sup>2</sup> ): 50										
Corrida	Total	Tipo	< 10 μ	10 à 20 μ	20 à 40 μ	40 à 100 μ	100 à 400 μ	> 400 μ	Média geral	Desvio Padrão
A3427	182	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	148	8					4,75	6,08
		Cluster (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )		1		1				
		SiO <sub>2</sub>	9	2	1					
		MnS			1					
		Outros	9		2					
		Média	3,31	13,17	29,59	51,39				
		Desvio Padrão	2,08	3,27	5,7	0				

Resultado de análise qualitativa e quantitativa de inclusões										
Área analisada (mm <sup>2</sup> ): 50										
Amostra	Total	Tipo	< 10 μ	10 à 20 μ	20 à 40 μ	40 à 100 μ	100 à 400 μ	> 400 μ	Média geral	Desvio Padrão
A3430	120	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42	5	4	2			7,37	9,5
		Cluster (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )			1	1				
		SiO <sub>2</sub>	61	2						
		MnS								
		Outros		2						
		Média	4,53	14,66	28,12	54,1				
		Desvio Padrão	1,77	2,32	6,61	10,48				

Fonte: Autor.

Nota-se, na Tabela 19, que a corrida A3430 apresenta 34% menos inclusões que a corrida A3427. Alguns resultados operacionais corroboram esse nível maior de limpidez na corrida A3427, conforme apresentado na Tabela 20. Tais conclusões e comparações com os resultados de processos serão avaliados com mais dados nos itens posteriores desse trabalho.

Tabela 20 - Resultados operacionais das corridas A3427 e A3430.

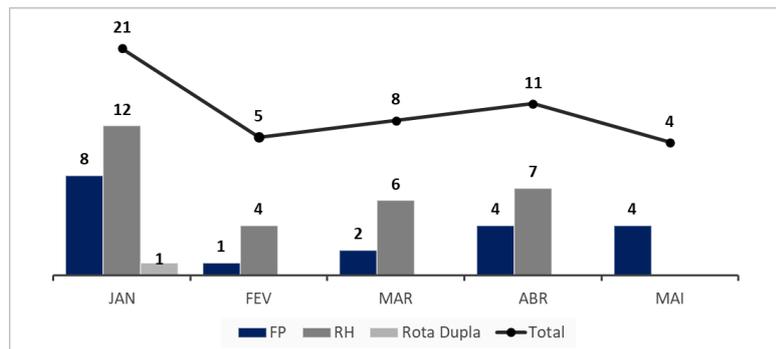
	A3427	A3430
Ressopro no BOF	Sim	Não
Oxidação inicial no RH (ppm)	562	446
Consumo de Alumínio (kg)	470	387

Fonte: Autor.

## 5.2. Desenvolvimento de processos com foco em obstrução de aços acalmado ao Alumínio com Cálcio

O cenário de obstruções na Aciaria apresentava uma tendência negativa com um alto índice de obstruções. A Figura 73 apresenta a evolução mensal de ocorrências de obstrução por rota (Forno Panela ou RH).

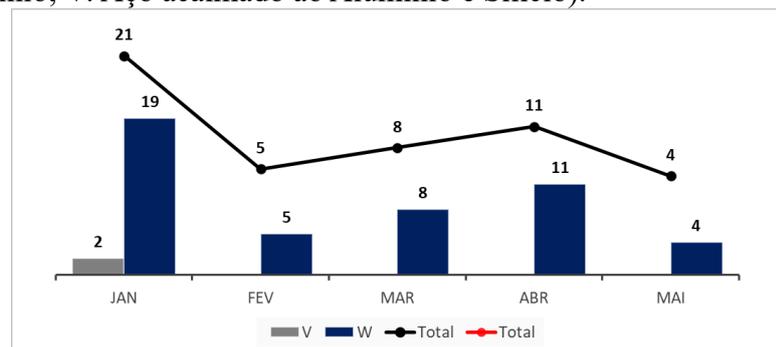
Figura 73 - Número de ocorrências por rota de aço.



Fonte: Autor.

A Figura 74 apresenta a evolução mensal de ocorrências de obstrução por tipo de aço (W: Aço acalmado ao Alumínio; V: Aço acalmado ao Alumínio e Silício).

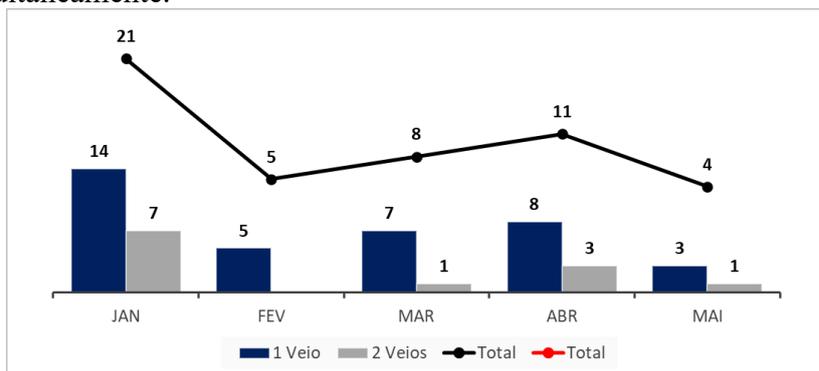
Figura 74 - Número de ocorrências por tipo de aço (W: Aço acalmado ao Alumínio; V: Aço acalmado ao Alumínio e Silício).



Fonte: Autor.

A Figura 75 apresenta a evolução mensal de ocorrências de obstrução em um ou dois veios. Infere-se que a obstrução simultânea em dois veios deve estar mais relacionada com desvios de tratamento na Aciaria.

Figura 75 - Número de ocorrências por obstrução em um ou dois veios simultaneamente.



Fonte: Autor.

Considerando o índice de desvios, foi estabelecida a meta para reduzir os índices de obstruções em 80%, ou seja, de 10 eventos mensais para 2 eventos mensais. A Figura 76 apresenta a evolução mensal de ocorrências de obstrução.

Figura 76 - Número de ocorrências de obstrução em aços com Cálcio.



Fonte: Autor.

As alterações do processo que são detalhadas nos tópicos seguintes resultaram na redução consistente nas obstruções por problemas de refino primário e secundário. As ações se concentraram e serão apresentadas em detalhes nos itens subsequentes:

- 1) Tratamento de escória no Forno Panela para aços Acalmado ao Alumínio com Cálcio;
- 2) Redução na formação de inclusões de  $Al_2O_3$ ;
- 3) Otimização da globulização de inclusões nos aços Acalmado ao Alumínio com Cálcio.

### 5.2.1. Desoxidação parcial do aço com silício e manganês

A desoxidação simultânea com Mn e Si apresenta grande poder em reduzir o teor de oxigênio dissolvido no aço e resulta em inclusões líquida de  $MnO-SiO_2$ . Apesar de o Si ser um desoxidante mais forte que o Mn, a utilização somente do primeiro como único desoxidante não

confere teores suficientemente baixos de oxigênio solubilizado para a grande maioria das aplicações. Combinando-se o manganês e o silício como desoxidantes, é possível obter teores de oxigênio mais baixos pelo abaixamento das atividades do MnO e SiO<sub>2</sub>. A composição dos produtos de desoxidação, neste caso, é governada pelos teores de Mn e Si e pelas atividades da SiO<sub>2</sub> e MnO.

A atividade do silício no silicato de manganês (no caso de desoxidação com Mn e Si) é menor que na sílica sólida (no caso da desoxidação com Silício) o que faz com que a reação seja direcionada no sentido de reduzir o Oxigênio Total do aço.

Quando se utiliza desoxidações complexas, com mais de um elemento desoxidante como Al, Mn ou Si, tem-se ao menos dois benefícios (Szekely, et al., 1986):

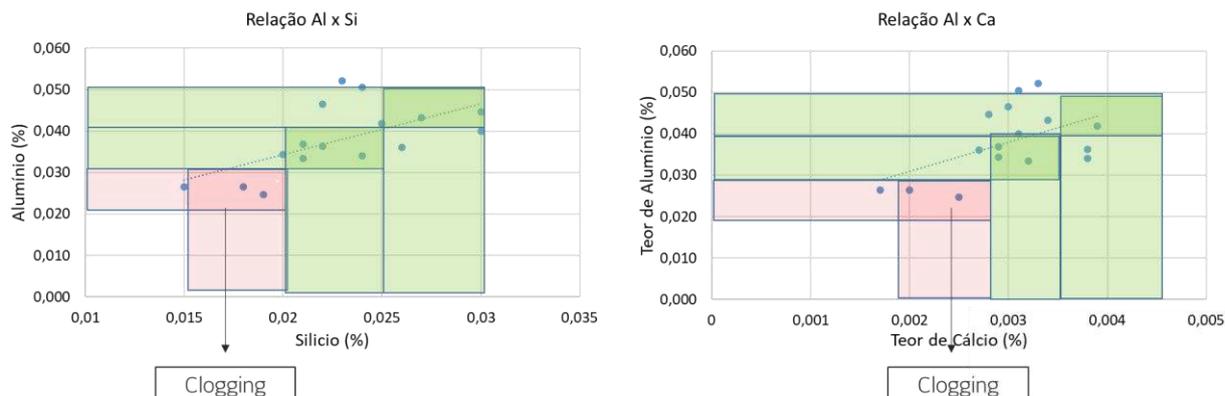
- a) O oxigênio dissolvido pode ser menor que em desoxidações simples, porque a atividade do óxido complexo é reduzida;
- b) O produto da desoxidação gerada tende a estar no estado líquido, favorecendo sua flotação.

Visando reduzir a geração de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e otimizar a desoxidação do aço através da redução dos níveis de oxigênio livre, foi necessário desenvolver uma estratégia para adição de pré-desoxidante com somente um silo de carregamento. A Aciaria somente possui um silo, enquanto outras empresas, para esse mesmo processo, possuem dois silos de carregamento. A presença de dois silos permite que se pese separadamente o pré-desoxidante dos demais ferros ligas e fundentes.

A estratégia adotada foi pesar o pré-desoxidante seguido da cal e ligas. Posteriormente, por volta de 50% da etapa de vazamento, pesa-se e adiciona-se o Alumínio. O procedimento considera que o FeSi ou FeSiMn e demais ligas e fundentes devem ser adicionados em uma primeira parcela e o Alumínio em uma segunda parcela. A primeira parcela, contendo o pré-desoxidante, deve ser adicionado no início do vazamento (~20% do nível da panela). O material restante deve ser adicionado inteiramente depois do silício ter sido totalmente dissolvido ( $\geq 50\%$  do nível da panela). É muito importante que o borbulhamento no vazamento funcione de forma a fundir e homogeneizar o FeSiMn antes do Alumínio ser adicionado.

O controle dos residuais de silício, Alumínio e Cálcio no Lingotamento Contínuo, se mostram fundamentais para a garantia da não obstrução. A incorporação de silício no aço, tanto no vazamento durante a pré-desoxidação ou no ajuste fino no refino secundário é fundamental para o controle dos níveis de oxidação do sistema e a estabilidade do Cálcio. Da mesma forma, o controle do Alumínio e níveis corretos também se mostra importante. A Figura 77 apresenta as regiões de obstrução, onde nos eixos são apresentados os resultados de residuais do aço no lingotamento.

Figura 77 - Relações fundamentais de Al, Si e Ca nas amostras do Lingotamento Contínuo.

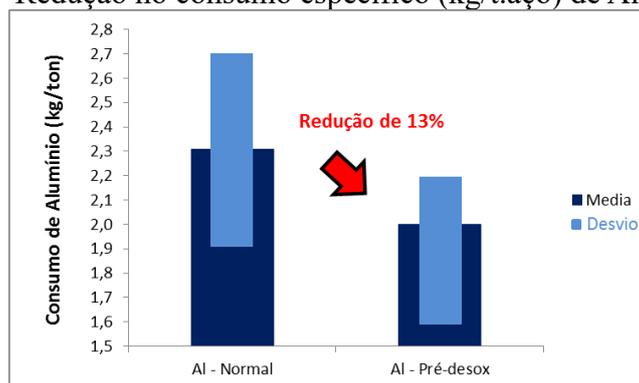


Fonte: Autor.

Nota-se na Figura 77 que baixos níveis de Alumínio e Silício, indicam indiretamente altos níveis de oxidação no sistema, apresentam maiores tendências de obstrução. Da mesma forma, a relação Cálcio x Alumínio também se apresenta como influenciadora para obstrução, levando a necessidade de aprofundar a análise através da avaliação da janela de lingotabilidade (função =  $f(\text{Oxigênio Total}; \text{Alumínio}; \text{Cálcio})$ ).

Após a implementação da pré-desoxidação, o consumo de Alumínio reduziu em 13%, de 2,31 kg/t. aço para 2,0 kg/t. aço, conforme apresentado na Figura 78, favorecendo a estabilidade do processo através do aumento do nível de limpeza do aço.

Figura 78 - Redução no consumo específico (kg/t. aço) de Alumínio.



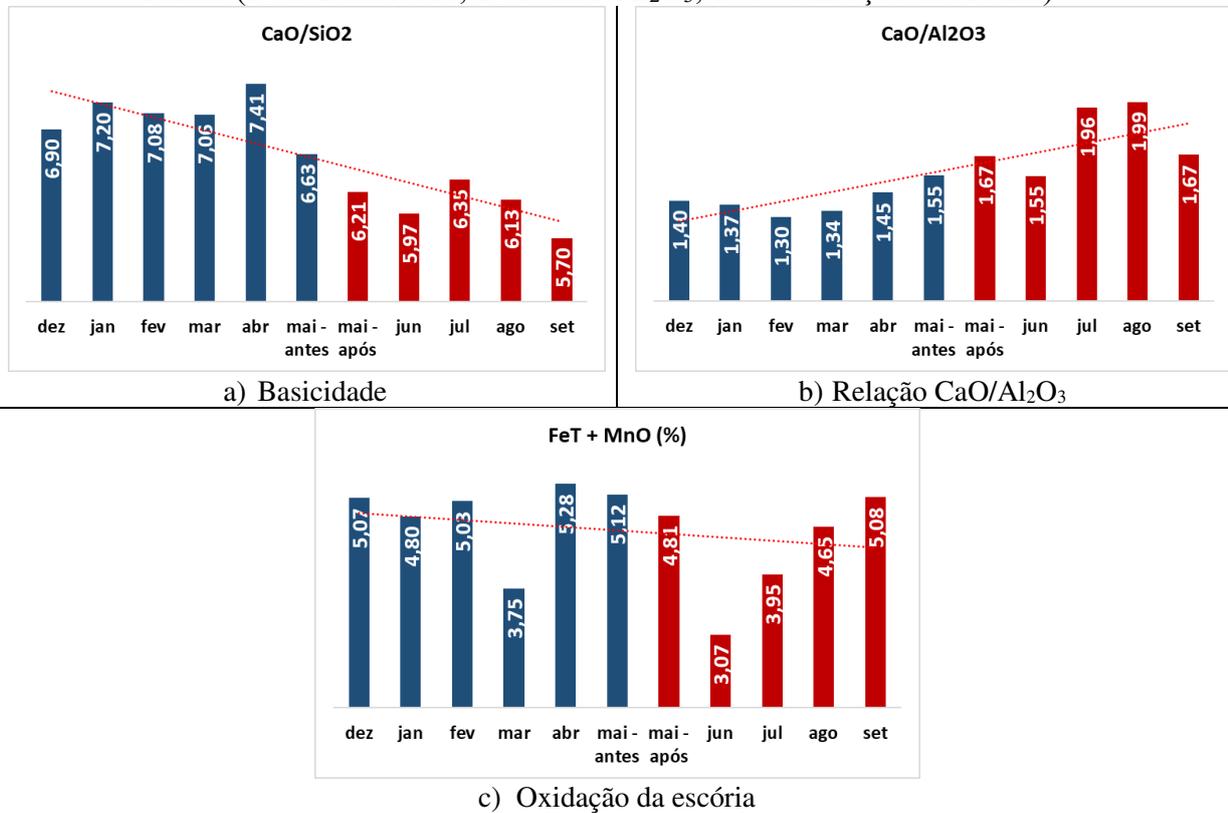
Fonte: Autor.

### 5.2.2. Composição química da escória

A menor geração de alumina, consequência direta da redução no consumo de Alumínio, e a maior geração de sílica melhorou a composição química da escória no que se refere

a limpeza do aço. A Tabela 21 apresenta a evolução mensal dos valores para os aços acalmados ao Alumínio.

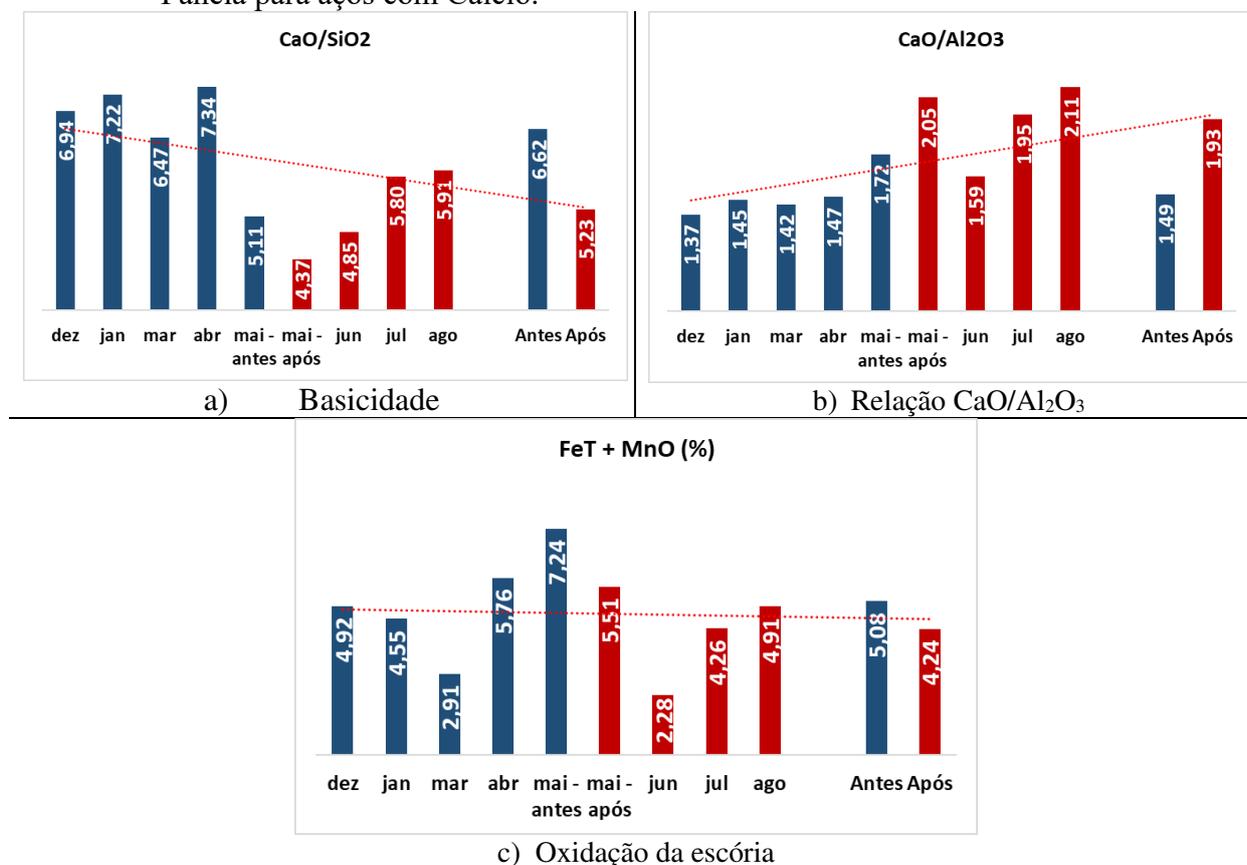
Tabela 21 - Evolução mensal da composição química da escória do Forno  
 Painel (18.a: Basicidade; 18.b: CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 18.c: Oxidação da escória).



Fonte: Autor.

A Tabela 22 apresenta a evolução mensal dos valores específicos para os aços acalmados ao Alumínio com Cálcio.

Tabela 22 - Evolução mensal da composição química da escória do Forno Panela para aços com Cálcio.

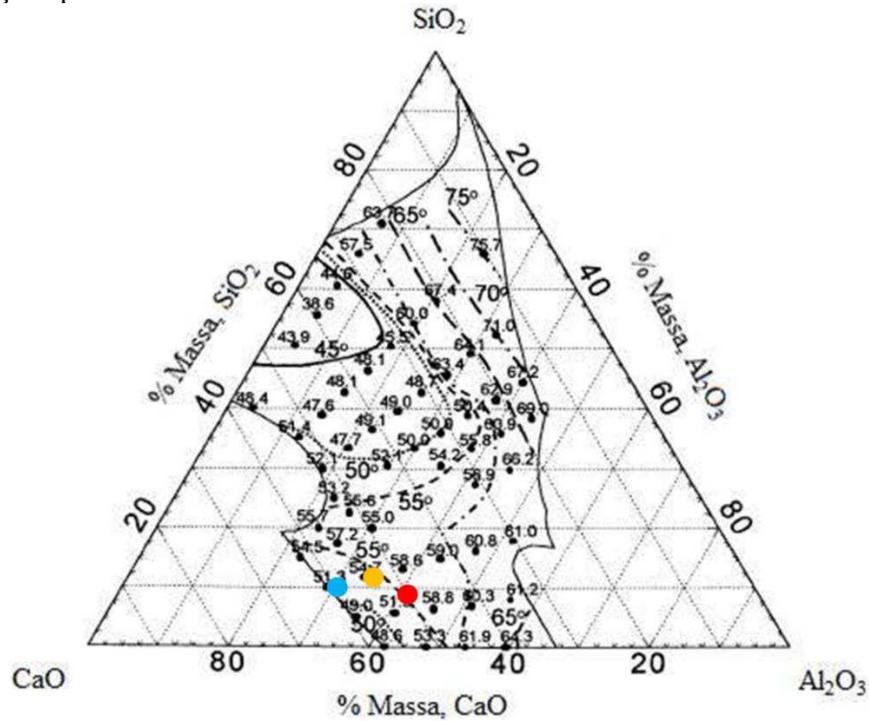


Fonte: Autor.

Considerando as alterações químicas da escória após a implementação da prática de pré-desoxidação, foi necessário analisar o perfil das novas escórias na capacidade de refinar o aço quanto aos aspectos de limpeza. Nota-se, nos gráficos ternários apresentados nas Figuras 82, 83, 84 e 85, que existe a necessidade de ajuste na adição da cal visando melhorar a condição de captação e retenção de inclusões. Em todos os gráficos, apresenta-se no ponto em azul, a escória atual e no ponto vermelho, a escória anterior.

A Figura 79 apresenta o ângulo de contato entre inclusão de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e a escória. Quanto menor o ângulo de contato entre escória/inclusão maior será a molhabilidade da inclusão pela escória e, portanto, maior a chance de remoção da inclusão do banho metálico sendo incorporada pela escória. Neste ponto, houve um aumento do ângulo de 51,5° para 54°.

Figura 79 - Ângulo de contato entre inclusão de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e escória em função da composição química de escória no sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - $\text{CaO}$ - $\text{SiO}_2$  a  $1600^\circ\text{C}$ .

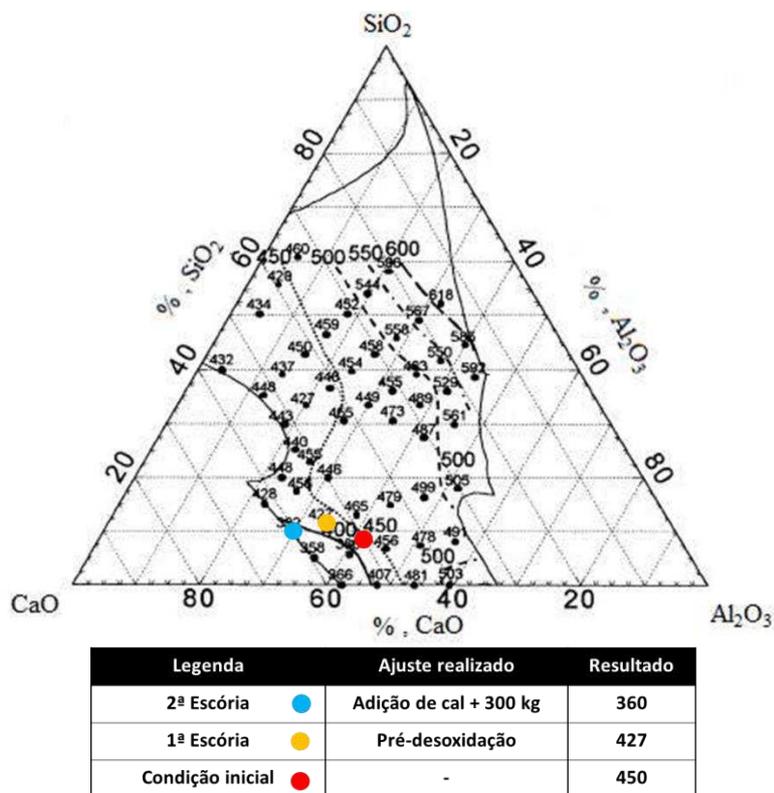


Legenda	Ajuste realizado	Resultado
2ª Escória	Adição de cal + 300 kg	51,3
1ª Escória	Pré-desoxidação	54,7
Condição inicial	-	57,8

Fonte: Autor.

A Figura 80 apresenta a Tensão interfacial ( $\times 10^{-3}$  N/m) entre o sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$ - $\text{SiO}_2$  e a inclusão de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . A tensão interfacial está diretamente relacionada com o ângulo de contato. Pode-se concluir que quanto menor a tensão superficial, menor o ângulo de contato e, portanto, maior a molhabilidade da inclusão pela escória. Neste ponto, houve um aumento na tensão interfacial de 400 para 427.

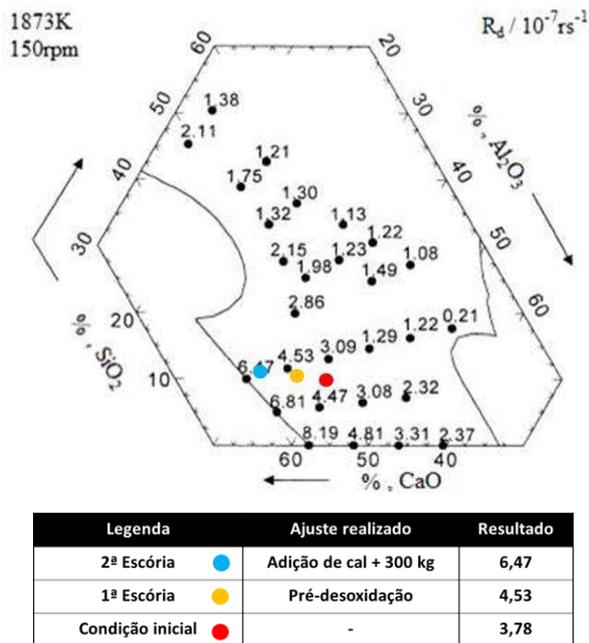
Figura 80 - Tensão interfacial ( $\times 10^{-3}$  N/m) entre o sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -CaO-  $\text{SiO}_2$  e inclusão de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



Fonte: Autor.

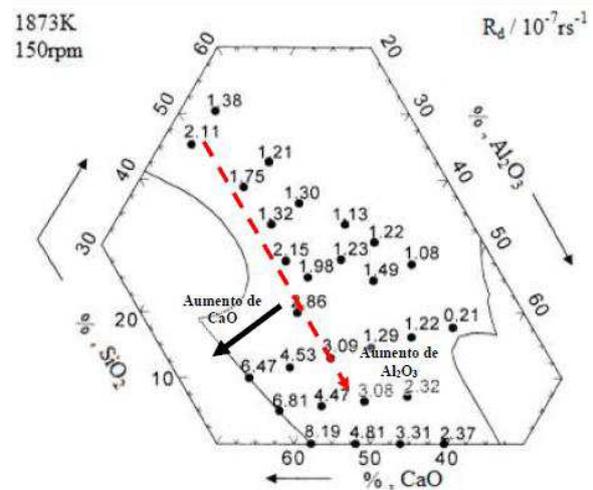
A Figura 81 (a) apresenta a Taxa de dissolução da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nas escórias estudadas. **Quanto mais próxima a escória estiver do campo de saturação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  no diagrama de fase, menor será a taxa de dissolução** devido à redução da força motriz (diferença de concentração) da escória em relação ao campo de saturação em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . A Figura 81 (b) mostra o caminho para otimização da escória em relação a este requisito.

Figura 81 - Taxa de dissolução de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em função da composição química da escória para o sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{CaO}$  -  $\text{SiO}_2$  a  $1600^\circ\text{C}$ .



a) Resultado das corridas

Fonte: Autor.



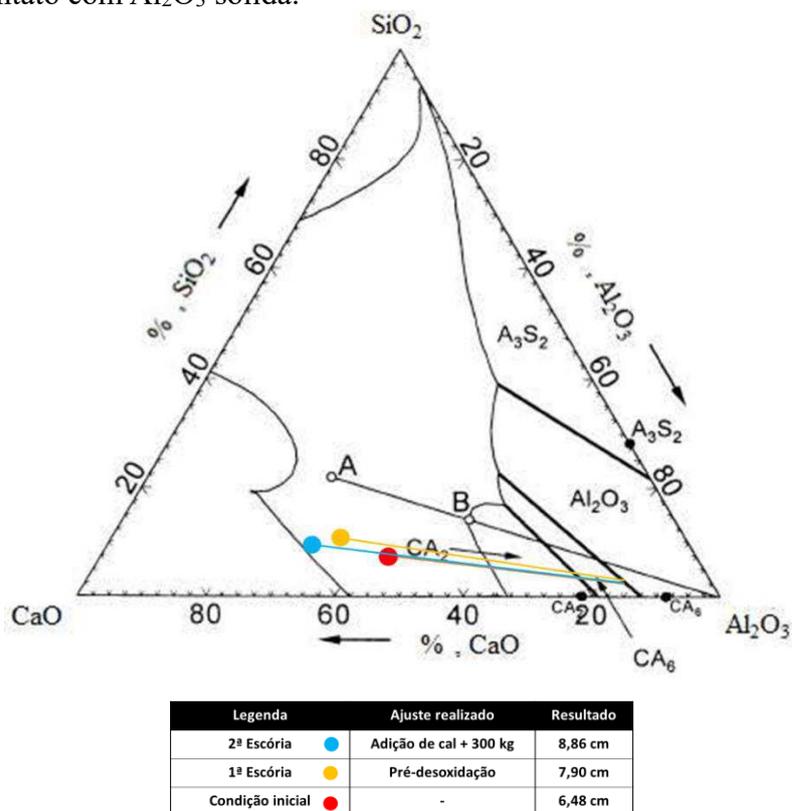
Linha vermelha: frente de equivalência de taxa de dissolução  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .  
Seta preta: sentido para melhor ajuste da escória.

b) Tendência para melhor escória.

Conforme apresentados nas figuras Figura 81 o teor de  $\text{CaO}$  aumentou, porém o teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reduziu. Através desse gráfico não fica claro se houve tendência de melhora ou piora na condição da escória. Entretanto, nota-se que a máxima taxa de dissolução de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  está no ponto de saturação de  $\text{CaO}$ , sendo que a escória atual apresenta um teor relativo de  $\text{CaO}$  maior.

A conclusão sobre a melhor escória em relação a este requisito pode ser reforçada pela Figura 82. Nela é apresentado o caminho percorrido pela escória até sua saturação por alumina.

Figura 82 - Diagrama de fases isotérmico do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - $\text{CaO}$ - $\text{SiO}_2$  indicando as primeiras fases a serem formadas quando escórias líquidas estão em contato com  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sólida.



Fonte: Autor.

A Figura 82 indica que a 2ª Escória, representada pela coloração azul, possui uma maior distância a região de saturação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ou seja, possui maior capacidade de absorção de alumina.

Ressalta-se que vários autores concluem que, em resumo, as duas propriedades mais importantes na absorção de uma inclusão por uma escória é a tensão interfacial seguida da viscosidade.

### 5.2.3. Oxigênio livre e total no aço

A redução na geração de inclusões e a otimização da desoxidação dos aços influenciaram diretamente a qualidade do tratamento de inclusão e a própria qualidade do aço.

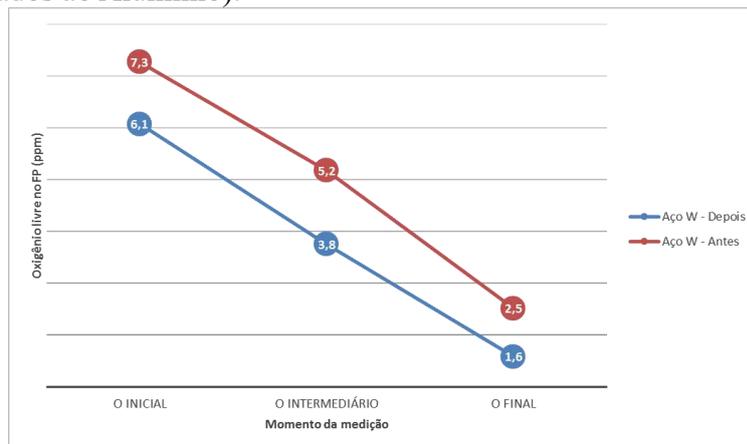
A pré-desoxidação do aço no vazamento elevou o silício residual para 0,018%, em média. No refino secundário, foi realizado mais um ajuste do teor de Si residual para a faixa entre 0,025% e 0,030%. Estes ajustes tiveram dois objetivos:

- 1) Reduzir a oxidação livre do banho metálico antes da adição do Cálcio;

- 2) Aumentar o rendimento do Cálcio através do aumento da difusão do Cálcio no banho devido à redução na velocidade de evaporação do Cálcio.

A Figura 83 apresenta a redução no oxigênio livre durante o tratamento no Forno Panela. Nota-se que houve uma redução importante nos valores médios. O valor do oxigênio livre no fim de tratamento com a nova condição se aproxima do valor de aços acalmados ao Alumínio e Silício.

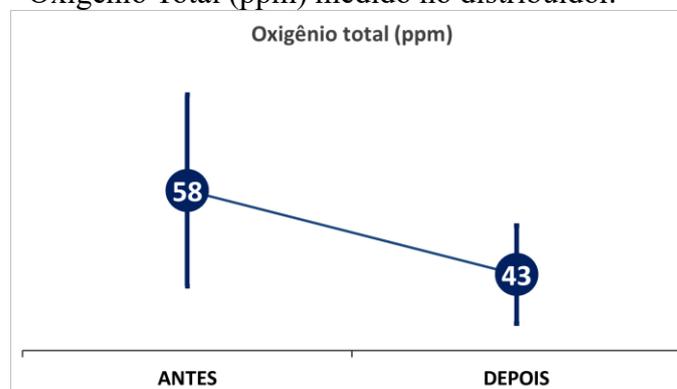
Figura 83 - Oxigênio livre antes e depois das alterações do processo (Aços Acalmados ao Alumínio).



Fonte: Autor.

A limpidez do aço pode também ser avaliada através do nível de Oxigênio Total (ppm). O resultado de Oxigênio Total representa a soma do oxigênio livre do aço e do oxigênio presente em forma de inclusões oxidadas. A Figura 84 apresenta uma consistente redução no Oxigênio Total, reforçando o efeito positivo das ações tomadas no presente trabalho.

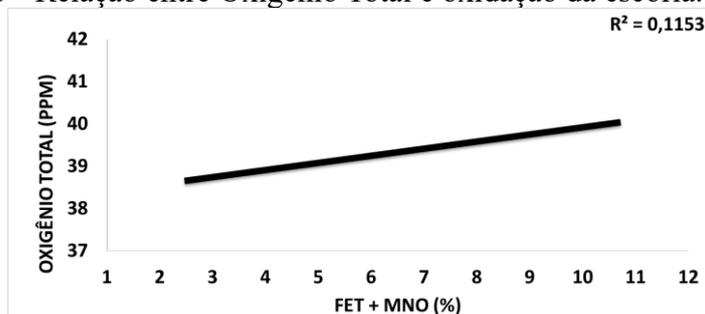
Figura 84 - Oxigênio Total (ppm) medido no distribuidor.



Fonte: Autor.

A redução no teor de Oxigênio Total é um indicativo da efetividade das ações implementadas quanto ao nível de limpeza do aço. A Figura 85 apresenta a relação entre oxidação da escória e Oxigênio Total no aço. Conforme literatura previamente apresentada, é reforçado a necessidade de desoxidação da escória visando obter um aço com maior nível de limpeza.

Figura 85 - Relação entre Oxigênio Total e oxidação da escória.



Fonte: Autor.

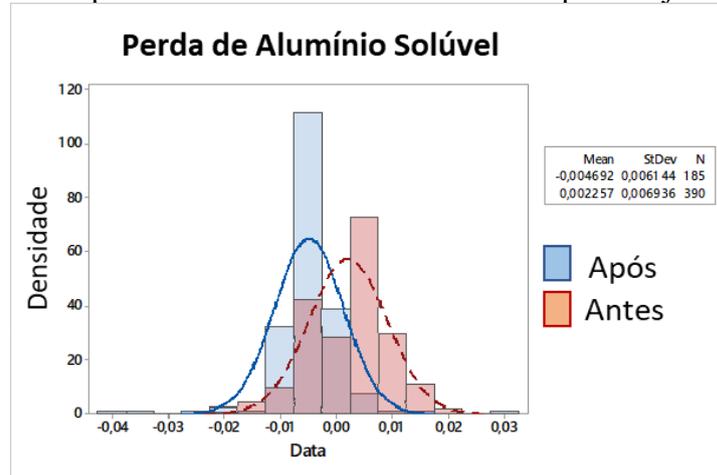
#### 5.2.4. Alumínio Solúvel, Total e Oxidado

A queda no teor de Alumínio entre o Refino Secundário e o Lingotamento Contínuo indica a ocorrência de reoxidação do banho e aumento do número de inclusões. A análise deste indicador apresenta de forma indireta o nível de limpeza do aço, sendo quanto menor a queda, mais limpo o aço se apresenta.

A distribuição dos valores de perda do Alumínio Solúvel (Lingotamento Contínuo – Forno Panela) apresentou uma otimização no desempenho de **16,8%**. Os resultados do processo antes dos ajustes apresentavam uma reoxidação do Alumínio média de 5,8%. Os valores atuais não apresentam reoxidação do Alumínio. A

Figura 86 apresenta a distribuição dos resultados, sendo o histograma em azul os resultados após a implementação da pré-desoxidação e a curva vermelha, os resultados anteriores.

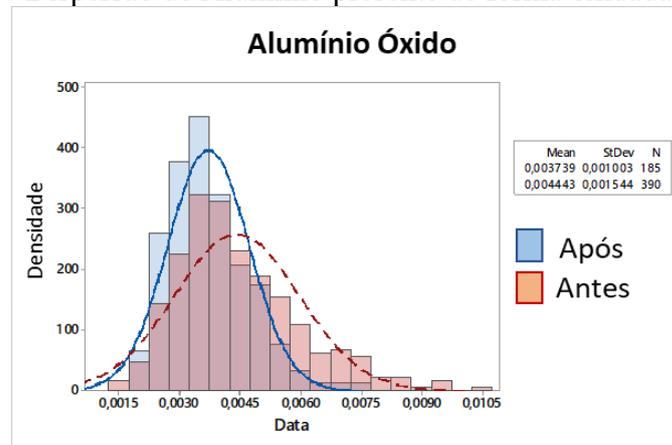
Figura 86 - Dispersão do Alumínio solúvel antes e após os ajustes no processo.



Fonte: Autor.

Conforme a técnica de análise via espectrômetro de emissão ótica, integrando as áreas resultantes do sinal de medição do Alumínio, pode-se obter do Alumínio total e dissolvido. A diferença entre o total e dissolvido é o Alumínio presente em inclusões oxidadas. Comparando o antes e depois dos ajustes, encontra-se uma redução de 17% no valor de Alumínio presente em inclusões. A Figura 87 apresenta a distribuição destes valores, sendo o histograma em azul os resultados após a implementação da pré-desoxidação e a curva vermelha, os resultados anteriores.

Figura 87 - Dispersão do Alumínio presente de forma oxidada.



Fonte: Autor.

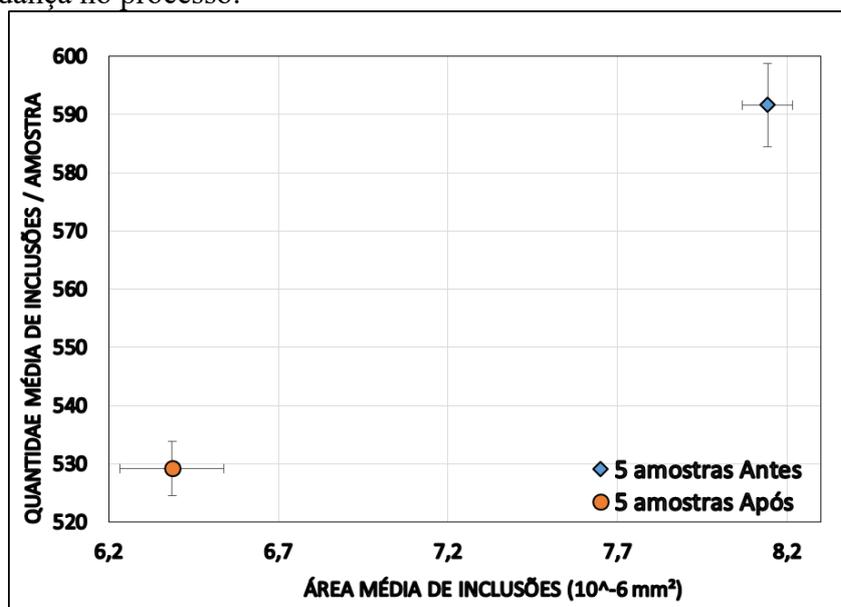
### 5.2.5. Contagem de inclusões

O objetivo final das ações implementadas é garantir a qualidade do aço através do aumento do nível de limpeza. Foram analisadas 10 amostras de 10 corridas distintas, sendo 5 corridas amostradas antes de modificações realizadas na aciaria e 5 depois das mesmas.

Nas 10 amostras analisadas foram encontradas 5602 inclusões não metálicas, na qual apresentaram-se em quase 100% uma morfologia globular. Foram desconsideradas inclusões menores que  $2\mu\text{m}$ .

A Figura 88 apresenta resultados globais de quantidade e área de inclusões, para amostras antes e após as modificações. A área foi calculada através da fórmula  $\pi(D/2)^2$ , já que as inclusões tinham formato globular. Pode-se observar, que após a mudança a quantidade de inclusões apresentou uma queda de 9.26% (Antes: 590 / Após: 530 inclusões). Para a área, obteve-se um resultado mais expressivo na redução, cerca de 21.56%. Tal fato é extremamente positivo, visto que que inclusões maiores são mais críticas a qualidade do aço e suscetíveis a defeitos no produto.

Figura 88 - Comparação da quantidade e área total de inclusões antes e após a mudança no processo.

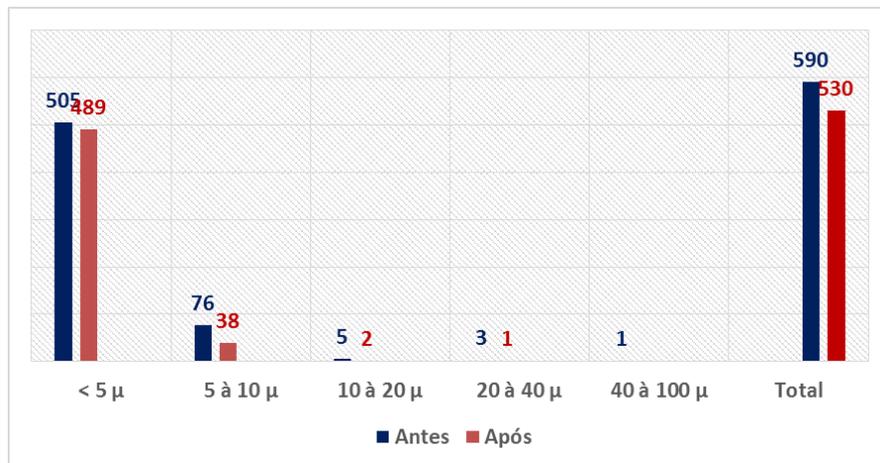


Fonte: Autor.

A

Figura 89 apresenta a distribuição média das inclusões por faixa granulométrica.

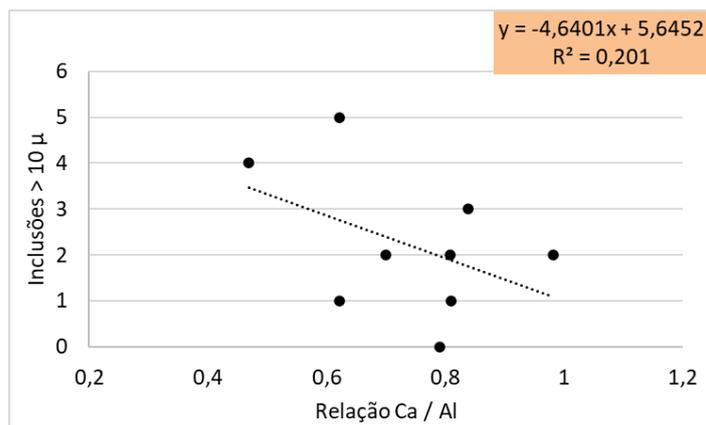
Figura 89 - Perfil da distribuição de tamanho das inclusões.



Fonte: Autor.

Um dos fatores que influenciaram na otimização da limpidez foi a melhora nos resultados procedimentais de globulização, conforme apresenta na Figura 90. Nota-se que existe uma tendência coerente entre a relação Ca/Al (elementos amostrados no CCM) e o número de inclusões grosseiras acima de 10µ.

Figura 90 - Relação da quantidade de inclusões acima de 10µ e Ca/Al.



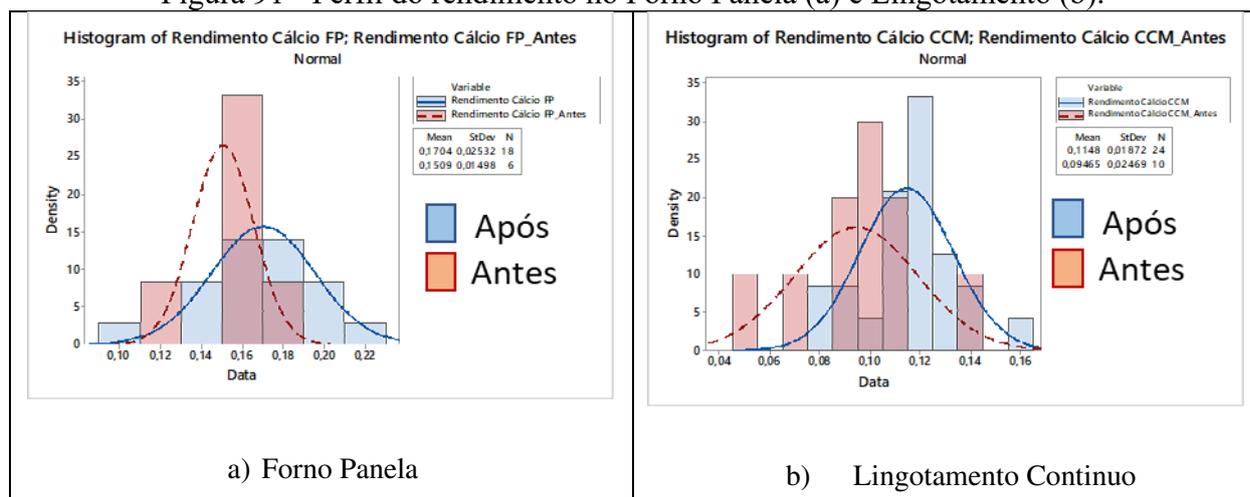
Fonte: Autor.

### 5.2.6. Globulização das inclusões

Os ajustes de processo implementados, que reduziram os níveis de oxidação livre no banho e otimizaram o nível de limpeza, resultaram significativamente no aumento do rendimento do Cálcio em 13% e 22,3% no Forno Panela e Lingotamento Contínuo, respectivamente. A

Figura 91 apresenta os valores médios e a dispersão do rendimento antes e após as alterações do processo, sendo a curva vermelha os resultados anteriores e a curva azul, os resultados após otimizações.

Figura 91 - Perfil do rendimento no Forno Panela (a) e Lingotamento (b).

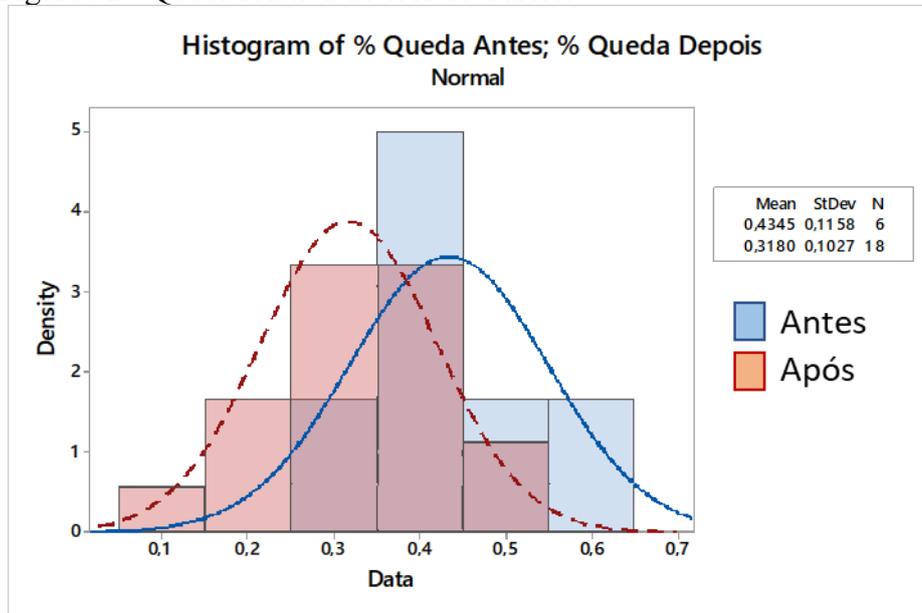


Fonte: Autor.

Complementando a análise apresentada na Figura 91, além do aumento no rendimento, a redução na oxidação do banho metálico aliado a redução na velocidade de vaporização do Cálcio, resultou em uma maior estabilização do processo. A operação atual resultou em uma redução na

variação do Cálcio entre o Forno Panela e o CCM de 12%, conforme apresentado na Figura 92 onde a curva azul apresenta uma queda de 43% do Cálcio entre o Forno Panela e o Lingotamento antes das otimizações citadas, e a curva vermelha apresenta uma queda inferior entre as estações após otimizações implementadas.

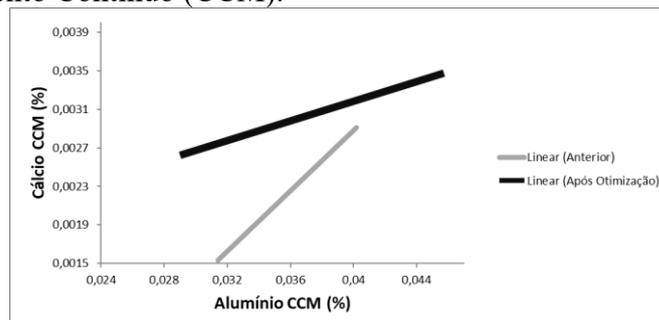
Figura 92 - Queda relativa do teor de Cálcio.



Fonte: Autor.

A globulização de inclusões visando a formação de inclusão líquida é o objetivo principal do processo de injeção de Cálcio. Neste caso, a inclusão  $C_{12}A_7$  representa a menor temperatura *liquidus*. Por este motivo, foi padronizado, no Forno Panela, que o teor de Alumínio deve estar entre 0,025% e 0,035% antes da injeção do fio de Cálcio. Dessa forma, considerando o ganho de 0,015% de Alumínio e o rendimento de Cálcio, os teores de Ca e Al estariam no equilíbrio correto para formação de inclusão líquida  $C_{12}A_7$ . A Figura 93 confirma que, para a mesma adição, houve um aumento no teor de Cálcio e principalmente, uma estabilização na relação Ca/Al.

Figura 93. Relação entre os teores de Cálcio (%) e Alumínio (%) no Lingotamento Contínuo (CCM).



Fonte: Autor.

A Tabela 23 complementa os resultados apresentados na Figura 93, com os valores de Alumínio e Silício a serem objetivados no processo de forma a manter a mais correta possível condição de globulização.

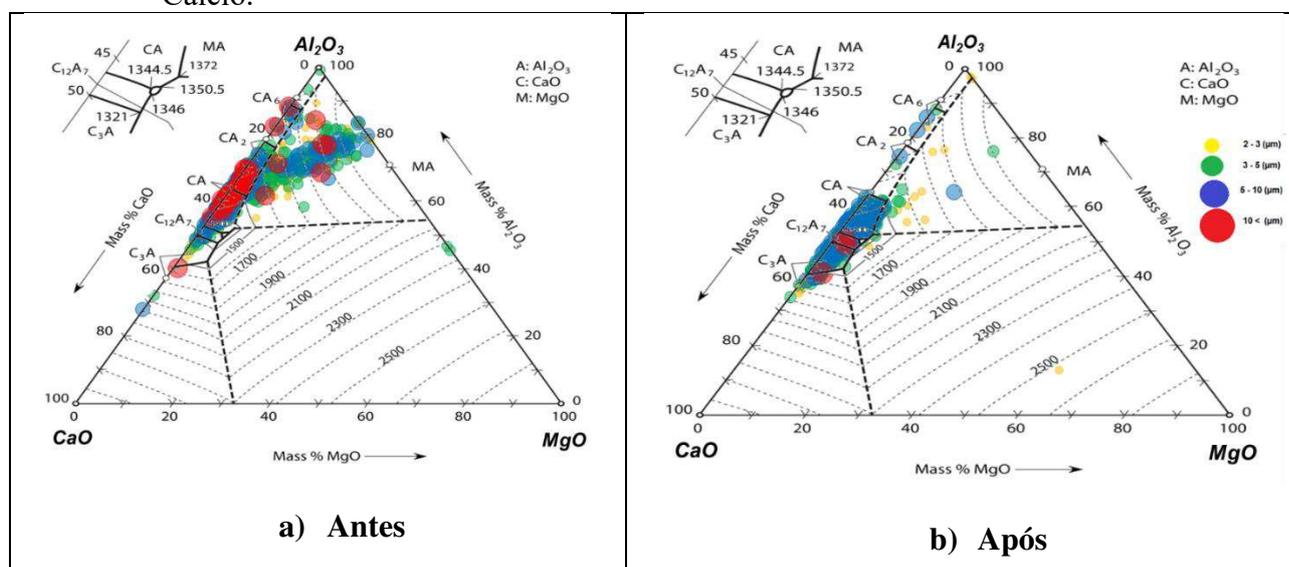
Tabela 23 - Prática operacional para injeção de fios de Cálcio.

Composição química do aço máximo		Alumínio real antes da injeção fios (%)	Resultado mínimo CRÍTICO no distribuidor		
Alumínio (%)	Silício (%)		Silício (%)	Alumínio (%)	Cálcio (ppm)
0,040	0,03	0,030	0,025	0,030	30
	0,04	0,035	0,035		
	0,05	0,040	0,040		
0,045	0,03	0,030	0,025	0,035	30
	0,04	0,035	0,035		
	0,05	0,040	0,040		
0,050	0,03	0,030	0,025	0,035	30
	0,04	0,035	0,035		
	0,05	0,040	0,040		

Fonte: Autor.

A Figura 94 apresenta distribuição de inclusões globulizadas de Cálcio antes e após os ajustes no tratamento desse aço. O novo perfil de distribuição destas inclusões é favorável a qualidade do aço e lingotabilidade devido a uma maior concentração das inclusões na região de menor temperatura *liquidus*.

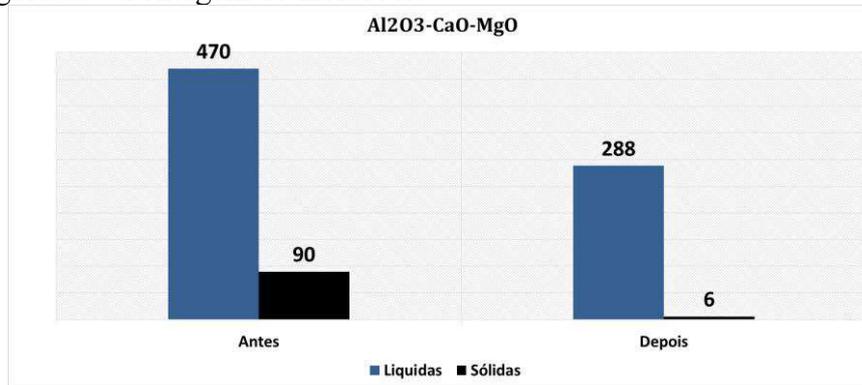
Figura 94 - Gráfico ternário da distribuição de inclusões globulizadas de Cálcio.



Fonte: Autor.

Outro resultado importante, foi relacionado ao número de inclusões sólidas que prejudicam a lingotabilidade com a redução de 90 para 6, ou 93%. A Figura 95 apresenta esse resultado.

Figura 95 - Contagem de inclusões.

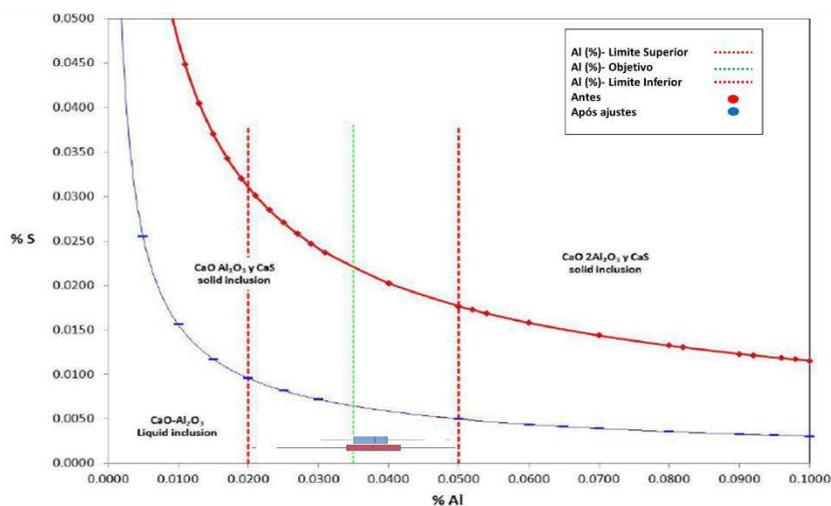


Fonte: Autor.

A

Figura 96 apresenta a influência do teor de enxofre na formação de inclusões sólidas. Nota-se que o teor de enxofre antes e depois não sofreram alterações, logo, analisando por essa linha, não houve alteração no desempenho da globulização.

Figura 96 - Influência do teor de enxofre na formação de inclusões sólidas.

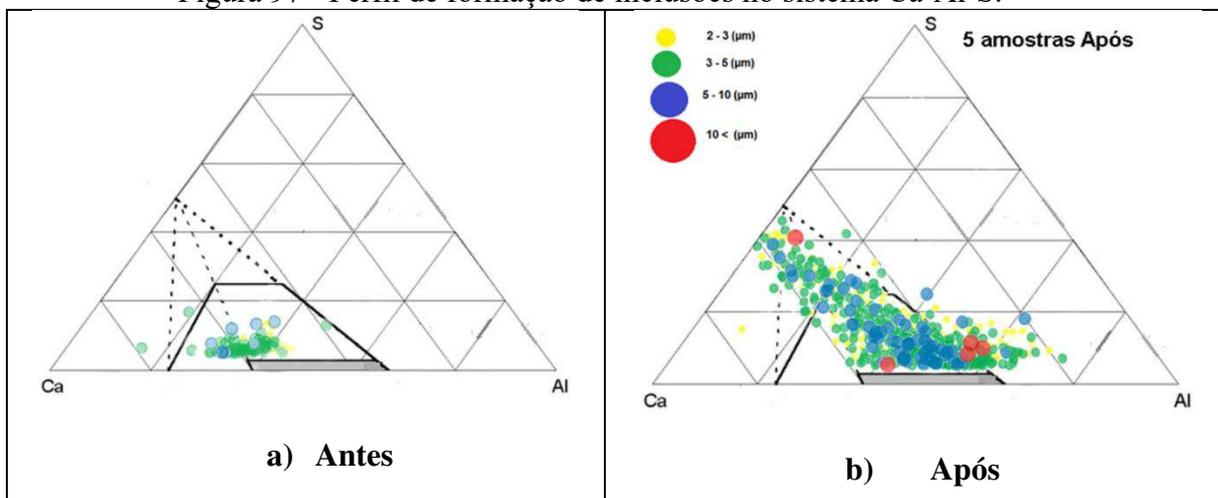


Fonte: Autor.

Entretanto, analisando o gráfico ternário Ca-S-Al apresentado na Figura 97, nota-se que a formação de inclusões deletérias a lingotabilidade e qualidade do aço apresentou resultados

ruins. Os resultados apresentados na Figura 97 contrastam com os resultados apresentados na Figura 96, visto que os resultados após ajustes na figura 96 indicam uma melhor estabilidade do processo, o que não pode ser verificado na Figura 97.

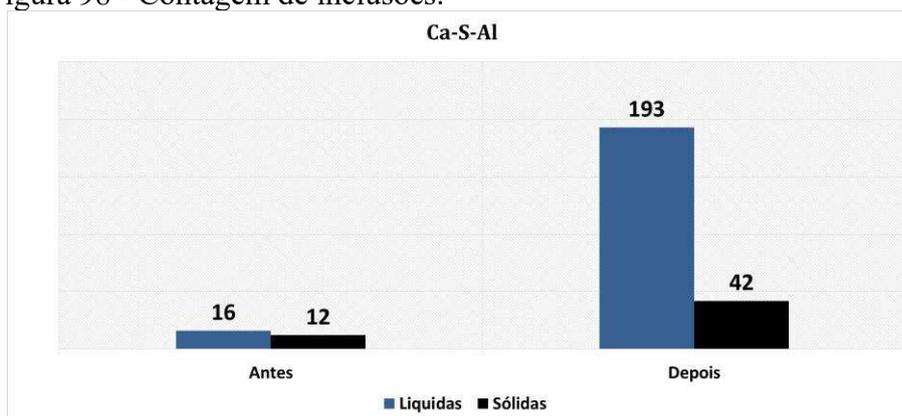
Figura 97 - Perfil de formação de inclusões no sistema Ca-Al-S.



Fonte: Autor.

O número de inclusões sólidas (Ca-S-Al) que prejudicam a lingotabilidade aumentaram de 12 para 42, conforme apresenta na Figura 98.

Figura 98 - Contagem de inclusões.

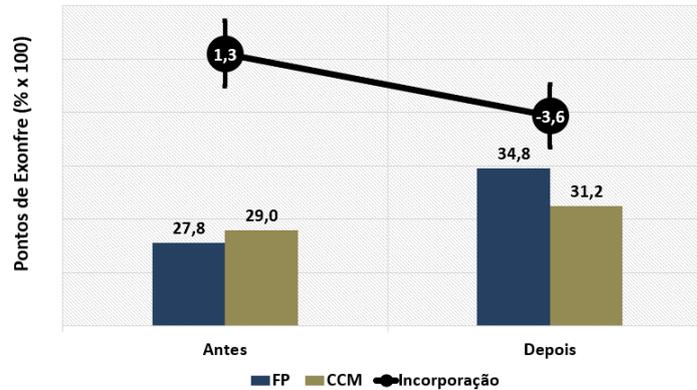


Fonte: Autor.

O aumento de inclusões sólidas (Ca-S-Al) observadas justifica-se pelo aumento da disponibilidade de Cálcio no aço, devido à redução no volume de alumina gerado no processo e aumento do rendimento do Cálcio. Essa afirmação é confirmada pela dessulfuração provocada após a adição do Cálcio, conforme apresentada na Figura 99, onde é apresentado a evolução do

enxofre entre o resultado de enxofre no lingotamento contínuo e a última análise antes da adição de Cálcio no Forno Panela.

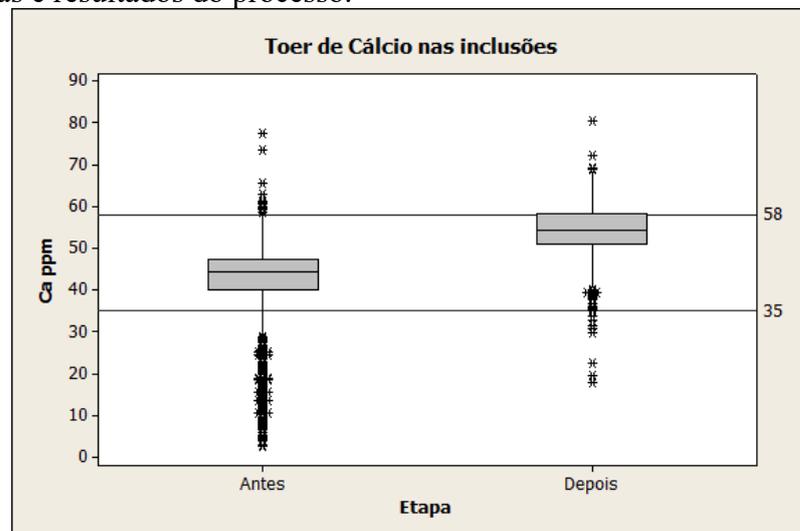
Figura 99 - Evolução de enxofre (CCM – FP).



Fonte: Autor.

As ações implementadas fizeram com que a injeção de Cálcio fosse maior que o necessário, favorecendo a reação do Cálcio com o Enxofre. A Figura 100, onde é apresentado a variação da quantidade de Cálcio nas inclusões dentro das faixas (porcentagens) em que ela se torna líquida à 1600°C, confirma que o processo deve ser novamente ajustado. As etapas anteriores aos ajustes do processo possuem muitos “outliers” para valores menores que 35% de Cálcio, sendo a provável causa das inclusões sólidas. Após os ajustes de processo, tem-se uma quantidade menor de “outliers”, porém os teores de Cálcio estão bem próximos do limite máximo (58%), sendo provável que isto tenha causado o aumento de inclusões com alto Enxofre, pela formação de CaS.

Figura 100 - Limites visado mínimo e máximo de Cálcio nas inclusões globulizadas e resultados do processo.



Fonte: Autor.

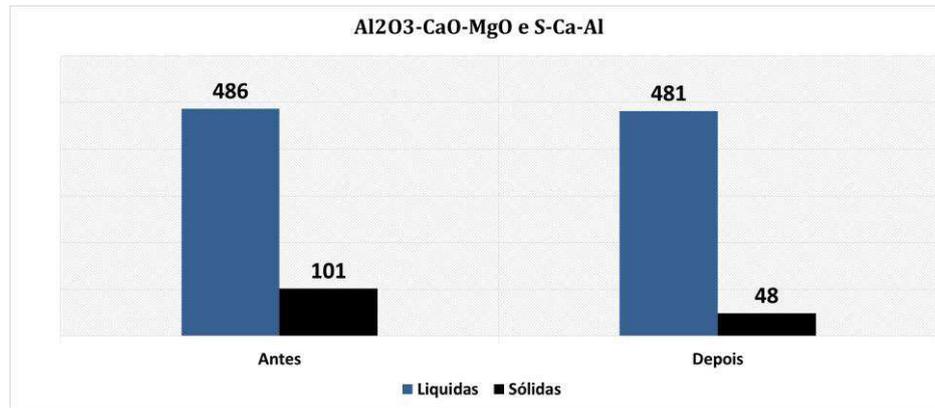
Quando se analisa o comportamento da janela de lingotabilidade e a faixa ideal do processo, o efeito do oxigênio apresentam efeitos inversos. Se o teor de oxigênio é aumentado, a quantidade de Cálcio aumenta e a janela fica mais larga. O efeito do enxofre pode ser visto nas posições das linhas de saturação do CaS. O alto teor de enxofre desloca as linhas para baixo fazendo com que a janela fique ainda mais estreita. Na prática, como o aumento do enxofre reduz a janela de lingotabilidade, este também reduz a margem de acerto operacional dentro da faixa ideal de lingotabilidade.

No sentido de otimizar a qualidade do aço e do processo, recomenda-se novos testes com reduções de 5% e 10% na adição de Cálcio visando garantir o correto tratamento das inclusões de enxofre.

Em resumo, o tratamento de globulização de inclusões apresentou melhor robustez, sendo que a formação de inclusões sólidas foi reduzida em 52%, conforme

Figura 101.

Figura 101 - Perfil de inclusões líquidas e sólidas, antes e depois dos ajustes.



Fonte: Autor.

### 5.2.7. Janela de Lingotabilidade

A boa condição de lingotabilidade depende essencialmente do correto tratamento inclusionário na corrida. O comportamento da lingotabilidade dos aços é função da composição química das inclusões formadas após o tratamento com Cálcio e da relação  $Ca_{total}/O_{total}$ . Um aço contendo apenas inclusões puras de alumina tem uma lingotabilidade moderada, que é deteriorada a partir da transformação das inclusões de alumina em aluminatos. A lingotabilidade piora consideravelmente quando há baixos teores de Cálcio na composição das inclusões e só começa a melhorar quando a relação correta de  $Ca_{total}/O_{total}$  reflete na formação de inclusões com baixa temperatura *liquidus*. O teor de oxigênio naturalmente influi na quantidade de Cálcio necessária para converter a alumina em inclusões de aluminatos Cálcio.

A elaboração das curvas de janela de lingotabilidade deve ser feita de forma específica para cada tipo de aço (enxofre, Oxigênio Total e temperatura). Entretanto, alguns autores recomendam faixas de  $Ca_{total}/O_{total}$  para aços similares aos encontrados no presente trabalho. A

Tabela 24 apresenta os resultados das corridas antes e após os ajustes, bem como se as condições apresentadas atendem as faixas propostas pelos autores. Nas colunas, vermelho indica que aquela corrida não atende a faixa proposta por aquele autor. Da mesma forma, a cor verde indica que o critério foi atendido e que as inclusões apresentaram condição líquida favorecendo a lingotabilidade.

Tabela 24 - Resultado de formação de inclusões líquidas ou sólidas.

Antes	Al	Ca	O total	Ca/Ot	PIRES & GARCIA 0,6 < x < 1,0	TURKDOGAN 0,7 < x < 1,2	BANNENBERG 0,6 < x < 1,0	PISTORIUS 0,6 < x < 1,0	MERCIER 0,8 < x < 1,2
A006348	0,0402	0,0025	48	0,52					
A006349	0,0382	0,0032	81	0,40					
A006350	0,0341	0,0016	59	0,27					
A006351	0,0338	0,0021	63	0,33					
A006352	0,0314	0,0015	37	0,41					

Após	Al	Ca	O total	Ca/Ot	PIRES & GARCIA 0,6 < x < 1,0	TURKDOGAN 0,7 < x < 1,2	BANNENBERG 0,6 < x < 1,0	PISTORIUS 0,6 < x < 1,0	MERCIER 0,8 < x < 1,2
A006431	0,042	0,0034	40	0,85					
A006432	0,0433	0,0035	39	0,91					
A006433	0,0457	0,0032	58	0,55					
A006434	0,0316	0,0031	38	0,83					
A006435	0,0405	0,0032	42	0,77					

Fonte: Autor.

Nota-se, de forma clara, que as condições após os ajustes de processo melhoraram consideravelmente formação de inclusões e conseqüentemente a lingotabilidade dos aços.

A janela de lingotabilidade, apresentada na

Figura 102 e Figura 103, foram levantadas no software “*Factsage*” considerando a composição química média do aço estudado. Em cada figura, foram plotadas as curvas considerando o Oxigênio Total mais próximo ao valor daquela corrida. Os números (1 a 5) posicionam o resultado da corrida em referência à janela de lingotabilidade.

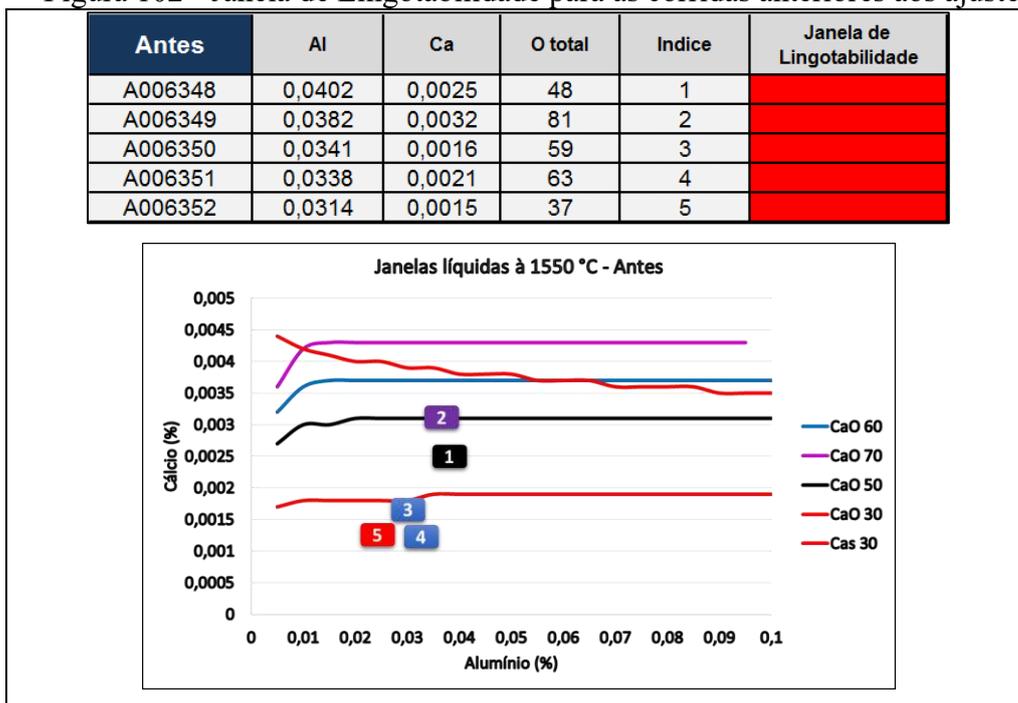
Na coluna “Janela de Lingotabilidade”, vermelho indica que aquela corrida não atende a faixa ideal de lingotabilidade e a cor verde indica que o critério foi atendido e que as inclusões apresentaram condição líquida.

Analisando a

Figura 102, temos:

- A corrida A006348 (índice 1) se posiciona abaixo da curva do Oxigênio Total de 50 ppm. Isso significa que as inclusões não foram tratadas com Cálcio suficiente para formação de  $\text{Ca}_{12}\text{A}_7$ .
- Essa mesma conclusão é similar para todas as outras corridas:
  - A006349 (índice 2) se encontra abaixo da curva de 70 ppm
  - A006350 e A006351 (índice 3 e 4) se encontram abaixo da curva de 60 ppm
  - A006352 (índice 5) se encontra abaixo da curva de 30 ppm

Figura 102 - Janela de Lingotabilidade para as corridas anteriores aos ajustes.



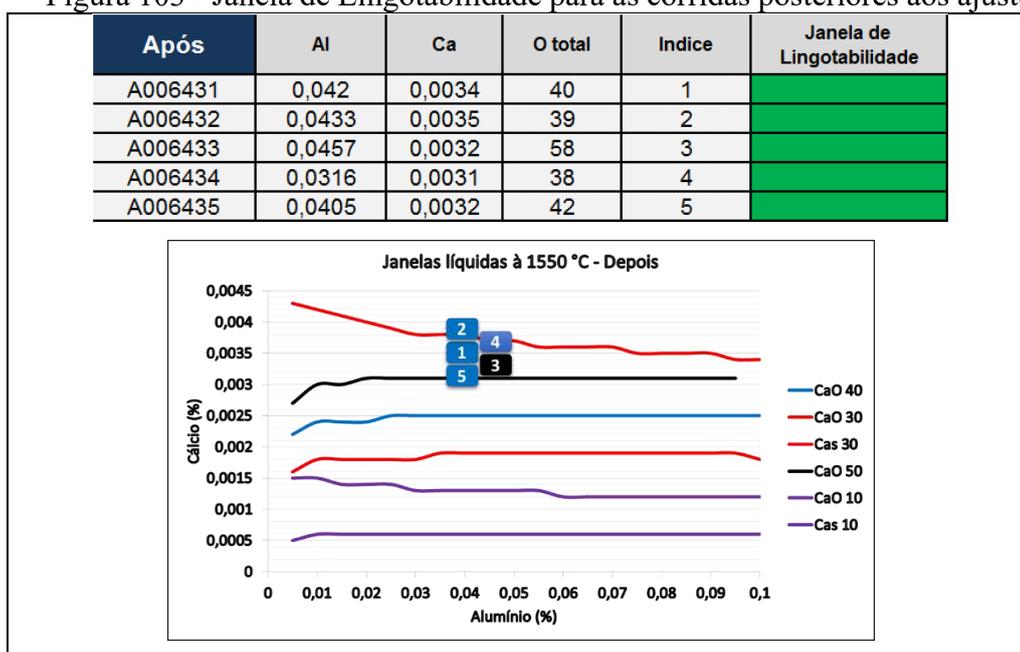
Fonte: Autor.

Analisando a Figura 103, temos:

- As corridas A006431, A006432, A006434 e A006435 (índice 1, 2, 4 e 5) se posicionam entre os limites mínimo e máximo da curva do Oxigênio Total de 50 ppm (no gráfico, somente se apresenta a curva mínima). Isso significa que as inclusões foram tratadas com Cálcio suficiente para formação de  $\text{Ca}_{12}\text{A}_7$ .

- A corrida A006433 (índice 3) se posiciona próximo ao limite inferior da curva de 50 ppm de Oxigênio Total, porém dentro da faixa correta.

Figura 103 - Janela de Lingotabilidade para as corridas posteriores aos ajustes.



Fonte: Autor.

### 5.2.8. Resumo das análises

A Tabela 25 e Tabela 26 apresentam os resultados encontrados no presente trabalho. A primeira tabela apresenta os índices que influenciaram o resultado objetivado, que é apresentado na tabela seguinte. Conclui-se que, o resultado foi alcançado com uma consistente melhora da limpidez do aço e da globulização das inclusões na maioria dos índices analisados.

Tabela 25 - Resultados dos índices de suporte aos objetivos do projeto.

Item	Índices de Suporte	Unidade	Otimização	Antes	Após
1	Consumo de Alumínio	kg/ton	13%	2,31	2
2	Oxidação da escória (FeT + MnO)	%	17%	5,08	4,24
3	Ângulo de contato entre inclusão de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e escória	Graus	11%	57,8	51,3
4	Tensão interfacial entre inclusão de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e escória	x 10 <sup>-3</sup> N/m	20%	450	360
5	Taxa de dissolução de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> na escória	Rd/(10e-7 x rse-1)	71%	3,78	6,47
6	Oxigênio Total - CCM	ppm	26%	58	43
7	Oxigênio Livre - FP	ppm	36%	2,5	1,6
8	Perda do Alumínio Solúvel (CCM-FP)	%	17%	5,8	-11
9	Alumínio Óxido	%	17%	0,0044	0,0037
10	Rendimento do Cálcio (CCM)	%	21%	0,09465	0,1148
11	Dessulfuração após tratamento com cálcio	%	377%	1,3	-3,6

Fonte: Autor.

Tabela 26 - Resultados dos índices de controle.

Item	Índices de Controle	Unidade	Otimização	Antes	Após
1	Contagem de Inclusões (IAWATA)	n	10%	590	530
2	Area total de Inclusões	μ <sup>2</sup> m <sup>2</sup>	22%	40716,23	31937,51
3	Inclusões sólidas (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO)	n	93%	90	6
4	Inclusões sólidas (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO-S)	n	-250%	12	42
5	Eficiência na globulização de inclusao (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO-O total) - Literatura	%	76%	0	76%
6	Eficiência na globulização - Janela de Lingotabilidade	%	100%	0	100%

Fonte: Autor.

Os resultados foram a redução em 95% das obstruções na aciaria conforme apresentado na Figura 104.

Figura 104 - Resultados dos eventos de obstrução após início do projeto (julho).



Fonte: Autor.

### 5.2.9. Conclusão: Projeto de redução de obstrução em aços acalmados ao Alumínio com adição de Cálcio

O objetivo principal foi alcançado, sendo comprovado pelo índice de corridas lingotadas com indícios de obstrução que foi consistentemente reduzido.

Além disso, destacam-se outros resultados alcançados, tais como:

- Redução do consumo de Alumínio em 13%;

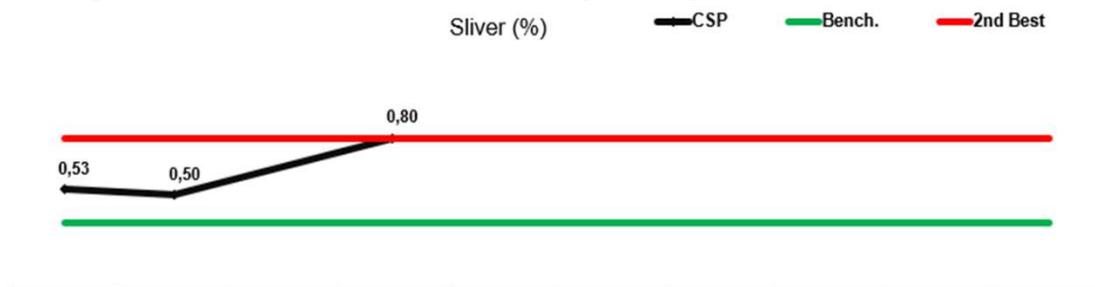
- Redução dos custos de processo devido a redução do consumo de Alumínio em até 1.150.000 USD/ano;
- Aumento no rendimento do fio de Cálcio.
  - Otimizada a difusão do Cálcio no banho metálico.
  - Redução do oxigênio livre e total do aço
- Otimização da condição da escória para captação de inclusão;
- Redução da formação de inclusões sólidas de alto ponto de fusão de  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  e com reflexos positivos na qualidade do produto.

### 5.3. Otimização da limpidez em aços Ultra Baixo Carbono

O fluxo de produção referentes a esse trabalho consiste na produção das placas na Aciaria localizada em Pecem para posterior beneficiamento na laminação da VA Áustria. Esta laminação é reconhecida como referência mundial em produção de aços automotivos e tem como benchmarking um índice de esfoliação de 0,35% por bobina ou 5 defeitos por corrida de aço sem escarfagem.

O gatilho para esse desenvolvimento foram os constantes indicadores de esfoliação estarem acima de 0,35% esfoliações por bobina, conforme apresentado na Figura 105, e a necessidade da Aciaria em se posicionar como benchmarking mundial em aços limpos.

Figura 105 - Resultados de defeitos (%) por lote produzido.



Fonte: Autor.

A VA Áustria possui um sistema de inspeção projetado pela equipe interna de engenharia com inspeção de superfície on-line. O sistema da planta é instalado no final da Laminação a Quente (HRM), entrada e saída da Laminação a Frio (CRM) e Linha de Galvanização (HDG), onde estão catalogados mais de 200 tipos diferentes de defeitos. Com isso, é possível detectar defeitos superficiais em todo o processo e em todos os produtos.

Foram analisadas 367 corridas de aços Ultra Baixo Carbono para aplicação automotiva produzidos em 6 lotes distintos. A composição química média do aço é conforme Tabela 27.

Tabela 27 - Composição química média dos aços Ultra Baixo Carbono analisados.

Composição química (%)								
C	Si	Mn	P	S	Total -Al	Solúvel - Al	Ti	N
0,0025	0,0051	0,1073	0,0100	0,0064	0,0322	0,0280	0,0581	0,0034

Fonte: Autor.

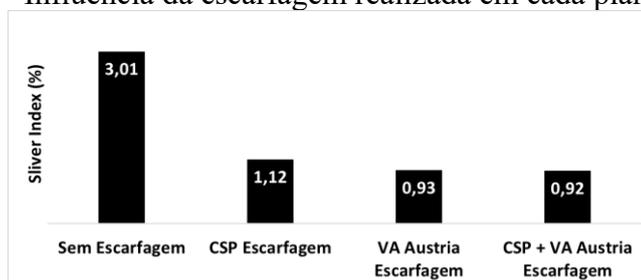
Os dados foram agrupados de acordo com suas semelhanças (“cluster”), onde cada ponto considera até 30 dados.

### 5.3.1. Relações Esfoliamento vs parâmetros de processo de refino

Foram estudados diversos indicadores de processo e seus impactos nos resultados de esfoliação. Considerando que os dados de esfoliação no produto são restritos e limitados, será fundamental correlacioná-lo com outro dado que seja possível medir em todas as corridas produzidas na Aciaria. O indicador selecionado é o Oxigênio Total medido no lingotamento contínuo. Tal técnica deve ser novamente validada com outros indicadores, tais como o nível inclusionário medido via microscopia ótica.

O primeiro filtro nos dados foi através da avaliação da influência da realização ou não de escarfigem no índice final de *slivers* ou esfoliação (%). A Figura 106 apresenta esses resultados. As análises foram classificadas entre placa Sem Escarfigem, Escarfigada somente na Aciaria, Escarfigada somente na VA Áustria e Escarfigada em amplas plantas. A sigla CSP corresponde a planta onde esse estudo foi desenvolvido.

Figura 106 - Influência da escarfigem realizada em cada planta.



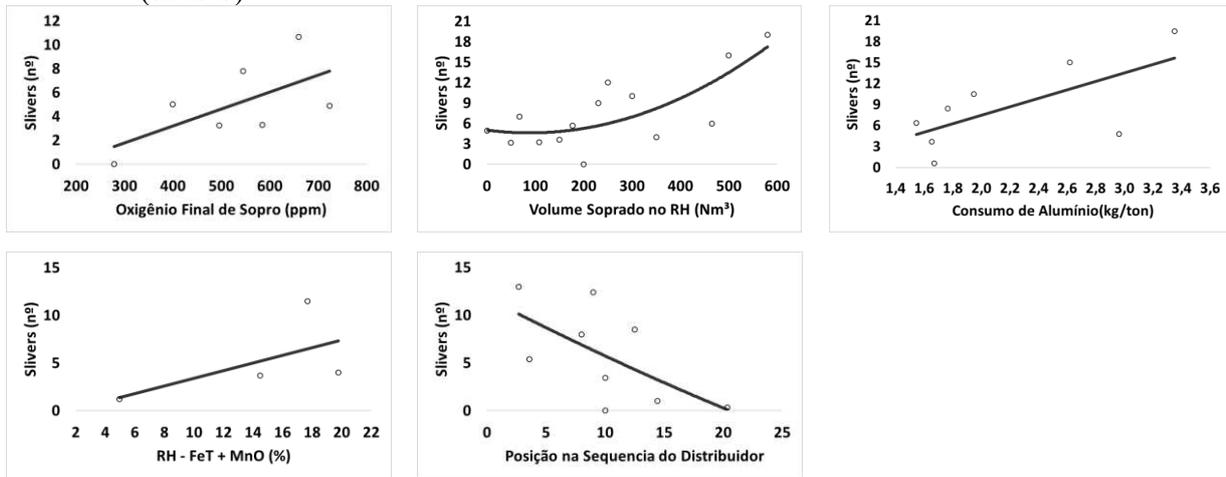
Fonte: Autor.

Conforme esperado, a realização do processo de escarfigem tem grande influência no resultado de esfoliação, sendo então definido que somente serão correlacionadas placas sem escarfigem com as variáveis de processo.

A diferença no desempenho de Aciaria x VA Áustria está relacionada à condição do processo de chanframento. O processo VA Áustria é realizado por um processo automático (máquina) onde é retirado +/- 3,0mm de cada lado com uma perda metálica média de 3%. A Aciaria possui somente um processo manual.

Entre diversas variáveis analisadas, o indicador de esfoliação (*slivers*) apresentou maiores relações com as variáveis de sopro no RH, oxidação final de sopro e conseqüentemente o consumo de Alumínio, conforme apresentado na Figura 107.

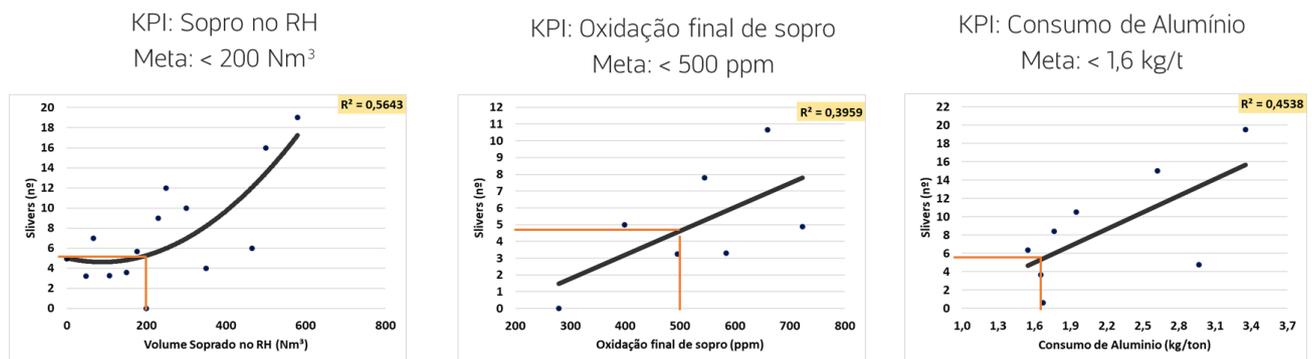
Figura 107 - Principais variáveis que influenciaram os resultados de esfoliação (*slivers*).



Fonte: Autor.

Considerando a obtenção do índice de esfoliamento menor que 5 por corrida, definiu-se as metas internas para algumas variáveis conforme apresentado na Figura 108. Posteriormente, estas serão reajustadas e outras criadas conforme aprofundamento da análise do processo via resultado de Oxigênio Total.

Figura 108 - Metas de processo conforme sua relação com o índice de esfoliação (*slivers*).



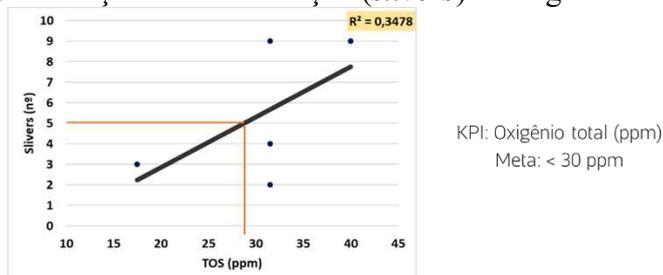
Fonte: Autor.

### 5.3.2. Relações Esfoliamento vs Oxigênio Total

Visando o desenvolvimento a longo prazo, visto que a informação de esfoliação por corrida compartilhada pelo VA Áustria seria algo pontual, foi definido a relação entre esfoliação e Oxigênio Total. Tal relação permite utilizar o valor da medição de Oxigênio Total para ampliar as análises e de forma contínua desenvolver os processos da Aciaria. A Figura 109 apresenta esta

relação, onde nota-se que é necessário um Oxigênio Total inferior a 30 ppm para que sejam alcançadas as metas definidas de limpeza.

Figura 109 - Relação entre esfoliação (*slivers*) e Oxigênio Total (ppm).



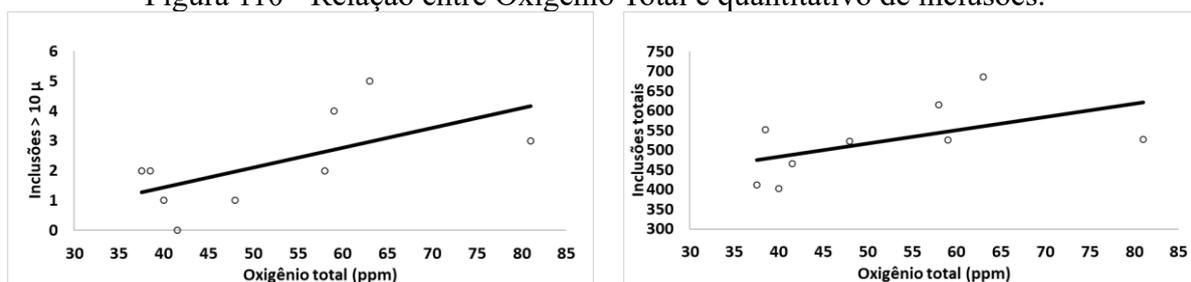
Fonte: Autor.

### 5.3.3. Relações Oxigênio Total vs Contagem de Inclusão

A capacidade de medir o nível inclusionário do sistema conforme técnica a ser estabelecida (repetibilidade e reprodutibilidade laboratorial, desvio de equipamento e medição) deve ser validada.

Para a validação, foram medidos o valor de Oxigênio Total em 10 corridas e comparados com os resultados de contagem e classificação de inclusões através de microscopia ótica. Ficou comprovado que os valores medidos de Oxigênio Total refletem o nível inclusionário do sistema. A Figura 110 confirma a relação entre quantitativo de inclusão e medição de Oxigênio Total no lingotamento contínuo.

Figura 110 - Relação entre Oxigênio Total e quantitativo de inclusões.



Fonte: Autor.

A Tabela 28 apresenta os dados detalhados de número e dimensão da inclusão por corrida.

Tabela 28 - Resultados de contagem de inclusão vs Oxigênio Total (ppm).

Corrida	< 5 $\mu$	5 à 10 $\mu$	10 à 20 $\mu$	20 à 40 $\mu$	40 à 100 $\mu$	> 100 $\mu$	Oxigênio Total (ppm)
1	685	61	3	2			63
2	526	136	4				59
3	522	75	1				48
4	263	80	17	3	1		Falha na amostra
5	527	28	2		1		81
6	465	48					41,5
7	402	50	1				40
8	552	41	2				38,5
9	615	36	2				58
10	412	17	1	1			37,5

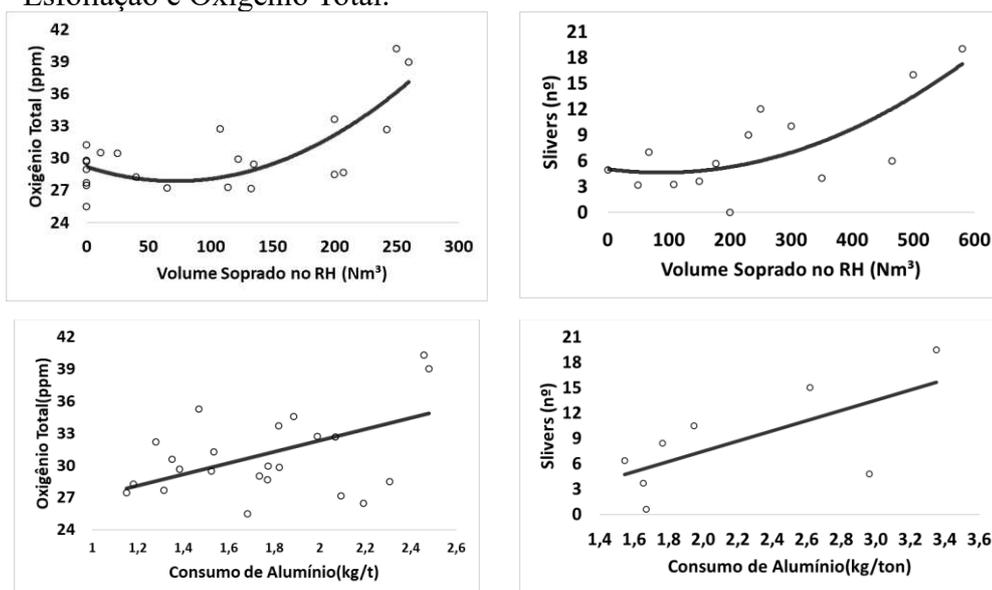
Fonte: Autor.

Os resultados se aproximam das referências no trabalho de Zhang (ZHANG & THOMAS, 2003), onde níveis de Oxigênio Total acima de 80 ppm indicam presença de inclusões com dimensões acima de 50  $\mu$ m.

#### 5.3.4. Relações Oxigênio Total vs Esfoliação vs Parâmetros de processo

As correlações entre Esfoliamento e parâmetros de processo indicaram que um índice de 5 esfoliações por corrida corresponde a aproximadamente um consumo de Alumínio inferior a 1,6 kg/t, sopro no RH inferior a 200 Nm<sup>3</sup> e um valor de Oxigênio Total de 30 ppm. A Figura 111 apresenta as relações entre sopro no RH e consumo de Alumínio com Esfoliação e Oxigênio Total.

Figura 111 - Relações entre sopro no RH e consumo de Alumínio com Esfoliação e Oxigênio Total.



Fonte: Autor.

Considerando a referência de Oxigênio Total de 30 ppm, nota-se que os valores de processo são similares aos encontrados nas relações de esfoliamento, indicando novamente que o resultado encontrado apresenta coerência.

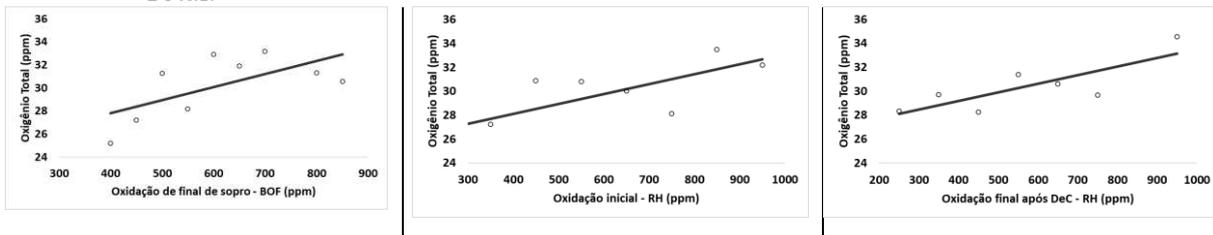
### 5.3.5. Relações Oxigênio Total vs parâmetros de processo de refino

Com a meta de Oxigênio Total estabelecida (<30 ppm), foram definidas outras correlações de forma a padronizar o processo. Conforme a metodologia citada no planejamento, a definição das variáveis a serem estudadas foi conforme literatura e experiência prática da Aciaria. A análise é dividida em três linhas distintas: redução na geração de alumina, redução na reoxidação do aço e otimização da absorção da inclusão.

#### ➔ Redução na geração de inclusões de alumina

Os principais índices consideram níveis de oxidação a serem alcançados de 500 ppm no convertedor, no início de tratamento no RH e após a descarburagem. Definiu-se esse valor como referência a ser alcançado. A Figura 112 apresenta o impacto do nível de oxidação em cada estação no Oxigênio Total medido no Lingotamento Contínuo.

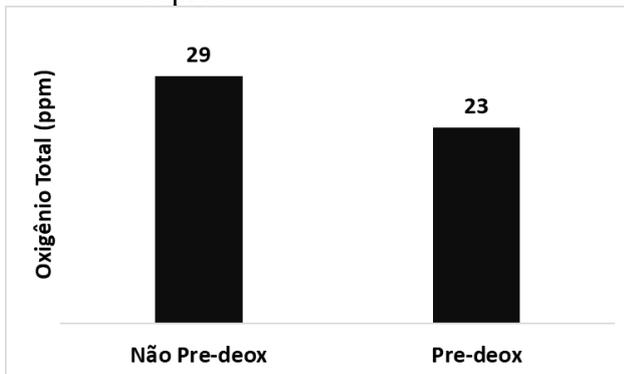
Figura 112 - Relações entre nível de oxidação em cada estação e Oxigênio Total.



Fonte: Autor.

Como ação para mitigar os desvios na oxidação final de sopro nos convertedores, foi implementado uma pré-desoxidação. Essa ação reduziu em 20% os níveis de inclusão de alumina quando a oxidação final de sopro for acima de 550 ppm. A Figura 113 apresenta esses resultados.

Figura 113 - Impacto da pré-desoxidação para aços com alta oxidação final de sopro.



Fonte: Autor.

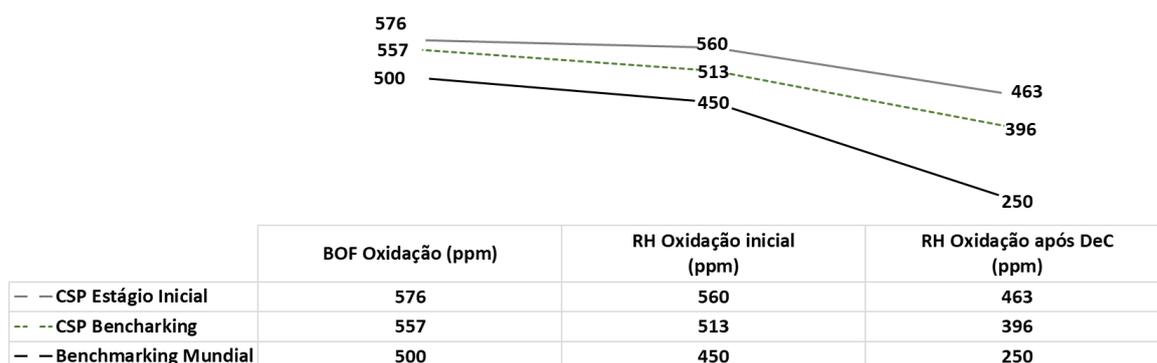
A pré-desoxidação é realizada com FeSiMn quando os níveis de oxidação final de sopro estão acima de 550 ppm e visa reduzir para 500 ppm.

Essa ação foi fundamental para posicionar os resultados em níveis de oxidação baixos e estáveis no RH.

Zhang (ZHANG, et al., 2006) cita a realização da pré-desoxidação em aços acalmados ao Alumínio visando reduzir a geração de alumina e a formação de inclusões líquidas esféricas de MnO-SiO<sub>2</sub>.

O controle implementado de pré-desoxidação, aliados ao maior controle da oxidação final de sopro com o claro objetivo em obter níveis inferiores a 500 ppm principalmente na etapa anterior a desoxidação por Alumínio (após a DeC – descarburagem), permitiu a Aciaria evoluir significativamente nos resultados. Entretanto, o desenvolvimento ainda continua visando buscar níveis ainda mais baixos de oxidação sem afetar a capacidade de descarburar. A Figura 114 apresentam os níveis inicial e atual da Aciaria, assim como a meta interna definida como “*bechmarking*” mundial.

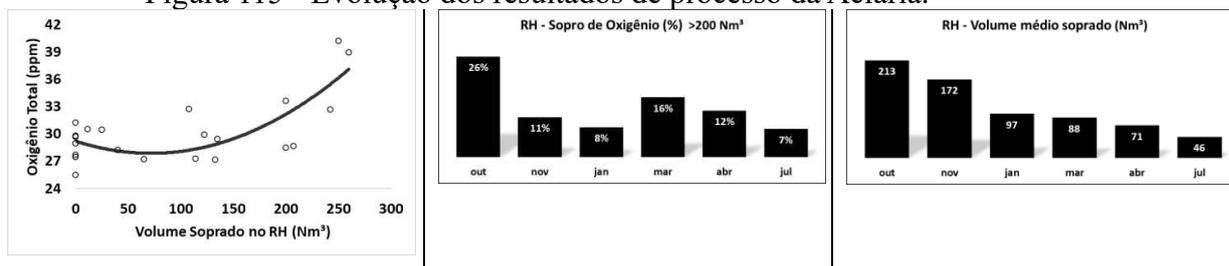
Figura 114 - Evolução dos índices de oxidação por estação.



Fonte: Autor.

Outros índices que impactam na geração de inclusões são as condições térmicas dos refratários (panela de aço e RH), sopro no RH e a consequente resultado de consumo de Alumínio. A Figura 115 apresenta o impacto do evento de sopro no RH no nível de Oxigênio Total e a evolução dos índices conforme implementações do plano de ação.

Figura 115 - Evolução dos resultados de processo da Aciaria.



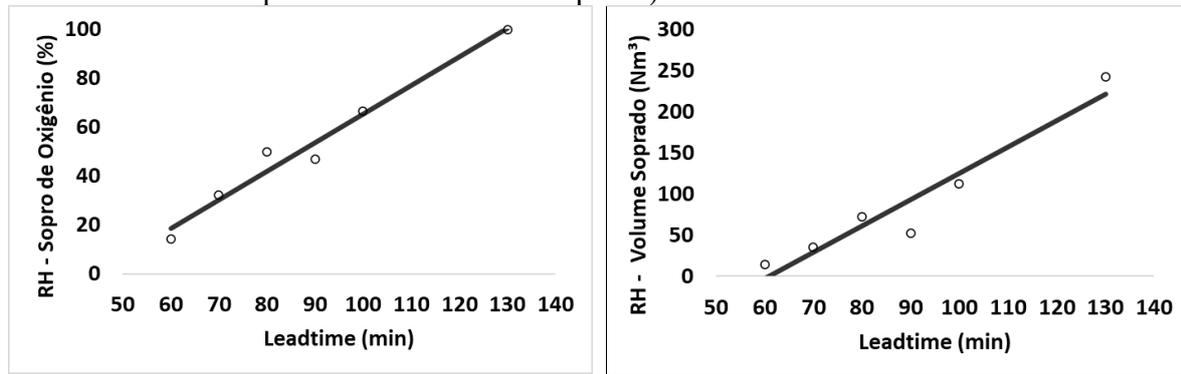
Fonte: Autor.

Para a redução nos índices de sopro no RH, foram criados modelos integrados de temperatura, telas operacionais que permitem ao operador visualizar o comportamento térmico da Aciaria.

Aliados a essas ações, foram acrescentados novos procedimentos no planejamento do sincronismo de aciaria, com reduções nos tempos de processo e maior controle da aderência ao planejado. Também foi padronizado a rota dupla (Forno Panela e RH) para *Leadtime\** acima de 90 minutos visando evitar sopros no RH. A Figura 116 apresenta a relação entre o *Leadtime\** e o perfil de sopro no RH. Nota-se que para *Leadtime\** acima de 90 minutos, a taxa de sopro no RH sobe para níveis acima de 50% com volumes médios acima de 150 Nm³. Tais resultados foram eliminados com a implementação da nova rota com foco em qualidade.

\* Define-se como *Leadtime* o tempo da panela carregada com aço entre o fim de vazamento nos convertedores até a abertura da panela no distribuidor.

Figura 116 - Relação entre o *Leadtime* e o perfil de sopro no RH (índice de corridas sopradas e volume total soprado).



dFonte: Autor.

Conforme apresentado, o ponto chave é a redução no sopro no RH sem elevar os níveis de temperatura final de sopro nos convertedores, sabendo que elevações nessa temperatura são indesejáveis visto que aumentariam as oxidações do processo. Estima-se pela

Figura 117 que 10°C na temperatura final de sopro correspondem a 50 ppm na oxidação final de sopro. O foco é a redução na perda térmica e não elevação de temperaturas visando compensar os desvios de Aciaria. Em todo o desenvolvimento, as temperaturas finais de sopro se mantiveram aproximadamente constantes em 1673 °C. As linhas de ações foram principalmente em:

- Redução dos tempos entre fim de sopro e início de vazamento através de otimização no sopro que permitiram o vazamento direto (sem amostra) em 100% das corridas;
- Otimização do ciclo de panelas, permitindo aumentar a taxa de panelas em ciclo e reduzindo a taxa de panelas fora de ciclo;
- Redução do tempo de panela cheia ou *Leadtime* em 5 minutos e tempo de espera na torre ou *Waiting Time*\* em 11 minutos.

\* Define-se como *Waiting Time* o tempo entre o fim de tratamento no refino secundário e a abertura da panela na torre do Lingotamento Contínuo.

A

Figura 117 apresenta a evolução térmica entre o fim de sopro e após o vazamento, além do impacto do aumento da temperatura final de sopro na oxidação. Em média, obteve-se um aumento na temperatura após o vazamento de 8°C com as ações implementadas.

Figura 117 - Impacto da temperatura final de sopro na oxidação e evolução térmica entre o fim de sopro e após o vazamento.

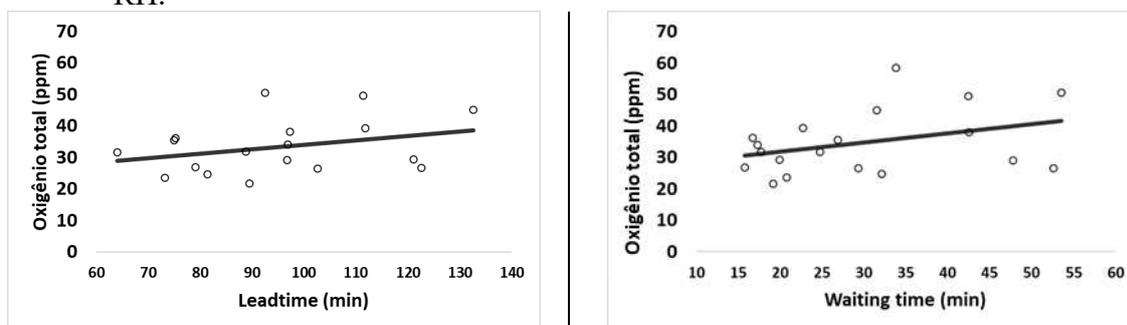


Fonte: Autor.

A sigla BAP na Figura 117 refere-se à Estação de Borbulhamento (*Bubbling Argon Process*) que fica posicionada na área dos convertedores, logo após o local de vazamento do aço.

A segunda linha de ação foi na redução dos tempos totais de processo. Notou-se que altos tempos de processo não necessariamente favorecem a flotação de inclusões na mesma proporção que a necessidade de aquecimento as gera. A Figura 118 apresenta a relação entre *Leadtime* e *Waiting Time* com o nível de Oxigênio Total.

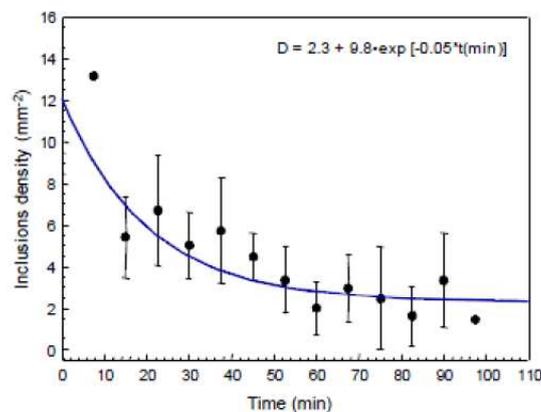
Figura 118 - Relação entre o *Leadtime/Waiting Time* e o perfil de sopro no RH.



Fonte: Autor.

Outro estudo detalhado de Mendez (MENDEZ, et al., 2012) mostra a evolução da densidade de inclusão durante o processo de refino. Nota-se uma grande queda entre 0 e 20 minutos, uma primeira estabilização da densidade de inclusões entre 10 e 40 minutos e uma segunda queda com estabilização com tempos acima de 60 minutos, conforme apresentado na Figura 119.

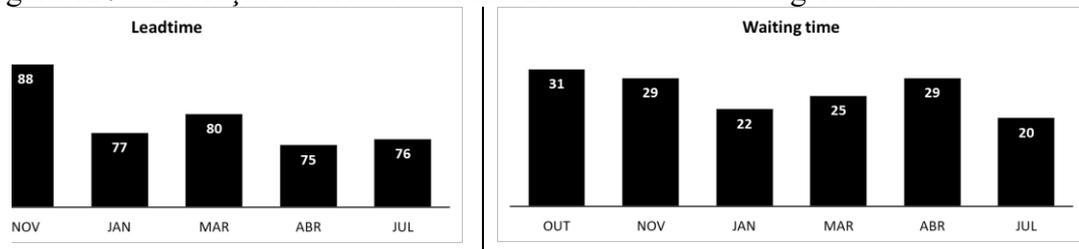
Figura 119 - Evolução da densidade de inclusões com o tempo (min)



Fonte: (MENDEZ, et al., 2012).

Considerando dados de literatura que indicam que tempos de espera mínimos de 10 minutos são suficientes para esse efeito e o histórico apresentado na Figura 120, definiu-se como possível uma redução nos tempos de processos totais. A estabilização e gestão do processo permitiram a redução de até 5 minutos no *Leadtime* e 11 minutos no *Waiting Time*.

Figura 120 – Evolução dos resultados de “Leadtime” e “Waiting Time”.

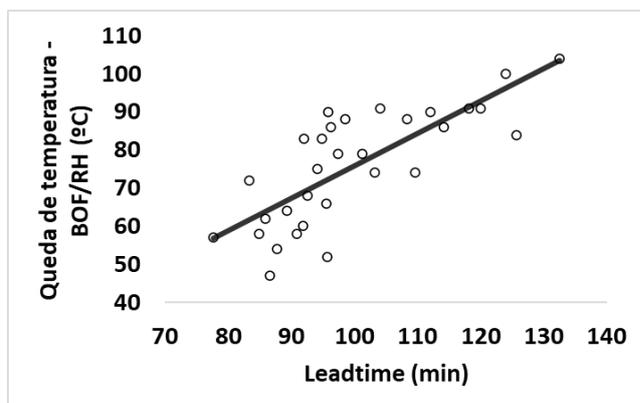


Fonte: Autor.

A

Figura 121 apresenta a relação entre *Leadtime* e perda térmica medida pela diferença entre a medição de temperatura no final de sopro e no início de tratamento no RH.

Figura 121 - Perda térmica medida pela diferença entre a medição de temperatura no final de sopro e no início de tratamento no RH.

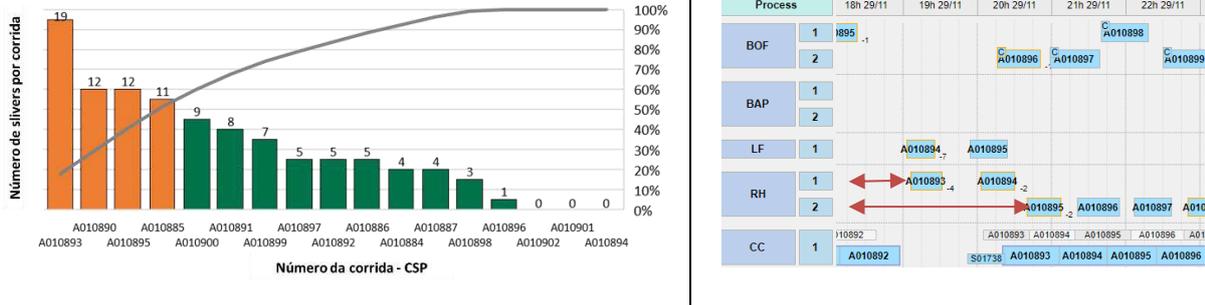


A redução dos tempos de processo corresponde a um ganho térmico de até 10 °C, contribuindo para a redução nos eventos de sopro no RH.

Fonte: Autor.

Um dos pontos que mais impactaram o nível de limpidez é a condição térmica do vaso do RH. É fundamental que ambas as estações estejam termicamente aquecidas e isentas de cascões. Ao se analisar o *pareto* de esfoliação por lote produzido, observaram-se corridas com destaque negativo, como por exemplo a corrida A012503 apresentada na Figura 122. Esse mesmo comportamento se apresentou em vários lotes de produção. Na mesma figura, o gráfico de *Gantt* apresentado essa condição não ideal de produção de aço UBC.

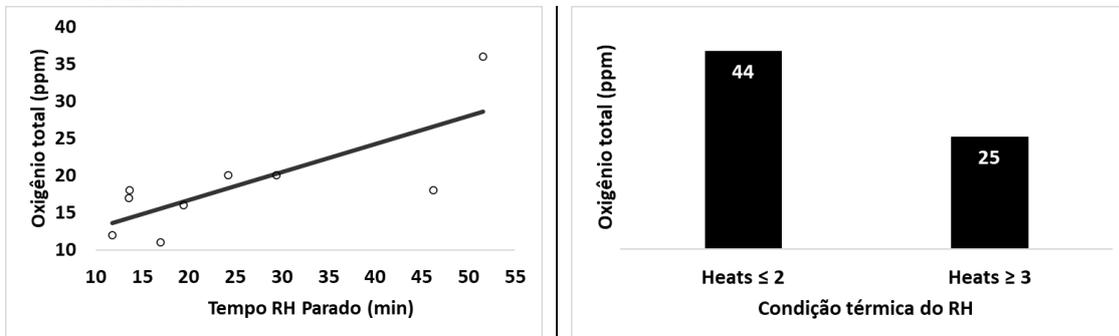
Figura 122 - Pareto com principais desvios por corrida e gráfico de *gantt* com destaque para o tempo de RH parado nas corridas A010893 e A010895.



Fonte: Autor.

Identificado a influência da questão térmica e de ciclo dos refratários do RH, foram realizadas análises visando determinar os limites de operação e ações. A Figura 123 apresenta de forma direta a relação entre tempo de RH parado e Oxigênio Total. Os estudos indicaram que ocorre estabilização no nível de limpidez após duas corridas produzidas em sequência, com uma redução de 44% no Oxigênio Total (44 ppm para 25 ppm em média).

Figura 123 - Relação entre Oxigênio Total e a condição térmica do RH representada indiretamente pela primeira corrida na estação ou demais corridas.



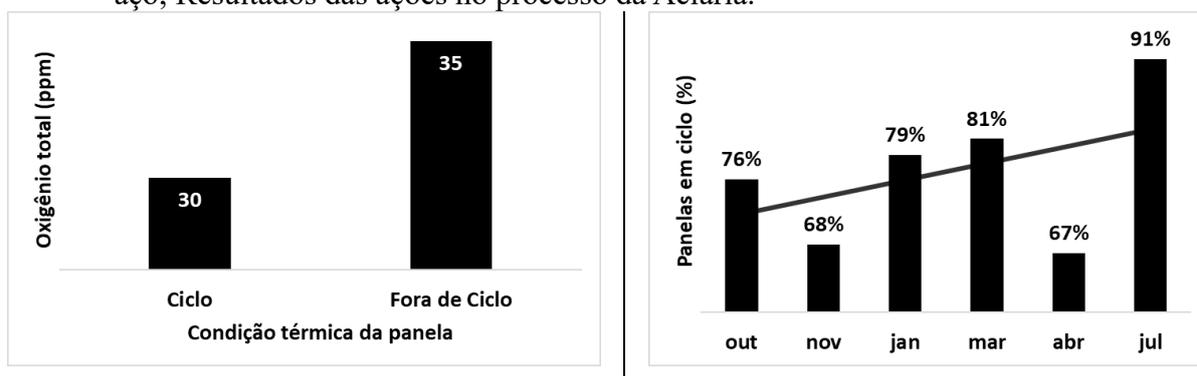
Fonte: Autor.

Visando cumprir a meta correspondente a níveis de oxidação inferiores a 30 ppm, previamente definidas na correlação entre esfoliação e Oxigênio Total, definiu-se que o tempo de vaso parado no RH deve ser inferior a 60 minutos. Para isso, foram atualizados os padrões de sincronismo de aciaria de forma a obrigatoriamente processar duas corridas nas estações do RH antes do início da produção de aços Ultra Baixo Carbono.

Da mesma forma que a questão térmica do refratário do RH influencia desde tendências a sopros ou formação de cascão, a mesma análise pode ser estendida as painéis de aço. Foi identificado que painéis fora de ciclo aumentam em até 15% o nível inclusionário do sistema,

logo, a otimização das panelas em ciclo foi definida como um dos requisitos para a programação da série. A condição anterior onde foi estabelecido certo ritmo de produção no RH antes da série de aços UBC favoreceu também ao aumento da taxa de panelas em ciclo. O fundamental foi ter estabelecido o conhecimento e as regras, sendo a principal ação a gestão e priorização na programação. A Figura 124 apresenta o impacto da condição de panela no nível de limpeza (Oxigênio Total) e o resultado das ações de programação de Aciaria onde o índice de panela em ciclo aumento de 70% para 90%.

Figura 124. Relação entre Oxigênio Total e a condição térmica da panela de aço; Resultados das ações no processo da Aciaria.



Fonte: Autor.

A Figura 125 apresenta a relação entre Oxigênio Total e momento de adição do RH (< ou > 10 min entre a adição de Alumínio e fim de tratamento). Nota-se que existe uma influência do tempo de flotação das inclusões após a adição de Alumínio. Portanto, é fundamental o cumprimento dos padrões de tempos:

- 6 minutos entre adição de Alumínio e ligas de titânio ou nióbio;
- 10 minutos entre a adição de Alumínio e fim de tratamento;
- Oxigênio dissolvido inferior a 3 ppm.

Figura 125 - Relação entre Oxigênio Total e momento de adição do RH (< ou > 10 min entre a adição de Alumínio e fim de tratamento).



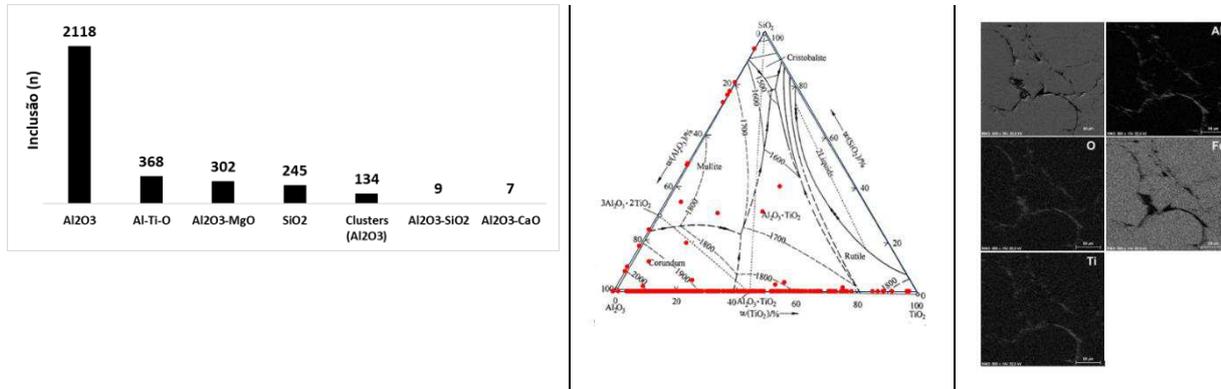
Fonte: Autor.

Yang (YANG, et al., 2012), em seus estudos para reduzir o nível de inclusões, cita que o aumento do tempo de agitação no Desgaseificador RH se apresentou como principal variável na limpidez do aço e na eliminação das inclusões óxidas do tipo B. Aumentando o tempo de desgaseificação para 15 minutos resultou em uma diminuição no número total de inclusões em 40% e uma diminuição no número de inclusões maiores ( $> 10 \mu\text{m}$ ) de 16 para 2.

Considerando a identificação da influência do momento das adições de Alumínio e titânio no processo no nível final de limpidez, conforme já era esperado e mencionado em literatura, foram necessários análises detalhadas de inclusões via MEV de forma a relacionar a exata inclusão com os parâmetros de processo.

Foram analisadas 27 corridas em Microscopia Eletrônica de Varredura, sendo a composição química e dimensão registrada e comparada aos dados de processo. Foram encontradas 3183 inclusões, sendo distribuídas conforme Figura 126.

Figura 126 - Análise via MEV das inclusões, distribuição das inclusões no gráfico pseudoternário de Al-Ti-Si-O e mapa de uma inclusão com presença de  $\text{TiO}_2$ .



Fonte: Autor.

Nota-se que o segundo maior grupo de inclusões corresponde as inclusões Al-Ti-O. Como as ações listadas até então eram destinadas a redução dos níveis de inclusões de alumina, faz-se necessário um aprofundamento da análise nesse grupo de inclusões. As 27 corridas foram classificadas conforme o número de inclusão e a composição química. Para análise das correlações, foi considerado um valor médio das inclusões por corrida, desconsiderando as inclusões essencialmente de alumina. A primeira análise é apresentada na Figura 127, onde nota-se a influência do nível de oxidação antes e após adição de FeTi na formação de inclusões com presença de  $\text{TiO}_2$  em sua composição química. Conhecido esse fenômeno, foram estabelecidas regras

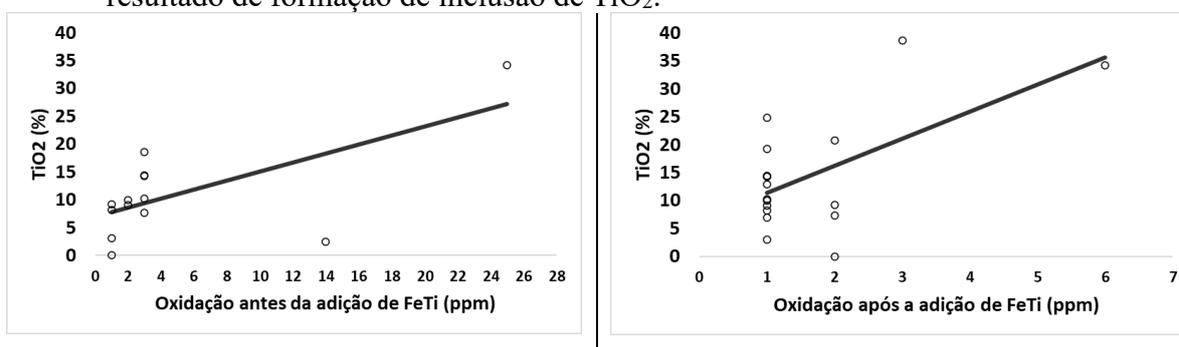
quanto ao nível mínimo de oxidação permitido para adição de FeTi (<2 ppm), além da padronização da adição de 0,01% de FeSi visando reduzir o potencial de oxigênio no sistema.

Apesar de o Si ser um desoxidante mais forte que o Mn, a utilização somente do primeiro como único desoxidante não confere teores suficientemente baixos de oxigênio solubilizado para a grande maioria das aplicações. Combinando-se o manganês e o silício como desoxidantes, é possível obter teores de oxigênio mais baixos pelo abaixamento das atividades do MnO e SiO<sub>2</sub>. A composição dos produtos de desoxidação, neste caso, é governada pelos teores de Mn e Si e pelas atividades da SiO<sub>2</sub> e MnO.

Szekely (Szekely, et al., 1986) firma que quando se utiliza desoxidações complexas, com mais de um elemento desoxidante como Al, Mn ou Si, tem-se ao menos dois benefícios:

a) O oxigênio dissolvido pode ser menor que em desoxidações simples, porque a atividade do óxido complexo é reduzida; b) O produto da desoxidação gerada tende a estar no estado líquido, favorecendo sua flotação.

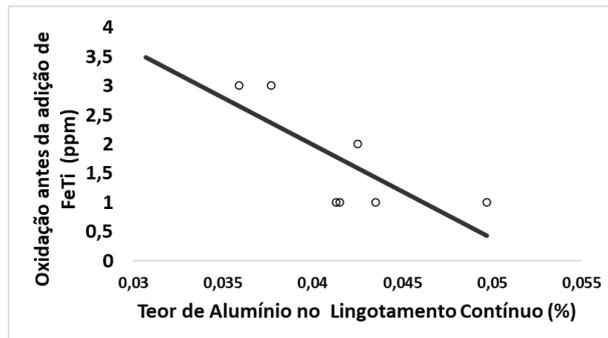
Figura 127 - Impacto do nível de oxidação antes e após a adição de FeTi no resultado de formação de inclusão de TiO<sub>2</sub>.



Fonte: Autor.

Foi notado uma relação entre o nível de Alumínio no lingotamento e a oxidação antes da adição do FeTi. Com isso, foi padronizado uma elevação do visado de Alumínio no lingotamento de 0,030% para 0,040%, objetivando reduzir o nível de oxidação do sistema. A Figura 128 apresenta o impacto do aumento do teor de Alumínio no sistema na oxidação residual do RH (ppm) antes da adição do FeTi.

Figura 128 - Impacto do aumento do teor de Alumínio no Lingotamento na oxidação residual do RH (ppm) antes da adição do FeTi.

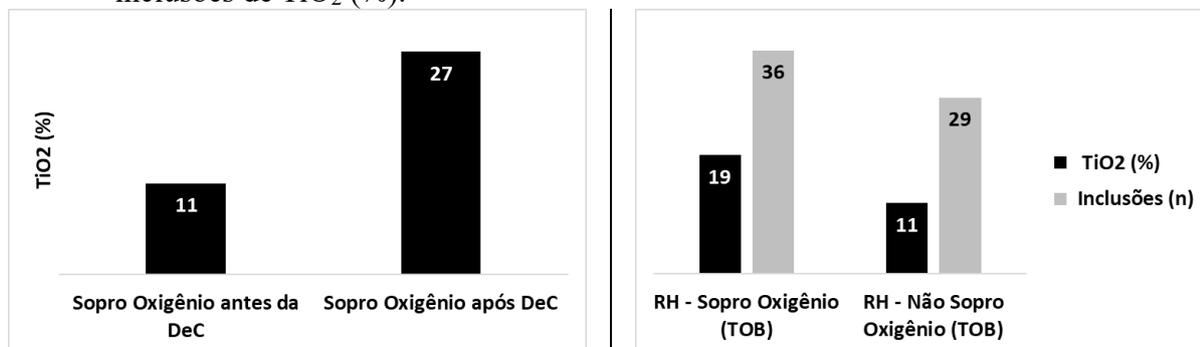


Fonte: Autor.

Foram analisados outros cenários que influenciam o nível de oxidação do sistema. Um destes classifica as corridas com sopro de oxigênio no RH em dois grupos. O primeiro são as corridas com sopros antes do fim da fase de descarburização e consequentemente antes da desoxidação do aço. O segundo grupo considera as corridas com sopro de oxigênio após a adição de Alumínio para desoxidação. Normalmente, o processo é mais estável quando sopro de oxigênio é realizado ainda na fase de descarburização.

O segundo cenário considera somente a separação entre corridas com e sem sopro de oxigênio no RH. A Figura 129 apresenta o impacto do processo de sopro de oxigênio no RH na formação de inclusões com presença de  $TiO_2$  (%).

Figura 129 - Impacto do processo de sopro de oxigênio na formação de inclusões de  $TiO_2$  (%).



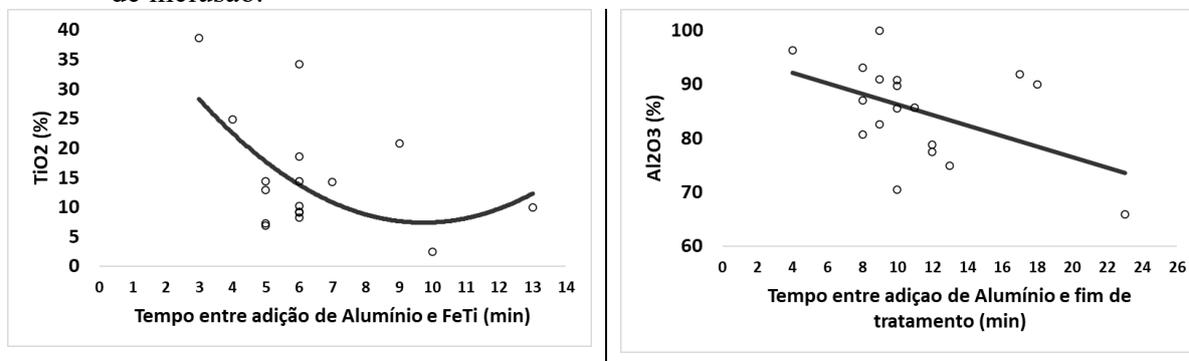
Fonte: Autor.

O processo de sopro de oxigênio no RH apresenta resultados negativos para o nível de limpeza do processo, conforme apresentado diversas vezes e através de vários métodos. Porém, a definição da influência do momento de sopro foi fundamental para otimização dos padrões, treinamento operacional e conscientização dos impactos do sopro após a descarburização.

A Figura 130 correlaciona os tempos de processo com as inclusões de  $TiO_2$  geradas. Confirma-se a idealidade quanto aos tempos estabelecidos para adições, tanto no impacto do teor

de  $\text{TiO}_2$  (%) para o tempo entre a adição de Alumínio e titânio (6 minutos), quanto no teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (%) para o tempo entre a adição de Alumínio e final da corrida (10 minutos).

Figura 130 - Impacto dos tempos para desoxidação completa do aço e flotação de inclusão.



Fonte: Autor.

Além da importância de reduzir os níveis de oxidação antes da adição de FeTi, ressalta-se que é fundamental a flotação das inclusões geradas após adições de ligas. Tiekink (TIEKINK, et al., 2012) mostrou que os ferros ligas adicionadas ao aço contêm quantidades significativas de oxigênio, o que pode resultar em reoxidação quando grandes quantidades dessas ligas são adicionadas no final do processo. A Tabela 29 mostra o total valores de oxigênio para algumas ligas.

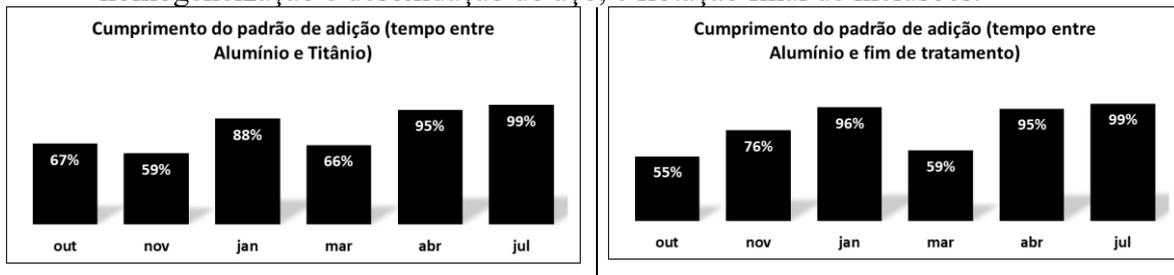
Tabela 29 - Oxigênio Total presente nas ligas.

Ferro Ligas	Oxigênio Total (ppm)
FeMn Alto Carbono	930
FeMn Médio Carbono	1800
FeMn Nitrogenado	23300
FeNb	4700
FeB	720
FeP	680
FeTi	7400
FeTi pó (em fio)	16000
Ti Esponja	650

Fonte: (TIEKINK, et al., 2012).

Após estabelecido o impacto metalúrgico das variáveis relacionados aos tempos necessários para desoxidar o aço de forma consistente e homogênea, além do tempo necessário para aglomerar e flotar as inclusões, foram criados índices de cumprimento de padrão e realizados treinamentos operacionais. Os resultados da gestão desses índices são apresentados na Figura 131.

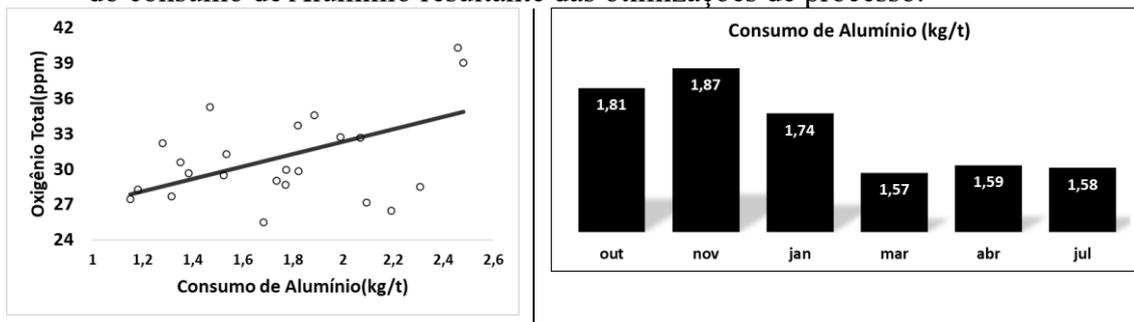
Figura 131 - Gestão do cumprimento dos tempos mínimos de homogeneização e desoxidação do aço, e flotação final de inclusões.



Fonte: Autor.

O índice que consolida as demais variáveis relacionadas a oxidação do sistema é o consumo específico de Alumínio. Não obstante, a Figura 132 confirma a correlação entre esse índice e o nível de limpeza. Nota-se que a afirmação encontrada na análise da esfoliação em função do consumo de Alumínio indicou uma meta de 1,6 kg/t. Tal valor também é encontrado quando se requer níveis de Oxigênio Total inferior a 30 ppm. Além disso, nota-se também a efetividade de todas as ações citadas, onde houve um reposicionamento do consumo de Alumínio de 1,81 kg/t para 1,58 kg/t ao longo do projeto.

Figura 132 - Relação entre Oxigênio Total e consumo de Alumínio; Evolução do consumo de Alumínio resultante das otimizações de processo.



Fonte: Autor.

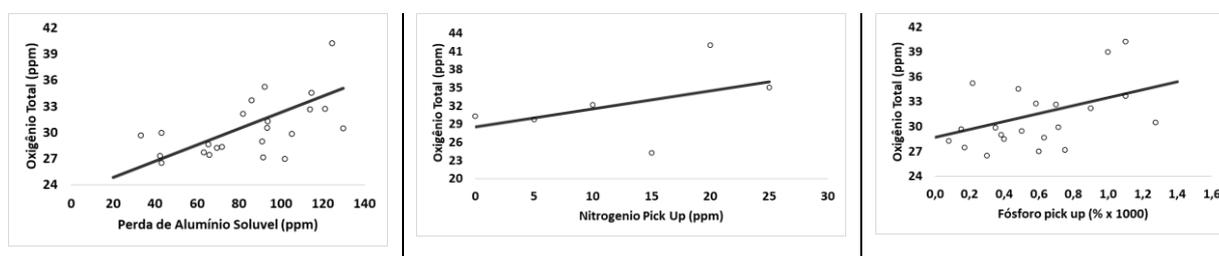
### → Redução na reoxidação do aço

Um ponto fundamental quando se fala em limpeza do aço é o controle dos pontos de reoxidação. No lingotamento contínuo, a exposição do aço líquido ao ar, que é uma fonte de oxigênio e nitrogênio, pode ser tipicamente medida pela incorporação de nitrogênio no aço ou perda de Alumínio solúvel. A maioria das operações tenta purgar argônio em torno dos pontos de

transferência de metal (panela/distribuidor e distribuidor/molde) para minimizar a entrada de ar. Pretorius (Pretorius, et al., 2013) cita que mais sutis, mas igualmente importantes, são as fontes de oxigênio em óxidos redutíveis.

A Figura 133 avalia o impacto das variáveis “Perda de Alumínio Solúvel” e “Incorporação de Nitrogênio” no Lingotamento e a “Reversão do Fosforo” entre a amostra após o vazamento nos convertedores e a última amostra do lingotamento.

Figura 133 - Impacto das variáveis Perda de Alumínio Solúvel e Incorporação de Nitrogênio no Lingotamento e a Reversão do Fosforo.



Fonte: Autor.

Em relação a incorporação de fosforo, tem-se como objetivo limitar ou controlar a quantidade escória de convertedor transferida para a panela durante o vazamento (Pretorius, et al., 2013). Uma vez que a maioria dos tipos de aço é desoxidados ao Alumínio, é importante limitar a quantidade de oxigênio disponível da escória para proteger o Alumínio no aço e não causar sua reoxidação e geração de inclusão adicional de  $Al_2O_3$  conforme Equação 29.



Obs: [ ] denota solução no aço e ( ) denota solução na escória

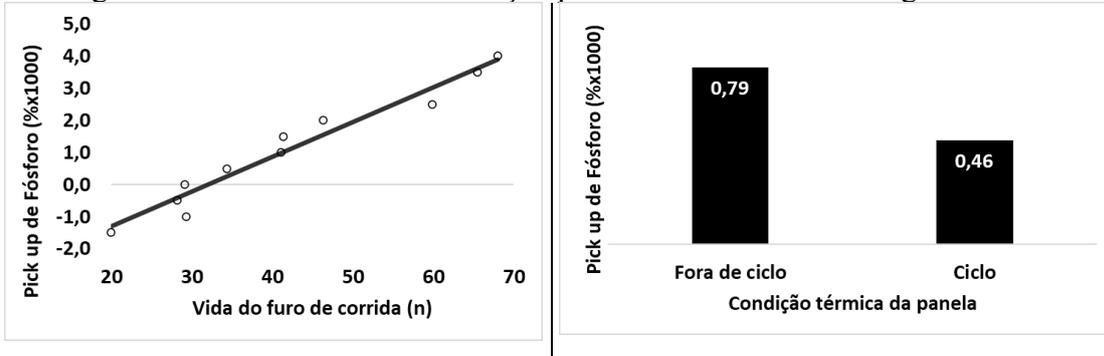
Uma vez que a escória é quase completamente desoxidada nessas operações, o potencial de reversão de P limita ainda mais a quantidade de escória passante tolerável. Essas reações de reversão também podem formar inclusões de alumina conforme mostrado pela Equação 30.



Reconhecido os impactos, foi estipulado uma meta para redução de reversão de fosforo de máximo 0,5 pontos (%x1000), o que corresponde a 30 ppm de Oxigênio Total. Conforme apresentado na Figura 134, as principais ações foram relacionadas a condição do furo de corrida e a redução do índice de panelas fora e ciclo. Em relação a otimização das panelas, conforme apresentado na Figura 124, as ações resultaram em aumento do índice de panelas em ciclo para 90%. Em relação ao furo de corrida, foram implantadas restrições relacionadas a vida e tempo de vazamento. Em relação a vida, implantou-se uma referência de operação entre 5 e 50 corridas para

aços Ultra Baixo Carbono. O limite mínimo de 5 se deve a alta perda térmica devido aos altos tempos de vazamentos quando o furo está novo, e o limite superior de 50 se deve especificamente a redução na passagem de escória.

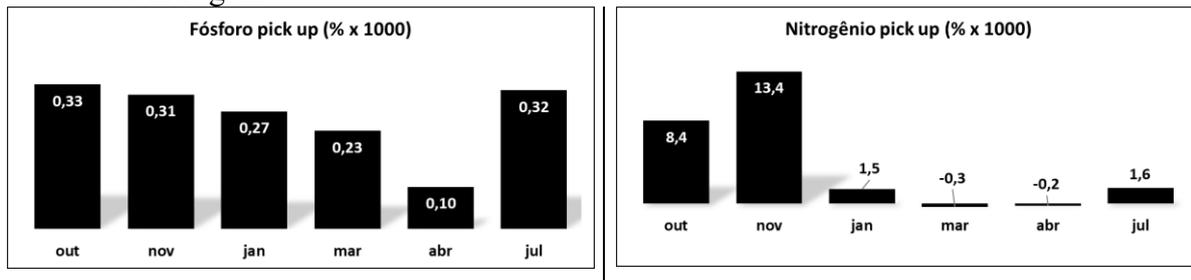
Figura 134 - Resultados de esfoliação por lote com e sem escarragem.



Fonte: Autor.

A incorporação de nitrogênio também foi alvo de ações específicas na preparação de máquina visando eliminar todos os pontos de penetração de argônio. A Figura 135 apresenta a evolução dos indicadores de reversão de fosforo e incorporação de nitrogênio conforme ações implantadas. Nota-se uma tendência positiva, com exceção a produção de julho/2018 para a reversão do fosforo. Especificamente nesse mês, houve testes no projeto de furo de corrida que impactaram o resultado.

Figura 135 - Evolução dos indicadores de reversão de fosforo e incorporação de nitrogênio.



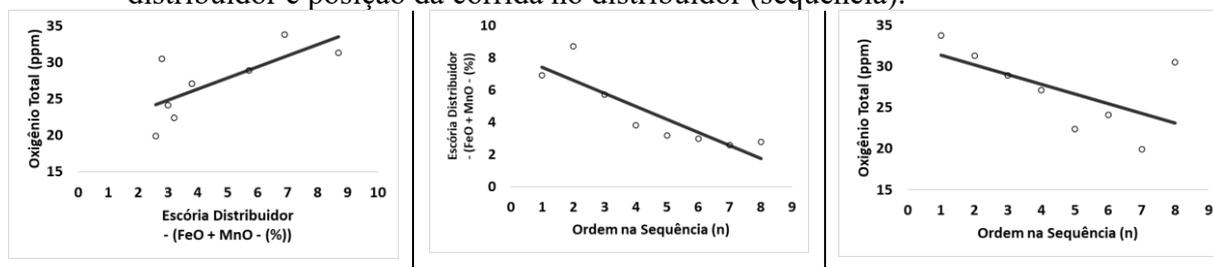
Fonte: Autor.

Os resultados da escória no distribuidor apresentaram uma tendência de redução da oxidação ao longo do lingotamento no distribuidor. A correlação entre a oxidação da escoria e o resultado de Oxigênio Total apresentou elevado índice  $R^2$ , podendo concluir que a limpeza está sendo influenciada pela qualidade desta escoria, conforme apresentado na Figura 136.

Da mesma forma, a Figura 136 apresenta o perfil de Oxigênio Total e oxidação da escoria por corrida do distribuidor (eixo X). Nota-se que a primeira corrida apresenta um nível de Oxigênio Total maior, possivelmente devido as reoxidações inerentes do processo. Nota-se

também, que após a oitava corrida, existe uma inflexão nos resultados com aumento do nível inclusionário. Infere-se que tal razão seja devido ao aumento da escória no distribuidor, sendo recomendado limitar a produção desse tipo de aço em 7 corridas máximo por distribuidor.

Figura 136 - Relação entre Oxigênio Total, oxidação da escória de distribuidor e posição da corrida no distribuidor (sequência).



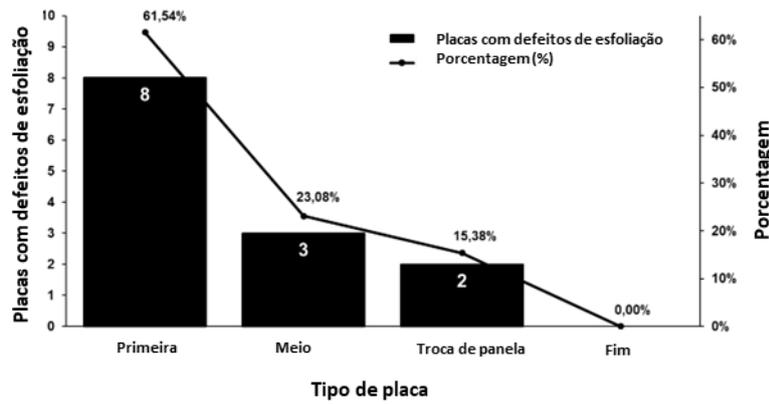
Fonte: Autor.

Pretorius (Pretorius, et al., 2013) cita que o uso de palha de arroz como uma cobertura primária ou secundária pode ser fonte significativa de oxigênio, uma vez que a reação entre a  $\text{SiO}_2$  da palha de arroz e o transporte de escória da panela contendo  $\text{CaO}$  pode resultar em uma escória líquida com uma alta atividade de sílica. A cinética das reações de escória-metal é normalmente muito mais rápida do que reações de metal refratário. Retirar a escória do distribuidor pode ser uma prática necessária em algumas operações para fazer aço limpo. Uma escória básica do distribuidor com baixa atividade de sílica é desejável para a absorção de inclusões e para proteger o aço da atmosfera.

Apesar dos grandes esforços, como a inertização com argônio do distribuidor, inserção de tampas dos distribuidores e coberturas de escorias básica, nota-se extensa a reoxidação do aço durante as primeiras corridas. Esses resultados não são surpreendentes, uma vez que os primeiros fluxos de aço são expostos ao ar ambiente.

A Figura 137 apresenta uma análise mais específica da primeira corrida realizada através de mapeamento e contagem de inclusões via MEV. Nota-se que as inclusões ficam concentradas na primeira placa. Fato esse conhecido e de amplo domínio na literatura. Entretanto, para efeitos de classificação ótima de limpidez, generaliza-se a primeira corrida do distribuidor como condição de esfoliação acima da meta.

Figura 137 - Estratificação detalhada do perfil inclusionário na primeira corrida.



Fonte: Autor.

### 5.3.6. Mapeamento de indicadores para aços IF

A análise dos indicadores de limpidez (*Sliver* x Oxigênio Total) de forma conjunta, permitiram definir os principais parâmetros de controle do processo, assim como os objetivos e impactos para cada um.

Tal mapa permitiu direcionar os esforços de otimização e controle de forma a alcançar o objetivo de 0,60% de esfoliação por bobina ou seu equivalente de 5 esfoliação por corrida. A Figura 138 apresenta os principais indicadores levantados.

Figura 138 - Mapa do processo com principais indicadores de controle.

Área	Parâmetro	Unidade	Nível ótimo (TOS < 30 ppm)	Nível indesejável (TOS 30 a 35 ppm)	Nível crítico (TOS > 35 ppm)
BOF	Oxidação final de sopro	ppm	< 500	500 a 650	> 650
BOF	Ressopro BOF	-	Não	Sim	
BOF	Pré-desoxidação do aço	-			Não realizar
RH	Oxidação inicial no RH	ppm	< 450	450 a 600	> 600
RH	Adição de canivete	-	Não	Sim	
RH	Tempo de RH parado	min		> 120	> 150
RH	Sopro no RH	Nm <sup>3</sup>	0	< 300	> 300
RH	Tempo entre adição de Al e final de tratamento	min			
Prep Panela	Panela em ciclo	-	Ciclo	Fora de ciclo	Fora de ciclo
BOF + RH	Consumo total de Alumínio na corrida	Kg	< 450	450 a 550	> 550
CCM	1ª de distribuidor	-	Não	Não	Sim
CCM	Oxidação da escória de distribuidor (FeT + MnO)	%	< 3	3 a 5	> 5
CCM	Queda de Alumínio Solúvel	ppm	< 50	50 a 70	> 70
Sincronismo	Leadtime	min	< 70	70 a 80	> 80

Fonte: Autor.

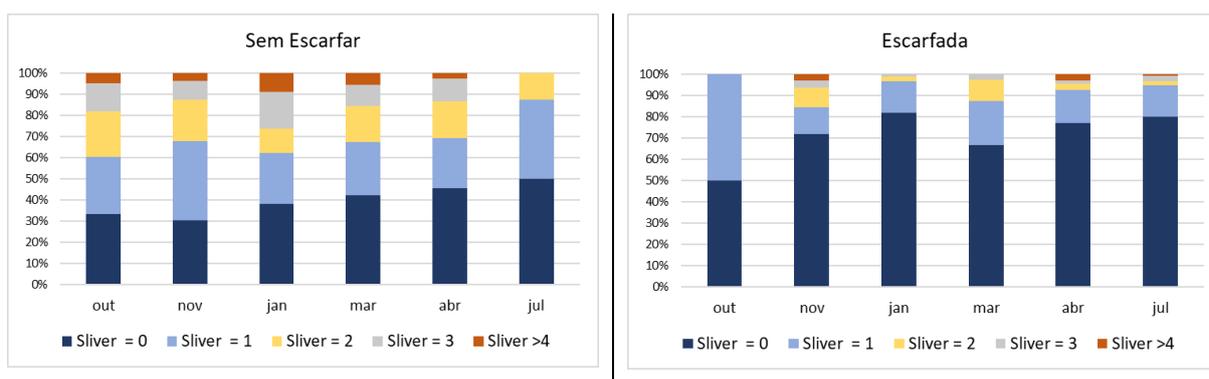
### 5.3.7. Conclusão: Projeto de redução de esfoliação em aços Ultra Baixo Carbono

O objetivo inicialmente levantado era reduzir as ocorrências de esfoliamento concentrados no material Ultra Baixo Carbono da VA Áustria para 0,60% por bobina ou reduzir para eventos menores que 5 por corrida, através do mapeamento do processo e desenvolvimento de técnicas e referências de limpeza.

Os resultados foram positivos, sendo as metas de limpeza alcançadas. A Figura 139 apresenta a evolução dos resultados de esfoliação para aços não escaafados e escaafados, respectivamente. No eixo X tem-se os resultados para cada mês de produção. No eixo Y, tem-se o perfil médio de esfoliação encontrado por corridas.

A evolução mensal para corrida sem escaafar indica aumento do número de corridas com 0 *slivers* (coluna azul) e principalmente uma redução no número de corridas maior que 4 *slivers* (coluna laranja) para ambas as condições de escaafagem.

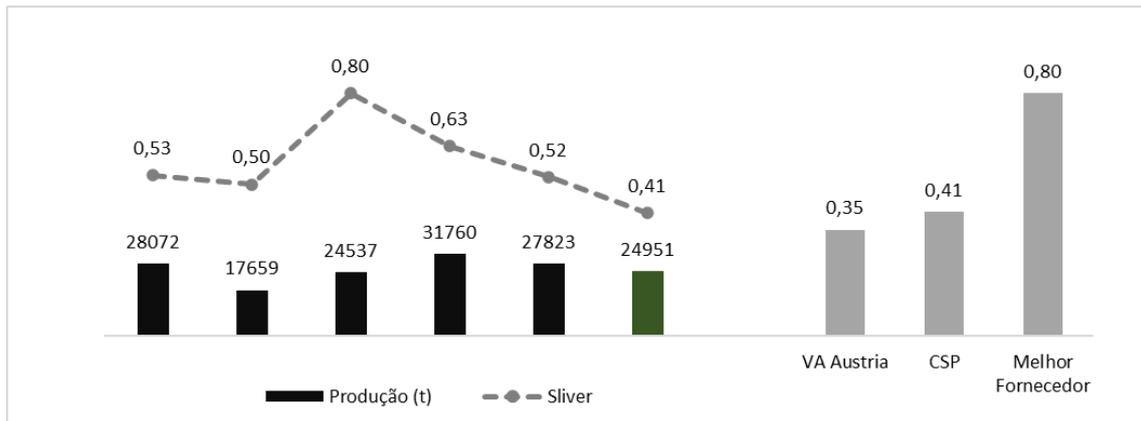
Figura 139 - Resultados de esfoliação por lote com e sem escaafagem.



Fonte: Autor.

O projeto desenvolvido pretendia estabelecer a Aciaria com níveis inferiores a 0,60% de esfoliações por bobina. O resultado posicionou a Aciaria com níveis de limpeza 50% inferior ao melhor fornecedor de placa até então (0,41% Aciaria x 0,80% Fornecedor). Além disso, os resultados foram semelhantes estatisticamente com o próprio benchmarking interno da VA Áustria (0,41% Aciaria x 0,35% VA Áustria). A Figura 140 apresenta a evolução com as ações sendo implementadas em março/2018 em diante, assim como o benchmarking interno e externo.

Figura 140 - Evolução dos resultados de esfoliação por bobina e benchmark.



Fonte: Autor.

Os objetivos conceituais e práticos foram obtidos, destacando:

- Desenvolvimento de técnicas de avaliação de limpidez que irão permitir esta empresa produtora de placa a prever e atuar nos projetos de aço visando otimizar a qualidade conforme necessidade do cliente;
- Definição de relações entre esfoliação, Oxigênio Total e contagem de inclusão para aços Ultra Baixo Carbono;
- Mapeamento do processo e criação de conhecimento para a organização;
- Otimização da qualidade do produto, atendendo os anseios do cliente e além, posicionando a Aciaria como referência em qualidade no mercado europeu de alto nível de exigência.

O desenvolvimento ainda comprovou que é possível criar condições para tomada de decisão sobre a realização de escarfigem. Ao se considerar que o processo de escarfigem pode impactar o rendimento em até 3%, o mapa de criticidade pode definir a melhor estratégia mesmo para aços com aplicação exposta.

As técnicas de avaliação de limpidez e as referências determinadas no estudo são a base para direcionar os processos em todos os produtos. A definição de metas claras permitiu elaborar ações, gerenciar os resultados para a produção de todos os aços, incluindo aços especiais como da classe API.

As ações se mostraram eficazes com resultados positivos, desde a redução no consumo de Alumínio de 1,8 kg/t para 1,58 kg/t, redução nos índices de sopro no RH acima de 300 Nm<sup>3</sup> de 12% para 2%, e por fim, redução do índice de esfoliamento de até 0,80% para 0,41%.

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os desafios desse desenvolvimento consistiam em definir parâmetros de processo de refino e lingotamento que garantam níveis ótimos de limpidez com base nos resultados de esfoliação no produto; desenvolver métodos de medição de limpidez que permita o desenvolvimento contínuo dos processos de refino independente de resultados de clientes.

O resultado posicionou a Aciaria como referência em qualidade com níveis de limpidez 50% superior ao melhor fornecedor até então, e níveis equivalentes as placas da empresa laminadora que é referência mundial para esses produtos.

Destacam-se os objetivos específicos, tais como o desenvolvimento de técnicas de avaliação de limpidez que irão permitir a prever e atuar nos projetos de aço visando otimizar a qualidade conforme necessidade do cliente; definição de relações entre esfoliação, Oxigênio Total e contagem de inclusão para aços Ultra Baixo Carbono; Mapeamento do processo e criação de conhecimento para a organização.

Conclusões similares foram obtidas na otimização do processo de globulização de inclusões em aços com Cálcio, onde o índice de obstrução foi sistematicamente reduzido. Além desse resultado positivo, todo o conhecimento gerado nesse desenvolvimento foi aplicado no aumento da qualidade do produto para todos os clientes.

Nota-se a importância do conhecimento para alcançar resultados elevados e sustentáveis. Nesse quesito, destaca-se o desenvolvimento dos métodos de análise e testes na Universidade Federal do Ceará, permitindo o desenvolvimento não só dos processos, mas também da comunidade científica e industrial.

## 7. TRABALHOS FUTUROS

1. Mapeamento das variáveis de processo nesse projeto foi realizado com foco em dois tipos de aços (Aços Ultra Baixo Carbono e aços com adição de Cálcio) e futuramente pode ser expandido para outros grupos de aços;
2. Mapeamento do impacto da rota de produção (Forno Panela, Estação de borbulhamento, Desgaseificador RH, Rotas Duplas e Triplas);
3. Desenvolvimento de novas práticas de globulização de inclusão, como por exemplo a injeção parcial de Cálcio antes e depois do tratamento no RH;
4. Desenvolvimento de modelos fluidodinâmicos da BAP, FP e RH visando entender os fenômenos relacionados a aglomeração e flotação de inclusões;
5. Consolidar os métodos de avaliação de limpidez na UFC através do desenvolvimento via MEV.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ASTH, H. G., 2011. Desenvolvimento de escórias de refino secundário para o forno panela da V&M do Brasil. *Dissertação de mestrado - Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG*.
2. BANNENBERG, N., 1995. Inclusion Modification to Prevent Nozzle Clogging. *Steelmaking Conference Proceedings*, pp. 457-463.
3. BASAK, S., DHAL, R. K. & ROY, G. G., 2010. Efficacy and Recovery of calcium during CaSi cored wire injection in steel melts. *Ironmaking and Steelmaking*, Volume 37, pp. 161-168.
4. BERLINI, C. F., 2017. Efeito da adição de Cálcio na formação de inclusões em aços médio teor de Carbono desoxidados ao Alumínio. *Dissertação de Mestrado da Escola de Engenharia da UFMG*.
5. Carneiro, C. et al., 2022. CLEANLINESS DEVELOPMENT OF ULTRA LOW CARBON GRADES FOR AUTOMOTIVE APPLICATION. *51º Seminário de Fusão, Refino e Solidificação - ABM*.
6. CHOI, Y. & LEE, G., 2003. Wetting of Solid Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with Molten CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. *ISIJ International*, 43(9), pp. 1348-1355.
7. CHOI, J., LEE, H. & KIM, J., 2002. Dissolution Rate of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> into Molten CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Slags. *ISIJ Internacional*, Volume 42, pp. 852-860.
8. CHOI, S. H. et al., 1995. Making clean steel by slag control - Posco Kwangyang. *SEAFISI*.
9. CHOUDHARY, S. & GHOSH, A., 2008. Thermodynamic Evaluation of Formation of Oxide-Sulfide Duplex Inclusion in Steel. *ISIJ International*, Volume 48, pp. 1552-1559.
10. CICCUTI, C. et al., 2001. Optimization of Calcium Treatment to Improve Castability. *Steelmaking Conference Proceedings*, pp. 871-882.
11. DEO, B. & BOOM, R., 1993. Inclusion Modification by Calcium Treatment of Liquid Steel. Em: *Fundamentals of Steelmaking Metallurgy*. s.l.:Prentice Hall International, pp. 265-269.
12. FACO, R., 2005. Levantamento das inclusões nos principais grupos de aços produzidos em aciaria do tipo LD.. *Tese de Mestrado. Universidade de São Paulo - USP*.
13. GAYE, H. et al., 1987. Réaction Metal-Laitier et Contrôle de la Composition des Inclusions résiduelles en Métallurgie Secondaire. *Revue de Metallurgie*, novembro, pp. 759-772.
14. GELDENHUIS, J. & PISTORIUS, P., 2000. Minimization of Calcium Additions to Low Carbon Steel Grades. *Ironmaking and Steelmaking*, Volume 27, pp. 442-449.
15. HIGUCHI, Y., NUMATA, M., FUKAGAWA, S. & SHINME, K., 1996. Inclusion Modification by Calcium Treatment. *ISIJ International*, Volume 36, pp. 151-154.

16. HOLAPPA, L., HAMALAINEN, M., LIUKKONEN, M. & LIND, M., 2003. Thermodynamic Examination of Inclusion Modification and Precipitation from Calcium Treatment to Solidified Steel. Volume 30, pp. 111-115.
17. KANG, Y. & LEE, H., 2004. Inclusions Chemistry for Mn/Si Deoxidized Steels: Thermodynamic Predictions and Experimental Confirmations. *ISIJ International*, 44(6), pp. 1006-1015.
18. KAY, D., 1986. Inclusions in calcium treated steels. *International Symposium on the effects and control of inclusions and residual steels - 2<sup>o</sup> Annual Conference on Metallurgists, 25, Toronto, Canada.*
19. KIESSLING, R., 1989. Non metallic inclusion in steel, Part V. *The Iron and Steel Institute.*
20. KIESSLING, R. & LANGE, N., 1964. Non-metallic inclusions in steel (Part I: Inclusions belonging to the pseudo-ternary system MnO-SiO<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and related systems). *The Iron and Steel Institute, London, UK.*
21. KIESSLING, R. & LANGE, N., 1996. Non-metallic inclusions in steel (Part II: Inclusions belonging to the systems MgO-SiO<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO-SiO<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and related oxide systems. *The Iron and Steel Institute, London, UK.*
22. KOR, G. J., 1998. Calcium Treatment of Steel for Castability. *Proceedings of the First International Calcium Treatment Symposium. The Institute of Metals, London*, pp. 39-44.
23. Laboratories, A. R., s.d. Soluble/Insoluble Aluminum and Boron determination by the PIM2 method. *Application Summary.*
24. LARSEN, K. & FRUEHAN, R. J., 1990. Calcium Modification of Oxide Inclusions. *Iron & Steelmaking*, pp. 45-51.
25. LEAO, P. et al., 2017. CHARACTERIZATION OF NONMETALLIC INCLUSIONS IN Ti STABILIZED Al-KILLED ULTRA-LOW CARBON STEEL. *48<sup>o</sup> Seminário de Aciaria, Fundação e Metalurgia de Não-Ferrosos.*
26. LEAO, P. et al., 2020. Sliver defects in an ultra-low carbon Al-killed steel. *Ironmaking & Steelmaking*, 29 NOV.
27. LU, D., IRONS, G. A. & LU, W. K., 1988. A Kinetic Study of Calcium Wire Injection Into Steel. *Proceedings of The First International Calcium Treatment Symposium*, Issue The Institute of Metals, London, pp. 23-30.
28. MAVROMMATIS, K. T., 2006. MODELLING STEEL CLEANNESS BASED ON FUNDAMENTAL PRINCIPLES AND CONCEPTS. *IRON AND STEEL MAKING*, Volume VOLUME 2 - THERMO AND PHYSICOCHEMICAL PRINCIPLES, pp. 389-403.

29. MCPHERSON, N. & MCEAN, A., 1995. Non-metallic inclusions in continuously casting steel. *The Iron and Steel Society - "Continuous casting"*, Volume 7.
30. MENDEZ, J. et al., 2012. *Effect of process conditions on the evolution of MgO content of inclusions during the production of calcium treated aluminum killed steels*. Budapest, Hungary, s.n.
31. Mercier, M. F., Maio/2014. Cálculo dinâmico para adição de Cálcio silício para aço microligado ao cromo e molibdênio. *Dissertação de Mestrado da Escola de Engenharia da UFMG*.
32. MIZOGUCHI, T., UESHIMA, Y., SUGIYAMA, M. & MIZUKAMI, K., 2013. Influence of Unstable Non-equilibrium Liquid Iron Oxide on Clustering of Alumina Particles in Steel. *ISIJ International*, 53(4), p. 639–647.
33. NAKASHIMA, K., SUN, H. & MORI, K., 2006. Influence of Slag Composition on Slag-Iron Interfacial Tension. *ISIJ Internacional*, 46(3), pp. 407-412.
34. OTOTANI, T., 1986. Calcium clean steel. *Materials Research Engineering, Springer – Verlag, Berlin, Germany*, p. 62–77.
35. PELLICANI, F., DURAND, B. & GUEUSSIER, A., 1988. Guidelines for Calcium Treatment of Steel and State of Calcium Retained. *Proceedings of The First International Calcium Treatment Symposium*, Issue The Institute of Metals, London, pp. 15-22.
36. PIRES, J. C. & GARCIA, A., 2004. Modification of Oxide Inclusions Present in Aluminum-Killed Low Carbon Steel by Addition of Calcium. *Revista Escola de Minas, Ouro Preto*, 57(3), pp. 183-189.
37. Pires, J. & Garcia, A., 2004. Study of the nature of non-metallic inclusions in samples of aluminum and silicon killed low carbon steels, collected in the refining treatment and continuous casting stages. *Materials Research*, 7(4), pp. 517-521.
38. PRETORIUS, E., 2002. Slags and the relationship with the refractory life and steel production. *Santos: LWB Refractories*, p. 121.
39. Pretorius, E., Oltmann, H. & Schart, B., 2013. An Overview of Steel Cleanliness From an Industry Perspective. *AISTECH*, pp. 993-1026.
40. RASTOGI, R. & CRAMB, A. W., 2001. Inclusion Formation and Agglomeration in Aluminum Killed Steels. *Steelmaking Conference Proceedings*, pp. 789-829.
41. RIBOUD, O. M., 1972. Cours Théorique de Base Pour L'élaboration de la Fonte et de L'acier. *IRSID*, Dezembro.
42. SANTOS, F. D., 2007. Determinação das causas de obstrução de válvula gaveta de painéis de aço da Aciaria 2. *Projeto de pesquisa USIMINAS – ID RPPC5101*.

43. Silva, A. L. V. d. C. e., 1998. *UFF-Termodinâmica Aplicada a Aciaria - Escórias*, s.l.: s.n.
44. STORY , S. R., PICCONE , T. J., FRUEHAN, , R. J. & POTTER, M., 2004. inclusions Analysis to Predict Casting Behavior. *Iron & Steel Technology*, pp. 163-169.
45. STRANDH, J., 2005. A study of solid and liquid inclusion separation at the steel-slag interface. *Tese de licenciatura. Suécia*.
46. Szekely, J., Carlsson, G. & Helle, L., 1986. *Ladle Metallurgy*. 1 ed. s.l.:Materials Research and Engineering.
47. Thapliyal, V., 2015. *Inclusion engineering in Mn-Si de-oxidized steel for thin-strip casting*, s.l.: MISSOURI UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY.
48. TIEKINK, W. et al., 2012. *Aspects of traces in Alloys and some effects on steelmaking and casting*. Budapest, Hungary, s.n.
49. TURKDOGAN, E. T., 1988. METTALLURGICAL CONSEQUENCES OF CALCIUM RETENTION IN LIQUID AND SOLID STEEL. *Proceedings of the First International Calcium Treatment Symposium*, pp. 3-13.
50. VALDEZ , M., SHANNON, G. & SRIDHAR, S., 2006. The Ability of Slags to Absorb Solid Oxide Inclusions. *ISIJ International*, 46(3), pp. 450-457.
51. YANG, S., ZHANG, L., WANG , Q. & CHEN, Y., 2012. Transient phenomena of inclusions in alloy steels during RH-VD-CC. *AISTech 2012 Proceedings*, pp. pp. 1151-1160.
52. YE, G., JONSSON , P. & LUND, T., 1996. Thermodynamics and Kinetics of the Modification of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Inclusions. *ISIJ International*, Volume 36, pp. 105-108.
53. ZHANG , L. et al., 2006. Basic oxygen furnace based steelmaking processes and cleanliness control at Baosteel. *Ironmaking and steelmaking*, Volume 33.
54. Zhang, L., 2006. Estado da Arte no Controle de Inclusões em Aços Tira Cord. *Steel Research*, Volume 3, pp. 158-170.
55. ZHANG, L. & THOMAS, B. G., 2003. Inclusions in Continuous Casting of Steel. *XXIV National Steelmaking Symposium*, pp. 3-20.
56. ZHANG, L. & THOMAS, B. G., 2003. State of the Art in Evaluation and Control of Steel. *ISIJ International*, 43(3), pp. 271-291.