

Figura 5. Influência do teor de Al dissolvido no aço na formação da inclusão Al₂O₃ a 1530 °C.

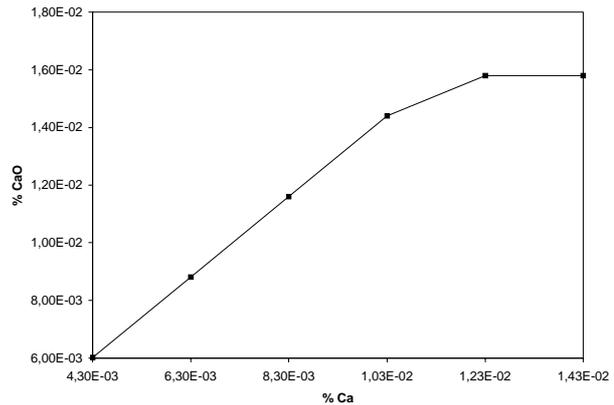


Figura 6. Influência do teor de Ca dissolvido no aço na formação da inclusão CaO a 1530 °C.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico e à FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo apoio fornecido ao longo deste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Carvalho, J. L. R. & Martins, T. B.; “Formação e Remoção de Micro Inclusões”, Companhia Siderúrgica do Vale do Aço, M.G., Acesita - Aços Especiais Itabira, pp. 1 – 63, 1980.
- Castellan, G. W. Físico-Química. Tradução de Luiz Carlos Guimarães. LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. Volume-1. Rio de Janeiro - Brasil, 489p, 1984.
- Castro, L. F. A.; Sampaio, R. S.; Tavares, R. P.; “Termodinâmica Metalúrgica” Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais / Departamento de Engenharia Metalúrgica, Belo Horizonte, Julho de 1986;
- Cavallante, F., L.; Lúcio, A. Físico-Química Metalúrgica. ABM – Associação Brasileira de Metais, 228p, 1987.
- Carvalho, J. L. R.; Assis, P. S.; Camilo, R. D.; Figueira, R. M.; Campos, V. F.; “Dados Termodinâmicos para Metalurgistas”, Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais / Departamento de Engenharia Metalúrgica, Belo Horizonte, 1977.
- Chiaverini, V.; “Aços e Ferros Fundidos”, Publicação ABM, 6^a Edição, São Paulo, 1988.
- Cheung, N.; “Interação entre uma Base de Conhecimento e um Modelo Matemático de Solidificação na Análise da Qualidade no Lingotamento Contínuo de Aços”, Dissertação de Mestrado, UNICAMP/FEM/DEMA, 1999.
- Costa Neto, J.; “Otimização do Fluxo de Aço no Distribuidor do Lingotamento Contínuo”, Tese de Doutorado, UNICAMP/FEM/DEMA, 1997.
- Penna, E.; “Identificação de Inclusões Não Metálicas em Aços ao Carbono”, Metalurgia – ABM, vol. 32, N^o 224, pp. 445-450, jul. 1976.

A partir das equações de energia livre (4, 7, 10, 13, 16 e 19) foi constatado que, para a faixa de temperaturas adotada, somente as inclusões de Al_2O_3 e CaO foram termodinamicamente viáveis de serem formadas.

As Figuras (3 e 4) mostram, respectivamente, a quantidade das inclusões de Al_2O_3 e de CaO formadas em função da temperatura média do aço líquido no molde.

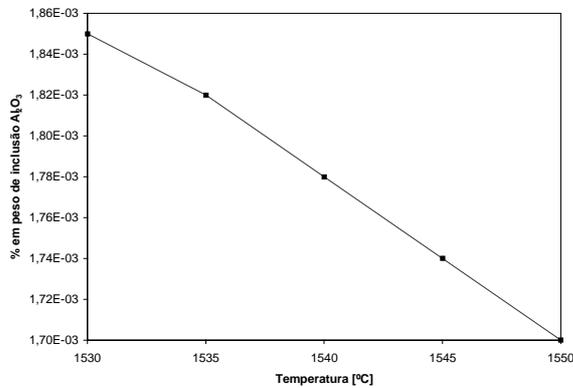


Figura 3. Influência da temperatura média no molde na formação da inclusão Al_2O_3 .

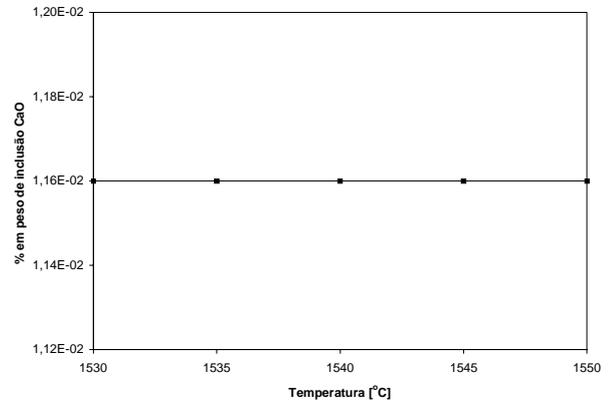


Figura 4. Influência da temperatura média no molde na formação da inclusão CaO .

Na Figura (3) observa-se que a quantidade de alumina formada reduz sensivelmente com o aumento da temperatura média do molde, enquanto que a inclusão de óxido de cálcio (Figura 4) permanece praticamente inalterada. Com relação aos parâmetros operacionais do molde refrigerado, a diminuição de sua taxa de extração de calor resulta em temperaturas mais elevadas do aço líquido e com isso reduz a quantidade de alumina formada.

Deve-se ressaltar que nem todos os moldes das máquinas de lingotamento contínuo possuem acoplado o agitador eletromagnético e, portanto, a hipótese de temperatura média no molde não é apropriada de ser utilizada. Para que a formulação termodinâmica seja aplicada adequadamente, é necessário o auxílio de um modelo matemático de solidificação do lingote [Cheung (1999)] para proporcionar o mapeamento térmico na poça líquida.

Outra forma de se controlar o nível de inclusões é ajustar a composição química do aço. As Figuras (5 e 6) ilustram a variação do teor de inclusões em função da concentração em peso do soluto que participa da reação química, em uma dada temperatura média no molde (1530 °C).

Os gráficos das Figuras (5 e 6) revelam que, à medida que o teor de soluto diminui (Al ou Ca) a quantidade de inclusões também decresce. Para altas concentrações de soluto, nota-se que o nível de inclusões tende a se estabilizar indicando que todo o oxigênio disponível no aço irá reagir e não haverá mais formação de inclusões. A estabilização do nível de alumina ocorre de forma mais lenta do que a de óxido de cálcio, pois de acordo com a equação de reação química da alumina tem-se que para cada dois moles de alumínio necessitam-se de três de oxigênio, enquanto que para o óxido de cálcio a relação é de um mol de cálcio para um de oxigênio.

CONCLUSÃO

Por meio da análise da variação de Energia Livre das reações de formação de inclusões não metálicas, é possível prever e quantificar as inclusões que são formadas em função da temperatura e da composição química do aço constituindo-se numa ferramenta útil na melhoria da qualidade do aço produzido.

- os óxidos e sulfetos formados são puros e que não ocorre interação com os outros elementos contidos no aço, a não ser aqueles característicos da própria reação de formação da inclusão;
- não ocorre enriquecimento da concentração dos solutos dissolvidos na fase líquida ou defronte à interface sólido/líquido durante a etapa de solidificação do aço líquido, devido à presença de agitadores eletromagnéticos na máquina de lingotamento contínuo, é possível calcular a variação da energia livre das reações químicas de formação das inclusões não-metálicas e verificar aquelas que apresentam maior ordem preferencial de ocorrência.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES DA APLICAÇÃO DAS EQUAÇÕES TERMODINÂMICAS DE FORMAÇÃO DE INCLUSÕES NÃO-METÁLICAS NO PROCESSO DE LINGOTAMENTO CONTÍNUO DE AÇOS

Para este estudo foi considerado um aço SAE 1015, desoxidado ao alumínio, apresentando composição química conforme a Tabela (1) e um teor final de oxigênio dissolvido no banho de 45 ppm (~0,0045 %).

Tabela 1. Composição química do aço SAE 1015 desoxidado ao alumínio

| %Ca | %Al | %Mn | %S | %Si | %C | %P | %N ₂ |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------------|
| 0,0083 | 0,047 | 0,340 | 0,009 | 0,062 | 0,145 | 0,010 | 0,0036 |

A determinação da quantidade de inclusões formadas é obtida realizando-se as seguintes etapas, conforme mostra o fluxograma da Figura 2.

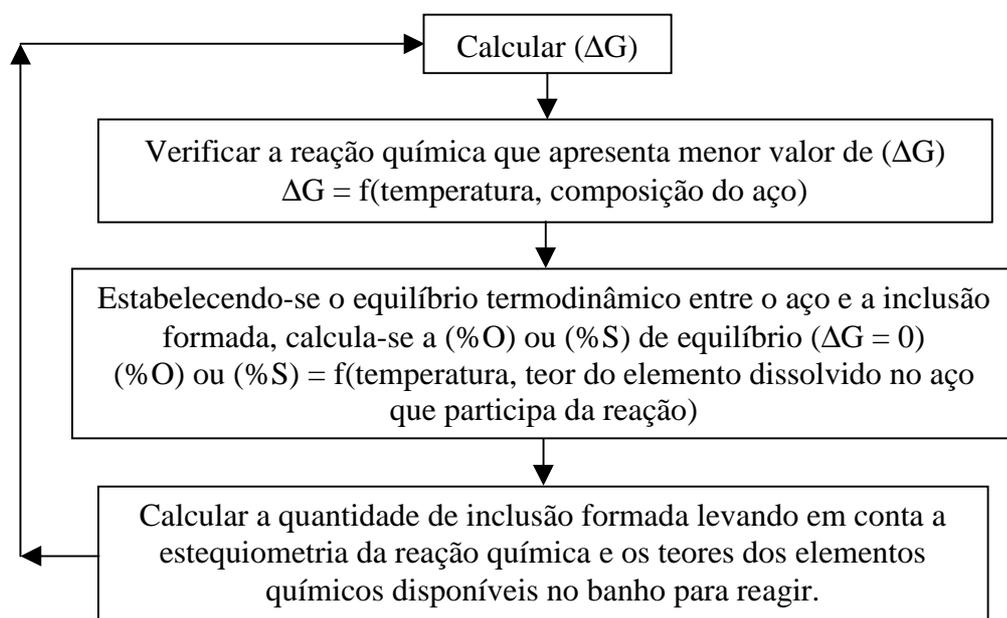


Figura 2. Fluxograma seguido para determinar a quantidade de inclusões formada no aço.

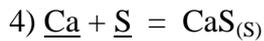
Baseado nas temperaturas do aço no molde utilizadas na indústria siderúrgica, foi considerada, para efeito de cálculos, uma temperatura média. A consideração de se assumir uma temperatura média no molde é adequada pelo fato do agitador eletromagnético uniformizar a temperatura do aço líquido. Para se analisar a influência da temperatura média sobre a quantidade de inclusões geradas foi considerada uma faixa de temperaturas de 1530 a 1550 °C.

$$\text{Onde: } \Delta G^{\circ} = - 553.513,91 + 206,06 T \quad (9)$$

E que: a_{SiO_2} é a atividade raoultiana do SiO_2 que é igual a 1 (puro); h_{Si} é a atividade henriana do Si que é igual a % Si; e h_{O} é a atividade henriana do O que é igual a % O

Logo, a equação para estimar o valor da energia livre da reação química de formação do óxido (SiO_2) fica da seguinte maneira:

$$\Delta G = - 553.513,91 + T \{206,06 + 8,3145 \times \ln [1 / (\% \text{Si} \cdot \% \text{O}^2)]\} \quad (10)$$



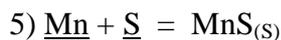
$$\text{Sabe-se que: } \Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q = \Delta G^{\circ} + RT \ln [a_{\text{CaS}} / (h_{\text{Ca}} \cdot h_{\text{S}})] \quad (11)$$

$$\text{Onde: } \Delta G^{\circ} = - 375.848,72 + 30,33 T \quad (12)$$

E que: a_{CaS} é a atividade raoultiana do CaS que é igual a 1 (puro); h_{Ca} é a atividade henriana do Ca que é igual a % Ca; e h_{S} é a atividade henriana do S que é igual a % S.

Logo, a equação para estimar o valor da energia livre da reação química de formação do sulfeto (CaS) fica da seguinte maneira:

$$\Delta G = - 375.848,72 + T \{30,33 + 8,3145 \times \ln [1 / (\% \text{Ca} \cdot \% \text{S})]\} \quad (13)$$



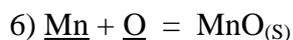
$$\text{Sabe-se que: } \Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q = \Delta G^{\circ} + RT \ln [a_{\text{MnS}} / (h_{\text{Mn}} \cdot h_{\text{S}})] \quad (14)$$

$$\text{Onde: } \Delta G^{\circ} = - 172.238,54 + 101,13 T \quad (15)$$

E que: a_{MnS} é a atividade raoultiana do MnS que é igual a 1 (puro); h_{Mn} é a atividade henriana do Mn que é igual a % Mn; e h_{S} é a atividade henriana do S que é igual a % S

Logo, a equação para estimar o valor da energia livre da reação química de formação do sulfeto (MnS) fica da seguinte maneira:

$$\Delta G = - 172.238,54 + T \{101,13 + 8,3145 \times \ln [1 / (\% \text{Mn} \cdot \% \text{S})]\} \quad (16)$$



$$\text{Sabe-se que: } \Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q = \Delta G^{\circ} + RT \ln [a_{\text{MnO}} / (h_{\text{Mn}} \cdot h_{\text{O}})] \quad (17)$$

$$\text{Onde: } \Delta G^{\circ} = - 285.164,70 + 123,01 T \quad (18)$$

E que: a_{MnO} é a atividade raoultiana do MnO que é igual a 1 (puro); h_{Mn} é a atividade henriana do Mn que é igual a % Mn; e h_{O} é a atividade henriana do O que é igual a % O.

Logo, a equação para estimar o valor da energia livre da reação química de formação do óxido (MnO) fica da seguinte maneira:

$$\Delta G = - 285.164,70 + T \{123,01 + 8,3145 \times \ln [1 / (\% \text{Mn} \cdot \% \text{O})]\} \quad (19)$$

Conhecendo a composição química do aço, teor de oxigênio dissolvido no banho, a temperatura e assumindo as seguintes considerações:

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

A expressão genérica para o cálculo da variação da energia livre de Gibbs Duhem da reação química de formação de inclusões não-metálicas é dada pela seguinte equação:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad (1)$$

Onde: ΔG é a variação da energia livre de reação química (J / mol); ΔG° é a variação da energia livre-padrão de reação química, quando todos os componentes estão em seus respectivos estados padrão (J / mol); R é a constante dos gases ideais (~8,3145 J / mol . K); T é a temperatura (K); e Q é a razão entre as atividades dos produtos e reagentes envolvidos na reação química.

Adotando-se para o oxigênio e os elementos químicos dissolvidos no aço o estado-padrão 1% em peso do soluto na solução, e através dos “Dados Termodinâmicos para Metalurgista”, Carvalho (1977), pode-se escrever as equações das reações químicas de formação de inclusões não metálicas da seguinte maneira:



Onde: o subscrito (s) indica o estado sólido e o elemento químico sublinhado “ ” indica que se encontra dissolvido no banho.

$$\text{Sabe-se que: } \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q = \Delta G^\circ + RT \ln [a_{\text{CaO}} / (h_{\underline{\text{Ca}}} \cdot h_{\underline{\text{O}}})] \quad (2)$$

$$\text{Onde: } \Delta G^\circ = - 481.913,12 + 61,34 T \quad (3)$$

E que: a_{CaO} é a atividade raoultiana do CaO que é igual a 1 (puro); $h_{\underline{\text{Ca}}}$ é a atividade henriana do Ca que é igual a % Ca; e $h_{\underline{\text{O}}}$ é a atividade henriana do O que é igual a % O.

Logo, a equação para estimar o valor da energia livre da reação química de formação do óxido (CaO) fica da seguinte maneira:

$$\Delta G = - 481.913,12 + T \{61,34 + 8,3145 \times \ln [1 / (\% \text{Ca} \cdot \% \text{O})]\} \quad (4)$$



$$\text{Sabe-se que: } \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q = \Delta G^\circ + RT \ln [a_{\text{Al}_2\text{O}_3} / (h_{\underline{\text{Al}}}^2 \cdot h_{\underline{\text{O}}}^3)] \quad (5)$$

$$\text{Onde: } \Delta G^\circ = - 1.210.389,36 + 375,18 T \quad (6)$$

E que: $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ é a atividade raoultiana do Al_2O_3 que é igual a 1 (puro); $h_{\underline{\text{Al}}}$ é a atividade henriana do Al que é igual a % Al; e $h_{\underline{\text{O}}}$ é a atividade henriana do O que é igual a % O.

Logo, a equação para estimar o valor da energia livre da reação química de formação do óxido (Al_2O_3) fica da seguinte maneira:

$$\Delta G = - 1.210.389,36 + T \{375,18 + 8,3145 \times \ln [1 / (\% \text{Al}^2 \cdot \% \text{O}^3)]\} \quad (7)$$



$$\text{Sabe-se que: } \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q = \Delta G^\circ + RT \ln [a_{\text{SiO}_2} / h_{\underline{\text{Si}}} \cdot h_{\underline{\text{O}}}^2] \quad (8)$$

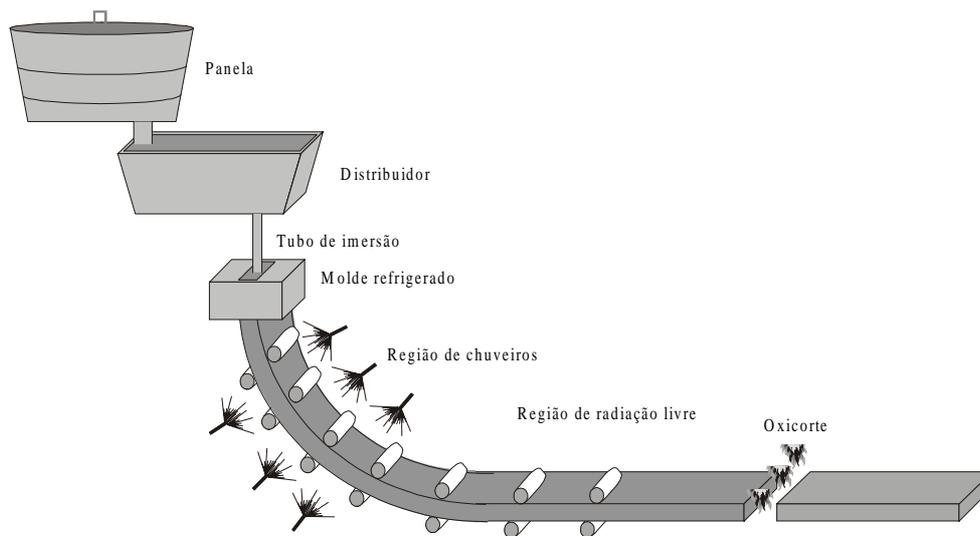


Figura 1. Desenho esquemático da máquina de lingotamento contínuo.

O lingotamento contínuo representa um tipo de processo que necessita, ao longo de sua dinâmica, equipamentos controlados que garantam a estabilidade da seqüência ininterrupta de trabalho. Neste ponto atuam os modelos matemáticos que, representados na forma de pacotes de programas, constituem uma ferramenta útil aos engenheiros de usinas siderúrgicas a determinarem condições operacionais ótimas que assegurem a qualidade do produto final pela minimização de defeitos estruturais e inclusões, produzindo um lingote com propriedades mecânicas desejadas. Dentro dos trabalhos constantes na literatura, relacionados com a qualidade, verifica-se uma boa quantidade de publicações que analisam os defeitos estruturais do lingote como trincas, romboidade, porosidades e segregações. Entretanto, com relação à formação de inclusões durante o processo de lingotamento contínuo, a literatura não apresenta um número de estudos com a mesma intensidade.

2 EQUAÇÕES TERMODINÂMICAS DAS REAÇÕES QUÍMICAS DE FORMAÇÃO DE INCLUSÕES NÃO-METÁLICAS

De acordo com [Castro (1986); Cavallante (1987); Castellan (1984); Carvalho (1977)], o estudo termodinâmico das reações químicas permite saber, a qualquer instante ao longo do processo de lingotamento contínuo do aço, se uma dada reação química está ou não no equilíbrio, e ainda, se não está, em qual direção ela tende a ocorrer, ou seja, sob determinadas condições (temperatura e composição química do aço) se uma certa reação química de formação de uma inclusão é ou não viável termodinamicamente.

A análise das reações químicas de formação de óxidos e sulfetos, durante a etapa de lingotamento contínuo, é de grande importância para a indústria siderúrgica, pois conhecendo as condições termodinâmicas do sistema que favorecem a ocorrência de tais reações é possível ajustar a composição química do aço líquido e também parâmetros operacionais da máquina de lingotamento contínuo para minimizar a formação de inclusões indesejáveis.

A variação da energia livre de Gibbs Duhem (ΔG) das reações químicas de formação de inclusões não-metálicas é uma função termodinâmica que pode ser utilizada como um critério de espontaneidade de ocorrência de tais reações, da seguinte maneira:

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

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

ou com outros elementos não-metálicos, como o oxigênio e, eventualmente, o nitrogênio, formando as chamadas inclusões não-metálicas.

Conforme Costa Neto (1997), as inclusões não-metálicas se formam durante as operações de fabricação e solidificação do aço. Alguns tipos de inclusões podem alterar grande parte das propriedades do aço e apresentar problemas em um variado número de aplicações do mesmo, sobretudo quando a quantidade, a forma, as dimensões e distribuição das inclusões estão além do que se considera aceitável. Problemas como falhas em operação, trincas e desgastes anormais são frequentemente causados ou agravados por inclusões não-metálicas, principalmente quando as condições de serviço a que o aço é submetido provocam o aparecimento de esforços cíclicos e alternados (fadiga).

Segundo Penna (1976), as inclusões não-metálicas no aço se originam por processos físico-químicos que ocorrem ao longo das etapas de elaboração e solidificação do aço. As modernas técnicas metalográficas de investigação têm permitido maiores possibilidades para levantar a origem dos diferentes tipos de inclusões presentes no aço sólido.

A determinação das origens e natureza das inclusões não é uma tarefa trivial de se fazer e requer mão-de-obra especializada e equipamentos sofisticados, pois as inclusões possuem origens e natureza amplamente diferentes. Desse modo, as inclusões são normalmente classificadas em dois tipos: endógenas e exógenas. As endógenas, de origem interna, são resultantes de produto de reações químicas que ocorrem durante o período de elaboração e solidificação do aço. As exógenas, de origem externa, são as inclusões resultantes de incorporação mecânica de escórias, refratários e outros materiais com os quais o aço líquido entra em contato.

Portanto, as siderúrgicas devem se preocupar essencialmente em obter um produto isento de inclusões indesejáveis. Para alcançar esse objetivo é necessário investigar e analisar as inclusões presentes nos aços com o objetivo de conhecer e entender as suas origens e as condições para controlar as suas ocorrências.

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

O processo de lingotamento contínuo pode ser considerado essencialmente como um processo de transferência de calor através do qual o aço líquido é transformado em um produto sólido semi-acabado. O resfriamento ocorre em três etapas seqüenciais: em um molde de cobre refrigerado a água; em conjuntos de chuveiros de água com capacidade variáveis de extração de calor, e ao ar, através da transferência de calor por radiação. A Figura (1) mostra uma representação esquemática do processo.

O lingotamento contínuo representa um tipo de processo que necessita ao longo de sua dinâmica, equipamentos controlados que garantam a estabilidade da seqüência ininterrupta de trabalho. Neste ponto atuam os modelos matemáticos que, representados na forma de pacotes de programas, constituem uma ferramenta útil aos engenheiros de usinas siderúrgicas a determinarem condições operacionais ótimas que assegurem a qualidade do produto final pela minimização de defeitos estruturais e inclusões, produzindo um lingote com propriedades mecânicas desejadas. Dentro dos trabalhos constantes na literatura, relacionados com a qualidade, verifica-se uma boa quantidade de publicações que analisam os defeitos estruturais do lingote como trincas, romboidade, porosidades e segregações. Entretanto, com relação à formação de inclusões durante o processo de lingotamento contínuo, a literatura não apresenta um número de estudos com a mesma intensidade.

ANÁLISE TERMODINÂMICA DA FORMAÇÃO DE INCLUSÕES NÃO-METÁLICAS NO LINGOTAMENTO CONTÍNUO DE AÇOS

Marcolino Fernandes Neto

Noé Cheung

Amauri Garcia

Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Faculdade de Engenharia Mecânica – FEM, Departamento de Engenharia de Materiais – DEMA, 13083-970, Cidade Universitária, Campinas, SP, Brasil.

Resumo

Os produtos das reações químicas de desoxidação ao longo das etapas de fabricação do aço são denominados de inclusões. Um aço com insuficiente remoção de oxigênio e ou inadequada separação e retirada dos produtos obtidos da desoxidação compromete a qualidade do lingote, pois as inclusões existentes no aço prejudicam suas propriedades mecânicas, de acordo com a quantidade, o tamanho e a composição química das inclusões. O objetivo deste trabalho é analisar as condições termodinâmicas que favorecem as reações químicas de formação das inclusões levando em conta o equilíbrio termodinâmico entre a composição química do aço e das inclusões formadas no processo de lingotamento contínuo. Essa análise permite conhecer melhor a origem e a distribuição das inclusões não-metálicas, fornecendo subsídios para a formulação de ações corretivas que buscam reduzir a ocorrência de tais inclusões e determinar condições termodinâmicas favoráveis para a obtenção de um produto siderúrgico de melhor qualidade.

Palavras chaves: termodinâmica, inclusões, lingotamento contínuo

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, a crescente demanda de produtos siderúrgicos de alta qualidade requer cada vez mais a busca de conhecimento e entendimento do processo de fabricação do aço para garantir a melhoria contínua na qualidade do produto final. De acordo com Carvalho & Martins (1980), a obtenção de um aço de boa qualidade depende do controle da composição química do aço líquido e da escória, da temperatura, e dos gases dissolvidos no mesmo como: nitrogênio, hidrogênio e principalmente o teor de oxigênio na etapa final de oxidação. Os produtos obtidos da desoxidação de um aço são denominados de inclusões. Um aço com insuficiente remoção de oxigênio e ou inadequada separação e retirada dos produtos obtidos da desoxidação compromete a qualidade do produto final, pois as inclusões presentes no aço prejudicam suas propriedades mecânicas, de acordo com a quantidade, tamanho, forma e composição química das inclusões.

Segundo Chiaverini (1988), os produtos siderúrgicos, ao serem fabricados, apresentam normalmente, além do carbono como principal elemento de liga, uma série de outros elementos de natureza metálica ou não que são chamados de impurezas, que se originam de reações entre as matérias-primas empregadas ou de outros tipos de reações. As impurezas normais são: fósforo, enxofre, manganês, silício e alumínio. A maior parte delas reage entre si