

Refino dos Aços- Avanços e Perspectivas

** André Luiz V. da Costa e Silva*

Universidade Federal Fluminense- EEIMVR

Av. dos Trabalhadores 420, 27260-420 Volta Redonda- RJ

Resumo

A compreensão da evolução e a capacidade de antecipar os possíveis desenvolvimentos nos processos de refino dependem da compreensão dos princípios que fundamentam estas mudanças. Neste trabalho, alguns dos principais desenvolvimentos são discutidos a luz destes princípios, salientando as mais recentes ferramentas disponíveis, seu impacto sobre os processos e potenciais evoluções nos próximos anos.

As tentativas de desenvolvimento de caráter mais revolucionário do que evolucionário das últimas décadas não são aqui abordadas em vista de seu sucesso limitado, até o presente, e por envolverem, em muitos casos, uma combinação de redução e refino em um só processo.

Palavras-chave: *Aços, refino, siderurgia.*

*** Contato:** *andre@metal.eeimvr.uff.br*

1. Introdução

A metalurgia extrativa do ferro apresenta um dos roteiros menos intuitivos sob aspectos termodinâmicos e de composição química e, ao mesmo tempo, um dos mais bem estabelecidos e desenvolvidos dentre todos os metais. O desafio de produzir da ordem de 1000 Mt/ano de aços contendo pelo menos cinco elementos controlados em níveis de precisão de até dezenas de ppm (partes por milhão em peso) a custos não superiores a cerca de US\$100/t e a temperaturas nas quais os revestimentos dos equipamentos terminam por participar dos processos faz com que esta seja, possivelmente, uma das indústrias químicas mais avançadas, no presente.

Na siderurgia integrada, as atividades de refino são, classicamente, todas as operações após o vazamento do gusa do alto-forno, até o início da solidificação do aço. Alternativamente, quando se produz aço a partir de cargas sólidas, como sucata ou produtos de redução direta, todas as atividades até o início da solidificação se classificam como atividades de refino.

Duas condicionantes principais definem os progressos e desenvolvimentos dos processos de refino do aço: Em primeiro lugar, é evidente que as ações realizadas nas etapas de refino têm efeito direto sobre a composição química. Além disto, direta

ou indiretamente, estas ações afetam em maior ou menor escala um amplo conjunto de propriedades dos aços. As condições básicas para a definição do tipo e tamanho das inclusões não-metálicas, os limites possíveis para a segregação durante a solidificação, por exemplo, são características definidas durante o processo de refino. Com o melhor conhecimento desenvolvido sobre o efeito dos elementos de liga e residuais sobre as propriedades dos aços, as demandas sobre os processos de refino vêm aumentando, tanto sob o ponto de vista de capacidade de controle de cada vez mais elementos presentes no aço, como sob o aspecto da precisão deste controle.

Em segundo lugar, há uma grande atenção sobre os aspectos econômicos, principalmente sobre a relação entre produtividade e o investimento na instalação de refino e sobre os custos operacionais das etapas dos processos de refino.

As respostas a estas pressões se desenvolveram em duas frentes: no desenvolvimento de processo, as décadas de 1960-70 consolidaram o fim do empirismo puro no processamento dos aços e a introdução de métodos cinéticos e termodinâmicos na análise e compreensão dos processos e, conseqüentemente, no seu desenvolvimento. Simultaneamente, o controle de processo deixou de ser uma atividade artesanal, dependente da experiên-

cia e intuição de operadores "práticos" para tomar um caráter técnico, mesmo que inicialmente baseado em medidas estatísticas ou indicadores indiretos do progresso do processo.

Como resultado objetivo destes desenvolvimentos, observa-se hoje duas tendências principais: a divisão, para especialização, dos processos de refino em processos primários e secundários, podendo o aço, em alguns casos, ser refinado em três ou mais processos em série otimizados para determinada tarefa e a consolidação da divisão dos processos primários entre conversão e forno elétrico a arco.

Naturalmente, a compreensão desta evolução e a capacidade de antecipar os possíveis desenvolvimentos nos processos de refino depende do entendimento dos princípios que fundamentam estas mudanças. Neste trabalho, alguns dos modernos desenvolvimentos são discutidos a luz destes princípios, salientando as mais recentes ferramentas disponíveis, seu impacto sobre os processos e potenciais evoluções. As tentativas de desenvolvimento de caráter mais revolucionário do que evolucionário das últimas décadas não são aqui abordadas em vista de seu sucesso limitado, até o presente, e por envolverem, em muitos casos, uma combinação de redução e refino em um só processo.

2. Processos de Refino de Aços

A feliz observação de que o carbono, principal redutor disponível abundante e economicamente, é capaz de, em mistura com o ferro, produzir um eutético de ponto de fusão relativamente baixo, viabilizou a produção em larga escala de ferro líquido, dando início à hegemonia do ferro e aço entre os materiais, ainda hoje observada. Ainda que rico em carbono e com propriedades algo limitadas, a disponibilidade de gusa ou ferro fundido em grandes quantidades viabilizou o progresso da fundição ferrosa e incentivou o desenvolvimento de processos de refino para obter aço a partir destas ligas de ferro carbono. No final do século XIX, duas importantes observações vieram revolucionar a siderurgia: As observações de Sir Henry Bessemer, de que gases contendo oxigênio (como o ar) são capazes de oxidar "preferencialmente" (antes do ferro) as impurezas contidas no gusa-carbono, silício e manganês-, e que, neste processo, calor suficiente é gerado para atingir a temperatura de vazamento sem fonte externa de calor, levaram a sua patente do conversor em 1856. Em 1871, 50% da produção de aço dos EUA (40800 t/ano)

já era obtida em conversores Bessemer e, até 1949, se instalavam usinas com conversores Bessemer nos EUA, que dominaram a produção mundial entre 1870 e 1910. Alguns problemas limitavam o uso do conversor Bessemer (ou de sua versão com refratários básicos, também chamada de conversor Thomas): a) o balanço térmico do processo empregando ar era tal, que sucata não podia ser fundida nestes conversores, b) a medida que o conhecimento metalúrgico evoluiu, percebeu-se que o sopro de ar conduzia a teores de nitrogênio elevados, por vezes indesejados e c) pela própria natureza do processo de conversão, os controles químico e da temperatura são acoplados, nos conversores. Os conversores Bessemer deram origem aos modernos conversores a oxigênio, hoje responsáveis por mais de 60% da produção de aço líquido.

Em 1868 Wilhelm Siemens observou que o minério de ferro também era capaz de oxidar o carbono do gusa líquido, produzindo aço, desde que se dispusesse de uma fonte de calor externa. Em que pese o tempo de refino nos fornos desenvolvidos por Siemens (Siemens-Martin ou Open-Hearth Furnace) ser de algumas horas, comparado com cerca de meia hora para os conversores, algumas características dos fornos Siemens-Martin, fizeram com que este se conservasse como um processo importante até por volta de 1960. Estas características são: a) a independência do controle químico e da temperatura, permitindo melhor controle e possibilidades de refino de outras impurezas, b) a variedade de fontes de ferro que podem ser empregadas (sucata, gusa sólido, etc.) c) melhor rendimento metálico e d) melhor potencial de remoção de fósforo do que no conversor Bessemer (ambos com refratários básicos). Siemens foi também o responsável pela patente do forno elétrico a arco, em 1878, embora a operação comercial deste tipo de forno seja creditada a Heroult em 1899. A evolução dos custos da energia elétrica, e a enorme eficiência e versatilidade destes fornos são, em grande parte, responsáveis pelo papel do forno elétrico na siderurgia atual. As limitações do forno Siemens-Martin quando comparado por um lado, com a versatilidade e eficiência do forno elétrico e por outro com a produtividade do conversor a oxigênio, levaram a sua extinção.

Em que pese Bessemer ter, por volta de 1870, experimentado e patenteado o tratamento do aço líquido sob vácuo (ou outros gases sob várias pressões) somente com a observação dos defeitos cau-

sados por hidrogênio em grandes forjados, que ocasionaram falhas catastróficas em grandes instalações nos EUA no início da década de 1950, a aplicação do tratamento do aço líquido sob vácuo, após o refino primário, teve início como processo industrial. A observação de que condições termodinâmicas ou de produtividade inexistentes no processo de refino primário poderiam ser geradas em outros equipamentos, empregados em seguida aos conversores ou fornos, deu origem, assim, aos processos de metalurgia secundária, que hoje incluem, além do tratamento sob vácuo, vasta gama de operações genericamente chamadas de "metalurgia de panela", em vista de aproveitarem a panela como reator.

Nas seções seguintes são apresentados alguns aspectos importantes da evolução dos processos de refino, primários e secundários, a partir desta base empírica estabelecida ao longo de cerca de um século, assim como destacados aspectos críticos para desenvolvimento na próxima década.

3. Processos Primários

3.1 Conversão

A Figura 1 apresenta os resultados de carbono e oxigênio em solução, e FeO na escória no fim do sopro em conversores de diferentes tipos [1]. Caso o metal e a escória estivessem em equilíbrio e existisse equilíbrio com uma atmosfera de CO, os valores de fim de sopro poderiam ser previstos com base em conhecimentos termodinâmicos e em balanços de massa e energia. Nos conversores com sopro apenas por cima, (LD, BOF) o principal mecanismo operante na descarbonização é a formação de emulsão e a reação do metal emulsificado com a escória. As gotas de metal na emulsão praticamente atingem equilíbrio com a escória e, ao retornarem ao banho, fazem com que este se aproxime do equilíbrio com a escória. A agitação, entretanto, é toda devida à energia do jato de oxigênio e, cessado o sopro, o desequilíbrio metal-escória do fim de sopro é mantido até o vazamento. Da mesma forma, há grande dificuldade em nucleiar bolhas no interior do banho, de forma que a pressão aparente de CO excede 1 atm. O impacto destas características sobre o rendimento metálico e sobre a quantidade de desoxidante necessário ao fim do processo é significativo. Quando o oxigênio é soprado por baixo (Q-BOP), no interior do metal, não há barreira para a nucleação de CO (na verdade as bolhas nascem com pressão de CO

muito baixa), há intensa agitação que promove equilíbrio metal-escória, resultando em teores de FeO na escória muito mais próximos do equilíbrio. Estas observações levaram, na década de 1970, à previsão de que o processo Q-BOP tornar-se-ia o processo de conversão dominante [1]. A compreensão dos motivos destas diferenças cinéticas, entretanto, levou ao desenvolvimento dos processos

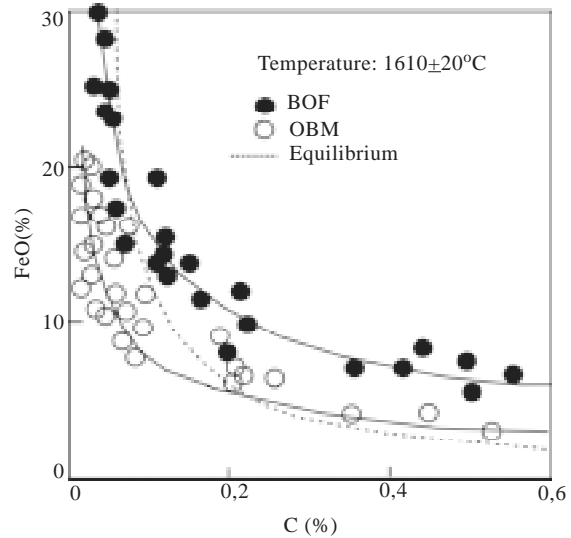


Figura 1 a. Resultados de teor de carbono e oxigênio dissolvidos no aço, no fim de sopro, para diferentes tipos de conversores. A curva de equilíbrio também é apresentada. [1]

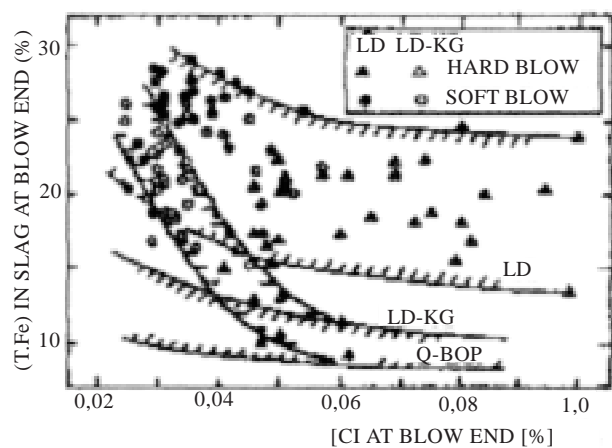


Figura 1 b. Resultados de teor de "FeO" na escória e teor de carbono dissolvido no aço, no fim de sopro, para diferentes tipos de conversores.

de sopro combinando (sopro por cima e por baixo, como LD-KGC, etc.) que hoje dominam a cena na conversão. A introdução de gás inerte por baixo de conversores LD permitiu controlar a extensão do desequilíbrio metal-escória, mantendo a atividade de FeO tão alta quanto desejado, na escória, o que viabiliza a desfosforação, ajustando o teor de oxigênio final, para controlar a quantidade de desoxidante a empregar e a manter a emulsão controlada, evitando reações com projeção de metal para fora do conversor ("slopping").

Avaliar o grau de desequilíbrio das principais reações nos processos de conversão pode ser um indicador importante do potencial para melhoria em cada processo. Por outro lado, este desequilíbrio limita o acerto de modelos de controle estáticos, baseados apenas em balanços de massa e de energia.

3.1.1 Controle do Processo de Conversor

Nos processos de conversão, o tempo tap-to-tap atualmente é da ordem de 30 a 35 min. Deste tempo, cerca de 20 minutos são gastos no sopro de oxigênio, e o restante é gasto em operações de carga, amostragem e análise e vazamento. É evidente que correções imprevistas, sejam devidas a temperatura ou teor de carbono inadequados, representam um sacrifício de produtividade considerável. O controle de processo é hoje um dos aspectos mais importantes nesta tecnologia e deverá se tornar ainda mais crítico na próxima década [2].

A principal reação no processo de conversão é a oxidação do carbono. Para um conversor de 220t, cerca de 8t de carbono precisam ser oxidadas em aproximadamente 20 minutos de sopro para se atingir um teor de carbono final da ordem de 0,05%. Isto corresponde a um consumo mínimo de oxigênio de 10,7t (7400 Nm³). Tipicamente são empregados da ordem de 10000 Nm³. Para um teor de carbono final de 0,05%, apenas 110 kg de carbono devem restar no banho.

As primeiras tentativas de prever o estado final do conversor, para emprego como processo de controle, utilizaram balanços de massa e de energia. A primeira limitação desta técnica decorre do fato de que o estado final não é de equilíbrio, como discutido acima. Equações de "equilíbrios aparentes" têm sido desenvolvidas para tentar compensar este fato. Entretanto, como o estado final não corresponde ao equilíbrio, a trajetória do

processo de refino passa a ser importante na definição do estado final. Uma complexidade adicional reside na precisão necessária para que este controle, chamado controle estático por não empregar informações coletadas durante o processo, seja efetivo. O exemplo do controle do peso de carbono é suficiente para demonstrar este fato: se for preciso controlar o teor final com precisão de 0,02%, seria necessário conhecer o peso dos materiais carregados e sua composição com precisão suficiente para que o peso de carbono carregado fosse conhecido com erro inferior a ± 40 kg em uma corrida de 200t.

Assim, é essencial ter informações sobre o progresso do refino, aplicando os métodos de controle dinâmico ou semi-dinâmico. A escolha da informação a coletar, e do momento mais adequado, depende da compreensão da cinética do processo.

A medida intermediária do teor de carbono e da temperatura pode ser feita por diferentes processos, sendo o mais comum o emprego da sub-lança. O momento da descida da sub-lança define o aproveitamento da informação, pois com base na medida realizada devem ser tomadas decisões sobre como prosseguir com o refino. O processo de descarburização, em conversor, normalmente se passa em estágios definidos, em função dos mecanismos operantes, como mostra a Figura 2. O estágio 2 é caracterizado pela taxa de descarburização constante. Nesta etapa o fornecimento de oxigênio controla o processo (Figura 2 b). A passagem para o estágio 3, quando o transporte de carbono no metal passa a ser relevante é um ponto crítico para qualquer processo de controle: a decisão do modelo de descarburização a aplicar para o restante da corrida depende da certeza de que a amostra foi obtida no estágio 3. Evidentemente, se o momento da amostragem for retardado excessivamente, para garantir esta condição, o tempo restante para ações corretivas pode ser insuficiente. A passagem do estágio 2 para o estágio 3 pode ser definida pela experiência acumulada, em vista de padrões de sopro bem controlados, ou pelo acompanhamento da análise dos gases que deixam o conversor, como exemplifica a Figura 3. Enquanto um modelo dinâmico completamente baseado na análise dos gases não é viável no presente [3], especialmente em função dos erros e incertezas de medição, a análise dos gases pode ser uma importante ferramenta para o controle dinâmico ou semi-dinâmico.

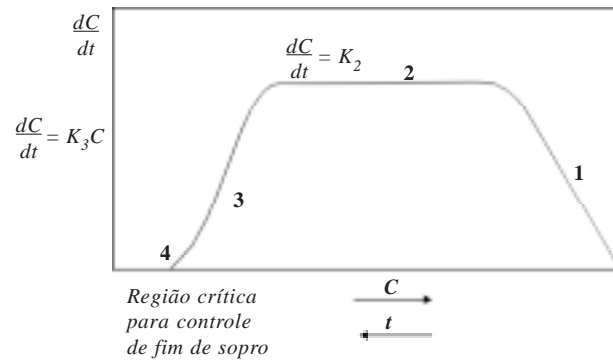


Figura 2 a. Estágios na descarburização em conversor LD e sopro combinado. A maior parte da descarburização se passa no estágio 2, onde a taxa de remoção de carbono é aproximadamente constante. Alguns autores consideram a existência de um quarto estágio, quando o teor de carbono é muito baixo.

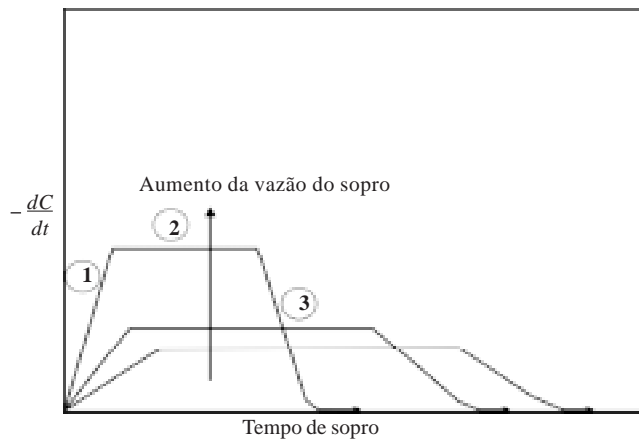


Figura 2 b. Efeito esquemático do aumento da taxa específica de sopro de oxigênio em conversor LD e sopro combinado sobre os estágios da descarburização.

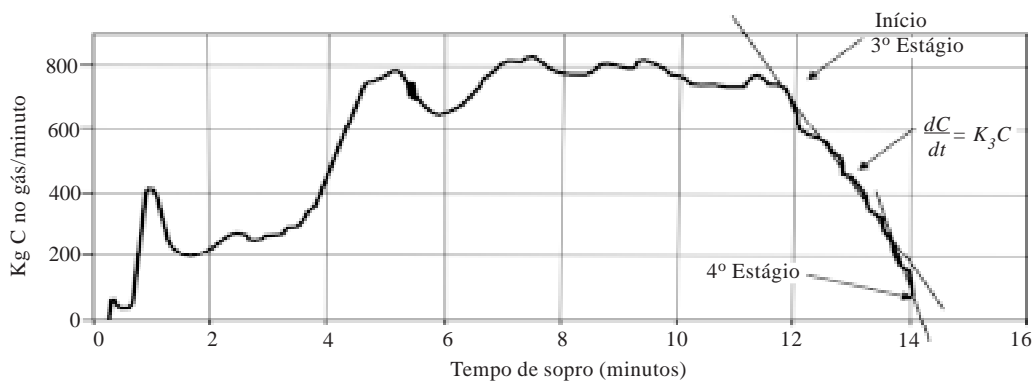


Figura 3. O acompanhamento dos gases de exaustão do conversor (quantidade e composição) permite determinar a passagem do estágio 2 para o estágio 3, o que pode ser muito útil no controle dinâmico do conversor.

A instabilidade da emulsão é um problema que aflixe as aciarias que buscam elevadas produtividades. Quando o delicado balanço entre a manutenção do nível de oxidação da escória (que pode ser medido pela atividade do FeO e relacionado ao teor de FeO na escória), e a introdução de metal com alto carbono na escória pela energia do jato é rompido, três tipos de problemas podem ocorrer: a) o colapso da emulsão, pelo consumo de FeO maior que sua reposição pelo sopro, b) a geração excessiva de CO pelo crescimento do teor de FeO, conduzindo até a projeções para fora do conversor, com perda de tempo e rendimento metálico ("slopping") e, c) alteração da composição ótima da escória, alterando as propriedades físicas que viabilizam a estabilidade da emulsão e levando a formação de espuma (catastrófica) ou colapso da emulsão. Uma vez que o processo de formação e manutenção da emulsão é complexo, seu controle tem sido feito por características físicas empiricamente associadas a sua estabilidade, principalmente medidas de vibrações, mecânicas, ou sônicas [4] [5] [2]. Enquanto no conversor LD clássico, a única medida para evitar a instabilidade da emulsão consistia na alteração do padrão de sopro (normalmente ocasionando perda de produtividade) os conversores de sopro combinado permitem combater o desequilíbrio excessivo entre o metal e a escória que ocasiona a instabilidade associada a projeções através da injeção de gás pelo fundo do conversor.

3.1.2 Melhoria da Produtividade do Conversor - Melhoria do Processo

3.1.2.1 Sopros e Divisão do Refino

É evidente, da análise da Figura 2 que a produtividade no período de sopro, é extremamente influenciada pela taxa de descarburização do estágio 2. A compreensão do papel da emulsão na descarburização, define as possíveis ações para o incremento da descarburização. O aumento da vazão de sopro aumenta a taxa de descarburização no estágio 2 [6] [7]. Entretanto, a densidade de energia do sopro é crítica para produzir emulsificação, e os aumentos da quantidade de oxigênio soprado devem ser acompanhadas por medidas que garantam a manutenção da densidade de energia da região central do conversor. Para tal, o conhecimento do comportamento de lanças e da dinâmica do sopro é fundamental [8] [9] [10]. Presente-

mente, as principais barreiras a melhoria do processo parecem ser a) o controle da distribuição de tamanho das gotas de metal emulsificado, de modo a otimizar o tempo de residência na emulsão e extensão da reação de refino e b) o aumento da taxa de sopro de oxigênio atendendo as demais condições de operação estável do processo.

O método do refino dividido, em que a remoção do silício se passa como pré-tratamento do gusa ou até em um conversor especificamente destinado a este fim [11] tem sido proposto para a redução do estágio 1. Os processos de pré-tratamento do gusa encontram melhor justificativa econômica do que o emprego de um conversor dedicado.

3.1.2.2 Refratários

Os custos do revestimento refratário de um conversor, assim como os custos associados a parada para sua troca levaram ao desenvolvimento de diversas técnicas de prolongamento da vida do revestimento, notadamente o reparo por projeção e o uso da técnica de projeção de escória condicionada sobre as paredes, o chamado "slag splash". Com estas técnicas é praticamente possível estender a vida do revestimento indefinidamente. A decisão da vida ótima é, normalmente, baseada na vida correspondente ao custo mínimo de refratários por tonelada de aço produzida, de vez que o custo de conservação cresce com o alongamento excessivo da campanha.

Por outro lado, o controle da composição da escória, de modo a garantir sua saturação em MgO e minimizando, portanto, o ataque aos refratários, tem sido objetivado de diversas formas. Recentemente, através do emprego da termodinâmica computacional, foi possível estabelecer um modelo "on-line" para cálculo da composição ideal da escória em função da temperatura objetivada de fim de sopro e dos demais parâmetros da corrida, considerando a composição total da escória [12].

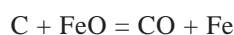
A eficiência das técnicas de "slag splash" e prolongamento da vida dos revestimentos depende diretamente da capacidade de prever a solubilidade dos constituintes dos refratários, principalmente MgO, na escória e suas temperaturas liquidus, com precisão crescente. Somente técnicas de termodinâmica computacional permitirão atender a esta necessidade.

3.2 Forno Elétrico a Arco (FEA)

3.2.1 Escória Espumante

Os avanços realizados nas últimas décadas sobre a compreensão dos fenômenos físico-químicos envolvidos nas interações metal-escória-gás, levou a modificações radicais no processo de operação e na produtividade do forno elétrico a arco. A vantagem da operação com arcos longos foi estabelecida há muitos anos: entretanto, para limitar a agressão as paredes e abóbada do forno, o arco precisa estar encoberto pela escória. O volume normal de escória limitava, portanto, o comprimento do arco. A produção de uma emulsão escória-gás-grafite, a chamada "escória espumante", permitiu contornar este obstáculo. Neste caso, grafite é injetado na escória no metal (ou na escória) simultaneamente. O resultado do balanço entre a taxa de formação de FeO pelo oxigênio injetado e a taxa de consumo de grafite, permite manter a "espuma" estável, através da formação de CO. Excedido o carbono necessário para este balanço pode ocorrer carburação do banho e redução do FeO até níveis que inviabilizem a formação de CO e da escória espumante. Se o desbalanceamento é no sentido de excesso de oxigênio, ocorre aumento excessivo do teor de FeO da escória e queda do rendimento metálico.

Fundamentalmente, o controle da posição do sistema em relação ao equilíbrio:



define as condições em que é possível obter uma escória espumante estável. Isto é, somente quando há condições que conduzem a formação de CO é possível estabilizar uma escória espumante.

A operação com "escória espumante" levou, inclusive, em alguns casos, a necessidade de operação com porta fechada, para evitar a saída da "espuma", em situação não muito diversa da operação do conversor, exceto pelo fato de que metal não é emulsificado, no caso do FEA, em função

da energia do sopro de oxigênio submerso ser significativamente mais baixa do que aquela do sopro no conversor.

A queda do consumo típico de eletrodos, um dos insumos mais caros na operação do FEA de cerca de 5 kg/t aço, na década de 1970 para cerca de 2 kg/t aço, atualmente, dá uma idéia do progresso realizado nesta tecnologia.

3.2.2 Lanças e Queimadores

A possibilidade de aproveitamento das reações exotérmicas no FEA sempre foi conhecida. A oxidação de carbono, silício e do próprio ferro representam aportes de energia significativos, em especial quando o custo ou disponibilidade de energia elétrica representam problema. Naturalmente, a possibilidade de obter uma parcela significativa de energia não-elétrica através da oxidação do carbono injetado e, em menor escala do próprio ferro, foi percebida rapidamente quando a operação com escória espumante foi desenvolvida. Presentemente, o balanço energético do FEA pode ser ajustado com base nos custos de cada opção energética, atingindo-se consumos de eletricidade muito inferiores ao valor "teórico" necessário, em vista da contribuição das reações de oxidação. Paralelamente, a dificuldade de distribuir uniformemente a energia no interior do forno, que causa o aparecimento dos chamados "pontos frios" em função da posição dos eletrodos, tem sido superada também pela colocação criteriosa destas lanças e queimadores. Neste aspecto, o FEA tem sido, nas últimas décadas, certamente o processo de refino primário que mais evoluiu (Tabela 1). A expectativa para a próxima década é de uso generalizado de queimadores e lanças otimizadas, permitindo fusão e refino rápidos, sem acoplamento entre nível de oxidação e temperatura. A flexibilidade em termos de carga e modo de operação indica que na próxima década a produção em FEA crescerá, possivelmente conduzindo a desativação de aciarias a conversor.

Parameter	Before PyreJet	After PyreJet
Electrical Energy (kWh/t)	380	340
Power-On-Time (min)	50.0	44.0
Metallic Yield (%)	88.7	90.0
Refractory Consumption (kg/t)	6.93	4.32
Electrode Consumption (kg/t)	2.32	1.90
Oxygen Consumption (Nm ³ /t)	46	59

Tabela 1 Efeito da introdução de lanças multi-funcionais sobre os indicadores de uma aciaria Elétrica [29]

3.2.3 Efeitos Ambientais

O impacto ambiental dos processos de refino primário não pode ser negligenciado e será, certamente, uma das forças importantes na definição dos rumos das alterações nos processos de refino na próxima década. Em particular, além de considerações de aproveitamento energético, o controle da geração de CO₂, a adequação da composição das escórias a seu aproveitamento em reciclagem, assim como o controle de pós e fumos serão itens críticos a abordar.

3.3 Processos Secundários

3.3.1 Inclusões não-metálicas

Ns últimas décadas três importantes ocorrências caracterizaram a questão da limpeza (ou limpidez) interna dos aços: a) o conceito de que determinadas inclusões são resultados inevitáveis do processo de elaboração, proposto há várias décadas, foi assimilado, resultando em ações fortemente focalizadas na chamada "engenharia de inclusões", isto é, no controle dos processos de modo a obter inclusões adequadas a aplicação prevista para o aço, b) o nível aceitável de inclusões evitáveis foi reduzido drasticamente, especialmente em produtos planos e c) a conjugação destas duas ocorrências e das ações daí decorrentes impôs a obsolescência das metodologias "clássicas" de medição de limpeza interna e fomentou o desenvolvimento de grande número de novas técnicas para a medida desta característica.

3.3.1.1 Engenharia de Inclusões

Inclusões não-metálicas classificadas como micro-inclusões, tradicionalmente são aquelas que decorrem das reações do processo de elaboração. Mesmo que fosse possível eliminar as inclusões primárias (aquelas que se formam antes do início da solidificação) completamente, segregação e alteração de solubilidade com a temperatura e a solidificação do aço levariam a precipitação de inclusões secundárias. Assim, a composição e distribuição das inclusões que influenciam as propriedades e o comportamento dos aços são definidas, em grande parte, pelo processo de elaboração. Adicionalmente, a forma das inclusões, definida durante a conformação, depende da plasticidade das inclusões em relação ao aço que, por sua vez, é determinada por sua composição química. A observação das transformações de fase

em metal de solda depositado tem indicado que as inclusões, além de influenciar propriedades e comportamento mecânico podem ter, também, importante papel nas reações de decomposição da austenita [13].

Na medida que se busca controlar a microestrutura de produtos obtidos a partir de lingotamento contínuo de placas finas ou mesmo de tiras, esta observação se torna um dos caminhos viáveis para, na ausência de extensa deformação plástica, controlar a estrutura final do produto plano [13]. Naturalmente, a engenharia de inclusões vem sendo praticada há muitos anos, por exemplo, em aços destinados ao "corte fácil". O primeiro exemplo de refinamento desta técnica, entretanto, pode ser considerado a observação, na década de 1970, de que a eliminação de sulfetos em aços para rolamentos não era necessariamente benéfica às propriedades de fadiga e as conseqüentes mudanças termodinâmicas aplicadas no processo de refusão sob escória (ESR) para evitar a desulfuração destes aços durante a refusão. É evidente que o nível de controle exigido atualmente e antecipado para a próxima década requererá ações ainda mais sofisticadas sob o ponto de vista termodinâmico e cinético.

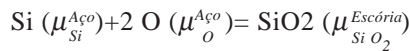
Controle dos Óxidos:

A grande maioria dos aços comerciais é desoxidada por alumínio. A vantagem do emprego de um forte desoxidante, capaz de auxiliar no controle de grão austenítico e na remoção de nitrogênio de solução, a custos razoáveis, tornou a desoxidação por alumínio uma opção quase universal. Entretanto, o aço completamente desoxidado por alumínio tende a ter uma população de inclusões de alto ponto de fusão e baixa plasticidade. Em determinados casos, como na conformação de fios de pequenos diâmetros para cordoalhas de pneus ou grades guias de tubos de raios catódicos, a presença de inclusões não deformáveis pode levar a problemas como quebra do arame, irregularidades e rupturas da folha. Por outro lado, em aplicações como molas de válvulas para motores de combustão interna [14], as inclusões de alta dureza tem efeito dramático na redução da resistência a fadiga. Nestes casos, a solução encontrada é garantir que não ocorra a precipitação de alumina ou aluminatos de alto ponto de fusão [15].

Naturalmente, a primeira medida é não adicionar alumínio (com atenção especial para os teores residuais em outras adições, como ferro-ligas). Entretanto, as operações de metalurgia de panela,

como desoxidação, acerto e homogeneização de composição e temperatura, desulfuração e eliminação das inclusões primárias (endógenas e exógenas) requerem a interação intensiva entre metal e escória. Desta forma, o potencial de oxigênio no aço líquido é estabelecido pelo equilíbrio entre a adição do(s) desoxidantes que resulta em determinado potencial deste(s) elemento(s) dissolvido(s) e o potencial dos óxidos na escória.

Empregando-se o silício, por exemplo:



(é razoável supor que este equilíbrio, entre o desoxidante residual em solução e o óxido dissolvido na escória, fixará o potencial de oxigênio do banho pois a quantidade de desoxidante adicionada é definida pelo operador com este objetivo).

A maior parte dos óxidos presentes nas escórias é formada por elementos solúveis no aço, em maior ou menor extensão, de forma que, ao longo do processo, por exemplo no forno-panela, os demais equilíbrios entre os óxidos contidos na escória e o potencial de oxigênio estabelecido pelo desoxidante se estabelecerão, levando a presença de uma quantidade bem definida do elemento em solução. Assim, empregando-se uma escória eficiente para o controle de inclusões e enxofre, que contenha, por exemplo, CaO e Al₂O₃ os seguintes equilíbrios se estabelecerão:

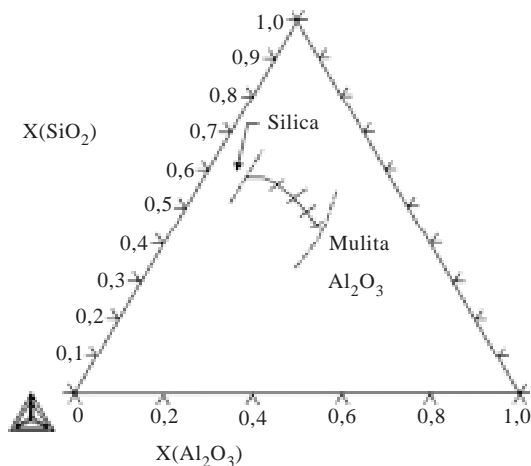
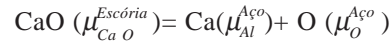
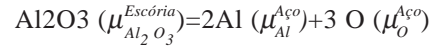


Figura 4 a. Sistema MnO-SiO₂-Al₂O₃. A linha sólida indica o teor de alumínio no aço (ppm) em equilíbrio com fase líquida (que resultará em inclusões plásticas). O aço contém C=0,8%, Mn=0,6%, Si=0,3% T=1550°C. As regiões de saturação são indicadas com linhas tracejadas [15].



dissolvendo, portanto, Al e Ca no aço. Durante o resfriamento, se a quantidade de alumínio for excessiva, ocorrerá a precipitação dos óxidos indesejados. Portanto, para se ter um adequado controle do processo, é necessário controlar, também, os potenciais dos óxidos na escória (através de sua composição) e o potencial de oxigênio do aço, através do controle do potencial do desoxidante e de seu óxido na escória.

Este controle pode ser feito através do emprego da termodinâmica computacional, como indica a Figura 4. [15]. É evidente, que a alternativa ao emprego da termodinâmica computacional é o enfoque empírico que pode, ou não, conduzir a resultados satisfatórios com investimentos razoáveis. É razoável esperar que, cada vez mais, o

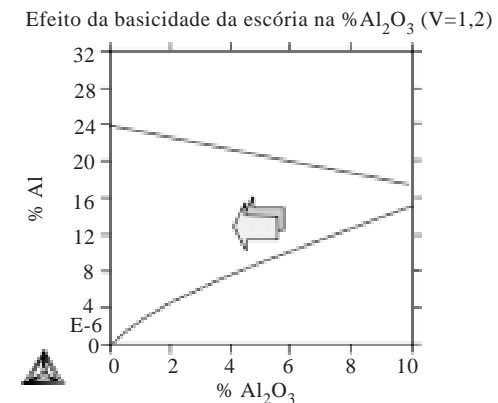
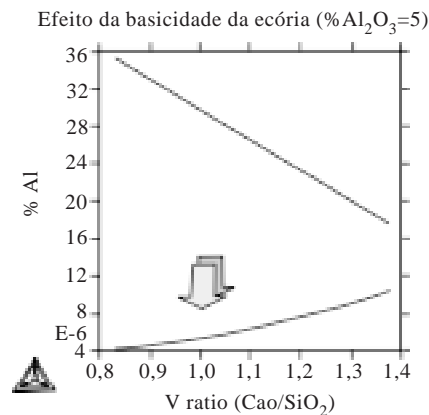


Figura 4 b. Efeito da basicidade e teor de alumina em escória de forno panela sobre o teor de alumínio dissolvido no aço (aço para molas de motores de combustão interna [14])

emprego da termodinâmica computacional defina o projeto de escórias, tratamentos de desoxidação, etc. em aços de qualidade elevada.

Remoção Física:

As medidas físicas para a remoção de inclusões primárias ocorrem, presentemente, tanto nos processos de refino como nas etapas iniciais do processo de lingotamento contínuo. Cada vez mais, a preocupação com medidas que promovam a limpeza do aço permeia todas as atividades da aciaria, da fusão até a solidificação. A introdução de bolhas de gás tem se mostrado excelente ferramenta para promover a remoção de inclusões, levando-as até a interface metal-escória (naturalmente, as escórias e pós de cobertura de lingotamento cada vez mais são selecionados considerando sua capacidade de absorver e reter óxidos, notadamente alumina [16] [17]). O tamanho das bolhas geradas quando se injeta gás no aço limita, entretanto, a eficiência destes processos: como são grandes, o volume de aço "coberto" por determinado volume de gás é baixo, determinando a necessidade de vazões específicas elevadas. Também devido a seu tamanho, as bolhas têm velocidade de subida elevada, resultando em baixo tempo de residência no interior do aço. Produzir bolhas pequenas de gás, no interior do aço é, portanto, um dos desafios para a próxima década [18]. Um dos caminhos envolve o aumento da energia cinética do aço, atra-

vés do seu movimento, por exemplo em uma espiral, levando a fragmentação das bolhas e aumento de seu tempo de residência no aço e maior número de bolhas e melhor relação área de interface/ volume de gás injetado (Figura 5). A solução deste problema deverá conduzir a mudanças importantes nos processos que precedem a entrada do aço no molde de lingotamento contínuo. De fato, como esta questão é importante em vários aspectos do refino (ver item Desgaseificação) tais como pré-tratamento do gusa, metalurgia de panela, além do lingotamento contínuo, é de se esperar que seja uma das importantes barreiras tecnológicas a serem vencidas na próxima década para a melhoria dos processos de refino de aços.

Quantificação de Inclusões não-metálicas:

Os padrões de qualidade requeridos, sob o aspecto de limpeza do aço, levaram a obsolescência os métodos clássicos de caracterização de limpeza interna. Os critérios de amostragem empregados há duas décadas conduzem a medidas incapazes de separar um aço considerado aprovado de um rejeitado para, por exemplo, a fabricação de latas de bebida por embutimento-estiramento (D&I) onde 10ppm de latas rejeitadas é o limite máximo aceitável. Embora as técnicas de dissolução da amostra, seguidas de filtragem e caracterização continuem fornecendo resultados representativos e confiáveis, quando realizadas corretamente, as

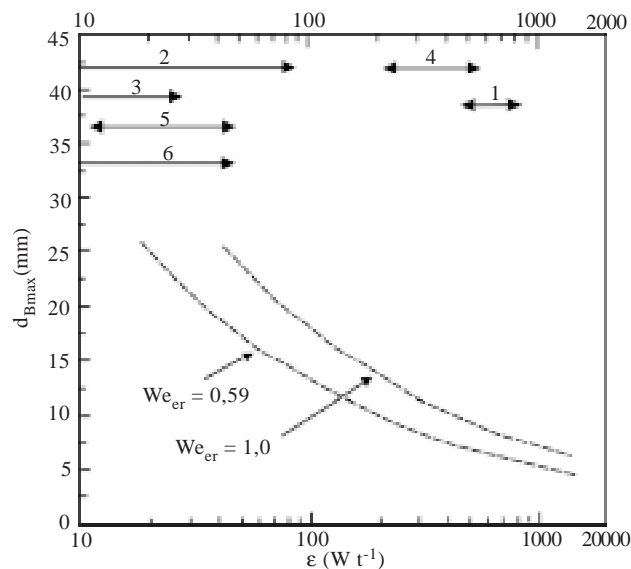


Figura 5 Efeito da energia de agitação sobre o tamanho das bolhas. A região 4 corresponde a agitação eletromagnética em forno panela ASEA-SKF, a região 1 corresponde ao ponto de entrada do tubo submerso no molde e a região 6 ao ponto de entrada do tubo submerso no distribuidor. [18].

	Vantagem	Limitações	Inclusões pequenas	Inclusões globulares grande	Perspectivas
EB	Rapidez	Somente aço acalmado ao Al	X		
PDA	Rapidez	Composição qualitativa	X		Análise quantitativa avaliação de cluster distribuição de tamanhos
T[O]	Rapidez	Nenhuma informação sobre composição	X		
Slime	Cluster			X	
EB-EV		Necessita usuário experiente		X	Modificação de inclusão de escória?
IA	Distribuição de tamanho	Longo tempo de preparação	X		Avaliação de cluster
MIDAS	Também detecta bolhas de gás	Resultados influenciados por porosidade		X	

Tabela 2 Comparação das técnicas de caracterização de limpeza interna de aços [19].

pressões para redução de custo da técnica, rapidez, reprodutibilidade e automação vem forçando o desenvolvimento de novas técnicas (Tabela 2).

As técnicas em desenvolvimento buscam, por um lado, aumentar o volume de aço amostrado e por outro, melhorar a capacidade de prever as características da corrida com base em uma amostra [19]. Quando se aumenta o volume amostrado, nem sempre os métodos clássicos de avaliação por observação metalográfica continuam viáveis. Assim, métodos em que outras técnicas sensíveis a presença de inclusões são empregadas, vem sendo desenvolvidos. No método MIDAS [20], por exemplo, uma seção da placa de lingotamento contínuo é laminada em separado e sujeita a um exame especial por técnica ultra-sônica. Algumas usinas conduzem a laminação em separado até a espessura final de folha (abaixo de 1mm) e examinam uma área superficial significativa através de técnicas como partículas magnéticas. A técnica de fusão por feixe de elétrons de uma amostra representativa, amplamente empregada para superligas a base de níquel, vem encontrando aplicação cada vez maior para aços em que inclusões quimicamente estáveis, como Al_2O_3 são o principal problema (Figura 6) [21]. Por outro lado, os avanços em automatização da metalografia quantitativa permitem amostrar até milhares de campos para obter um resultado significativo.

Métodos estatísticos vêm sendo testados para prever a parte não amostrada da distribuição de tamanhos de inclusões, em especial prever o tamanho máximo de inclusão presente no aço, com base em uma amostra finita [22].

A inexistência de um padrão quantitativo de medida e comparação de limpeza interna de aços ultralimpas é hoje uma importante barreira para o entendimento entre usuário e fabricante do aço e, ainda pior, para o próprio desenvolvimento de processos de refino.

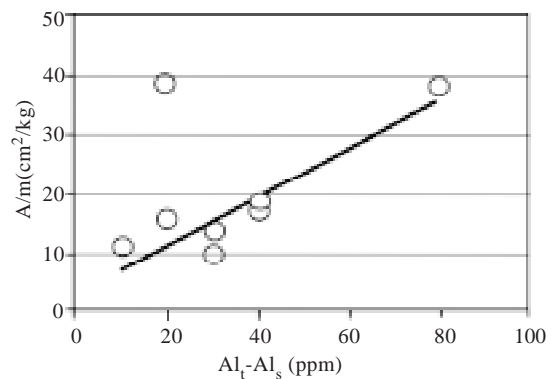


Figura 6. Resultados preliminares do IPT-SP, para aços IF, demonstram a correlação entre o tamanho do "raft" pós-fusão elétron beam e a diferença entre os teores de alumínio total e solúvel, no aço.

3.4 Refino Secundário sob Vácuo

Dentre as várias operações de refino secundário, possivelmente a que enfrenta maiores desafios, presentemente e no futuro próximo, é a redução de residuais, principalmente intersticiais, sob vácuo. As demandas cada vez mais rigorosas sobre os teores de carbono e nitrogênio máximos aceitáveis, principalmente em aços para a conformação para a indústria automobilística, faz com que, na última década, cerca de 60% do aço produzido em conversores, no Japão, seja tratado sob vácuo [23]. A expansão do limite tecnológico pode ser observada nas figuras 7 e 8. Diversos trabalhos de modelamento matemático permitiram estabelecer as condições ideais para atingir teores baixos de carbono em tempos compatíveis com o seqüenciamento de corridas no lingotamento contínuo. Isto impõe, presentemente, um limite de 17 a 20 minutos máximo para o tratamento sob vácuo. O trabalho de modelamento indica que a queda de carbono é limitada pelo esgotamento da atividade nos sítios de reação, em especial, no interior do vaso RH [24] [25]. Alternativas para produzir maior nucleação no interior do vaso tem sido propostas, incluindo-se alterações radicais na concepção do vaso [23]. É bastante provável que, persistindo a demanda por aços IF, para se atingir a meta de 10 ppm ou menos de carbono no produto final, o final da década de 2001 encontre equipamentos para tratamento sob vácuo substancialmente modificados em relação aos RH de hoje, que evoluíram principalmente no sentido de maximizar a taxa de circulação, uma das barreiras importantes para se atingir o limite de 20 ppm de carbono.

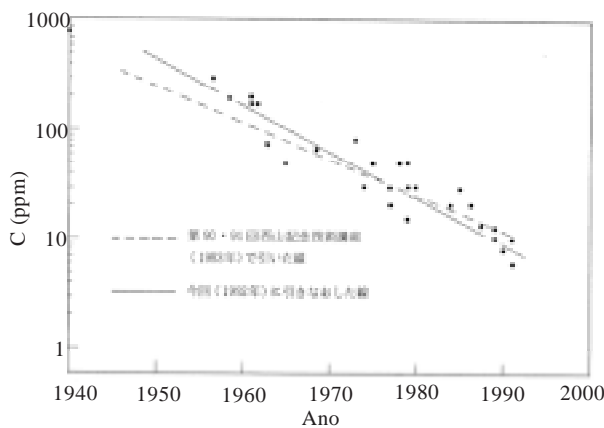


Figura 7 Evolução do limite tecnológico para teor de carbono mínimo, na aciaria, no Japão. [28]

O estudo da evolução do teor de nitrogênio ao longo do processo de refino indicou que, em função da necessidade de manter um elevado potencial de oxigênio durante a maior parte do processo (para obter descarburização), a remoção do nitrogênio é praticamente impossível, cineticamente, limitando os progressos neste tópico (Figura 8).

O controle da absorção deste elemento ao longo do processo, desde o controle do padrão de sopro, em especial o sopro "por baixo" nos conversores de sopro misto até o controle de vazamentos de ar no desgaseificador RH são críticos para se obter valores na faixa de 20 ppm de nitrogênio [26]. A alternativa de emprego de escórias capazes de reter nitrogênio tem sido estudadas (eg. [27]) mas, a presença dominante deste elemento na atmosfera torna o controle de seu teor, no aço, um dos maiores desafios do aciarista. Certamente inovações no controle do nitrogênio no aço líquido (tanto na remoção quanto no controle preciso da adição) serão extremamente necessárias nos próximos anos.

4. Conclusões

Mais de cem anos de evolução do refino dos aços podem ser divididos em duas etapas principais: um longo período dominado pelo empirismo em que a evolução foi bastante lenta e um período mais recente, em que a compreensão, ainda que limitada, dos fenômenos responsáveis pelos processos de refino norteou o desenvolvimento dos processos. Presentemente, esta segunda etapa se encontra no fim, podendo-se antever uma etapa em que a elevada compreensão, aliada a uma notável capacidade

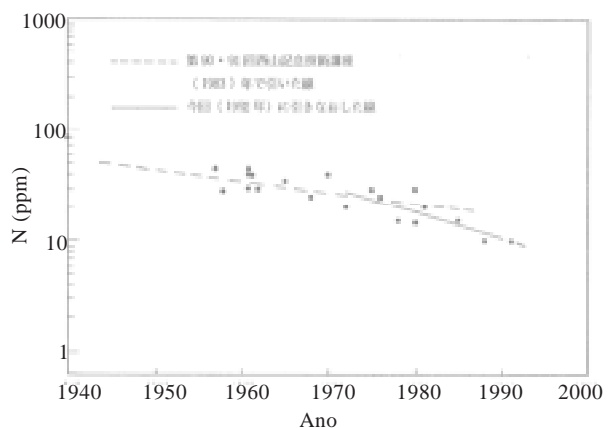


Figura 8 Evolução do limite tecnológico para o teor de nitrogênio mínimo, na aciaria, no Japão. [28]

computacional, conduzirá ao "projeto" completo de modificações de processo para atingir objetivos definidos. A atual tendência de aplicação de modelamento matemático a processos, tanto nos aspectos cinéticos e fluido-dinâmicos como nos aspectos termodinâmicos é uma clara demonstração disto. A evolução do conversor de sopro combinado e do controle de inclusões através da termodinâmica, aqui discutidos, são exemplos de processos típicos do segundo período, enquanto que a incorporação de lanças supersônicas e escória espumante ao forno elétrico a arco, as modificações antecipadas para os modernos desgaseificadores, as técnicas de produção de pequenas bolhas na injeção de gás e as alterações esperadas nas condições de emulsificação em conversores demonstram o prenúncio do terceiro estágio. Evidentemente, a presença de significativa capacidade ociosa de produção pelo menos desde a década de 1990 e os fatores não-técnicos na competição internacional, representam fatores que desestimulam os investimentos necessários tanto para o desenvolvimento como para a implantação de melhorias mais revolucionárias do que evolucionárias no refino dos aços. Neste cenário, como as questões ambientais introduzem novas condições a considerar na otimização dos processos de refino e tem, por vezes caráter impositivo, estas terão importante papel na definição das alterações nos processos de refino na próxima década.

5. Agradecimentos

A CAPES, CNPq, FINEP e FAPERJ e CSN-FUGEMSS pelo apoio em diferentes estágios de minha pesquisa em refino dos aços. Aos colegas de diversas aciarias, notadamente CSN, CST e CSBM pela oportunidade de proveitosas discussões e lições. Aos alunos e orientados, cujo interesse e dedicação são responsáveis pela melhor parte deste trabalho.

6. Referências Bibliográficas

1. Niles, P.E. New techniques in Basic Oxygen Steelmaking. in Mixed Gas Blowing in Steelmaking. 1982. Pittsburgh, PA, USA: ISS-AIME.
2. Costa e Silva, A. Desenvolvimento e perspectivas em controle de processo de Aciaria,. in II Seminário Tecnológico da Metalurgia do Aço, Volta Redonda, CSN, Brasil. 1998. Volta Redonda RJ.
3. Castro, R.N., L. Coutinho Neto, e A. Costa e Silva. Modelamento matemático e simulação do conversor com sopro combinado com emprego da análise do gás de exaustão,. in 53o Congresso Anual da ABM. 1998. Belo Horizonte, MG: ABM São Paulo SP.
4. Kumakura, M., K. Ide, K. Horii, A. Tsuneoka, T. Matsuzaki, and S. Tonomura. Automatic operation of BOF at Oita Works, Nippon Steel Corporation. in First European Oxygen Steelmaking Congress. 1993. VDEh, Dusseldorf.
5. Tani, J., K. Yamada, M. Tanaka, N. Hirayama, N. Nagasawa, and H. Tachibana. Recent development in the BOF automatic blowing control system at Kashima Steel Works. in First European Oxygen Steelmaking Congress. 1993. VDEh, Dusseldorf.
6. Deo, B. and R. Boom, Fundamentals of steelmaking metallurgy. 1993: Prentice Hall. 300 pp.
7. Boom, R., B. Deo, W.V.D. Knoop, F. Menonides, and G.V. Unen. Application of Models for Slag Formation in Basic Oxygen Steelmaking. in Proceeding 3th International Symposium Met, Slags and Fluxes. 1988. Glasgow, AIME.
8. Koria, S.C. and K.W. Lange, Estimation of drop size in impinging jet steelmaking processes. Ironmaking & Steelmaking, 1986. 13(5): p. 236-240.
9. Koria, S.C., Dynamic variations of lance distance in impinging jet steelmaking practice. Steel Research, 1988. 59(6): p. 257-262.
10. Castro, R.N., A. Costa e Silva, and N. Tokumitsu. Modelamento dinâmico do conversor com sopro combinado baseado na análise do gás de exaustão. in XXIX Seminário sobre Fusão, Refino e Solidificação de Aços. 1998. Sao Paulo, ABM, São Paulo, SP.
11. Endoh, K., Recent Advances and Future Projects of Refining Technology. Nippon Steel Technical Report, 1994. 61: p. 1-8.
12. Chrisóstomo, W.B., C.L. Pereira, and A. Costa e Silva. Avaliação da solubilidade de MgO em escórias de aciaria através de diferentes métodos de cálculo. in XXX Seminário sobre Fusão, Refino e Solidificação de Aços, 1999. Belo Horizonte, MG: ABM, São Paulo SP.
13. Mizoguchi, S., A study on segregation and oxide inclusions for the control of steel properties. 1996, PhD Thesis, University of Tokyo: Tokyo. p. 97.

14. Pimentel, M.F., A. Costa e Silva, E.L. Prado, and W. Salomão Jr. Efeitos das práticas de elaboração do aço sobre a limpeza interna dos aços para mola de válvula (SAE6150 e SAE 9254),. in 54o Congresso Anual da ABM, 1999. São Paulo, SP: ABM São Paulo SP.
15. Oertel, L. and A. Costa e Silva, Application of thermodynamic modeling to slag-metal equilibria in steelmaking. CALPHAD, 2000. 23(3-4): p. 379-391.
16. Lee, S.H., C. Tse, K.W. Yi, P. Misra, V. Chevrier, C. Orrling, S. Sridhar, and A.W. Cramb, Separation and dissolution of Al₂O₃ inclusions at slag/metal interfaces. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001. 282: p. 41-48.
17. Shinme, K. and T. Matsuo. Investigation of optimum slag for removal of Al₂O₃ inclusions in steel. in 4th International Conference on Molten Slags and Fluxes. 1992. Sendai, Japan: ISIJ.
18. Zhang, L. and S. Taniguchi, Fundamentals of inclusion removal from liquid steel by bubble flotation. International Materials Review, 2000. 45(2): p. 59-82.
19. Burty, M., C. Louis, P. Dunand, P. Osmont, F. Ruby-Meyer, M. Nadif, F. Penet, T. Isono, E. Takeuchi, and T. Toh, Stratégie de caractérisation de la propreté inclusionnaire des aciers. La Revue de Métallurgie - CIT, 2000: p. 776-782.
20. Fuchs, A., H. Jacobi, K. Wagner, and K. Wünnenberg, Bestimmung des makroskopischen Reinheitsgrades an Stanggussbrammen durch eine Off-line-Ultraschallprüfung. Stahl und Eisen, 1993. 113(11): p. 51-60.
21. Beneduce, F., Avaliação do Volume de Inclusões em Aços IF por EBBMT. IPT-São Paulo, 1999.
22. Shi, G., H.V. Atkinson, C.M. Sellars, C.W. Anderson, and J.R. Yates, Computer Simulation of the Estimation of the Maximum Inclusion Size in Clean Steels by the Generalized Pareto Distribution Method. Acta Metallurgica, 2001. 49: p. 1813-1820.
23. Ohji, M., Production and Technology of Iron and Steel in Japan during 1999. ISIJ International, 2000. 40(6): p. 529-543.
24. Cordeiro, N.B., N. Tokumitsu, and A.L.C.e. Silva. Modelamento matemático da descarburização no desgaseificador a vácuo com circulação., in 2 Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais. 1997. São Paulo SP: ABM São Paulo, SP.
25. Araújo, J.V.D.S., K. Suzaki, and A. Costa e Silva. Simulação e validação de modelo matemático da descarburização em desgaseificador a vácuo com circulação. in XXX Seminário sobre Fusão, Refino e Solidificação de Aços, 1999. Belo Horizonte, MG: ABM São Paulo SP.
26. Santos, D.M., A. Costa e Silva, and N. Tokumitsu. Simulação numérica do efeito do vazamento de ar atmosférico na quantidade de nitrogênio contido no aço líquido durante a desgaseificação RH. in XXIX Seminário sobre Fusão, Refino e Solidificação de Aços. 1998. São Paulo, SP: ABM São Paulo SP.
27. Tomioka, K. and H. Suito, Nitride capacity of CaO-Al₂O₃ melts. ISIJ International, 1991. 31(11): p. 1316-1321.
28. Sasabe, M., Refining Limits of Impurities in Steel and Progresses in Steelmaking Art, in 144th Nishiyama Kinen Gizyutzu Koza "Recent Progress in Steelmaking Technology for High Purity Steel". 1992, Iron and Steel Institute of Japan. p. 1-25.
29. Moraes, G.C., W. Amaral Filho, M. Grant, V. Schiffrin, A. Popenov, O. Delabroy, and F. Oliveira. Implementation of Pyrejet technology in Electric Arc Furnaces at Siderurgica Barra Mansa. in XXXIII Seminário de Fusão Refino e Solidificação de Metais. 2002. Vitória ES: ABM São Paulo, SP.