

COAÇO - SIMPÓSIO DE 1979

CONTRIBUIÇÃO TÉCNICA

TÍTULO: ASPECTOS DA DESOXIDAÇÃO DE AÇOS
POR ALUMÍNIO

RESUMO: São apresentados dados, teóricos e práticos, da desoxidação de aços por alumínio. Mencionam-se vantagens e desvantagens de sua aplicação. Sendo conhecidos os inconvenientes de sua utilização, pode-se evitá-los e matrisar o emprego do alumínio para desoxidação do aço, uma vez que, do ponto de vista de eficiência, é um desoxidante de difícil substituição.

AUTORES: Dr. Eng. Jorge Finardi (*)
Eng. José Paulo Hansen (**)

(*) Doutor em engenharia, engenheiro metalurgista, gerente da Bomeligas Produtos Metalúrgicos, professor assistente doutor da Escola Politécnica da USP, professor regente da Escola de Engenharia da Universidade Mackenzie.

(**) Engenheiro metalurgista, da Bomeligas Produtos Metalúrgicos - Divisão Técnica de Aços

1. INTRODUÇÃO

No sistema ferro-oxigênio-elemento desoxidante, as reações podem ocorrer conforme:

- afinidade dos elementos (maiores probabilidades de formação, dada pela variação de energia livre padrão no ferro líquido, quando da reação entre o oxigênio e o elemento).

- composição química, dos elementos no ferro, acima de suas solubilidades de equilíbrio, isto é, acima das interações inter-atômicas de equilíbrio.

- fatores cinéticos (ordem de adição, tipo de introdução dos elementos, constantes físicas dos elementos).

As reações são do tipo:



e obtendo-se da termodinâmica e transformação matemática:

$$\Delta G^0_{\text{dissolução}} = -RT \ln (a_{(X_nO_m)} / a_X^n \cdot a_O^m)$$

(variação de energia livre de reação na condição padrão, entre o elemento desoxidante e o oxigênio, no ferro líquido. (cal/at.g.)).

$$R = 4,575 \text{ cal.} \cdot (\text{K})^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}; T(\text{K}) = T(^\circ\text{C}) + 273,15$$

a = atividade

$$K'' = \frac{a_{(X_nO_m)}}{a_X^n \cdot a_O^m}; K = \frac{1}{K''} = \frac{a_X^n \cdot a_O^m}{a_{(X_nO_m)}}$$

$$K' = \{X\% \}_{Fe}^n \cdot \{O\% \}_{Fe}^m, \text{ (solubilidade de equilíbrio)}$$

K', K'', K = constantes de equilíbrio

$$\ln K' = \frac{\Delta G^0_{\text{dissol.}}}{RT}, \text{ ou } \log K' = - \frac{\Delta G^0_{\text{dissol.}}}{2,3 RT}$$

$K \sim K'$ quando os elementos são mais diluídos no ferro (em geral $< 1\%$). Para valores maiores (aços inoxidáveis, por exemplo) deve-se usar os coeficientes de interação, sendo utilizadas as expressões:

$$a_X = f_X \cdot \{X\% \}_{Fe}; \log f_X = \log f_X^0 + e_X^{Y'} \{ \%Y' \} + e_X^{Y''} \{ \%Y'' \}$$

$\log a_X = \log f_X + \log \{X\% \}_{Fe}; f_X \rightarrow f_X^0 = 1$ quando $\{X\% \} \rightarrow 0$, onde

f = coeficiente de atividade; e_X^Y = interação inter-elementos. (1,2,3,4).

A desoxidação visa controlar ou evitar a formação de porosidades, isto é, diminuir o teor de O a fim de controlar ou evitar a reação $C + O \rightarrow CO$ durante o lingotamento (vazamento). Em caso de aços de maior qualidade, objetiva-se uma desoxidação em que haja precipitação

imediate dos óxidos, para que a flotação do produto formado seja mais rápida e que os óxidos restantes não prejudiquem a aplicação do material. O O deve ser diminuído para um teor para o qual somente uma insignificante reação de desoxidação secundária possa ocorrer (durante solidificação em que a solubilidade dos elementos tem seu produto diminuído conforme a expressão anterior (G° dissolução = $-RT \ln K'$)), quando as inclusões ficam mais retidas, até a solidificação completa. É imperativo que o excesso de O seja retirado no metal líquido antes do vazamento. O bloqueio no forno é uma medida temporária, uma vez que a difusão de O da escória volta ao metal podendo anular o efeito do bloqueio. A adição de desoxidante na panela é de importância para obter-se aceitável O no final, ajuste de composição química e minimização do nível de inclusões. (5,6, 7,8,9,10,11,12,13,14,15).

2. DESOXIDAÇÃO PELO ALUMÍNIO

Para o Al, resultam equações, sendo a mais de acordo com os resultados experimentais:



$$\log K' = - \frac{50.571}{T} + 18; \quad K' = 10^{-9} \quad (\bar{a} \ 1610^{\circ}\text{C})$$

$$(\text{figura 1}) \quad K' = 1,1 \cdot 10^{-10} \quad (\bar{a} \ 1555^{\circ}\text{C})$$

Outros valores de K' estão entre 10^{-9} a 10^{-14} , a 1610°C (2 e 5)

Quando Si e Mn são adicionados, embora sejam fracos desoxidantes (energia livres menos negativas e maiores produtos de solubilidade), figura 2, aumentam o poder desoxidante do Al. O equilíbrio do Si é dado por $K'_{\text{Si}} = \{\text{Si}\% \} \cdot \{\text{O}\% \}^2 = 12-31.000/T$ e válido para Mn $\leq 0,60\%$. Para Mn $> 0,60\%$, a expressão fica:

$$K' (\text{Mn,Si}) = 0,54K_{\text{Si}} \text{ ou}$$

$$\log K_{\text{Mn}} = \frac{(\text{MnO})}{(\text{FeO})_t \cdot \{\% \text{Mn}\}} = 6440/T - 2,95; \text{ ou } K'_{\text{Mn}} = \{\text{Mn}\% \} \cdot \{\text{O}\% \} = 6,7 - 15050/T. \quad (2,5,16,12)$$

Então, para aços com maiores teores de Mn e Si, haverá maior formação de produtos de desoxidação (tipos $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO} \cdot \text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$) com adição de Al. Sem Al, haverá maior formação de composições tipo $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$. A reação $\text{Fe (liq)} + \text{O} \rightleftharpoons (\text{FeO})$, $K = \frac{6320}{T} - 2,73 = \frac{a(\text{FeO})}{a_{\text{O}}}$, apresenta alta solubilidade de O no Fe líquido, havendo então pequena quantidade de formação desse produto de desoxidação (FeO). Em geral $\sim 4\%$ FeO para 46% SiO_2 e 50% MnO. (5,13,17,18,19,20).

Antes da adição desoxidante, o aço líquido está com um teor de O que é função mais dependente do C. O valor médio da constante $K' = C\%.0\%$ é estimada, através de valores experimentais, a $0,0035/0,0040$, sendo o valor de laboratório de $C + O \rightleftharpoons CO$, $K = PCO/a_C x_{a_O}$, $\log K = 1168/T - 2,07$. (4,5,19,21,22,23,24).

Durante adição, exemplo, 1,7 kg Al/t aço (0,17%Al), para um aço com 0,05%C e 0,075%O, há perdas por reoxidação (atmosfera, escória, refratários) cujos valores médios industriais apresentam-se entre 20 a 40%. Isto é, restando 1,3 a 1,0 kg Al/t aço (0,13% a 0,10%Al), (figura 3). Desse valor restante de Al adicionado, uma parte vai reagir com O formando Al_2O_3 , de acordo com o valor estequiométrico 54 de Al/48 de O, até os valores de composição química de equilíbrio (solubilidade) de Al e O. Outra parte permanece solúvel no aço. Os valores de O e Al que reagem formando Al_2O_3 são calculados, no caso de diagrama cartesiano pelas reações:

$$y_O \cdot x_{Al} = K' = 10^{-9}$$

$$0,115\%Al = x_{Al} + x_{Al_2O_3}$$

$$0,075\%O = y_O + y_{Al_2O_3}$$

$$\frac{x_{Al_2O_3}}{y_{Al_2O_3}} = \frac{54}{48}$$

Dos 0,115%Al - 0,040%Al em equilíbrio, isto é 0,075%Al, há ~ 75% que flota, permanecendo 0,018%Al na forma de Al_2O_3 . Portanto, 0,040%Al solúvel e 0,058%Al total, a 1610°C. A 1500°C, haveria 0,035%Al solúvel e 0,052%Al total. Então valores de ~ 0,002%O a 0,010%O (100 ppm) são obtidos no final de desoxidação para 0,010/0,060%Al residual (total) com C < 1%, 0,10/1,50%Mn e 0,010/0,60%Si. Em aços baixo C (0,05/0,11%), é mencionado que 20% do Al adicionado age como desoxidante, 30% apresenta-se como Al solúvel e 50% como redutor dos óxidos da escória. (3,6,21, 25).

Caso o teor de O seja superior, poderá ocorrer formação de porosidade devido à reação $C + O \rightarrow CO$, que pode ocorrer pelo próprio maior teor de O ou aumentado por reoxidação pela atmosfera (4,6,7,9).

Deve-se observar que o rendimento do Al é função: de variáveis metalúrgicas (FeO escória, composição química do banho e do aço, temperatura); o tipo de adição (Al em barras, estrela, fio, líquido, em ligas); ordem e modo de adição (durante, após ou final de vazamento, mergulhado, envolvido em chapa, adição no forno, panela ou lingote); uso de gás para homogeneizar; tempo de refino. Mesmo quando Al é adicionado, após tratamento a vácuo do aço, rendimentos de 50 a 60% são observados para adições de 0,2 a 0,4 kg/t aço.

composição do aço é um fator de previsão do rendimento de Al: para o aço 0,10%C, 0,26%S, 1,19%Mn, 0,018%P, 0,018%S, 0,010%N, 0,009%Al, o Al pode ser previsto da análise de computador: $Al = - 0,0208 + 0,075C + 0,055Si + 0,0137Mn - 0,7152N$. (26).

Conforme o teor de C, portanto de O, obtêm-se os seguintes resultados, tabela I.

Tabela I - %C e Rendimentos de Al

%C	Rendimento Obtido (%)	Rendimento esperado (%) (para formar Al_2O_3)	Variação de Rendimento (%)
0,18	44	72	61
0,12	30	67	44
0,05	5	40	12
0,05	25	40	15

O fato é explicado pela menor tensão superficial no aço com menor O, isto é menor C. A oxidação pela atmosfera é maior em aços com maior nível de O, tabela II.

Tabela II - Tensão Superficial x Viscosidade x O

Tensão Superficial (dina/cm)	Viscosidade (cp)	Volume Relativo de Ar Retido	Aço
72	0,9	10/200	acalmado
36	1,7/2,6	1000	efervescente

Para maiores adições de Al, para um mesmo teor de O dissolvido no aço, o rendimento é maior. As perdas causadas pelo O no aço são praticamente constantes. A figura 4, apresenta Al solúvel, Al em forma de Al_2O_3 e Al em perdas, de um modo geral (26). Análises também indicam em geral resultados conforme tabela III, (16):

Tabela III - Teores Analisados de Al

Composição do Aço (antes da adição)			Al adicionado kg/t	Al Total Obtida %	Al Solúvel %	Al Al ₂ O ₃ %	Rendimento Al Adicionado/ Al Total Obtido %
C %	Mn %	Si %					
0,09	0,41	0,18	-	0,000 0,004	-	0,000 0,004	-
			0,10	0,009	0,003	0,006 0,010	90%
			0,20	0,009	0,003	0,006 0,010	45%
			0,20	0,002	-	0,002 0,006	10%
			0,40	0,012	0,004	0,008 0,016	30%
			1,0	0,029	0,025	0,004 0,008	30%
			0,7	0,031	0,023	0,008 0,012	45%
0,05	0,25	0,010	1,7	0,043	0,033	0,010	25%
0,04			-	0,012	0,001	0,011	7%

Em geral, é melhor para o rendimento, menores dimensões de material; envolvimento em chapas e mergulhado, preso em barras. O rendimento é diminuído significativamente quando o Al flota na superfície do banho (26). O Al adicionado após outras ligas apresenta melhor rendimento, devido a formação prévia e flotação de óxidos de outros desoxidantes (FeMn, FeSi). Todavia esse não é um fator preponderante pois o Al deve preceder as adições de desoxidantes complementares (Zr, Ti, Mg, Ca, Ce). (7,26).

Deve-se observar também que o Al sólido apresenta, quando adicionado, efeitos de convecção. Isto é devido à variação de temperatura local no banho quando ele é adicionado, figura 5. Essa convecção produz regiões de alta concentração de Al que podem estar acima de curva de solubilidade (no diagrama cartesiano), isto é, do equilíbrio e reagir com o O. No caso de uma adição de 2,5 kg Al em 10 toneladas de aço com 0,07% sendo 60% de Al em perdas (reoxidação, escória), mais a formação de Al₂O₃ até o equilíbrio (solubilidade), obter-se-ia em torno de 0,005% Al solúvel. Todavia em vista dessa região de alta concentração de Al, ele alcança valores acima do equilíbrio reagindo com O, formando maior quantidade de Al₂O₃ que flota parcialmente. O residual então de Al é praticamente zero nesses aços. Em contraste com o Al, o Ca quando adicionado junto com o Si apresenta elevada difusão no meio líquido. A figura 5 apresenta variação de temperatura provocada por Ca e Si em relação ao Al. (27).

Medições diretas de O no metal líquido vem minimizar o efeito disperso do Al, favorecendo o rendimento de desoxidantes complementares. (28),

4. LIMITAÇÕES DE DESOXIDAÇÃO PELO ALUMÍNIO

4.1. Formação de Alumina e Suas Propriedades no Aço

Quando o alumínio é adicionado como desoxidante, ocorre a formação de óxido de alumínio sólido no metal líquido. Essas inclusões de alumina, em virtude das condições de nucleação e crescimento, se encontra na forma de finas partículas as quais, segundo a lei de Stooke são de difícil decantação (pequeno raio).

$$V = k \cdot \frac{2}{9N} \cdot r^2 g (d' - d)$$

V = velocidade de ascensão; k = constante; n = viscosidade do líquido; r = raio da partícula; g = aceleração da gravidade; d' = densidade do líquido; d = densidade da inclusão.

O primeiro efeito dessas inclusões é de fazer cair drasticamente a fluidez do aço, o que tende a causar problemas principalmente em lingotagem contínua. Em virtude de movimento browniano, essas inclusões tendem a colidir formando aglomerados com dimensões relativamente extensas. Durante a solidificação do aço as inclusões de alumina se concentram nos contornos interdendríticos causando problemas com relação às propriedades mecânicas.

Em lingotagem contínua, o maior problema não está relacionado com o efeito direto das inclusões de alumina sobre a fluidez do aço. As condições metalodinâmicas, que ocorrem na válvula do distribuidor, provocam a precipitação das inclusões refratárias de óxido de alumínio nestas regiões, com obstrução da passagem e consequentes problemas.

Os agrupamentos de alumina também provocam ocorrência de defeitos superficiais, como manchas, esfoliações, trincas e linhas brancas. Em virtude da alta dureza e características abrasivas do óxido de alumínio, este tipo de inclusão tende sempre a perturbar as propriedades do aço. (3,8,9,10,11,13,19,29,30,31,32,33,34,35).

4.2. Efeito de Alumínio Sobre a Formação de Óxidos

Quando o alumínio é adicionado como desoxidante, independente do processo de desoxidação, o seu efeito é de diminuir a plasticidade das inclusões de óxidos. Quando o alumínio é utilizado após outros desoxidantes mais fracos, são formadas inclusões contendo alumina ou inclusões de óxidos contendo alumínio (silicatos complexos de alumínio). Tanto um caso como no outro, o efeito será de redução da deformabilidade

dos óxidos com conseqüente diminuição de propriedades direcionais. Quando o alumínio for adicionado em quantidades suficientes, são eliminadas completamente as inclusões secundárias. A adição de cálcio após a adição do alumínio modifica as inclusões de alumina em aluminato de cálcio, cuja deformabilidade é nula. (6,19,27,30,36).

4.3. Efeito do Alumínio Sobre a Formação de Sulfetos

A morfologia das inclusões de sulfeto no aço no estado bruto de fusão depende primariamente do teor de oxigênio em solução e do teor de desoxidante forte residual utilizado.

Com uma quantidade insuficiente de alumínio, o teor de oxigênio residual é relativamente alto, o que provoca a formação de inclusões de sulfetos por reação monotética. Nestas condições, o líquido rico em enxôfre separa-se do líquido rico em ferro (aço) como gotículas as quais são englobadas pelas dendritas em crescimento. As inclusões resultantes são associadas ao oxigênio, sendo portanto oxi-sulfetos as quais são classificadas como tipo I.

Quando o aço for bem desoxidado, porém sem excesso de alumínio, as inclusões de sulfeto formam-se por solidificação eutética. Em virtude da reação eutética divorciada, as inclusões de sulfeto tem solidificação terminal, ficando distribuídas de maneira quase que contínua nos contornos interdendríticos. Estas inclusões são denominadas do tipo II.

Com um excesso de alumínio, a solubilidade de sulfeto cai drasticamente. Como resultado pode-se formar primariamente inclusões de sulfetos, as quais tem, como consequência, formato poligonal. São denominadas do tipo III. O diagrama do equilíbrio Fe-O-S indica esse fato (6,19,21,30).

No caso de material não deformado plasticamente a inclusão do tipo II abaixa a resistência ao impacto, a ductilidade e a resistência a ruptura por fadiga. Em virtude da alta deformabilidade deste tipo de inclusão, o aço tende adquirir propriedades direcionais. A literatura menciona que as inclusões de MnS contendo elevado teor de alumínio (inclusão tipo III) tem baixa plasticidade o que diminui direcionabilidade de propriedades, o mesmo ocorrendo com as inclusões de oxi-sulfeto de manganês (tipo I). (6,7,21,37).

A quantidade de alumínio adicionada para combinar com o oxigênio fornecendo um aço acalmado pode ser calculada através do equilíbrio $\%C \times \%O = 0.004$. A quantidade de alumínio necessária para formação de

de inclusão do tipo III pode ser calculada adicionando-se quantidade de alumínio necessária para combinar com o oxigênio mais uma quantidade equivalente a $%S = 2 \times \%O$. Passando para ppm e adicionando-se as duas expressões fica $D = 40/C\% + 500\%S$, onde dando-se valores ao C e S obtêm-se o gráfico da figura 6, indicando as quantidades de Al necessária para formação de inclusão do tipo III, e considerando-se um rendimento de 50% para o Al (21).

4. Efeito de Alumínio Sobre a Formação de Nitretos

Quando houver excesso de alumínio, ocorre precipitação de nitreto de alumínio em contorno de grão de peças fundidas ou lingotes. No caso de peças fundidas esta precipitação de nitreto leva a rupturas intergranulares (rock candy fracture) e, no caso de lingotes, trincas que podem crescer nos primeiros passos de laminação. A figura 7 apresenta as condições para início de aparecimento de fragilidade por precipitação de nitretos de alumínio em função do coeficiente D do gráfico da figura 6. (11,16,21,38,39,40,41,42,43,44,45).

5. Efeitos do Alumínio em Diferentes Tipos de Aços

- O alumínio como desoxidante, em aços de alto Cr para peças fundidas em moldes de areia verde e "shell", não reduz os teores de O a valores tão baixos como para aços carbono ou de baixa liga. Isso é devido à formação de uma grande quantidade de óxidos de Cr de pouca estabilidade e que atuam como núcleos na formação de microporosidades. (8).

- Em aços carbono a baixa liga, vazados em moldes "shell", a desoxidação pelo Al produz enorme tendência à formação de porosidades. O fato está relacionado ao Al causar menor tensão superficial do aço, havendo retenção das bolhas de vapor, nucleadas a partir de grãos de areia. (8).

- Em aços para lingotamento contínuo, excessiva desoxidação pelo Al aumenta o nível de inclusões, enquanto que a desoxidação deficiente ($Al < 0,015\%$) causa porosidades. Sendo difícil controlar o O final (variação na composição de matérias primas e variáveis metalúrgicas) esses problemas podem apresentar-se periodicamente, causando defeitos de superfície, piores propriedades mecânicas, e comprometendo a produção (mã fluidez, bloqueamento de válvulas, perfurações). O problema de inclusões, quanto à qualidade de superfície no lingotamento contínuo é mencionado ser igual ou mesmo superior ao encontrado em lingotamento convencional. Isto é devido ao aumento da velocidade de solidificação e modo de introdução do metal líquido para o molde, vindo a reter as inclusões na frente de solidificação. Esse fato é crítico principalmente para aços de alta liga. A segunda fonte de Al_2O_3 é a oxidação de aço durante transferência da anela ao distribuidor e deste ao molde. A primeira fonte é a quantidade vinda da desoxidação. Alta quantidade de Al_2O_3 transferida para o

molde provoca aumento da viscosidade e aumento de problemas de perfurações (rompimentos). Ocorre uma diminuição do Al solúvel de 0,070% para 0,040%Al entre panela e distribuidor. (9,10,23,32,33,46,47).

- Em aços acalmados pelo Al, objetivando-se estrutura de grãos finos e resistente ao envelhecimento, para chapas destinadas à estampagem profunda com qualidade crítica de superfície, os efeitos das inclusões resultantes do Al têm sido detrimenais. Também a qualidade interna é diretamente dependente do nível de inclusões. Os agrupamentos de Al_2O_3 são revelados por técnica especial de impressão de Baumann. A incidência de esfoliação é maior para teores menores de Al solúvel obtidos no distribuidor durante o lingotamento contínuo. Este efeito é devido à maior formação de Al_2O_3 . O teor de Al solúvel objetivado no lingotamento contínuo, é de 0,025/0,060% determinado na panela durante o fluxo de argônio. A introdução de Al no molde, em lingotagem contínua, causa maior nível de inclusões. (33,46,47).

Em aços de alta liga, especialmente inoxidáveis, para produtos laminados, o nível de inclusões é de suma importância quando é requerida alta qualidade superficial, devendo-se controlar o nível de alumina. (9,33,46,47,48).

- Em aços para usinabilidade, com 0,10 a 0,50%C e baixa liga não resulfurados, a desoxidação por apenas Al é a mais desfavorável na formação de desgaste tipo cratera ou frontal. Isto é devido às inclusões duras e abrasivas de Al_2O_3 . As velocidades de corte, para uma mesma vida útil são piores para maiores teores de Al. Esses aços para corte fácil com 0,3%S, de construção com 0,020/0,050%S, inoxidáveis resulfurados, apresentam quando não houver controle de Al, propriedades limitadas quanto ao desgaste da ferramenta, deformabilidade, resistência ao impacto e resistência à fadiga. (6,35).

- Em aços para trefilação de arames de alto carbono qualidade especial ("tire cord"), composição 0,65%C, 0,75%Mn, 0,20/1,80%Mn, diâmetro 0,15 a 0,40 mm, o uso de Al para desoxidação é inaceitável uma vez que a inclusão formada (aluminato) apresenta baixa deformabilidade. O arame rompe-se na operação de trefila fina. (34)

- Em aços usados para peças fundidas, quando a desoxidação é feita com Al, não obtém-se fluidez necessária para evitar descontinuidade de solidificação ou má definição dos contornos das peças. Peças de menores espessuras são mais críticas quanto a esses defeitos. Também as propriedades mecânicas são prejudicadas pelo nível de inclusões existentes. (8)

- Em aços fundidos, para peças de espessuras maiores, como aplicação em bolas de britagem, é mencionado que ocorre ruptura em serviço pela utilização de Al ("rock candy fracture"). Em aços fundidos com 0,20/0,40%Al, ASTM-A-352-grau LCB, obtém-se o aço sem porosidades e com granulação fina. Todavia apresenta-se o tipo II de sulfeto, prejudicial à ductilidade e resistência à tração. Com 0,030/0,040%Al residual, pode haver o tipo III, mas podendo ocorrer formação de AlN nos contornos de grão austenítico ("rock candy fracture"). (37,44).

- Em aços ao boro, caso seja utilizado apenas Al como desoxidante principal, há obtenção de rendimentos irregulares e dispersão do teor de boro.

- Em aço ao C e baixa liga com Cr, Mo, V e Nb, para resistência à fragilidade a quente entre 400 a 600°C, a precipitação de AlN provoca diminuição da resistência à fluência. É recomendado teores de Al menores que 0,01%, que todavia podem causar porosidades. (9,11,39,44).

- Aços de alta liga quando produzidos em fornos de indução, apresentam porosidades e inclusões de escória quando utilizado apenas Al(Mn e Si) para desoxidação. A adição de 1,5 kg Al/t aço, durante vazamento do forno para panela é insuficiente para evitar residuais causadores de microporosidades e inclusões. (7)

- Em aços para produtos transformados mecânicamente (qualidades de chapas grossas e finas, perfis, fios, peças), a adição de apenas Al (FeMn, FeSi), causa excesso de aluminatos e silicatos, provocando má fluidez, trincas, rupturas, má soldabilidade, piores propriedades mecânicas. Conforme a aplicação do aço, esses problemas causam significativos desvios de qualidade. (29,40).

- Em aços para fins magnéticos de grão orientado, é especificado 0,0003%Al máximo, devido as inclusões de Al_2O_3 diminuírem as propriedades magnéticas.

5. ALTERNATIVAS PARA DESOXIDAÇÃO

- Carbono: é um bom desoxidante pois o produto de desoxidação é gasoso o que contribui também para eliminação de H e N do banho. No entanto, não é suficiente forte para evitar formação de porosidades durante a solidificação (5,6,7,9,13).

- O Mn e o Si são fracos desoxidantes à temperatura do aço líquido (~1600°C). Com o resfriamento, os produtos de solubilidades diminuem causando grande quantidade de inclusões secundárias. Também podem não impedir, para tipos de aços, a ocorrência da reação $C + O \rightarrow CO$,

causando porosidades. Outro fator limitante é a especificação do aço. A desoxidação por Mn + Si + Al incorre nos limites de utilização desses elementos, podendo então causar problemas como porosidades, tamanho de grão, maior nível de inclusões (alongadas ou indeformáveis) e maior nível de nitretos. Como consequência apresentam-se problemas de superfície, propriedades mecânicas, fluidez, produtividade. Com FeMn + FeSi, com ou sem Al, se a relação $Mn/Si < 3$, há aumento de viscosidade (maior quantidade de inclusões de SiO_2 sólidas) e formando óxidos (inclusões e escória), provocando perfuração no lingotamento contínuo e má fluidez em aços fundidos. Deve-se observar que o C também influi na fluidez dos aços, devido às fases de solidificação, sendo a viscosidade maior para $C < 0,12\%$ e $C > 0,15\%$. Com $Mn/Si > 3$, os óxidos (inclusões e escória) flutam em menores quantidades, embora líquidas, causando inclusões macroscópicas no aço, podendo apresentar defeitos internos e de superfície. Caso o Si seja objetivado baixo, para obter-se $Mn/Si > 3$, pode ocorrer porosidades, e se o Mn for objetivado maior, as propriedades mecânicas apresentarão resistência maior mas menor alongamento. Na lingotagem contínua de aços alta liga, o Al e Cr formam inclusões prejudiciais à fluidez podendo bloquear válvulas. Em aços fundidos, $Mn/Si > 3$ promove microporosidade devido aos óxidos instáveis $MnO.SiO_2$ reagirem com H dando H_2O (bolhas), além de causar macro-inclusões. Com Al+Mn+Si, nos aços fundidos, a fluidez é diminuída. (6,8,10,13,31,32,49).

- O Ti é um desoxidante similar ao Al quanto ao poder de desoxidação. O equilíbrio é dado pela equação: $\log (Ti\% \cdot 2 \cdot 10^2) = 11,72 - 33.750/T$. Forma $TiO.SiO_2.Al_2O_3$, $TiO.SiO_2$, TiO , TiO_2 , cujas inclusões comportam-se semelhante a silicatos (alongadas) ou aluminatos (indeformáveis). (5,13,17). Trincas podem ser causadas por essas inclusões, em aços de baixo C ($\sim 0,10\%$) com 0,0046/0,0199%O (antes da adição de Ti) e 0,10 a 1%Ti, devido à formação de óxidos TiO . (35). Por comportar-se similarmente ao Al na lingotagem contínua, a utilização do Ti é restringida. (22-B, 33). Em aços de baixo C, com 0,03%O, 0,04%N e $Ti > 0,10\%$, formam-se durante o início da adição de Ti (maior concentração), óxidos de alto ponto de fusão (Ti_2O_3) e nitretos, exigindo controle, pois em maiores quantidades ocasionam trincas e rupturas nos aços. O Ti forma TiN , TiC e podendo formar sulfetos globulares, que podem evitar "rock candy fracture" e melhorar propriedades mecânicas. Todavia deve ser adotada uma prática bem mais precisa de desoxidação, pois em excesso pode ocasionar carbosulfetos lamelares $(Ti, Mn, Fe)_4C_2S_2$ (inclusão tipo IV) ocasionando fragilidade, além dos óxidos que aumentam o nível de inclusões. Em geral é utilizado com Al, uma vez que é objetivado precipitado de Ti para obter-se um maior tempo para recristalização da

austenita impedindo seu crescimento (refino de grão), e obter-se o precipitado fino e coerente com a matriz ferrítica, visando alta resistência mecânica em aços de baixa liga. Nesses aços de alta resistência baixa liga, Nb e V tem propriedades semelhantes quanto aos efeitos de refino de grão e endurecimento por precipitação (visíveis apenas em metalografia eletrônica), podendo ser utilizados em conjunto para melhor controle das propriedades mecânicas. Em aços inoxidáveis o Ti é empregado para formar TiC evitando corrosão intergranular causada por carbonetos de Cr e em aços resistentes ao calor para formar carbonetos ou fases intermetálicas, portanto, não como desoxidante. (37,39,40,50,51,74).

- O Zr é um forte desoxidante, representado pela equação $\log (\%Zr \times \%O^2) = 17,5 - 1,4 \log T - 41,84/T$. O ZrO_2 é similar em propriedades ao óxido de Ti e Al_2O_3 . Seu emprego em geral é para formação de nitretos e sulfetos globulares em aços previamente desoxidados. (5,13,43,45,52).

- Os metais de terras raras são utilizados para obter-se sulfetos globulares. Reoxidam-se formando óxidos-sulfetos que permanecem no aço apresentando excessivo nível de inclusões. São inclusões de alto ponto de fusão (1940/2120°C) e alta densidade (4,89/6,22 g/cm³). (17).

- O B embora desoxidante mais forte que o Si, não é utilizado como desoxidante. Seu efeito é para aumentar temperabilidade (por solução sólida).

- O V, Nb, Cr embora tenham afinidade pelo O, não são utilizados como desoxidante, mas como elemento de liga. (13,51).

- O Ca é um enérgico desoxidante, mais forte que o Zr, Ti e Al. 0,02%Ca diminui o O para 0,0017%. A expressão é dada por: $\log (Ca\% \times O\%) = 7,22 - 27.000/T$. Sua alta cinética, devido alta pressão de vapor permite maior distribuição no banho e então melhor reação com O. Também essa alta pressão de vapor permite aglomerar inclusões. O CaO formado liga-se ao Al_2O_3 e SiO_2 , transformando-os em complexos SiO_2-CaO e Al_2O_3-CaO , de baixo ponto de fusão, figura 8. São inclusões líquidas, estado em que permite maior coalescimento, e formação de maiores partículas. A flotação desses agregados de inclusões é então aumentada de acordo com a lei de Stooke. O $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ flota mais facilmente que Al_2O_3 e este mais que $SiO_2.MnO$. Esses agregados de CaO são parcialmente removidos do metal e parcialmente distribuídos favoravelmente. As inclusões restantes são de menores dimensões. Assim os óxidos de Al (galáxias) são eliminados. Também são formados compostos $CaO.Cr_2O_3.TiO_2.Ce_2O_3.Zr_2O_3$, os quais são líquidos, aglomerando-se e flotando, diminuindo assim o nível de inclusões. O Ca é usado como um complemento da desoxidação com

FeSi, FeMn e/ou Al. A desoxidação secundária é então drasticamente diminuída resultando em menor nível de inclusões. O Ca formando CaO, também impede a ocorrência de porosidades causadas pelo CO. O Ca pode formar inclusões complexas com Al, O, Si, Mn, S, e outros elementos, em parte globulizadas de difícil deformação. Junto com Al, o Ca força a posição dos eutéticos dos óxidos para o lado de oxi-sulfetos. O tipo II de sulfeto pode ser eliminado pela adição de Ca. O S pode ser diminuído pela formação de CaS, sendo que no caso de injeção de Ca, pode-se atingir facilmente 75% de diminuição. O tratamento com Ca resulta em substituir os filmes de MnS dos contornos de grão por partículas globulares de CaS e outros elementos. Com menor nível de inclusões a fluidez é significativamente aumentada. Sem formação de porosidades, com menor nível e modificação do tipo de inclusão, obtém-se melhor superfície, e melhores propriedades mecânicas e operacionais. O CaO forma-se liberando energia, resultando em melhor fluidez, menor desgaste de refratários (menores temperaturas de corrida). (5,7,8,11,13,27,29,36,40,52,53,54,55,56,57,58,59,60).

- O Mg apresenta aspectos do Ca. Todavia o Mg é menos solúvel no aço, com sua pressão de vapor de 25 bars contra 2,5 do Ca, apresentando bem menores rendimentos. (61).

- Embora o O possa ser diminuído por tratamento a vácuo, esses teores apresentam-se ainda relativamente altos, o que não impede as reações de desoxidação secundária. Nos aços tratados ao vácuo, a desoxidação secundária pode formar nível de inclusões fora do limite especificado. Para modificação e menor nível de inclusões, em aços com tratamento a vácuo, são adotadas adições conjuntas de Al, Si(FeSi) e Ca (CaSiMn, CaSi). (10,62,63,64).

6. ALTERNATIVAS DE DESOXIDAÇÃO EM DIFERENTES TIPOS DE AÇOS

- Em aços de alta liga para peças fundidas em moldes de areia verde e "shell", a diminuição da tensão superficial do aço, bem como a diminuição das inclusões de Cr por adições suplementares de desoxidante mais forte (ligas de Ca com MnSi ou Si) minimizam microporosidades. (8)

- Em aços ao C e baixa liga vazadas em moldes "shell" não apresentam porosidades quando convenientemente desoxidados por Ca. (8,65).

- Em aços ao C (não ligados, comuns, baixa liga ou alta liga) para lingotamento contínuo, a desoxidação complementar com produto mais forte (Ca), usado no distribuidor e/ou panela, promove menor nível de inclusões, ausência de porosidades. Obtém-se então melhor fluidez,

melhores propriedades mecânicas, melhor superfície, menores índices de perfurações e congelamentos. Então, são obtidas ótimas condições de operação e qualidade dos aços. (9,10,33,34,46,47,66,75).

- Em aços acalmados com Al, para chapas finas destinadas à estampagem profunda com qualidade crítica de superfície, podem ser obtidos através de minimização das inclusões. O uso de desoxidante complementar (liga de Ca) forma composição de inclusões mais líquidas (mais flotáveis), diminuindo o nível de inclusões. (33,46,67).

- Em aços de alta liga para transformação mecânica, exigem controle de Al_2O_3 . O uso de Ca minimiza o nível das inclusões prejudiciais. (33,46,47,48).

- Em aços para usinabilidade, o tipo de inclusão $CaO.Al_2O_3.2SiO_2$ (bastante deformável) é melhor que $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$. Todavia esses dois tipos prejudicam a resistência à fadiga, mas a formação do complexo $CaO.Al_2O_3.S$ evita essa desvantagem. O uso de Ca mais o Al para refino de grão, permite obter tipo de inclusão deformável. A falta de inclusões duras e angulares de Al_2O_3 promove menor desgaste de ferramentas. As propriedades desses aços são melhoradas com Ca, quando comparadas ao uso somente de Al. (35,68).

- Em aços para arame de alta resistência com diâmetro reduzido (0,15 a 0,40 mm) objetiva-se obter baixo nível de inclusões e do tipo deformáveis. Embora procure-se minimizar a adição de Al contido nas ferroligas (formação de Al_2O_3), residuais de Al não devem ser completamente eliminados, pois inclusões do tipo $SiO_2.(MnO)$ sem Al_2O_3 com 80% de SiO_2 nessas inclusões não é do tipo deformável. A introdução de FeSi75 com alta pureza ($Al < 0,10\%$) permite controle do residual de Al, formando inclusões do tipo $SiO_2.(Al_2O_3.MnO)$ deformável. Ligas de Ca com $Al > 1,5\%$ leva à formação de inclusões do tipo $CaO.Al_2O_3.(SiO_2.MnO)$ não deformável. Todavia a utilização de liga de Ca com $Al < 0,5\%$, leva a formar inclusões do tipo $SiO_2.CaO.(Al_2O_3.MnO)$ deformável. Figura 8. (34,54)

- Em aços em geral fundidos para peças, obtêm-se a fluidez necessária para evitar descontinuidades e precisão de contornos, além de conseguir-se minimização de macro-inclusões e óxidos de Al (galáxias), e obter-se melhores propriedades mecânicas (ao diminuir a formação do sulfeto tipo II), com adição de Ca (ligado a Si, SiMn, Ba, ou Ce). (7,8,69).

- Em aços fundidos para peças de espessuras maiores, o uso de Ca complementa desoxidação e promove maior tendência e mesmo formação do tipo III de sulfeto. Em aços com 0,030%Al, 0,25%C, 0,90%Mn, 0,012%S, 0,65%Si, a adição de 0,020%Ca apresenta o tipo III de sulfeto (37).

- Em aços ao boro com adição de SiZr e Ca, envolvidos em papel de Al junto com a liga de B, evitam a dispersão do B no aço.

- Em aços ao C e baixa liga com Cr, Mo, V, Nb, para resistência à fragilidade a quente, desoxidação complementar com Ca permite evitar porosidades, pois nesses aços baixos teores de Al são objetivados para impedir formação de AlN (diminuição de resistência à fluência). (9,11, 39,44).

- Em aços de alta liga, quando produzidos em fornos de indução, as adições de 0.65 kg Al/t aço mais 0.20 kg Ca/t aço e 0.50 kg Si/t aço, em aço inoxidável 420, impedem porosidades e diminuem significativamente as macro-inclusões (7).

- Em aços para qualidades de chapas grossas e finas, perfis, fios, peças, a adição de Ca permite aumentar significativamente as propriedades mecânicas, através da diminuição do nível de inclusões (ao formar complexos líquidos que aglomeram-se e flotam mais) e modificação das inclusões (ao formar complexos globulares e mais resistentes à deformação), figuras 9 e 10. (29,40,59,70,71,72,73).

- Em aços para fins magnéticos de grão orientado utiliza-se FeSi com Al < 0,10% na liga, evitando-se as inclusões de Al₂O₃.

7. CONCLUSÕES

A desoxidação pelo Al exige controle quanto sua utilização, de acordo com o tipo e aplicação do aço.

Menores teores de Al podem causar por um lado, porosidades e defeitos de superfície, granulação grosseira, maior nível de inclusões do tipo plástica ou do tipo dura conforme quantidade de adição de outros desoxidantes e então piores propriedades mecânicas. Por outro lado, esses menores teores promovem melhor fluidez do aço.

Maiores teores de Al, apresentam tendência a formar o tipo III de sulfeto e ausência de porosidades. Por outro lado, esses maiores teores podem causar nitretos grosseiros ou em maior nível (os quais fragilizam o aço), causam maior nível de inclusões do tipo indeformáveis (galáxias), com então má superfície, pior fluidez, piores propriedades mecânicas.

O C, Mn e Si, apresentam limitações quando usados como desoxidantes. O Mn e o Si agem mais intensamente apenas durante o resfriamento, ficando as inclusões retidas na frente de solidificação. Formam-se então maior nível de inclusões que prejudicam as propriedades mecânicas e a superfície do material.

O complemento de desoxidação (do Mn, Si e/ou Al) promove, com adições específicas, as melhorias requeridas (superfície, propriedades mecânicas, nível de inclusões, processo operacional).

Pode-se então, com esses elementos complementares, para cada aplicação de aço, matrisar a utilização do Al.

8. BIBLIOGRAFIA

1. A. Rist, M.F. Ancey-Moret, C. Gatellier, P.V. Riboud - Équil. therm. dans l'élab. de la fonte et d'acier, CESSID, 1976
2. A. Jacquemot, C. Gatellier, M. Olette - CESSID/IRSID-RE 109-3, 1976
3. J.P. Hansen - Notions Basiques d'Équil. Therm. Notas Basicas do CESSID, 1976
4. M. Olette - CESSID - RFP 15 bis, 1976
5. G.R. Fitterer - Elect. Furnace Proceed, 1977
6. J. Finardi - FDTE, EPUSP - 1979
7. R.N. Neuman - Electr. Furn. Proceed., 1976
8. J. Finardi - ABM/COFUN, 1979
9. L. Backer, P. Gosselin - Journal of Metals, maio 1971
10. E. Elsner, H. Knapp, D. Ameling, G. Rudolph - M. Tech., nov. 1977
11. T.L. Waitt, J.A. Chiero - Electr. Furn. Proceed., 1977
12. E.T. Turkdogan - Deoxidation of Steel
13. F. Machado, S.R.M. Vieira, V.F. Campos, M.P. Campos F., M.J. Mundim, J.L. Pimenta, M.V. Guimarães, J.L.R. Pimenta - Des. e Sol. Aços, ABM
14. J. Herskovic, V.F. Campos, A.M.P. Garcia Ó, L.E. Puppi Lellis, R.C. Silveira, M.J. Mundim - Elaboração do aço: fusão e refino - ABM
15. M. Gil, C. Ribeiro F., A. Musetti, I.D. Hertwig, E. Weiss, R.M. Falconi, S.R. Ramos, L.V.A.A. Albuquerque, C.R.V. Cruz, E. Barchese, C. Cacua, E. Abe, D.F. Cordeiro - Operação de Fornos Elétricos, ABM
16. S.L. Case, K.R.V. Horn - Al in Iron and Steel - John Wiley e Sons Inc., 1953
17. R. Kiesling, N. Lange - Metals Society, 1978
18. A. Jacquemot, C. Gatellier - Calcul. addit. de réglage acier calmé, CESSID, 1976
19. G. Darge - Basic Open Hearth Steelm. - AIME, 1964
20. P. Riboud, J. Leidwanger - CESSID/IRSID - RFP 60, 1976

21. CTIF - La dēsox, des aciers moulēs por l'Al, 1976
22. Publicaçōes de diversas empresas sobre relaçaō C e O
23. J.P. Hansen - USP - CEMASI - 1975
24. A. Maubon - Aciaria LD - ABM - IRSID - 1971
25. R.C. Silveira, P.L. Carvalhaes, R. Rocha, J.M.A. Kgnet, L.C.R. Rennō, A.O. Neves, P. Faria, V.F. Campos - Congresso ABM, 1974
26. H. Widmark - Jernkontorets Annaler, 1966, British S. Cast. transl. 397/CMH, 7/1966
27. T. Kusakawa, Y. Shiohara - Electr. Furn. Steelm. Proceed.
28. A. Jacquemot, C. Gatellier - CESSID/IRSID - ASCO RFP 177, 1976
29. ISI - Production and Application of Clean Steels, 1977
30. C. Gatellier - CESSID/RFP - 79 bis, 1976
31. M. Wolf - CIT nō11, 1977
32. M.C. Coburn, J.T. Griffiths - Control of Mn and Si for strand casting in Eastern Steel casting, CIM Conference of Metallurgist, agosto 1977
33. R. Jauch, H. Lōwenkang, F. Regnitter, K. Fischer, H. Schroer, R.W. Simon, E. Jericho - Metallurgical Plant Tech. 2/1978
34. S. Mitsushima, T. Haraguchi, S. Ito - Ironmaking ans Steelm., nō1, 1977
35. J.M. Henry, E.A. Hanne - Aciers au calcium a usinabilitē amēliorēe, Bozel Electromētallurgie, 1978
36. C. Gatellier, A. Jacquemot, J.M. Henry, M. Olette - Congresso ABM 1976
37. A.J. Whittle - Electr. Furn. Proceed., 1977
38. CTIF - Le prob. des pigūres et des soufflures dans l'acier moulē, 1973
39. H. Berns - CIT nō12, 1978
40. Proceedings Micro Alloying, USA, 1975
41. J.V. Eeghan, A.D. Sy - Side effects of cast steel deox - Univ. Ghent Belgium
42. G.D. Funnell, R.J. Davies - Metals Technology, maio 1978
43. J.H. Lofthouse - Journēes Bozel, dezembro 1975
44. M.K. Koul - Electr. Furn. Proceed., 1976
45. J.M. Henry, J.M. Dixmier, J. Finardi, J.P. Hansen - Congresso ABM, 1979
46. W.R. Irving, A. Perkins - Ironm. Steelm. nō5, 1977
47. F. Hoshi, Y. Aoyama - Transact. ISIJ, vol.18, 1978
48. A. Schoberl, W. Holzgruber - Radex Rundschan, abril, 1979
49. UNESID - Album de defectos - parte 1, 1977
50. Y.I. Utochkin, V.A. Grigorpan, L. Dobrovski, V.A. Mendeleev, Steel in USSR, 8/1977
51. V. Chiaverini - Aços e ferro fundidos, ABM, 1977

2. J.M. Henry, J. Finardi - Simpósio COAÇO/COREF, 1976
3. V.I. Zhuchrov, S.V. Lukin, I.V. Shilina - Steel in USSR, 12/1977
4. A. Muan, E.F. Osborn - AISI, 1965
5. E.J. Dunn, D.W.P. Lynch, S.B. Gluck - Electr. Furn. Proceed., 1976
6. J. Finardi - Máquinas e Metais, Julho 1979
7. J.M. Dixmier, J.M. Henry, J. Finardi - Simpósio COAÇO/COREF, 1978
8. T. Lehner, J. Finardi - Congresso ABM, 1979
9. P. Gosselin, L. Bäcker - Revue Métallurgie, Junho 1978
0. J.J. Barbadillo, F.G. Larson, S. Floreen - Electr.Furn. Proc., 1976
1. T.E. Gammal, M. Kroker - Electr.Furn. Proceed
2. M. Debras, M. Gard - Revue Métallurgie, junho 1975
3. H. Ushiyama, Y. Hasegawa, A. Notoh - Electr.Furn. Proceed., 1977
4. J.C.C. Leach, A. Rodgers, G. Sheehan - Ironm. Steelm., 1978
5. F.A. Heiser, M.L. Slawsky, W.J. Childs - Transact. Am. Foundry Soc., vol.69, 1962
6. Y. Iida - Congresso ABM, 1979
7. M. Grumbach, J. Pelietier, J. Samson - Revue Métallurgie, fev.1975
8. E.D. Arfeld, A.L. Hanum - Simpósio COAÇO/COREF, 1977
9. H. Jäger, W. Holzgruber - Deox. of steel with Ba and Ca cont.alloys
0. E. Förter, W. Klapdar, H. Richter, H.W. Rommerswinkel, E. Spetzler, J. Wendorff - CIT n°10, 1974
1. W.W. Scott - Mech.prop.improv.using calcium - Lukens S.C., março 1976
2. Lukens Steel Company - Evaluation of steel plate quality by through thickness testing, Energy Tech. Conf., Houston 1977
3. R.H. Elwell, J.K. Strattan, R.A. Swift - The improvements in the mech. prop. of heavy gauge - ASME, Atlanta, Lukens S.C., 1977
4. L. Luycky, J.R. Bell, A.M. Lean, M. Korchynsky - Metallurgical Transac. 12/1970
5. P.L.B. Schelmi, A. Moschini - BT Fisinder, Nov., 1974

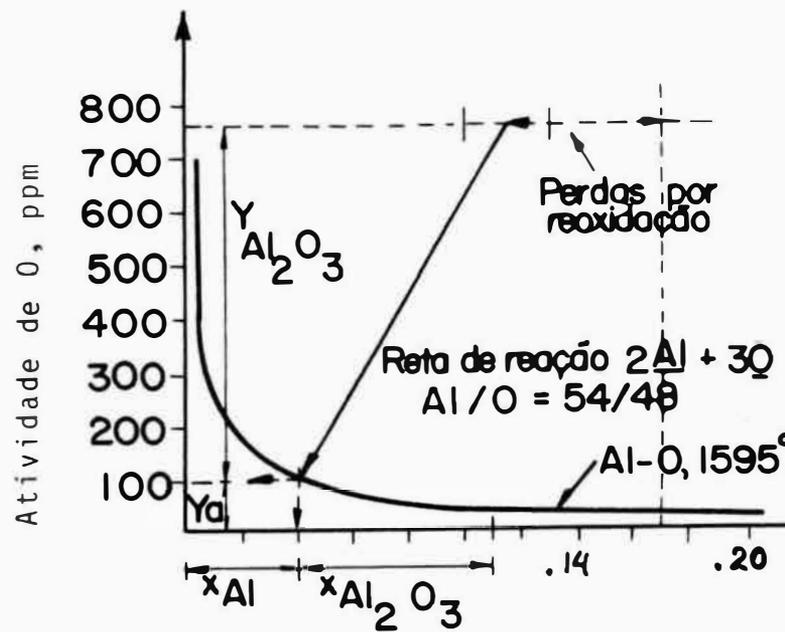
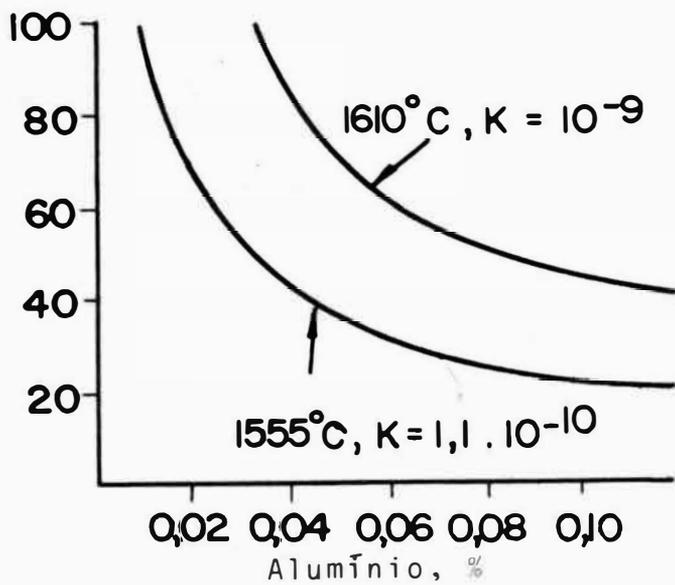


Figura 1 - Teores de O e Al, em solução Figura 3 - Reação Al-O

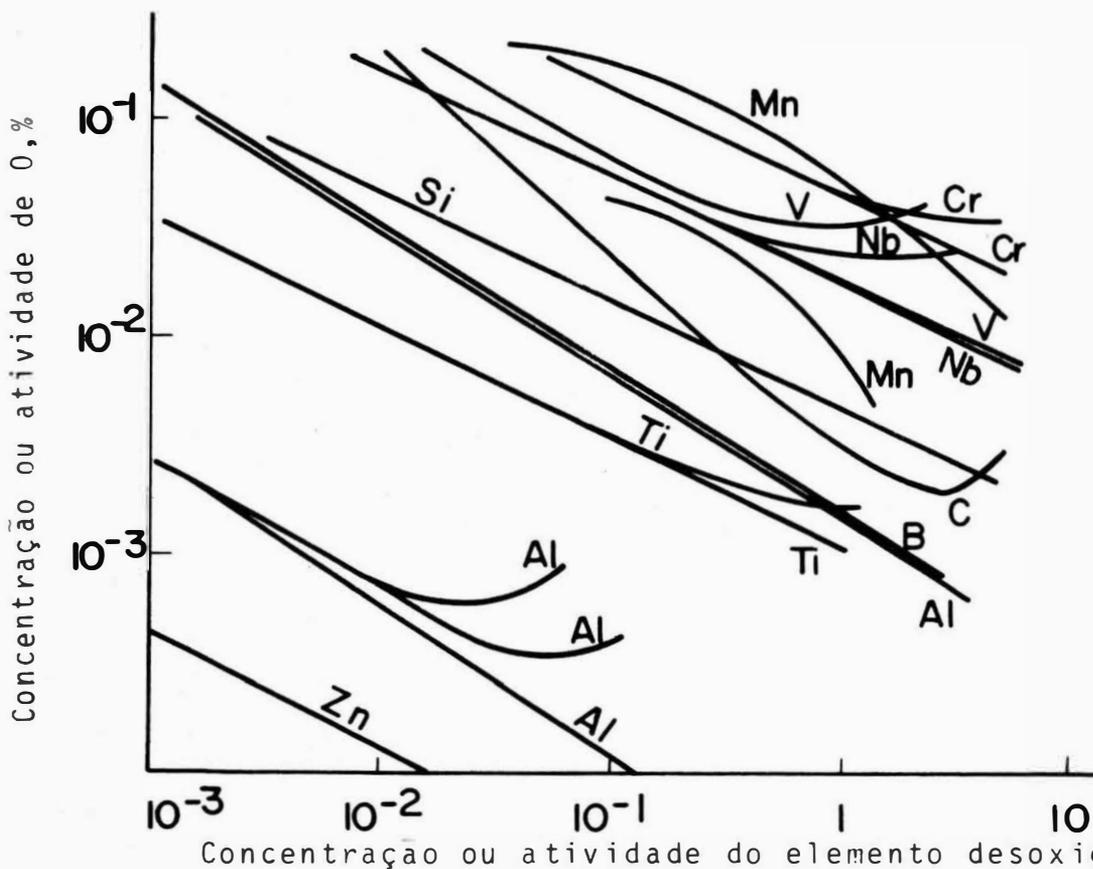


Figura 2 - Propriedade desoxidante de elementos no Fe liq. à 1600°C

Distribuição de Al, 3/7

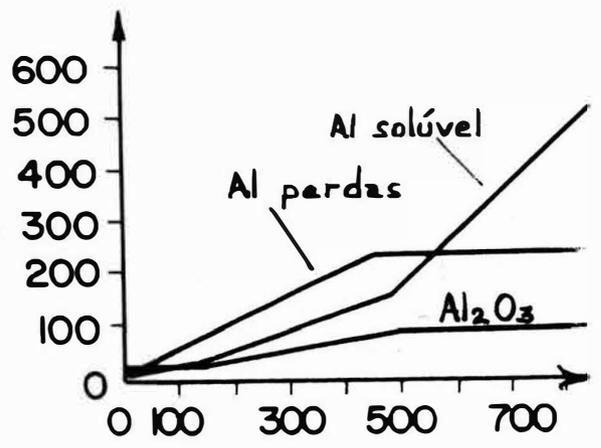


Figura 4 - Al₂O₃, Al solúvel e Al em perdas

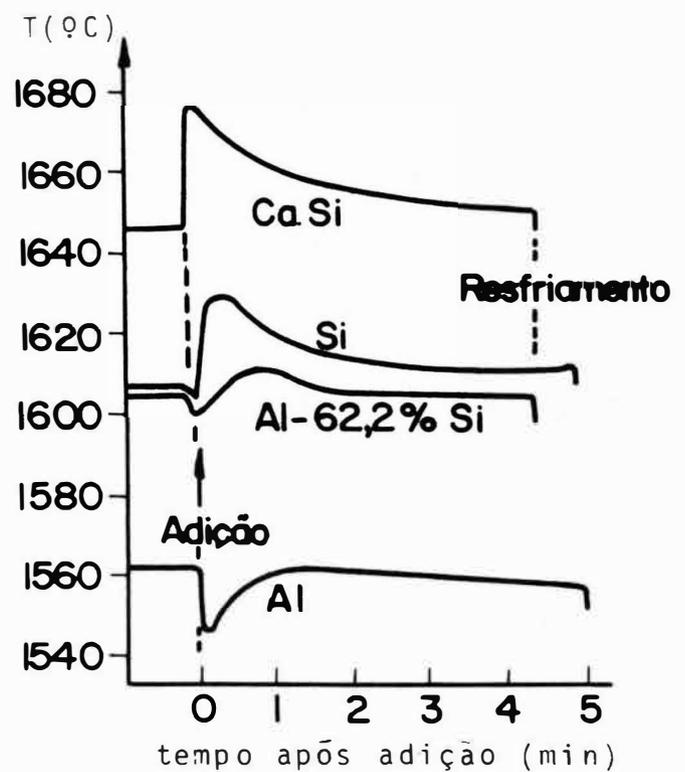


Figura 5 - Variação de temperatura, após adição de blocos de Al, Si e CaSi, próximo da superfície do ferro líquido (modelo experimental)

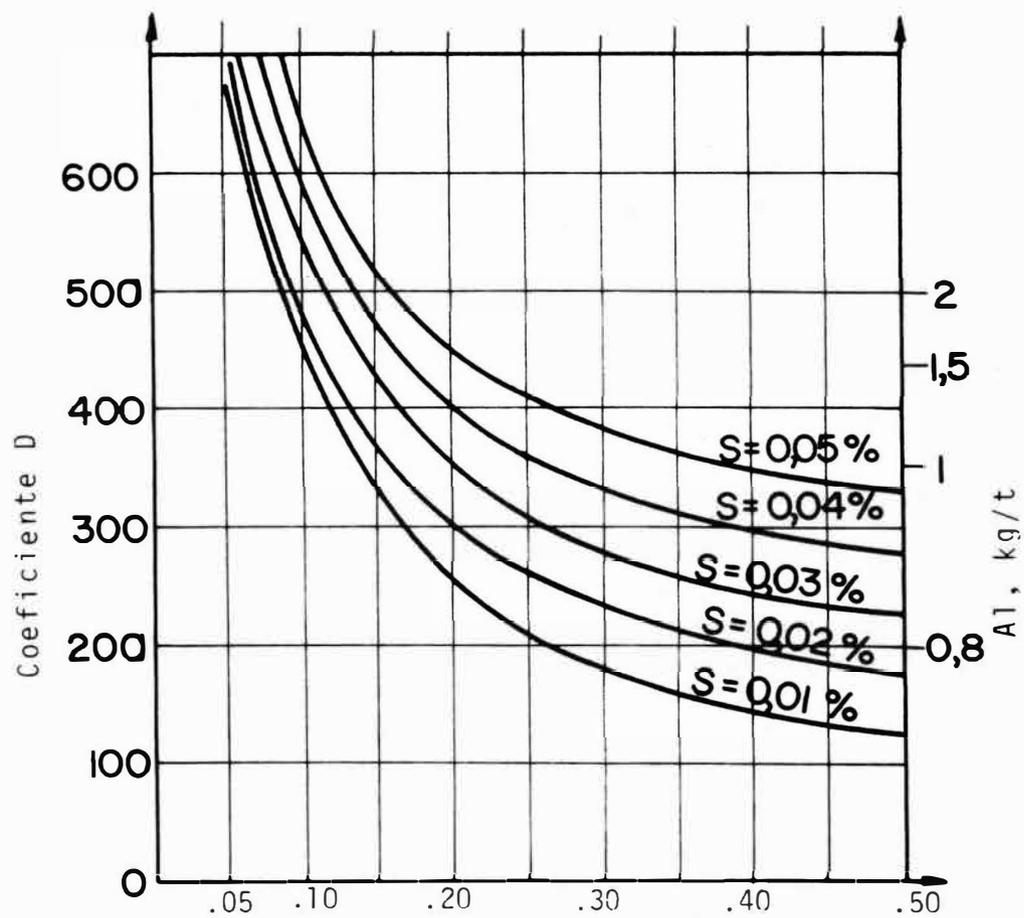


Figura 6 - Quantidade de Al objetivando obtenção do sulfeto tipo III

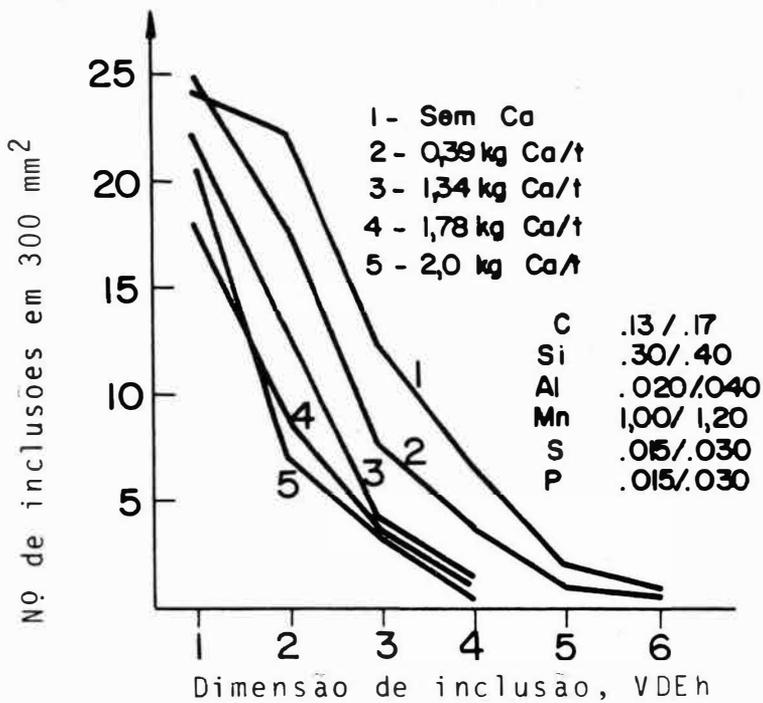


Figura 9 - Nº de inclusões e teor de Ca

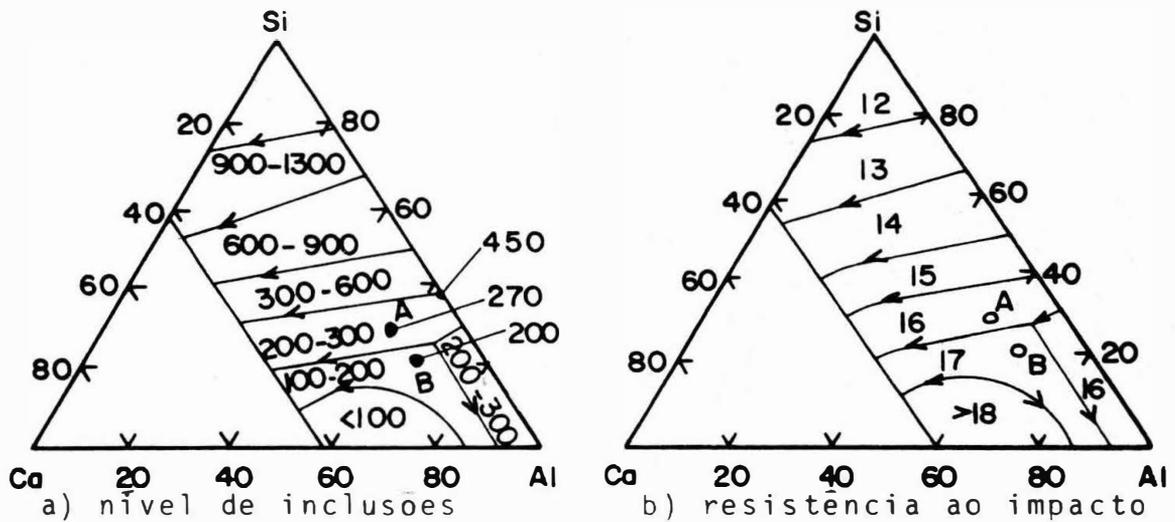


Figura 10 - Nível de inclusões e resistência ao impacto

