

ANÁLISE DA VARIAÇÃO TÍPICA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE PLACAS DE LINGOTAMENTO CONTÍNUO¹

Ricardo Castro Cunha Peixoto²
Sérgio Luiz de Souza Costa³
Luiz Fernando Andrade de Castro⁴
Leonardo José Silva de Oliveira⁵

Resumo

Os resultados do elemento enxofre são mostrados, como ilustrativo da técnica utilizada para estudar a variação da composição química de placas de lingotamento contínuo, obtendo-se uma amostra alternativa à retirada no aço líquido, utilizada para certificação do aço. Para tanto, avaliou-se a homogeneidade, através do teste de análise de variância por estatística F de Snedecor, ao longo da largura e da espessura de placas com diferentes teores do elemento em estudo. As posições amostrais, referentes às utilizadas pela Usiminas para análise de placas, foram comparadas às retiradas no aço líquido. Com isso, validou-se tais posições de retirada das amostras em placa como alternativa para certificação da composição química do aço.

Palavras-chave: Análise química; Espectrômetro; Amostragem; Lingotamento contínuo.

ANALYSIS OF TYPICAL VARIATION OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF CONTINUOUS CASTING SLABS

Abstract

Although other chemical elements were analyzed for the present study just sulfur was considered to present the developed technique to evaluate the typical variation of the chemical composition of samples taken from continuous casting slabs aiming to have an alternative sampling method to certify the chemical composition instead of using the sample taken from the liquid steel. To evaluate the chemical composition homogeneity samples, Snedecor's F Test were applied, along the thickness and width of continuous casting slabs containing different sulfur concentrations. Following the results of the chemical analysis carried out for the above mentioned samples, which are used by Usiminas to certify chemical composition of slabs, were compared to those taken from the liquid steel. Based on the statistical analysis the slab sampling method as developed in present study was validated as an alternative to certificate the steel chemical composition.

Key-words: Chemical analysis; Spectrometry; Sampling; Continuous casting.

¹ *Contribuição técnica ao XXXIX Seminário de Aciaria – Internacional, 12 a 16 de maio de 2008, Curitiba, PR, Brasil*

² *Membro da ABM, Engenheiro Químico, M.Sc., Gerência de Laboratórios e Ensaios de Liberação, Usiminas; Ipatinga, MG.*

³ *Membro da ABM, Engenheiro Metalurgista, Dr., Centro de Pesquisa e Desenvolvimento, Usiminas; Ipatinga, MG.*

⁴ *Membro da ABM, Engenheiro Metalurgista, Dr., Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, UFMG; Belo Horizonte, MG.*

⁵ *Membro da ABM, Engenheiro Metalurgista, Centro de Pesquisa e Desenvolvimento, Usiminas; Ipatinga, MG.*

1 INTRODUÇÃO

Durante o lingotamento contínuo é retirada uma amostra do aço líquido no distribuidor para a certificação de sua composição química. Na eventualidade desta amostra apresentar defeitos, tais como brocas, pequenos furos e contaminações, ou divergências em relação a resultados de análises realizadas em processos anteriores, retira-se uma amostra da placa.

Existem normas internacionais para regulamentar a amostragem e a preparação das amostras para a determinação da composição química em gusa, ferro fundido e aço. Essas normas, em sua grande maioria, são baseadas na ISO14284⁽¹⁾ que recomenda o corte preliminar de uma massa sólida de material ou na forma de limalha, em um ponto entre a linha central e a extremidade da peça. Recomenda-se também que, quando este procedimento for impraticável, a posição de amostragem deve ser acordada entre o fornecedor e o comprador.

A norma⁽¹⁾ não faz diferenciações sobre o processo de produção da placa (lingotamento contínuo ou convencional), composição química do aço amostrado ou limitações referentes a elementos a serem analisados.

A Figura 1 apresenta os locais típicos de amostragem da placa que são praticadas em diversas usinas siderúrgicas. A Figura 1 (a) refere-se à posição sugerida na norma ISO 14284⁽¹⁾ sendo B a largura da placa, a Figura 1 (b) apresenta a amostragem praticada na Usiminas e a Figura 1 (c) à posição em outras empresas.

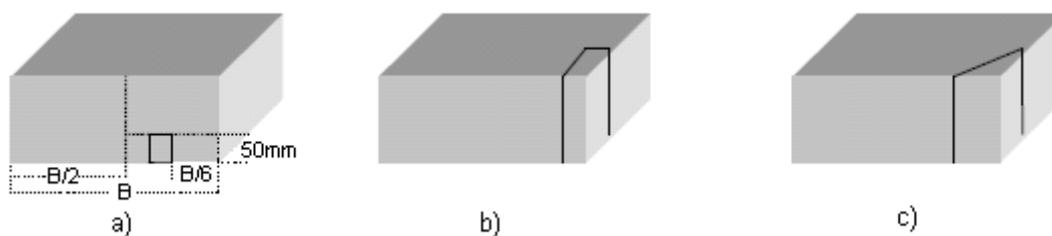


Figura 1 – Alternativas para retirada de amostras em placa.

Considerando que a placa possa apresentar gradientes de composição química durante a solidificação do metal em relação a sua largura, espessura e comprimento, o resultado da análise irá depender da posição da retirada da amostra, o que pode interferir na certificação de uma corrida.

Como o resultado da análise química está condicionado à qualidade da amostra, este estudo buscou ampliar os conhecimentos acerca da distribuição do elemento enxofre ao longo da placa objetivando a escolha de uma posição na qual a amostra seja mais representativa.

Vale ressaltar que os elementos C, Mn, S, Nb, P, Al e Si foram avaliados,⁽²⁾ mas apenas o elemento enxofre foi selecionado para a apresentação da técnica neste trabalho.

2 METODOLOGIA

Para conhecer o comportamento da distribuição dos elementos nas placas de lingotamento contínuo visando a indicação de uma posição que melhor represente a corrida, realizou-se a amostragem de placas em aços de diferentes composições químicas, sendo selecionadas duas corridas com teores de enxofre diferentes.

A Figura 2 apresenta um esquema da posição de retirada das amostras nas placas, ao longo de toda a largura.

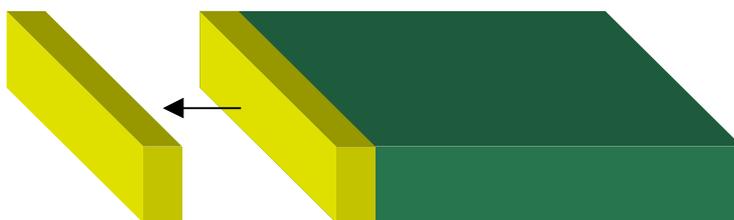


Figura 2 – Esquema de retirada da amostra na placa ao longo da largura.

Essas amostras foram subdividida, gerando cinco partes de mesmo tamanho retiradas ao longo da largura da placa. Cada uma dessas subdivisões foi cortada em 10 partes igualmente distribuídas em relação à espessura. A Figura 3 apresenta um esquema das posições de corte das amostras.

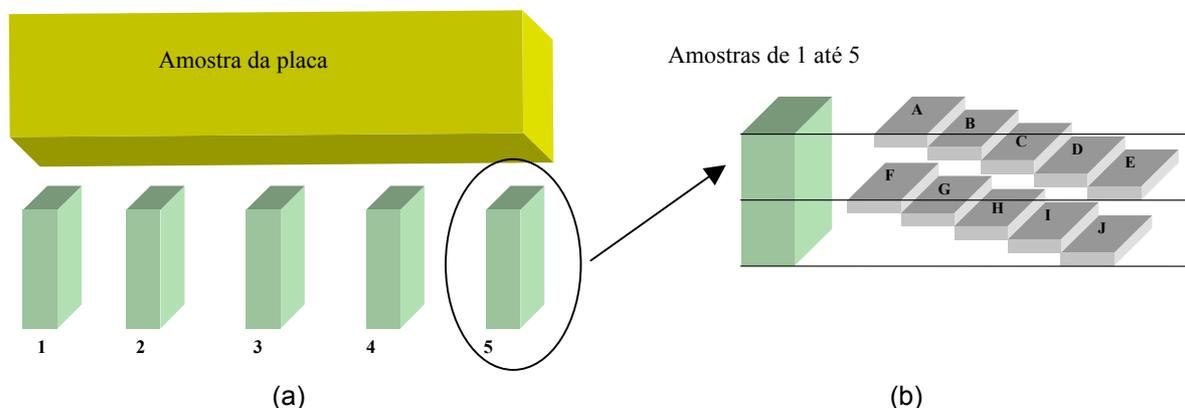


Figura 3 – Esquema de corte para a preparação das amostras na largura(a) e na espessura(b).

Como mostrado na Figura 3, as amostras ao longo da largura da placa foram numeradas de 1 até 5 e as amostras obtidas em relação a espessura foram identificadas com as letras A até J. Assim, gerou-se uma matriz contendo cinco colunas e dez linhas representando toda a seção da placa amostrada. A Figura 4 mostra um desenho da seção da placa de lingotamento contínuo indicando o código alfa numérico de cada posição.

1A		2A		3A		4A		5A
1B		2B		3B		4B		5B
1C		2C		3C		4C		5C
1D		2D		3D		4D		5D
1E		2E		3E		4E		5E
1F		2F		3F		4F		5F
1G		2G		3G		4G		5G
1H		2H		3H		4H		5H
1I		2I		3I		4I		5I
1J		2J		3J		4J		5J

Figura 4 – Desenho da localização das amostras na placa.

Em cada amostra gerada foram realizadas cinco análises químicas, de maneira que toda a sua superfície fosse analisada. Com isso foi possível avaliar a variação de composição química ao longo da amostra. Para evitar que flutuações no espectrômetro de emissão ótica influenciassem no resultado da análise química, foram feitas duas análises em um padrão de valor conhecido e rastreável entre as análises das amostras, de maneira a identificar e corrigir variações do equipamento. A Figura 5 apresenta a posição em que foram realizadas as análises químicas na amostra (a) e no padrão (b).



Figura 5 – Desenho da localização das queimas nas amostras(a) e padrão(b).

As análises foram efetuadas no laboratório químico da Usiminas, que é acreditado pela norma ABNT NBR ISO/IEC 17025,⁽³⁾ em espectrômetro de emissão ótica, marca ARL, modelos 4460 e 3460. O comprimento de onda (λ) utilizado para a medição do enxofre foi o de 180,73 nm.

A verificação dos equipamentos foi realizada utilizando as seguintes amostras padrão com teores conhecidos: IPT500, NBS1767 e JSS1006.

Os dados gerados foram tratados estatisticamente tomando como referência os trabalhos de Iamashita e Zucchini,^(4,5) Zucchini et al.⁽⁶⁾ e de Brehm⁽⁷⁾. A ferramenta estatística utilizada foi o teste de análise de variância através da estatística de F de Snedecor, também conhecido como ANOVA, para diferenças entre as médias, com um nível de significância de 0,05. Caso o valor F calculado seja inferior ao F crítico, a hipótese nula não poderá ser rejeitada, portanto não existem evidências de diferenças estatística entre as médias.⁽⁸⁾ Utilizou-se o teste para as seguintes hipóteses:

- I. Todas as amostras possuem a mesma média. A aceitação desta hipótese indica que o ponto de amostragem não influenciará em nada o resultado químico do elemento estudado.
- II. Conjunto de amostras de cada coluna possui a mesma média. A aceitação desta hipótese indica que para uma dada posição da largura a amostra independe da espessura.
- III. Conjunto de amostras de cada divisão A, B, C, D e E (figura 4), independente da coluna em que se situam, possuem a mesma média. A aceitação desta hipótese indica que para uma dada posição da espessura a amostra independe da largura.

Foi também realizada uma validação da técnica de amostragem através da comparação do resultado da amostra retirada na placa com o resultado do aço líquido. Para a definição dos pontos de igualdade entre as amostras de aço líquido e de placa, utilizou-se a incerteza declarada pelo laboratório químico da Usiminas como critério.

3 RESULTADOS

O resultado do teste ANOVA, para todas as amostras e F crítico de 1,42, resultou em um F calculado de 2,06 para o aço com teor superior de enxofre e 3,34 para o aço com teor inferior.

A Tabela 1 apresenta os resultados de F calculado do teste ANOVA aplicados para os conjuntos de amostras na largura e na espessura da placa. Foram dadas as denominações de superior e inferior para os aços com maior e menor teor de enxofre, respectivamente.

Tabela 1 – Resultado do teste ANOVA.

	1	2	3	4	5	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Superior	1,67	1,77	4,65	1,51	2,48	2,09	0,74	4,26	3,75	0,59	2,72	3,75	3,00	3,89	1,80
Inferior	3,93	5,67	2,64	1,82	1,38	0,91	5,90	0,22	2,80	5,94	2,40	0,76	1,29	2,95	0,71
F crítico 2,12						F crítico 2,87									

Nas Tabelas 2 e 3 são apresentados resultados do teor de enxofre para as posições ao longo da largura e da espessura da placa. As células de identificação alfa numéricas dessas tabelas foram coloridas utilizando como referência os resultados da tabela 1. Utilizou-se como critério para isso os valores de F calculado e crítico. Quando o valor calculado for superior ao crítico, tanto na linha (identificação por letra) quanto na coluna (identificação por número), as células foram coloridas.

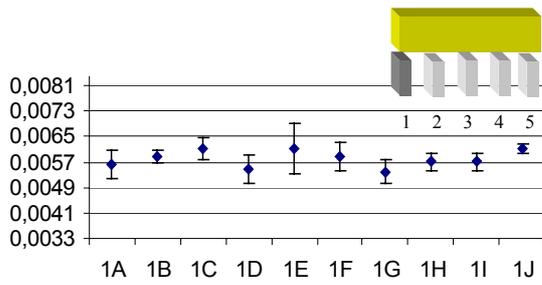
O desvio padrão das análises foi calculado e utilizado para avaliar a dispersão em relação às médias por amostra, apresentado nas Tabelas 2 e 3 como gradientes de cores nos valores das células.

As Figuras 6 e 7 apresentam valores médios e os desvios das análises químicas de cada amostra para uma determinada largura, sendo constituídas de amostras retiradas na espessura.

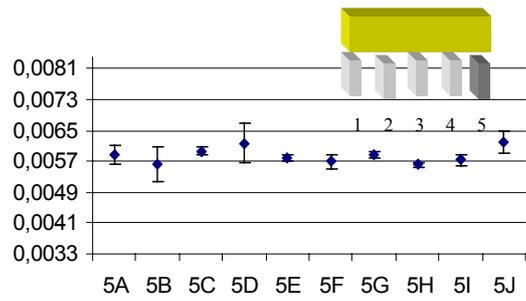
Tabela 2 – Visão esquemática da placa, teor superior (média=0,0059, desvio padrão = 0,0004).

1A	0,0056	2A	0,0060	3A	0,0061	4A	0,0059	5A	0,0059
1B	0,0059	2B	0,0057	3B	0,0059	4B	0,0058	5B	0,0056
1C	0,0061	2C	0,0059	3C	0,0054	4C	0,0060	5C	0,0060
1D	0,0055	2D	0,0057	3D	0,0061	4D	0,0061	5D	0,0062
1E	0,0061	2E	0,0057	3E	0,0056	4E	0,0059	5E	0,0058
1F	0,0059	2F	0,0056	3F	0,0061	4F	0,0058	5F	0,0057
1G	0,0054	2G	0,0059	3G	0,0056	4G	0,0060	5G	0,0059
1H	0,0057	2H	0,0062	3H	0,0058	4H	0,0057	5H	0,0056
1I	0,0057	2I	0,0063	3I	0,0058	4I	0,0059	5I	0,0057
1J	0,0061	2J	0,0058	3J	0,0062	4J	0,0059	5J	0,0062

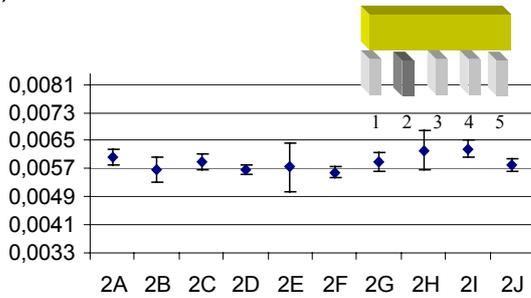
-3σ ● -2σ ● $-\sigma$ ● Média ● $+\sigma$ ● $+2\sigma$ ● $+3\sigma$ ●



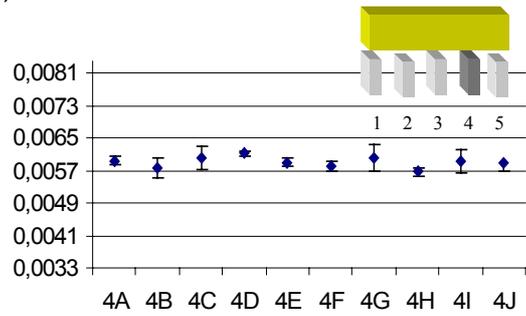
a) % enxofre das dez divisões amostra 1



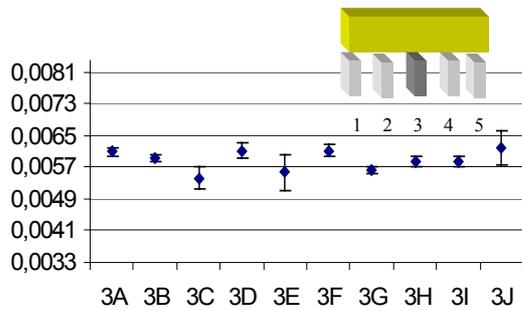
b) % enxofre das dez divisões amostra 5



c) % enxofre das dez divisões amostra 2



d) % enxofre das dez divisões amostra 4



e) % enxofre das dez divisões amostra 3

Figura 6 – Gráficos dos resultados das análises de porcentagem de enxofre para o teor superior.

Tabela 3 – Visão esquemática da placa, teor inferior (média=0,0015, desvio padrão = 0,0004).

1A	0,0016	2A	0,0015	3A	0,0015	4A	0,0018	5A	0,0015
1B	0,0014	2B	0,0019	3B	0,0014	4B	0,0016	5B	0,0013
1C	0,0017	2C	0,0016	3C	0,0017	4C	0,0017	5C	0,0015
1D	0,0017	2D	0,0014	3D	0,0015	4D	0,0013	5D	0,0012
1E	0,0013	2E	0,0028	3E	0,0014	4E	0,0016	5E	0,0014
1F	0,0014	2F	0,0012	3F	0,0011	4F	0,0010	5F	0,0012
1G	0,0013	2G	0,0014	3G	0,0013	4G	0,0013	5G	0,0013
1H	0,0013	2H	0,0014	3H	0,0013	4H	0,0015	5H	0,0016
1I	0,0015	2I	0,0018	3I	0,0014	4I	0,0014	5I	0,0014
1J	0,0015	2J	0,0014	3J	0,0015	4J	0,0014	5J	0,0018

-3σ

-2σ

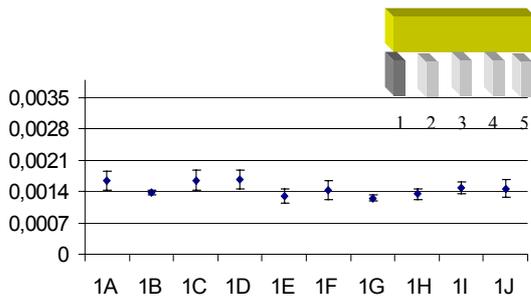
-σ

Média

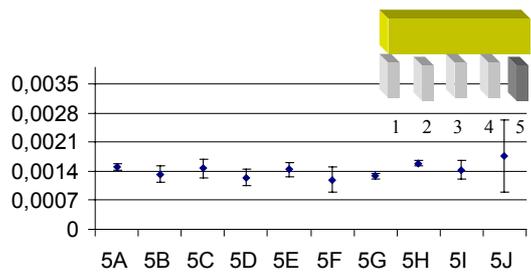
+σ

+2σ

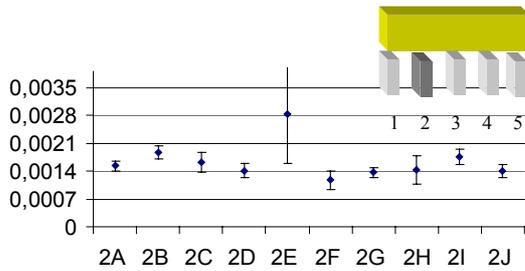
+3σ



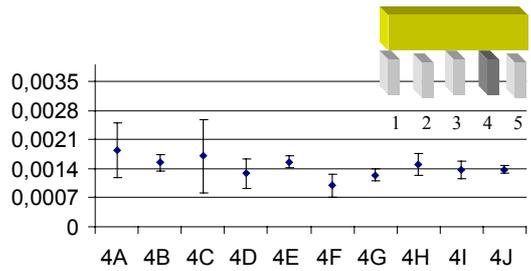
a) % enxofre das dez divisões amostra 1



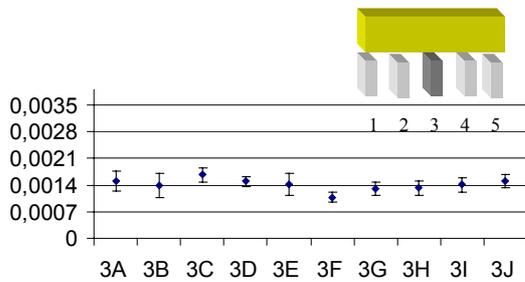
b) % enxofre das dez divisões amostra 5



c) % enxofre das dez divisões amostra 2



d) % enxofre das dez divisões amostra 4



e) % enxofre das dez divisões amostra 3

Figura 7 – Gráficos dos resultados das análises de porcentagem de enxofre para o teor inferior.

A Figura 8 apresenta a regressão entre os resultados de análises químicas no aço líquido e a segunda placa lingotada, as amostras de rotina, retiradas nas posições 1C, 5C, 1G ou 5G, a incerteza da análise do espectrômetro óptico aplicada às amostras de placa e do aço líquido, o comportamento destas amostras com relação à máxima variação esperada para amostras de mesmo valor.

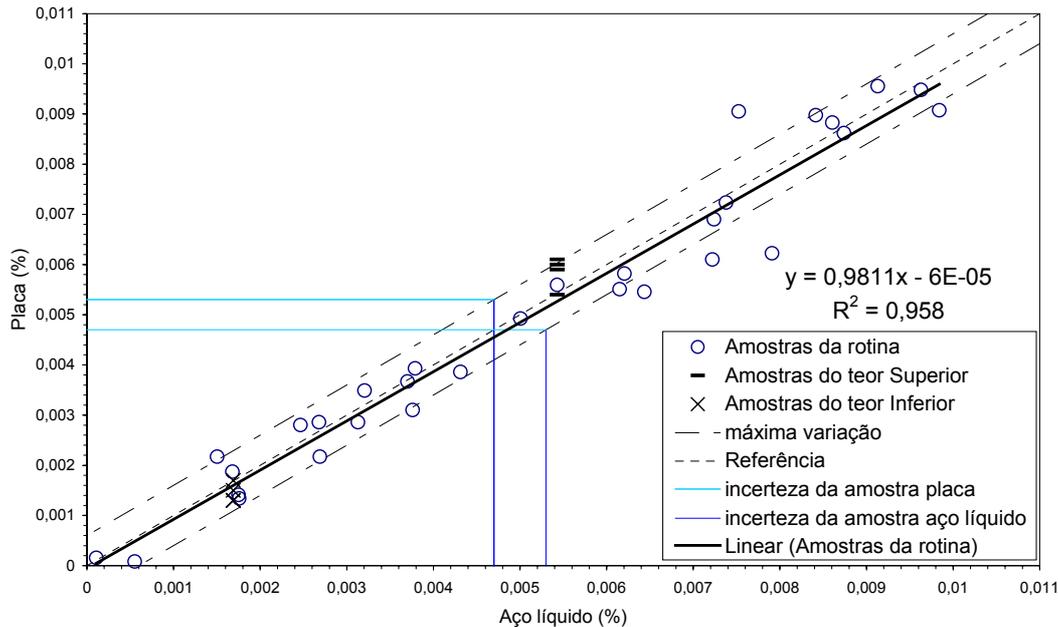


Figura 8 – Comparação entre teores de enxofre, das amostras de aço líquido e placa.

A Tabela 4 apresenta os resultados da incerteza da análise química do elemento enxofre e o resultado da análise das amostras de aço líquido.

Tabela 4 – Resultado do teor de enxofre no aço líquido e da incerteza de análise do laboratório.

Amostra	Teor de enxofre (%)	Incerteza da análise
Superior	0,0054	±0,0003
Inferior	0,0017	±0,0003

Os resultados apresentados na Tabela 4 foram utilizados para se obter uma avaliação da semelhança entre as amostras de aço líquido e as retiradas neste estudo.

4 DISCUSSÕES

Realizado o teste ANOVA para toda placa, nos dois teores de enxofre, resultou em evidências de diferenças estatísticas entre as médias das amostras, F calculado superior ao crítico. O que conforme a hipótese inicial indica que o ponto de amostragem pode influenciar o resultado, justificando uma avaliação mais detalhada. Os testes efetuados na espessura e na largura conforme mostrados na Tabela 1, apresentam alguns grupos homogêneos. Entretanto, esta homogeneidade não ocorre simultaneamente nos dois teores estudados (Tabela 1, larguras 1, 2, 5; espessura B, C, D, E, G, H) e quando isto acontece, não há simetria no resultado. Buscou-se, portanto respostas agrupando-se os resultados da Tabela 1 com as médias dos resultados das análises nas amostras, Tabelas 2 e 3, e observando no gráfico o comportamento das posições simétricas de amostragem, Figuras 6 e 7. Os resultados encontrados, Tabelas 2 e 3 e Figuras 6 e 7 apresentaram a dispersão de um desvio padrão por toda a placa, com exceção das amostras 2E e 4F da placa de teor inferior de enxofre e da amostra 3C do teor superior. Correlacionou-se então os teores de enxofre do aço líquido aos da placa nas posições 1C, 1G, 5C e 5G, tanto nas amostras utilizadas neste estudo, quanto em amostras de placas com diferentes teores de enxofre, utilizadas para a certificação de placas.

O coeficiente de correlação linear (R^2), apresentado na figura 8, indica que os dados podem ser representados por uma reta de equação $(0,9811x-6E-05)$. Assim, os teores de enxofre analisados em amostras retiradas no aço líquido apresentam uma equivalência com as amostras da placa.

A incerteza da análise do espectrômetro ótico aplicada às amostras de placa e aço líquido, sugere que o comportamento destas amostras com relação à máxima variação esperada para amostras de mesmo valor, apresenta a maioria de seus pontos dentro da máxima variação esperada entre as duas amostras.

5 CONCLUSÕES

Os testes realizados para avaliar a homogeneidade, ao longo da largura e da espessura de placas, mostram-se pouco elucidativos à compreensão da distribuição do enxofre nos dois teores estudados.

As posições amostrais, referentes às utilizadas pela Usiminas para análise de placas, comparadas às retiradas no aço líquido, demonstraram equivalência podendo portanto, ser utilizadas na certificação da composição do enxofre no aço.

Embora a distribuição do teor de enxofre apresente variações pequenas ao longo das placas estudadas, o que poderia levar a conclusão de que qualquer local da placa pode ser utilizado, deve-se ressaltar que este artigo apresenta apenas o elemento enxofre para ilustrar a técnica utilizada. Assim, para localizar o ponto adequado de amostragem para certificação, deve-se abordar todos os elementos de interesse neste material.

REFERÊNCIAS

- 1 INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO14284**: Steel and iron-sampling and preparation of samples for determination of chemical composition. Geneva: ISO, 1996.
- 2 PEIXOTO, R. C. C. **Análise da variação típica da composição química de placas de lingotamento contínuo**. Belo Horizonte: UFMG, 2007, 113p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica).
- 3 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO/IEC 17025**: Requisitos gerais para a competência de ensaios e calibração. Rio de Janeiro: ABNT, 2005.
- 4 IAMASHITA, C.; ZUCCHINI, R. Metodologia para avaliação da homogeneidade de um ferro fundido cinzento visando a preparação de um material de referência. In: Congresso Anual da ABM, 54. São Paulo: ABM, 1999.
- 5 IAMASHITA, C., ZUCCHINI, R. Estudo de experimentos visando determinação da homogeneidade de materiais laminados. In: Seminário de Controle Químico em Metalurgia, 14. Belo Horizonte: ABM, 1999.
- 6 ZUCHINI, et al. Avaliação da homogeneidade de padrões de teor de enxofre em óleo diesel. In: Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2. Rio de Janeiro: UFRJ, 2003.
- 7 BREHM, A. **Produção de padrões para análise espectrométrica por emissão óptica de uma liga de aço AISI/SAE 1020**. Porto Alegre. UFRGS, 1999, 43p. (Dissertação, Mestrado em Metalurgia da Transformação).
- 8 LEVINE, D.; BERENSON, M.; STEPHAN, D. **Estatística teoria e aplicações usando microsoft excel em português**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, 2000, p.400-9.