

REDUÇÃO DE OCORRÊNCIAS DE OBSTRUÇÕES EM AÇOS ACALMADOS AO ALUMÍNIO COM CÁLCIO *

Carlos André Ruy Carneiro ¹
Marcos Daniel Gouveia ²
Miguel Arcanjo Almeida ²
Raquel Verona ²
Carlos Guimaraes ²
Pablo Leão ³
Jefferson Klug ⁴

Resumo

O cenário de perda de produção devido a quebras de sequência por obstrução em aços acalmados ao alumínio com tratamento com cálcio apresentava-se crítico para a Aciaria. Foram realizados ajustes técnicos nos processos de refino primário e secundário através da implementação de ações para redução do consumo de alumínio, ajuste da composição química da escória de panela e ajuste do procedimento de adição de cálcio. A mensuração dos indicadores que suportaram o resultado final foi através de gráficos ternários de escória, contagem de inclusões, análise de oxigênio total, análise da distribuição química de inclusões via MEV/EDS, janela de lingotabilidade e alumínio dissolvido. O desenvolvimento do projeto alcançou uma consistente redução do índice de obstruções aliados ao aumento da limpidez e qualidade dos aços.

Palavras-chave: Obstrução, limpidez do aço, inclusão, globulização.

CLOGGING OCCURRENCES REDUCTION IN ALUMINUM DEOXIDIZED AND CALCIUM TREATMENT STEEL

Abstract

The current scenario of production loss due sequence breaks caused by clogging in aluminum-killed steels with calcium treatment was critical for the Steelmaking plant. It was performed technical adjustments in the primary and secondary refining processes through the implementation of actions to reduce the aluminum consumption, ladle slag chemical composition adjustment and adjustment in the calcium addition procedure. The results were evaluated by slag ternary diagrams, inclusions counting analysis, total oxygen analysis, chemical distribution analysis using scanning electron microscopy (SEM) and Energy Dispersive spectrometry, castability window and dissolved aluminum. From this evaluation, it was achieved a consistent reduction in the clogging number and an increase in the steel cleanliness and quality.

Keywords: Clogging; steel cleanliness; inclusion, globulization.

¹ Engenheiro Metalurgista, associado ABM, Gerência Técnica de Aciaria, CSP – Companhia Siderúrgica do Pecém.

² Engenheiro Metalurgista, Gerência Técnica de Aciaria, CSP – Companhia Siderúrgica do Pecém.

³ Doutorando, associado ABM, Departamento de Engenharia Metalúrgica, Universidade Federal do Ceará.

⁴ Doutor, associado ABM, Professor associado, Departamento de Engenharia Metalúrgica, Universidade Federal do Ceará..

O cenário de obstruções apresentava uma tendência negativa até a primeira semana de maio/2017 com relevante impacto na produtividade da Aciaria. A figura 1 apresenta o número mensal de quebra de sequência no lingotamento contínuo entre janeiro/2017 e maio/2017 (data de início deste desenvolvimento).

Nota-se que os aços acalmados ao alumínio e, principalmente, os aços acalmados ao alumínio com cálcio são os dois grandes grupos representativos de maior criticidade quanto a perda de produção por obstruções no lingotamento contínuo. Por tal motivo, estes grupos foram o foco da análise do presente estudo.

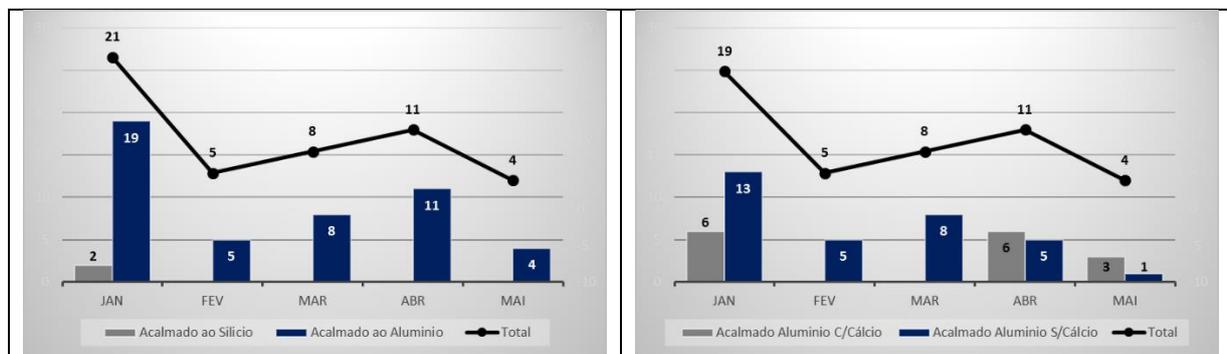


Figura 1. Perfil dos aços com maior incidência de quebras sequência em 2017.

As inclusões não metálicas são formadas principalmente no processo de desoxidação durante fabricação do aço, neste caso, predominantemente pela combinação do oxigênio com o alumínio (agente desoxidante), e sua presença no aço associada ou não ao cálcio podem causar, dependendo da sua dimensão e composição, uma série de problemas tanto durante a produção do aço quanto no produto final, devendo ser removidas o mais cedo possível antes do lingotamento contínuo (1,2,3,4,5). O processo de remoção das inclusões é dividido em duas etapas:

a) Transporte da inclusão até a interface aço-escória.

Esta etapa depende, principalmente, da fluidodinâmica da agitação na panela, da diferença de densidade entre aço e inclusão e do tamanho das partículas. A densidade das inclusões é menor que a do aço líquido, e então elas possuem uma tendência à flotação na direção da interface metal/escória. Na maioria dos processos de refino do aço líquido ocorre a agitação do aço líquido a fim de proporcionar uma homogeneização química e térmica ou, especificamente, para flotação das inclusões, dependendo da sua magnitude. Para uma inclusão ser removida é necessário que seja levada até a interface metal/escória e, em seguida, captada pela escória.

b) Dissolução ou absorção da inclusão pela escória.

Se a inclusão for completamente líquida e/ou a inclusão tiver a mesma composição que a escória, praticamente não é necessário considerar uma etapa de dissolução, pois a inclusão é incorporada dependendo apenas da tensão superficial da escória. No caso da inclusão com diferente composição química da escória, deve ocorrer a dissolução da partícula pela escória, principalmente se essa inclusão for sólida. Neste caso, a força motriz para a dissolução é o gradiente entre a composição química da escória atual e da escória saturada na composição da partícula. Neste caso específico, a dissolução dependerá principalmente da concentração de óxido de alumínio na escória.

O fluxo do aço tende a ser paralelo nas proximidades da interface metal/escória e inclusões, particularmente pequenas, tendem a seguir o fluxo de aço caso não

tenham sido absorvidas pela escória, o que diminui a eficiência de sua remoção. Para uma remoção eficiente, é desejável que as inclusões sejam absorvidas rapidamente quando alcancem a escória.

A fim de produzir aços com altos níveis de limpidez, a escória deve satisfazer dois requisitos básicos: alta molhabilidade relativa à inclusão não metálica e alta taxa de dissolução das inclusões.

Em resumo, os dois pontos fundamentais para a obtenção de aços limpos são, primeiramente e principalmente, reduzir ao máximo a geração de inclusões (redução do consumo de alumínio através de baixas oxidações finais de sopro, não aquecimento via aluminotermia no refino secundário, não passagem de escória de convertedor para a panela,...), e/ou absorver com eficiência as inclusões geradas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

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

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

1) Identificação do Problema

2) Observação

- i. Levantamento de dados históricos e informações de suporte
- ii. Levantamento bibliográfico
- iii. Análise das características do problema

3) Análise e determinação das causas principais

4) Plano de Ação

As ações foram focadas em aumentar a limpidez do aço através de:

- i. Redução da geração de alumina no processo
- ii. Otimização da escória de panela
- iii. Otimização do processo de globulização de inclusões

5) Verificação dos resultados e validação da eficácia das ações (6)

- i. Pré-desoxidação do aço
- ii. Gráficos ternários de escória
- iii. Análise de contagem de inclusão via método IAWATA
- iv. Análise de Oxigênio Total
- v. Análise de Alumínio dissolvido
- vi. Gráfico ternário das inclusões (CaO-MgO-Al₂O₃ e Ca-Al-S)
- vii. Janela de lingotabilidade

6) Padronização: eliminar definitivamente as causas

7) Conclusão

A otimização do processo de refino do aço foi validada através de métodos de análises diretas e indiretas de avaliação de limpidez, conforme detalhado no passo 5 do MASP. As ações foram definidas e priorizadas baseadas nas melhores literaturas relacionadas ao assunto e com base em critérios técnicos.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As ações implantadas permitiram a redução consistente no índice de obstrução. A efetividade das ações é apresentada na Figura 2 através dos resultados obtidos nos 5 meses seguintes as implementações dos novos procedimentos nos processos de refino primário e secundário.

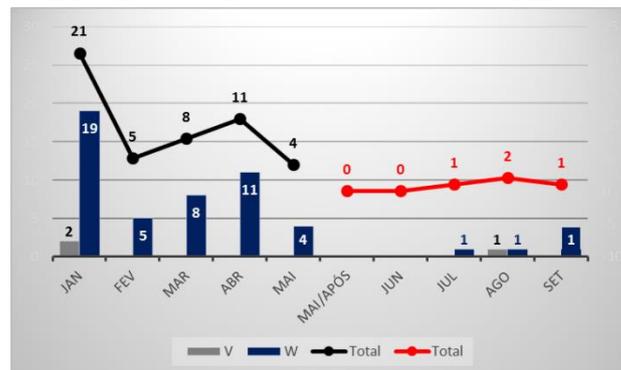


Figura 2. Resultado final do projeto após as ações implementadas.

3.1 Pré-desoxidação do aço

Visando reduzir a geração de alumina, foi desenvolvida a pré-desoxidação dos aços durante o vazamento no convertedor. Este novo procedimento permitiu a redução de 13% no consumo de alumínio e favoreceu a redução do oxigênio total medido no lingotamento. A Figura 3 apresenta a redução no consumo de alumínio após esta implementação.

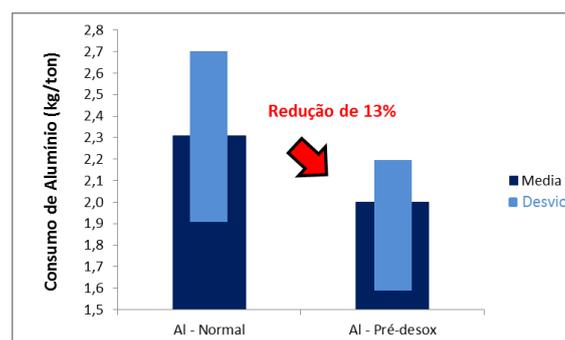


Figura 3. Redução no consumo de alumínio.

A desoxidação simultânea com Si e Mn, se comparado a desoxidação com alumínio, apresenta maior capacidade em reduzir o teor de oxigênio dissolvido no aço, além deste processo resultar em inclusões líquidas de MnO-SiO₂.

Apesar do Alumínio ser um desoxidante melhor que o Si, e o Si melhor que o Mn, a utilização somente do Alumínio como único desoxidante não confere os menores teores possíveis de oxigênio solubilizado. Combinando as adições destes elementos

como desoxidantes, obtêm-se menores teores de oxigênio devido a redução das atividades dos óxidos MnO , SiO_2 e Al_2O_3 (7).

Quando se utiliza desoxidações complexas, com mais de um elemento desoxidante como Al, Mn ou Si, tem-se ao menos dois benefícios (7):

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

Portanto, conclui-se que o procedimento de pré-desoxidação foi favorável ao aumento da limpidez do aço.

3.2 Ajuste da formação da escória de panela

O processo de formação de escória é fundamental para a produção de aços limpos, principalmente no que concerne a capacidade de captação das inclusões geradas durante o processo (8,9,10).

Ressalta-se que vários autores concluem que, em resumo, as duas propriedades mais importantes na absorção de uma inclusão pela escória são:

- 1) Tensão interfacial inclusão/escória – Parâmetro diretamente correlacionado com a molhabilidade da inclusão pela escória, ou seja, reflete diretamente a capacidade da inclusão penetrar na camada de escória ou da escória absorver essa inclusão na região de interface.
- 2) Viscosidade da escória – Parâmetro diretamente correlacionado com a capacidade da escória em reter a inclusão na escória, não permitindo assim, que a mesma retorne ao aço (11,12).

Visando otimizar a condição da escória e conseqüentemente a limpidez do aço, foram alteradas as adições de fundentes na panela de aço. Ao longo do desenvolvimento do trabalho, foi observado a necessidade de ajustar a adição dos fundentes em função dos novos resultados de composição química de escória após a implementação do procedimento de pré-desoxidação.

Nos gráficos ternários a seguir, são apresentados nos pontos em vermelho a escória inicial, em amarelo a escória após implementado o procedimento de pré-desoxidação (1ª escória) e em azul a escória atual após ajuste das adições (2ª escória).

A Figura 4 apresenta o ângulo de contato entre inclusão de Al_2O_3 e a escória. Quanto menor o ângulo de contato entre escória/inclusão maior será a molhabilidade da inclusão pela escória e, portanto, maior a probabilidade de remoção da inclusão do banho metálico pela incorporação na escória. Neste ponto, houve um aumento uma redução do ângulo de 57,8 para 51,3°.

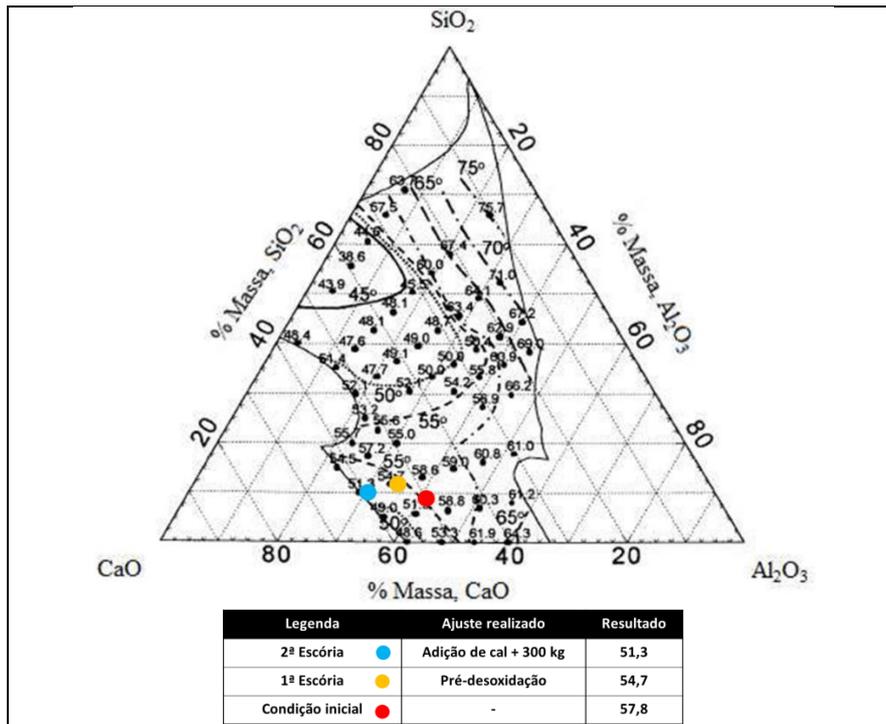


Figura 4. Ângulo de contato entre inclusão de Al_2O_3 e escória em função da composição química da escória no sistema Al_2O_3 - CaO - SiO_2 a $1600^\circ C$ (8,9).

A Figura 5 apresenta a tensão interfacial entre o sistema Al_2O_3 - CaO - SiO_2 e a inclusão de Al_2O_3 . A tensão interfacial está diretamente relacionada com o ângulo de contato. Pode-se concluir que quanto menor a tensão superficial, menor o ângulo de contato e, portanto, maior a molhabilidade da inclusão pela escória. Neste ponto, houve uma redução na tensão interfacial de 450 para $360 \times 10^{-3} N/m$.

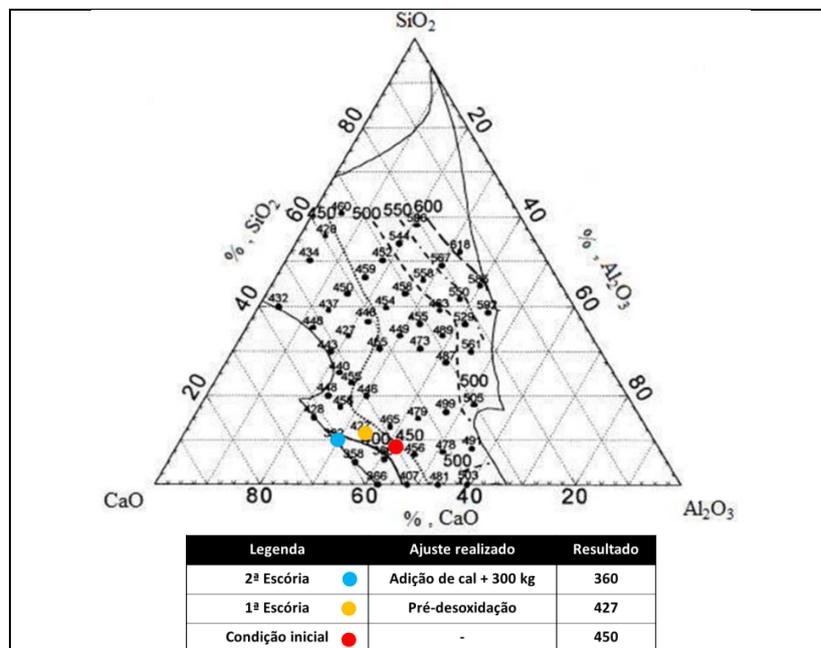


Figura 5. Tensão interfacial ($\times 10^{-3} N/m$) entre o sistema Al_2O_3 - CaO - SiO_2 e inclusão de Al_2O_3 (8,9).

A Figura 6(a) apresenta a Taxa de dissolução da Al_2O_3 nas escórias estudadas. Quanto mais próxima a escória estiver do campo de saturação de Al_2O_3 no diagrama

de fase, menor será a taxa de dissolução deste tipo de inclusão devido à redução da força motriz deste processo, ou seja, a diferença de concentração em relação ao campo de saturação em Al_2O_3 .

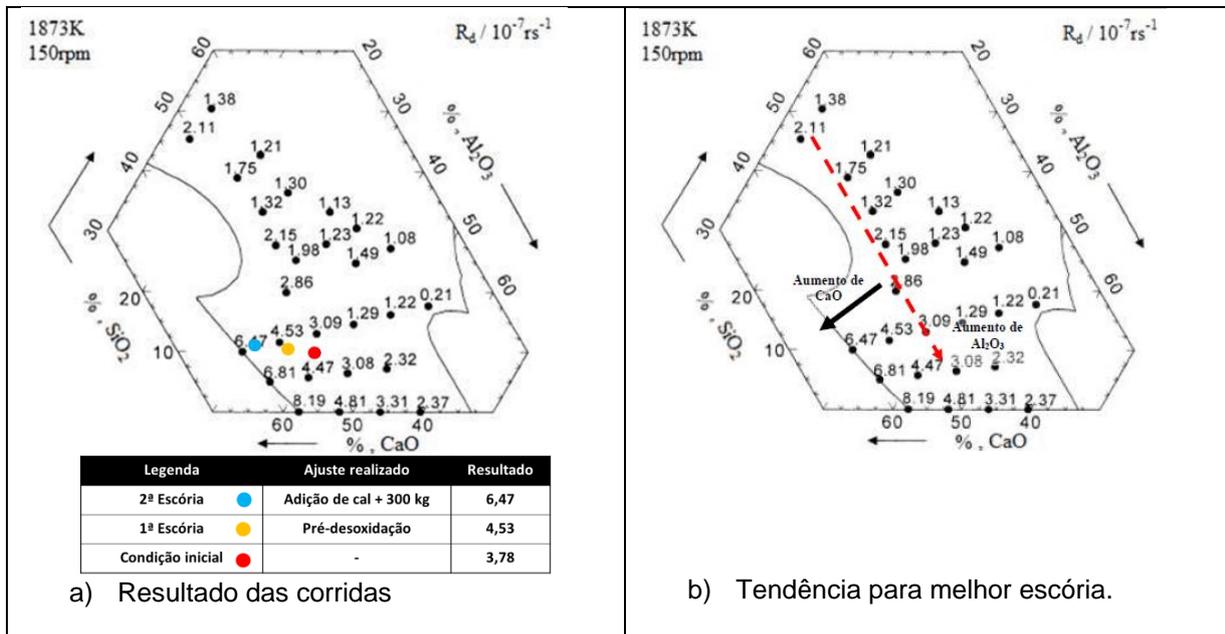


Figura 6. Taxa de dissolução de Al_2O_3 em função da composição química da escória para o sistema Al_2O_3 - CaO - SiO_2 a $1600^\circ C$ (8,9).

Conforme apresentado na Figura 6, nota-se que a escória atual apresenta um maior teor relativo de CaO e um menor teor de Al_2O_3 . Sabe-se que a máxima taxa de dissolução de Al_2O_3 está no ponto de saturação de CaO . Assim, junto à Figura , onde é apresentado o caminho percorrido pela escória até sua saturação por alumina, pode-se concluir que a 2ª escória é mais efetiva em relação a este requisito.

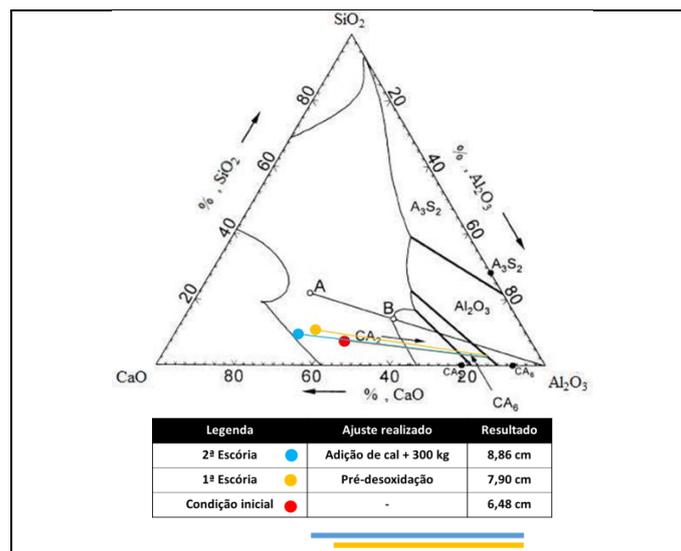


Figura 7. Diagrama de fases isotérmico do sistema Al_2O_3 - CaO - SiO_2 indicando as primeiras fases a serem formadas quando escórias líquidas estão em contato com Al_2O_3 sólida (8,9).

3.3 Globulização das inclusões

Foram padronizadas e estabelecidas algumas regras no refino secundário visando estabilizar a adição de cálcio e garantir a globulização correta das inclusões, sendo as principais:

- i. Aços acalmado ao alumínio devem ser processadas via Forno Panela visando garantir o correto tratamento de escória antes da adição do cálcio;
- ii. A adição de cálcio prioritariamente com oxigênio livre menor que 5 ppm;
- iii. Criação de tabela alternativa para injeção quando oxigênio livre >5 ppm;
- iv. Teor residual de silício mínimo de 0,01% abaixo do máximo especificado;
- v. Teor de alumínio total entre 0,035% e 0,045% antes da adição de cálcio;
- vi. Teor de cálcio 25 a 35 ppm no Lingotamento Continuo;
- vii. Criado padrão especial na Estação de Borbulhamento para aços com adição de cálcio visando reduzir a oxidação da escória (maior adição de cal e maior tempo de borbulhamento).

Os ajustes de processo implementados resultaram em aumento no rendimento do cálcio de 22% no Lingotamento Continuo. Além do aumento no rendimento, a redução na oxidação do banho metálico aliada a redução na velocidade de vaporização do cálcio, resultou em uma maior estabilização do processo entre o refino e o lingotamento. O procedimento atual resultou em uma redução de 12% na variação do cálcio entre estas estações de processo (Lingotamento e Forno Panela). A Figura 8(a) apresenta o aumento no rendimento do cálcio no lingotamento contínuo e a Figura 8(b) apresenta a redução na queda do teor de cálcio entre refino e lingotamento.

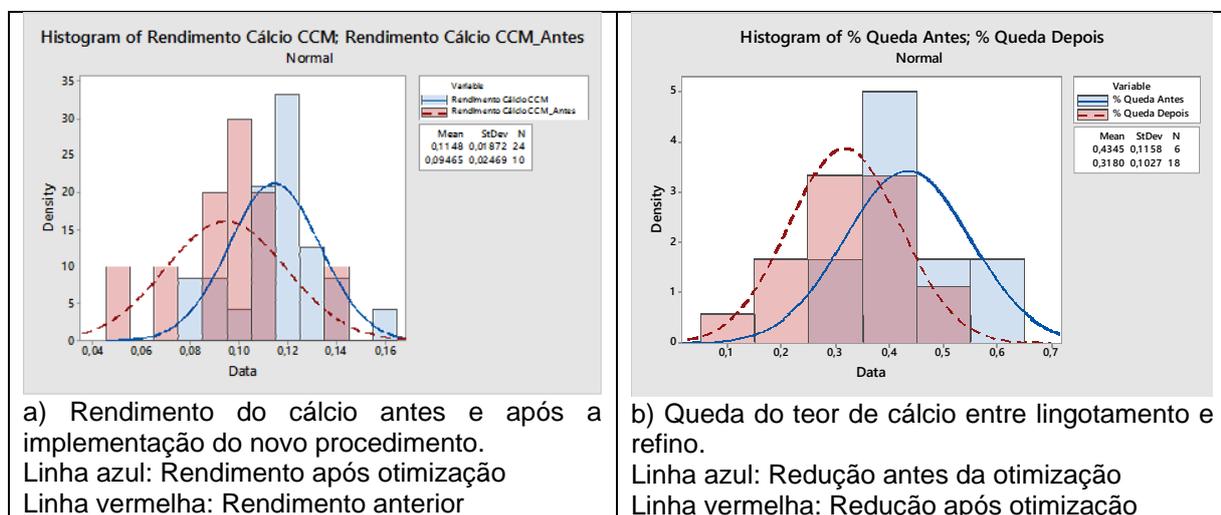


Figura 8. Resultados de processos referentes a adição de cálcio antes e após as mudanças.

O aumento no rendimento pode ser justificado pelo efeito do teor de silício conforme mostrado na Figura 9, mantendo-se constante a velocidade do arame, a vazão de argônio e a borda livre da panela. A relação entre o aumento do rendimento com o aumento do teor de silício no aço pode ser atribuída ao fato de que os teores de silício mais alto no aço mantem a pressão de vapor do Ca mais baixa e, conseqüentemente, faz com que o Ca vaporize menos (13). Outros autores também afirmam que a taxa de reação entre o cálcio e os componentes presentes no aço

aumenta com a presença de silício, conseqüentemente também é aumentada a eficiência de retenção de cálcio (16).

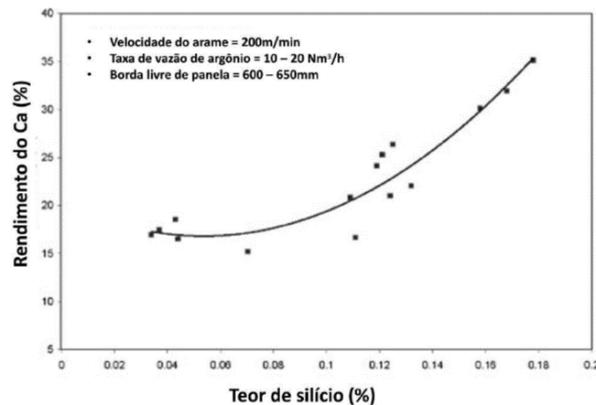


Figura 9. Rendimento do Ca em função do teor de silício (13).

A Figura 10 apresenta distribuição de inclusões globulizadas de cálcio antes e após os ajustes no tratamento desse tipo de aço. O novo perfil de distribuição destas inclusões é favorável a qualidade do aço e lingotabilidade devido a uma maior concentração das inclusões na região de menor temperatura *liquidus*. O número de inclusões sólidas que prejudicam a lingotabilidade reduziu em 93%.

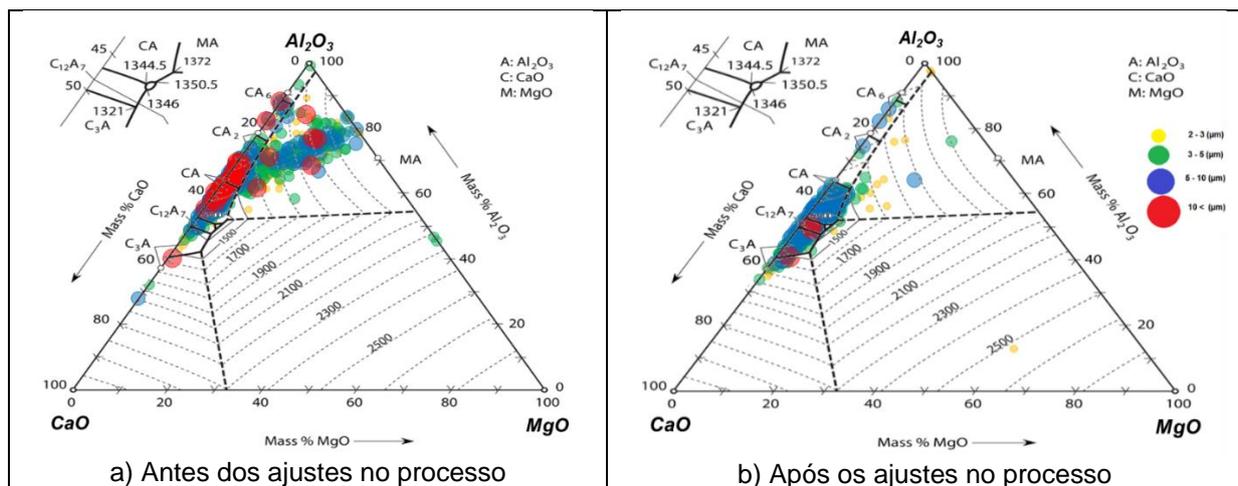


Figura 10. Gráfico ternário da distribuição de inclusões globulizadas de cálcio.

Entretanto, analisando o gráfico ternário Ca-S-Al apresentado na Figura 11, nota-se que a formação de inclusões deletérias a lingotabilidade e qualidade do aço apresentou resultados ruins. O número de inclusões sólidas que prejudicam a lingotabilidade aumentou em 380%.

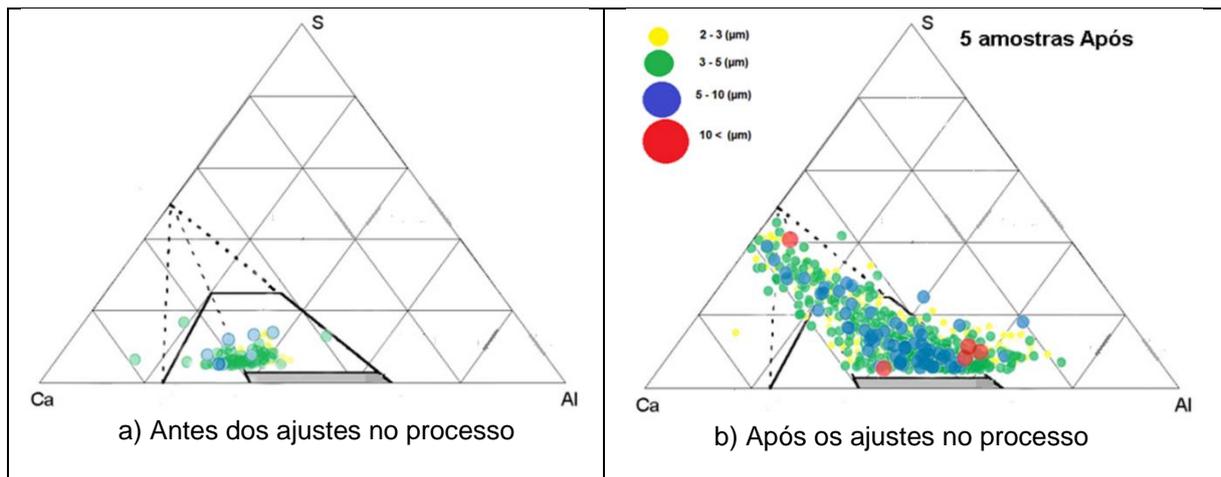


Figura 11. Perfil de formação de inclusões no sistema Ca-Al-S.

Tal fato justifica-se pelo aumento da disponibilidade de cálcio no aço, devido à redução no volume de alumina gerado no processo e aumento do rendimento do cálcio, favorecendo assim a formação de inclusões com Cálcio e Enxofre. Esse fato é confirmado pela dessulfuração provocada após a adição do cálcio, conforme apresentado na Figura 12(a). Esta figura apresenta a evolução do enxofre entre o resultado de enxofre no lingotamento contínuo e a última análise antes da adição de cálcio no Forno Painela.

As ações implementadas fizeram com que o rendimento de cálcio fosse maior e considerando que o peso total da adição se manteve constante, a reação do Cálcio com o enxofre foi favorecida. A Figura 12(b) apresenta o resultado do teor de cálcio real e a faixa em que a mesma se torna inclusões líquida à 1600 °C.

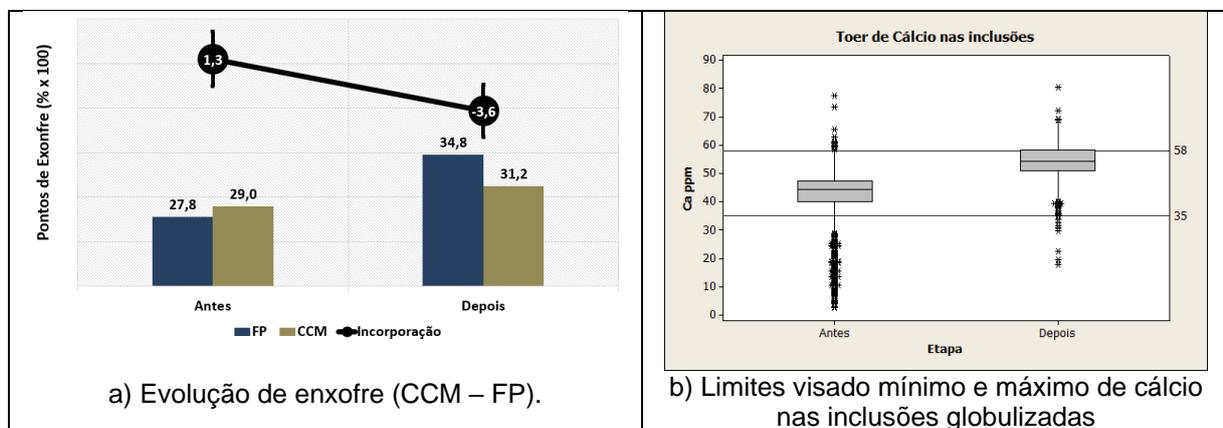


Figura 12. Análise das causas do aumento das inclusões sólidas de CaS.

Nota-se que o cenário anterior aos ajustes do processo implementados possui grandes quantidades de valores menores que 35 ppm de Ca. Após os ajustes, tem-se uma quantidade menor de “outliers”, porém os teores de cálcio estão bem próximo do limite máximo (58 ppm).

O grau em que as inclusões de Al_2O_3 são modificadas pelo tratamento do aço com cálcio depende da reação competitiva entre [O] e [S] com [Ca] no aço líquido. Quando o cálcio é adicionado ao aço desoxidado ao alumínio, primeiro ocorre a conversão das inclusões de alumina em aluminatos de cálcio. Se o aluminato de cálcio formado tiver elevado teor de CaO, a inclusão terá uma alta capacidade de dessulfurar, podendo absorver quantidades significativas de enxofre. Como o

resfriamento do aço, a solubilidade do enxofre na inclusão diminui, precipitando o CaS e resultando em uma inclusão duplex de CaS ou CaS-MnS e aluminato de cálcio (15,16). Este fenômeno justifica o aumento das inclusões de CaS, visto que geração e alumina reduziu após as otimizações do processo, aumentando o teor de CaO nas inclusões de aluminato de cálcio.

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

3.4 Janela de Lingotabilidade

A boa condição de lingotabilidade depende essencialmente do correto tratamento inclusionário na corrida. O comportamento da lingotabilidade dos aços é função da composição química das inclusões formadas após o tratamento com cálcio e da relação Ca_{total}/O_{total} . Um aço contendo apenas inclusões puras de alumina tem uma lingotabilidade moderada, que é deteriorada a partir da transformação das inclusões de alumina em aluminatos. A lingotabilidade piora consideravelmente quando há baixos teores de Ca na composição das inclusões e só começa a melhorar quando a relação correta de Ca_{total}/O_{total} reflete na formação de inclusões com baixa temperatura *liquidus*, que ocorre na composição eutética da inclusão de Ca-Al com teor aproximado 50% de Ca e 50% de Al. O teor de oxigênio naturalmente influi na quantidade de cálcio necessária para converter a alumina em inclusões de aluminatos cálcio (17,6,18,19,20).

A elaboração das curvas de janela de lingotabilidade deve ser feita de forma específica para cada tipo de aço (enxofre, oxigênio total, temperatura, etc...). Entretanto, alguns autores recomendam faixas de Ca_{total}/O_{total} para aços similares aos encontrados no presente trabalho. A Tabela 1 apresenta os resultados das corridas antes e após os ajustes, bem como se as condições apresentadas atendem as faixas propostas pelos autores. Nas colunas, a cor vermelha indica que aquela corrida não atende aquela faixa proposta por aquele autor. Da mesma forma, a cor verde indica que o critério foi atendido e que as inclusões apresentaram condição líquida favorecendo a lingotabilidade.

Tabela 1. Resultado de formação de inclusões líquidas ou sólidas (18,20,21,22).

Antes	Al	Ca	O total	Ca/Ot	PIRES & GARCIA 0,6 < x < 1,0	TURKDOGAN 0,7 < x < 1,2	BANNENBERG 0,6 < x < 1,0	PISTORIUS 0,6 < x < 1,0	MERCIER 0,8 < x < 1,2
A006348	0,0402	0,0025	48	0,52					
A006349	0,0382	0,0032	81	0,40					
A006350	0,0341	0,0016	59	0,27					
A006351	0,0338	0,0021	63	0,33					
A006352	0,0314	0,0015	37	0,41					
Após	Al	Ca	O total	Ca/Ot	PIRES & GARCIA 0,6 < x < 1,0	TURKDOGAN 0,7 < x < 1,2	BANNENBERG 0,6 < x < 1,0	PISTORIUS 0,6 < x < 1,0	MERCIER 0,8 < x < 1,2
A006431	0,042	0,0034	40	0,85					
A006432	0,0433	0,0035	39	0,91					
A006433	0,0457	0,0032	58	0,55					
A006434	0,0316	0,0031	38	0,83					
A006435	0,0405	0,0032	42	0,77					

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

As janelas de lingotabilidade (23,24,25,26,27) apresentadas na figura 13 foram levantadas no software “Factsage” considerando a composição química média do

aço estudado. Em cada figura, foram plotadas as curvas considerando o oxigênio total mais próximo ao valor daquela corrida. Os números (1 a 5) posicionam o resultado da corrida em referência à janela de lingotabilidade.

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

Analisando a figura 13(a) que corresponde aos resultados anteriores aos ajustes de processo, temos:

- A corrida A006348 (índice 1) se posiciona abaixo da curva do oxigênio total de 50 ppm. Isso significa que as inclusões não foram tratadas com cálcio suficiente para formação de $Ca_{12}A_7$;
- Essa mesma conclusão é similar para todas as outras corridas:
 - A006349 (índice 2) se encontra abaixo da curva de 70 ppm;
 - A006350 e A006351 (índice 3 e 4) se encontram abaixo da curva de 60 ppm;
 - A006352 (índice 5) se encontra abaixo da curva de 30 ppm.

Analisando a figura 13(b) que corresponde aos resultados posteriores aos ajustes de processo, temos:

- As corridas A006431, A006432, A006434 e A006435 (índice 1, 2, 4 e 5) se posicionam entre os limites mínimo e máximo da curva do oxigênio total de 50 ppm (no gráfico, somente se apresenta a curva mínima). Isso significa que as inclusões foram tratadas com cálcio suficiente para formação de $Ca_{12}A_7$;
- A corrida A006433 (índice 3) se posiciona próximo ao limite inferior da curva de 50 ppm de oxigênio total, porém dentro da faixa correta.

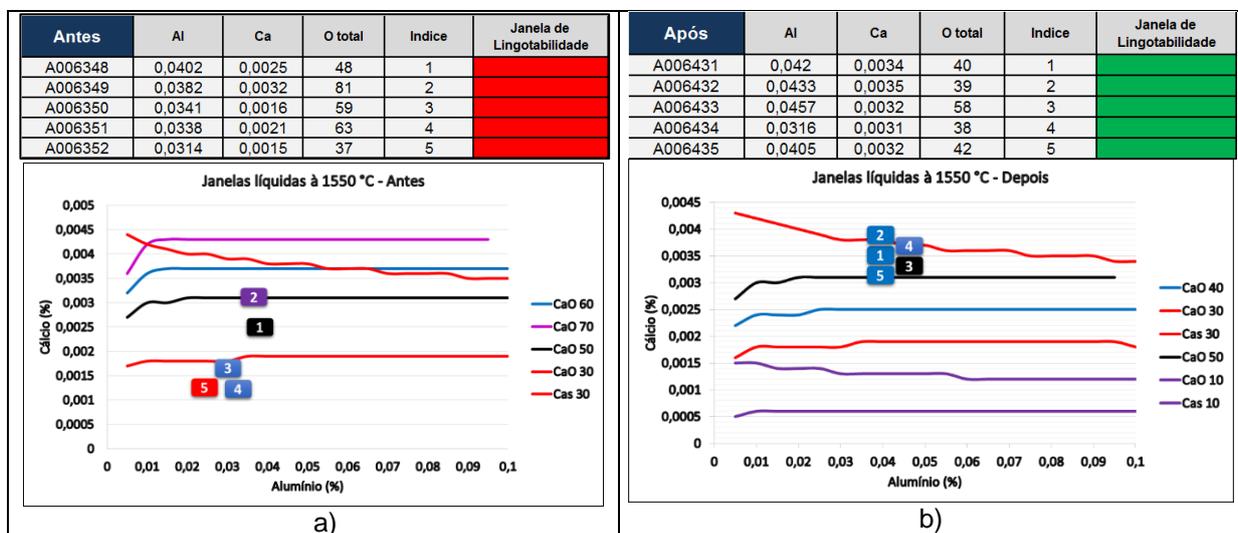


Figura 13. Janela de Lingotabilidade para a) corridas anteriores aos ajustes e b) corridas posteriores aos ajustes.

Conclui-se que em ambas as análises, realizadas pelo “factsage” e referências de literatura, comprovam o aumento da eficiência da globulização das inclusões de forma a suportar o aumento da limpeza do aço e a redução na taxa de obstrução.

3.5 Oxigênio livre e total

A Figura 14(a) apresenta a redução no oxigênio livre durante o tratamento no Forno Panela. Nota-se que houve uma redução significativa nos valores médios. O valor do oxigênio livre no fim de tratamento com a nova condição se aproxima do valor de aços acalmados ao silício.

A limpidez do aço pode também ser avaliada através do nível de oxigênio total (ppm). O resultado de oxigênio total representa a soma do oxigênio livre do aço e do oxigênio presente em forma de inclusões não metálicas. A Figura 14(b) apresenta uma consistente redução no oxigênio total, reforçando o efeito positivo das ações tomadas no presente trabalho.

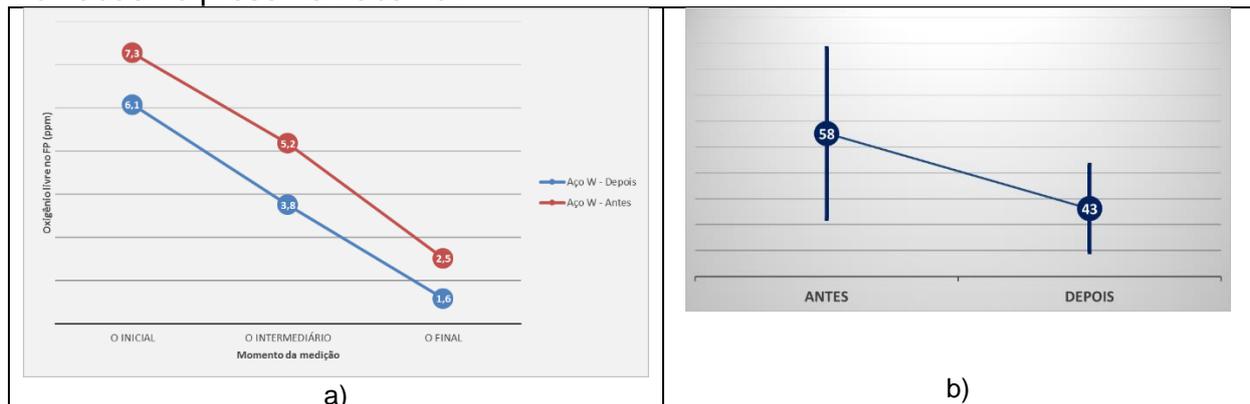


Figura 14. a) Oxigênio livre antes e depois das alterações do processo; b) Oxigênio total medido no distribuidor.

3.6 Alumínio solúvel

A queda no teor de Alumínio em aços desoxidados indica a ocorrência de reoxidação do banho e aumento do número de inclusões de óxidos. A análise deste indicador apresenta de forma indireta o nível de limpidez do aço, sendo quanto menor a queda, mais limpo o aço se apresenta.

A distribuição dos valores de perda do Alumínio Solúvel (Lingotamento Contínuo – Forno Panela) apresentou uma otimização no desempenho de **16,8%**. Os resultados do processo antes dos ajustes apresentavam uma reoxidação do alumínio média de 5,8%. Os valores atuais não apresentam reoxidação do alumínio. A Figura 15(a) apresenta a distribuição dos resultados.

Conforme a técnica de análise via espectrômetro de emissão óptica, integrando as áreas resultantes do sinal de medição do alumínio, pode-se obter do Alumínio total e dissolvido. A diferença entre o alumínio total e dissolvido é o alumínio presente em inclusões não metálicas. Comparando o antes e depois dos ajustes, encontra-se uma redução de **17%** no valor de Alumínio presente em inclusões. A **Erro! Fonte de referência não encontrada.**(b) apresenta a distribuição destes valores.

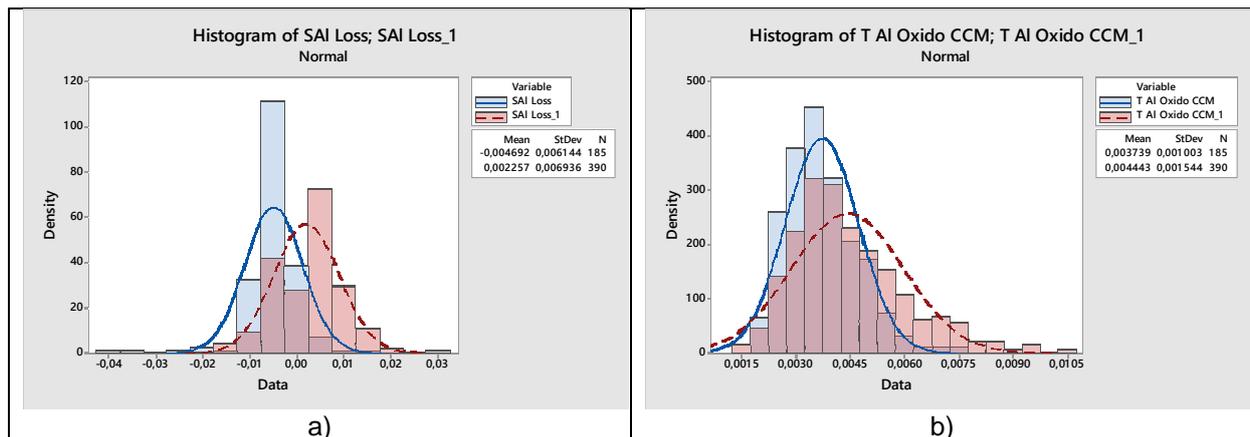


Figura 15. a) Dispersão do alumínio solúvel antes e após os ajustes no processo; b) Dispersão do Alumínio presente de forma oxidada. (azul: resultados após otimizações; vermelho: resultados anteriores).

3.7 Contagem de inclusões

O objetivo final das ações implementadas é garantir a qualidade do aço através do aumento do nível de limpidez. Foi definido que a validação dos resultados deve ser através de análise via MEV equipado com um EDS.

Foram analisadas 10 amostras de 10 corridas distintas, sendo 5 corridas amostradas antes de modificações realizadas na aciaria e 5 depois das mesmas.

Nas 10 amostras analisadas foram encontradas 5602 inclusões não metálicas, na qual apresentaram-se em quase 100% morfologia globular. Foram desconsideradas inclusões menores que 2µm.

A Figura 16(a), apresenta resultados globais de quantidade e área de inclusões, para amostras antes e após as modificações. A área foi calculada através da fórmula $\pi(D/2)^2$, já que as inclusões tinham formato globular. Pode-se observar, que após a mudança a quantidade de inclusões apresentou uma queda de 9.26% (Antes: 590 / Após: 530 inclusões). Para a área, obteve-se um resultado mais expressivo na redução, cerca de 21.56%. Tal fato é extremamente positivo, visto que que inclusões maiores são mais críticas a qualidade do aço e suscetíveis a defeitos no produto. A Figura 16(b) apresenta a distribuição média das inclusões por faixa granulométrica.

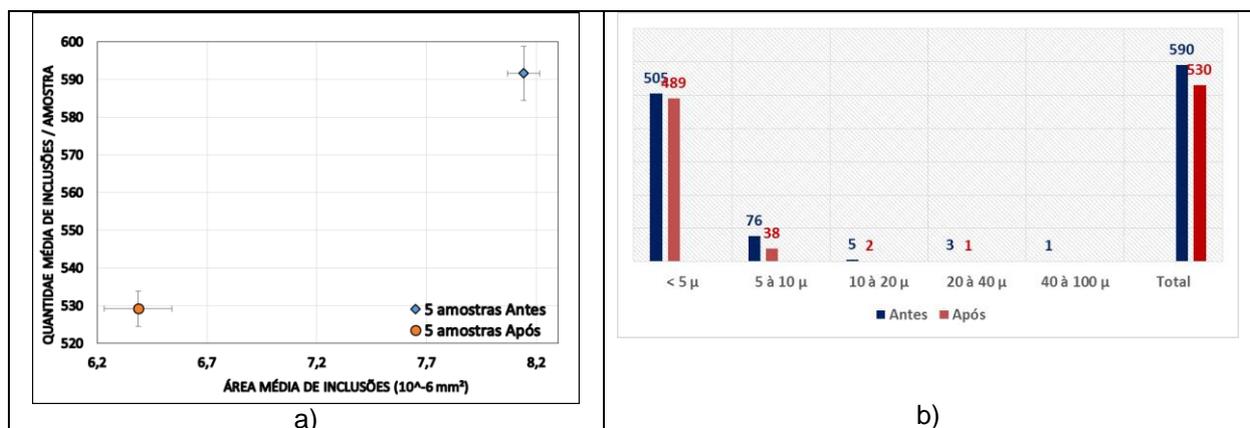


Figura 16. a) Comparação da quantidade e área total de inclusões antes e após a mudança; b) Perfil da distribuição média de tamanho das inclusões.

4 CONCLUSÃO

O resultado apresentou uma consistente redução do índice de obstruções aliado ao aumento da limpidez e qualidade dos aços, permitindo reverter o cenário de perda de produção devido a quebras de sequência por obstrução em aços acalmados ao alumínio e tratamento com cálcio.

A geração de conhecimento resultante das análises e comparações entre diversas técnicas de avaliação de limpidez do aço (gráficos ternários de escória, contagem de inclusões, análise de oxigênio total, análise da distribuição química de inclusões via MEV/EDS, janela de lingotabilidade e alumínio dissolvido) irão permitir uma análise ampla de todos os processos da CSP e a longo prazo o desenvolvimento de aços novos com qualidade elevada.

As Tabelas 2 e 3 apresentam os resultados encontrados no presente trabalho, sendo a primeira tabela apresentando os índices que suportaram o resultado apresentado na segunda tabela.

Tabela 2. Resultados dos índices de suporte.

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

Tabela 3. Resultados dos índices de controle.

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

O Índice de Controle nº 7, dentre todos os outros índices, deve ser otimizado através de um novo ajuste na adição de cálcio, em vista o aumento do rendimento do cálcio e da redução do número de inclusões de alumina.

Como resultados secundário, salienta-se:

- Redução do consumo de Alumínio em 13% com redução nos custos de processo;
- Aumento no rendimento do fio de Cálcio com redução nos custos de processo.
 - Otimizada a difusão do cálcio no banho metálico.
 - Redução do oxigênio livre e total do aço
- Otimização da condição da escória para captação de inclusão.
- Redução da formação de inclusões sólidas de alto ponto de fusão de CaO.Al₂O₃

REFERÊNCIAS

- 1 ASTH, H. G., 2011. Desenvolvimento de escórias de refino secundário para o forno panela da V&M do Brasil. Dissertação de mestrado - Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG.
- 2 VALDEZ, M., SHANNON, G. & SRIDHAR, S., 2006. The Ability of Slags to Absorb Solid Oxide Inclusions. ISIJ International, 46(3), pp. 450-457.
- 3 ZHANG, L. et al., 2006. Basic oxygen furnace based steelmaking processes and cleanliness control at Baosteel. Ironmaking and steelmaking, Volume 33.
- 4 ZHANG, L. & THOMAS, B. G., 2003. Inclusions in Continuous Casting of Steel. XXIV National Steelmaking Symposium, pp. 3-20.
- 5 ZHANG, L. & THOMAS, B. G., 2003. State of the Art in Evaluation and Control of Steel. ISIJ International, 43(3), pp. 271-291.
- 6 BERLINI, C. F., 2017. Efeito da adição de cálcio na formação de inclusões em aços médio teor de carbono desoxidados ao alumínio. Dissertação de Mestrado da Escola de Engenharia da UFMG.
- 7 SZEKELY, J., CARLSSON, G. & HELLE, L., 1986. Ladle Metallurgy. 1 ed. s.l.:Materials Research and Engineering.
- 8 CHOI, Y. & LEE, G., 2003. Wetting of Solid Al₂O₃ with Molten CaO-Al₂O₃-SiO₂. ISIJ International, 43(9), pp. 1348-1355.
- 9 CHOI, S. H. et al., 1995. Making clean steel by slag control - Posco Kwangyang. SEASI.
- 10 DEO, B. & BOOM, R., 1993. Inclusion Modification by Calcium Treatment of Liquid Steel. Em: Fundamentals of Steelmaking Metallurgy. s.l.:Prentice Hall International, pp. 265-269.
- 11 RIBOUD, O. M., 1972. Cours Théorique de Base Pour L'élaboration de la Fonte et de L'acier. IRSID, Dezembro.
- 12 STRANDH, J., 2005. A study of solid and liquid inclusion separation at the steel-slag interface. Tese de licenciatura. Suécia.
- 13 BASAK, S., DHAL, R. K. & ROY, G. G., 2010. Efficacy and Recovery of calcium during CaSi cored wire injection in steel melts. Ironmaking and Steelmaking, Volume 37, pp. 161-168.
- 14 CICCUTI, C. et al., 2001. Optimization of Calcium Treatment to Improve Castability. Steelmaking Conference Proceedings, pp. 871-882.
- 15 CHOUDHARY, S. & GHOSH, A., 2008. Thermodynamic Evaluation of Formation of Oxide-Sulfide Duplex Inclusion in Steel. ISIJ International, Volume 48, pp. 1552-1559.
- 16 HIGUCHI, Y., NUMATA, M., FUKAGAWA, S. & SHINME, K., 1996. Inclusion Modification by Calcium Treatment. ISIJ International, Volume 36, pp. 151-154.
- 17 BANNENBERG, N., 1995. Inclusion Modification to Prevent Nozzle Clogging. Steelmaking Conference Proceedings, pp. 457-463.
- 18 GELDENHUIS, J. & PISTORIUS, P., 2000. Minimization of Calcium Additions to Low Carbon Steel Grades. Ironmaking and Steelmaking, Volume 27, pp. 442-449.
- 19 KAY, D., 1986. Inclusions in calcium treated steels. International Symposium on the effects and control of inclusions and residual steels - 2^o Annual Conference on Metallurgists, 25, Toronto, Canada
- 20 MERCIER, M. F., Maio/2014. Cálculo dinâmico para adição de cálcio silício para aço microligado ao cromo e molibdênio. Dissertação de Mestrado da Escola de Engenharia da UFMG.
- 21 PIRES, J. C. & GARCIA, A., 2004. Modification of Oxide Inclusions Present in Aluminum-Killed Low Carbon Steel by Addition of Calcium. Revista Escola de Minas, Ouro Preto, 57(3), pp. 183-189.

- 22 PIRES, J. & GARCIA, A., 2004. Study of the nature of non-metallic inclusions in samples of aluminum and silicon killed low carbon steels, collected in the refining treatment and continuous casting stages. *Materials Research*, 7(4), pp. 517-521.
- 23 KIESSLING, R. & LANGE, N., 1964. Non-metallic inclusions in steel (Part I: Inclusions belonging to the pseudo-ternary system MnO-SiO₂- Al₂O₃ and related systems). The Iron and Steel Institute, London, UK.
- 24 KIESSLING, R. & LANGE, N., 1996. Non-metallic inclusions in steel (Part II: Inclusions belonging to the systems MgO-SiO₂- Al₂O₃, CaO-SiO₂- Al₂O₃ and related oxide systems. The Iron and Steel Institute, London, UK.
- 25 LARSEN, K. & FRUEHAN, R. J., 1990. Calcium Modification of Oxide Inclusions. *Iron & Steelmaking*, pp. 45-51.
- 26 STORY, S. R., PICCONE, T. J., FRUEHAN, R. J. & POTTER, M., 2004. Inclusions Analysis to Predict Casting Behavior. *Iron & Steel Technology*, pp. 163-169.
- 27 TURKDOGAN, E. T., 1988. METTALLURGICAL CONSEQUENCES OF CALCIUM RETENTION IN LIQUID AND SOLID STEEL. *Proceedings of the First International Calcium Treatment Symposium*, pp. 3-13.