

André Luiz V. da Costa e Silva

REFINO DOS AÇOS

Fundamentos e aplicações

Blucher

 CBMM

ANDRÉ LUIZ V. DA COSTA E SILVA

Refino dos Aços

Fundamentos e Aplicações

© 2023 André Luiz V. da Costa e Silva
Editora Edgard Blücher Ltda.

Editor Edgard Blücher
Publisher Eduardo Blücher
Produção editorial Jonas Eliakim
Preparação de texto Samira Panini
Diagramação Romério Damascena
Capa Laércio Flenic
Imagem de capa iStock

Blucher

Rua Pedroso Alvarenga, 1245, 4º andar
04531-934 – São Paulo – SP – Brasil
Tel.: 55 11 3078-5366
contato@blucher.com.br
www.blucher.com.br

Segundo Novo Acordo Ortográfico, conforme 5. ed. do *Vocabulário Ortográfico da Língua Portuguesa*, Academia Brasileira de Letras, março de 2009.

É proibida a reprodução total ou parcial por quaisquer meios sem autorização escrita da editora.

Todos os direitos reservados pela Editora Edgard Blücher Ltda.

FICHA CATALOGRÁFICA

Costa e Silva, André Luiz V.
Refino dos aços / André Luiz V. da Costa e Silva. - São Paulo : Blucher, 2023.
460 p. : il.

Bibliografia
ISBN 978-65-5506-106-2

1. Aço 2. Ligas (Metalurgia) I. Título

22-1241
CDD 669.142

Índice para catálogo sistemático:
1. Aço 2. Siderurgia 3. Aciaria 4. Termodinâmica

Sumário

Capítulo 1 O refino dos aços e seus objetivos.....	1
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 O REFINO E AS CARACTERÍSTICAS DOS PRODUTOS DE AÇO	2
3 PRINCIPAIS FATORES QUE DEFINEM A QUALIDADE DOS PRODUTOS DE AÇO	2
3.1 Composição química.....	3
3.1.1 <i>Composição química visada</i>	3
3.1.2 <i>Faixas de composição química</i>	3
3.1.2.1 Exemplo: Aços para a construção mecânica.....	4
3.1.2.2 Exemplo: Aços inoxidáveis	5
3.1.2.3 Exemplo: Aços estruturais	5
3.1.3 <i>Elementos residuais</i>	5
3.1.3.1 Fósforo e enxofre	5
3.1.3.2 Impurezas metálicas	6
3.1.3.3 Outros residuais	6
3.1.4 <i>Gases</i>	6
3.1.4.1 Oxigênio.....	6
3.1.4.2 Nitrogênio.....	8
3.1.4.3 Hidrogênio.....	9
3.2 Estrutura.....	9
3.2 Estrutura.....	9
4 OS OBJETIVOS DO REFINO.....	13
5 A ORGANIZAÇÃO DESTE LIVRO.....	13
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	14

Capítulo 2 Fundamentos de termodinâmica para o refino	17
1 INTRODUÇÃO	17
2 A ESTRUTURA DA TERMODINÂMICA.....	18
2.1 O enfoque da termodinâmica e o de outras ciências	18
3 CONCEITOS BÁSICOS.....	19
4 VARIÁVEIS TERMODINÂMICAS	20
4.1 Quantidade de matéria, “tamanho” e concentração do sistema	20
4.2 Medidas de concentração	20
5 AS LEIS DA TERMODINÂMICA	20
5.1 Primeira Lei da Termodinâmica	21
5.2 Segunda Lei da Termodinâmica	21
5.3 Terceira Lei da Termodinâmica	21
6 PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA.....	21
6.1 O “zero” das funções de energia	24
6.2 Balanço térmico de fornos de aciaria	26
6.2.1. <i>Balanço de massa e balanço térmico simplificados de um conversor</i>	26
6.2.1.1 Entradas do conversor.....	27
6.2.1.2 Saídas do conversor.....	27
6.2.1.3. Outras entradas e saídas	27
6.2.1.4 Balanço de massa	27
6.2.1.4 Balanço térmico (balanço de entalpia).....	27
6.3 Entalpia de reação	30
6.4 Variação das propriedades no processo de mistura	31
6.4.1 <i>O processo de mistura</i>	31
6.4.2 <i>A variação das propriedades</i>	32
7 EFEITOS TÉRMICOS DE ADIÇÕES	33
7.1 Elementos puros – Exemplo	33
7.1.1 <i>Solução “simples”</i>	33
7.1.1.1 Balanço de massa	33
7.1.1.2 Balanço térmico (balanço de entalpia).....	33
7.1.2 <i>Solução mais “complexa”</i>	34
7.1.3 <i>Solução por termodinâmica computacional</i>	36
7.2 O efeito do solvente	37
7.3 Outras adições	37
7.3.1 <i>Solução “simples”</i>	37
7.3.1.1 Balanço de massa	37
7.3.1.2 Balanço térmico (balanço de entalpia).....	38
7.3.2 <i>Solução mais “complexa”</i>	38
7.3.3 <i>Solução por termodinâmica computacional</i>	39
7.4 Ferroligas	39
8 A SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA	39
8.1 Um exemplo de aplicação da Segunda Lei da Termodinâmica: o conceito de transformação reversível	40
8.1.1 Transformações no reservatório	41
8.1.2 Transformações no sistema	41
9 CÁLCULOS DE ENTROPIA E A TERCEIRA LEI DA TERMODINÂMICA	42

9.1 Variação de entropia na fusão	42
9.2 Variação de entropia na vaporização	42
9.3 Variação da entropia com a temperatura	42
9.4 A primeira e a segunda leis combinadas	43
9.5 Relações entre as funções termodinâmicas G, H, S e C_p	43
9.6 Condições de equilíbrio	44
9.7 Condições de equilíbrio para sistema unário	44
9.8 Condições de equilíbrio para sistema multicomponente	45
9.8.1 Condições de equilíbrio em um sistema multicomponente – exemplo	45
9.8.2 Atividade	46
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	48

Capítulo 3 Cálculos de equilíbrio termodinâmico – fundamentos e exemplos.....	49
1. INTRODUÇÃO.....	49
2. EQUILÍBRIO EM SISTEMAS REATIVOS.....	50
2.1 Tabulações de variações de energia livre de formação	50
2.1.1 Estados de referência e tabulações de αG	50
2.2 Cálculos de equilíbrio em sistemas reativos.....	54
3 QUOCIENTE DAS ATIVIDADES E CONSTANTE DE EQUILÍBRIO.....	55
4 SOLUÇÕES	57
4.1 Leis experimentais do comportamento das soluções.....	57
4.1.1 Lei de Dalton	57
4.1.2 Lei de Raoult.....	57
4.1.3 Lei de Henry	57
4.1.4 Cálculo da atividade na região da Lei de Henry	58
4.1.5 Desvio da idealidade	60
4.1.6 Valores de coeficientes de atividade em soluções à base de Fe e de Ni.....	60
4.1.7 Miscibilidade parcial.....	62
4.1.8 Lei de Sieverts.....	63
4.1.9 Equilíbrio entre solutos diluídos no ferro	64
4.2 Um método mais simples. Uso dos dados de formação de solução diluída – A energia livre de mistura	67
4.2.1 Exercícios sobre a relação entre a energia livre de mistura e o coeficiente de atividade da lei de Henry.....	70
4.2.2 Usar a variação de energia livre de mistura para cálculos de equilíbrio.....	70
4.3 Diferença entre αG^0 e αG	71
4.4 Uma formulação “não clássica”	72
5 INTERAÇÕES ENTRE SOLUTOS	73
5.1 O Formalismo de Wagner para a interação	74
5.1.1 Interações expressas em fração molar ou fração atômica.....	74
5.1.2 Interações expressas em percentagem em peso.....	74
5.2 Exemplos de interações calculadas.....	77
5.2.1 Fe-Si-O	77
5.2.2 Sistema Fe-Al-O.....	80
5.2.2.1 Cálculo simplificado da desoxidação por alumínio	82

6	COMPETIÇÃO POR UM SOLUTO	83
6.1	Fe-Si-Al-O.....	83
6.2	Fe-Cr-C-O.....	86
7	ALGUNS COMENTÁRIOS SOBRE DADOS TERMODINÂMICOS	88
7.1	Dissolução do oxigênio no ferro.....	89
7.1.1	<i>Lei de Sieverts</i>	89
7.1.2	<i>Solubilidade</i>	90
7.2	Coefficientes de interação	91
7.3	Formação de alumina na desoxidação do aço, sistema Fe-Al-O.....	92
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94

Capítulo 4 Físico-química de soluções simples..... 99

1	INTRODUÇÃO	99
2	MODELOS DE SOLUÇÕES.....	99
2.1	Como descrever matematicamente a energia livre de diferentes fases?.....	99
2.1.1	<i>Elementos puros</i>	100
2.1.2	<i>Estado de referência para elementos puros</i>	100
3	MODELOS PARA SOLUÇÕES SÓLIDAS E LÍQUIDAS	100
3.1	Solução ideal.....	100
3.2	Solução regular.....	102
3.2.1	<i>Contagem dos pares mistos A-B na solução regular</i>	102
3.2.2	<i>Contagem dos pares A-A e B-B na solução regular</i>	103
3.2.3	<i>Uso do modelo de solução regular para a aproximação de soluções reais</i>	103
3.3	Formalismo quadrático de Darken.....	104
3.4	Solução regular – coordenações diferentes.....	105
3.5	Modelo de sub-redes (<i>sub-lattices</i>) ou <i>compound energy formalism</i>	105
4	APLICAÇÃO DE POLINÔMIOS	107
5	PROPRIEDADES DAS SOLUÇÕES DE MAIS ALTA ORDEM A PARTIR DE BINÁRIOS	108
6	MODELOS TERMODINÂMICOS PARA AS PROPRIEDADES DAS ESCÓRIAS	109
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	110

Capítulo 5 Alguns sistemas binários de importância para o refino dos aços (e algumas combinações) 111

1	INTRODUÇÃO	111
2	O SISTEMA Fe-O (E O SISTEMA Ni-O).....	111
2.1	Equilíbrio Fe-O	111
2.2	Equilíbrio Ni-O.....	115
3	SISTEMA Fe-C	115
3.1	Oxidação do carbono (sistema Fe-C-O)	116
4	CÁLCIO NO AÇO.....	117
4.1	Termodinâmica do cálcio no aço.....	118
4.1.1	<i>Solubilidade do cálcio no ferro líquido</i>	118
4.1.2	<i>Interação com outros solutos</i>	118
4.1.2.1	Oxigênio.....	119
	<i>Formalismo de Wagner</i>	119

<i>Modelo de solução associado</i>	120
<i>Modelo de solução regular – formalismo quadrático</i>	120
4.1.2.2 Enxofre	121
4.1.2.3 Carbono.....	121
4.1.3 <i>Outros sistemas importantes com Fe-Ca</i>	124
4.1.3.1 Fe-Ca-O-S.....	124
4.1.3.2 Fe-Ca-O-S-Al e outros sistemas complexos.....	124
4.2 Tratamentos com cálcio	124
4.2.1 <i>Soluções clássicas</i>	124
<i>Soluções com emprego da termodinâmica computacional</i>	123
4.2.2 <i>Cálcio – sumário</i>	124
5 MAGNÉSIO NO AÇO.....	124
5.1 Termodinâmica do magnésio no aço	125
5.1.1 <i>Solubilidade do magnésio no ferro líquido</i>	125
5.1.2 <i>Interação com outros solutos</i>	125
5.1.2.1 Oxigênio.....	125
5.1.2.2 Solubilidade do MgO no ferro	126
<i>Aplicação do formalismo de Wagner ao equilíbrio Fe-Mg-O</i>	127
<i>Enxofre</i>	127
<i>Cromo e níquel</i>	127
5.2 Magnésio no aço – exemplos	128
5.2.1 <i>Equilíbrio (Fe)-Mg-Al-O e inclusões com espinélio</i>	128
5.2.2 <i>Magnésio – sumário</i>	130
6 HIDROGÊNIO E NITROGÊNIO NO AÇO	130
6.1 Sistema Fe-H	130
6.2 Sistema Fe-H-O	131
6.3 Sistema Fe-N	131
7 NITRETO DE TITÂNIO EM AÇOS.....	132
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	133

Capítulo 6 Escórias – estrutura, propriedades e reações envolvendo escórias.....

1 INTRODUÇÃO.....	135
2 ESTRUTURAS DAS ESCÓRIAS.....	136
3 BASICIDADE.....	137
3.1 Solubilidade e saturação.....	142
3.1.1 <i>Exemplo: Dissolução de alumina em pó de cobertura de lingotamento</i>	145
4 SISTEMAS IMPORTANTES PARA O ENTENDIMENTO DAS ESCÓRIAS	146
4.1 Sistemas CaO-MgO-“FeO”. Sólidos de estrutura “cúbica”	146
4.1.1 <i>Sistemas MgO-“FeO” e CaO-“FeO”</i>	146
4.2 Sistemas complexos envolvendo “FeO”	147
5 REAÇÕES IMPORTANTES ENVOLVENDO ESCÓRIAS.....	148
5.1 Escórias e desfosforação	148
5.1.1 <i>Reações de desfosforação</i>	150
5.1.2 <i>Capacidade de fosfato</i>	151

5.1.3 Razão de distribuição de fósforo.....	152
5.1.4 Fórmulas empíricas.....	152
5.1.4.1 Fórmula de Healy	152
5.1.4.2 Fórmulas de Suito e Inoue	153
5.1.4.3 Relação empírica de Turkdogan.....	153
5.1.4.3 Fórmula de Bergman com basicidade ótica	154
5.1.5 Presença de fases sólidas na desfosforação	155
5.2 Escórias e dessulfuração	157
5.2.1 Introdução	157
5.2.2 Razão de partição do enxofre	161
5.2.3 Relações empíricas	161
5.2.3.1 Relação proposta por Turkdogan	161
5.2.3.2 Sano e a basicidade ótica	162
5.2.3.3 Ajuste empírico de Gaye (IRSID).....	162
5.2.3.5 Relação de Sosinky e Sommerville	162
5.2.3.5 Relação de Tsao e Katayama.....	163
5.2.4 Comparação de alguns modelos empíricos para a partição de enxofre.....	163
6 MODELOS TERMODINÂMICOS PARA AS PROPRIEDADES DAS ESCÓRIAS	163
6.1 Formalismo quadrático (Ban-ya)	163
6.2 Modelo de Kapoor-Frohberg-Gaye	164
6.3 Modelo Quase-químico.....	165
6.4 Formulações empíricas.....	165
7 VISCOSIDADE DE ESCÓRIAS.....	167
7.1 Dependência da temperatura	168
7.2 Dependência da composição química	169
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	170

Capítulo 7 Fundamentos da cinética dos processos de refino

1 INTRODUÇÃO	173
2 FUNDAMENTOS DA CINÉTICA EM REFINO DOS AÇOS	174
3 ETAPAS DE UM PROCESSO HETEROGÊNEO	174
3.1 Um processo simples – remoção de nitrogênio do aço líquido.....	174
3.1.1 Reação química muito mais lenta do que as etapas de transporte.....	177
3.1.2 Transporte de nitrogênio no metal muito mais lento do que as demais etapas ..	177
3.1.3 Transporte de nitrogênio no gás muito mais lento do que as demais etapas.....	178
3.1.4 Controle misto	178
4 MODELOS DE TRANSPORTE DE MASSA EM FLUIDOS	179
4.1 Camada limite ou filme estacionário.	179
4.2 Teoria da renovação da superfície	180
4.3 Exemplos “simples”	181
4.3.1 Remoção do nitrogênio do aço líquido.....	181
4.3.2 Remoção do hidrogênio do aço líquido.....	183
4.3.3 Evaporação do manganês de ligas Fe-Mn	185
4.4 Processos com variação da composição (e potencial químico) na segunda fase...	187
4.4.1 Modelo effective equilibrium reaction zone (zona de reação de equilíbrio	

<i>efetivo) e modelos de circulação</i>	188
4.4.1.1 Modelo de circulação	188
4.4.1.2 Modelo <i>effective equilibrium reaction zone</i> (zona de reação de equilíbrio efetivo)	189
5 CINÉTICA DAS REAÇÕES QUÍMICAS	190
5.1 Teoria das taxas de reação absolutas (aplicada a reações heterogêneas)	190
5.2 Reações próximas ao equilíbrio	191
5.3 Molecularidade ou classificação empírica da “ordem da reação”	192
5.3.1 <i>Um outro exemplo “simples” (etapa controladora em um processo envolvendo transporte e reação química)</i>	192
6 EFEITOS LIGADOS À SUPERFÍCIE – ADSORÇÃO EM REAÇÕES METAL-GÁS	193
7 CINÉTICA DA REAÇÃO DE DESCARBURAÇÃO DO FERRO	196
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	200
Capítulo 8 Cinética – interações entre fases	203
1 INTRODUÇÃO	203
2 SISTEMAS LÍQUIDO-GÁS	203
2.1 Injeção submersa	204
2.1.1 Agitação – modelos macroscópicos de injeção localizada	204
2.1.2 Agitação – modelos macroscópicos de injeção distribuída	208
2.1.3 Comportamento “físico” das bolhas injetadas	208
2.2 Jatos não submersos	209
2.2.1 <i>Jatos coerentes</i>	216
3 SISTEMAS LÍQUIDO-LÍQUIDO-GÁS	217
3.1 Agitação gás-metal e escória. Abertura da escória (formação de “olho”), emulsificação local e transferência de massa	217
3.2 Emulsões e espumas em metalurgia	219
3.2.1 <i>Espuma – escória espumante</i>	220
3.3 Agitação gás-metal e aglomeração e transporte (para a eliminação) de inclusões não-metálicas	224
3.3.1 <i>Mecanismos de aglomeração e separação</i>	226
3.3.2 <i>Eliminação de inclusões por bolhas</i>	227
4 SISTEMAS LÍQUIDO-SÓLIDO	227
4.1 Processos de dissolução com ou sem reação interfacial	227
4.1.1 <i>Modelo das partículas em contração</i>	228
4.1.2 <i>Dissolução com formação de camada intermediária</i>	232
4.1.3 <i>Dissolução da cal em escórias</i>	233
4.1.3.1 Influência da composição química da escória	233
4.1.3.2 Emprego do modelo da dissolução com formação de camada intermediária	236
4.1.4 <i>Fusão e dissolução de sucata</i>	238
4.1.5 <i>Fusão e dissolução de ferroligas</i>	240
5 NUCLEAÇÃO	242
5.1 Nucleação de gás em líquido	243
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	248

Capítulo 9 Refino primário – conversão	255
1 PROCESSOS DE REFINO DOS AÇOS.....	255
2 HISTÓRICO	255
2.1 Processo Siemens-Martin BOHF (<i>Basic Open-Hearth Furnace</i>)	256
2.2 Processos de conversão	257
3 CONVERSÃO	258
3.1 Conversores de sopro por cima	258
3.2 Evolução da composição química no conversor.....	259
3.3 Carga do conversor.....	260
3.4 Sopro de oxigênio (por cima).....	260
3.5 Reações na emulsão	264
3.5.1 Mecanismo de descarburização na emulsão	264
3.5.2 Um modelo global das reações na emulsão.....	266
3.6 Reações na zona de impacto	268
3.7 Gás de exaustão – sopro por cima.....	268
3.7.1 Gás de exaustão – captação e aproveitamento	269
3.7.2 Gás de exaustão e a descarburização	270
3.7.3 Cinética da reação de descarburização	272
3.8 Sopro por baixo	274
3.8.1 Reações no sopro de oxigênio por baixo	275
3.8.2 Ventaneiras e refrigerante.....	279
3.8.3 Sopro e refino	280
3.9 Pós-combustão	280
3.10 Teor de hidrogênio.....	281
3.11 Partição dos elementos entre metal e escória.....	281
3.11.1 Partição do fósforo	281
3.12 Sopro combinado	282
3.13 Modelos e controle de conversores	286
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	290
Capítulo 10 Refino primário – forno elétrico a arco.....	295
1 INTRODUÇÃO.....	295
2 EQUIPAMENTO – VISÃO BÁSICA	296
2.1 Circuito elétrico.....	298
2.2 Eletrodos.....	298
2.3 Escória espumante	299
3 CARGA DO FORNO ELÉTRICO A ARCO.....	300
4 REFINO NO FORNO A ARCO.....	302
4.1 Refino em fornos de elevada produtividade.....	302
4.2 Aspectos fluidodinâmicos.....	304
4.3 Pré-aquecimento da sucata.....	309
4.4 Fusão	309
4.5 Descarburização e desfosforação	311
4.6 Desoxidação e dessulfuração	311
5 CONTROLE DO PROCESSO NO FEA	311

6 OPERAÇÃO DO FEA COM DIFERENTES CARGAS E MODOS DE CARREGAMENTO....	313
6.1 Carregamento contínuo	313
6.2 Gusa líquida	313
6.3 Pré-reduzidos	313
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	315
Capítulo 11 Refino secundário.....	319
1 INTRODUÇÃO.....	319
2 OPERAÇÕES SIMPLES – ADIÇÃO DE LIGAS E HOMOGENEIZAÇÃO	320
3 FORNO PANELA E SIMILARES.....	322
3.1 Operações usuais em forno panela.....	322
3.1.1 Forno panela	322
3.1.2 Etapas do refino secundário em FP	323
3.1.3 Uma nota sobre o rendimento das adições.....	324
3.1.4 Desoxidação com alumínio – escórias	325
3.1.5 Desoxidação com silício e silício-manganês – escórias.....	326
3.1.6 Homogeneização e dessulfuração	329
3.1.7 Eliminação e controle de inclusões não-metálicas.....	333
3.1.8 Modificação e controle de inclusões não-metálicas	334
3.1.9 Desfosforação em forno panela	338
4 DEGASEIFICAÇÃO.....	338
4.1 Remoção de gases dissolvidos	338
4.1.1 Hidrogênio.....	338
4.1.2 Nitrogênio.....	340
4.2 Desoxidação pelo carbono sob vácuo.....	340
4.3 Descarburacão sob vácuo	340
4.4 Processos de degaseificação.....	340
4.4.1 Degaseificação no jato	342
4.4.2 Degaseificação em panela.....	342
4.4.3 Degaseificação por circulação.....	344
4.5 PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS.....	348
4.5.1 Termodinâmica e a importância de p_{CO}	348
4.5.2 Processo VOD	351
4.5.3 Processo AOD	352
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	356
Capítulo 12 Solidificação e lingotamento.....	363
1 INTRODUÇÃO.....	363
2 CONTRAÇÃO DE SOLIDIFICAÇÃO	364
3 SOLIDIFICAÇÃO – EXTRAÇÃO DE CALOR	365
3.1 Molde isolante ou de baixa condutividade.....	365
3.2 soluções simplificadas para o progresso da solidificação.....	367
4 SOLIDIFICAÇÃO EM UM INTERVALO DE TEMPERATURA.....	369
4.1 Redistribuição de soluto na solidificação.....	370
4.1.1 Modelo de Gulliver-Scheil: líquido homogêneo	371

4.1.2 Modelo de Tiller, Jackson, Rutter e Chalmers: difusão no líquido.....	375
4.1.3 Modelo de Burton, Prim e Slichter: difusão e convecção no líquido.....	377
4.2 Instabilidade da interface e crescimento não plano: crescimento dendrítico	377
4.3 Estrutura de lingotes e produtos de lingotamento contínuo.....	381
4.4 Segregação	383
4.4.1 Microsegregação	383
4.4.2 Espaçamento interdendrítico	385
4.4.3 Modelamento da segregação interdendrítica	386
4.4.3.1 Modelo de Brody e Flemings	386
4.4.3.2 Modelo de Clyne e Kurz	387
4.4.3.3 Modelos de Matsumiya e colaboradores.....	388
4.4.4 Exemplos de cálculos de microsegregação usando termodinâmica computacional.....	388
4.4.5 Exemplo de microsegregação usando a teoria do campo de fases (Phase field)	391
4.4.6 Gases, aços efervescentes e bolhas (blowholes, pinholes).....	392
4.4.6.1 Aços efervescentes.....	392
4.4.6.2 Bolhas – blowholes e pinholes.....	395
4.4.7 Macrosegregação	397
5 LINGOTAMENTO CONVENCIONAL: AÇO ACALMADO.....	399
5.1 Tipos de lingotes – técnicas de lingotamento.....	400
5.1.1 Estrutura de lingotes.....	401
5.1.1.1 Rechupes	401
5.1.1.2 Macrosegregação	404
5.1.1.3 Segregação em “A”	404
5.1.1.4 Segregação negativa (base) e positiva (topo)	404
5.1.1.5 Segregação em “V”	404
5.2 Lingotamento contínuo.....	405
5.3 Perfil da máquina e do molde.....	408
5.4 Distribuidor (tundish)	408
5.4.1 Reações com o revestimento do distribuidor.....	411
5.4.2 Reações com o pó de cobertura do distribuidor	411
5.5 Molde – pó de cobertura	412
5.6 Macrosegregação no lingotamento contínuo.....	413
5.6.1 Movimento de líquido interdendrítico em lingotamento contínuo.....	413
5.6.2 Modelamento de spot segregates na macrosegregação.....	414
5.6.3 Soft-reduction	415
6 TRINCAS NO LINGOTAMENTO	416
6.1 Trincas a quente (hot tears)	416
6.2 Ductilidade a quente do aço – medida e sua relevância para o lingotamento contínuo...	417
6.2.1 Forças sobre o veio	417
6.2.2 Variação da temperatura no veio	418
6.2.3 Medidas de ductilidade a quente.....	419
6.3 Aços peritéticos	424
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	426
Índice remissivo.....	437

O refino dos aços e seus objetivos

1 INTRODUÇÃO

Produtos de ferro são usados pela humanidade desde, pelo menos, 1200 a.C. Embora o ferro seja um dos cinco elementos mais abundantes na crosta terrestre, em peso, as ocorrências de ferro metálico na natureza são raras, normalmente associadas a meteoritos, já que a forma estável do ferro exposto ao ar são os óxidos de ferro. Assim, para obter produtos de ferro, a humanidade desenvolveu processos para extraí-lo dos minérios de ferro mais comuns, aqueles à base de óxido de ferro. O fato de que os combustíveis mais facilmente encontrados na natureza são ricos em carbono e o carbono, em condições adequadas, pode reduzir¹ o óxido de ferro a ferro metálico foi decisivo no desenvolvimento de produtos e artefatos à base de ferro.

A presença de carbono durante as principais etapas do processamento usado para obter produtos de ferro também deve ter sido responsável pela observação de que adicionar carbono ao ferro produz importantes efeitos sobre suas propriedades, dando origem às principais ligas de ferro: aços e ferros fundidos.

Durante muitos séculos, a produção de ferro e suas ligas prosseguiu de forma artesanal, envolvendo diversos tipos de processos de redução, vários associados a trabalho mecânico, e algum controle das condições de aquecimento e resfriamento. No século XVIII, a percepção de que adições significativas de carbono reduziam sensivelmente o ponto de fusão das ligas de ferro e viabilizavam a produção em escala industrial, de metal rico em ferro, líquido, foi fundamental para o início da produção em grande escala de ligas ferrosas. Partindo de cerca de 40000 t² anuais em 1856 [1] chegou-se à situação presente, no início do século XXI, em que cerca de 1800 Mt (em 2018-19 [2]) de aço são produzidas anualmente. (Para comparação, a capacidade de produção mundial de cimento é de 2800 Mt anual [3]).

1 Redução: converter do estado oxidado ao estado neutro ($\text{Fe}^{+3} + 3 \text{e}^- = \text{Fe}$); o oposto de oxidação. Observar ao longo do texto, para não confundir *reduzir*, contrário de *oxidar* com *reduzir*, diminuir. Os dois sentidos são empregados.

2 Ao longo deste livro, as unidades e prefixos do sistema internacional são empregados, exceto quando indicado de outra forma.

É evidente que a produção dessa quantidade de aço por ano, a preços médios próximos a 0,5-2 USD/kg, envolve uma indústria que precisa ser extremamente eficiente e competitiva. Além disso, as demandas de desempenho e qualidade colocadas atualmente sobre os aços, fazem com que estes sejam materiais extremamente complexos, e que, rotineiramente, na sua produção, seja necessário garantir o controle preciso de pelo menos cinco elementos químicos presentes em sua composição. Em aços de sofisticação mediana, controla-se a presença de diversos elementos em partes por milhão³ e manipula-se a estrutura com uma precisão nunca antes experimentada [4, 5].

Esse cenário fez com que a engenharia do processamento do aço tenha evoluído de forma significativa nas últimas décadas. Em particular, as operações de refino dos aços, essenciais para que determinadas propriedades e características do produto possam ser atingidas com o processamento posterior, sofreu uma transição dramática do empirismo dos anos 1930-40 para um enfoque de elevada tecnologia e controle já no final do século XX. Neste livro, busca-se apresentar os principais aspectos tecnológicos e científicos que permitiram o desenvolvimento desse conjunto de operações que se passam em aciarias e são denominadas, de forma geral, de “refino do aço”. Alguns aspectos básicos dos processos de solidificação também são abordados, em vista da integração destes com os processos de refino em praticamente todas as aciarias do mundo.

É importante observar que o aço é um dos mais importantes materiais de engenharia há cerca de um século [6]. Por diversas ocasiões, nesse período, foram previstas mudanças radicais: a grande evolução dos polímeros nas décadas de 1960-70, por exemplo, levou à previsão de que a participação do aço, como material de construção no automóvel, por exemplo, seria dramaticamente reduzida. O aparecimento de diversos materiais opcionais para a embalagem de alimentos, também gerou a expectativa, não concretizada, de que as “latas” de aço para alimentos seriam eliminadas. Essas previsões frustradas se devem, em grande parte, à pujança da indústria do aço que, sistematicamente, desenvolve novos produtos com características cada vez mais adequadas aos empregos contemplados, por preços competitivos. Assim, o estudo dos processos de produção do aço, em particular dos processos de refino de aços, deve ser feito tendo em mente que todos os processos são desenvolvidos, aprimorados ou eliminados, em função do usuário do produto. Demandas objetivas sobre os produtos conduzem a alterações dos processos: tais alterações decorrem, fundamentalmente, da necessidade de produzir algum aço até então não produzido⁴ ou de

produzir um aço já produzido, de forma mais econômica. Caso contrário, o estudo dos processos de produção do aço pode parecer ter um fim em si mesmo ao invés de ser movido pela necessidade de manter o aço como um material competitivo num cenário mutante de novos materiais e novas demandas.

2 O REFINO E AS CARACTERÍSTICAS DOS PRODUTOS DE AÇO

As características dos produtos de aço são definidas pela combinação de composição química e estrutura. A composição química dos produtos siderúrgicos é definida, praticamente, na aciaria, nos processos de refino⁵. Importantes aspectos da estrutura tais como segregação e limpeza interna (inclusões não-metálicas) são também definidos nesses processos. A aciaria tradicionalmente inclui a área de lingotamento, onde a solidificação ocorre. Nas etapas de conformação mecânica (como forjamento e laminação), as características estruturais produzidas na solidificação são modificadas, dando origem a outras importantes características dos produtos, tais como a anisotropia de propriedades mecânicas. Assim, os processos na aciaria e os tratamentos termomecânicos têm importância crítica para a definição das características dos produtos de aço.

Nesta introdução discute-se as variáveis críticas para a qualidade dos produtos finais de aço, destacando-se aquelas em que os processos de refino têm influência direta.

3 PRINCIPAIS FATORES QUE DEFINEM A QUALIDADE DOS PRODUTOS DE AÇO

A composição química e a estrutura combinadas definem as características dos produtos de aço. Estas duas famílias de fatores podem ser afetadas por diferentes processos industriais, como indicado na Tabela 1.1.



Para um produtor de aço, a “solução” da equação da Tabela 1.1 é realizada a partir da definição das propriedades desejadas. A solução é limitada, primeiramente, pelas características especificadas pelo cliente (que não podem, portanto, ser alteradas pelo produtor). Posteriormente, considerando as limitações técnicas de seus processos e as limitações de custo, o produtor define a combinação mais adequada de composição química e estrutura (em função das suas instalações de processamento) para atender as propriedades desejadas, respeitando os limites especificados pelo cliente e o custo adequado.

3 ppm, 1g/t ou 0,0001% em massa.

4 Ou atingir alguma característica ou propriedade de um aço até então não atingida.

5 Tratamentos termoquímicos posteriores podem alterar a composição química na região muito próxima à superfície do produto.

Tabela 1.1 Fatores que definem a qualidade dos produtos de aço

FATORES	COMPOSIÇÃO QUÍMICA	+	ESTRUTURA	=	PROPRIEDADES
					
Onde e como são controlados	<ul style="list-style-type: none"> – Aciaria: Elaboração primária, refino secundário – Tratamentos termoquímicos 		<ul style="list-style-type: none"> – Aciaria: Lingotamento – Tratamentos termomecânicos – Laminação e forjamento – Tratamento térmico 		

Compete à engenharia do produtor avaliar a especificação do cliente, em função de seus processos de produção e definir (a) se é capaz de produzir material que atenda às necessidades do cliente, (b) qual o roteiro de produção a ser empregado e (c) quais as especificações internas a serem adotadas em cada etapa do processo (ver detalhes nos próximos itens) com custo compatível.

É evidente que toda vez que o processo de produção não se passa em um produtor apenas, essa avaliação se torna mais complexa e a possibilidade de falhas no processo (que resultem em material que não atende às propriedades especificadas) aumenta.

Entretanto, convém definir os aspectos mais relevantes dos fatores “composição química” e “estrutura”, citados na Tabela 1.1.

3.1 Composição química⁶

Em um aço, além do ferro, estão presentes vários elementos químicos, em diferentes quantidades. Alguns desses elementos são adicionados deliberadamente, durante a elaboração e alguns estão presentes no aço em função das matérias-primas e dos processos utilizados. De uma forma geral, na maior parte das especificações há limites de composição química especificados para alguns elementos, enquanto para outros, não existem limites especificados. Não há uma correlação direta entre especificação e adição deliberada: há elementos que são especificados e não são adicionados deliberadamente (ex: elementos residuais, ver Item 3.1.3) e há elementos que não são especificados e são adicionados deliberadamente (p.ex: desoxidantes, em alguns aços). Por outro lado, há elementos que não são especificados e que podem ter

importante influência no desempenho do produto. Frequentemente, a presença ou os teores desses elementos são controlados de forma indireta (no caso do hidrogênio, por exemplo, ver Item 3.1.4.3).

3.1.1 Composição química visada

Normalmente, quando se faz referência a composição química de um aço é comum pensar-se na composição química “visada”. A composição química visada é aquela ideal para se atingir, com o processamento termomecânico posterior, a estrutura desejada e, conseqüentemente, as propriedades desejadas para o produto.

Mesmo quando não existe uma especificação de composição química para um produto, a aciaria tem uma composição química visada, em função das propriedades desejadas, do processamento previsto e do custo do produto.

Da mesma forma, dependendo do processamento posterior previsto, um mesmo conjunto de propriedades mecânicas desejadas, pode conduzir a diferentes estratégias de processamento e, conseqüentemente, a diferentes composições químicas visadas. Um exemplo típico são os aços para tubulações API 5L [7]. As usinas que produzem produtos planos para conformação posterior na forma de tubos, empregam, em geral, estratégias de laminação controlada e/ou resfriamento acelerado no final da laminação e projetam a composição visada dos aços para aproveitar ao máximo estas características do processo. Por outro lado, usinas que produzem tubos diretamente, frequentemente não têm a possibilidade de usar estratégias de laminação controlada tão agressivas quanto as usinas de aços planos (em função das restrições do processo de laminação de tubos) e usam tratamento térmico (como têmpera e revenimento) após a laminação. Nesse caso, outra estratégia de projeto da composição química visada é empregada.

3.1.2 Faixas de composição química

É impossível produzir, sistematicamente, em um processo industrial, aço com a composição química

⁶ Ao longo do texto, há várias menções à composição química e, conseqüentemente, à necessidade de análise química. A técnica de amostragem é importante, assim como o método de análise. Aspectos ligados a amostragem são discutidos ao longo do texto. Os cuidados com as análises são discutidos em item específico.

exatamente igual à composição química visada. O reconhecimento desse fato (ligado à capacidade do processo, ver adiante) faz com que se estabeleça faixas de composição química aceitáveis para cada aço.

Faixas de composição química são estabelecidas tanto por especificações, como pela necessidade de garantir o atendimento sistemático às características especificadas do produto. Naturalmente, as faixas especificadas são os limites máximos de variação aceitável na composição química. Para a garantia do atendimento a características especificadas é comum se estabelecer, internamente às usinas, faixas de composição mais rigorosas do que a especificação externa, ou mesmo, faixas para elementos não constantes da especificação externa.

A Figura 1.1 apresenta um exemplo simples dos aspectos que devem ser considerados, por uma aciaria, para o atendimento de uma determinada faixa. Neste exemplo, se for preciso decidir se uma corrida de 50 t de aço está dentro da faixa especificada para o teor de carbono, a primeira variável a considerar é qual o teor de carbono existente na massa de aço, neste momento. Ao amostrar a corrida, pode-se remover uma amostra para a análise por combustão, que pesa cerca de 1 g ou uma amostra para espectrômetro, com cerca de 50 g.

A primeira consideração é saber se essa amostra é, de fato, representativa das 50 t de aço dentro da panela. Para isso, a aciaria precisa saber sua capacidade de homogeneização do aço na panela, assim como a melhor posição para a amostragem ter uma elevada probabilidade de ser a mais representativa possível. A amostra deve ser analisada. A precisão global do método de análise definirá, também, a capacidade de atingir faixas mais estreitas. Maior precisão na análise de uma corrida homogênea, aumenta a segurança sobre o conhecimento da composição atual. Supondo que seja decidido que uma adição de carbono é necessária, é preciso conhecer o peso da corrida. Balanças são normalmente empregadas no carregamento dos processos de aciaria, mas nem todas aciarias têm balanças que meçam o peso de aço vazado na panela, por exemplo. O uso de balanças nas pontes rolantes é uma das maneiras de medir esse valor, ainda sujeito a passagem ou não de escória no vazamento. Supondo que seja conhecido o peso de aço na panela, é possível calcular o peso de carbono a adicionar. Supondo que se tenha uma fonte de carbono 100% pura, é preciso garantir (a) a correta pesagem do material a adicionar e (b) que este material efetivamente se incorpore à corrida e se distribua homogeneamente por todo aço líquido. A possibilidade de perda do carbono por oxidação, por exemplo, precisa ser considerada.

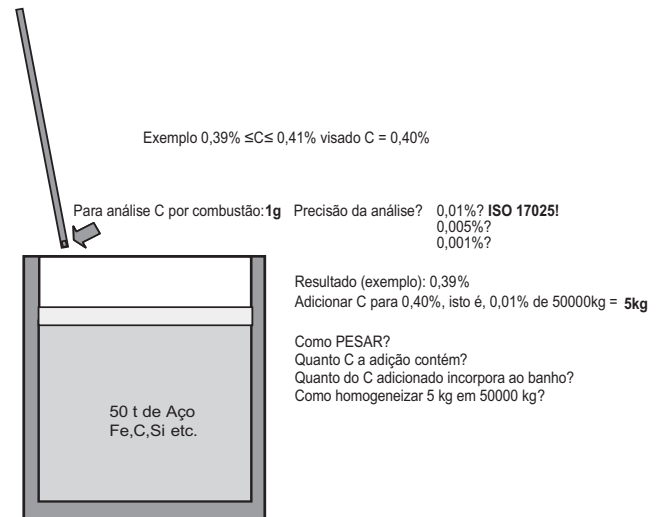


Figura 1.1 A capacidade de um processo de aciaria atender, sistematicamente, a determinada faixa de composição química depende de um grande número de variáveis: (a) agitação (homogeneidade) no vaso (normalmente panela) onde as adições finais são feitas, (b) representatividade da amostra removida, (c) precisão do método de análise química empregado, (d) conhecimento do teor do elemento a adicionar no material que será adicionado, por exemplo, ferroligas, (e) capacidade de pesar corretamente (tanto o aço na panela quanto a adição a ser feita), (f) rendimento da adição – por exemplo, adições oxidáveis podem se perder na escória, e (g) a adição, tempo, temperatura e agitação na panela. A figura apresenta um exemplo de uma adição de grafita para ajustar o teor de carbono de uma corrida.

3.1.2.1 Exemplo: Aços para a construção mecânica

Os aços para a construção mecânica (como AISI 4140, 4340, 8630 etc.) constituem uma família especial no que diz respeito a especificação da composição química. Como esses aços são frequentemente fornecidos antes do tratamento térmico final (usualmente tratamento de têmpera e revenido), essa família tem um cuidado especial na especificação das faixas de composição química, com vistas à garantia do atendimento às características desejadas após o tratamento térmico por um processador que não é, necessariamente, o produtor do aço. Ainda assim, existem especificações complementares visando garantir a temperabilidade (AISI 4140H [9]), por exemplo.

Quando determinada garantia de temperabilidade é especificada, é comum a aciaria produtora do aço estabelecer faixas de composição química mais restritivas do que a da especificação usual.

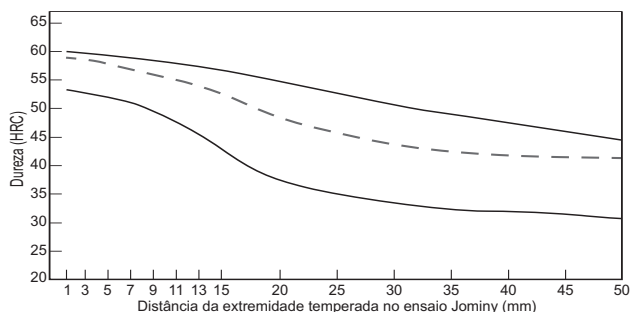


Figura 1.2 A linha tracejada indica as durezas medidas, em ensaio Jominy, para uma composição determinada de AISI 4140. As duas linhas sólidas indicam os limites máximo e mínimo esperados para o resultado do ensaio Jominy para os aços AISI 4140H [8]. A faixa de dureza correspondente à variação de composição dentro da faixa de composição química especificada para o aço AISI 4140 é ainda mais larga do que a indicada na figura. Os valores quando AISI 4140RH é especificado são próximos ao meio da faixa [9].

3.1.2.2 Exemplo: Aços inoxidáveis

No caso dos aços inoxidáveis, as faixas de composição química usualmente empregadas são mais amplas em relação às propriedades finais desejadas, do que no caso dos aços para a construção mecânica. A variação possível do teor de ferrita delta é um exemplo, no caso dos aços inoxidáveis austeníticos. Com composições que atendem perfeitamente o requisito de aços inoxidáveis austeníticos comerciais, como 304L ou 316L, é possível ter ferrita residual na estrutura, ou não [10]. Dependendo da aplicação, isso pode ser desejável, aceitável ou não (quando se precisa de um material não magnético, por exemplo). No caso dos aços inoxidáveis duplex, somente o ajuste cuidadoso da composição química visada, em conjunto com a temperatura do tratamento térmico de solubilização após a conformação a quente, permite que se obtenha valores do índice PRE (*pitting resistance equivalent*) [11] aproximadamente iguais na austenita e na ferrita, frações volumétricas aproximadamente iguais destas duas fases e ausência de fases intermetálicas indesejadas [12, 13].

3.1.2.3 Exemplo: Aços estruturais

Um exemplo interessante que permite comparar as faixas de composição química especificadas e as faixas de composição química que precisam ser controladas internamente pelo produtor ocorre nos aços estruturais. As especificações de composição química de aços estruturais (como ASTM A516 [14] e BS-EN-10025-3 [15]) são estabelecidas visando garantir a soldabilidade e limitar os principais residuais (P e S). Assim, existem limites máximos para os teores de C, Mn, Si e, frequentemente, para Cr, Mo e Ni, mas não existem teores mínimos especificados para estes elementos (no caso do material API 5L, há também a especificação de um “carbono equivalente” máximo, uma soma ponderada da concentração dos elementos que influem na temperabilidade).

Por outro lado, as especificações estabelecem propriedades mecânicas mínimas que devem ser atendidas em ensaios mecânicos. Indiretamente, esses requisitos de propriedades mecânicas estabelecem – em conjunto com o tratamento termomecânico escolhido – um limite inferior para o teor de carbono e para o conteúdo dos elementos de liga, de modo a garantir o atendimento ao requisito de propriedade mecânica. Assim, se a composição química especificada fosse considerada independentemente das propriedades mecânicas, aparentemente haveria um amplo espectro de composições químicas aceitáveis. Quando as propriedades mecânicas são consideradas, observa-se que é preciso estabelecer faixas de composição química que podem ser, inclusive, bastante estreitas (dependendo das dimensões do produto e do tratamento termomecânico empregado) de modo a se garantir o atendimento às propriedades mecânicas.

3.1.3 Elementos residuais

Elementos residuais são aqueles elementos cuja presença não é desejada, em determinado aço. A definição é de difícil generalização pois mesmo os elementos mais classicamente considerados como residuais (P e S) podem ser considerados desejados em determinados aços. Assim, por exemplo, aços de corte fácil podem ter teores elevados (até 0,1%) especificados de enxofre para formar inclusões não-metálicas que favorecem a quebra dos cavacos e, portanto, a usinabilidade [16, 17], e aços IF (*interstitial free*) de alta resistência podem ter teores elevados (até 0,06%) especificados de fósforo para causar o aumento da resistência mecânica [10, 18].

Classicamente, há um conjunto de elementos que são considerados elementos residuais. São os elementos fósforo e enxofre (P e S) e os metais Cu, Zn, Sn, As, Sb, Pb. A importância dada a esses residuais está ligada a uma combinação de sua ocorrência em aços e seu efeito sobre as propriedades deste material.

3.1.3.1 Fósforo e enxofre

O fósforo e o enxofre são impurezas para as quais existem processos bem desenvolvidos para sua remoção em aciaria. Além disso, existem também processos para sua remoção no gusa, antes da chegada à aciaria, no caso de aciarrias que trabalham com carga rica em gusa líquido.

O fósforo é uma impureza em alguns minérios de ferro e seus óxidos são completamente reduzidos durante o processo do alto-forno, de modo que o fósforo se incorpora ao gusa. Sua eliminação envolve, principalmente, o processamento em condições oxidantes na aciaria, como será visto nos capítulos subsequentes.

O enxofre é uma impureza importante nos carvões usados na produção de coque, redutor no processo de alto-forno. Durante o processo do alto-forno parte do enxofre da carga é incorporado ao metal. A eliminação do enxofre exige condições redutoras, na aciaria, como será visto nos próximos capítulos.

Além dessas origens, as sucatas de aço e ferro fundido, assim como o gusa sólido contém fósforo e enxofre, evidentemente.

3.1.3.2 Impurezas metálicas

Os metais Cu, Zn, Sn, As, Sb, Pb não são impurezas importantes nos minérios de ferro nem nos materiais carregados em alto-forno. Como resultado, o gusa produzido em alto-forno é praticamente isento desses elementos. Embora o cobre e, em menor escala, o chumbo, possam ser usados como elementos de liga em alguns aços (o cobre, em aços “patináveis” com resistência a corrosão atmosférica, e em alguns aços inoxidáveis, e o chumbo em aços de usinagem “fácil”). A principal fonte desses elementos como residuais, na produção de aços é a contaminação da sucata.

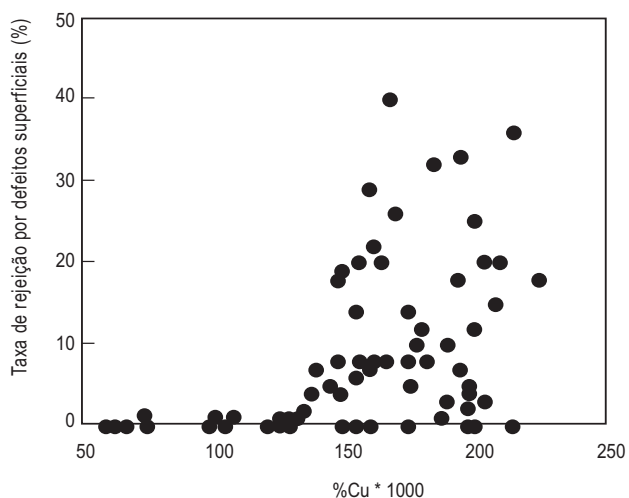


Figura 1.3 Taxa de rejeição por defeitos superficiais em aço de baixo carbono, corte fácil, laminado a quente, em função do teor residual de cobre. Adaptado de [19].

Seja devido ao uso de sucata de materiais revestidos com Zn (galvanizados, *galvanneal* e *galvalume*) ou com Sn (folha de flandres), para os quais ainda não existe processo comercial de refino, seja pela mistura de sucatas de metais e ligas mais nobres com a sucata de aço,⁷ esses metais terminam por ser encontrados em aços produzidos empregando sucata. Como não existem processos comerciais de remoção desses elementos do aço, o único modo de controlar seus teores é controlando o material que é adicionado ao processo de elaboração primário na aciaria.

⁷ A sucata de cobre, por exemplo, é muito mais valiosa do que a de aço. Entretanto, remover completamente os fios condutores em um automóvel ou em um motor elétrico que vai ser sucutado costuma ser economicamente inviável.

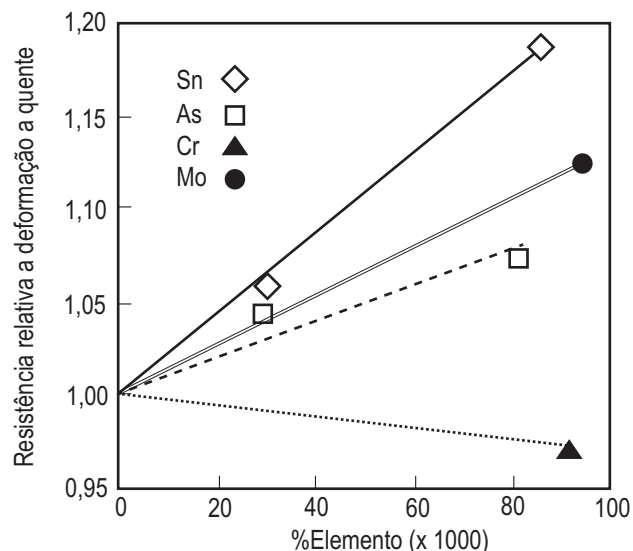


Figura 1.4 Influência dos elementos residuais na resistência à deformação durante a laminação a quente. O aumento de resistência causa aumento de potência e gasto de energia na laminação. Esse aumento de resistência é frequentemente acompanhado de redução de ductilidade. Adaptado de [20].

3.1.3.3 Outros residuais

Alguns exemplos de situações em que elementos usuais no aço são considerados residuais são apresentadas a seguir:

Nos aços *Interstitial Free* (IF) e em alguns aços inoxidáveis, o carbono pode ser considerado um elemento residual. O carbono é removido dos aços IF para obter a melhor textura cristalográfica e evitar o aparecimento de “envelhecimento”, deformação não uniforme e defeitos superficiais associados [17]. Nos aços inoxidáveis austeníticos, a redução do carbono evita a sensitização [10, 21], que pode conduzir à corrosão, e em aços inoxidáveis ferríticos, a tenacidade da estrutura CCC é muito melhorada pela redução do teor de carbono em solução [10]. Em alguns aços para a conformação mecânica, o silício é um residual indesejado.

O alumínio, utilizado como desoxidante em grande parte dos aços comerciais, é um residual indesejado em aços para molas, como em algumas versões do AISI 9254, especialmente pelo tipo de inclusões não-metálicas que gera [22].

3.1.4 Gases

Os gases hidrogênio, oxigênio e nitrogênio merecem atenção especial no aço, razão pela qual não foram diretamente categorizados como residuais.

3.1.4.1 Oxigênio

O oxigênio é o principal agente de refino na elaboração do aço. O principal minério de ferro é composto de óxido de

ferro (Fe_2O_3), que contém cerca de 30% de oxigênio, em massa. O processo de redução (alto-forno) reduz o teor de oxigênio no metal até a faixa de dezenas de ppm. Entretanto, a redução na produção do gusa incorpora ao metal líquido um teor elevado de carbono e outros elementos indesejados que são eliminados na aciaria por meio da oxidação, como mostrado esquematicamente na Figura 1.5.

Adições da ordem de $40\text{-}50 \text{ Nm}^3 \text{ O}_2/\text{t}$ aço durante o refino são usuais.⁸ Nesse processo, o aço é oxidado até níveis que podem chegar à ordem de centenas de ppm de oxigênio (ver Figura 1.5). A solubilidade do oxigênio no ferro líquido é relativamente alta (Figura 1.6 e Capítulo 3) o que ajuda o oxigênio a chegar até os elementos que precisam ser removidos do aço. Entretanto, a solubilidade do oxigênio no ferro sólido é muito baixa. Por isso, é preciso remover o oxigênio do aço antes da solidificação, para evitar que seja formado o óxido de ferro de baixo ponto de fusão, o “FeO” (*wustita* no diagrama de equilíbrio de fases mostrados na Figura 1.6). Isso é feito por meio da adição de desoxidantes que formam óxidos

estáveis, removendo o oxigênio de solução no ferro (como será discutido em detalhe nos próximos capítulos).

Na pressão de oxigênio de 0,21 atm, correspondente ao ar, o ferro existe em equilíbrio como óxidos de ferro. Somente abaixo de uma pressão parcial de cerca de $8,5 \times 10^{-9}$ passa a existir ferro metálico (o valor desta pressão depende da temperatura. Entre o ponto de fusão do ferro e $1650 \text{ }^\circ\text{C}$, varia entre $\approx 2 \times 10^{-9}$ e $\approx 2 \times 10^{-8}$). No alto-forno, com o emprego de carbono suficiente para saturar o ferro líquido neste elemento, chega-se ao gusa com cerca de $p\text{O}_2 \approx 10^{-16}$ atm. O processo de refino se passa entre $p\text{O}_2 \approx 10^{-9}$ e 10^{-16} atm. Naturalmente, essa pressão não pode ser obtida por meios mecânicos, como mostram os exemplos de vácuo obtidos em equipamentos industriais e de laboratório na Figura 1.5. O controle dessa pressão parcial, que expressa o potencial químico do oxigênio, é feito por meios químicos. Os dados acima também mostram que o contato do aço com o ar leva à reoxidação, que é indesejada.

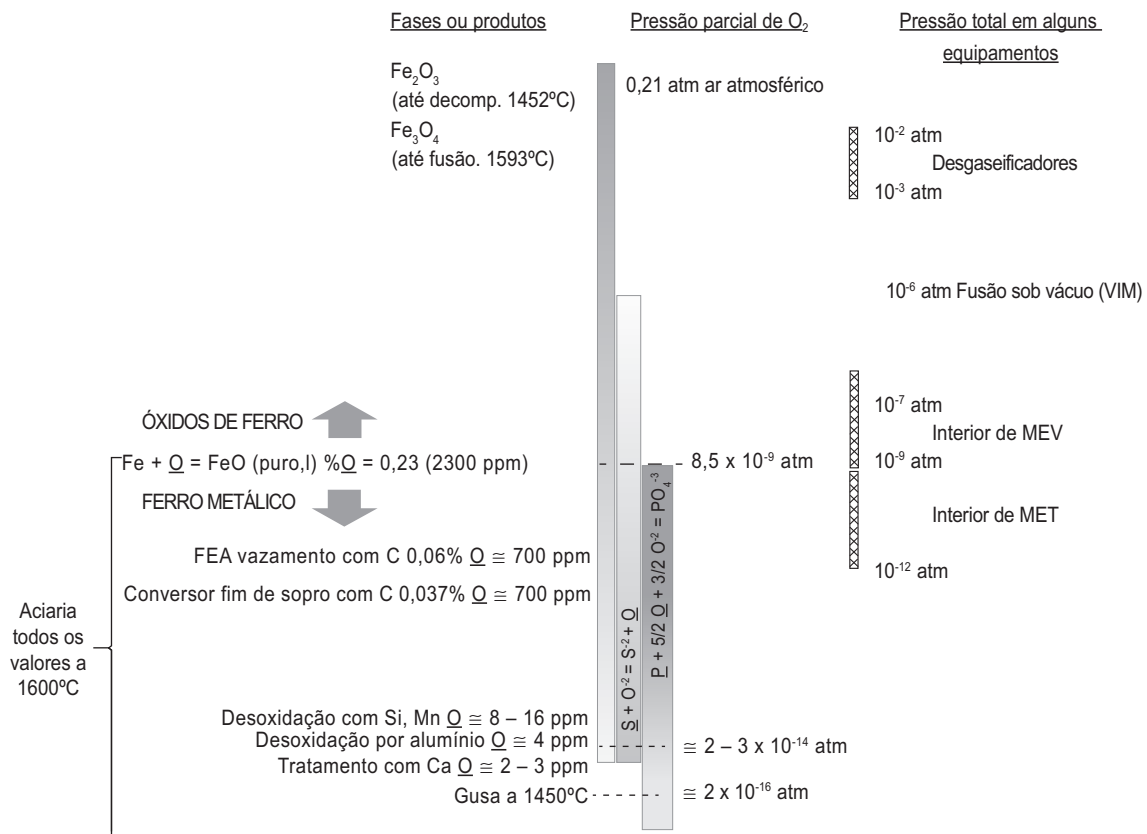


Figura 1.5 A relação entre a pressão parcial do oxigênio e as diferentes fases e produtos na siderurgia.

MEV= microscópio eletrônico de varredura; MET= microscópio eletrônico de transmissão.

8 Nm^3 = Normal metro cúbico, isto é, um metro cúbico nas CNTP. Considerando-se o oxigênio aproximadamente ideal:

$$22,4 \text{ Nm}^3 \approx 1 \text{ mol} \approx 2 \times 16 = 32 \text{ kg} \quad 1 \text{ Nm}^3 = \frac{32 \text{ kg}}{22,4} = 1,43 \text{ kg}$$

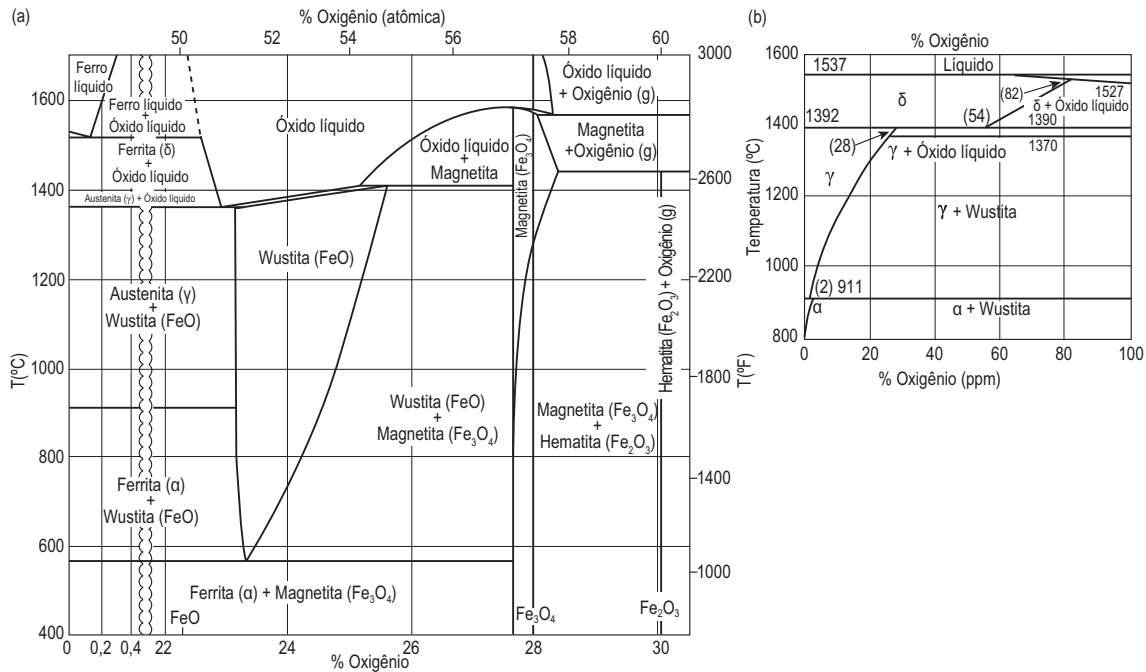


Figura 1.6 Diagrama de equilíbrio Fe-O. A figura (a) mostra a solubilidade do oxigênio no ferro líquido e os diversos óxidos formados. A figura (b) é um detalhe da região rica em ferro, entre 0 e 0,01% (100 ppm) de oxigênio, mostrando a reduzidíssima solubilidade do oxigênio em todas as fases do ferro sólido. Adaptado de [23-25].

A medida do teor de oxigênio presente no aço é difícil. É necessário garantir que toda a oxidação superficial seja removida da amostra (no caso de análise por fusão, processo comumente chamado LECO®⁹ e que não haja poros na amostra, pois o oxigênio eventualmente presente nestes poros será somado ao oxigênio total do aço. Em espectrometria os teores de oxigênio são, em geral, muito baixos para se obter uma análise confiável. Os resultados de análises de oxigênio por fusão representam o teor total de oxigênio presente no aço: tanto o oxigênio dissolvido no aço sólido como o oxigênio presente sob a forma de óxidos (inclusões não-metálicas). Por esse motivo esta análise é normalmente chamada de oxigênio total. É possível, também, medir o teor de oxigênio em solução no aço.

Na aciaria, esse valor é medido no aço líquido mediante o emprego de células eletroquímicas que medem o potencial químico do oxigênio em relação a um potencial de referência [26], e convertem esse valor para concentração de oxigênio. O método mais conhecido é o das sondas CELOX®¹⁰. No Brasil, a denominação genérica dessa medição é “medição por celox”.

O resultado é chamado de oxigênio solúvel. É possível também, por métodos de via úmida, analisar o teor de oxigênio em solução em um produto de aço, isto é, o

oxigênio solúvel. A diferença entre o valor do oxigênio total e o oxigênio solúvel representa a quantidade de inclusões não-metálicas de óxidos no aço e é muito frequentemente usado como medida da limpeza interna do aço. Como ilustração, em aços desoxidados ao alumínio, teores de oxigênio solúvel da ordem de 5 ppm são comuns. Portanto, um aço com 25 ppm de oxigênio total terá 20 ppm de oxigênio sob a forma de inclusões de óxidos. Considerando-se todas as partículas de óxidos são alumina,

isso representa $\frac{2 \times 27 + 3 \times 16}{3 \times 16} \times 20$ ppm de Al_2O_3 . Se a

densidade da alumina for aproximada como 3 g/cm^3 e do ferro sólido como $7,8 \text{ g/cm}^3$ pode-se calcular a fração volumétrica de alumina:

$$20 \text{ ppm} = \frac{20 \text{ g Al}_2\text{O}_3}{1000000 \text{ g aço}} = \frac{20 \text{ g} / 3 \text{ g/cm}^3 \text{ Al}_2\text{O}_3}{1000000 \text{ g} / 7,8 \text{ g/cm}^3 \text{ aço}} = 5,2 \times 10^{-5}.$$

Esse valor está dentro das faixas usuais de fração volumétrica de inclusões em aço e tem sensível influência em várias propriedades do aço.

3.1.4.2 Nitrogênio

O nitrogênio está presente com cerca de 80% da composição do ar atmosférico. Como esse gás tem solubilidade relativamente elevada no ferro (da ordem de 450 ppm na temperatura de fusão do ferro [25]), todas

9 Marca da Leco Corporation, USA.

10 Produto da Electronite.

as ocasiões em que o aço líquido entra em contacto com o ar são oportunidades de dissolver nitrogênio.

Como o nitrogênio é um intersticial, em solução ele causa endurecimento da ferrita e reduz, de alguma forma, a tenacidade das fases em que se dissolve (exceto CFC, evidentemente). O nitrogênio em solução reduz a conformabilidade dos aços baixo C destinados a conformação.

Tanto a entrada como a remoção do nitrogênio no aço líquido são dificultadas pela presença de teores elevados de oxigênio e enxofre no aço. Assim, antes da desoxidação o aço absorve, comparativamente, menos nitrogênio.

Teores da ordem de 50 a 100 ppm de nitrogênio estão normalmente presentes em aços para a construção mecânica. Esse nitrogênio participa na precipitação de AlN. Essas finas partículas são usadas para o controle do tamanho de grão austenítico, nesses aços [27].

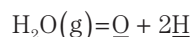
Aços para a conformação mecânica, em geral têm teores de nitrogênio visado na faixa de 30 a 60 ppm. Dependendo do ciclo de tratamento térmico empregado para obter a melhor textura cristalográfica no recozimento desses aços, pode ser necessário controlar este elemento mais próximo ao limite inferior (recozimento contínuo) ou superior citado (recozimento em caixa) [17, 28]. O nitrogênio tem também importante efeito no potencial de envelhecimento nesses aços (e deformação não uniforme, com formação de irregularidades superficiais “bandas de Lüders”) [29, 28].

A produção em forno elétrico a arco pode levar a teores da ordem de até 100 ppm de nitrogênio, nos aços para a construção civil e construção mecânica.

Raramente o teor de nitrogênio é diretamente especificado, mesmo com o significativo efeito sobre o comportamento do aço. Exceção importante são os aços inoxidáveis duplex em que o nitrogênio, estabilizador da estrutura CFC é usado como elemento de liga em concentrações de até cerca de 2000 ppm (a solubilidade do nitrogênio no ferro líquido é grandemente aumentada pela adição de cromo) [10].

3.1.4.3 Hidrogênio

O hidrogênio não está presente em concentração significativa na atmosfera. Entretanto, a umidade é a principal fonte de hidrogênio no aço, como será visto nos capítulos subsequentes. Como o aço é produzido em condições de potencial de oxigênio muito baixo, ocorre a redução da água da umidade e o hidrogênio produzido na reação:¹¹



é facilmente absorvido pelo aço [25, 30, 31].

Embora a solubilidade do hidrogênio no aço não seja alta (cerca de 26 ppm na temperatura de fusão do ferro [25]) e os teores normalmente encontrados tampouco, o hidrogênio tem um poder fragilizante elevado e mobilidade elevadíssima, de forma que teores na faixa de 2-6 ppm já podem ser suficientes para a ocorrência de trincas em forjados [32, 33]. Teores na faixa de 8 ppm são suficientes para causar fratura e acidentes de vazamentos (*breakout*) durante o lingotamento contínuo do aço [34, 35].

A combinação de hidrogênio e nitrogênio no aço líquido pode também favorecer o aparecimento de porosidade superficial ou subsuperficial (*blowholes* ou *pin-holes*) [22].

3.2 Estrutura

Embora o estudo da Metalurgia Física e muitas especificações deem uma ênfase especial aos aspectos microestruturais, outras características estruturais são extremamente importantes para a qualidade, propriedades e desempenho de produtos de aço.

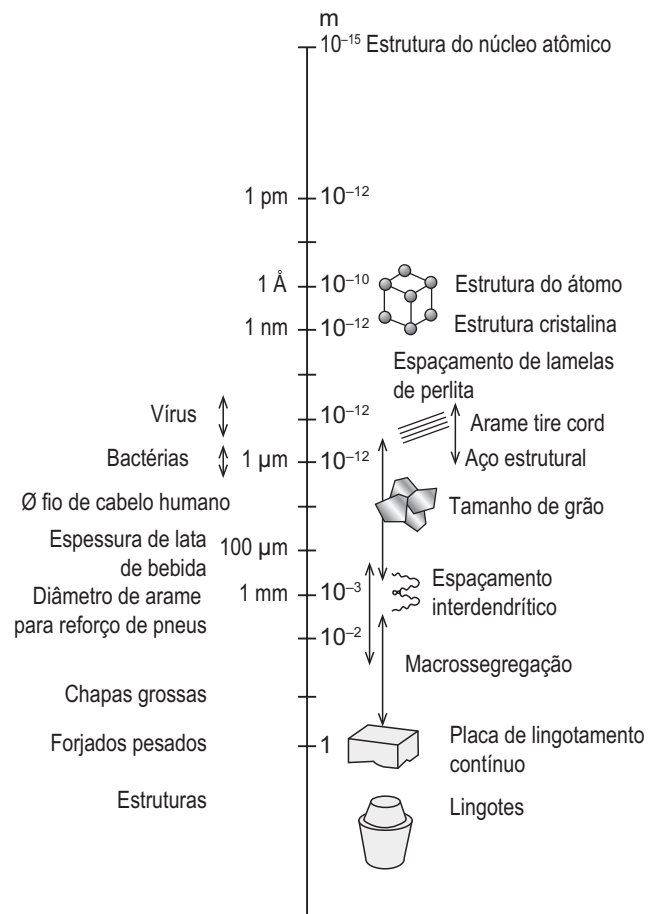


Figura 1.7 Diferentes escalas em que a estrutura dos materiais se desenvolve. No lado esquerdo, são incluídas as dimensões aproximadas de alguns objetos, para referência. Adaptado de [4].

¹¹ No texto, usamos a notação sublinhado para indicar que o elemento está dissolvido no aço.

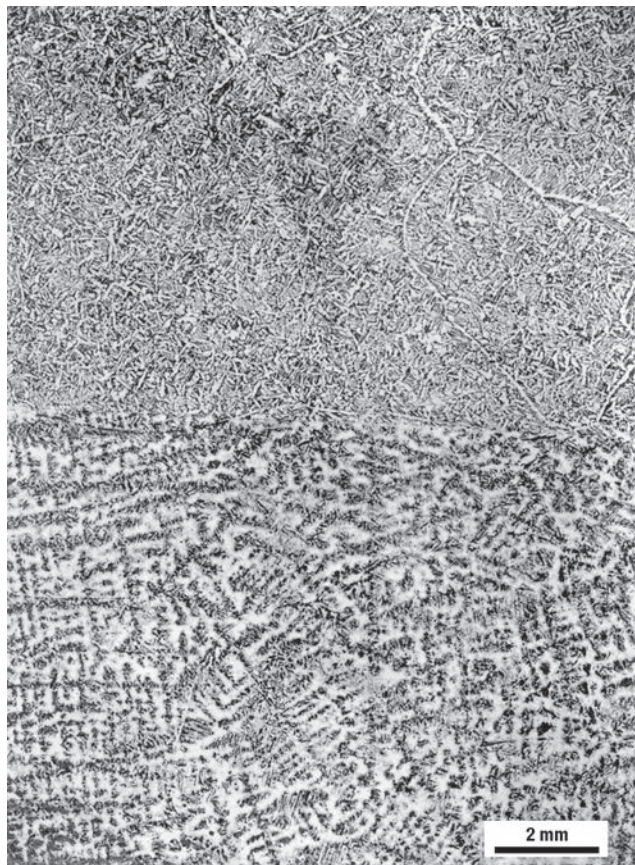


Figura 1.8 Aço com $C = 0,25\%$, fundido. A amostra foi atacada em duas etapas, com dois reagentes diferentes. A parte superior foi atacada com Nital 1% e mostra a microestrutura de ferrita e perlita, característica do estado final, à temperatura ambiente, de aço “como fundido” sem tratamento térmico. Ferrita pró-eutectoide delineando os contornos de grão austeníticos anteriores, ferrita *Widmanstätten* e perlita no interior dos grãos austeníticos transformados. A parte inferior da amostra foi atacada com reagente de *Oberhoffer* revelando a estrutura primária, de solidificação. As regiões de baixo fósforo, o centro ou eixo das dendritas, aparecem escuras e as regiões mais ricas em fósforo aparecem claras. (O uso de iluminação oblíqua pode alterar esse contraste). Adaptado de [4, 45].

Em primeiro lugar, naturalmente, a estrutura cristalina das fases presentes no produto define um conjunto de propriedades importantes. Por exemplo, desejando-se um aço não magnético, é essencial que a estrutura cristalina presente seja CFC. Também, para se obter a microestrutura adequada em inoxidáveis duplex, como visto anteriormente, o balanço entre composição química visada e condições de solubilização é essencial [36].

Na escala microscópica, além da morfologia, distribuição e tamanho dos cristais (grãos) de cada fase, a quantidade, morfologia, distribuição e composição química das inclusões não-metálicas é também crítica.

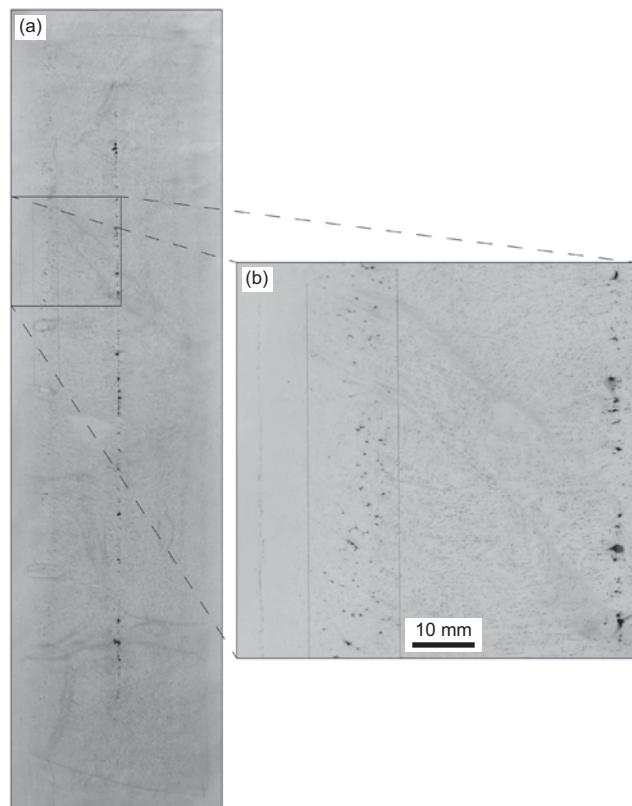


Figura 1.9 (a) Impressão de Baumann no plano transversal de placa de aço baixo carbono, próximo à composição peritetoide ($C = 0,13\%$, $Mn = 0,65\%$, $S = 0,010\%$, $P = 0,017\%$) produzida por lingotamento contínuo. Observa-se segregação central descontínua e a presença de pequenos defeitos indicados pelas retas traçadas sobre a impressão. Espessura da placa 250 mm. (b) Detalhe da região com pequenas inclusões e bolhas (*pinholes*), marcadas pelas retas traçadas sobre a impressão. É possível, também, observar a estrutura colunar e as discontinuidades centrais. As inclusões estão no lado interno (ou superior) da curvatura da máquina. Adaptado de [4].

As inclusões têm importância fundamental em todos os processos associados a fratura dúctil, no comportamento à fadiga e influenciam o comportamento à corrosão [37, 38].

A velocidade de solidificação dos aços em processos industriais conduz a que esse processo não se passe em equilíbrio termodinâmico [39-41]. Isso resulta na ocorrência de segregação, tanto em escala microscópica como em escala macroscópica. Essa segregação conduz a heterogeneidades de microestrutura que podem ser decisivas para o desempenho do produto [4]. (Ver Capítulo 12)

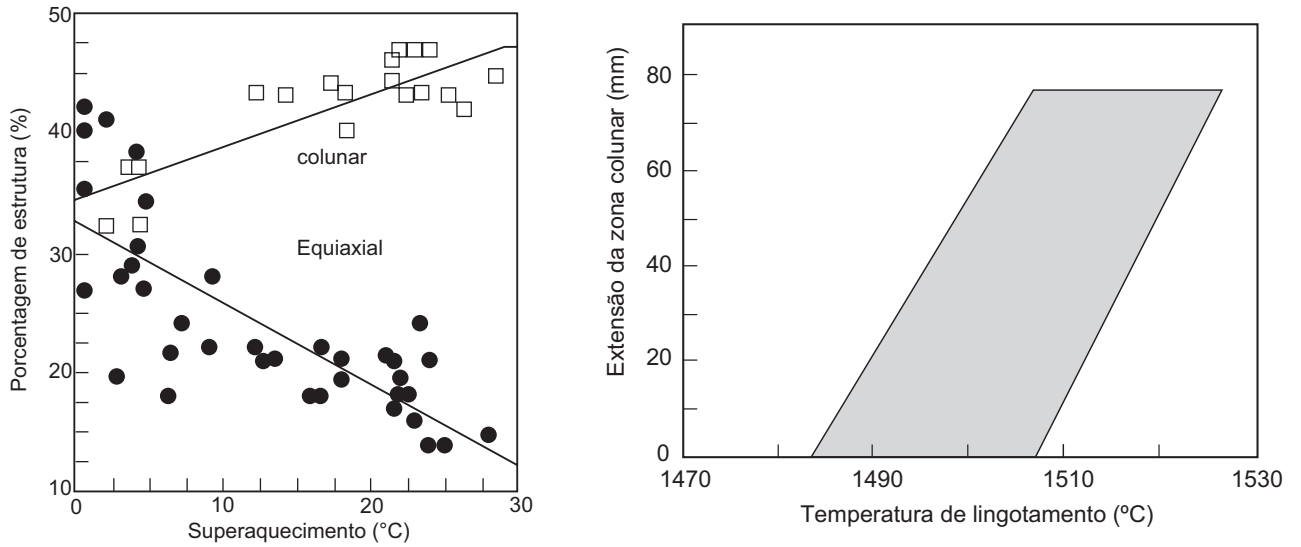


Figura 1.10 Efeito do superaquecimento sobre a extensão da zona colunar em lingotamento contínuo. O mesmo princípio se aplica no lingotamento convencional.

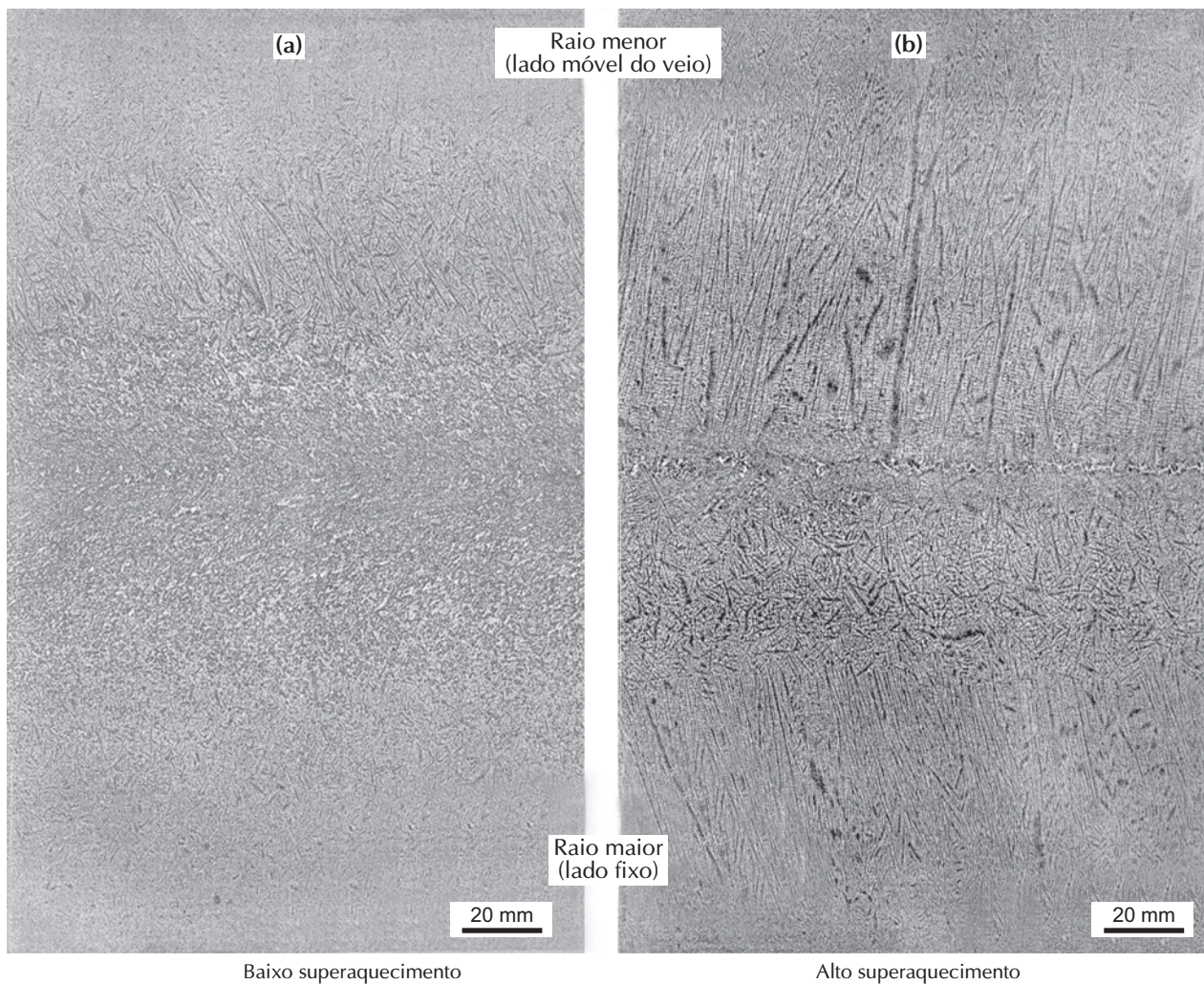


Figura 1.11 Macrografias no plano longitudinal de placa de lingotamento contínuo. Efeito da temperatura de lingotamento. Adaptado de [4].

Alguns dos aspectos estruturais podem ser alterados por tratamentos térmicos. Entretanto, outros aspectos são definidos pela combinação do processo de solidificação e dos eventuais tratamentos termomecânicos (forjamento e laminação posterior), não podendo ser alterados de outra forma. A forma e distribuição das inclusões não-metálicas [37] assim como as dimensões, intensidade e distribuição dos segregados são exemplos de características estruturais ligadas à combinação de processos realizada na aciaria (refino e lingotamento) e na conformação (laminação e forjamento) [4, 42, 43].

Os aspectos importantes da formação das heterogeneidades estruturais serão discutidos em detalhe no Capítulo 12. As Figuras 1.8 e 1.9 apresentam evidências claras da existência de macro-heterogeneidades em produtos siderúrgicos comuns, em várias escalas [4, 44].

Um dos vários fatores importantes no controle da estrutura, do ponto de vista do refino, é a temperatura de lingotamento. Normalmente, essa temperatura é expressa como um superaquecimento acima da temperatura *liquidus* do aço.

Além de influenciar diretamente a estrutura do produto solidificado (Figuras 1.10 e 1.11), a definição dessa temperatura tem impacto na definição de todas as temperaturas de processo na aciaria. Em função dos tempos de espera e perda de calor em cada etapa (posteriormente ao último aquecimento – no forno panela ou no vazamento do conversor¹² ou forno elétrico, dependendo do processo) é definida a temperatura de liberação da corrida.

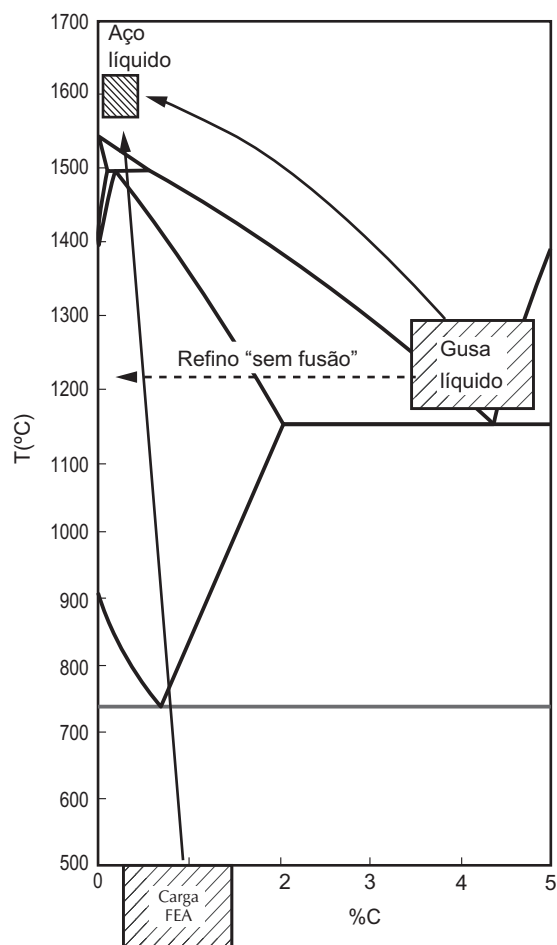


Figura 1.12 Esquema indicando o processamento no refino. Em geral, os processos de refino são baseados em oxidação controlada. A oxidação resulta em remoção do carbono (via formação de CO) e no aumento de temperatura. No conversor, onde a carga usual é composta em grande porcentagem por gusa líquida, o controle do processo deve ser tal que o balanço de massa da carga e a quantidade de oxigênio soprado permitam atingir a combinação de temperatura e composição visada no “fim-de-sopro”. No forno elétrico a arco (FEA) a carga é composta de modo que exista carbono suficiente para ser oxidado, formando CO e colaborando no balanço térmico.

12 Em várias partes do Brasil, o termo convertedor é empregado ao invés de conversor. Em inglês: *converter*.

4 OS OBJETIVOS DO REFINO

Em função dos aspectos discutidos no Item 3, é evidente que os objetivos do refino dos aços podem ser agrupados em três categorias:

- a) Acerto da composição química, incluindo o controle dos residuais, gases etc., com vistas, inclusive, ao controle das inclusões não-metálicas.
- b) Acerto da temperatura de vazamento (para o lingotamento) (Figura 1.12) e controle da macroestrutura gerada na solidificação, tanto pelo controle da composição em relação aos elementos mais segregantes quanto ao processo de solidificação (Capítulo 12).
- c) Controle de custo de processo (incluído neste item, naturalmente, o tempo de processamento).

Embora normalmente estejamos acostumados a pensar no aço como um material estável, é importante manter em mente que o estado de equilíbrio termodinâmico¹³ do metal ferro exposto ao ar é o óxido de ferro. Evidências práticas que comprovam esse fato são a inexistência de jazidas de ferro metálico na natureza (encontram-se jazidas de óxido – as mais comuns – e de sulfetos, onde o ferro ocorre também oxidado) e o fato de que ferro ou aço exposto ao ar oxida (enferruja) ao longo do tempo.

Assim, todo o processamento da elaboração do aço se passa fora do equilíbrio termodinâmico em relação à atmosfera do ambiente. O acerto da composição química depende não apenas da possibilidade de se conduzir reações químicas que removam elementos indesejados, como da possibilidade que elementos adicionados deliberadamente não participem de reações indesejadas e que a reoxidação do próprio ferro seja rigorosamente controlada.

Dessa forma, todos os objetivos dos processos de refino são limitados ou controlados por uma condição básica, que é a viabilidade termodinâmica do processo contemplado. A termodinâmica é capaz de indicar quais os processos que podem ocorrer. Nenhum processo inviável termodinamicamente ocorrerá. Por outro lado, um processo termodinamicamente viável pode não ocorrer, de forma praticamente útil, por ocorrer de forma muito lenta, por limitações cinéticas.¹⁴ A cinética das reações

que ocorrem de forma viável no refino tem um impacto direto sobre o tempo envolvido no processo. Compreender corretamente quais os fatores que influenciam a taxa¹⁵ com a qual certo processo ocorre é fundamental para se tomar ações que possam vir a reduzir o tempo gasto com o processo.

5 A ORGANIZAÇÃO DESTE LIVRO

Existem vários textos sobre o refino dos aços e sobre detalhes específicos dos processos de refino e solidificação [25-47]. Para cada um dos temas discutidos neste livro, o leitor encontrará referências e informações mais profundas e detalhadas na literatura. A literatura na língua portuguesa não é tão farta nem atual. Procuramos apresentar em cada capítulo, um conjunto de referências bibliográficas que orientem o aprofundamento do leitor em cada um dos temas discutidos.

O livro inicia com uma revisão dos conceitos de termodinâmica essenciais para a compreensão dos processos de refino e para seu eventual aprimoramento. Essa revisão inclui o estudo das soluções metálicas e das soluções à base de óxidos e sulfetos, as escórias. Buscou-se, sempre que possível, demonstrar como cálculos podem ser feitos tanto de forma clássica, como empregando a termodinâmica computacional.

Como os processos de refino raramente atingem o equilíbrio termodinâmico imediatamente, a cinética dos principais fenômenos importantes no refino é discutida. A ênfase é na cinética classicamente aplicada nas últimas décadas e não na importante área de fluidodinâmica computacional. Ao leitor interessado, recomenda-se a consulta aos textos específicos desta importante área.

A seguir, discutem-se os processos de refino primários e secundários, relacionando os fenômenos observados aos conceitos de termodinâmica e cinética previamente discutidos. Por fim, uma discussão da solidificação, com ênfase na solidificação industrial dos aços é apresentada.

A expectativa é que o livro possa ser útil e empolgante para os estudantes de engenharia, ao serem apresentados ao fascinante mundo do refino dos aços e, também, para os dedicados e apaixonados aciaristas do país.

13 O conceito de equilíbrio termodinâmico será discutido em mais detalhe adiante.

14 Por exemplo, embora o alumínio metálico não seja estável quando exposto ao ar (em equilíbrio, ocorreria o óxido alumina), a formação de uma camada de alumina impermeável na superfície do alumínio interrompe o progresso da

oxidação e torna peças de alumínio sólido perfeitamente estáveis quando expostas ao ar.

15 É comum usar o termo “velocidade” para reações. Velocidade, entretanto, deveria ser limitado à distância percorrida na unidade de tempo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Bessemer H. *Sir Henry Bessemer, FRS, An autobiography*, London, England: Offices of Engineering; 1905. [Internet] New York Public Library, digital copy by Google <http://babel.hathitrust.org/cgi/pt?id=nyp.33433000048458;view=lup;seq=11>. Acessado em 21 jul 2021.
2. World Steel Association. *Total production of crude steel World total 2019* [Internet]. Disponível em: <https://www.worldsteel.org/steel-by-topic/statistics/annual-production-steel-data/>. Acessado em 21 jul 2021.
3. USGS, National Minerals Information Center. *Cement statistics and information*. [Internet] Disponível em: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/cement/mcs-2010-cemen.pdf>. 2019. Acessado em 21 jul 2021.
4. Colpaert H, Costa e Silva A. *Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns*. 4. ed. São Paulo: Editora Blucher; 2008. 672 p.
5. Bhadeshia HKDH, Honeycombe RWK. *Steels: microstructure and properties*. 4. ed. Amsterdam: Butterworth-Heinemann; 2017. 461 p.
6. Ashby MF. *Materials and the environment: eco-informed material choice*. 2. ed. Amsterdam; Boston: Elsevier/Butterworth-Heinemann; 2013. 616 p.
7. API. *Line Pipe, API Specification 5L 46th Edition, April 2018*. Washington, DC: American Petroleum Institute; 2018.
8. ASTM. *A304-20 Standard specification for carbon and alloy steel bars subject to end-quench hardenability requirements*. West Conshohocken, PA; ASTM International; 2020.
9. ASTM. *A914/A914M-19 Specification for steel bars subject to restricted end-quench hardenability requirements*. West Conshohocken, PA: ASTM International; 2019.
10. Costa e Silva A, Mei PR. *Aços e ligas especiais*. 4. ed. São Paulo, Brasil: Edgard Blücher; 2021.
11. Jargelius-Petterson RFA. Application of the pitting resistance equivalent concept to some highly alloyed austenitic stainless steels. *Corrosion*. 1998;54(2):162–8.
12. McGuire MF. *Stainless steels for design engineers*. Materials Park, OH: ASM International; 2008. 304 p.
13. Lefler B. *Outokumpu stainless steel handbook* [Internet]. Disponível em: <http://www.steel-stainless.org/media/1546/outokumpu-stainless-steel-handbook.pdf> Acessado em 21 jul de 2021.
14. ASTM. *A516/A516M-10 Specification for pressure vessel plates, carbon steel, for moderate- and lower-temperature service*. West Conshohocken, PA: ASTM International; 2010.
15. BS EN. *10025-3:2019 Hot rolled products of structural steels. Technical delivery conditions for normalized/normalized rolled weldable fine grain structural steels*. London: British Standards Institution; 2019.
16. Llewellyn DT, Marriott JB, Naylor DJ, Thewlis G. The effects of residual elements on the properties of engineering steels. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 1980;295(1413):69–85.
17. Llewellyn DT, Hudd RC. *Steels: Metallurgy and Applications*. Woburn, MA: Butterworth-Heinemann; 1998.
18. Rege JS, Hua M, Garcia CI, deArdo AJ. The role of phosphorous in interstitial-free steels. in: proceedings if steels 2000, June 3-7. Pittsburgh: ISS-AIME Warrendale, PA; ISS-AIME; 2000. p. 327–38.
19. Marique C. Scrap recycling and production of high quality steel grades in Europe. *Revue de Metallurgie*. 1996;93(11):1377–85.
20. Marique C. Tramp elements and steel properties: a progress state of the European project on scrap recycling. *Revue de Metallurgie*. 1998;95(4):433-442.
21. Parvathavarthini N, Dayal RK. Influence of chemical composition, prior deformation and prolonged thermal aging on the sensitization characteristics of austenitic stainless steels. *Journal of Nuclear Materials*. 2002;305(2–3):209–19.
22. Costa e Silva A. Applications of multicomponent databases to the improvement of steel processing and design. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2017;38(6):916–27.
23. Darken LS, Gurry RW. The system iron-oxygen. I. The wüstite field and related equilibria. *Journal of the American Chemical Society*. 1945;67(8):1398–412.
24. Darken LS, Gurry RW. The system iron-oxygen. II. equilibrium and thermodynamics of liquid oxide and other phases. *Journal of the American Chemical Society*. 1946;68(5):798–816.

25. Turkdogan E. *Principles of steelmaking*. London, The Institute of Materials; 1996.
26. Kiukkola K, Wagner C. Measurements on galvanic cells involving solid electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society*. 1957;104(6):379–87.
27. Wilson FG, Gladman T. Aluminum nitride in steel. *International Materials Reviews*. 1988;33(5):221–88.
28. Hudd RC. Processing - Cold working and annealing. In: Pickering FB, org. *Materials Science and Technology- Constitution and properties of steels*. New York: Wiley-VCH; 1996.
29. Abe M. Formable steels. In: Pickering FB, org. *Materials Science and Technology- Constitution and Properties of Steels*. New York: Wiley-VCH; 1996.
30. Barraclough K. The significance of hydrogen in steel manufacture. *Murex Review*. 1954;1:305.
31. Lingras AP. Hydrogen control in steelmaking. In: Electric Furnace Conference. ISS-AIME; Warrendale, PA; ISS-AIME; 1982. p. 133–43.
32. Dana Jr AW, Shortsleeve FJ, Troiano AR. Relation of flake formation in steels to hydrogen, microstructure and stress. *Journal of Metals - Transactions AIME*. 1955;(August):895–905.
33. Troiano AR. The role of hydrogen and other interstitials in the behavior of metals. *Transactions of the ASM*. 1960;52:54–79.
34. Sahoo PP, Rout BK, Palai P. Mechanism and control of hydrogen induced abnormal sticky behavior in slab casting mould. *ISIJ International*. 2015;55(5):993–9.
35. Abraham S, Chen S, Asante J, D' Souza C. Hydrogen and nitrogen control and breakout warning model for casting non-degassed steel. *Iron and Steelmaker (I&SM)*. 2010;7(10):54–64.
36. Widmark H. Importance of Mats Hillert's research work on industrial applications. *Scandinavian Journal of Metallurgy*. 1991;20:72–8.
37. Costa e Silva A. Non-metallic inclusions in steels - origin and control (review). *Journal of Materials Research and Technology*. 2018;7(3):283–99.
38. Costa e Silva A. The effects of non-metallic inclusions on properties relevant to the performance of steel in structural and mechanical applications. *Journal of Materials Research and Technology*. 2019;8(2):2408–22.
39. Garcia A. *Solidificação: fundamentos e aplicações*. Campinas, SP: Editora da UNICAMP; 2001.
40. Glicksman ME. *Principles of solidification*. New York, NY: Springer; 2011.
41. Glicksman ME, Hills RN. Non-equilibrium segregation during alloy solidification. *Philosophical Magazine A*. 2001;81(1):153–9.
42. Krauss G, Matlock DK, White CV. Solidification structure and the effects of hot reduction in continuously cast steels for bars and forgings. *Iron and Steelmaker (I&SM)*. 1998;25(9):74–9.
43. Krauss G. Solidification, segregation, and banding in carbon and alloy steels. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2003;34B(6):781.
44. Krauss G. *Steels: processing, structure, and performance*. 2. ed. Materials Park, OH: ASM International; 2015. 682 p.
45. Schumann H, Cyrener K, Molle W, Oettel H, Ohser J, Steyer L. *Metallographie*. Leipzig: Deutscher Verlag für Grunstoffindustrie – Wiley-VCH Verlag GmbH; 1990.
46. Deo B, Boom R. *Fundamentals of steelmaking metallurgy*. New York, NY: Prentice Hall; 1993.
47. Cramb A, org. *The making, shaping and treating of steel, casting volume. 11th Edition*. Pittsburgh, PA: AISE; 2003.
48. Fruehan R, org. *The making, shaping, and treating of steel, steelmaking and refining volume. 11th Edition*. Pittsburgh PA: AISE; 1998.

De 2015 a 2020 o mundo refinou uma média de 1760Mt/ano de aço em aciarias, com um consumo médio de produtos acabados de aço de 200 a 227 kg/ano per capita. Desde a invenção dos conversores, por Bessemer, em 1856 e do desenvolvimento do forno Siemens-Martin em 1864 o refino dos aços vem sofrendo uma notável evolução. Esses processos viabilizaram a produção em alta escala de aços para aplicações comerciais, e o final do século XIX viu a explosão de aplicações do aço em estruturas de pontes, arranha-céus, material bélico e embalagens. A “metalurgia física” floresceu no começo do século XIX e, com o melhor entendimento das relações entre propriedades, composição química e processamento, demandas ainda mais rigorosas foram impostas aos processos de refino.

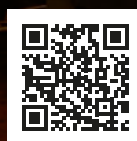
Para atender a essas demandas, o empirismo foi sendo eliminado das operações de refino, sendo substituído pelo entendimento da termodinâmica das reações envolvidas e pelo estudo e modelamento dos processos cinéticos que controlam a velocidade do refino.

Hoje, mesmo na elaboração de aços simples, pelo menos seis elementos químicos são regularmente controlados no aço, alguns inclusive no nível de partes por milhão (ppm, isso é 1g/t!).

Neste livro, o autor revê os conceitos de termodinâmica aplicados ao refino de aço com um variado conjunto de exemplos, incluindo o uso da termodinâmica computacional. Da mesma forma, os fundamentos de cinética, com ênfase na cinética do transporte de massa, que tem papel central na taxa com a qual o refino se passa, são revistos e aplicados na análise dos processos. Assim, os processos de refino primário (Forno Elétrico a Arco e Conversor a Oxigênio, principalmente) e secundário (metalurgia de panela, desgaseificação, processos de produção de aços inoxidáveis, em especial) são apresentados e discutidos a luz dos fundamentos termodinâmicos e cinéticos, indicando as possíveis melhorias esperadas na produção de aço no futuro próximo.

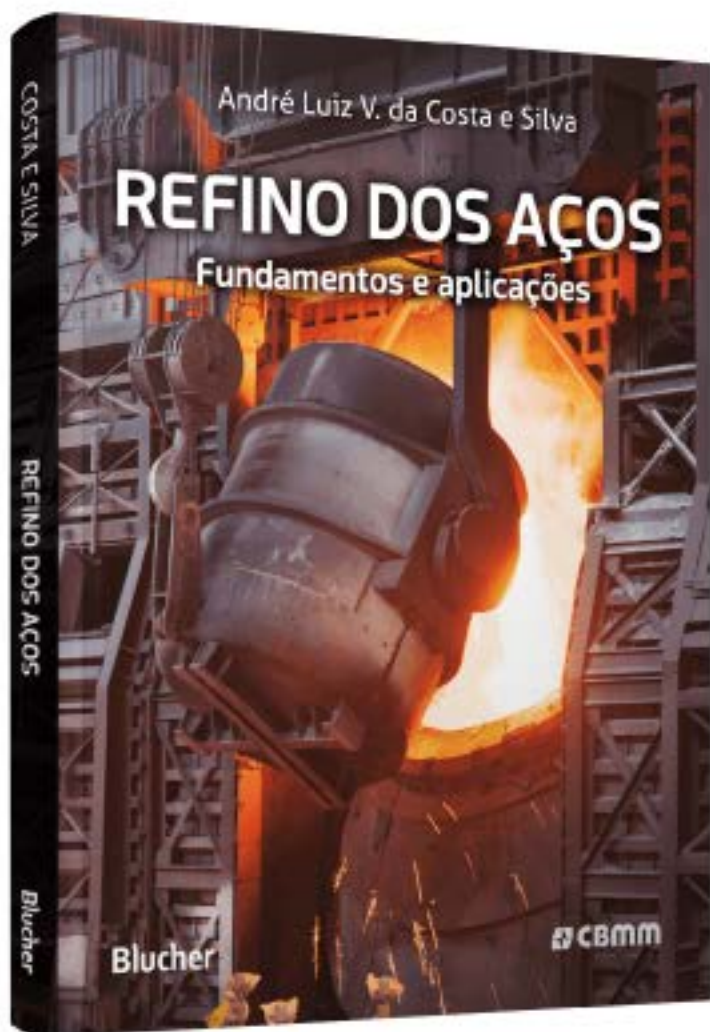
Embora os processos de aciaria atuais sejam capazes de produzir massas de aço líquidas com homogeneidade impressionante, desde 1870, pelo menos, a influência da solidificação sobre a homogeneidade e as características dos produtos de aço é conhecida. Por este motivo, os processos de lingotamento e os processos de refusão fazem parte da área de refino das usinas siderúrgicas e são aqui também discutidos.

O balanço entre fundamentos e aplicações e a discussão de suas relações segue, aproximadamente, o enfoque utilizado pelo autor no ensino do tema nas últimas décadas. Assim, espera-se que o texto seja útil tanto para aqueles que estudam o refino do aço como para os que já atuam na área, seja na produção ou na pesquisa e desenvolvimento.



www.blucher.com.br

Blucher



Clique aqui e:

[VEJA NA LOJA](#)

Refino dos aços

Fundamentos e aplicações

André Luiz V. da Costa e Silva

ISBN: 9786555061062

Páginas: 440

Formato: 21 x 28 cm

Ano de Publicação: 2022
