

Capítulo 1 O Refino dos Aços e seus objetivos

Capítulo 1 O Refino dos Aços e seus objetivos	1
1. Introdução	2
2. O refino e as características dos produtos de aço	3
3. Principais Fatores que Definem a Qualidade dos Produtos de Aço	4
3.1. Composição química.....	5
3.1.1. Composição química visada	5
3.1.2. Faixas de Composição Química.....	5
3.1.2.1. Exemplo: Aços para a construção mecânica.....	6
3.1.2.2. Exemplo: Aços Inoxidáveis	7
3.1.2.3. Exemplo: Aços Estruturais	7
3.1.3. Elementos Residuais	8
3.1.3.1. Fósforo e Enxofre	8
3.1.3.2. Impurezas metálicas	8
3.1.3.3. Outros residuais	9
3.1.4. Gases	9
3.1.4.1. Oxigênio.....	10
3.1.4.2. Nitrogênio	11
3.1.4.3. Hidrogênio	12
3.2. Estrutura	14
4. Os objetivos do Refino	17

1. Introdução

Produtos de ferro são usados pelo homem 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 óxidos de ferro. Assim, para obter produtos de ferro, o homem 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 este elemento, adicionado 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 associados a trabalho mecânico e algum controle das condições de aquecimento e resfriamento. Somente com 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, no século XVIII teve início a produção em grande escala de ligas ferrosas. Partindo de cerca de 40000 t² anuais em 1856 chegou-se à situação presente, no início do século XXI, em que cerca de 1400 Mt³ de aço são produzidas anualmente. (Para comparação, a capacidade de produção mundial de cimento é de 2800 Mt anual⁴).

É evidente que a produção desta quantidade de aço por ano, a preços médios próximos a 1-2 USD/kg, envolve uma indústria que, necessariamente, precisa ser extremamente competitiva e eficiente. Além disto, as demandas de desempenho e qualidade colocadas atualmente sobre os aços, fazem com que estes sejam materiais extremamente complexos, em que, rotineiramente, a produção precise 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 milhão⁵ e manipula-se a estrutura com uma precisão nunca antes experimentada.

Este cenário fez com que a engenharia do processamento de 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

¹ Redução: converter do estado oxidado ao estado neutro ($\text{Fe}^{+3} + 3 \text{e}^- = \text{Fe}$); o oposto de oxidação.

² As unidades e prefixos do sistema internacional são empregados, exceto quando indicado de outra forma.

³ Dados de 2010 (IISI, www.worldsteel.org)

⁴ <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/cement/mcs-2010-cemen.pdf>

⁵ ppm, 1g/t ou 0,0001% em massa.

atingidas com o processamento posterior, sofreu uma transição dramática do empirismo dos anos 1950 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 deste 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 processos 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 a cerca de um século. Por diversas ocasiões, neste período, foram previstas mudanças radicais neste cenário: a grande evolução dos polímeros nas décadas de 1960-70, por exemplo, levaram a previsão de que a participação do aço, como material de construção do 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. Estas previsões frustradas se devem, em grande parte, a 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 produzido⁶ 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 refino⁷. Importantes aspectos da estrutura tais como segregação e limpeza interna (inclusões não-metálicas) são definidos, também, nos processos de aciaria. A aciaria tradicionalmente inclui a área de lingotamento, onde a solidificação ocorre. Nas etapas de conformação mecânica (tais 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 da 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 tem influencia direta.

⁶ Ou atingir alguma característica ou propriedade de um aço até então não atingida

⁷ Tratamentos termoquímicos posteriores podem alterar a composição química na região próxima a superfície do produto.

3. Principais Fatores que Definem a Qualidade dos Produtos de Aço

Composição química e 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**.

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 	

Tabela 1 Fatores que definem a qualidade dos produtos de aço

Para um produtor de aço, a “solução” da equação acima 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 da suas instalações de processamento) para atender as propriedades desejadas, respeitando os limites especificados pelo cliente.

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 as 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).

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

Convém, entretanto, definir mais claramente os aspectos mais relevantes dos fatores “composição química” e “estrutura”.

3.1. Composição química⁸

Em um aço, além do ferro, estão presentes vários elementos químicos, em diferentes níveis. Alguns destes 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 que, para outros, não existem. Não há uma correlação direta entre especificação e adição deliberada: há elementos que são especificados e não são adicionados deliberadamente (ex: elementos residuais, ver abaixo) e há elementos que não são especificados e são adicionados deliberadamente (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 destes elementos são controlados de forma indireta (ex: hidrogênio).

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 e do processamento previsto.

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. As usinas que produzem produtos planos para conformação posterior, em geral empregam 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 de têmpera e revenimento após a laminação. Neste 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 exatamente igual à composição química visada. O reconhecimento deste fato (ligado a capacidade do processo, ver adiante) faz com que se estabeleça faixas de composição química aceitáveis para cada aço.

⁸ Ao longo do texto, há várias menções a composição química e, conseqüentemente, a 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

Faixas de composição química são estabelecidas tanto por especificações, como pela necessidade de garantir o atendimento as 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, ou mesmo para elementos não constantes da especificação.

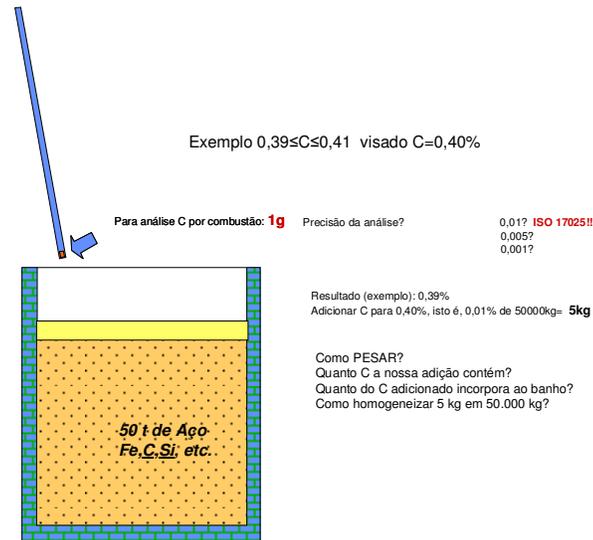


Figura 1 A capacidade de um processo de aciaria atender, sistematicamente, a determinada faixa de composição química depende de um grande número de variáveis: (a) agitação (homogeneidade) no vaso (normalmente panela) onde as adições finais são feitas (b) representatividade da amostra removida, (c) precisão do método de análise química empregado (d) conhecimento do teor do elemento a adicionar no material que será adicionado- por exemplo, ferro ligas (e) capacidade de pesar corretamente (tanto o aço na panela quanto a adição a ser feita) (f) rendimento da adição –adições oxidáveis podem se perder na escoria, por exemplo (g) capacidade de homogeneizar 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 estes aços são, freqüentemente, fornecidos antes do tratamento térmico final (usualmente tratamento de tempera e revenido), esta família tem um cuidado especial na especificação das faixas de composição química, com vistas a 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 (ex AISI 4140H) e pode ser especificado, na compra, a garantia da temperabilidade medida em ensaio Jominy, 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.

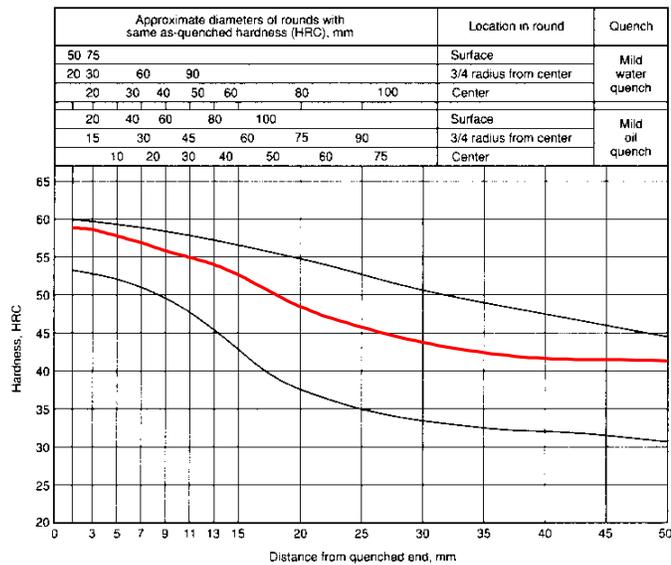


Figura 2 A linha vermelha indica as durezas medidas, em ensaio Jominy, para uma composição determinada de AISI 4140. As duas linhas pretas indicam os limites máximo e mínimo especificado para o resultado do ensaio Jominy para os aços AISI 4140H. A faixa de dureza correspondente a variação de composição dentro da faixa de composição química especificada para o aço AISI 4140 é ainda mais larga do que a indicada na figura.

3.1.2.2. Exemplo: Aços Inoxidáveis

No caso dos aços inoxidáveis, por exemplo, as faixas de composição química usualmente empregadas são bastante 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. No caso dos aços inoxidáveis duplex, somente o ajuste cuidadoso da composição química visada, em conjunto com a temperatura de solubilização, permite que se obtenha PRE (“pitting resistance equivalent”) aproximadamente iguais na austenita e na ferrita, frações volumétricas aproximadamente iguais destas duas fases e ausência de fases intermetálicas.

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, BS4360, por ex.) 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, freqüentemente, 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). Por outro lado, as especificações estabelecem propriedades mecânicas mínimas que devem ser atendidas. Indiretamente, estes 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 for considerada

independentemente das propriedades mecânicas, aparentemente há 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 as 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 e aços IF (*interstitial free*) de alta resistência podem ter teores elevados (até 0,06%) especificados de fósforo.

Há um conjunto de elementos que são considerados, classicamente, elementos residuais. São os elementos fósforo e enxofre (P e S) e os metais Cu, Zn, Sn, As, Sb, Pb. A importância dada a estes 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 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 adiante.

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, como será visto adiante.

Além destas origens, as sucatas de aço e ferro fundido, assim como o gusa sólido (naturalmente) 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 destes 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 destes elementos na produção de aços é a contaminação da sucata. Seja devido ao uso de sucata de materiais revestidos com Zn (galvanizados, *galvaneal* e *galvalume*) ou com Sn (folha de flandres), para os quais ainda não existe processo comercial de refino, seja pela mistura de sucatas mais nobres com a

sucata de aço⁹, estes metais terminam por ser encontrados em aços produzidos empregando sucata. Como não existem processos comerciais de remoção destes elementos do aço, o único modo de controlar seus teores é controlando o material que é adicionado ao processo de elaboração primário, na aciaria.

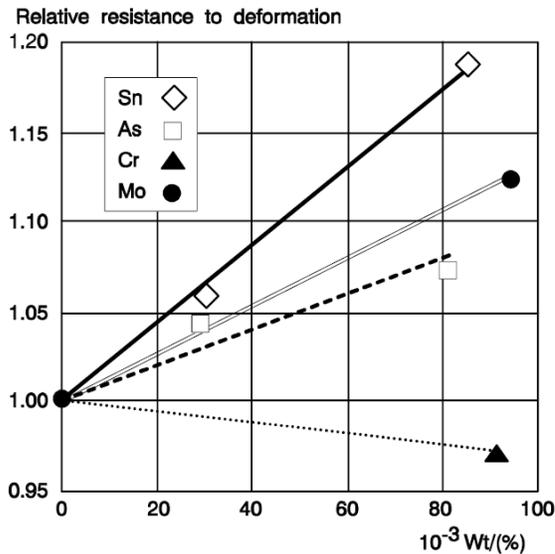


Figura 3 Marique, C., Tramp elements and steel properties : a progress state of the European project on scrap recycling. La Revue de Metallurgie-CIT, 1998(Avril): p. 433-440.

Fig. 2 Influence of tramp elements on the resistance to deformation during the hot rolling

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. 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.

3.1.4. Gases

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

⁹ 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 sucata costuma ser economicamente inviável.

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 (partes por milhão¹⁰). Entretanto a redução incorpora ao metal líquido um teor elevado de carbono e outros elementos indesejados que são eliminados na aciaria, através da oxidação. Adições da ordem de $40 \text{ Nm}^3/\text{t}$ aço são usuais¹¹. O aço é, então, oxidado até níveis que podem chegar a ordem de centenas de ppm de oxigênio. Como a solubilidade do oxigênio no ferro sólido é muito baixa, é preciso remover este oxigênio do aço antes da solidificação, para evitar que seja formado oxido de baixo ponto de fusão, o “FeO” (“wustita” no diagrama abaixo). Isto é feito através da adição de desoxidantes que formam óxidos estáveis, removendo o oxigênio de solução no ferro (ver **Erro! A origem da referência não foi encontrada.**, por exemplo).

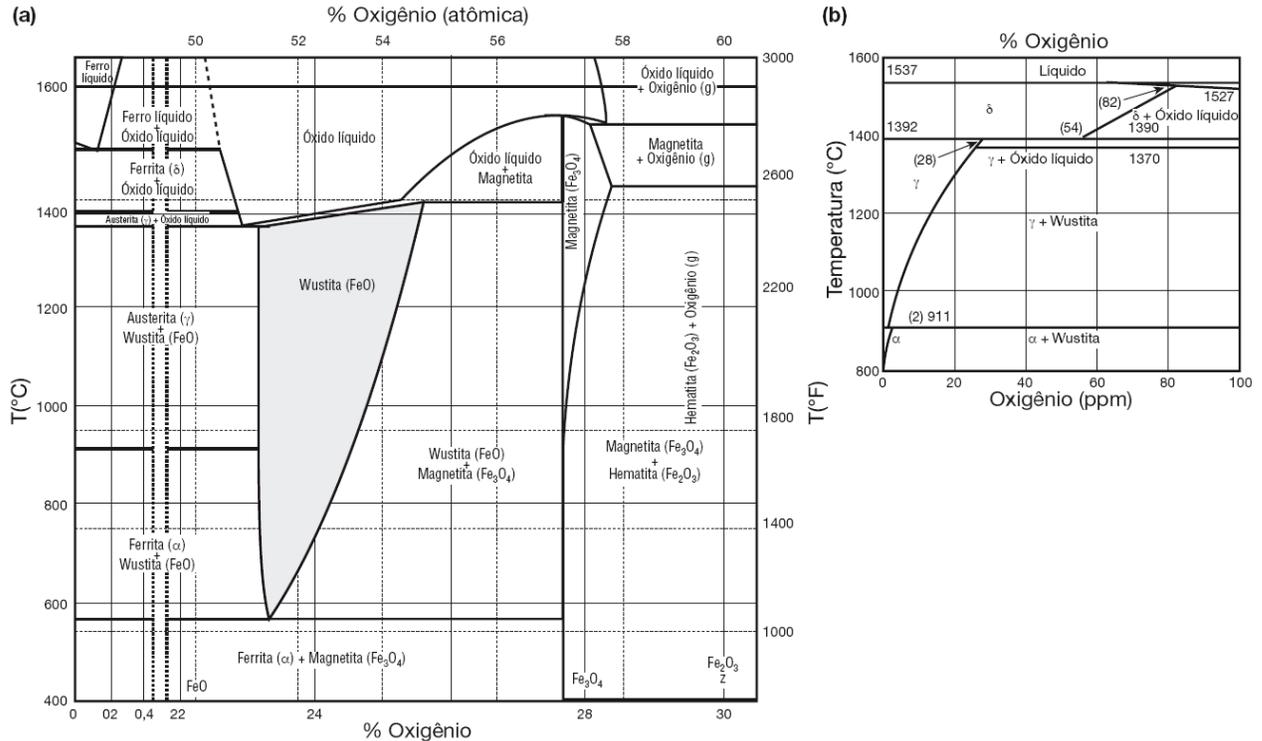


Figura 4 Diagrama de equilíbrio Fe-O. A figura (a) mostra a solubilidade do oxigênio no ferro líquido e os diversos óxidos formados. A figura (b) é um detalhe da região rica em ferro, entre 0 e 0,01% (100 ppm) de oxigênio, mostrando a reduzidíssima solubilidade do oxigênio em todas as fases do ferro sólido.

¹⁰ 1 parte por milhão = 1g/ tonelada.

¹¹ Nm^3 = Normal metro cúbico, isto é, um metro cúbico nas CNTP. Considerando-se o oxigenio

aproximadamente ideal: $22,4 \text{ Nm}^3 \equiv 1 \text{ mol} \equiv 2 \times 16 = 32 \text{ kg}$ $1 \text{ Nm}^3 = \frac{32 \text{ kg}}{22,4} = 1,43 \text{ kg}$

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[®]”¹². Em espectrometria os teores de oxigênio são, em geral, muito baixos para se obter uma análise confiável.) e que não haja poros na amostra, pois o oxigênio eventualmente presente nestes poros será somado ao oxigênio do aço. 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 este motivo esta análise é normalmente chamada de oxigênio total. É possível, também, medir o teor de oxigênio em solução no aço. Na aciaria, este valor é medido no aço líquido através do emprego de células eletroquímicas que medem o potencial químico do oxigênio e convertem este valor para concentração de oxigênio. O método mais conhecido é através das sondas CELOX[®]¹³. A denominação geral desta medição, no Brasil 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-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 freqüentemente, 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. Um aço com 25 ppm de oxigênio total terá, portanto, 20ppm de oxigênio sob a forma de inclusões de óxidos. Se considerar-se que todos os óxidos são alumina, isto representa $\frac{2 \times 27 + 3 \times 16}{3 \times 16} \times 20$ ppm de Al₂O₃. Se a densidade da alumina for aproximada como 3 g/cm³ e a do ferro sólido como 7,8 g/cm³ isto representa a seguinte fração volumétrica de alumina:

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

Este valor está dentro das faixas usuais de fração volumétrica de inclusões em aço.

3.1.4.2. Nitrogênio

O nitrogênio está presente com cerca de 80% da composição do ar atmosférico. Como este gás tem solubilidade relativamente elevada no ferro, todas as ocasiões em que o aço líquido entra em contacto com o ar são oportunidades de dissolver nitrogênio.

¹² Marca da Leco Corporation, USA.

¹³ Produto da Electronite

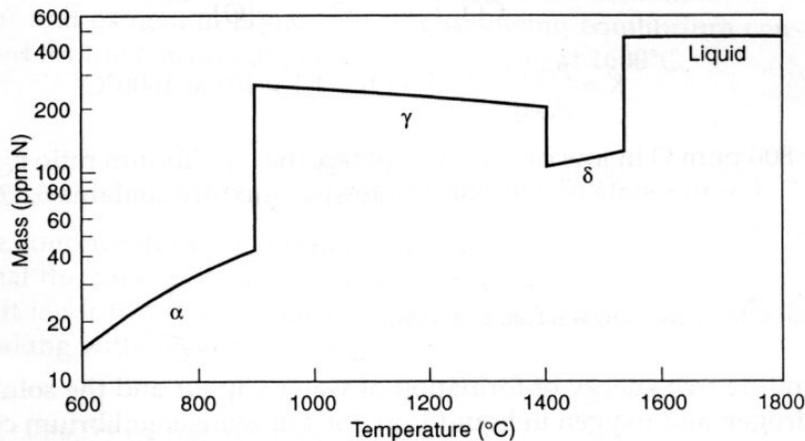


Fig. 4.6 Solubility of nitrogen in pure iron (or low-alloy steels) at 1 atm pressure of N_2 .

Figura 5 O aço líquido pode dissolver, a 1600 °C, até cerca de 450 ppm de nitrogênio, a 1 atm (é importante lembrar que 80% do ar é nitrogênio.)

Teores da ordem de 50 a 100 ppm de nitrogênio estão normalmente presentes em aços para a construção mecânica, especialmente porque a precipitação de AlN é usada para o controle do tamanho de grão austenítico, nestes aços. Aços para a conformação, em geral visam teores de nitrogênio na faixa de 30 a 60 ppm de nitrogênio. A produção em forno elétrico a arco pode levar a teores da ordem de até 150ppm de nitrogênio, nos aços para a construção mecânica.

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 para 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.

3.1.4.3. Hidrogênio

Embora o hidrogênio não esteja presente em concentração significativa na atmosfera, a umidade é a principal fonte de hidrogênio no aço, como será visto adiante (Capítulo). Como o aço é produzido em condições de potencial de oxigênio muito baixo, ocorre a redução da água da umidade e o hidrogênio é absorvido.

Embora a solubilidade do hidrogênio no aço não seja alta e os teores normalmente encontrados tampouco, o hidrogênio tem um poder fragilizante elevado e mobilidade elevadíssima, de forma que teores na faixa de 4-6 ppm já podem ser suficientes para a ocorrência de trincas em forjados.

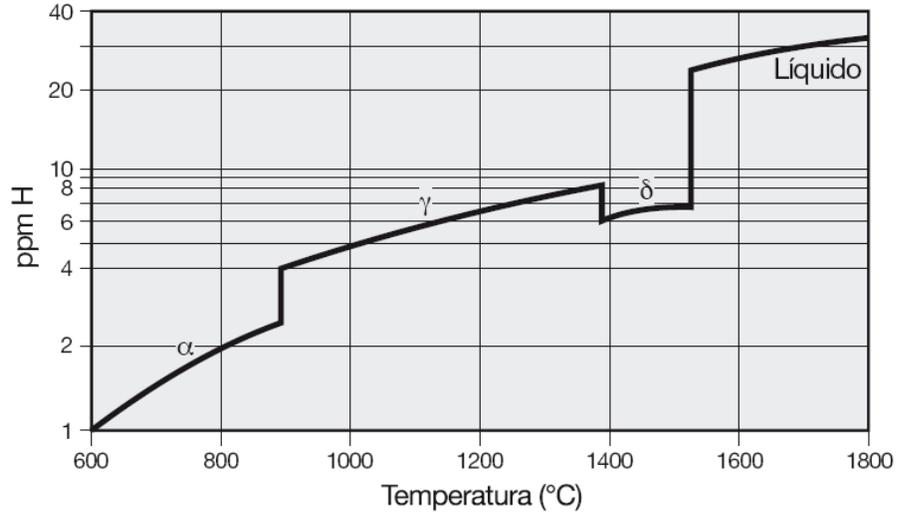


Figura 6 Solubilidade do hidrogênio no ferro a 1 atm.

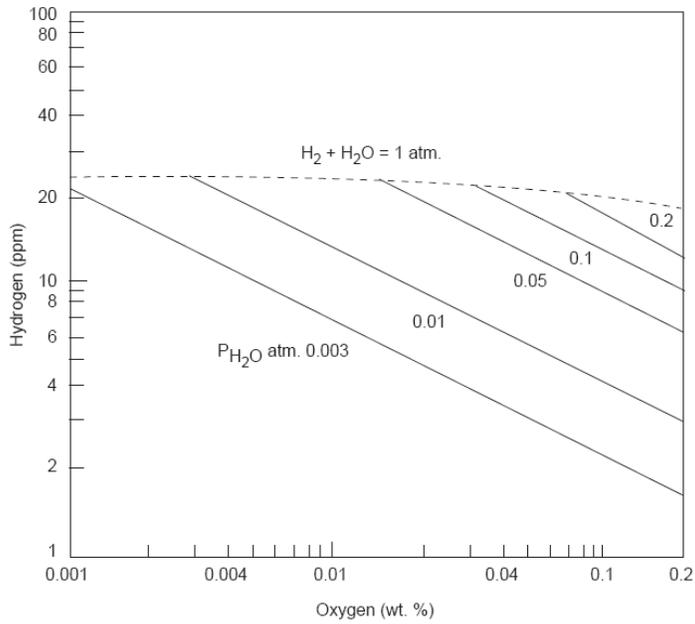


Figura 7 Concentrações de hidrogênio e oxigênio no aço a 1600°C em função da umidade em misturas H₂+H₂O.

3.2. Estrutura

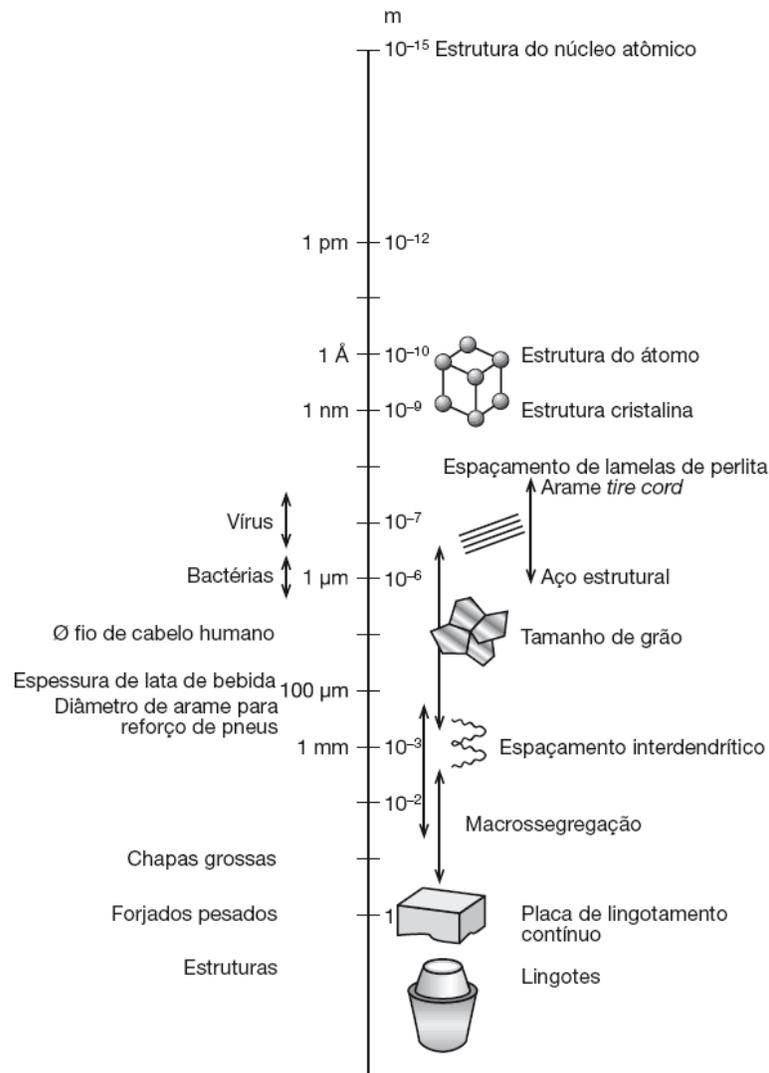


Figura 8 Diferentes escalas em que a estrutura dos materiais se desenvolve. No lado esquerdo, são incluídas as dimensões aproximadas de alguns objetos, para referência.

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

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 vista acima, o balanço entre composição química visada e condições de solubilização é essencial.

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

A velocidade de solidificação dos aços em processos industriais conduz a que desequilíbrios estejam presentes neste processo, resultando na ocorrência de segregação, tanto em escala microscópica como em escala macroscópica. Esta segregação conduz a heterogeneidades de microestrutura que podem ser decisivas para o desempenho do produto.

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 assim como as dimensões, intensidade e distribuição dos segregados são exemplos de características estruturais ligadas a combinação de processos realizada na aciaria (refino e lingotamento) e na conformação (laminação e forjamento).

Os aspectos importantes das heterogeneidades estruturais serão discutidos, em detalhe, mais adiante. A Figura 9 e a Figura 10 apresentam, entretanto, evidências claras da existência de macro-heterogeneidades em produtos siderúrgicos comuns, em várias escalas.

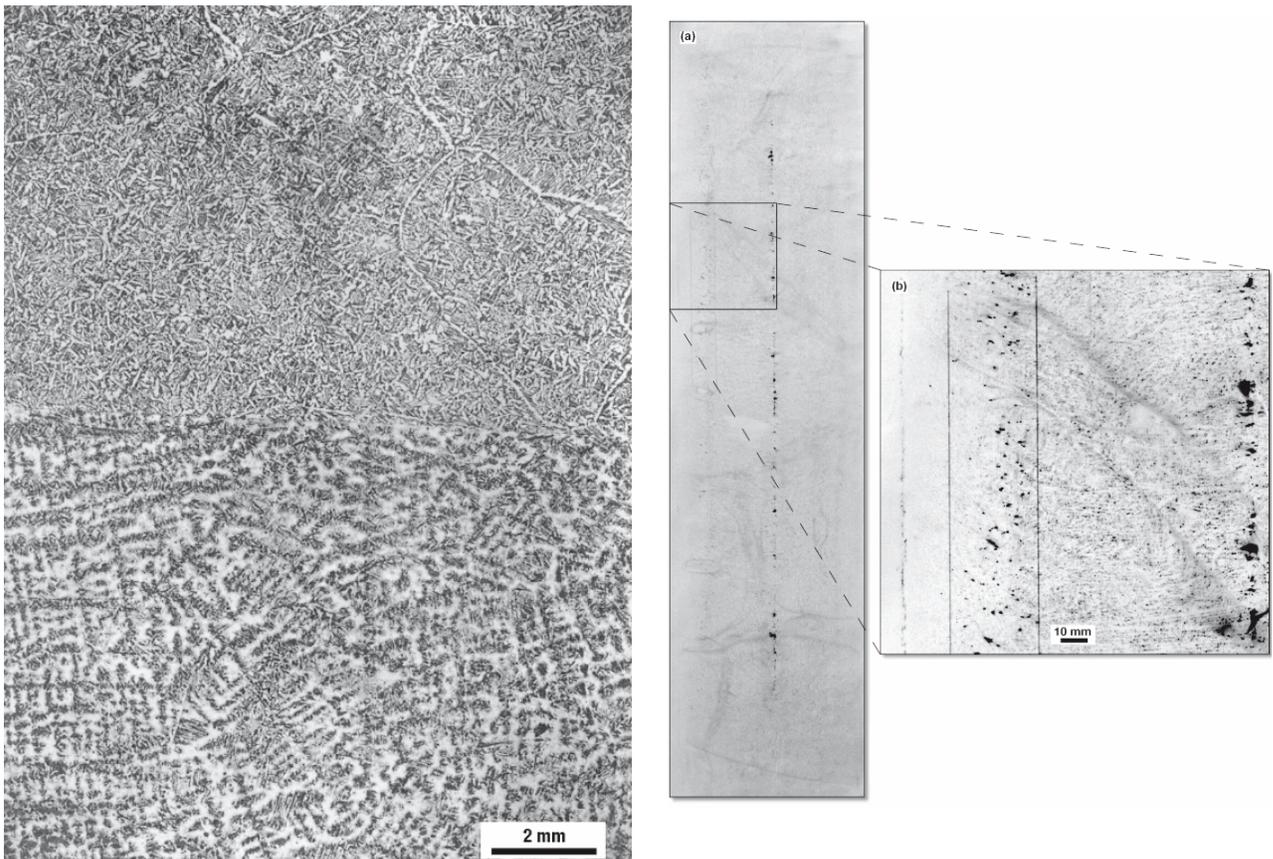


Figura 9

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 micro- estrutura de ferrita e perlita, característica do estado final, à temperatura ambiente, de aço “como fundido” sem tratamento térmico. Ferrita pró-eutectóide 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 este contraste).

Figura 10

(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 descontinuidades centrais. As inclusões estão no lado interno (ou superior) da curvatura da máquina.

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

Além de influenciar diretamente a estrutura do produto solidificado (ver Figura 11 e Figura 12) a definição desta temperatura tem impacto na definição de todas as temperaturas de processo. Em função dos tempos de espera e perda de calor em cada etapa (posteriormente ao último aquecimento – no forno panela ou no vazamento do conversor¹⁴ ou forno elétrico, dependendo do processo) é definida a temperatura de liberação da corrida.

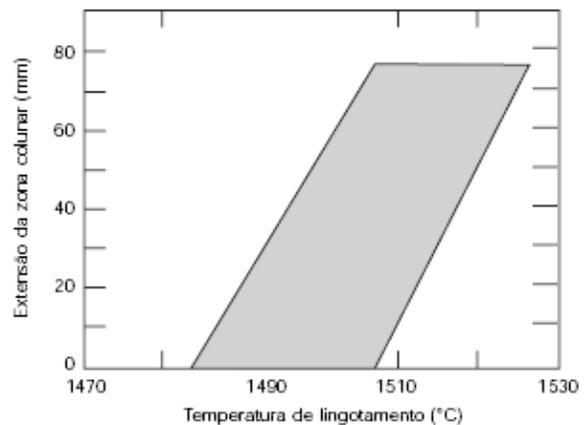
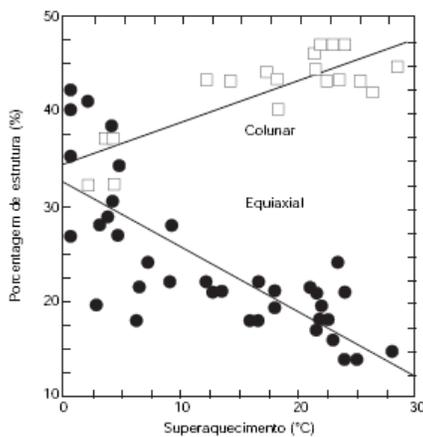


Figura 11

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

¹⁴ Em várias partes do Brasil, o termo convertedor é empregado ao invés de conversor. (inglês: *converter*)

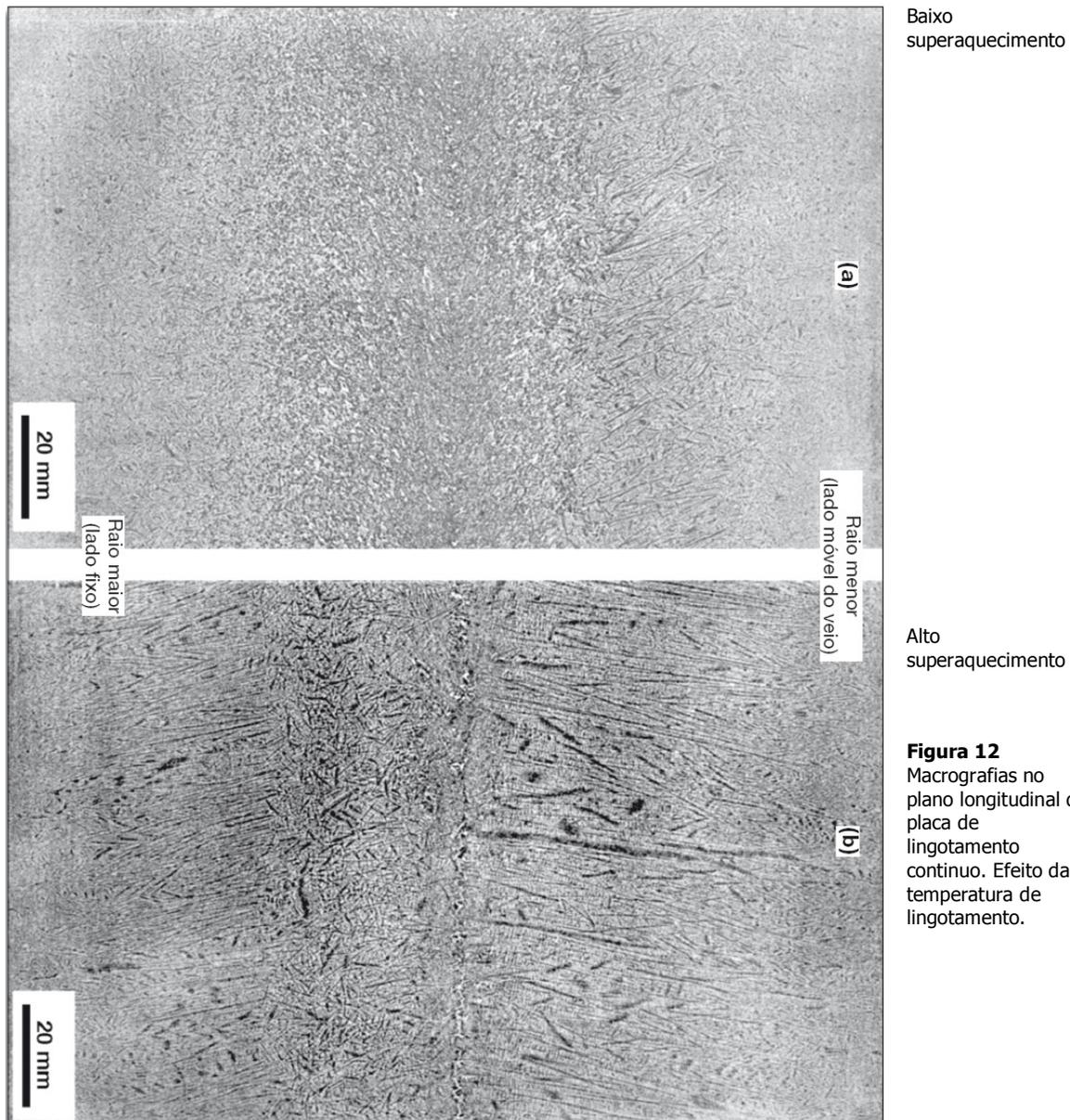


Figura 12
Macrografias no plano longitudinal de placa de lingotamento contínuo. Efeito da temperatura de lingotamento.

4. Os objetivos do Refino

Em função dos aspectos discutidos no item 3, acima, é evidente que os objetivos do refino dos aço 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 13)
- c) Controle de custo de processo (incluído, neste item, naturalmente, o tempo de processamento).

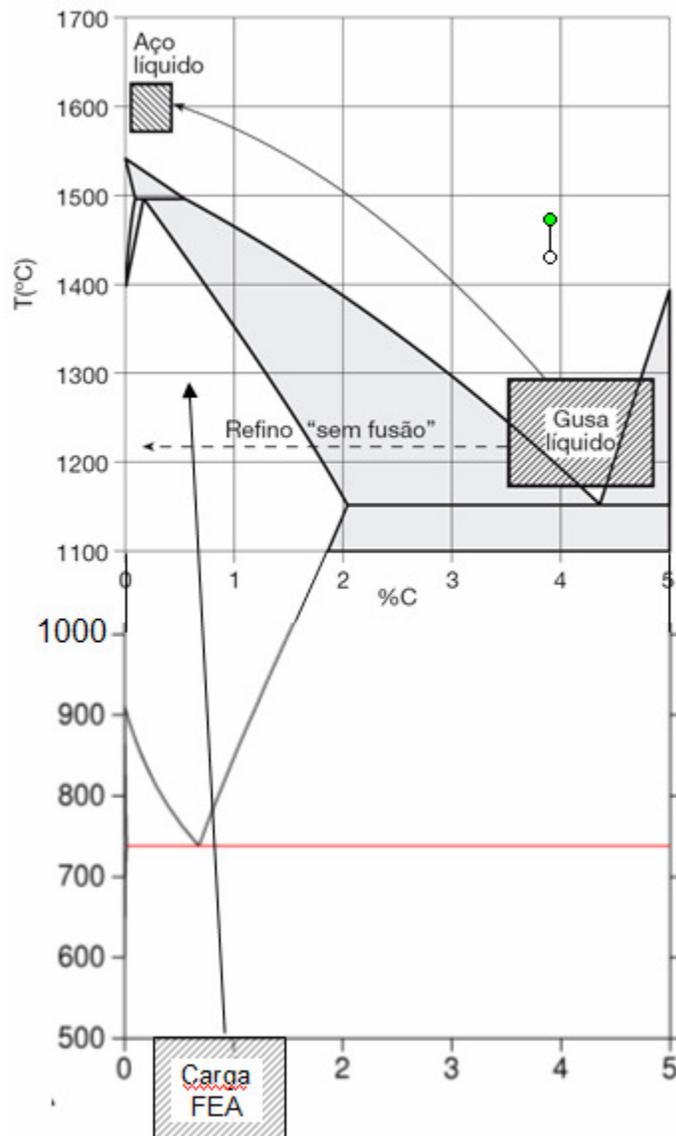


Figura 13

Esquema indicando o processamento no refino. Os processos de refino são, em geral, baseados em oxidação controlada. A oxidação resulta em remoção do carbono (via formação do CO) e no aumento de temperatura.

No conversor, onde a carga usual é composta em grande percentagem por gusa líquido, 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 a que exista carbono suficiente para ser oxidado, formando CO e colaborando no balanço térmico (ver item xxx)

Embora normalmente estejamos acostumados a pensar no aço como um material estável, é importante manter em mente que o estado de equilíbrio termodinâmico¹⁵ do metal ferro, exposto ao ar, é o óxido de ferro. Evidências práticas que comprovam este fato são a inexistência de jazidas de ferro metálico na natureza (encontra-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 de elaboração do aço se passa em desequilíbrio termodinâmico em relação à atmosfera do ambiente. O acerto da composição química depende, assim, não apenas da possibilidade de se conduzir reações químicas que removam elementos indesejados como da possibilidade que elementos adicionados deliberadamente

¹⁵ O conceito de equilíbrio termodinâmico será discutido em mais detalhe adiante.

não participem de reações indesejadas e que a reoxidação do próprio ferro seja rigorosamente controlada.

Assim, 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 limitações cinéticas¹⁶. 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 taxa¹⁷ com a qual certo processo ocorre é fundamental para tomar ações que possam vir a reduzir o tempo gasto com o processo.

¹⁶ 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.

¹⁷ É comum usar o termo “velocidade” para reações. Velocidade, entretanto, deve ser limitado a distancia percorrida na unidade de tempo.