ROBSON LEANDRO SILVA

Análise do processo de descarburização via VOD de aços inoxidáveis
com alto teor de carbono inicial

São Paulo
2018

ROBSON LEANDRO SILVA

Análise do processo de descarburização via VOD de aços inoxidáveis
com alto teor de carbono inicial

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Ciências.

Área de concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Marcelo Breda Mourão

São Paulo
2018

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Silva, Robson Leandro

Análise do processo de descarbonização via VOD de aços inoxidáveis com alto teor de carbono inicial / R. L. Silva -- versão corr. -- São Paulo, 2018.
100 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1. Engenharia Metalúrgica 2. Aço Inoxidável 3. Metalurgia do Vácuo
4. Processos Metalúrgicos 5. Controle de Processos I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II. t.

SILVA, R. L. *Análise do processo de descarburização via VOD de aços inoxidáveis com alto teor de carbono inicial*. 2018. 100 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.

Aprovado em: ____ / ____ / ____

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

*“Algo só é impossível até que alguém duvide e
acabe provando o contrário.”*

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus, por toda saúde e força para superar as dificuldades dessa jornada.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Marcelo Breda Mourão, que me deu a oportunidade de realizar este trabalho junto à universidade, me dando apoio e confiança.

À Villares Metals S.A., empresa na qual eu faço parte e seus gestores Bruno Pessoa Ramos, Luiz Roberto e Paulo Augusto, pelo suporte.

Ao colega de trabalho e grande amigo Egberto Antônio Possente, pela amizade e ensinamentos, que sem eles eu não teria conseguido nem se quer iniciar este estudo.

Aos colaboradores da Aciaria Alex, Lessandro, Everton, Adriano, Marcelo, Bruno Brunello e Pedrozo pelo acompanhamento das corridas durante os testes e aos colegas do Dep. de Manutenção, Ricardo, Leandro e Ricieri pelo apoio.

Ao pesquisador da Villares Metals Mario Mantovani, na coorientação do trabalho e ao Carlos Batista de Aguiar Rosa da biblioteca da Villares Metals pela agilidade na busca dos artigos.

À minha esposa Cibele, que além de excelente companheira e amiga, foi também minha orientadora extraoficial me dando conselhos e muito apoio para concluir este trabalho, sem contar na compreensão pelo tempo reduzido dispendido juntos.

Ao meu filho Gustavo, que com apenas três anos de idade, já é o principal responsável pelo meu esforço em ser uma pessoa a cada dia melhor.

À minha mãe Cenide e ao meu irmão Gláucio, por sempre estar ao meu lado e apostando no meu sucesso.

Ao meu pai Élio, que apesar de já ter passado vários anos sem a sua presença, nunca esquecerei a confiança que me foi depositada.

RESUMO

A produção mundial de aço inoxidável nos últimos anos teve o maior crescimento dentre os principais metais usados na indústria. É notável a importância dos processos industriais dos aços inoxidáveis devido ao contínuo desenvolvimento desses materiais, em busca de uma melhor qualidade, com menores custos de produção e de forma sustentável. Uma das formas de obtenção do aço inoxidável é através do processo VOD, que consiste em remover o carbono do aço pela a injeção de oxigênio e reduzindo a pressão parcial do gás (CO) através da aplicação de vácuo. A primeira etapa desse processo é o sopro de oxigênio, onde é importante controlar a pressão do sistema de maneira a promover a menor oxidação do cromo sem ocorrência de transbordamentos de aço e excesso de “*splash*”. Atualmente, existem diversas práticas de operação no VOD em que se tem uma redução contínua da pressão de vácuo em conjunto com alterações de outras variáveis durante o sopro de oxigênio, de forma a controlar a reação de descarburização sem perder em excesso, o cromo. O objetivo desse trabalho foi encontrar o tempo de sopro de oxigênio em função do carbono inicial para cada corrida, a partir do qual seja possível reduzir a pressão de vácuo sem causar danos ao processo. Isso porque a geometria da panela e o teor de carbono inicial empregados na Villares Metals S.A. possuem características distintas em comparação com outras plantas, que faz com que seu processo de descarburização seja singular. Nos resultados obtidos é possível confirmar que, operando com pressões de vácuo mais baixas durante o sopro de oxigênio, pode-se evitar perdas desnecessárias de cromo. Além disso, a relação encontrada entre o tempo de sopro e o carbono inicial através de uma equação cinética, pode ser utilizada na determinação do tempo aproximado para redução da pressão de vácuo para cada corrida. Assim se terá uma operação de descarburização mais eficiente em relação à oxidação dos elementos de liga e redução do consumo de oxigênio, de redutores e do tempo de processo, com segurança e economia.

Palavras-chave: Aço Inoxidável. VOD. Processo. Descarburização.

ABSTRACT

The stainless steel melt shop production growth in the last years was the biggest comparing to the other important metals in the industry. It is noticeable the importance of the stainless industrial process due to its continuous development in order to seek better quality with lower costs and sustainable methods. One of the possibilities to produce stainless is by VOD process, which consists to remove the carbon content by oxygen injection and reducing the partial pressure of (CO) gas through vacuum application. Oxygen blowing is the first step of this process, where it is important to control the chamber pressure in order to avoid the chromium oxidation without steel overflow and excessive splash during process. Currently, different operation practices in the VOD have been applied reducing continuously the vacuum pressure simultaneously with other parameters during oxygen blowing, in the interest of controlling the decarburization reaction avoiding the loss of chromium. The objective of this study was to find the oxygen blowing time according to the initial carbon content for each heat, from which it is possible to reduce the vacuum pressure avoiding damages to the process. The reason of this is due to the ladle geometry and the initial carbon content applied on the Villares Metals process have special characteristics comparing to other plants, which make its process singular. On the results achieved, it is possible to confirm that, operating in lower vacuum pressure during oxygen blowing, it is possible to avoid unnecessary chromium losses. Moreover, the ratio found out between the blowing time and the initial carbon content through a kinetic equation, can be applied to determine the estimated time to reduce the vacuum pressure for each heat. Therefore, the decarburization process will be more efficient according to the alloy oxidation and save the oxygen consumption, deoxidizers and process time, with safe and reducing cost.

Keywords: Stainless Steel. VOD. Process. Decarburization

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Curva tensão versus deformação em tração dos aços tipo AISI 430 e AISI 304 (Gomes, 2012).....	6
Figura 2.2: Sequência do endurecimento por precipitação (Schade et al., 2007).	11
Figura 2.3: Rotas alternativas para produção de aço inoxidável (Rose, 2017).	15
Figura 2.4: Equilíbrio do sistema Fe-Cr-C-O (Lindenberg et al., 1988).	16
Figura 2.5: Desenho esquemático do conversor AOD (Patil et al., 1998).	18
Figura 2.6: Esquema do equipamento VOD (Swinbourne et al., 2010b).....	21
Figura 2.7: Sequência do processo VOD (Schöler et al., 1985).....	23
Figura 2.8: Zonas de reação durante a etapa de sopro de oxigênio do processo VOD (Ding et al., 2000).....	25
Figura 2.9: Teor de carbono crítico em função da pressão parcial de (CO) no para um aço com 18%Cr para diferentes temperaturas (adaptado de Turkdogan et al., 1998).	28
Figura 2.10: Atividade henriana do carbono em função da pressão parcial de (CO) no final da etapa de sopro, para temperaturas ente 1600 e 1700°C (adaptado de Teeuwssen, 2014).....	29
Figura 2.11: Profundidade onde a nucleação da bolha de (CO) pode ocorrer em função do teor de carbono para diversas pressões de vácuo (Kishimoto et al., 1993).	31
Figura 2.12: Parte do diagrama de Ellingham para a reação de oxidação do cromo e carbono (Swinbourne et al., 2010b).	32
Figura 2.13: Teor de carbono em função do tempo de sopro a 1600°C para diferentes pressões do gás na câmara (Kishimoto et al., 1993).....	32
Figura 2.14: Esquema da panela e da lança de oxigênio mostrando a borda livre, distância lança-banho e o “ <i>aspect ratio</i> ”.....	33
Figura 2.15: Taxa de descarburização em relação à altura da lança-banho para o primeiro estágio.(d: diâmetro do bocal da lança) (Kuwano et al., 1975).....	34
Figura 2.16: Constante de descarburização K_a para o 2º estágio em relação à altura da lança-banho (d: diâmetro do bocal da lança) (Kuwano et al., 1975).	35

Figura 2.17: (a) Distribuição de oxigênio em relação ao carbono e (b) Distribuição de oxigênio em relação em relação ao cromo em função do tempo de sopro para diferentes vazões de oxigênio (adaptado de Ding et al., 2000).....	36
Figura 2.18: Equilíbrio Cr-C em função da temperatura (Swinbourne et al., 2010a). 37	
Figura 2.19: Esquema de uma panela ilustrando “ <i>plume eye</i> ” (adaptado de Hilty et al., 1985).	38
Figura 2.20: Diâmetro da “ <i>plume eye</i> ” em função da vazão de gás (Han et al., 2001).....	39
Figura 2.21: Razão carbono no instante t/carbono inicial em função do tempo de agitação durante o processo de descarburização (Schöler et al., 1985).	39
Figura 2.22: Tempo de mistura em função da vazão da gás no banho metálico (Krishnakumar et al., 1999).	40
Figura 2.23: Teor de (a) carbono e (b) cromo em função do tempo de sopro para diferentes agitações (Ding et al., 2000).....	41
Figura 2.24: Teor de óxido de cromo em função do tempo de redução para diferentes agitações (Ding et al., 2000).....	42
Figura 2.25: Diâmetro da “ <i>plume eye</i> ” em função da vazão de gás para diferentes espessuras da camada de óleo (Han et al., 2001).....	44
Figura 2.26: Influência da temperatura e da atividade do óxido de cromo na escória no teor de carbono de equilíbrio para o sistema Fe-C-Cr-O a 1 atm (Meyer et al., 2006).	45
Figura 2.27: Diagrama de isoatividade do óxido de cromo no sistema quase-ternário CaO-SiO ₂ -Cr ₂ O ₃ a 1600°C (Xiao et al., 1993).....	46
Figura 2.28: Influência da temperatura na atividade do óxido de cromo no sistema CaO-SiO ₂ -CrO _x para uma basicidade CaO/SiO ₂ = 1 (Xiao et al., 1993).	47
Figura 2.29: (a) Pressão do sistema e (b) Teores de carbono, cromo, silício e manganês em função do tempo sob vácuo do processo VOD (Bingel et al., 1972).	49
Figura 2.30: Perfil de sopro para uma corrida via processo VOD (adaptado de Ribeiro et al., 2014).	50
Figura 2.31: Programa de sopro de um aço AISI 609 (Teeuwssen, 2014).	51
Figura 3.1: Equipamento VOD da Villares Metals S.A.	54
Figura 3.2: Fluxo de produção do aço AISI 304 na Aciaria da Villares Metals.	56

Figura 3.3: Perfil da pressão do sistema e da vazão de oxigênio durante as etapas de sopro de oxigênio e descarburização indicando os passos do primeiro procedimento.....	57
Figura 3.4: Perfil da pressão do sistema e da vazão de oxigênio durante as etapas de sopro de oxigênio indicando os passos do segundo procedimento.	59
Figura 4.1: Curva da pressão e da vazão de O ₂ em função do tempo do processo VOD para uma corrida típica de aço inoxidável da Villares Metals.	61
Figura 4.2: Histórico das perdas de cromo e de manganês após processo de descarburização e temperatura inicial do processo para cada corrida avaliada.	62
Figura 4.3: Perda de cromo após descarburização em função da temperatura inicial do processo.....	63
Figura 4.4: Perda de cromo após descarburização em função do carbono inicial do processo.....	63
Figura 4.5: Perda de cromo após descarburização em função do volume de O ₂ soprado.	64
Figura 4.6: Perda de cromo após descarburização em função do teor inicial de silício.	64
Figura 4.7: Aumento de temperatura após descarburização em função do teor inicial de silício.	65
Figura 4.8: Curva da pressão e da vazão de O ₂ . Interrupção do sopro de oxigênio após: a) 5 minutos, b) 8 minutos e c) 11 minutos.....	69
Figura 4.9: Perda de carbono em função do tempo de sopro.	70
Figura 4.10: Teor de Si antes e após sopro de oxigênio.	70
Figura 4.11: Aumento de temperatura em função do tempo de sopro.	71
Figura 4.12: Perda de cromo e manganês em função do tempo de sopro.....	71
Figura 4.13: Perda de carbono em função do carbono inicial para os diferentes tempos de sopro de oxigênio.	72
Figura 4.14: Perda de carbono em função da temperatura inicial para os diferentes tempos de sopro de oxigênio.	73
Figura 4.15: Dados reais da concentração de carbono após o sopro de oxigênio em comparação com os valores calculados utilizando a Equação 4.2.....	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Número PREN para diferentes tipos de aços inoxidáveis duplex (Alvarez-Armas, 2008).	10
Tabela 2.2: Composição típicas das ligas de aços inox PH mais comuns (TWI, 2016).	12
Tabela 2.3: Sequência de processo AOD (Hilty et al., 1985).	19
Tabela 2.4: Reações químicas do processo VOD em função das etapas de processo (Ding et al., 2000).	26
Tabela 2.5: Coeficientes de interação e_i^j no ferro líquido (adaptado de Elliot et al., 1963).	43
Tabela 3.1: Composição química inicial do VOD e do produto do aço inoxidável AISI 304 produzido na Villares Metals.	53
Tabela 4.1: Dados de composição química e de processo de quatro corridas industriais.	66

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABINOX	Associação Brasileira do Aço Inoxidável
AISI	American Iron and Steel Institute
AOD	Argon Oxygen Decarburization
BSSA	British Stainless Steel Association
CCC	Cúbica de Corpo Centrado
CFC	Cúbica de Face Centrada
DH	Dortmund-Hörder Huettenuion
EN	European Norms
FEA	Forno Elétrico à Arco
ISSF	International Stainless Steel Forum
M-G	Zona de reação Metal/Gás
M-S	Zona de reação metal/escória ("Metal-Slag")
PH	Precipitation Hardening
PREN	Pitting Resistance Equivalence Number
RH	Ruhrstahl e Heraeus
SD	Stream Degassing
TCC	Tetragonal de Corpo Centrado
Temp.	Temperatura
TWI	The Welding Intitute
UNS	Unified Numbering System
VD	Vacuum Degassing
VOD	Vacuum Oxygen Decarburization

LISTA DE SIMBOLOS

(i)	Elemento ou composto químico “i” no estado gasoso
$\{i\}$	Elemento ou composto químico “i” no estado líquido
$< i >$	Elemento ou composto químico “i” no estado sólido
A	Área superficial da reação (m^2)
a_i	atividade Raoutiana do elemento “i”
C_e	Teor de carbono no equilíbrio
C_{eq}	Carbono de equilíbrio
C_o	Teor de Carbono inicial
C_t	Teor de Carbono no instante t
f_i	Coeficiente de atividade Raoutiana do elemento “i”
k	Coeficiente de transferência de massa (m/s)
$\underline{M}$	Elemento químico M dissolvido no Fe líquido (1%)
M_i	Massa molecular/atômica do composto/elemento i (g/mol)
P_{co}	Pressão parcial do gas CO (atm)
R	Constante universal dos gases (atm.L/mol.K)
T	Temperatura (K)
T_i	Temperatura inicial
V_{O_2}	Vazão de oxigênio durante a etapa de sopro (Nm^3/h)
W	Massa (kg)

Símbolos gregos

μ_{O_2}	Potencial de oxigênio
ΔG^0	Energia Livre de Gibbs (cal/mol)
Δi	Variação de composição do elemento i (%)
ΔT	Variação da temperatura (°C)
η	Intensidade de agitação (adimensional)
ρ	Densidade (kg/m ³)
σ	Desvio padrão amostral
e_i^j	Coefficiente de interação do elemento “i” em relação ao elemento “j” ambos dissolvidos no ferro líquido

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Aço Inoxidável.....	3
2.1.1. Aço inoxidável austenítico	5
2.1.2. Aço inoxidável martensítico	7
2.1.3. Aço inoxidável ferrítico.....	8
2.1.4. Aço inoxidável duplex	9
2.1.5. Aço inoxidável endurecível por precipitação.....	11
2.2. Processos de Fabricação do Aço Inoxidável.....	13
2.2.1. Processo AOD	17
2.2.2. Processo VOD	20
2.3. Fundamentos do Processo VOD.....	25
2.4. Variáveis do Processo VOD.....	29
2.4.1. Carbono e silício inicial e pressão de vácuo	29
2.4.2. Borda livre e distância da lança ao banho metálico.....	33
2.4.3. Vazão de oxigênio	35
2.4.4. Temperatura inicial de sopro	36
2.4.5. Vazão de argônio.....	38
2.4.6. Teor dos elementos de liga cromo e níquel	42
2.4.7. Escória.....	44
2.5. Controle do Processo.....	47
3. MATERIAIS E MÉTODOS	53
3.1. Materiais.....	53
3.2. Equipamentos	53

3.3. Técnicas de Medição	55
3.4. Procedimento Experimental	55
3.4.1. Processo produtivo	55
3.4.2. Análise dos experimentos.....	56
3.4.3. Cálculo do tempo de sopro de oxigênio.....	60
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	61
4.1. Análise do Processo Atual	61
4.2. Influência da Pressão de Vácuo na Etapa de Sopro de Oxigênio	65
4.3. Variação de Composição Química e de Temperatura em Função do Tempo de Sopro de Oxigênio	68
4.4. Cálculo do Tempo de Sopro de Oxigênio.....	73
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	76
5.1. Proposta para Trabalhos Futuros.....	77
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78
APÊNDICE A: Comparativo das variáveis de processo da etapa de sopro de oxigênio	83

1. INTRODUÇÃO

O aço inoxidável além de ser uma notável descoberta da metalurgia moderna, também é um legado humano e do progresso industrial. Como muitas outras inovações tecnológicas, a história deste material foi construída através de descobertas de indivíduos com visão, persistência e também sorte. (Cobb, 2010).

O crescimento da produção de aços inoxidáveis no mundo refletiu a importância destes na engenharia. Em 1980 a produção mundial de aço inoxidável foi de 6,9 milhões de toneladas, aumentando para 45,8 milhões em 2016, crescimento de 5,40% ao ano. Entre 1980 e 2016, este crescimento da produção foi o maior dentre os principais metais usados na indústria, como por exemplo, alumínio (3,80%) e o cobre (2,73%), segundo e terceiro lugar, respectivamente (ISSF, 2017). A produção brasileira de aço inoxidável em 2016 foi de 450 mil toneladas, estando o país em 12º lugar, sendo a China a maior produtora com 24,9 milhões equivalente a 54% da produção mundial (ISSF, 2017; ABINOX, 2016a).

Diante desse panorama, é facilmente notável a importância dos processos industriais dos aços inoxidáveis devido ao contínuo desenvolvimento desses materiais em busca de uma melhor qualidade com menores custos de produção e de forma sustentável.

Inicialmente os aços inoxidáveis tinham altos teores de carbono e baixos teores de cromo, mas devido a problemas de corrosão intergranular foi necessário aumentar o teor de cromo e diminuir o teor de carbono. Desta forma surgiu a prática de descarburização, que consiste em se retirar o carbono em baixas pressões parciais de (CO) para se evitar a perda do cromo. Visando esta redução de pressão surgiram processos de descarburização, sendo um deles o processo através da aplicação de vácuo, conhecido como VOD (*Vacuum Oxygen Decarburization*).

No processo VOD, dentre as diversas variáveis, a pressão de vácuo possui uma importância significativa, principalmente na etapa de sopro de oxigênio, pois é ela que determina a velocidade da descarburização e a quantidade de elementos

redutores que serão adicionados nas etapas seguintes. Além disso, essa variável é influenciada por diversos fatores operacionais que dificultam sua otimização.

A Villares Metals S.A. é uma das empresas líderes em âmbito mundial no ramo de fabricação de aços e ligas especiais, na forma de produtos longos e de peças forjadas. No seu portfólio, estão os aços inoxidáveis. A empresa possui um equipamento VOD para realizar a descarburização dos seus aços e ligas que corresponde atualmente por 20% de toda sua produção. Devido a questões operacionais, o processo VOD da Villares Metals possui algumas particularidades que podem ser mais exploradas em busca da melhoria de seu processo.

O presente trabalho visa o estudo do processo de descarburização do aço inoxidável AISI 304 com alto teor de carbono inicial através do processo VOD da Villares Metals, objetivando um melhor ajuste da pressão de vácuo na etapa de sopro de oxigênio em busca de uma redução do tempo de processo e redução da quantidade de redutores.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Aço Inoxidável

Aço inoxidável pode ser definido como uma liga de ferro-cromo, contendo no mínimo 10,5% em peso de cromo. As adições de elementos de liga, como cromo e o níquel, alteram a estrutura cristalina do ferro, gerando características metalúrgicas e mecânicas bastantes distintas (Padilha et al., 1994; Silva et al., 2006). Resistente à corrosão, baixa manutenção e brilho característico faz do aço inoxidável um material ideal para diversas aplicações comerciais incluindo utensílios de cozinha, cutelaria, ferramentas, instrumentos cirúrgicos, equipamentos industriais a aplicações estruturais nas indústrias automotivas e aeroespaciais. Também de extrema importância, o aço inoxidável é reciclável. Qualquer objeto de aço inoxidável contém tipicamente 60% de material reciclável (SWINBOURNE et al., 2010a; ISSF, 2016).

As primeiras descobertas que levaram ao aço inoxidável ocorreram no século XVIII, começando com a descoberta do cromo como elemento químico. O químico francês Louis Nicholas Vauquelin em 1797 descobriu o óxido de cromo em uma mina na Sibéria e posteriormente isolou o novo metal, cromo, aquecendo o minério e carvão. Ele o chamou de cromo, do grego “*chromos*” que significa “cor” depois de observar a variedade de cores existentes nos compostos deste material (Cobb, 2010).

Em 1821, o francês Pierre Berthier descobriu que o ferro ligado ao cromo era mais resistente aos ácidos que o ferro sem cromo e que a resistência aumentava a medida que se adicionava o elemento. Berthier continuou a produzir ligas de ferro ligado ao cromo diretamente através da redução dos seus óxidos e dessa forma obteve o que hoje é chamado de ferro-cromo. A produção de ferro-cromo foi um evento histórico, pois ele poderia ser adicionado ao ferro líquido para produzir aço inoxidável futuramente. Apesar de Berthier ter produzido aço contendo cromo, apenas uma pequena quantidade do elemento (1,0 a 1,5%) estava presente (Cobb, 2010).

Em 1892, o Inglês Robert A. Hadfield, o inventor do aço ao manganês, investigou aços contendo até 16,74% de cromo e 2% de carbono. Ele testou suas amostras em soluções de 50% de ácido sulfúrico assumindo, erroneamente, que este teste representava a resistência à corrosão e chegou à conclusão de que o cromo diminuía a resistência. Esta conclusão contrária pôs em risco os interesses nos aços contendo altos teores de cromo (Cobb, 2010).

Em 1908 na Alemanha, Philip Monnartz estudou o efeito do teor de carbono na resistência à corrosão de aços contendo alto teor de cromo. Em 1911, ele publicou sua pesquisa mostrando que a resistência à corrosão do aço ao cromo é revelado pela grande queda na taxa de corrosão quando o teor de cromo aproxima de 12%” e que baixos teores de carbono são importantes já que o carbono em excesso forma carbonetos livres e atua como boqueio da passividade, que é o fenômeno responsável pelo aumento na resistência à corrosão (Cobb, 2010).

Somente em 1913, o inglês Harry Brearley fundiu comercialmente o primeiro aço ao cromo como aço inoxidável para lâminas de cutelaria. Outros desenvolvimentos foram acontecendo paralelamente na Alemanha e nos Estados Unidos. Nos laboratórios da empresa Krupp entre 1909 e 1912, aços com altos teores de cromo e níquel foram desenvolvidos por Eduard Maurer e Benno Strauss. Durante este período, outros pioneiros nos Estados Unidos estavam testando também aços com alto teor de cromo para potencial aplicação comercial. Em 1911, Christian Dantsizen do laboratório de pesquisa da General Electric e Elwood Haynes fizeram experimentos com aços contendo altos teores de cromo para evidenciar a resistência à corrosão visando aplicações comerciais. A Krupp foi a primeira empresa a comercializar aço inoxidável austenítico. Desde então, uma nova classe de materiais, com excelentes características mecânicas e agora resistentes também a meios corrosivos, estava disponível (Padilha et al., 1994; Cobb, 2010).

A palavra “inoxidável” dá ideia de um material que não sofre oxidação nas diversas modalidades de utilização, o que não é real, pois dependendo do meio, os aços inoxidáveis sofrem alguma oxidação. O termo original em inglês, “*stainless steel*”, tem tradução literal como “aço que mancha pouco”, ressaltando o exagero que houve na tradução do termo para a língua portuguesa. Os aços inoxidáveis são aços que resistem mais à corrosão, mas não são isentos dela. Hoje existem aços

inoxidáveis resistentes à corrosão na maior parte das situações e meios em que são submetidos no dia a dia. A adição de cromo está diretamente ligada à formação de uma película protetora, que ocasiona a resistência à corrosão nos aços inoxidáveis (Padilha *et. al.*, 1994).

Atualmente, existem diversos tipos de aços inoxidáveis que são classificados em famílias de acordo com a microestrutura estável na temperatura ambiente. As principais famílias de aços inoxidáveis são: austeníticos, martensíticos, ferríticos, duplex e endurecidos por precipitação (Padilha *et al.*, 1994; Silva *et al.*, 2006).

2.1.1. Aço inoxidável austenítico

Esta classe de aço é a mais comum entre os aços inoxidáveis. Sua estrutura é derivada da adição de níquel, manganês e nitrogênio, a mesma encontrada nos aços comuns em altas temperaturas. Essa estrutura promove uma combinação de características como soldabilidade e conformabilidade (BSSA, 2016). Os aços inoxidáveis austeníticos são paramagnéticos e possuem grande versatilidade, pois podem ser utilizados desde aplicações simples, como um garfo de mesa, até aquelas mais complexas, como os tubos utilizados na extração de petróleo. A grande estabilidade estrutural desses aços permite que eles trabalhem em uma ampla faixa de temperaturas, incluindo desde condições criogênicas, como tanques para congelamento, até altas temperaturas, como fornos de tratamento térmico (Gomes, 2012). Esses aços não podem ser endurecidos por têmpera, pois para qualquer taxa de resfriamento a austenita não se transformará em martensita. Entretanto, podem ser endurecidos por deformação atingindo altos níveis de resistência enquanto mantêm razoavelmente seus níveis de ductilidade e tenacidade (Gomes, 2012; BSSA, 2016; Núcleo Inox, 2016; ABINOX, 2016b).

Cada elemento, presente na composição dos aços inoxidáveis austeníticos, desempenha um papel importante para que a liga tenha características favoráveis durante suas distintas e variadas aplicações. O cromo é o principal responsável pelo aumento da resistência à corrosão e oxidação. Porém o seu teor deve ser controlado, pois possui estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) e isso

desestabiliza a austenita, favorecendo a formação de outras fases, normalmente indesejáveis. Devido a presença de níquel, os aços inox austeníticos apresentam uma estrutura cúbica de face centrada (CFC), estável à temperatura ambiente, já que este é um elemento fortemente estabilizante da austenita. A austenita, de estrutura CFC, apresenta maior facilidade de ser deformada do que a estrutura CCC. É caracterizada ainda por uma excelente ductilidade, que pode ser observada nas curvas de ensaio de tração de um aço AISI 304 (austenítico) comparada com a de um aço AISI 430 (ferrítico), conforme mostrado na Figura 2.1 (Padilha et al., 1994, Calister, 2000; Gomes, 2012). O alongamento do AISI 304 é superior, atingindo valores de cerca de 50% contra menos de 30% do AISI 430 (Gomes, 2012).

Figura 2.1: Curva tensão versus deformação em tração dos aços tipo AISI 430 e AISI 304 (Gomes, 2012).

O carbono também estabiliza a austenita e aumenta a resistência mecânica, porém pode causar uma maior corrosão intergranular devido à precipitação de carbono na forma de carbonetos (Padilha et al., 1994). O molibdênio contribui para o aumento da resistência à corrosão por pites como também na resistência mecânica. O silício aumenta a resistência mecânica quando em solução sólida e a resistência à

oxidação em altas temperaturas. O manganês além de estabilizar a austenita, assim como o níquel, atenua o efeito do enxofre, já que este diminui a ductilidade durante trabalho a quente (Gomes, 2012).

Outra característica importante dos aços inox austeníticos é o maior encruamento, ou seja, o aumento da resistência mecânica com o progresso da deformação plástica, que possibilita aos austeníticos atingirem valores de limite de resistência quase 50% superiores aos ferríticos (Gomes, 2012).

2.1.2. Aço inoxidável martensítico

Os aços inoxidáveis martensíticos são similares aos aços carbono e de baixa liga. Eles possuem estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado (TCC). Devido à adição de carbono, podem ser endurecidos e a resistência aumentada pelo tratamento térmico de têmpera da mesma forma que os aços carbono. São basicamente ligas Fe-C-Cr com teores de cromo variando entre 12 e 18% e carbono entre 0,1 e 1,2%, podendo haver pequena quantidade de molibdênio para se obter uma melhor resistência à corrosão. Possuem alta temperabilidade devido aos elementos de liga e apresentam estrutura inteiramente martensítica em peças espessas, mesmo com resfriamento ao ar. Suas principais aplicações estão ligadas às peças e componentes que demandam alta dureza e resistência mecânica, porém moderada resistência à corrosão, tenacidade e ductilidade, tais como lâminas de facas, molas de caminhão e tesouras. São ferromagnéticos e possuem geralmente baixa soldabilidade e conformabilidade.

Um dos maiores problemas do aço inoxidável martensítico é a perda de ductilidade nas regiões soldadas, que normalmente são frágeis e de menor resistência à corrosão. O elevado crescimento do tamanho de grão, a formação parcial de martensita e a precipitação de carbonitretos de cromo, são as principais causas deste problema. Para enfrentar este inconveniente são adicionados titânio e/ou nióbio, que atuam como estabilizadores do carbono. A estampabilidade é boa, porém insuficiente em aplicações que requerem estampagem profunda. Devido aos problemas mencionados, a soldabilidade não é adequada (Lima, 2007).

Sua produção se dá comumente na forma de produtos longos ao invés de placas e chapas. O tipo mais comum dessa família de aços inoxidáveis é o AISI 420 (Gomes, 2012; ABINOX, 2016b; BSSA, 2016).

2.1.3. Aço inoxidável ferrítico

Os aços inoxidáveis ferríticos são chamados desta forma devido à sua estrutura cristalina CCC que é a mesma do ferro à temperatura ambiente. São ligas com um teor de cromo entre 10,5 e 30%, baixos teores de carbono, menores que 0,1% e com pequenas quantidades de elementos austenitizantes, como o carbono, nitrogênio e níquel. São aços que não são temperados pois não podem ser totalmente austenitizados. Os aços inoxidáveis ferríticos contêm, de um modo geral, um teor de cromo superior ao dos martensíticos. Este aumento na quantidade de cromo melhora a resistência à corrosão em diversos meios, mas sacrifica em parte outras propriedades, como a resistência ao impacto. O alumínio é também utilizado como um estabilizador de ferrita e a adição de enxofre permite melhorar a usinabilidade (Gomes, 2012).

São magnéticos e apresentam boa ductilidade, razoável soldabilidade e boa usinabilidade. A ductilidade e a tenacidade são menores que nos aços inoxidáveis austeníticos. De um modo geral, possuem resistência à corrosão menor em relação aos aços inoxidáveis austeníticos e maior em relação aos martensíticos. As suas principais vantagens são a resistência à corrosão sob tensão em meios clorados, corrosão atmosférica e à oxidação, tudo isto a um custo relativamente baixo. O trabalho a frio os endurece moderadamente (Di Cunto, 2005).

Entre suas aplicações podemos mencionar talheres, baixelas, fogões, pias, moedas, revestimentos de edifícios, balcões, frigoríficos, escapamentos de automóveis. O tipo de inox ferrítico mais comum é o AISI 430 (Gomes, 2012).

2.1.4. Aço inoxidável duplex

Essa família se distingue por apresentar simultaneamente as fases austenita e ferrita estáveis na temperatura ambiente. Esse fato se deve ao balanceamento adequado dos elementos de liga utilizados, da ordem de 18 a 30% de cromo; 3,5 a 8% de níquel e 1,5 a 4,5% de molibdênio. A quantidade de cada fase, austenita e ferrita, é função da composição química e do tratamento térmico empregado, mas a maioria das ligas é projetada para ter quantidades iguais de cada fase na condição solubilizada. Além do cromo, níquel e molibdênio, podem ser adicionados nitrogênio, cobre, silício e tungstênio para controlar as propriedades e o balanço microestrutural. A resistência à corrosão dos aços duplex é comparável ou superior à dos aços austeníticos, entretanto os aços duplex possuem maiores limites de resistência e escoamento, com a vantagem de ter melhor resistência à corrosão-sob-tensão (Gomes, 2012). Os aços duplex são endurecíveis por tratamento térmico e da mesma forma que os aços inox ferríticos são ferromagnéticos, mas possuem uma boa conformabilidade e soldabilidade dos aços austeníticos, entretanto são necessários maiores esforços na conformação devido a sua maior resistência (ABINOX, 2016b).

Os aços inoxidáveis duplex podem ser divididos em quatro grupos (Alvarez-Armas, 2008):

- Lean Duplex UNS S32304 (EN 1.4362), com 0,05-0,6% de Mo;
- Duplex padrão UNS S32205 (EN 1.4462), representa mais de 80% do uso de aço duplex;
- Duplex 25Cr UNS S32550 (EN 1.4507);
- Super duplex UNS S32750 (EN 1.4410) e UNS S32760 (EN 1.4501), com 25-26% de Cr e acréscimo de Mo e N quando comparado com a classe 25Cr.

É comum definir a resistência à corrosão dos aços duplex através do número PREN, do inglês “*pitting resistance equivalence number*” definido por $PREN = \%Cr + 3,3\%Mo + 16\%N$. Mesmo que este número não represente um valor absoluto de resistência à corrosão e não ser aplicado em todos os tipos de ambientes, ele traz

uma referência de uma resistência à corrosão por pite esperada em soluções aquosas de cloreto.

O PREN é normalmente utilizado para classificar as ligas de duplex. Em geral, materiais que possuem um PREN menor que 30 são classificados como o Lean Duplex, aqueles com PREN entre 30 e 40 são classificados como duplex padrão e aqueles com PREN maiores que 40 são conhecidos como superduplex. A Tabela 2.1 mostra os números PREN para alguns tipos de aços inoxidável duplex (Alvarez-Armas, 2008).

Tabela 2.1: Número PREN para diferentes tipos de aços inoxidáveis duplex (Alvarez-Armas, 2008).

Liga	UNS	Composição Química (%)							PREN (%)
		C	Cr	Ni	Mo	W	Cu	N	
Lean Duplex	S32101	0,03	21,5	1,5	0,3	-	-	0,22	25
	S32304	0,02	23	4	0,3	-	0,3	0,10	25
Duplex Padrão	S31803	0,02	22	5,5	3	-	-	0,17	35
	S32205	-	22,5	5,8	3,2	-	-	0,17	36
Superduplex	S32750	0,02	25	7	4	-	0,5	0,27	43
	S32760	0,03	25	7	3,5	0,6	0,5	0,25	42

Os aços superduplex com o índice PREN > 40, contém 25%Cr, 6,8%Ni, 3,7%Mo e 0,27%N, com ou sem adição de Cu e/ou W (UNS S32750, UNS S32520, UNS S32760) e são os aços duplex utilizados especialmente para aplicações marinhas, indústrias químicas e de óleo e gás, solicitando tanto alta resistência mecânica quanto resistência à corrosão em ambientes extremamente agressivos (Alvarez-Armas, 2008).

2.1.5. Aço inoxidável endurecível por precipitação

Os aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação ou PH do inglês “*precipitation hardening*”, são ligas de Fe-C-Cr e contêm elementos que provocam a formação de precipitados (compostos intermetálicos), tais como titânio, alumínio, molibdênio e cobre (Gomes, 2012; Honeycombe et al., 2006). É uma família de ligas resistentes à corrosão sendo que algumas de suas ligas podem ser tratadas termicamente para atingir limites de resistência de 850 MPa a 1700 MPa e limites de escoamento de 520 MPa a valores acima de 1500 MPa, três a quatro vezes maior que a dos aços inoxidáveis austeníticos (TWI, 2016). Possuem elevados níveis de resistência mecânica devido à formação dos precipitados em uma matriz geralmente martensítica. Apresentam ductilidade e tenacidade superiores em comparação com outros aços de resistência similar, como os aços inoxidáveis martensíticos (Gomes, 2012). O processo de endurecimento acontece quando duas fases precipitam a partir de uma solução sólida supersaturada, conforme a Equação 2.1 e mostrado na Figura 2.2.

Figura 2.2: Sequência do endurecimento por precipitação (Schade et al., 2007).

O primeiro requisito para uma liga PH é que a solubilidade de B em A diminua com a queda de temperatura e que a solução sólida supersaturada se forme com o resfriamento rápido (Zubek, 2006; Schade et al., 2007; Schade, 2010).

O processo de endurecimento acontece em três etapas (Schade et al.; 2007; Zubek, 2006; Schade, 2010):

- Solubilização: a liga é aquecida a uma temperatura relativamente elevada (entre 982°C a 1066°C) para dissolver os elementos de liga ou qualquer precipitado na solução sólida supersaturada;
- Têmpera: a liga é resfriada para criar uma solução sólida supersaturada. Utiliza-se ar, água ou óleo no resfriamento. Independente do tipo de resfriamento, este deve ser rápido o suficiente para criar a solução sólida supersaturada;
- Precipitação ou envelhecimento: a liga é então aquecida a uma temperatura intermediária e mantida por um determinado período. Nesta temperatura intermediária, a solução sólida supersaturada se decompõe e os elementos de liga formam pequenos aglomerados precipitados. Estes precipitados impedem o movimento das discordâncias e consequentemente o metal se torna mais resistente.

Os aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação podem ainda ser divididos em três tipos: martensítico de baixo carbono, semi-austenítico e austenítico. A composição típica desses aços está mostrada na Tabela 2.2 (TWI, 2016).

Tabela 2.2: Composição típicas das ligas de aços inox PH mais comuns (TWI, 2016).

[illegible][illegible]

O aço inox PH martensítico, 17/4PH, é o aço mais utilizado, sua estrutura se transforma em martensita em baixas temperaturas, aproximadamente 250°C, e são endurecíveis após tratamento de envelhecimento entre 480°C e 620°C. O aço inox PH semi-austenítico, ou austenítico-martensítico, são totalmente austeníticos após tratamento e necessitam de um segundo ciclo de tratamento térmico a 750°C por duas horas antes de ser resfriado a temperatura ambiente para formar a martensita. Algumas dessas ligas necessitam ser resfriadas a -50 ou -60°C por várias horas, para garantir totalmente a transformação para uma estrutura austenítica/martensítica estável. Os aços inox PH austenítico são estáveis à temperatura ambiente. O aumento de resistência se dá através do tratamento de envelhecimento a 650°C a 750°C. Esta classe de aço PH totalmente austenítica possui boa tenacidade e algumas delas podem ser usadas em temperaturas criogênicas (TWI, 2016).

As principais aplicações dos aços inox PH são na indústria de óleo e gás, nuclear e aeronáutica onde uma determinada combinação de propriedades é exigida, como alta resistência mecânica, resistência à corrosão e tenacidade (TWI, 2016).

2.2. Processos de Fabricação do Aço Inoxidável

Inicialmente, os aços inoxidáveis eram produzidos utilizando o forno elétrico a arco (FEA) e a maior parte da produção atingia o teor máximo de carbono de 0,25% a 0,30%. O primeiro processo de fabricação de aço inoxidável baseava-se nas adições nos fornos elétricos de sucata de aço carbono, minério de ferro e cal. Após a fusão da sucata, o carbono era removido pela adição de minério de ferro e então a escória era retirada. Eram adicionadas quantidades desejáveis de ferro-silício, cal e fluorita e a temperatura aumentava até atingir níveis suficientes para a adição de ferro-cromo baixo carbono na intenção de se atingir os teores desejáveis de cromo. Essas adições de ferro-cromo eram feitas em duas ou três etapas até se atingir o teor desejado. O banho tinha que ser homogeneizado através de forte agitação ou até o repanelamento, prática de se vaziar de uma panela em outra, e a escória tinha que se manter fluida através de adição contínua de ferro-silício, cal e fluorita. Após atingir o teor desejado de cromo, vazava-se o metal líquido do forno

(Patil et al, 1998). Este processo foi utilizado por muitos anos acumulando-se sucata de aço inoxidável e o seu preço tornou-se razoavelmente baixo quando comparado com os valores das ligas contidas. Isto foi um incentivo para o desenvolvimento de novos processos (Patil et al, 1998; Hilty et al, 1985).

Em meados dos anos 40 a produção de oxigênio se tornou viável em larga escala e a custos mais baixos, permitindo a realização de experimentos utilizando a prática de injeção de oxigênio. Ao longo de um período de 10 anos, foram obtidos dados fundamentais que fizeram com que a utilização de oxigênio permitisse o uso de fontes mais baratas de cromo na produção de aço inoxidável além de aumentar a taxa de descarburização (Hilty et al, 1985). Isso foi possível injetando o oxigênio na forma de gás no metal líquido usando uma lança refrigerada. Essa prática permitiu reduzir o teor de carbono para valores próximos a 0,08% (Araújo, 1997). A rápida oxidação do carbono com o alto potencial de oxigênio (μO_2) era acompanhado adversamente pela oxidação do cromo que posteriormente era reduzido através da adição de ferro-silício (Patil et al, 1998).

Continuando os esforços na melhoria dos processos de fusão e refino dos aços inoxidáveis e, redução de custos, especialmente devido ao ferro-cromo baixo carbono, surgiram os processos duplex (Hilty et al, 1985; Patil et al, 1998; Araújo, 1997). Este fato fez com que os fornos elétricos ficassem dedicados ao processo de fusão enquanto a etapa de descarburização, fosse transferida para outros fornos. Basicamente dois novos processos foram desenvolvidos para produção de aços inoxidáveis nos anos 60: o “*Vacuum Oxygen Decarburization*” (VOD) e o “*Argon Oxygen Decarburization*” (AOD) que atualmente respondem juntos por mais de 90% da produção de aços inoxidáveis. Essas rotas estão ilustradas na Figura 2.3 (Hilty et al, 1985; Ghosh, 2001; Totalmateria, 2017a). A escolha de qual delas se utilizar é baseada em diversos fatores e é influenciada pela disponibilidade de matéria prima, diversidade de produtos, logística da área, custos operacionais e de manutenção (Patil et al, 1998).

Figura 2.3: Rotas alternativas para produção de aço inoxidável (Rose, 2017).

Nos últimos anos, observa-se ainda a combinação dos dois processos, conhecido como processo “tríplex” (FEA + AOD + VOD). O tríplex é interessante pois permite o uso de matérias primas mais baratas com altos teores de carbono e silício, isso porque o carbono é removido parcialmente no AOD antes do processo VOD (Swinbourne et al., 2010).

A Equação 2.2 mostra a principal reação de descarburização dos aços inoxidáveis. Para cada temperatura, existe um valor determinado de cromo que pode existir em equilíbrio com o carbono no banho, conforme a constante de equilíbrio mostrada na Equação 2.3 (Araújo, 1997) e na Figura 2.4.

$$\frac{P_{CO}^3 \cdot a_{Cr}^2}{a_C^3 \cdot a_{Cr_2O_3}} = \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{R \cdot T}\right) \quad (2.3)$$

Onde ΔG^0 = energia livre da reação de Gibbs em J/mol; T = Temperatura do aço líquido em K; P_{CO} = pressão parcial do gás (CO) em atm; a_C , a_{Cr} = atividades do carbono e cromo no aço líquido, respectivamente; $a_{Cr_2O_3}$ = atividade do óxido de cromo na escória; R = Constante universal dos gases em atm.L/mol.K.

Figura 2.4: Equilíbrio do sistema Fe-Cr-C-O (Lindenberg et al., 1988).

Conforme a Equação 2.3, diminuindo a pressão parcial de (CO), a quantidade de cromo que pode existir em equilíbrio com o carbono no banho aumenta. A pressão parcial de (CO) pode ser reduzida, injetando argônio durante a descarburização do aço inoxidável no processo AOD, diluindo o teor de (CO) ou realizando vácuo no processo VOD (Araújo, 1997; Hilty et al, 1985). Baixando a pressão parcial do (CO), pode-se remover o carbono sem oxidação excessiva do cromo e usar, na carga, ferro-ligas contendo alto carbono, que são substancialmente mais baratas que as de baixo carbono (Araújo, 1997).

Durante a descarburização de uma corrida conforme o sistema tradicional, ou seja, a pressão atmosférica, a fase gasosa em equilíbrio com o metal líquido, é praticamente (CO) puro. A quantidade de cromo que permanece em solução depende da temperatura e o do teor de carbono. O cromo em excesso, acima do equilíbrio, será oxidado. Portanto, a medida que o teor de carbono diminui a quantidade de cromo retida no banho também decresce. Isto pode ser evitado

aumentando a temperatura do banho, porém tem-se o efeito adverso com relação ao revestimento da panela, provocando um maior desgaste do refratário levando a um maior consumo. A Figura 2.4 comprova esse equilíbrio entre o cromo e o carbono em função da temperatura e pressão. A finalidade do argônio no processo AOD ou de realização de vácuo no processo VOD é diluir a atmosfera de (CO) em contato com o metal líquido, reduzindo assim a pressão parcial. Com isso aumenta-se a afinidade do banho para com o cromo sem aumentar a temperatura (Araújo, 1997; Hilty et al, 1985).

2.2.1. Processo AOD

No final dos anos 60, uma grande quantidade de laboratórios foi criada na intenção de estudar a termoquímica dos aços inoxidáveis. Um desses estudos foi feito por Krivsky da Union Carbide, que avaliou a relação carbono-cromo-temperatura. Os experimentos envolveram sopro de oxigênio sobre a superfície do banho de ligas de cromo líquido e a realização sob condições isotérmicas, mas encontrou dificuldade devido à natureza exotérmica das reações de oxidação. Posteriormente introduziu argônio na intenção de controlar a temperatura. Com a adição do argônio, foi possível descarburar o banho metálico sem oxidar excessivamente o cromo (Marin, 2006; Patil et al, 1998; Krivsky, 1973).

As observações de Krivsky levaram ao início de experimentos onde misturas de argônio e oxigênio eram injetadas através de lança dentro do banho em fornos elétricos. Após vários experimentos, os pesquisadores chegaram à conclusão de que era necessário separar o processo de refino do processo de fusão na intenção de obter um processo comercial (Patil et al, 1998). Na Slater Steels, Estados Unidos, foi construído o primeiro conversor com três ventaneiras para injeção dos gases com capacidade para 15 toneladas. A primeira corrida bem sucedida aconteceu em outubro de 1967. Essas corridas levaram a criação de patentes para o AOD pela divisão de gases industriais, hoje Praxair, da Union Carbide Corporation (Marin, 2006; Patil et al, 1998; Totalmateria, 2017b).

O processo AOD revolucionou a fabricação de aços inoxidáveis, reduzindo o custo de produção significativamente e melhorando a qualidade (Patil et al, 1998; Araújo, 1997; Totalmateria, 2017b). O esquema de um conversor AOD é mostrado na Figura 2.5, onde são injetados oxigênio através de uma lança pela parte superior e gases inertes (somente argônio ou mistura de argônio e nitrogênio) por ventaneiras nas laterais (Patil et al, 1998).

Figura 2.5: Desenho esquemático do conversor AOD (Patil et al., 1998).

No processo AOD, após a carga ter sido fundida no forno elétrico, a corrida é descarburada em vários estágios que podem variar conforme as instalações do conversor. Normalmente, no primeiro estágio, com o teor de carbono inicial entre 1% e 2%, oxigênio e argônio são soprados na relação O_2/Ar de 3:1 à 5:1. Essa quantidade maior de oxigênio inicial é para obter um incremento necessário na temperatura do banho metálico para ocorrer a descarburagem. A relação é reduzida no decorrer do processo. Quando o carbono atinge 30% do seu valor inicial, a relação O_2/Ar é alterada para 2:1. O maior benefício obtido com a diluição do oxigênio ocorre quando a relação O_2/Ar atinge 1:1, cuja oxidação do carbono continua, mas a oxidação do cromo fica limitada. Isto deve-se ao baixo potencial de

oxigênio, que minimiza a oxidação do cromo. O sopro continua até atingir 0,1% de carbono. Durante a etapa final do sopro de oxigênio, a relação O_2/Ar é alterada para 1:3 à 1:2, trazendo o carbono para valores menores que 0,03% (Totalmateria, 2017b; Hilty et al, 1985).

O último passo é a etapa de redução, na qual são adicionados redutores em conjunto com forte agitação. A redução consiste em adicionar misturas contendo silício e/ou alumínio como redutores dos óxidos, principalmente os de cromo, formados durante a etapa de sopro de oxigênio. Também são adicionados misturas escorificantes como cal e fluorita (Totalmateria, 2017b). A Tabela 2.3 mostra uma sequência de processo AOD, com capacidade de 150 t, na fabricação de aço AISI 304.

Tabela 2.3: Sequência de processo AOD (Hilty et al., 1985).

Tempo (min)	Etapa de processo	Temp. (°C)	O_2/Ar	Vazão de O_2 (Nm ³ /h)	Vazão de Ar ou N ₂ (Nm ³ /h)
0	Carregamento de Aço com composição química: 1,62%C; 0,54%Mn; 0,18%Si; 17%Cr; 6,8%Ni Adição de Cal dolomítica	1564			
4	Início de sopro 1 Ajuste composição química: FeCr, FeMn, Ni		3:1	5100	1700 (N ₂)
25	Início de sopro 2		1:1	3400	3400 (N ₂)
44	Fim de sopro 2	1686			
48	Início de sopro 3		1:3	1700	5100 (Ar)
63	Fim de sopro 3	1708			
70	Adição de redutor, FeCrSi Adição de cal e fluorita Amostra de composição química: 0,032%C; 1,25%Mn; 0,35%Si; 0,03%N; 18,25%Cr; 8,39%Ni				2500 (Ar)
78	Retirada de escória Ajuste de composição				
104	Vazamento para panela	1600			

2.2.2. Processo VOD

A possibilidade de aplicação de pressões abaixo da atmosférica para tratar o aço líquido na etapa de metalurgia secundária foi proposta inicialmente pelo pioneiro da produção de aço por processos pneumáticos, Henry Bessemer, em 1865. Bessemer sugeriu um aparato para efetuar o lingotamento do aço em um molde sob vácuo. Entretanto, naquele tempo, as condições técnicas não estavam disponíveis, particularmente para a geração do vácuo, pois as bombas de vácuo ainda não tinham sido inventadas. Porém, depois do desenvolvimento das bombas de vácuo, de sopradores de vapor e de bombas seladas a água nos anos de 1950, os processos metalúrgicos que aplicam técnicas de desgaseificação a vácuo, tornaram-se possíveis (Rizzo, 2006).

Após um período de aproximadamente 100 anos da sugestão de Henry Bessemer, foram apresentados os primeiros processos em escala industrial para realização da desgaseificação a vácuo dos aços. Os primeiros testes práticos sobre o tratamento do aço líquido sob vácuo foram conduzidos nas aciarias de Bochum, Dortmund e Hattingen na Alemanha (Rizzo, 2006). O desenvolvimento dos primeiros procedimentos em escala industrial ocorreu na década de 50. As primeiras plantas de refino secundário a vácuo foram concebidas apenas para desgaseificação. Em 1955 surgiu o processo de desgaseificação no jato de aço líquido durante vazamento, processo conhecido como “*Stream Degassing*” (SD). Em 1956 surgiu o processo “*Dortmund-Hörder Huettenuion*” (DH) seguido em 1957 pelo processo “*Ruhrstahl e Heraeus*” (RH) e em 1960 pelo processo “*Vacuum Degassing*” (VD). O processo VOD foi apresentado em 1965 (Rizzo, 2006).

O processo VOD foi desenvolvido por Edelstahlwerk Witten (Thyssen) na Alemanha especialmente para produção de aços inoxidáveis (Rizzo, 2006; Swinbourne et al, 2010b). Witten produzia aço inoxidável em conversores usando ferro gusa, ferro-cromo baixo carbono e alumínio/silício para redução da escória. Quando adquiriram uma unidade de desgaseificação em 1962, fundiam no conversor e transferiam o metal líquido para uma panela para descarburar. Witten usou primeiro minério de ferro para descarburar antes de alterar para a introdução

da lança de oxigênio pela parte superior da câmara sob vácuo (Swinbourne et al., 2010b).

O processo VOD é semelhante ao processo AOD no tocante da redução da pressão parcial de (CO) visando minimizar a oxidação do cromo (Hilty et al, 1985), sendo que o AOD utiliza gases inertes como o argônio ou nitrogênio diluindo o gás (CO) e com isso sua pressão parcial, por outro lado o VOD utiliza o vácuo reduzindo a pressão total do sistema e consequentemente a pressão parcial de (CO) (Silva et al, 2006).

O refino do aço no processo VOD acontece em uma panela dentro de um tanque cujo o vácuo é obtido através de bombas e ejetores. É introduzida uma lança de oxigênio pela parte superior e injetado argônio pela parte inferior da panela através de um plug poroso para promover agitação e homogeneização do banho (Silva et al., 2006). O desenho esquemático do VOD é ilustrado na Figura 2.6.

Figura 2.6: Esquema do equipamento VOD (Swinbourne et al., 2010b).

No processo VOD, a panela contendo o aço líquido já está com a maioria dos elementos de liga ajustados conforme especificação. É desejável um baixo teor de

silício, próximo de 0,25% para não se ter um aquecimento excessivo do banho metálico durante o sopro de oxigênio e prevenir o desgaste desnecessário do revestimento refratário da panela. O carbono desejável para o início do processo é menor que 1% já que teores mais altos podem causar uma espumação excessiva, devido ao grande volume de gás (CO) gerado, durante a descarburização, necessitando reduzir a vazão de oxigênio durante o sopro (Hilty et al, 1985).

Antes da panela ser transportada para o vaso onde será realizado o vácuo, é realizada a retirada de escória, prática conhecida como “*deslag*”. Já na estação de VOD, a pressão é reduzida e a vazão de argônio é ajustada e inicia-se a injeção de oxigênio. A quantidade de oxigênio a ser injetada depende do teor de carbono inicial, do teor final desejado e da temperatura inicial. O tempo de duração desse estágio de sopro varia conforme condições operacionais e de processo (Ribeiro et al., 2014). A vazão de injeção de oxigênio é um tanto limitada devido à ocorrência de “*splash*” provocado pelo sopro de oxigênio e pela capacidade do sistema de vácuo (Hilty et al, 1985). A taxa de descarburização pode ser controlada pelo ajuste das variáveis: vazão de oxigênio, distância lança-banho, vazão de sucção e vazão de gás inerte e pressão de vácuo. A pressão na etapa de injeção de oxigênio situa-se entre 50 e 150 mbar. No Apêndice A as principais variáveis da etapa de sopro pesquisadas na literaturas estão listadas.

O teor de cromo diminui no decorrer do processo devido principalmente à ocorrência da reação mostrada na Equação 2.4 até a interrupção do sopro de oxigênio (Rizzo, 2006).

Devido a continuação do processo de descarburização levado pela formação de (CO) sem a introdução de oxigênio via lança, ocorre a recuperação do cromo de acordo com a Equação 2.2 já apresentada.

O momento do processo em que se deve interromper o fornecimento de oxigênio é determinado pela variável denominada “carbono crítico”, que é o teor de carbono abaixo do qual a taxa de descarburização deixa de ser controlada pelo suprimento de

oxigênio e passa a ser ditada pela difusão dos átomos de carbono no banho metálico. A observação dessa variável, permite reduzir as perdas de cromo por oxidação para a escória e de diminuir o consumo de redutores tais como o FeSi e alumínio (Rizzo, 2006).

Para ilustrar, um aço proveniente do forno elétrico que apresente 0,7%C e 17,8%Cr a uma temperatura de 1578°C, o teor de carbono crítico seria de 0,22%C. No momento em que o banho metálico atingir tal composição, que pode ser determinada pela análise dos gases exauridos do tanque de desgaseificação, a injeção de oxigênio deve ser reduzida progressivamente até que o teor final de carbono seja de 0,004%. A pressão de vácuo é reduzida até o valor mínimo, em torno de 1 mbar. Esta etapa é conhecida como vácuo de descarburização (Rizzo, 2006). Quando a descarburização estiver completa, é adicionado cal e redutor para a redução dos óxidos da escória, principalmente o de cromo, e também para promover a dessulfuração. Também podem ocorrer adições de ligas para ajuste de composição ou sucatas para esfriar o banho metálico. Quando a composição química e a temperatura estiverem satisfatórias, a panela é removida do vaso e transferida para a etapa seguinte, que pode ser forno panela ou lingotamento (Hilty et al, 2006). A Figura 2.7 mostra a sequência do processo VOD conforme descrito (Schöler et al., 1985).

Figura 2.7: Sequência do processo VOD (Schöler et al., 1985).

As principais vantagens do processo VOD em relação ao processo AOD são (Patil et al, 1998; Swinbourne et al., 2010b; Teeuwsen, 2014; Totalmateria, 2017c):

- Produção de aços com baixíssimos teores de C e N ($C + N < 150$ ppm);
- Menor consumo de argônio, típico $0,2 \text{ Nm}^3/\text{t}$ enquanto que no AOD este consumo é da ordem de $20 \text{ Nm}^3/\text{t}$;
- Menores perdas de cromo por oxidação devido à baixa pressão parcial de (CO);
- Menor consumo de redutores, devido a moderada perda de cromo por oxidação;
- Maior recuperação de cromo através do ajuste da escória;
- Baixos teores de gás dissolvidos no produto devido a plicação de vácuo;
- Produção de aços com maior nível de limpeza ("Clean Steels") com concentrações muito baixas de inclusões;
- Remoção do elemento indesejável chumbo, para níveis inferiores a 0,002%;

Além disso, o AOD possui uma desvantagem em relação ao processo VOD por ser revestido por refratário dolomítico. Esse tipo de revestimento, que além de possuir custo elevado, não permite longos períodos sem utilização aumentando dessa forma o custo de manutenção.

Já as desvantagens do VOD são:

- Menor taxa de descarburização. No processo VOD a taxa é até 5 vezes menor do que no AOD devido a turbulência no aço e na escória gerada durante o processo. O volume específico de uma panela usada no VOD é de $0,2 \text{ m}^3/\text{t}$ a $0,3 \text{ m}^3/\text{t}$ enquanto que no AOD varia entre $0,4 \text{ m}^3/\text{t}$ e $0,5 \text{ m}^3/\text{t}$.
- Maior desgaste do refratário da panela;
- Menor produtividade. O tempo típico total do processo VOD varia entre 50 a 70 min comparado com 40 a 60 min no AOD;
- Menor flexibilidade de uso de matérias primas mais baratas. Os teores de C e Si proveniente do forno elétrico devem ser limitados, menor que 1% e 0,2% respectivamente, enquanto que no AOD os teores de C e Si chegam até 2,5% e 0,3%;
- Menor quantidade de adições para correção de composição química, geralmente limitada a 8% da carga vazada do forno elétrico;

- Custos elevados de manutenção e operação associados à produção de vapor para geração do vácuo.

2.3. Fundamentos do Processo VOD

As principais etapas do processo VOD são três (Ding et al., 2000):

1. Sopros de oxigênio;
2. Descarburização;
3. Redução.

Na primeira etapa, é introduzida uma lança por onde é injetado oxigênio pela parte superior da câmara de vácuo. Este oxigênio é soprado na superfície do metal líquido. A segunda etapa inicia-se assim que o sopro de oxigênio é interrompido. A pressão do sistema é reduzida com objetivo de intensificar a descarburização. A terceira etapa é onde são adicionados redutores com o objetivo de reduzir os óxidos da escória formados na etapa anterior, principalmente o Cr_2O_3 . Segundo Ding et al. (2000) existem duas zonas de reação, metal/escória (M-S) e metal/gás (M-G) conforme mostra a Figura 2.8. Esses autores assumem ainda a hipótese que as reações ocorrem somente nas regiões de interface, (M-S) e (M-G) não havendo reações relevantes na região “*bulk*” do metal líquido.

Figura 2.8: Zonas de reação durante a etapa de sopro de oxigênio do processo VOD (Ding et al., 2000).

As principais reações químicas que podem ocorrer no processo VOD em cada uma das etapas, considerando os aços inoxidáveis, estão mostradas na Tabela 2.4.

Tabela 2.4: Reações químicas do processo VOD em função das etapas de processo (Ding et al., 2000).

Etapas do processo	Zona de Reação	Reação química	ΔG^0 (cal/mol)
Sopro de oxigênio	M-G	$\underline{C} + \underline{O} = (CO)$	- 5.350 - 9,48*T
		$2\underline{Cr} + 3\underline{O} = < Cr_2O_3 >$	- 197.301 + 86,52*T
		$\frac{1}{2}(O_2) = \underline{O}$	- 28.000 - 0,69*T
		$\underline{Si} + 2\underline{O} = < SiO_2 >$	- 142.000 + 55,20*T
		$\underline{Mn} + \underline{O} = < MnO >$	- 69.469 + 30,96*T
	M-S	$< Cr_2O_3 > + 3\underline{C} = 2\underline{Cr} + 3(CO)$	181.250 - 114,95*T
		$2 < Cr_2O_3 > + 3\underline{Si} = 4\underline{Cr} + 3 < SiO_2 >$	- 31.400 - 8,02*T
		$< MnO > + \underline{C} = \underline{Mn} + (CO)$	64.119 - 40,44*T
	M-S	$\underline{C} + \underline{O} = (CO)$	- 5.350 - 9,48*T
		$< Cr_2O_3 > + 3\underline{C} = 2\underline{Cr} + 3(CO)$	181.250 - 114,95*T
		$< MnO > + \underline{C} = \underline{Mn} + (CO)$	64.119 - 40,44*T
Redução	M-S	$< Cr_2O_3 > + 2\underline{Al} = < Al_2O_3 > + 2\underline{Cr}$	-94.000 + 7,69*T
		$2 < Cr_2O_3 > + 3\underline{Si} = 4\underline{Cr} + 3 < SiO_2 >$	- 31.400 - 8,02*T
		$< Cr_2O_3 > + 3\underline{Mn} = 3 < MnO > + 2\underline{Cr}$	-11.106 + 6,63 *T
		$< MnO > + 2\underline{Al} = < Al_2O_3 > + 3\underline{Mn}$	-82.953 + 1,32 *T

A temperatura e as atividades dos elementos envolvidos ditam quais reações ocorrerão ao longo do processo conforme a Equação 2.3. No entanto, a descarburização não é controlada pelo equilíbrio termodinâmico das reações, mas sim

pela cinética, segundo Turkdogan et al. (1998). Os autores constataram que a taxa de descarburização no início do processo é controlada pela transferência de massa de carbono. No início, o oxigênio é consumido pelo silício e pelo cromo. À medida que as partículas de óxido de cromo ascendem no banho metálico junto com as bolhas de (CO), o carbono difunde-se até à superfície da bolha e reduz o óxido de cromo de acordo com a Equação 2.2. Já a taxa de descarburização para esta etapa do processo é calculada pela Equação 2.5.

$$\frac{P_{CO}^3 \cdot a_{Cr}^2}{a_C^3 \cdot a_{Cr_2O_3}} = \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{R \cdot T}\right) \quad (2.3)$$

$$\frac{d\%C}{dt} = -\frac{\rho}{W} \cdot k \cdot A \cdot [\%C - \%C_e] \quad (2.5)$$

Onde: ρ = densidade da liga (kg/m^3); W = massa da liga (kg); k = coeficiente de transferência de massa (m/s); A = área superficial de reação (m^2); $\%C_e$ = concentração de carbono de equilíbrio.

A perda de cromo para a escória pode ser obtida através do balanço de massa do oxigênio expresso pela Equação 2.6.

$$\Delta[\%Cr] = -\frac{4 \cdot M_{Cr}}{3 \cdot W \cdot 10^{-2}} \cdot N_{O_2} \cdot t - \frac{10^{-2} \cdot W}{2 \cdot M_C} \cdot \Delta[\%C] \quad (2.6)$$

Sendo: M_{Cr} , M_C = Massa molar do Cr e do C respectivamente; N_{O_2} = taxa de vazão molar de oxigênio; $\Delta[\%C]$ = variação do teor de carbono.

Segundo Vercruyssen et al. (1994) e Lee et al.(1982) a etapa de sopro de oxigênio pode ser dividida em dois períodos. No primeiro período, no qual o teor de carbono é maior que o valor crítico, a taxa de descarburização é independente da porcentagem de carbono do banho. Neste período, caracterizado por um excesso de carbono (em relação ao teor crítico), a velocidade de descarburização é controlada pelo suprimento de oxigênio, e a taxa de oxidação de cromo pode ser mantida em níveis aceitáveis (Ribeiro et al.,2014).

O carbono crítico é definido pela temperatura e composição do banho, atividade do óxido de cromo na escória, pressão parcial de (CO), vazões de oxigênio e argônio, área da interface da reação e geometria da panela/lança. Este valor de carbono crítico não é fixo, mas possui uma faixa típica de 0,14% – 0,18% (Teeuwsen, 2014). A Figura 2.9 mostra a influência da temperatura e da pressão parcial de (CO) no valor do carbono crítico (Turkdogan et al., 1998).

Figura 2.9: Teor de carbono crítico em função da pressão parcial de (CO) no para um aço com 18%Cr para diferentes temperaturas (adaptado de Turkdogan et al., 1998).

No segundo período da etapa de sopro, atingido o teor crítico de carbono, e para valores inferiores a este, a taxa de descarburização não é mais proporcional à vazão de oxigênio, mas uma função do aumento de temperatura obtido com a oxidação dos elementos durante o sopro e da pressão parcial de (CO). Esta seria a característica principal deste período, de modo que perdas excessivas de cromo podem ser atingidas se a vazão de oxigênio e a pressão do sistema não forem controladas de maneira a balancear o suprimento e as necessidades (Ribeiro et al., 2014).

A Figura 2.10 mostra a relação da atividade do carbono com a queda da pressão parcial do (CO) no final do sopro de oxigênio. De acordo com os dados, a queda da atividade do carbono é de aproximadamente 0,0025% para cada 10 mbar na queda da pressão parcial de (CO). Esse número não é geralmente aplicável, mas dá uma ideia do que tem que ser atingido mesmo sem análises de gases (Teeuwsen, 2014).

Figura 2.10: Atividade henriana do carbono em função da pressão parcial de (CO) no final da etapa de sopro, para temperaturas ente 1600 e 1700°C (adaptado de Teeuwsen, 2014).

2.4. Variáveis do Processo VOD

As principais variáveis do processo VOD são (Teeuwsen, 2014); (Ribeiro et al., 2014); (Swinbourne et al., 2010b); (Cotchen et al., 2010); (Ding et al., 2000); (Bingel et al., 1972):

- %C inicial;
- %Si inicial;
- Pressão de vácuo;
- Borda livre;
- Distância lança-banho;
- Vazão do sopro de oxigênio;
- Temperatura inicial;
- Vazão de argônio;
- Teor dos elementos de liga cromo e níquel;
- Escória.

2.4.1. Carbono e silício inicial e pressão de vácuo

Como descrito na seção anterior, o carbono inicial desejável no processo VOD é menor que 1% e o teor de silício inicial menor que 0,25%. Isso porque teores mais

altos de carbono podem causar uma espumação excessiva, devido ao grande volume de gás (CO) gerado durante a descarburização, necessitando reduzir a vazão de oxigênio durante o sopro. Já um teor de silício muito alto pode gerar um aquecimento excessivo do banho metálico durante o sopro e provocar um desgaste prematuro do revestimento refratário da panela (Hilty et al, 1985).

No entanto, valores típicos de carbono inicial encontrados nos processos VOD são inferiores a 0,5%, pois normalmente é aplicado o processo triplex, onde o aço é vazado no conversor AOD após a fusão no forno elétrico até atingir teores de carbono menores que 0,5% e depois continua-se a descarburização no VOD (Swinbourne et al., 2010b); (Cotchen et al., 2010); (Ribeiro et al., 2014).

Originalmente pensava-se, baseado somente na termodinâmica, que trabalhar com a menor pressão possível minimizaria a perda de cromo por oxidação. Isso só deve ser verdade no final da etapa de sopro, mas a maior desvantagem é que a reação C-O é muito violenta e cria o problema de se manter o metal líquido dentro da panela. A quantidade de carbono oxidado abaixo da superfície do banho e a profundidade onde a bolha de (CO) é gerada determina a violência da espumação e do “*splash*” gerado (Bingel et al., 1972).

Diminuir a vazão de oxigênio seria uma das possibilidades de controlar a espumação, porque a relação de carbono disponível na superfície do banho e o fornecimento de oxigênio poderiam ser alterados em favor de uma reação mais próxima a superfície, mas isso prolongaria muito o processo e por isso essa hipótese foi descartada (Bingel et al., 1972).

A pressão ferrostática de uma bolha no aço líquido aumenta 6,7 mbar para cada centímetro de profundidade. Isso quer dizer que quanto menor a pressão do sistema, maior será a profundidade onde ocorrerá a descarburização e, conseqüentemente, maior o volume de metal líquido envolvido na evolução dos gases. Esta é a razão pela qual a pressão do sistema não poder ser muito baixa durante o sopro de oxigênio. Controlando a pressão do sistema, limita-se a profundidade máxima onde vai acontecer a formação da bolha de (CO) e isso obriga a reação a acontecer mais próxima a superfície do banho metálico (Bingel et al., 1972; Swinbourne et al., 2010b).

Kishimoto et al.(1993) através de experimentos usando um forno de indução de 20 kg e argônio para simular a queda da pressão parcial de (CO), verificaram a relação de equilíbrio do teor de carbono e a profundidade onde a nucleação da bolha de (CO) pode ocorrer em diversas pressões. A Figura 2.11 mostra o seus resultados.

Figura 2.11: Profundidade onde a nucleação da bolha de (CO) pode ocorrer em função do teor de carbono para diversas pressões de vácuo (Kishimoto et al., 1993).

Observa-se que soprando oxigênio em pressões altas, mas sempre abaixo da pressão de equilíbrio, eliminou-se o problema de “*splash*” e não aumentou a perda de cromo por oxidação. Valores típicos encontrados para pressão do sistema durante o sopro normalmente variam entre 100 e 300 mbar segundo a literatura (Bingel et. al., 1972; Cotchen et al., 2010; Swinbourne et al., 2010b).

Na etapa de descarburização, a pressão de vácuo deve ser a menor possível para facilitar a remoção do carbono como mostrado na Figura 2.12. De acordo com o Diagrama de Ellingham, para temperaturas normalmente atingidas após a etapa de sopro de oxigênio, aproximadamente 1700°C (Ding et al., 2000), a pressão de vácuo deve ser menor que 100 mbar e quanto menor for a pressão do sistema menor será o carbono de equilíbrio, como já visto na Equação 2.3.

Figura 2.12: Parte do diagrama de Ellingham para a reação de oxidação do cromo e carbono (Swinbourne et al., 2010b).

A influência da pressão da câmara no teor de carbono durante o sopro de oxigênio foi também avaliada no estudo de Kishimoto et al.(1993). Os resultados encontrados e mostrados na Figura 2.13, indicam um tempo aproximado de 14 min para se atingir um carbono de 10 ppm a uma pressão de 1,3 mbar ($1,3 \times 10^2$ Pa). Esse tempo aumentaria para 22 min para se atingir o mesmo teor de carbono, se a pressão estivesse em 66 mbar ($6,65 \times 10^3$ Pa) (Kishimoto et al., 1993).

Figura 2.13: Teor de carbono em função do tempo de sopro a 1600°C para diferentes pressões do gás na câmara (Kishimoto et al., 1993).

2.4.2. Borda livre e distância da lança ao banho metálico

A Figura 2.14 mostra o desenho esquemático indicando as distâncias denominadas borda livre e distância lança-banho.

Figura 2.14: Esquema da panela e da lança de oxigênio mostrando a borda livre, distância lança-banho e o “aspect ratio”.

Sabe-se que a fluidodinâmica do banho na panela no processo VOD tem um papel importante na eficiência desse processo. Segundo Krishnakumar et al. (1999) a relação ideal entre a profundidade de metal líquido na panela em relação ao seu diâmetro, parâmetro conhecido como “aspect ratio” (h/d), é de 0,5 a 0,7 para garantir uma borda livre suficiente que evite transbordamentos durante o processo. Borda livre é a distância entre a superfície da escória até a borda da panela.

Segundo a literatura, geralmente a borda livre é maior que 1 m. Uma borda livre ampla é necessária pois a reação de descarburização é muito violenta, necessitando de um grande volume disponível do reator para acomodar a evolução dos gases, apesar desta reação ocorrer mais próximo à superfície do banho (Bingel et al., 1972; Swinbourne et al., 2010b).

Kuwano et al. (1975) realizaram experimentos utilizando um forno de indução a vácuo de 100 kg. Foi introduzida uma lança de alumina para injetar oxigênio em um banho metálico contendo ferro puro, ferro-cromo e uma determinada quantidade de grafite na intenção de se obter 0,5%C. Os autores observaram que o efeito da altura da lança em relação ao banho e o diâmetro do bocal da lança tem importante papel na taxa de descarburização. Para a análise, dividiram a etapa de sopro em três estágios: oxidação preferencial do carbono; carbono e cromo com oxidação simultânea e oxidação preferencial do cromo. Através dos dados, os autores concluíram que, no primeiro estágio, quanto menor a distância lança-banho, maior a taxa de descarburização e que esse efeito é mais acentuado quanto maior for o bocal da lança conforme mostra a Figura 2.15.

Figura 2.15: Taxa de descarburização em relação à altura da lança-banho para o primeiro estágio. (d: diâmetro do bocal da lança) (Kuwano et al., 1975).

Já no segundo estágio, onde ocorre simultaneamente a oxidação do carbono e do cromo, a tendência é inversa, ou seja, a taxa de descarburização aumenta com o aumento da distância lança-banho, comportamento ilustrado na Figura 2.16. Essa tendência ocorre devido ao fato de que no segundo estágio há uma maior incidência de “*splash*” e as partículas aderem ao bocal da lança diminuindo a sua efetividade.

Em relação ao terceiro estágio, os autores citam que as alterações da distância lança-banho e diâmetro do bocal da lança não apresentaram mudanças significativas na taxa de descarburização. Isso é esperado já que nesse estágio ocorre a oxidação preferencial do cromo.

Figura 2.16: Constante de descarburização K_a para o 2º estágio em relação à altura da lança-banho (d: diâmetro do bocal da lança) (Kuwano et al., 1975).

2.4.3. Vazão de oxigênio

Durante a etapa de sopro, a distribuição de oxigênio para um determinado elemento da liga (*"Oxygen Distribution ratio"*), definida como sendo a proporção do oxigênio consumido pela oxidação de um determinado elemento em relação ao oxigênio total consumido em todas as reações de oxidação, deve ser o maior possível em relação ao elemento carbono. Da mesma forma, a distribuição de oxigênio em relação ao cromo deve ser a menor possível (Ding et al., 2000).

A vazão de oxigênio possui um papel importante nessa distribuição. A Figura 2.17 mostra a simulação da distribuição de oxigênio em relação ao carbono e ao cromo para diferentes vazões de oxigênio, para uma corrida específica de aço inoxidável mantendo os demais parâmetros de processo constantes segundo o trabalho de modelagem matemática desenvolvido por Ding et al. (2000).

Figura 2.17: (a) Distribuição de oxigênio em relação ao carbono e (b) Distribuição de oxigênio em relação ao cromo em função do tempo de sopro para diferentes vazões de oxigênio (adaptado de Ding et al., 2000).

É possível observar que quanto maior a vazão de oxigênio menor será sua distribuição em relação ao carbono e maior em relação ao cromo. Como exemplo, para uma vazão de oxigênio de 1200 Nm^3/h , somente após 15 min de sopro o cromo começaria a oxidar, elevando a distribuição de oxigênio em relação ao carbono para valores acima de 60%. Já para uma vazão de oxigênio de 3000 Nm^3/h , o máximo da distribuição de oxigênio em relação ao carbono seria em torno de 30% e desde o início do sopro de oxigênio, a distribuição em relação ao cromo atingiria valores próximos de 40%. Isso quer dizer que menores vazões de oxigênio favorecem a descarbonização (Ding et al., 2000). Nos processos industriais, a vazão de oxigênio deve ser ajustada fazendo um balanço, para que esta não seja elevada, evitando a oxidação excessiva do cromo, nem muito baixa, para não prolongar o tempo de processo (Ding et al., 2000).

2.4.4. Temperatura inicial de sopro

Na Figura 2.18, as isotermas calculadas através das equações 2.3, mostram que o teor de carbono decresce, assim como o teor de cromo para a uma mesma temperatura. A 1600°C, uma liga contendo 18%Cr está em equilíbrio com um teor de

carbono de aproximadamente 0,42%. Descarburando abaixo desse teor de carbono, acarreta na perda de cromo para a escória. Se o banho fosse descarburado até 0,08%C, exigido para a maioria dos aços inoxidáveis, o teor de cromo seria reduzido para valores menores que 5%, cujo valor é bem abaixo do exigido. Pode ser observado também que o aumento da temperatura permite teores baixos de carbono a qualquer teor de cromo (Swinbourne et al., 2010a).

$$\frac{P_{CO}^3 \cdot a_{Cr}^2}{a_C^3 \cdot a_{Cr_2O_3}} = \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{R \cdot T}\right) \quad (2.3)$$

Figura 2.18: Equilíbrio Cr-C em função da temperatura (Swinbourne et al., 2010a).

Porém, durante a etapa de sopro de oxigênio, há uma elevação da temperatura do banho conforme as reações de oxidação dos demais elementos de liga mostrada na Tabela 2.4. Segundo Ding et al.(2000), o valor da temperatura para um aço inoxidável 316L, por exemplo, com temperatura inicial do processo VOD de 1550°C pode chegar próximo a 1800°C durante a etapa de sopro, dependendo dos teores dos elementos de liga. Isso mostra que o próprio sopro de oxigênio promove um aumento da temperatura do banho, favorecendo a descarburação. Desta forma deve-se ter um controle da temperatura inicial, baseado nos teores iniciais dos elementos de liga, principalmente o silício, como descrito anteriormente, para que

não haja superaquecimento do banho evitando desgastes excessivos do refratário (Hilty et al, 1985).

2.4.5. Vazão de argônio

A intensidade de agitação do banho promovida pela injeção de gás inerte argônio, pela parte inferior da panela, possui relevante importância no processo de descarburização. A vazão de argônio influencia não somente na agitação, mas também no tamanho da região de reação metal-gás (M-G) conhecida como “*plume eye*” ou “abertura de olho” (Han et al., 2001). Esta região de “*plume eye*” é a região onde a superfície do banho metálico fica exposta sem a cobertura da camada de escória, como mostra a Figura 2.19.

Figura 2.19: Esquema de uma panela ilustrando “*plume eye*” (adaptado de Hilty et al., 1985).

Han et al. (2001) usaram um modelo de acrílico na escala de 1:9 de uma panela normalmente usada no processo VOD, com água para simular o aço e óleo de silicone para simular a escória e injetou-se ar no lugar de argônio. Com os dados experimentais obtidos, os autores compararam com simulação realizada no software CFD®. Na comparação, mostrada na Figura 2.20, observa-se a relação entre a vazão de argônio e o tamanho da “*plume eye*” sendo que quanto maior a agitação, maior a área de reação M-G (Han et al., 2001).

Figura 2.20: Diâmetro da “*plume eye*” em função da vazão de gás (Han et al., 2001).

A Figura 2.21 mostra a influência da agitação do banho da taxa de descarburização. Quanto maior a agitação, maior será a taxa de descarburização. Como exemplo, após 30 min de processo, a relação entre o carbono nesse instante em relação ao carbono inicial (C_t/C_0) é de aproximadamente 0,26 enquanto que esta relação quando não utilizado argônio seria de 0,48 para as mesmas condições de processo (Schöler et al., 1985). Isso é inclusive confirmado quando se analisa a Equação 2.5 onde a taxa de descarburização é diretamente proporcional à área da superfície da reação M-G (“*plume eye*”).

Figura 2.21: Razão carbono no instante t /carbono inicial em função do tempo de agitação durante o processo de descarburização (Schöler et al., 1985).

Segundo Schöler et al. (1985) a intensidade de agitação do banho metálico através do argônio aumenta com o vácuo, sendo que quanto menor for a pressão de vácuo maior será a energia de agitação. Por exemplo: 3 Nm³/h a 1000 mbar (1 atm) promove uma energia de 1.000 W. Utilizando a mesma vazão de argônio porém a 1 mbar (1×10^{-3} atm) a energia dissipada aumenta para 10.000 W.

Os autores Mazumbar et al. (1986), Krishnakumar et al. (1999) e Asai et al. (1983), estudaram a influência da agitação do banho metálico em função do tempo para se obter uma homogeneização no processo VOD, conhecido na literatura como tempo de mistura (“*mixing time*”). Eles estudaram o tempo de mistura de 95% e 99%, t_{95} e t_{99} respectivamente. A Figura 2.22 mostra a relação entre vazão de gás e o tempo de mistura, confirmando que quanto maior a agitação menor será o tempo necessário para se atingir 95% ou 99% de mistura (Krishnakumar et al., 1999). Porém, mesmo uma forte agitação promovendo uma grande área de exposição do banho metálico, reduzindo o tempo de homogeneização e com isso aumentando a taxa de descarburização, ela ainda deve ser controlada para que não haja “*splash*” excessivos e transbordamentos de aço da panela (Bingel et. al., 1972).

Figura 2.22: Tempo de mistura em função da vazão da gás no banho metálico (Krishnakumar et al., 1999).

Além disso, Ding et al. (2000), verificaram, através de modelo matemático, a influência da vazão de argônio na etapa de sopro de oxigênio e na etapa de redução. Os autores utilizaram como referência a seguinte composição: 0,48%C,

16,45%Cr e 10,49%Ni. O peso de metal considerado foi de 121 t com temperatura inicial ao processo VOD de 1549°C. Os resultados estão apresentados nas Figura 2.23 e 2.24. Para calcular a intensidade de agitação, os autores usaram valores adimensionais, η , entre 0,04 e 0,20 que representam vazões de argônio na etapa de sopro de oxigênio e na etapa de redução, sendo o índice 1 para a etapa de sopro e 2 para a redução.

Figura 2.23: Teor de (a) carbono e (b) cromo em função do tempo de sopro para diferentes agitações (Ding et al., 2000).

De acordo com a Figura 2.23, na etapa de sopro de oxigênio, a influência da agitação na oxidação do carbono e do cromo não diferem muito. Isso quer dizer que tanto o carbono quanto o cromo atingirão os mesmos valores no final do sopro

mesmo utilizando diferentes níveis de agitação. Já na etapa de redução, a influência da agitação é muito mais significativa como mostra a Figura 2.24. O residual de óxido de cromo na escória pode ser de 8% no final da etapa de redução se a intensidade de agitação for $\eta_2 = 0,04$, por exemplo. Já usando uma agitação de $\eta_2 = 0,12$, após 15 minutos de redução, o residual de óxido de cromo na escória diminuiria para teores menores que 5%.

Figura 2.24: Teor de óxido de cromo em função do tempo de redução para diferentes agitações (Ding et al., 2000).

2.4.6. Teor dos elementos de liga cromo e níquel

Conforme já descrito, durante o processo de descarburização, tanto o carbono quanto o cromo são oxidados. As Equações 2.2 e 2.3 mostram a reação global de equilíbrio no sistema Fe-C-Cr-O e a constante de equilíbrio da reação (Ding et al., 2000).

$$\frac{P_{CO}^3 \cdot a_{Cr}^2}{a_C^3 \cdot a_{Cr_2O_3}} = \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{R \cdot T}\right) \quad (2.3)$$

A atividade do elemento “i”, a_i , considerando a lei de Henry pode ser expressa conforme a Equação 2.7 (Rosenqvist et al., 1983):

$$a_i = f_i \cdot [\%i] \quad (2.7)$$

Onde f_i é o coeficiente de atividade do elemento “i” no ferro líquido a 1%. Substituindo a_i para o cromo e o carbono, obtem-se a equação de equilíbrio:

$$\frac{P_{CO}^3 \cdot f_{Cr}^2 \cdot [Cr]^2}{f_C^3 \cdot [C]^3 \cdot a_{Cr_2O_3}} = \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{R \cdot T}\right) \quad (2.8)$$

Para um sistema multicomponente, onde o efeito de cada elemento afeta a atividade dos demais, o coeficiente de atividade é expresso como (Rosenqvist et al., 1983):

$$\log f_i = \sum e_i^j \cdot [\%j] \quad (2.9)$$

Onde e_i^j é o coeficiente de interação do elemento “i” no elemento “j”. A Tabela 2.5 mostra os valores dos coeficientes de interação dos principais elementos na fabricação de aço inoxidáveis.

Tabela 2.5: Coeficientes de interação e_i^j no ferro líquido (adaptado de Elliot et al., 1963).

Elemento dissolvido “i”	Elemento adicionado “j”						
	C	Si	Mn	Cr	Ni	O	Mo
C	0,22	0,08	-0,012	-0,024	0,012	-0,34	-0,0083
Cr	-0,12	-0,0043			0,0002	-0,14	0,0018

Hilty et al. (1985), combinando as Equações 2.8 e 2.9 e aplicando aos processos de descarbonização dos aços inoxidáveis, propuseram a Equação 2.10, que representa o equilíbrio entre cromo, carbono e níquel no sistema Fe-Cr-C-O.

$$\log \frac{[\%Cr]}{[\%C]} = -\frac{13.800}{T + 4,21 \cdot [\%Ni]} + 8,76 - 0,925 \cdot \log P_{CO} \quad (2.10)$$

Esta equação mostra, de forma aproximada, a influência dos teores de níquel e cromo no teor de carbono de equilíbrio. Para uma mesma temperatura, pressão parcial de (CO) e teor de cromo, um aço contendo alto teor de níquel descarbura mais facilmente do que um aço com um teor de níquel menor, pois a presença de níquel aumenta a atividade do carbono, ε_C^{Ni} positivo.

2.4.7. Escória

No início do processo a escória tem dois importantes papéis na descarburização. O primeiro deles é a quantidade, influenciando na espessura da camada de escória que por sua vez influencia na “*plume eye*” e na taxa de descarburização. Han et al. (2001) variaram a vazão de ar e a espessura da camada de óleo simulando a interação metal/escória e verificaram que quanto maior a espessura da camada menor era a zona de reação M-G, para uma mesma vazão de gás injetado. A Figura 2.25 mostra os resultados obtidos. Fazendo analogia para a panela, quanto maior a camada de escória menor será a “*plume eye*”.

Figura 2.25: Diâmetro da “*plume eye*” em função da vazão de gás para diferentes espessuras da camada de óleo (Han et al., 2001).

O segundo papel da escória no início do processo de descarburização é sua composição. As reações entre escória e o metal líquido são conhecidas por atuarem no controle da recuperação de cromo da escória para o metal durante a etapa de redução. Isso quer dizer que é de extrema importância conhecer a atividade do óxido de cromo na escória (Xiao et al., 1993). A Figura 2.26 mostra a influência da atividade do óxido de cromo na escória e da temperatura no teor de carbono de equilíbrio para um dado teor de cromo (Meyer, 2006). Para uma mesma temperatura, quanto maior for a atividade do óxido de cromo na escória, menor será o carbono de equilíbrio do sistema.

Figura 2.26: Influência da temperatura e da atividade do óxido de cromo na escória no teor de carbono de equilíbrio para o sistema Fe-C-Cr-O a 1 atm (Meyer et al., 2006).

Xiao et al. (1993) realizaram experimentos utilizando um cadinho feito de cromo onde foi carregado uma liga de CrAg e uma determinada quantidade de escória contendo SiO₂, MgO, Al₂O₃ e Cr₂O₃. Os autores mostraram que a atividade do óxido de cromo é influenciada pela basicidade da escória conforme a Figura 2.27. De acordo com a figura, à medida que aumenta a concentração de CaO e diminui a

concentração de SiO_2 a atividade do óxido de cromo aumenta devido à sua baixa solubilidade em altas concentrações de CaO .

Isso também pode ser explicado considerando a teoria iônica das escórias. Em escórias com baixa basicidade, praticamente todos os cátions de Cr estão associados à rede tetraédrica da SiO_2 , havendo então uma pequena quantidade de íons O^{2-} livre. Isso resulta em uma atividade baixa do óxido de cromo. Em escórias cuja basicidade aumenta, a rede tetraédrica da SiO_2 é quebrada em grupos menores e a proporção de íons de O^{2-} livre aumenta. Dessa forma, a atividade do óxido de cromo aumentará porque será liberado da rede de silicato da escória (Xiao et al., 1993).

Figura 2.27: Diagrama de isoatividade do óxido de cromo no sistema quase-ternário $\text{CaO-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ a 1600°C (Xiao et al., 1993).

Já a Figura 2.28, mostra a influência da temperatura na atividade do óxido de cromo para a basicidade $\text{CaO/SiO}_2 = 1$. Observa-se que quanto maior a temperatura menor a atividade do óxido de cromo, devido ao aumento da solubilidade do óxido de cromo com o aumento da temperatura (Xiao et al., 1993).

Figura 2.28: Influência da temperatura na atividade do óxido de cromo no sistema CaO-SiO₂-CrO_x para uma basicidade CaO/SiO₂ = 1 (Xiao et al., 1993).

Como a temperatura influencia em outros aspectos como mostrado anteriormente, a basicidade da escória se torna o fator relevante para o controle do processo, pois determina a taxa de descarburização e também a melhor condição para recuperação de cromo na etapa de redução.

Devido a importância e complexidade das variáveis do processo VOD descritas até agora, é necessário que se tenha um controle adequado dessas variáveis em busca de um processo economicamente e operacionalmente viável. Essas variáveis diferem conforme as condições de operação e de equipamento de cada planta industrial. A título de exemplo, um comparativo dessas variáveis é ilustrado no APÊNDICE A.

2.5. Controle do Processo

Como descrito na seção anterior, diversas variáveis influenciam no processo VOD. O controle e ajuste dessas variáveis são importantes para:

- Aumentar a taxa de descarburização sem promover “*splash*” em excesso e transbordamento;
- Evitar a oxidação do cromo em excesso e o superaquecimento do banho metálico.

Uma maneira muito eficiente de ter o controle do processo de descarburização é através da análise dos gases de exaustão. Esta análise fornece informações importantes a respeito do processo, como por exemplo: %CO e %CO₂, indica a taxa de descarburização, carbono residual e desenvolvimento de composição de escória, já o %O₂, indica posicionamento da lança. Existem praticamente duas formas de se analisar os gases de exaustão do sistema, através de um analisador de infravermelho ou através de um espectrômetro de massa. No primeiro caso, tempo de resposta é mais lento mas isso é compensado pelo seu baixo custo. Já no caso do espectrômetro de massa, o seu tempo de resposta e a capacidade de fornecer a composição de todos os gases é o seu maior diferencial, porém seu custo é bem mais elevado que o analisador por infravermelho (Thermo Fisher, 2017).

Diversos autores descrevem práticas de VOD buscando o melhor controle e ajuste das variáveis. A Figura 2.29(a) mostra a curva de pressão do sistema em função do tempo para a etapa de sopro de oxigênio e a evolução das concentrações dos elementos segundo Bingel et al. (1972). Nesse processo, o sopro de oxigênio inicia-se a uma pressão de 267 mbar. A pressão diminui indicando que a taxa de remoção do carbono é baixa. Após alguns minutos, a pressão aumenta consideravelmente significando que a taxa de geração de (CO) excede a capacidade de sucção do sistema e o carbono é facilmente removido. Após esse período, a taxa de descarburização diminui e passa a predominar a capacidade dos ejetores provocando queda de pressão. Quando essa redução de pressão começa a ocorrer termina-se o sopro de oxigênio (Bingel et al., 1972). Na Figura 2.29(b) tem-se a variação dos teores de cromo, silício e manganês ao longo do processo mostrando a perda desses elementos para a escória.

Figura 2.29: (a) Pressão do sistema e (b) Teores de carbono, cromo, silício e manganês em função do tempo sob vácuo do processo VOD (Bingel et al., 1972).

A Figura 2.30 mostra os dados operacionais de uma corrida no VOD segundo Ribeiro et al.(2014) onde é possível observar a análises dos gases do sistema. Nos primeiros 8 minutos, a vazão de oxigênio é mantida em um nível baixo, cerca de 800 Nm³/h, a fim de evitar “*splash*” e oxidação excessiva do cromo. No período seguinte, entre 8 e 22 minutos, a vazão de oxigênio é mantida em torno de 1400 Nm³/h. Devido aos valores crescentes de temperatura, a presença de uma escória básica e ao efeito diluidor do gás inerte, se torna possível oxidar preferencialmente o carbono. O período entre 22 e 36 minutos, que corresponde a uma vazão constante de oxigênio igual à 1000 Nm³/h e pressões decrescentes, se subdivide em dois. Primeiramente, devido ao vácuo mais forte, ao aumento de temperatura e ao ligeiro aumento da taxa de injeção de gás inerte, é possível manter valores pequenos de taxa de oxidação de cromo até se atingir o carbono crítico, neste caso cerca de

0,16%. O sopro de oxigênio se encerra aos 36 minutos e o de gás inerte, agora em 1000 Nm³/h, se mantém até o final.

Figura 2.30: Perfil de sopro para uma corrida via processo VOD (adaptado de Ribeiro et al., 2014).

Práticas modernas de VOD incluem o chamado programa de sopro, calculado em tempo real para cada corrida. Como exemplo, na Figura 2.31 tem-se os dados apresentados por Teeuwsen (2014) que mostram um perfil de sopro de oxigênio para uma corrida de aço inoxidável de 50 t. Segundo a autora, o programa de sopro foi desenvolvido ajustando-se a vazão de oxigênio, pressão de vácuo e a distância da lança ao banho.

O programa começa com a lança próxima do banho para garantir a combustão. Após alguns minutos, a descarbonização entra em operação e aumenta-se a distância da lança em relação ao banho para proteger a lança e para reduzir os respingos através de um sopro mais suave. O sopro de oxigênio então continua na velocidade máxima até atingir o carbono crítico. A partir desse ponto, o oxigênio aumenta consideravelmente sua reação com o cromo e se o sopro continuar com a mesma vazão, a temperatura aumenta consideravelmente. Como esse aumento de temperatura é indesejável, a vazão de oxigênio é então reduzida, constantemente ou

em etapas, para que a temperatura aumente lentamente. Em compensação, para manter a penetração do oxigênio no banho liquido, a distância da lança é reduzida proporcionalmente à redução da vazão de oxigênio.

Figura 2.31: Programa de sopro de um aço AISI 609 (Teeuwsen, 2014).

No processo de descarburização da Villares Metals, a pressão é mantida constante acima de 400 mbar para evitar transbordo, já que o “*aspect ratio*” varia de 1,0 a 1,2, valor este mais alto do que é normalmente empregado (0,5 a 0,7), tal como a borda livre, cujo valor situa-se abaixo dos valores encontrados na maioria das plantas industriais. Este valor de “*aspect ratio*” maior e a borda livre menor ocorrem devido à geometria e a capacidade das placas. Além disso, o carbono inicial do processo VOD é geralmente mais alto, chegando a teores de 1,10%, já que o aço segue diretamente do FEA para o VOD.

Atualmente, existem diversas práticas para ajustar o processo de descarburização, específicas a cada planta industrial. Visando a otimização do processo, é importante conhecer o instante em que o carbono do aço atinge um determinado valor que permita a redução da pressão do sistema, promovendo a continuação da remoção do carbono e reduzindo a oxidação dos elementos de liga sem que haja uma evolução muito alta da geração de gases que leve a ocorrência de

transbordamentos de metal líquido. Este presente trabalho procurou contribuir nesse sentido, realizando o estudo da variável pressão de vácuo do sistema para diferentes tempos de sopro de oxigênio com o objetivo de encontrar o instante ideal para a redução da pressão de vácuo.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

O aço utilizado no trabalho foi o inoxidável AISI 304 cuja composição química inicial típica do processo VOD e a composição final do produto produzido na Aciaria da Villares Metals S.A. está mostrada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Composição química inicial do VOD e do produto do aço inoxidável AISI 304 produzido na Villares Metals.

	Composição química (%)						
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
Inicial	0,5 a 1,10	< 0,35	< 2,00	< 0,040	< 0,03	17 a 20	6,5 a 10
Final	< 0,03	< 0,35	< 2,00	< 0,040	< 0,03	18,0	8,0

A escória inicial do processo é composta de Cal e MgO, este último para minimizar o desgaste do refratário.

3.2. Equipamentos

A Figura 3.1 mostra a visão geral do conjunto de equipamentos utilizados na estação VOD da Villares Metals S.A. A panela (1) usada para conter o metal líquido possui capacidade nominal de 25 t, com diâmetro interno de 1,57 m e a altura da coluna de aço de 1,8 m, cuja borda livre varia entre 0,8 m e 1,2 m conforme o desgaste de refratário. O revestimento refratário é magnesiano de baixo teor de carbono (MgO-C).

O tanque de vácuo (2) possui diâmetro de 3,7 m e altura de 4,6 m. Sobre o tanque está instalada a lança (3) por onde é injetado oxigênio. Esta lança possui um

sistema automático de descida que a aproxima do banho metálico de acordo com a borda livre medida antes do processo.

Na parte inferior do tanque de vácuo está situada uma tubulação (4) de 600 mm de diâmetro por onde é feita a tiragem dos gases durante a realização do vácuo. A sucção desses gases é realizada através do sistema de vácuo contendo uma bomba de anel líquido (5) de duplo estágio da marca OMEL® e um conjunto de quatro ejtores (6) de vapor da marca MAZDA®. A bomba de anel líquido possui uma potência absorvida de 107 HP e capacidade de sucção de 2300 m³/h de ar rarefeito a 660 mbar de pressão. O sistema de ejtores possui capacidade de sucção de 60 m³/h de ar e a pressão de início de operação dos quatro ejtores são 450 mbar, 170 mbar, 60 mbar e 1 mbar. Os gases succionados do tanque de vácuo, juntamente com o vapor de água, são transportados para três condensadores (7). A água proveniente dos condensadores é encaminhada para o trocador de calor (8) e depois de resfriada retorna para a entrada dos condensadores.

Figura 3.1: Equipamento VOD da Villares Metals S.A.

3.3. Técnicas de Medição

A pressão de vácuo do sistema é medida através de dois manômetros de membrana capacitiva da marca MKS, modelo 626C[®] cuja faixa de leitura do primeiro manômetro é de 0,01 mbar a 13,3 mbar e do segundo de 13,3 mbar a 1333 mbar, com incerteza de 0,25% da medição. A vazão de oxigênio da lança é medida através de uma placa de orifício com transmissor de pressão diferencial da marca SMAR, modelo LD301[®] com a incerteza de 0,25% da leitura. Já a temperatura do metal líquido é medida através de termopar tipo S descartável ligado a um instrumento da marca ECIL MET-TEC, modelo Melt-Therm[®] cuja incerteza é de 0,25% da leitura.

O armazenamento dos dados das medições de pressão de vácuo, vazão de oxigênio da lança e da temperatura do aço é realizado por um sistema chamado PI System[®] da fabricante OSIsoft. Esses dados são retransmitidos e armazenados no software MIS – Melt Shop Information System[®] das fabricantes PSImetals e Accenture. Este software é responsável por toda a gestão da produção da Aciaria.

As análises dos teores de carbono foram realizadas através do analisador de carbono por combustão direta modelo LECO CS444[®] e os demais elementos através da técnica de espectrometria de emissão ótica, equipamento modelo ARL4460[®]. Todas as análises foram realizadas pelo Laboratório de Análise Química.

3.4. Procedimento Experimental

3.4.1. Processo produtivo

A matéria-prima contendo sucata, ferro-ligas e escorificantes são primeiramente fundidas no forno elétrico à arco. Uma carga do FEA denomina uma corrida. Após a completa fusão, o metal líquido (corrida) é vazado em uma panela pré-aquecida que posteriormente é transportada para a estação de retirada de escória (“Deslag”).

Após a escória proveniente do processo de fusão ter sido retirada completamente, é adicionada uma nova escória que fará parte do processo no VOD.

A panela é então transportada para o equipamento de VOD para iniciar o processo de descarburização. Após o término do processo no VOD, a corrida é transportada para o forno panela para ajustar a temperatura e composição química antes de ser liberada para os lingotamentos, contínuo ou convencional, dependendo da especificação do produto final. O fluxo de processo descrito está ilustrado na Figura 3.2.

Figura 3.2: Fluxo de produção do aço AISI 304 na Aciaria da Villares Metals.

3.4.2. Análise dos experimentos

O procedimento experimental foi feito em duas etapas que serão descritas a seguir:

1ª Etapa: análise do processo atual

Primeiramente, foi analisado o processo atual sem a realização de nenhuma alteração na intenção de verificar como estão as perdas dos elementos oxidáveis, cromo e manganês, após a descarburização. Após a etapa de descarburização, é comum retirar somente uma amostra para análise de carbono pois o seu resultado é obtido mais rapidamente, já que este é analisado em um equipamento diferente dos demais elementos. Para este estudo foi solicitada a retirada de amostras em 20 corridas para análise completa dos elementos após a descarburização.

A sequência realizada para obtenção dos dados para análise do processo atual foi:

- I. Retirada de amostra do metal líquido para análise química completa;
- II. Medição da temperatura (chegada da panela na estação do VOD);
- III. Redução da pressão até 600 mbar;
- IV. Sopros de oxigênio (entre 25 e 30 min);
- V. Redução da pressão abaixo de 5 mbar;
- VI. Descarburação;
- VII. Aumento da pressão até a pressão atmosférica;
- VIII. Retirada de amostra do metal líquido para análise química completa;
- IX. Medição da temperatura.

A Figura 3.3 mostra o perfil de pressão e da vazão de oxigênio indicando os passos do primeiro procedimento.

Figura 3.3: Perfil da pressão do sistema e da vazão de oxigênio durante as etapas de sopro de oxigênio e decarburação indicando os passos do primeiro procedimento.

Com os dados obtidos, calculou-se a perda de cromo e de manganês, ΔCr e ΔMn , e o aumento da temperatura do banho, ΔT . As perdas dos elementos foram calculadas conforme as equações:

$$\Delta Cr = Cr_i - Cr_t \quad [\%] \quad (3.1)$$

$$\Delta Mn = Mn_i - Mn_t \quad [\%] \quad (3.2)$$

$$\Delta T = T_i - T_t \quad [^{\circ}C] \quad (3.3)$$

Sendo os índices i e t equivalentes aos valores iniciais e no instante " t ".

Foi então calculado a média aritmética e o desvio padrão amostral de acordo com a Equação 3.4.

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (3.4)$$

2ª Etapa: variação de composição química e da temperatura em função do tempo de sopro de oxigênio

Na segunda etapa, foi realizado um procedimento interrompendo o sopro de oxigênio para verificar a variação da composição química dos elementos, em especial a variação do carbono. O principal objetivo desse procedimento foi obter a taxa de descarburização no início do processo de sopro e possibilitar o cálculo do instante em que se atinge o teor de 0,5%C de acordo com o carbono inicial do processo.

Como a pressão total do sistema é regulada para permanecer constante em 600 mbar e nessa condição ocorre preferencialmente a oxidação do silício, o valor da pressão do sistema oscila devido a variação da rotação da bomba de sucção para manter esta constante, pois ainda não há formação de gases dentro da câmara ou essa formação é muito pequena para sobrepor-se à pressão de sucção do sistema de vácuo. Quando todo o silício é oxidado, inicia-se a oxidação dos elementos cromo, manganês e carbono e com isso há geração de gases, principalmente do (CO). Nessa condição, a pressão do gás gerado compete com a pressão do sistema estabilizando-se no patamar de 600 mbar. Após a estabilização da pressão, o sopro de oxigênio foi interrompido após 5 minutos para 10 corridas, 8 minutos para outras 10 corridas e 11 minutos para mais 10 corridas. Assim que o sopro de oxigênio foi interrompido, desligou-se a agitação do banho na intenção de reduzir a velocidade da reação de descarburização e manteve-se as bombas de sucção ligadas por um período de tempo de modo a retirar todo o gás gerado e evitar risco de explosão com o ar atmosférico após a abertura da câmara. Depois

desse período, elevou-se a pressão a 1 atm e foi medida a temperatura e coletada amostra para análise química.

Como a amostragem e a medida da temperatura interferem na dinâmica do sistema, os testes para diferentes tempos de sopro não puderam ser numa mesma corrida, sendo necessário realizá-los em corridas distintas.

A sequência realizada para obtenção dos dados na segunda etapa do procedimento foi:

- I. Retirada de amostra do metal líquido para análise química completa;
- II. Medição da temperatura;
- III. Redução da pressão até 600 mbar;
- IV. Sopro de oxigênio por um tempo por 5 minutos, 8 minutos ou 11 minutos;
- V. Interrupção do sopro de oxigênio;
- VI. Manutenção da pressão em 600 mbar até a retirada dos gases da câmara;
- VII. Aumento da pressão até a pressão atmosférica;
- VIII. Retirada de amostra do metal líquido para análise química completa;
- IX. Medição da temperatura.

A Figura 3.4 mostra o perfil de pressão e da vazão de oxigênio indicando os passos do segundo procedimento.

Figura 3.4: Perfil da pressão do sistema e da vazão de oxigênio durante as etapas de sopro de oxigênio indicando os passos do segundo procedimento.

Com os dados obtidos calculou-se, além da perda de cromo e de manganês e o aumento da temperatura, a perda de carbono, ΔC . A perda do carbono foi calculada conforme abaixo:

$$\Delta C = C_i - C_t \quad [\%] \quad (3.5)$$

Nas duas etapas do procedimento, as outras variáveis de processo foram mantidas constantes, como pressão de vácuo durante a etapa de sopro e durante a descarburização, vazão de argônio, distância da lança-banho, vazão de oxigênio, quantidade de escória inicial. Estes valores não podem ser divulgados pela empresa.

3.4.3. Cálculo do tempo de sopro de oxigênio

Com os dados experimentais do processo de descarburização no estágio inicial de sopro de oxigênio, onde temos o carbono inicial (C_i) e o carbono após um determinado tempo de sopro (C_t), foi utilizada a Equação 2.5 para determinar o tempo em que se tem o teor de carbono de 0,5%, instante esse em que será possível reduzir a pressão de vácuo.

$$\frac{d\%C}{dt} = -\frac{\rho}{W} \cdot k \cdot A \cdot [\%C - \%C_e] \quad (2.5)$$

Os dados calculados através desta equação foram comparados com os dados experimentais com objetivo de validar a correlação encontrada.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Análise do Processo Atual

A Figura 4.1 mostra o exemplo do perfil da pressão do sistema e da vazão de oxigênio durante as duas primeiras etapas, sopro de oxigênio e descarburização, de uma corrida típica do processo do aço inoxidável AISI 304 da Villares Metals S.A. Esse perfil foi aplicado em todas as 20 corridas analisadas mantendo constante as variáveis de processo do VOD, como: pressão de vácuo durante a etapa de sopro, vazão de argônio, distância da lança-banho, vazão de oxigênio e quantidade de escória inicial. A composição química e a temperatura do aço variaram naturalmente, conforme as condições de cada corrida.

Figura 4.1: Curva da pressão e da vazão de O_2 em função do tempo do processo VOD para uma corrida típica de aço inoxidável da Villares Metals.

Nesta figura, o trecho assinalado como “oscilação da pressão”, é o intervalo em que ocorre a oxidação dos elementos de liga, principalmente do silício, promovendo o aquecimento do metal líquido. O sistema de controle do equipamento mantém a pressão a 600 mbar para que, após esse intervalo, no momento que iniciar a

geração dos gases devido a oxidação do carbono, a pressão não esteja muito baixa devido a evolução desses gases, em conformidade com Bingel et al. (1972).

A Figura 4.2 mostra a influência da temperatura inicial na perda de cromo e de manganês após a etapa de descarburização para cada uma das corridas avaliadas. No eixo das abcissas, C.1, C.2, ... representam corrida 1, corrida 2 e assim por diante. Os valores médio da perda de cromo (ΔCr) e de manganês (ΔMn) são 0,81% e 0,22%, respectivamente. Sendo o desvio padrão amostral de 0,37% para o cromo e de 0,11% para o manganês. A temperatura média inicial (T_i) é 1525°C com desvio padrão de 32°C.

Figura 4.2: Histórico das perdas de cromo e de manganês após processo de descarburização e temperatura inicial do processo para cada corrida avaliada.

De acordo com os dados, observa-se que ΔCr e a ΔMn possuem a mesma tendência para as corridas analisadas e uma correlação com a temperatura inicial do processo. Para valores de temperaturas iniciais mais baixas, como nas corridas C.3 e C.4, há uma perda maior dos elementos de liga. Este comportamento é mais evidente para o cromo. Isso porque o (CO) não é estável em tais condições de baixa temperatura e pressão, assim o manganês e o cromo são oxidados preferencialmente. Este fato também pode ser evidenciado através da Figura 4.3,

onde é possível observar a dependência da perda de cromo com relação à temperatura inicial do processo.

Figura 4.3: Perda de cromo após descarburização em função da temperatura inicial do processo.

Outra variável importante na análise é o elemento carbono inicial do processo, mostrado na Figura 4.4. Observa-se que quanto maior o carbono inicial do processo, menor é a perda de cromo. Conforme detalhado no capítulo 2.4.1, o controle da pressão em função do carbono inicial é importante para se evitar perdas excessivas de cromo. Como no processo industrial da Villares Metals S.A. a pressão de vácuo durante o sopro é mantida constante em 600 mbar, quando se tem o carbono inicial mais baixo, observa-se uma perda maior de cromo, evidenciando que há uma “oferta” de cromo em relação ao carbono para a pressão aplicada.

Figura 4.4: Perda de cromo após descarburização em função do carbono inicial do processo.

A relação da perda de cromo com o volume de oxigênio soprado durante o processo é mostrada na Figura 4.5. Não se observa uma tendência clara quanto ao volume de oxigênio. As linhas tracejadas na figura mostram a população das corridas excluindo os dois “outliers” de ΔCr . Esse fato ressalta a necessidade de um melhor controle da pressão de vácuo de acordo com o carbono inicial já que, independente do volume de oxigênio soprado, tem-se altas perdas de cromo. Ainda de acordo com a figura, para uma mesma perda de cromo, próximo a 1%, tem-se o volume de oxigênio soprado variando de 230 a 300 m³.

Figura 4.5: Perda de cromo após descarburização em função do volume de O₂ soprado.

A Figura 4.6 mostra a relação entre a perda de cromo e o teor de silício inicial do processo. Não se observa tendência entre a perda de cromo e o teor inicial de silício. Pode-se concluir que a perda de cromo está relacionada somente com o teor inicial de carbono e com a temperatura inicial do processo.

Figura 4.6: Perda de cromo após descarburização em função do teor inicial de silício.

Em relação ao aumento de temperatura após a descarburização, esse está diretamente relacionado com o teor de silício inicial do processo, observado na Figura 4.7. O período em que a pressão de vácuo oscila próximo a 600 mbar, mostrado na Figura 4.1, é relativo à reação de oxidação do silício, fazendo que haja um aumento na temperatura do banho metálico. Como descrito por Hilty et al. (1985), o teor de silício tem que ser controlado para que não haja um aquecimento excessivo do metal líquido. O aumento de temperatura é desejável para favorecer a reação de descarburização, mas em excesso irá provocar um desgaste acentuado do refratário da panela, além também de acentuar o “splash” em função do teor de Si inicial.

Figura 4.7: Aumento de temperatura após descarburização em função do teor inicial de silício.

4.2. Influência da Pressão de Vácuo na Etapa de Sopro de Oxigênio

A Tabela 4.1 mostra os resultados de composição química e dados de processo de quatro das vinte corridas envolvidas nas análises.

Tabela 4.1: Dados de composição química e de processo de quatro corridas industriais.

Corrida	Dados iniciais						Dados após processo de descarburção		Dado calculado
	%C	%Cr	%Ni	%Si	Temp. (°C)	Volume de O ₂ (m ³)	ΔCr (%)	Temp. (°C)	%C _{eq}
C.2	0,78	18,93	8,7	0,18	1557	253	0,57	1.685	0,50
C.14	0,84	18,36	9,25	0,18	1550	253	0,37	1.673	0,51
C.8	0,94	18,30	7,66	0,22	1545	273	0,43	1.698	0,56
C.11	0,73	18,30	8,34	0,22	1519	273	1,08	1.725	0,70

As corridas C.2 e C.14 possuem os mesmos valores de silício inicial e volume de oxigênio soprado, da mesma forma que as corridas C.8 e C11. Este requisito foi adotado para eliminar ao máximo a interferência das condições operacionais de forma a se ter uma análise mais equiparada entre as corridas.

Utilizando a correlação proposta por Hilty et al. (1985) (Equação 2.10) e os dados da Tabela 4.1 calculou-se o carbono de equilíbrio (C_{eq}) para cada situação. Como o C_{eq} foi usado de forma comparativa entre as corridas, assumiu-se que os gases exauridos do sistema continham somente (CO), por isso a pressão parcial do monóxido de carbono (P_{co}) foi considerada igual a pressão de vácuo. As demais variáveis de processo foram mantidas constantes, como pressão de vácuo durante a etapa de sopro, vazão de argônio, distância da lança-banho, vazão de oxigênio e quantidade de escória inicial.

$$\log \frac{[\%Cr]}{[\%C]} = -\frac{13.800}{T + 4,21 \cdot [\%Ni]} + 8,76 - 0,925 \cdot \log P_{co} \quad (2.10)$$

Fazendo-se então uma comparação entre as corridas C.2 e C.14, ambas possuem o mesmo teor de Si inicial e os C_{eq} das duas corridas são praticamente os mesmos. Isso quer dizer que ambas atingiriam valores de carbono iguais no final da descarburção, mesmo contendo no início teores de carbono, cromo, níquel e

temperaturas diferentes. O fato da perda de cromo ter sido maior na C.2 pode ser explicado pelo fato do carbono inicial ser menor, 0,78%C contra 0,84%C da C.14. O resultado indica que, devido ao fato do teor de carbono da C.2 estar mais próximo do equilíbrio, o oxigênio excedente foi consumido pelo cromo, levando a uma maior perda do mesmo. Neste caso, poderia ter-se usado uma pressão de vácuo menor durante o sopro de oxigênio na corrida C.2.

Para estimar qual seria essa pressão, foi calculado um novo C_{eq} para a C.2. Neste cálculo, foi tomada a diferença entre o carbono inicial e o carbono de equilíbrio da C.14 ($0,84\% - 0,51\% = 0,33\%$) e usado na C.2 em relação ao seu carbono inicial para encontrar o novo C_{eq} ($0,78\% - 0,33\% = 0,45\%$) buscando a mesma perda de cromo da C.14. Assim, com este novo C_{eq} na Equação 2.10 o valor da P_{Co} é igual a 534 mbar. Nessa condição de pressão, o volume de oxigênio pode também ser reduzido e, com isso, diminui-se o tempo de processo.

$$\log \frac{18,93}{0,45} = - \frac{13.800}{(1557 + 273) + 4,21 \cdot (8,7)} + 8,76 - 0,925 \cdot \log(P_{Co}) = 534 \text{ mbar}$$

Fazendo a mesma comparação entre as corridas C.8 e C.11, observa-se que o carbono inicial da C.11 é praticamente o mesmo valor do carbono de equilíbrio. Consequentemente, houve uma oxidação muito elevada do cromo, acima de 1%. Substituindo o teor de carbono de 0,70% para 0,35% ($0,73\% - (0,94\% - 0,56\%) = 0,35\%$) na equação de equilíbrio da corrida C.11, obtém-se um P_{Co} de 284 mbar.

A diferença da perda de cromo entre as corridas C.8 e C.11 é de 0,65%. Para um peso de metal líquido nominal de 25.000 kg, poderia ter-se evitado a perda de 162,5 kg de cromo. Usando a reação de oxidação do cromo, $4\text{Cr} + 3\text{O}_2 = 2\text{Cr}_2\text{O}_3$, estima-se que a quantidade de oxigênio pode ser reduzida em quase 20%. Assumindo que a redução do óxido de cromo da escória na etapa de redução é realizada através do alumínio, $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = 2\text{Cr} + \text{Al}_2\text{O}_3$, pode-se estimar que a quantidade de redutor possa ser diminuída em torno de 3 kg/t de aço produzido. Portanto, na corrida C.11, se a pressão de vácuo fosse mantida em 284 mbar durante a etapa de sopro de oxigênio, poderia ter reduzido o volume de oxigênio em 20% e 3 kg/t (84 kg) de alumínio utilizado na etapa de redução.

4.3. Variação de Composição Química e de Temperatura em Função do Tempo de Sopro de Oxigênio

Nesta etapa foram realizadas 10 corridas para cada um dos tempos de sopro avaliados (5, 8 e 11 minutos). Na Figura 4.8 tem-se o perfil característico da pressão do sistema e da vazão de oxigênio para cada tempo de sopro durante esta etapa. No primeiro instante após o início do sopro, observa-se uma oscilação na variação da pressão do sistema, indicando que ainda não há geração de gases devido a oxidação do silício conforme Bingel et al. (1972). Esse intervalo de tempo sofre interferência de diversos fatores operacionais, mas o principal deles é o teor de silício inicial, já que este se oxida preferencialmente nas condições de temperatura e pressão do início do processo.

Conforme descrito por Hilty et al. (1985), é importante o controle do teor de silício inicial, pois com sua oxidação a temperatura do metal líquido atinge níveis que podem comprometer o revestimento refratário da panela. Após a completa oxidação do silício, inicia-se a oxidação dos demais elementos, inclusive do carbono, gerando portanto, gás (CO).

Para evitar a interferência do intervalo relativo à oxidação do silício, o tempo de 5, 8 e 11 minutos foram considerados após a estabilização da pressão, para que a análise da perda dos demais elementos durante o tempo de sopro de oxigênio fosse mais representativa.

A Figura 4.9 mostra a perda de carbono em função do tempo de sopro. O valor médio dessa perda foi 0,23% para o tempo de 5 minutos, 0,36% para 8 minutos e 0,50% para 11 minutos. O carbono inicial das corridas variou entre 0,54% e 1,1%. A perda se mostrou proporcional ao tempo de sopro como era esperado, pois quanto maior o tempo, maior o volume de oxigênio e, conseqüentemente mais carbono oxidado. Nessa fase inicial do processo, o teor de carbono está acima do teor do carbono crítico, conforme os cálculos demonstrados na seção anterior e por isso, a perda se mostrou proporcional ao tempo de sopro de oxigênio.

Figura 4.8: Curva da pressão e da vazão de O_2 . Interrupção do sopro de oxigênio após: a) 5 minutos, b) 8 minutos e c) 11 minutos.

Figura 4.9: Perda de carbono em função do tempo de sopro.

De acordo com Hilty et al. (1985), no início do processo ocorre preferencialmente a oxidação do silício e isso se confirmou como indicado na Figura 4.10, mostrando que praticamente todo o silício foi oxidado independente do seu valor inicial e do tempo de sopro. Esse fato também é observado pela estabilização da pressão durante o processo mostrado na Figura 4.8.

Figura 4.10: Teor de Si antes e após sopro de oxigênio.

A elevação da temperatura do banho metálico durante o período de amostragem foi confirmada com os resultados após a descarburação mostrados na Figura 4.7 e

os dados apresentados na Figura 4.11, devido principalmente à oxidação do silício, mas também de outros elementos de liga, tais como manganês e o cromo, que são oxidados neste mesmo período de sopro como mostra a Figura 4.12.

Figura 4.11: Aumento de temperatura em função do tempo de sopro.

Figura 4.12: Perda de cromo e manganês em função do tempo de sopro.

A Figura 4.12 mostra que a média da perda de cromo e de manganês foi menor do que aquela apresentada para os resultados com o processo atual, 0,81% contra 0,46% (após 11 minutos) para o cromo, por exemplo. Considerando também que a média da perda de carbono mostrada na Figura 4.9, após os mesmos 11 minutos de sopro, foi de 0,5%, constata-se que, após esse tempo, se não for reduzida a pressão, o cromo se oxidará preferencialmente, atingindo as perdas já mostradas para o processo atual de maneira desnecessária.

Mesmo após consumir todo o silício, a valor da temperatura do banho metálico continua aumentando proporcionalmente ao tempo de sopro devido à oxidação do cromo e do manganês, conforme a Figura 4.11. Esse aquecimento também pode ser evitado se a pressão de vácuo for reduzida, diminuindo a oxidação desses elementos e o desgaste no refratário.

Os efeitos do teor de carbono e da temperatura no início do processo na perda de carbono, podem ser vistos nas Figura 4.13 e 4.13. A perda de carbono é influenciada pelo tempo de sopro de oxigênio e não pelos valores iniciais de carbono e temperatura. Os resultados, para o tempo de sopro de 5 minutos, apresentaram perda de carbono máxima inferiores a 0,3%. Já para 8 minutos, para qualquer valor inicial de carbono e temperatura, a faixa da perda de carbono ficou entre 0,3% e 0,45% e para 11 minutos essa faixa foi de 0,42 a 0,63%. Em relação à temperatura inicial, nota-se que esta tem influência somente nos instantes iniciais até a estabilização da pressão.

Figura 4.13: Perda de carbono em função do carbono inicial para os diferentes tempos de sopro de oxigênio.

Figura 4.14: Perda de carbono em função da temperatura inicial para os diferentes tempos de sopro de oxigênio.

4.4. Cálculo do Tempo de Sopro de Oxigênio

Tendo em vista que o tipo de aço inoxidável utilizado nos experimentos foi o mesmo (AISI 304), as massas de metal líquido processadas foram próximas e as placas utilizadas possuem a mesma geometria, na Equação 2.5, pode-se considerar que:

$$k_R = -\frac{\rho}{W} \cdot k \cdot A \quad (4.1)$$

Sendo k_R = Constante da reação. Logo a Equação 2.5 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\frac{d\%C}{dt} = k_R \cdot [\%C_i - \%C_t] \quad (4.2)$$

Desenvolvendo a equação acima, tem-se:

$$-\ln[\%C_i - \%C_t] = k_R \cdot t + C \quad (4.3)$$

Assim, utilizando os dados experimentais relativos à perda do carbono em função do tempo de sopro, mostrados na Figura 4.9 e a Equação 4.3, foi possível encontrar a correlação que permite calcular o tempo de sopro ideal para se reduzir a pressão em função do teor inicial de carbono (C_i), sendo t o tempo de sopro de oxigênio expresso em minutos.

$$\ln[\%C_i - \%C_t] = 0,1361 \cdot t - 2,15 \quad (4.4)$$

Como exemplo, para o maior valor inicial de carbono medido de 1,04% e buscando um valor de carbono de 0,5%, normalmente usado no início de um processo VOD de acordo com a literatura, o tempo para se reduzir a pressão de vácuo após a oxidação do silício é de 11,3 minutos. Isso quer dizer que após esse tempo, pode-se reduzir a pressão evitando maiores perdas de cromo.

Os valores de carbono inicial e o tempo de sopro realizados nos experimentos (segunda etapa) foram substituídos na Equação 4.4 para calcular o carbono após o sopro (C_t) e esses resultados foram comparados com os valores medidos em cada corrida. A comparação é apresentada na Figura 4.15, onde pode-se observar uma boa correlação entre eles, com uma variação de $\pm 0,1\%C$.

Figura 4.15: Dados reais da concentração de carbono após o sopro de oxigênio em comparação com os valores calculados utilizando a Equação 4.2.

Desta forma, a Equação 4.4 será utilizada para determinar o instante no qual a pressão total do sistema poderá ser reduzida em função do carbono inicial na produção do aço investigado, diminuindo a oxidação indesejável do cromo nesta etapa. Além disso, será possível reduzir o volume de oxigênio utilizado, bem como o consumo de redutor e o tempo de processo, levando a reduções de custos e evitando a ocorrência de problemas operacionais.

Apesar dos benefícios da redução da pressão de vácuo tem que se ter cautela devido principalmente a dois aspectos operacionais: a capacidade nominal da panela de metal líquido assim como a sua geometria, diâmetro e altura (*“aspect ratio”*) e a capacidade da bomba de vácuo de sucionar os gases de dentro da câmara de vácuo que deve ser superior à geração do gás (CO).

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Através dos resultados obtidos neste estudo e das análises realizadas, obteve-se as seguintes conclusões:

- a perda dos elementos de liga, em especial o cromo, possui uma correlação com a temperatura inicial do processo, sendo que quanto menor for a temperatura, maior será a oxidação dos elementos;
- a perda dos elementos de liga também é proporcional ao carbono inicial do processo. Quanto menor o carbono inicial, maior é a perda de cromo e de manganês. Este fato mostra a necessidade de ajuste na pressão de vácuo durante a etapa de sopro de oxigênio, buscando favorecer a oxidação do carbono;
- aplicando pressões mais baixas que 600 mbar durante a etapa de sopro de oxigênio, pode se evitar perdas desnecessárias de cromo, pois o valor do carbono de equilíbrio é facilmente alcançado. Em alguns casos, se a pressão de vácuo fosse menor que 300 mbar, poder-se-ia reduzir o consumo de oxigênio em até 20% e com isso 3 kg de alumínio por tonelada de aço na etapa de redução não seriam necessários;
- a perda de carbono no início do processo não depende da temperatura e do carbono inicial e sim do tempo de sopro. Já o ganho de temperatura depende do teor de silício inicial, que por sua vez irá influenciar no tempo para o início da remoção do carbono. A partir do momento em que começa a descarburização, a sua perda irá depender somente do tempo de sopro, mantendo as vazões de argônio e de oxigênio constantes;
- foi comprovado que é possível utilizar a equação cinética proposta para o aço inoxidável AISI 304 e determinar o tempo de redução da pressão de vácuo conforme o teor do carbono inicial, a fim de evitar maiores perdas dos elementos de liga, principalmente o cromo.

5.1. Proposta para Trabalhos Futuros

Para estudos futuros, propõe-se analisar os gases e com isso verificar as alterações nas vazões de oxigênio e argônio em conjunto com a redução de pressão. Essa prática e outras de produção já são mundialmente utilizadas, porém como elas dependem de fatores operacionais e estes são específicos a cada planta, novos estudos são importantes e necessários para desta forma, se buscar sempre a melhoria contínua dos processos industriais, como o da Villares Metals S.A.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVAREZ-ARMAS, I. Duplex stainless steels: brief history and some recent alloys. *Recent Patents on Mechanical Engineering*, v. 1, n. 1, p. 51-57, 2008.

ARAÚJO, L.A. Metalurgia secundária. In:_____. *Manual de siderurgia*. 2ª edição. São Paulo: Arte & Ciência, 1997. p. 436-467.

ASAI, S.; OKAMOTO, T.; HE, J.C; MUCHI, I. Mixing time of refining vessels stirred by gas injection. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, v. 23, p. 43-50, 1983.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO AÇO INOXIDÁVEL (ABINOX). Disponível em: <<http://www.abinox.org.br/aco-inox-estatisticas-anuais.php>>. Acessado em agosto de 2016.

_____. Disponível em: <<http://www.abinox.org.br/upfiles/arquivos/biblioteca/tipos-de-acos-inoxidaveis.pdf>>. Acessado em outubro de 2016.

BINGEL, C.J.; GRIFFITH, C.B. Production of low carbon steel by the VOD process. In: ELECTRIC FURNACE CONFERENCE PROCEEDINGS, 29., 1972, Warrendale. *Anais...* Warrendale: 1972. v. 30, p. 51-54.

BRITISH STAINLESS STEEL ASSOCIATION (BSSA). Disponível em: <<http://www.bssa.org.uk/>>. Acessado em outubro de 2016.

CALLISTER, W.D.Jr. *Materials science and engineering: an introduction*. 5a ed. Nova York: Wiley, 2000. 871 p.

COBB, H.M. *The history of stainless steel*. Ohio: ASM International, 2010. 359 p.

COTCHEN, J.K.; EICHERT, T.; TEMBERGEN, D.; TRIPLAT, J. Operating principle and plant design of the VD/VOD facility at Thyssen Krupp Acciai Speciali Terni for the production of superferritic stainless steel. *Iron and Steel Technology*, v. 7, p 45-53, 2010.

DI CUNTO, J.C. *Estudo da resistência à corrosão de aços inoxidáveis para uso na parte fria dos sistemas de exaustão de veículos*. 2005. 112 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2005.

DING, R.; BLANPAIN, B.; JONES, P.T.; WOLLANTS, P. Modeling of the vacuum oxygen decarburization refining process. *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 31 B, p. 197-206, 2000.

ELLIOT, J.F.; GLEISER, M.; RAMAKRISHNA, V. *Thermochemistry for steelmaking: thermodynamic and transport properties*. Reading: Addison-Wesley, 1963. 548 p.

GHOSH, A. *Secondary steelmaking: principles and applications*. Nova Iorque: CRC Press, 2001. 322 p.

GOMES, T.V. *Efeitos da temperatura de laminação na formação e na reversão de martensita induzida por deformação no aço inoxidável austenítico aisi 304l*. 2012. 89 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2012.

HAN, J.W.; HEO, S.H.; KAM, D.H.; YOU, B.D.; PAK, J.J.; SONG, H.S. Transient fluid flow phenomena in a gas stirred liquid bath with top oil layer—approach by numerical simulation and water model experiments. *ISIJ International*, v. 41, n. 10, p. 1165-1173, 2001.

HILTY, D.C.; KAVENEY, T.F. Stainless steel melting. In: TAYLOR, C.R.; CUSTER, C.C. *Electric furnace steelmaking*. Michigan: AIME, 1985. p. 143-160.

HONEYCOMBE, R.W.K.; BHADOSHIA, H.K.D.H. *Steels: microstructure and properties*. 3a ed. Amsterdam: Elsevier, 2006. 344 p.

INTERNATIONAL STAINLESS STEEL FORUM (ISSF). Disponível em: <<http://www.worldstainless.org/>>. Acessado em junho de 2017.

KISHIMOTO, Y.; YAMAGUCHI, K.; SAKURAYA, T.; FUJII, T. Decarburization reaction in ultra-low carbon iron melt under reduced pressure. *ISIJ International*, v.33, n. 3, p. 391-399, 1993.

KRISHNAKUMAR, K.; BALLAL, N.B.; SINHA, P.K.; SARDAR, M.K.; JHA, K.N. Water model experiments on mixing phenomena in a VOD ladle. *ISIJ International*, v. 39, n. 5, p. 419-425, 1999.

KRIVSKY, W.A. The linde argon-oxygen process for stainless steel: a case study of major innovation in a basic industry. *Metallurgical Transactions*, v. 4, p. 1439-1447, 1973.

KUWANO, T.; MARUHASHI, S.; AOYAMA, Y. Decarburization of molten high chromium steel under reduction pressure. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, v. 15, p. 353-360, 1975.

LEACH, J.C.C. Tracing the development of secondary steelmaking. *Metals and Materials*, v. 1, n. 3, p. 153-158, 1985.

LEE, H.G.; RAO, Y.K. Rate of decarburization of iron-carbon melts: part I. experimental determination of the effect of sulfur. *Metallurgical Transactions B*, v. 13 V, p. 403-409, 1982.

LIMA, L.I.L. *Metodologia para avaliação da corrosão da zona termicamente afetada de aço inoxidável ferrítico AISI 439 soldado*. 2007. 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2007.

LINDENBERG, H.; SCHUBERT, K.; ZÖRCHER, H. Developments in stainless steel melting process metallurgy. *Metallurgical Plant and Technology*, v. 1, p. 42-57, 1988.

MARIN, H. *Modelamento matemático do refino do aço inoxidável em conversores AOD-L*. 2006. 146 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2006.

MAZUMDAR, D.; GUTHRIE, R.I.L. The physical and mathematical modelling of gas stirred ladle systems. *ISIJ International*, v. 35, n. 1, p. 1-20, 1995.

MEYER, W. Optimisation criteria for high chromium steel production lines. In: SIEMENS VAI'S IRON AND STEELMAKING CONFERENCE PROCEEDINGS, 6., 2006, Linz. *Anais...* Linz: 2006. p. 1-9.

NÚCLEO INOX. Coletânea de informações técnicas – aço inoxidável. Disponível em: <<http://www.nucleoinox.org.br/upfiles/arquivos/downloads/A%E7o%20Inoxid%E1velNo%E7%F5es%20b%E1licas.pdf>>. Acessado em outubro de 2016.

PADILHA, A.F.; GUEDES, L.C. *Aços inoxidáveis austeníticos: microestrutura e propriedades*. São Paulo: Editora Hemus, 1994. 170 p.

PATIL, B.V.; CHAN, A.H.; CHOULET, R.J. Refining of stainless steels. In: FRUEHAN, R.J. (Ed.). *The making, shaping and treating of steel, steelmaking and refining volume*. Pittsburgh: AISE, 1998. p. 715-741.

RIBEIRO, D.B. et al. *Refino Secundário dos Aços*. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2014. (Apostila).

RIZZO, E.M.S. *Introdução aos processos de refino secundário dos aços*. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2006. 102 p.

ROSE, L.; REICHEL, J.; GERMERSHAUSEN, T. Innovations in refining process technique – combined blowing vacuum converter with CO₂. Disponível em: <https://rbs.hatscher.com/qrmedia/20140213085541_media2_DE.pdf>. Acessado em fevereiro de 2017.

ROSENQVIST, T. Refining process. In: _____. *Principles of extractive metallurgy*. 2. ed. Nova York: McGraw-Hill, 1983. p. 345-374.

SCHADE C. *Processing, microstructures and properties of a dual phase precipitation-hardening pm stainless steel*. 2010. 184 f. Tese (Doutorado em Filosofia) – Universidade de Drexel, Filadelfia, 2010.

SCHADE C.; STEARS, P.D.; LAWLEY, A.; DOHERTY, R.D. Precipitation hardening p/m stainless steels. *International Journal of Powder Metallurgy*, v. 43, n. 4, p. 51-59, 2007.

SCHÖLER, H.D.; MAAS, H. Operation technique and plant design of the VAD/VOD process. *Metallurgical Plant and Technology*, v. 6, p. 36-45, 1985.

SERNA-GIRALDO, C.A. *Resistência à corrosão intergranular do aço inoxidável ferrítico UNS S43000: avaliação por método de reativação eletroquímica, efeito de tratamento isotérmico e mecanismo de sensibilização*. 2006. 197 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2006.

SILVA, A.L.V.C.; MEI, P.R. *Aços e Ligas Especiais*, 2. ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 2006. 645 p.

SWINBOURNE, D.R.; KHO, T.S.; LANGBERG, D.; BLANPAIN, B.; ARNOUT, S. Understanding stainless steelmaking through computational thermodynamics part 1 – electric arc furnace melting. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, v. 119, n. 1, p. 1-8, 2010.

_____. Understanding stainless steelmaking through computational thermodynamics part 2 - VOD. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, v. 119, n. 2, p. 107-115, 2010.

TEEUWSEN, A. Vacuum oxygen decarburization (VOD) of stainless steel. *Vakuum in Forschung und Praxis*, v. 26, n. 3, p. 32-37, 2014.

THE WELDING INSTITUTE (TWI). Disponível em: <<http://www.twi-global.com/technical-knowledge/job-knowledge/precipitation-hardening-stainless-steels-102/>>. Acessado em outubro de 2016.

THERMO FICHER: Disponível em: <https://www.thermofisher.com/blog/metals/mass-spectrometry-optimizes-specialty-steel-production-processes/>>. Acessado em Janeiro de 2017.

TOTALMATERIA. Production of stainless steel: part one. Disponível em: <<http://www.totalmateria.com/page.aspx?ID=CheckArticle&site=kts&NM=215>>. Acessado em janeiro de 2017.

_____. Production of stainless steel: part two. Disponível em: <<http://www.totalmateria.com/page.aspx?ID=CheckArticle&LN=IT&site=kts&NM=220>>. Acessado em fevereiro de 2017.

_____. Production of stainless steel: part three. Disponível em: <<http://www.totalmateria.com/page.aspx?ID=CheckArticle&site=KTS&NM=237>>. Acessado em fevereiro de 2017.

TURKDOGAN, E.T.; FRUEHAN, R.J. Fundamentals of iron and steelmaking. In: FRUEHAN, R.J. *The making, shaping and treating of steel, steelmaking and refining volume*. Pittsburgh: AISE, 1998. p. 136-158.

VAN VLAK, L.H. *Elements of materials science and engineering*. 6. ed. Reading: Addison-Wesley, 1989. 598 p.

VERCRUYSEN, C.; WOLLANTS, P.; ROAS, J. R.; ROBERTSON, D. G. C.; BERTELS, L. Mathematical modelling of refining of stainless steel in MRPA converter. *Ironmaking and Steelmaking*, v. 21, n. 4, p. 287-296, 1994.

XIAO, Y.; HOLAPPA, L. Determination of activities in slags containing chromium oxides. *ISIJ International*, v. 33, n. 1, p. 66-74, 1993.

ZUBEK, L. A technical review of precipitation hardening grades. *Springs*, p. 14-16, 2006.

APÊNDICE A: Comparativo das variáveis de processo da etapa de sopro de oxigênio

	Unidade	(Ribeiro et al., 2014)	(Swinbourne et al., 2010b)	(Cotchen et al., 2010)	(Bingel et al., 1972)	Presente trabalho
Usina	-	Sammi Steel Co.	Aperam Gent	TK AST	*	Villares Metals S.A.
País	-	Coréia do Sul	Bélgica	Itália	*	Brasil
Processo	-	*	FEA / AOD / VOD	FEA / AOD / VOD	FEA / VOD	FEA / VOD
Tipo de aço	-	Inoxidável Austenítico	Inoxidável Austenítico	Inoxidável Ferrítico	*	Inoxidável Austenítico
Peso nominal de aço	t	80	120	125	*	25
Aço						
C inicial		0,45	0,48	0,35	0,3 – 1,5	0,5 – 1,1
Cr	%	18,0	16,5	22,0	*	17,0 – 20,0
Ni		11,7	10,5	-	*	6,5 – 10,0
Si		*		0,10	0,20 – 0,30	< 0,35
Temperatura inicial	°C	1610	1549	1620 - 1640	1500 - 1540	1500 – 1600
Borda livre	m	*	1,7	1,5 – 1,8	0,6 – 0,9	*
Distância da lança ao banho	m	*	*	1,6 – 1,9	0,46	*
Vazão de O ₂	Nm ³ /h	1000 – 1400	1800 – 3600	1000 - 1400	1189	< 1000
Pressão de vácuo durante sopro de O ₂	mbar	53 – 200	100 – 200	160	267	400 – 650
Vazão de argônio	Nm ³ /h	6	15	12 - 17	5 a 8,3	4 – 8
Tempo de sopro	min	35	30 – 60	60 – 70 ***	**	25 - 30

* Não informado.

** Interrupção do sopro de oxigênio quando a pressão atinge 100 a 130mbar.

*** Interrupção do sopro de oxigênio quando a pressão atinge 10mbar.