

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE METALURGIA**

**ACIARIA ELÉTRICA:
NITROGÊNIO EM AÇOS SAE 1045**

MARCELO DOS SANTOS BARRETOS

TRABALHO DE CONCLUSÃO

Porto Alegre, junho de 1995.

AGRADECIMENTOS

Ao **Eng° Fernando Parreira** e **Eng° Wang Chia Yuan**,
pela orientação e auxílio dispendido junto aos
esclarecimentos referentes ao trabalho.

Ao **Prof° Dr. Antônio C. F. Vilela**, pela orientação e
estímulo recebidos durante a realização deste
trabalho.

Ao pessoal da aciaria da **Siderúrgica Riograndense**,
pela ajuda prestada durante a realização dos testes
práticos.

SUMÁRIO

RESUMO	9
1. - INTRODUÇÃO	10
2. - PARTE TEÓRICA	11
2.1. - Revisão Bibliográfica	11
2.1.1. - Solubilidade do Nitrogênio no Aço Líquido	12
2.1.1.1. - <i>Influência da Pressão Parcial do Gás</i>	12
2.1.1.2. - <i>Influência na Temperatura</i>	14
2.1.1.3. - <i>Influência de Elementos Químicos</i>	15
2.1.2. - Solubilidade do Nitrogênio nas Escórias	18
2.1.3. - Equilíbrio Aço-Escória	22
2.1.4. - Mecanismos de Absorção e Desabsorção	23
2.1.4.1. - <i>Transporte no Metal</i>	24
2.1.4.2. - <i>Cinética Interfacial</i>	25
2.1.4.3. - <i>Cinética Global</i>	26
2.1.5. - Controle de Nitrogênio durante a fabricação de aço em Aciaria Elétrica	28
2.1.5.1. - <i>Controle no FEA</i>	29
2.1.5.1.1. - <i>Efeito da Carga Metálica</i>	29
2.1.5.1.2. - <i>Evolução na Fusão</i>	31
2.1.5.1.3. - <i>Pick-up no Vazamento</i>	37
2.1.5.2. - <i>Controle no Forno Panela</i>	38
2.1.5.3. - <i>Desgaseificação</i>	42
2.1.5.4. - <i>Controle durante o lingotamento</i>	44

2.1.6. - Inclusões de nitretos	48
2.1.7. - Efeito do nitrogênio no aço	51
3. - PARTE EXPERIMENTAL	52
3.1. - Ciclo operacional para a produção do aço SAE 1045	52
3.2. - Experiências realizadas	55
3.3. - Técnica de preparação de amostra.....	55
3.3.1. - Para análise do nitrogênio	55
4. - RESULTADOS	56
5. - DISCUSSÃO	60
6. - CONCLUSÃO	63
7. - BIBLIOGRAFIA	65
Anexo I - Propriedade das ligas de adição	67
Anexo II - Normas de ferro-ligas utilizadas	69
Anexo III - Diagrama de equilíbrio Fe-N	70
Anexo IV - Desenho FEA com vazamento excêntrico	71
Anexo V - Desenho do Lingotamento Contínuo	72

FIGURAS

Fig. 1 - Influência da pressão parcial na solubilidade ⁽¹⁾	13
Fig. 2 - Solubilidade, para pressão parcial = 1 atm do nitrogênio e hidrogênio no ferro puro ⁽¹⁾	15
Fig. 3 - Efeito de elementos de liga na solubilidade do nitrogênio no aço à 1600°C e 1 atm ⁽¹⁾	16
Fig. 4 - Efeito do enxofre na taxa de pick-up de nitrogênio ⁽²⁾	17
Fig. 5 - Pick-up do nitrogênio em corridas dessulfuradas ⁽²⁾	18
Fig. 6 - Capacidade de cianuretos e nitretos do sistema CaO-Al ₂ O ₃ à 1600°C ⁽¹⁴⁾ ..	20
Fig. 7 - Influência da Temperatura na Solubilidade do Nitrogênio em Escórias Líquidas - CaO-50%, SiO ₂ -10% e Al ₂ O ₃ -40% ⁽⁶⁾	21
Fig. 8 - Evolução dos teores de C, N e H com borbulha de 0,3 Nm ³ /t ⁽⁷⁾	27
Fig. 9 - Nitrogênio contido durante o processo completo no FEA ⁽¹⁰⁾	31
Fig. 10 - Nitrogênio e carbono contido em diferentes práticas de fabricação ⁽¹⁷⁾	33
Fig. 11 - Remoção de carbono e nitrogênio versus carbono contido no forno após a fusão ⁽¹⁶⁾	34
Fig. 12 - Alteração no nitrogênio contido versus a variação do carbono contido durante o refino no FEA ⁽¹⁶⁾	35

Fig. 13 - Alteração no nitrogênio contido versus a quantidade de CO produzido durante o refino no FEA ⁽¹⁶⁾	36
Fig. 14 - Efeito do carbono contido na taxa de absorção/desabsorção de nitrogênio após fusão da sucata ⁽¹⁶⁾	36
Fig. 15 - Nitrogênio contido em vários aditivos ⁽¹¹⁾	38
Fig. 16 - Nitrogênio contido em ferro-ligas e outros aditivos ⁽¹¹⁾	39
Fig. 17 - Dependência do grau de eliminação do nitrogênio com o consumo de argônio, para diferentes %C no aço. (a)%C=1% e (b)%C=0,08% ⁽¹³⁾	40
Fig. 18 - Curvas de equilíbrio entre cálcio e (S, N, P e O), dissolvidas no ferro líquido à 1600°C ⁽¹⁴⁾	41
Fig. 19 - Influência do teor de enxofre sobre o grau de remoção de nitrogênio ⁽¹⁸⁾	44
Fig. 20 - Pick-up de nitrogênio e perda de alumínio durante o lingotamento ⁽¹²⁾	45
Fig. 21 - Oxigênio e nitrogênio contido durante o processamento de corridas desoxidadas com alumínio ⁽¹²⁾	47
Fig. 22 - Quantidade de nitrogênio arrastado pelo jato de lingotamento em função da altura do jato e tempo de lingotamento. Raio do jato = 20 cm ⁽¹⁵⁾	48
Fig. 23 - (a) Valores experimentais e (b) valores calculados entre o teor de alumínio solúvel, teor de nitrogênio e velocidade de resfriamento para evitar fratura intergranular ⁽¹⁹⁾	49

Fig. 24 - Teores de N e Al que podem ser mantidos em solução para cada temperatura ⁽¹⁹⁾	50
Fig. 25 - Gráfico evolução do teor de nitrogênio na produção do SAE 1045.....	57
Fig. 26 - Gráfico evolução dos gases durante a fabricação do aço no FEA.....	59

TABELAS

Tabela 1 - Solubilidade do N e H no ferro líquido e sólido ⁽¹⁾	14
Tabela 2 - Nitrogênio contido em vários tipos de sucata ⁽⁹⁾	29
Tabela 3 - Teor de nitrogênio para vários teores de ferro esponja na carga ⁽¹⁶⁾ ..	30
Tabela 4 - Efeito de sistemas protetores do jato da panela para o distribuidor no pick-up de nitrogênio durante o lingotamento contínuo ⁽¹²⁾	46
Tabela 5 - Composição química dos aços SAE 1045.....	52
Tabela 6 - Composição do cestão para produção do SAE 1045.....	53
Tabela 7 - Composição química do FeSi-75.....	54
Tabela 8 - Composição química do FeSiMn-12/16.....	54
Tabela 9 - Composição química do carvão GRØ	54
Tabela 10 - Composição química do cal calcítico.....	54
Tabela 11 - Dados operacionais das corridas experimentais.....	56
Tabela 12 - Dados estatísticos da evolução do nitrogênio.....	57
Tabela 13 - Dados experimentais	58

RESUMO

Este trabalho teve o objetivo de estudar as variáveis de absorção e desabsorção do nitrogênio em aços SAE 1045 produzidos em aciaria elétrica. Além disso, verificar quais variáveis de processo são os mais influentes no mecanismo estudado. Os testes práticos foram realizados na aciaria da Siderúrgica Riograndense S.A., realizando testes no FEA, FP e LC.

Para a caracterização das variáveis influentes foram realizadas análises de nitrogênio por condutividade térmica do gás nitrogênio em aparelho leco. Apartir disso, foram plotados gráficos mostrando a influência de cada etapa do processo no pick-up total de nitrogênio.

Estes gráficos propiciaram uma melhor avaliação da influência de variáveis de processo no mecanismo de absorção e desabsorção de nitrogênio. Onde pode-se concluir que um controle efetivo sobre alguns pontos críticos dentro do processo poderá garantir baixos teores de nitrogênio no aço.

1. - INTRODUÇÃO

O presente trabalho tem por objetivo estudar as variáveis de absorção e desabsorção do nitrogênio na produção de aço SAE 1045 para forjaria, que sofre um controle rotineiro da concentração de nitrogênio antes da liberação do mesmo para a laminação. Em paralelo realiza-se comparações entre as técnicas empregadas na Siderúrgica Riograndense.

Na fabricação do aço em aciaria elétrica surge uma grande questão em termos de controle na absorção do nitrogênio pelos aços. Uma questão importante é descobrir e quantificar qual o ponto onde ocorre a maior evolução de nitrogênio durante o processo.

Por isso, os testes realizados tiveram a função de analisar as diferenças entre as técnicas e a diferença no pick-up de nitrogênio, como:

- influência do carvão utilizado para formação de escória espumante no FEA;
- influência do uso de carvão no vazamento da corrida;
- influência do uso de válvula longa (proteção do jato da panela - distribuidor);

Posteriormente, fez-se análises de nitrogênio nas etapas envolvidas.

2. - PARTE TEÓRICA

2.1. - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os processos de produção de aço líquido colocam este material em contato com a atmosfera, estas e a alta temperatura do aço favorecem para que a solubilidade de gases contidos na atmosfera aumente, ocorrendo desta forma uma incorporação dos mesmos pelo aço líquido. Além disso, a matéria-prima (gusa, sucata, ferro-ligas), atmosfera de tratamento (gás de borbulhamento e gás de proteção) e a exposição à arcos elétricos aumentam a incorporação de gases, principalmente, nitrogênio e hidrogênio.

A produção de aços especiais exige um processo denominado de degaseificação, o qual é uma operação em que o aço líquido é exposto a um vácuo médio de 0,5 - 2 mmHg e agitado. O objetivo principal deste processo é retirar os gases dissolvidos no aço líquido.

O trabalho se deterá no processo de absorção de nitrogênio durante a fabricação de aço em Aciaria Elétrica. Pois o nitrogênio formará inclusões de nitretos, sendo estas prejudiciais a ductilidade do aço.

Desta forma, um dos grandes desafios da produção de aço é o atingimento de baixos teores de nitrogênio no produto final, sendo este requisito fundamental para aços destinados à forjarias. O conhecimento do mecanismo de transferência (absorção e desabsorção) permite ao aciarista um melhor controle do teor de nitrogênio nos aços.

2.1.1. - Solubilidade do Nitrogênio no Aço Líquido

A solubilidade de uma espécie gasosa em um banho metálico está ligado à pressão parcial do gás no metal líquido.

A uma temperatura determinada, para um dado tipo de aço a solubilidade de um gás diatômico é função da raiz quadrada da pressão (Lei de Sieverts). A relação termodinâmica de equilíbrio na interface gás-metal é:

$$\frac{1}{2} N_{2(g)} = \underline{N} \quad \Delta G^0 = 860 + 571 T$$

$$\Delta G^0 = - 4,576 T \log K$$

onde:

$$\log K = - \frac{1879}{T} - 1,247$$

$$e, hN = K \sqrt{pN_2}$$

2.1.1.1. - Influência da Pressão Parcial do Gás

A representação gráfica da solubilidade do nitrogênio é mostrada na figura 1 para a temperatura de 1600°C em função da pressão parcial do nitrogênio.

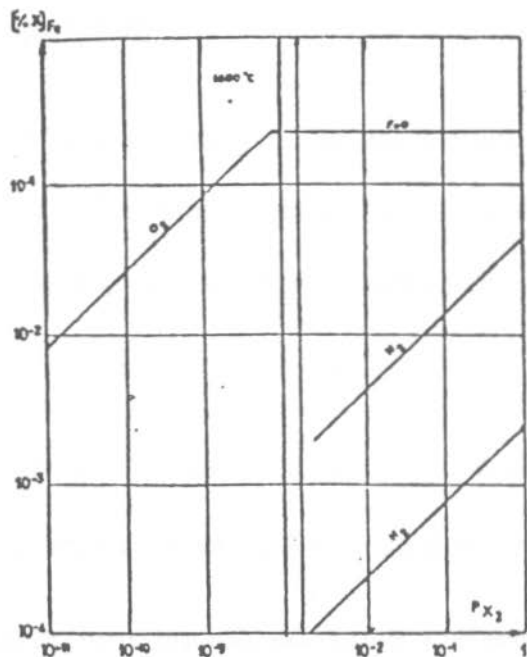


Fig. 1 - Influência da pressão parcial na solubilidade ⁽¹⁾.

A solubilidade do nitrogênio à 1600°C é de 434 ppm para uma pressão de nitrogênio igual à 1 atm. A concentração em equilíbrio cai rapidamente para 14 ppm quando $pN_2 = 10^{-3}$ atm. A proteção de jato feitas geralmente nas superfícies livres dos banhos metálicos será, por conseguinte, um dos meios mais eficazes para limitar o oxigênio e nitrogênio dos aços.

Além da desgaseificação outra forma de obter um abaixamento da pressão parcial de nitrogênio é a interferência de uma fase gasosa como:

- * borbulhamento com argônio;
- * descarburização com formação de CO;

De forma a carregar a forma gasosa dissolvida no aço.

2.1.1.2. - Influência na Temperatura

A solubilidade dos gases que é relativamente alta no aço líquido, varia com a temperatura, conforme a figura 2. Ela diminui bruscamente quando o metal passa do estado líquido ao estado sólido e é sensivelmente modificado com as mudanças de fase do metal sólido.

Com cálculos mostra-se que por exemplo a 1500°C sob uma $p_{N_2} = 1$ atm a solubilidade do nitrogênio é 2 vezes menor no Fe - γ do que no Fe líquido e mais de 3 vezes menor no Fe - δ que no ferro líquido, conforme a tabela.

	Fe _{liq}	Fe _δ	Fe _γ
w_N (ppm)	426	117	202
w_H (ppm)	22,0	6,7	9,8

Tabela 1 - Solubilidade do N e H no ferro líquido e sólido ⁽¹⁾.

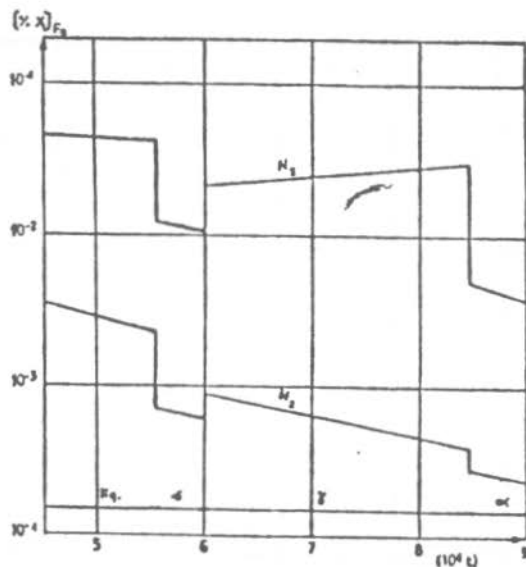


Fig. 2 - Solubilidade, para pressão parcial = 1 atm do nitrogênio e hidrogênio no ferro puro ⁽¹⁾.

2.1.1.3. - Influência de Elementos Químicos

No aço existem outros elementos químicos além do ferro. Estes elementos químicos influenciam na solubilidade do nitrogênio no ferro líquido a 1600°C, como mostra a figura 3.

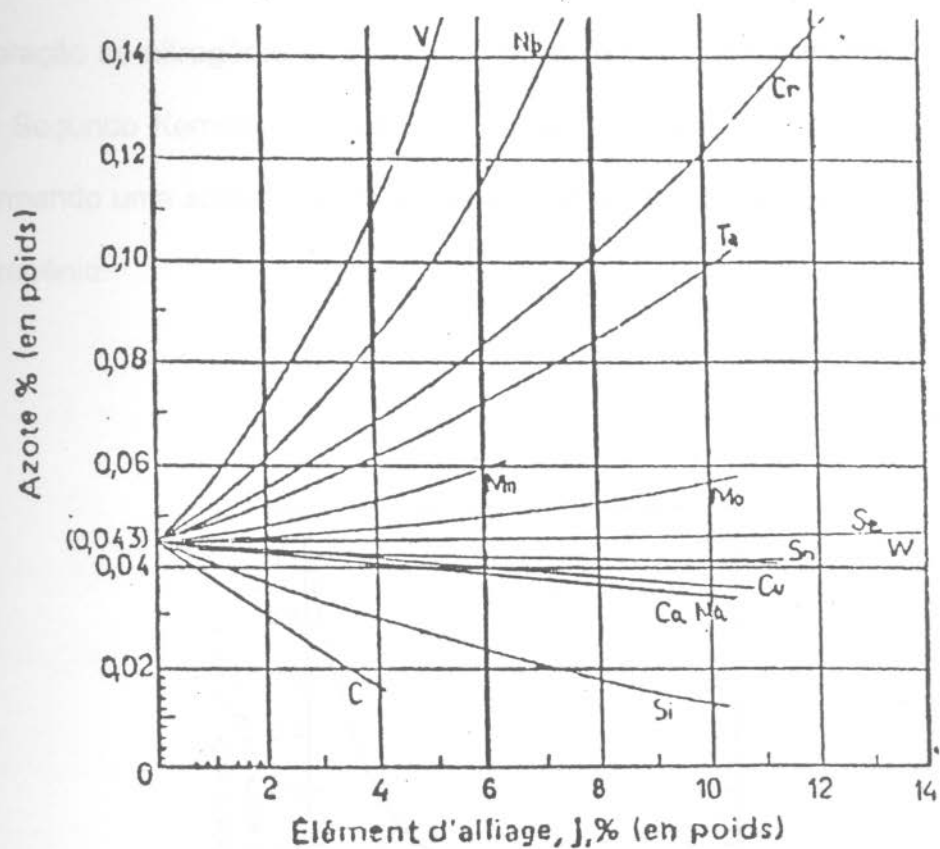


Fig. 3 - Efeito de elementos de liga na solubilidade do nitrogênio no aço a 1600°C e 1 atm ⁽¹⁾.

A análise destas curvas mostra que certos elementos do banho metálico como C e Si diminuem esta solubilidade. Se as demais condições ficando iguais o teor de nitrogênio de um gusa com 4% C e 1% Si será em torno de 2,6 vezes menor que o de um aço ligado.

Segundo Sommerville⁽²⁾, a incorporação de nitrogênio no ferro sofre a influência dos teores de oxigênio e enxofre dissolvidos no aço, como mostram as figuras 4 e 5. Elementos como carbono, cromo e manganês não afetam o coeficiente de transferência de massa, entretanto o acréscimo de silício aumenta o valor de K. A incorporação de nitrogênio é favorecida em aços com baixos teores de enxofre e oxigênio. Segundo Kemeny⁽²⁾, o enxofre possui afinidade com oxigênio, selênio e telúrio formando uma superfície ativa que exerce um bloqueio efetivo contra o pick-up de nitrogênio.

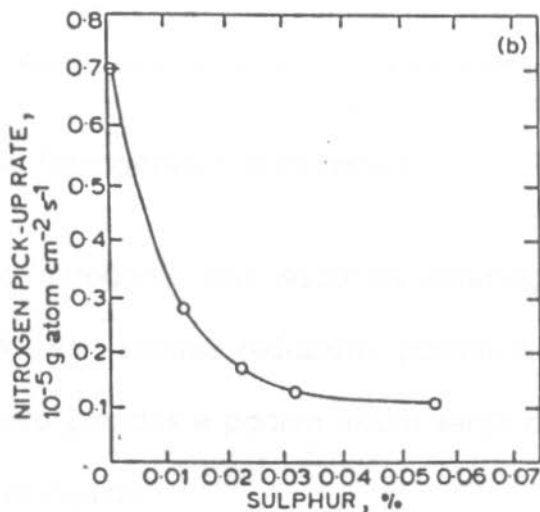


Fig. 4 - Efeito do enxofre na taxa de pick-up de nitrogênio⁽²⁾.

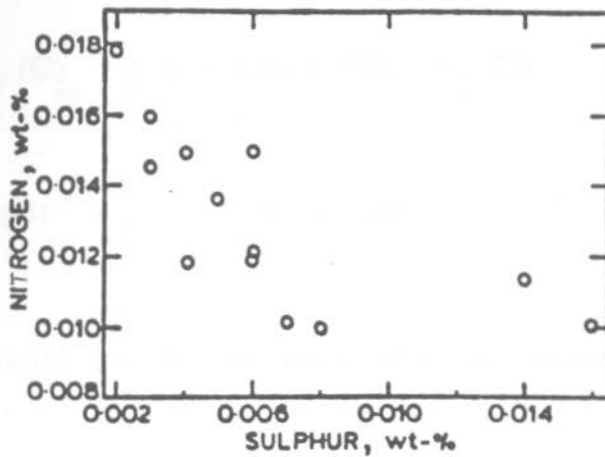


Fig. 5 - Pick-up do nitrogênio em corridas dessulfuradas ⁽²⁾.

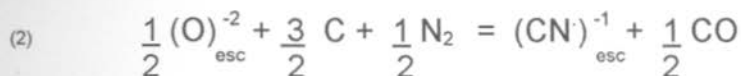
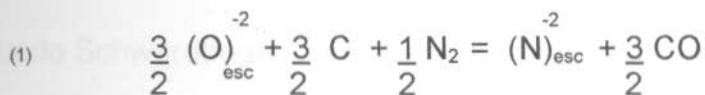
2.1. 2. - Solubilidade do Nitrogênio nas Escórias

A solubilidade do nitrogênio nas escórias siderúrgicas oxidadas é muito pequena. De outro lado, as escórias reduzidas podem dissolver o nitrogênio em quantidades relativamente grandes e podem assim servir de vetor de transferência entre a atmosfera e o aço líquido.

Reação Gás-Escória

Os estudos já realizados são relativos à dissolução simultânea do nitrogênio e do carbono nas fases não metálicas de interesse para siderurgia. Estes estudos são geralmente efetuados obtendo-se o equilíbrio de escórias líquidas dentro de um cadinho de grafite com uma atmosfera inerte de CO-N₂-Argônio. O nitrogênio se encontra a forma de nitretos e de cianuretos.

As reações susceptíveis de se produzir na interface escória-gás são as seguintes:



Sendo a capacidade, de uma escória a uma certa temperatura, em nitretos e cianuretos:

$$C_{nitreto} = (\%N)_{esc} \cdot \frac{p_{CO}^{3/2}}{p_{N_2}^{1/2}}$$

$$C_{cianureto} = (\%CN)_{esc} \cdot \frac{p_{CO}^{1/2}}{p_{N_2}^{1/2}}$$

Por combinação entre estas relações, o teor total de nitrogênio de uma escória em equilíbrio com uma atmosfera é da forma:

$$(\% N)_{total} = (\% \text{ nitretos}) + \frac{14}{26} (\% \text{ cianureto})$$

$$(\% N)_{total} = \left[\frac{C_{nitreto}}{p_{CO}^{3/2}} + \frac{14 C_{cianureto}}{26 p_{CO}^{1/2}} \right] \cdot [p_{N_2}]^{1/2}$$

O teor de nitrogênio das escórias é por conseguinte proporcional à raiz quadrada da pressão parcial do gás e depende da temperatura e da composição da escória.

Segundo Schwerdtfeger⁽⁴⁾ e Schubert⁽⁴⁾, para o sistema CaO - Al₂O₃ à 1600°C.

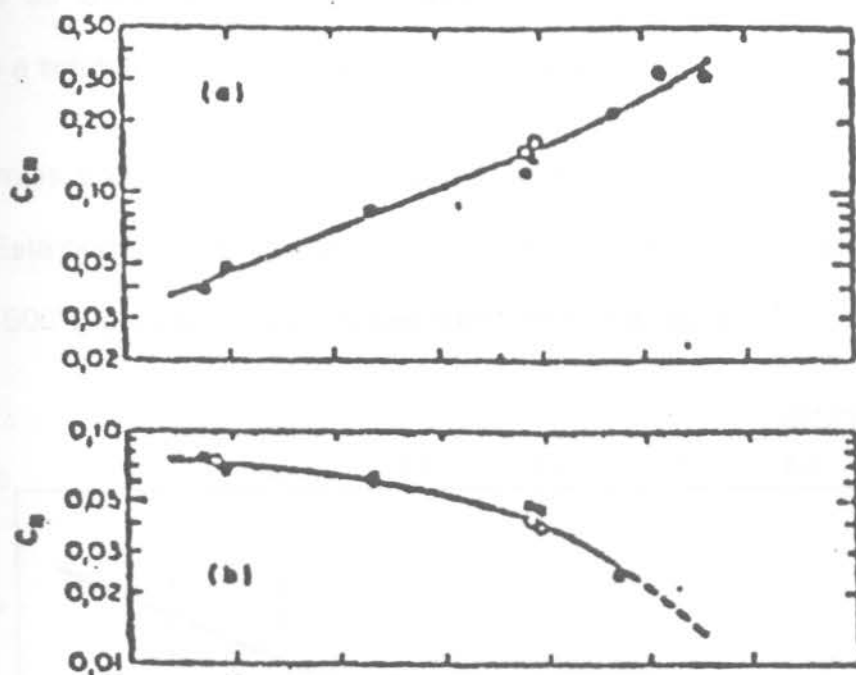


Fig. 6 - Capacidade de cianuretos e nitretos do sistema CaO - Al₂O₃ à 1600 °C.⁽⁴⁾

Estes autores mostram que, desde que a relação CaO/Al₂O₃ aumenta, a capacidade em nitretos decresce e cresce a capacidade em cianuretos. Segundo os pesquisadores a influência da CaF₂ é no sentido de aumentar a capacidade em cianuretos e diminuir a de nitretos quando se aumenta o teor da CaF₂, pois escórias

fluoretadas serão em geral mais sensíveis a renitretação pela formação de cianuretos.

Segundo Davies⁽⁵⁾ e Meherali⁽⁵⁾, num sistema $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ em presença de grafite:

- a solubilidade do nitrogênio cresce com o teor de CaO da escória e decresce com o teor de SiO_2 .

- a troca do CaO pelo MgO em quantidades molares iguais não modifica sensivelmente a solubilidade do nitrogênio nas escórias.

O fator mais preponderante na solubilidade do nitrogênio em escórias é a temperatura. Esta pode ser multiplicada por um fator 2 quando a temperatura passa de 1500°C à 1600°C para escórias básicas como mostra a figura 7.

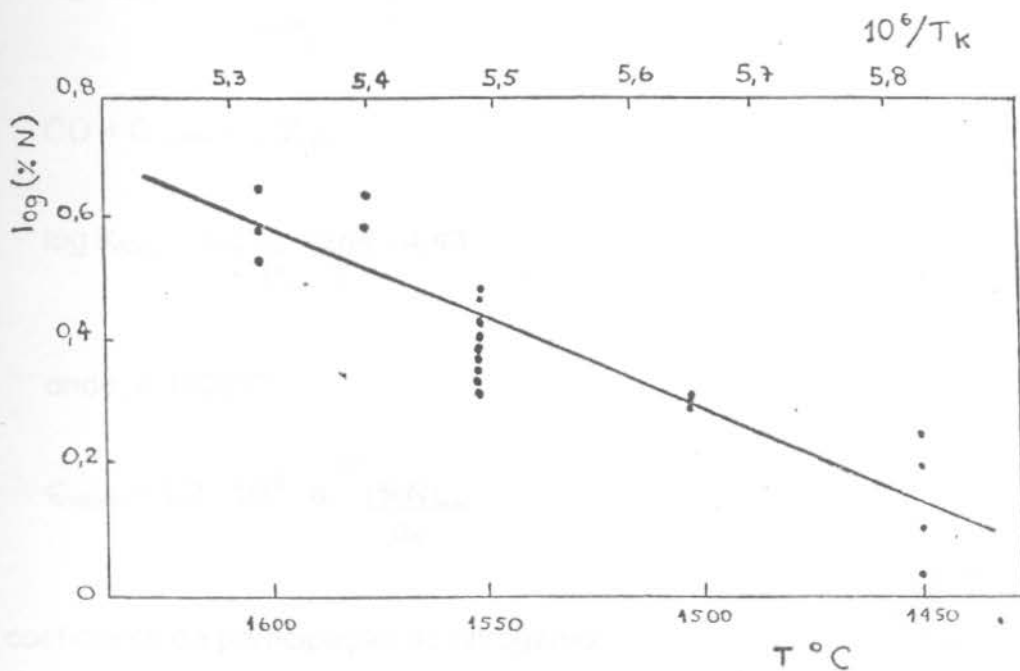


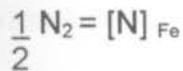
Fig. 7 - Influência da Temperatura na Solubilidade do Nitrogênio em Escórias Líquidas:

$\text{CaO} - 50\%$, $\text{SiO}_2 - 10\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 40\%$ ⁽⁶⁾

2.1.3. - Equilíbrio Aço-Escória

No caso de aços de baixo teor de carbono, desde que o equilíbrio entre o metal e a escória seja atendido é verdadeiro pensar que o nitrogênio se encontra na escória essencialmente sob a forma de nitretos. Já no caso de aços alto carbono esta afirmação não é verdadeira, pois tem-se um certo teor de carbono dissolvido e combinado na escória.

As pressões parciais de nitrogênio e de CO podem ser mostradas, na expressão da capacidade em nitreto, para os valores das atividades em nitrogênio e em oxigênio no metal líquido. As reações de equilíbrio são as seguintes:



$$\log K_{[N]} = \log \frac{a_N}{\sqrt{pN}} = -\frac{285}{T} - 1,21$$



$$\log K_{[Co]} = \log \frac{a_o}{P_{Co}} = \frac{284}{T} - 4,43$$

onde, a 1600°C:

$$C_{\text{nitreto}} = 1,2 \cdot 10^{-5} \cdot a_o^{3/2} \cdot \frac{(\%N)_{\text{esc}}}{a_N}$$

O coeficiente da participação do nitrogênio:

$$L_N = \frac{(\%N)_{\text{esc}}}{a_N} = 8,3 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{C_{\text{nitreto}}}{a_o^{3/2}}$$

a uma temperatura determinada para uma escória, será tanto mais elevado quanto mais desoxidado foi o aço.

a_o	L_N
10^{-3}	$0,26.C_N$
5.10^{-4}	$0,74.C_N$
10^{-4}	$8,3.C_N$

Entretanto, levando-se em conta os valores da capacidade em nitretos atualmente conhecidos, como mostra a figura 4, estes coeficientes de participação ficam inferiores a 1, o que significa que os teores de nitrogênio nas escórias deverão ser no equilíbrio da mesma grandeza que o do aço.

Normalmente, as escórias que cobrem os banhos metálicos não permitem uma eliminação, mesmo que parcial, do gás em solução no aço e não constituem uma barreira firme para o nitrogênio da atmosfera.

Mas já existem estudos sobre a influência de boro e cálcio no bloqueio de dissolução de nitrogênio no aço.

2.1.4. - Mecanismos de Absorção e Desabsorção

Segundo Schwerdtfeger⁽³⁾, a cinética de desabsorção e absorção do nitrogênio pelo metal é fortemente influenciada quando o metal contém elemento tenso-ativos,

como oxigênio e enxofre. Por isso, faz-se necessário um exame detalhado do mecanismo de transferência.

Transferência

A transferência de um gás diatômico como o nitrogênio entre o metal líquido e uma fase gasosa homogênea, por exemplo o gás de rinsagem, produz duas etapas:

- a diferença de concentração entre o interface e o metal promove a absorção ou desabsorção;

- a diferença da pressão parcial de N_2 e a pressão parcial correspondente a de equilíbrio com a concentração interfacial promove a dissolução do gás (absorção) ou a recombinação do mesmo (desabsorção).

2.1.4.1. - Transporte no Metal

O débito de nitrogênio se exprime pela lei cinética:

$$\dot{n}_N = (Kd)_N \cdot \frac{\rho}{14 \cdot 10^6} \cdot ([N]^m - [N]^i)$$

onde,

\dot{n}_N é expresso em átomos/cm² . s

$(Kd)_N$ é o coeficiente de transferência de massa, expresso em cm/s

ρ é a densidade do metal em g/cm³

$[N]^m$ é o teor de nitrogênio do metal, em ppm

$[N]^i$ é o teor de nitrogênio na interface

O coeficiente de transferência de massa $(Kd)_N$ é proporcional à raiz quadrada do coeficiente de difusão do nitrogênio no metal líquido. Valores típicos do coeficiente de transferência de massa do nitrogênio são de 0,015 a 0,030 cm/s.

2.1.4.2. - Cinética Interfacial

A reação interfacial sofre um bloqueio do fato que os elementos tenso-ativos (O e S) absorvem a interface sendo a mesma governada pela dissociação ou recombinação da molécula de N_2 . A lei cinética se exprime sob a forma:

$$\dot{n}_{N_2} = (K^*)_N \cdot (1-\emptyset) \cdot (pN_2^i - pN_2^g)$$

onde,

\dot{n}_{N_2} é o débito molar ($\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$) computado positivamente desde que a transferência seja do metal para o gás.

$(K^*)_N$ é a constante de velocidade para uma interface não contaminada pelos elementos tenso-ativos ($\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{atm}$).

$(1-\emptyset)$ é a fração de sítios interfaciais não ocupados pelos elementos tenso-ativos absorvidos.

pN_2^g é a pressão parcial de nitrogênio no gás (atm).

pN_2^i é a pressão parcial em equilíbrio com a concentração interfacial.

A fração de sítios disponíveis $(1-\emptyset)$ é aproximadamente dada por:

$$(1 - \emptyset) = \frac{1}{1 + K_o \cdot a_o + K_s \cdot a_s}$$

onde,

K_o é o coeficiente de absorção de oxigênio.

K_s é o coeficiente de absorção do enxofre.

a_o e a_s são as atividades do oxigênio e enxofre, respectivamente, no metal (solução a 1%).

À 1600°C $K_o = 770$ e $K_s = 620$. Com estes valores mostra-se que 10 ppm de enxofre tem o mesmo efeito de 8 ppm de oxigênio.

Para o nitrogênio em contato com o ferro líquido, um valor da constante $(K^*)_N$ é da ordem de $4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{atm}$, sendo este valor multiplicado por 6 quando o nitrogênio entra em contato com ligas Fe-Ni-Cr com o Cr variando de 0 a 18%.

2.1.4.3. - Cinética Global

Na transferência do nitrogênio, a lei global se obtém eliminando-se as concentrações interfaciais. A lei de transferência do nitrogênio depende dos teores de elementos tenso-ativos (oxigênio e enxofre) no metal:

- para pequenos teores de elementos tenso-ativos, a cinética global é controlada pelo transporte no líquido; o teor de nitrogênio da interface é praticamente igual ao teor em equilíbrio com a fase gasosa:

Sendo,

$$[N]^i = K_N \cdot \sqrt{pN_2^g} \quad \text{e} \quad d[N]/dt \text{ proporcional a } \sqrt{pN_2^g} - \sqrt{pN_2^m}$$

- a partir de teores de oxigênio ou enxofre da ordem de 50 a 100 ppm, o efeito retardador da reação interfacial começa a se fazer sentir.

- com teores de oxigênio da ordem de 150 ppm ou de 200 ppm de enxofre, a cinética global é controlada pela reação interfacial; o teor de nitrogênio na interface é praticamente igual ao teor no metal.

$$\text{Sendo, } pN^i = ([N]^m / K_N)^2 \text{ e } d[N]/dt \text{ proporcional a } pN_2^g - pN_2^m$$

Com isso fica claro o quanto é importante para a cinética de transporte a hidrodinâmica do escoamento gasoso e a composição do metal.

Segundo Gaye⁽⁷⁾, os acréscimos de nitrogênio são muito pequenos durante o borbulhamento do aço com nitrogênio, para aços com baixos teores de carbono, pois estes possuem elevado teor de oxigênio antes de serem acalmados.

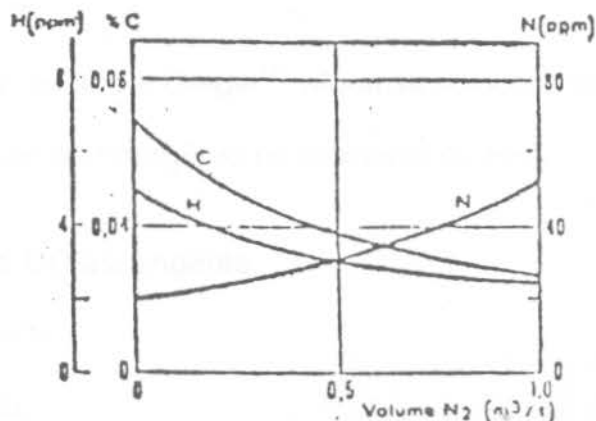


Fig. 8 - Evolução dos teores de C, N e H com uma borbulha de 0,3 Nm³/t⁽⁷⁾

2.1.5. - Controle de Nitrogênio durante a fabricação de aço em Aciaria Elétrica

Atualmente, não é comum o controle de nitrogênio durante a produção de aços ao carbono e baixa liga em fornos elétricos. Isto está se alterando, contudo, a demanda de aços baixo nitrogênio (30 ppm) e com nitrogênio controlado (50-150 ppm) continua em ascensão.

Uma comparação nos 70-120 ppm de nitrogênio contidos em aços produzidos em FEA com 10-40 ppm de aços produzidos em BOF, ilustra porque a produção de aços em fornos elétricos não tem sido decididamente aplicada na produção de aços baixo carbono e aços acalmados ao alumínio. Os elevados teores de nitrogênio em aços produzidos em FEA são prejudiciais a qualidade superficial dos produtos laminados à frio e de produtos recozidos planos que foram acalmados com alumínio para aplicações de estampagem profunda.

A produção de aços em FEA pode ser significativamente expandida na linha de produtos acalmados com alumínio, se o FEA produzir estes produtos com 30-50 ppm de nitrogênio no vazamento.

Segundo Thomas, Scheid e Geiger⁽⁸⁾ algumas soluções são identificáveis para a minimização e remoção de nitrogênio no processo de FEA:

- alta produção de CO ascendente;
- escória espumante;
- FEA bem vedado;
- uso mínimo de arco longo;
- FEA com vazamento excêntrico (EBT);

- vazamento sem desoxidação anterior no FEA.

Outros fatores não comumente usados, especialmente em produtos acalmados ao alumínio, também são identificados, como:

- injeção extensiva de oxigênio;
- boa interação escória-metal;
- injeção de um gás inerte;
- manipulação da composição do escória;
- possibilidade de injeção de gases.

2.1.5.1. - Controle no FEA

2.1.5.1.1. - Efeito da Carga Metálica

Na carga metálica existem diversos tipos de materiais ferrosos, a tabela 2 nos mostra, a variação do nitrogênio contido em diversos tipos de sucatas.

Scrap Type	N (ppm)
No. 1 heavy melt	94
No. 2 heavy melt	43, 88
No. 1 bundles	62, 90, 69, 82 32, 73, 62, 65 63, 80, 54, 132
No. 2 bundles	64, 46
Clips	91, 91
No. 2 frag	92, 66, 89, 41
Flashings	134, 54
Plate/structural	27, 88
Home skulls	42
Billets	102, 81
Busheling	91, 115, 75, 76

Tabela 2 - Nitrogênio contido em vários tipos de sucata ⁽⁹⁾.

Fica claro que a variação do teor de nitrogênio na carga por ser tão variável terá pouca influência no produto final. Porém, o uso de ferro-esponja e ferro-gusa provoca uma grande redução do teor de nitrogênio ao final do processo, pois estes componentes da carga metálica possuem baixíssimos teores de nitrogênio, contribuem fortemente na formação de CO e além disso a ganga originária dos processos de redução, que vem em baixos teores, no material, promove a formação de uma escória que pode inibir a absorção de nitrogênio.

Além disso, outros fatores importantes na redução de nitrogênio contido na carga são:

- * pouca quantidade de cal ou calcáreo;
- * uso de carepa de laminação e cavaco de ferro fundido;
- * uso de carvão de alta volatilidade na carga.

A tabela 3 nos mostra uma relação entre a quantidade de ferro esponja na carga metálica e o teor de nitrogênio após a fusão.

Percent DRJ in Charge	Meltdown ppm N
0	95
5	84
10	69

Tabela 3 - Teor de nitrogênio para vários teores de ferro esponja na carga ⁽¹⁶⁾.

2.1.5.1.2. - Evolução na Fusão

Segundo Pilliod⁽¹⁰⁾, um processo de produção de aço em um FEA tem a seguinte curva idealizada:

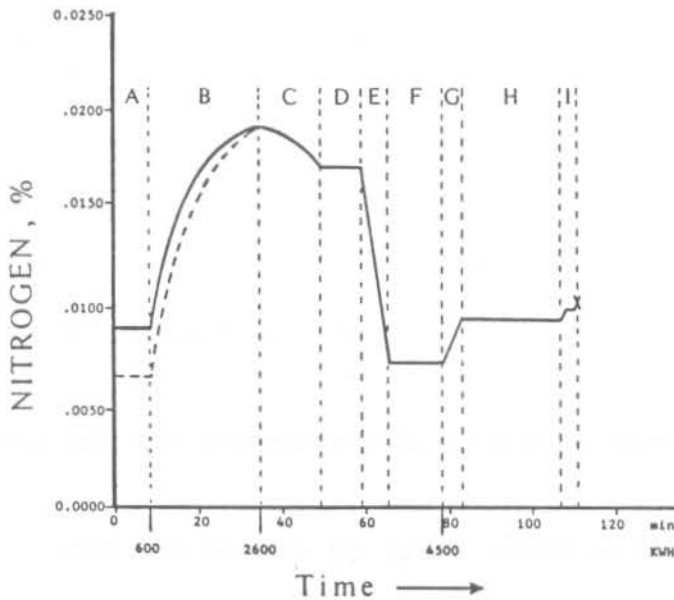


Fig. 9 - Nitrogênio contido durante o processo completo no FEA ⁽¹⁰⁾.

As áreas designadas por letras são:

- A. eletrodos perfuram a carga.
- B. pequena fusão em forma de lago e crescente.
- C. fusão da carga remanescente com tensão menor.

- D. aquecimento do banho para **“boiling”** com carbono.
- E. período de **“boiling”**.
- F. adição de ferro-ligas e aquecimento para temperatura de vazamento.
- G. vazamento da corrida.
- H. aço líquido na panela.
- I. aço líquido repanelado e lingotado.

A observação da curva nos mostra que durante a fusão da carga ocorre uma grande absorção de nitrogênio devido a fatores como:

- a exposição a arcos longos sem proteção da escória espumante;
- a diluição do nitrogênio contido na sucata favorece que o nitrogênio seja absorvido no sentido do equilíbrio químico;
- a grande ionização das moléculas de N_2 do ar atmosférico.

Além disso, o efeito da fervura de CO é visivelmente o fator decisivo na quantidade de nitrogênio no aço, pois o tempo no qual a fervura é executada pode ser tal que promova a redução de 43% a 68% do nitrogênio.

A figura 10 mostra que para diferentes práticas de processamento do aço tem-se diferentes teores de nitrogênio até o vazamento.

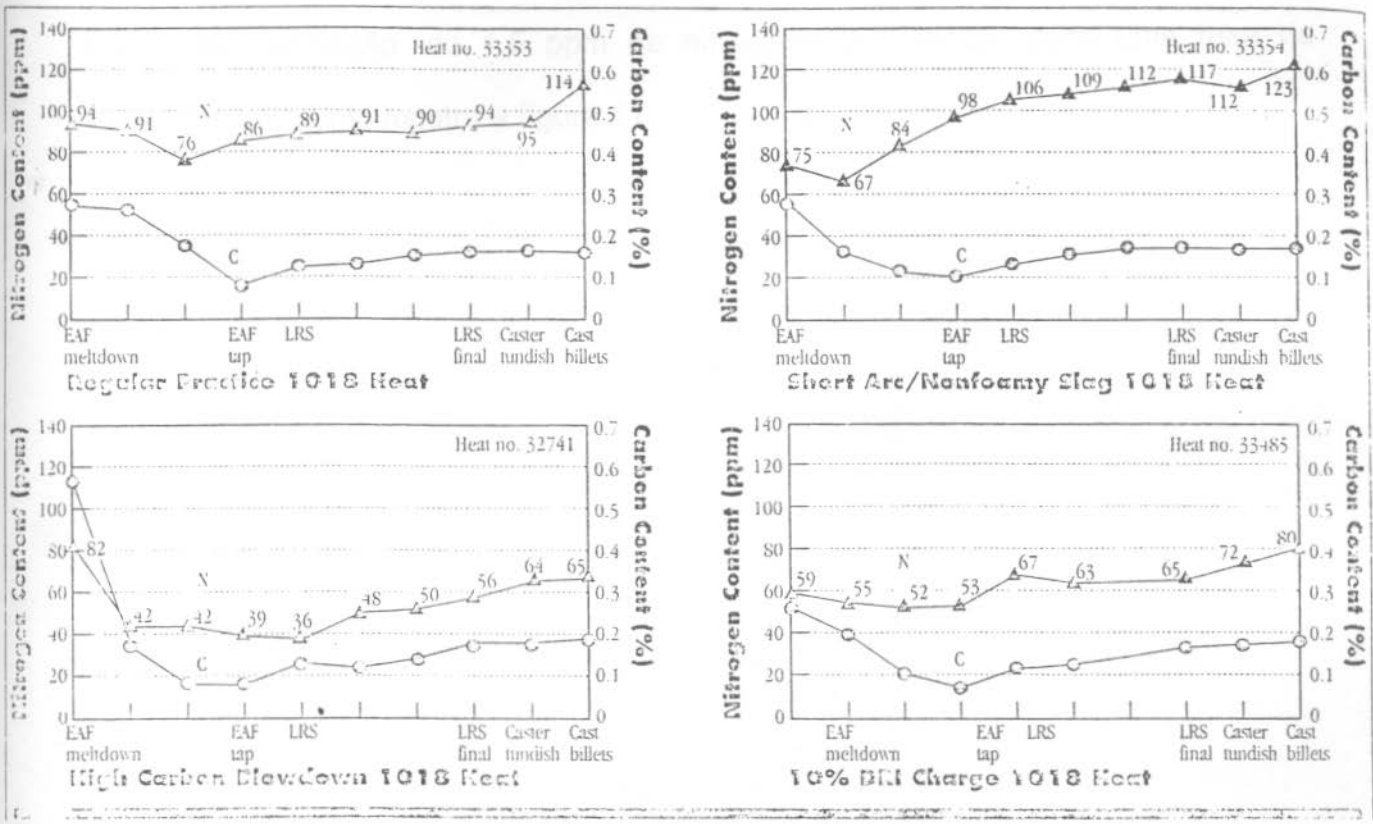


Fig. 10 - Nitrogênio e carbono contido em diferentes práticas de fabricação ⁽¹⁷⁾.

Fica evidente que o uso de escória espumante é um fator preponderante na incorporação de nitrogênio no FEA, pois como mostra a figura a incorporação de nitrogênio ao banho torna-se incontrollável apesar de se usar arco curto.

Outro fator importante é que o uso de produtos de redução, como ferro gusa e ferro esponja, também auxiliam para a obtenção de baixos teores de nitrogênio no FEA.

E por fim, o “blowdown” é um fator decisivo para a obtenção de aço líquido com baixos teores de nitrogênio no FEA. Segundo Thomas⁽¹⁶⁾, ocorre uma desabsorção de nitrogênio para uma remoção de mais do que 0,2% de carbono. Com uma remoção de 1,5 ppm de nitrogênio por minuto para uma taxa de -0,01%C/min, como mostra a figura 11.

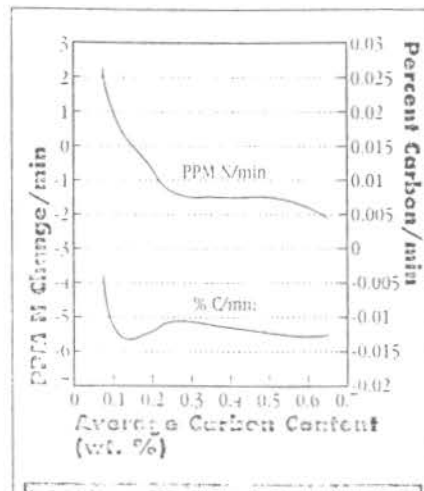


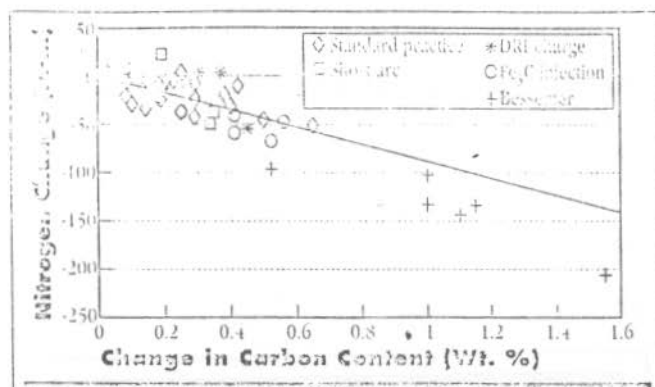
Fig. 11 - Remoção de carbono e nitrogênio versus carbono contido no forno após a fusão ⁽¹⁶⁾.

Contudo, severas alterações na cinética e termodinâmica podem ocorrer quando o carbono for reduzido abaixo de 0,2%, isto porque:

- o oxigênio dissolvido começa a elevar-se, especialmente para o %C abaixo de 0,1%. Para este baixo carbono contido, a utilização da injeção de oxigênio para remoção do carbono já não é mais 100%.

- com o baixo carbono contido, a pressão parcial de CO é reduzida, pois menos bolhas de CO são formadas. Como resultado, o volume de CO formado durante a injeção de oxigênio é reduzido e mais CO₂ é formado.

A partir disso, o pick-up de nitrogênio a partir do arco de aquecimento é mais aparente com menor volume de CO formado sendo generalizado no banho com baixo carbono contido, segundo Thomas⁽¹⁷⁾ e seus colaboradores. Como mostram as figuras 12, 13 e 14.



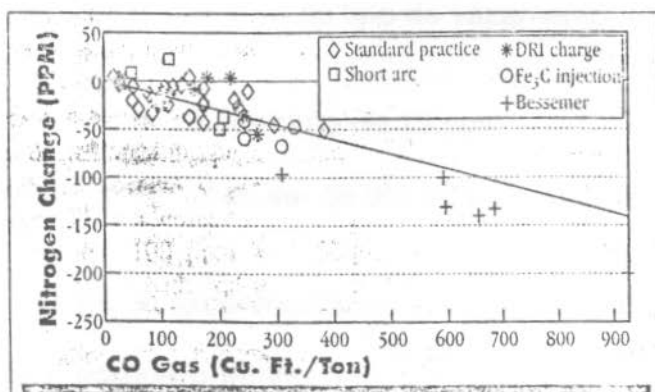


Fig. 13 - Alteração no nitrogênio contido versus a quantidade de CO produzido durante o refino do FEA ⁽¹⁷⁾.

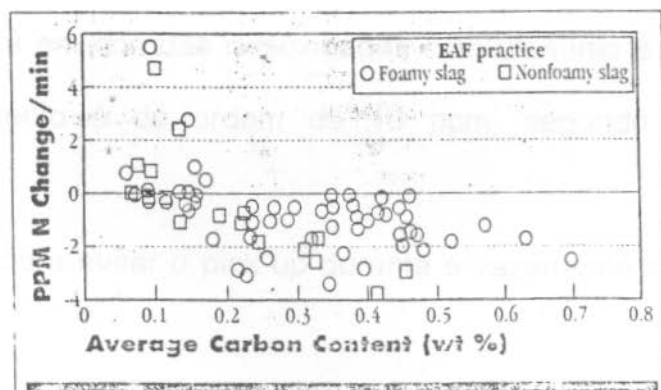


Fig. 14 - Efeito do carbono contido na taxa de absorção/desabsorção de nitrogênio após fusão da sucata ⁽¹⁷⁾.

2.1.5.1.3. - *Pick-up no Vazamento*

O vazamento da corrida é outro fator importante, visto que ocorre um aumento de nitrogênio. Este pick-up dependerá do tipo de vazamento, caso for:

- * excêntrico, o pick-up será em torno de 15 ppm;
- * convencional, o pick-up pode ser de até 20 ppm.

A técnica de vazamento excêntrico afeta o pick-up de nitrogênio no aço líquido de 2 formas. Primeiro, porque o tempo de vazamento é reduzido e, desta forma o tempo no qual o jato de aço fica em contato com o ar é menor. Segundo, a integridade do jato é extremamente melhorada. Isto faz com que a superfície de contato do jato com o ar seja reduzida.

Caso ocorra vazamento excêntrico com desoxidação com silício pode ocorrer uma redução no pick-up de até 6 ppm. Na maioria das corridas desoxidadas com silício e vazadas em fornos equipados com EBT o pick-up de nitrogênio fica em torno de 8 ppm. Já em corridas desoxidadas com alumínio e vazadas por EBT o pick-up de nitrogênio é da ordem de 10 ppm, segundo Thomas⁽¹¹⁾ e seus colaboradores.

Os métodos para evitar o pick-up durante o vazamento são os mais diversos como:

- * adicionar cal durante o vazamento para promover a formação de uma camada protetora;

* usar carvão como desoxidante, de forma a gerar CO, que funcionará como atmosfera protetora do jato e de arraste impedindo parcialmente o pick-up de nitrogênio.

2.1.5.2. - Controle no Forno Panela

O nitrogênio contido nas várias ferro-ligas que são adicionados no FP deve ser levado em conta no pick-up que provoca ao longo do refino no FP.

As figuras 15 e 16 nos mostram os teores de nitrogênio contidos nas ferro-ligas e aditivos que são adicionados ao aço líquido.

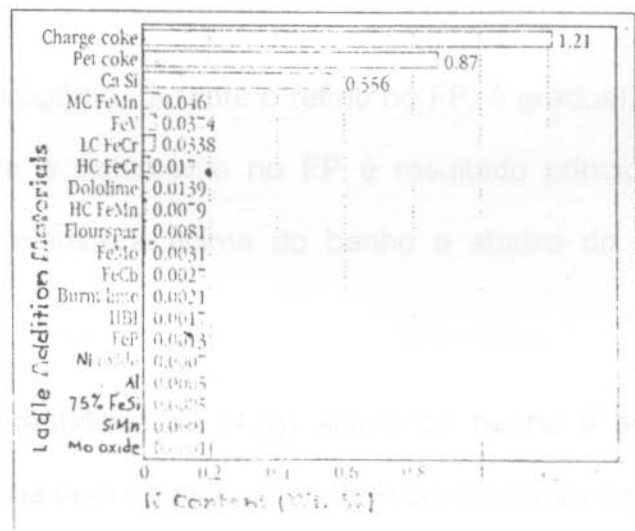


Fig. 15 - Nitrogênio contido em vários aditivos (11).

Addition	ppm N*
Burn, lime	25, 16
Doilo, lime	139
N ₂ gas	90, 71
Coal, coke	1.23%
Pet. coke	0.974%, 0.805%
FeMn HC	56, 47, 111
FeMn LC	495, 325
SiMn	1
75% FeSi	13, 1, 1
Al notchbar	5
FeS	44, 18
FeCb	34, 19
FeV	0.457%, 0.209%
FeP	24, 1
FeCr HC	158, 182
FeCr LC	406, 270
FeMo	311, 25
Mo oxide	1
Ni	13, 1
CaSi	0.556%

*Note: 1 ppm = 0.0001%, 1,000 ppm = 0.1000%

Fig. 16 - Nitrogênio contido em ferro-ligas e outros aditivos ⁽¹¹⁾.

Somente petrocoque, CaSi, FeMn (Médio carbono), FeV e FeCi (Baixo carbono) podem ter um impacto significativo no nitrogênio contido no refino do forno panela.

O pick-up de nitrogênio, durante o refino no FP, é gradual. Contudo, o pick-up de nitrogênio durante o tratamento no FP é resultado principal da absorção de nitrogênio desde a atmosfera acima do banho e abaixo do escudo protetor da penela.

Reduzindo a quantidade de N₂(g) acima do banho é simples concluir que haverá uma redução na taxa de pick-up durante o tratamento na penela.

No tratamento no FP além dos aditivos e ferro-ligas adicionados a rinsagem é outro fator importante.

A rinsagem com argônio promove uma certa redução no pick-up de nitrogênio, sendo a quantidade teórica de gás requerida para a remoção:

$$V = \frac{8 \cdot W}{K_{N_2} \cdot f_N^2} \cdot \left(\frac{1}{\%N_f} \cdot \frac{1}{\%N_i} \right)$$

onde:

V = volume total de gás (Nm³)

W = peso da corrida (t)

f_N = coeficiente de atividade henriana

$$k_{N_2} = \frac{p_{N_2}}{(hN)^2}$$

%N_f = porcentagem de nitrogênio final

%N_i = porcentagem de nitrogênio inicial.

Segundo Rentizelas⁽¹³⁾, o grau de eliminação pode ser calculado por:

$$\bar{W} = \frac{\%N_i - \%N_f}{\%N_i} \times 100$$

e somente 20% com vazão de 1Nm³/t. A figura 17 faz um comparativo entre o grau de eliminação de nitrogênio em função do consumo de argônio para diferentes teores de carbono no aço.

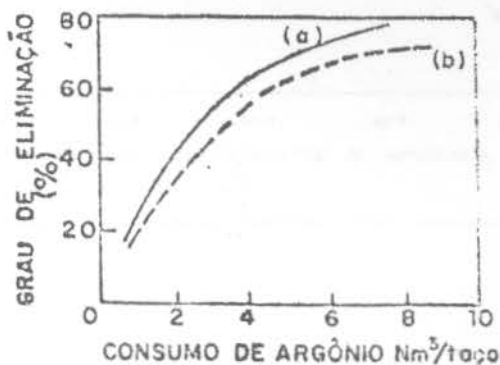


Fig. 17 - Dependência do grau de eliminação do nitrogênio com o consumo de argônio, para diferentes %C no aço (a) %C = 1% e (b) %C = 0,08%⁽¹³⁾.

Porém, esta redução no pick-up de nitrogênio na prática não é notável. Isto devido em parte a ação do arco elétrico que facilita a ionização do gás.

Para a redução deste efeito existe técnicas de abafamento do arco elétrico com o uso de CaC_2 , que além de abafar o arco em conjunto com calcáreo, funciona como fonte de cálcio para escória que após dessulfurado o aço servirá como agente formador de nitretos, como mostram as curvas de equilíbrio mostradas na figura 18.

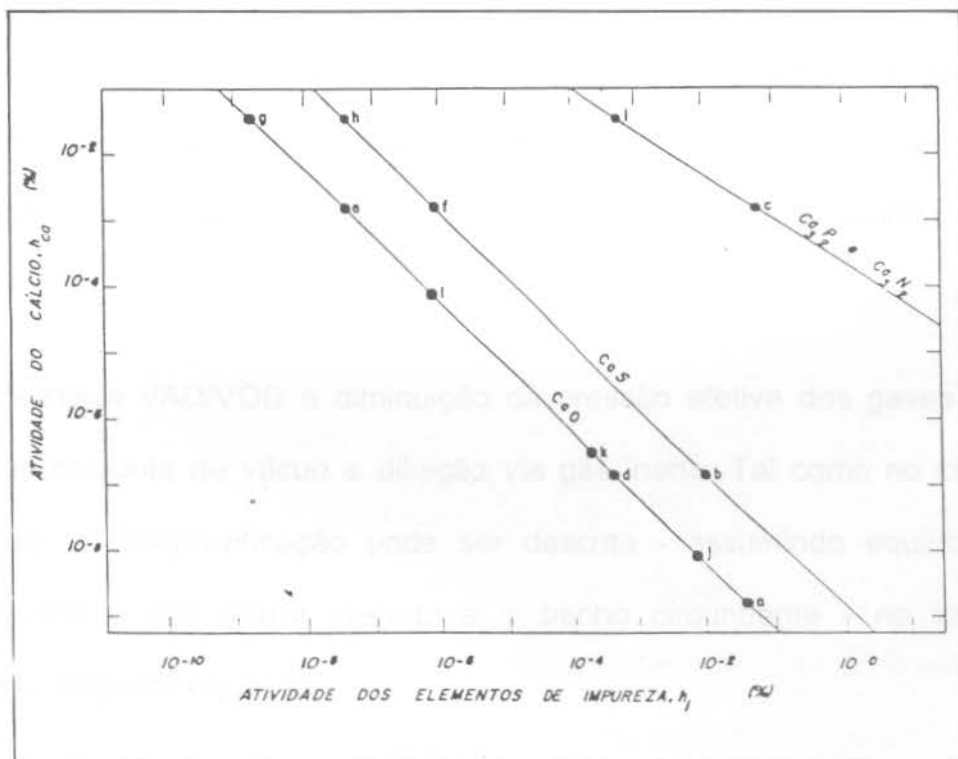


Fig. 18 - Curvas de equilíbrio entre cálcio e (S, N, P e O), dissolvidas no ferro líquido à 1600°C ⁽¹⁴⁾.

A partir disso, fica evidente que o uso de CaC_2 como aditivo para redução de pick-up de nitrogênio exige um aço líquido bem desoxidado e dessulfurado para permitir um eficiente bloqueio do pick-up de nitrogênio.

Outro fator importante no pick-up é a temperatura na qual o aço chega ao FP, quanto mais baixa esta for maior será o pick-up de nitrogênio, isto devido a maior ação do arco elétrico sobre o aço e o uso de vazões de rinsagem maiores, para promoverem o rápido aquecimento. Porém, temperaturas elevadas no vazamento promovem um pick-up durante o mesmo.

2.1.5.3. - Desgaseificação

A atuação do vácuo consiste em reduzir o teor de elementos gasosos, dissolvidos no metal líquido, através da diminuição da pressão parcial, do respectivo gás que se deseja baixar o teor, da fase gasosa em contato com o banho.

Nos processos VAD/VOD a diminuição da pressão efetiva dos gases se dá pela utilização conjunta de vácuo e diluição via gás inerte. Tal como no caso da descarbonação, a desgaseificação pode ser descrita - assumindo equilíbrio de distribuição entre o gás inerte injetado e o banho circundante - no caso do nitrogênio pela seguinte equação:

$$V = - \frac{22,4 \cdot 10^4}{28} \cdot k \cdot M_s \cdot \int \frac{\%N}{\%N_o} \frac{Pt d\%N}{(f_N)^2 \%N^2}$$

sendo,

V = volume de gás (l)

k = constante de equilíbrio

M_s = massa de aço (t)

f_N = coeficiente de atividade do nitrogênio

P_t = pressão total.

No caso da expressão acima, esta não leva em conta a influência do tamanho das bolhas de gás inerte no processo. Esta influência provém diretamente da relação entre a área superficial e a distribuição de diâmetros das bolhas, bem como da presença de substâncias tenso-ativas que bloqueiam os sítios de nucleação na superfície metal/gás.

Nos mecanismos de absorção e desabsorção já citados no item 2.1.4, foi citado da influência dos elementos tenso ativos oxigênio e enxofre na redução do teor de nitrogênio. A partir disso, segundo Bergmann⁽¹⁸⁾ a cinética de transferência do nitrogênio começa a ser afetado a partir de 50 a 100 ppm de enxofre e oxigênio e passa a ser controlada pela reação interfacial quando o teor de oxigênio excede 150 ppm ou, o enxofre de 200 ppm. A figura 19 mostra claramente o efeito do teor de enxofre sobre o grau de remoção de nitrogênio, como se pode inferir comparando-se a quantidade de argônio necessária à redução do teor de nitrogênio desde 50 até 30 ppm.

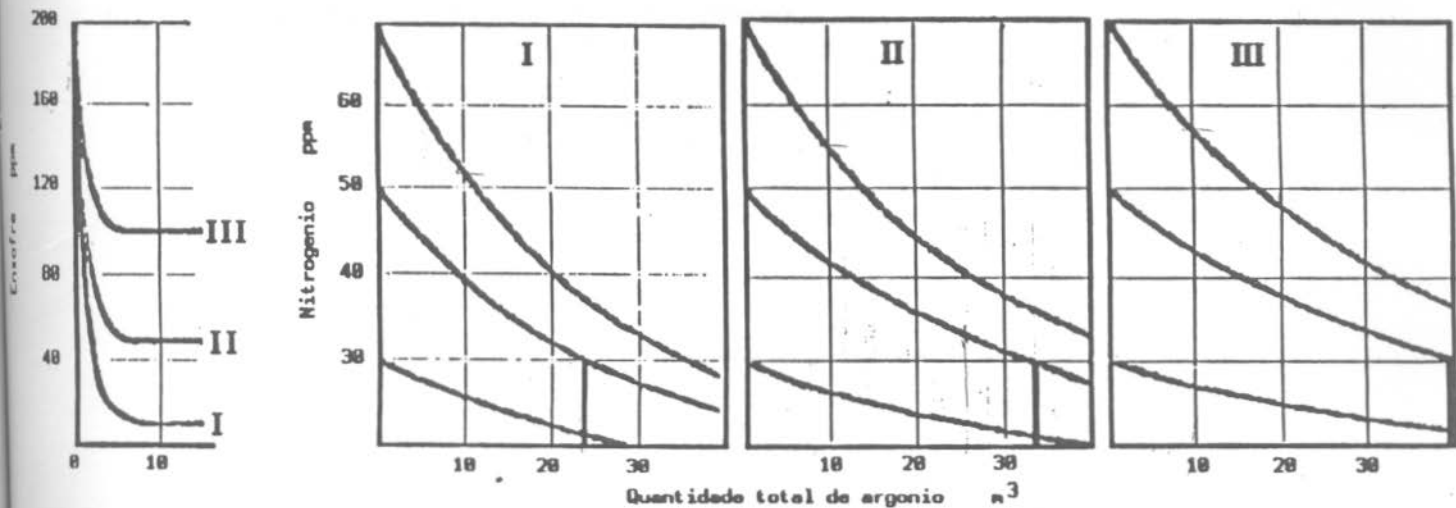


Fig. 19 - Influência do teor de enxofre sobre o grau de remoção de nitrogênio ⁽¹⁸⁾.

2.1.5.4. - Controle durante o lingotamento

O controle de nitrogênio durante o lingotamento, tradicionalmente, tem sido de grande importância.

Segundo Thomas⁽¹²⁾, o pick-up de nitrogênio desde o distribuidor até o molde na média é de 13 ppm para aços desoxidados com silício, podendo ser considerado como inofensivo para certas aplicações. Já da panela para o distribuidor o pick-up de nitrogênio é da ordem de 3 ppm durante o lingotamento. Sendo no total um pick-up de 16 ppm desde a panela até o tarugo.

Para aços desoxidados com alumínio o uso de proteção desde a panela até o distribuidor com válvulas cerâmicas é comum. Esta proteção é conectada na válvula gaveta deslizante e, submersa no aço líquido do distribuidor. O pick-up de nitrogênio no lingotamento para corridas desoxidadas com alumínio é comparada na figura 20 para diversas formas de lingotamento.

	N Pickup (ppm)	% Al Loss
Top poured ingots (ladle to ingot)		
No shroud	15 to 30	0.010 to 0.020
Stream shroud	5 to 15	0.005 to 0.010
Bottom poured ingots		
Ladle to ingot	2 to 10	0.002 to 0.008
Continuously cast billets at North Star Steel		
Ladle to tundish	0 to 10	0.003 to 0.006
Tundish to mold	0 to 2	<0.001

Fig. 20 - Pick-up de nitrogênio e perda de alumínio durante o lingotamento ⁽¹²⁾.

As diversas formas de proteção do aço durante o lingotamento contínuo influirão diferentemente no pick-up de nitrogênio, como mostra a tabela 4 para aços desoxidados com alumínio.

System	N Pickup
Unshrouded	0.0014
Ar gas shroud	0.0007
N gas shroud	0.0017
Physical shroud	0.0011
Physical shroud plus Ar injection	0.0005
Physical shroud plus Ar ring	0.0003

Tabela 4 - Efeito de sistemas protetores do jato da panela para o distribuidor no pick-up de nitrogênio durante o lingotamento contínuo ⁽¹²⁾.

Segundo Thomas ⁽¹²⁾, existe um substancial pick-up de nitrogênio para o aço líquido quando este ingressa no distribuidor até o início da primeira corrida seqüencial, bem como durante a troca na seqüência. Pick-up de 20 à 40 ppm não são extraordinários. Além do substancial acréscimo de nitrogênio, o oxigênio total contido no aço também se pode considerar um acréscimo razoável. Os produtos da reoxidação no início do lingotamento são longamente e freqüentemente encontrados no tarugo inicial.

A figura 21 mostra uma evolução do pick-up de nitrogênio ao longo do lingotamento para aços com diversos teores de carbono.

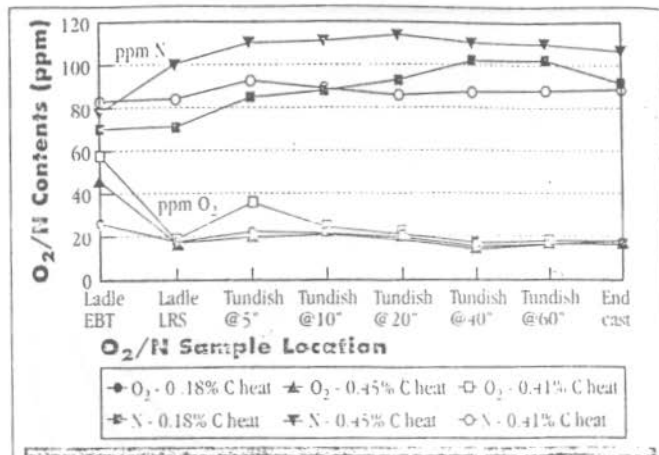


Fig. 21 - Oxigênio e nitrogênio contido durante o processamento de corridas desoxidadas com alumínio ⁽¹²⁾.

Todo este pick-up de nitrogênio durante o lingotamento é função do arraste de ar que o jato de aço produz, que favorece a incorporação de nitrogênio. A quantidade de nitrogênio arrastado, considerando um jato cilíndrico é mostrado na figura 22.

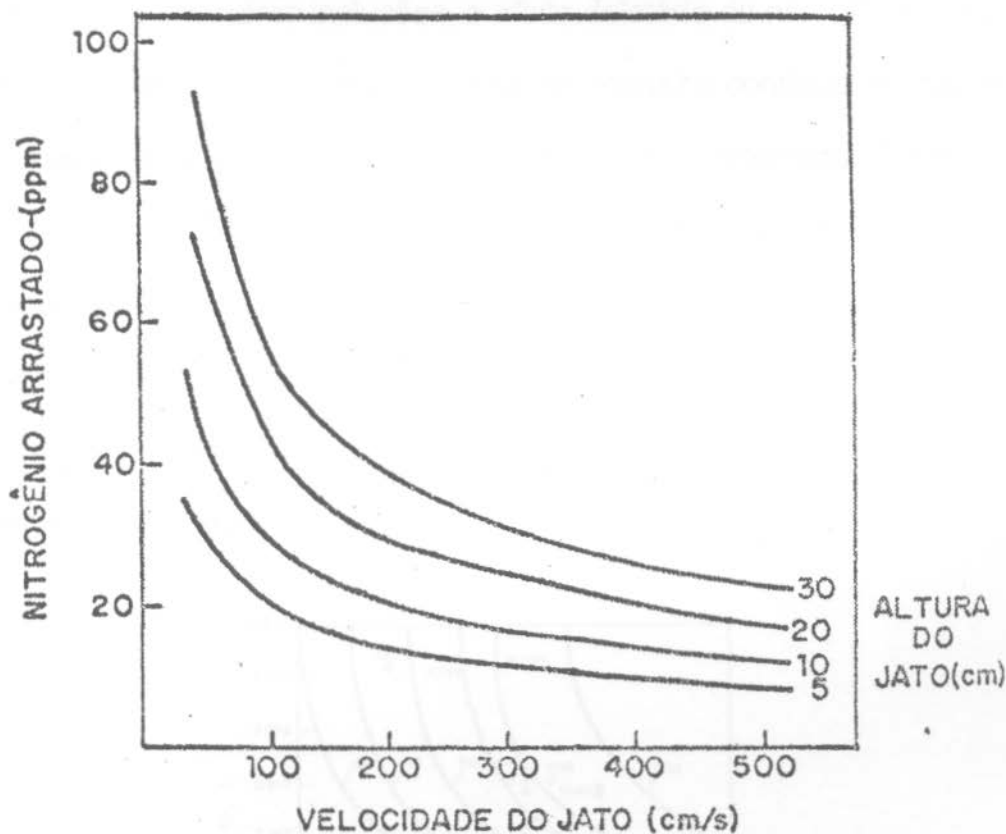


Fig. 22 - Quantidade de nitrogênio arrastado pelo jato de lingotamento em função da altura do jato e tempo de lingotamento. Raio do jato = 20 cm.⁽¹⁶⁾

2.1.6. - Inclusões de nitretos

Ao contrário do oxigênio e do enxofre, a solubilidade do nitrogênio no aço no estado sólido é muito elevada. A formação de inclusões de nitretos nos aços se verifica principalmente por precipitação no estado sólido, em particular durante a transformação da fase austenita para a ferrita.

A solubilidade do nitrogênio do ferro líquido é alterada pela presença de elementos ávidos como mostra a figura 3. Mesmo assim, muito dificilmente ocorrerá a precipitação de nitretos no aço líquido.

Assim como para outras inclusões, o efeito deletério do nitrogênio se faz sentir quando as inclusões de nitretos precipitam de maneira contínua no contorno de grão de austenita provocando fratura intergranular. Segundo Finardi⁽¹⁹⁾, três variáveis controlam a suscetibilidade do aço à fratura intergranular:

- teor de alumínio;
- teor de nitrogênio, e
- velocidade de resfriamento.

Como mostra a figura 23:

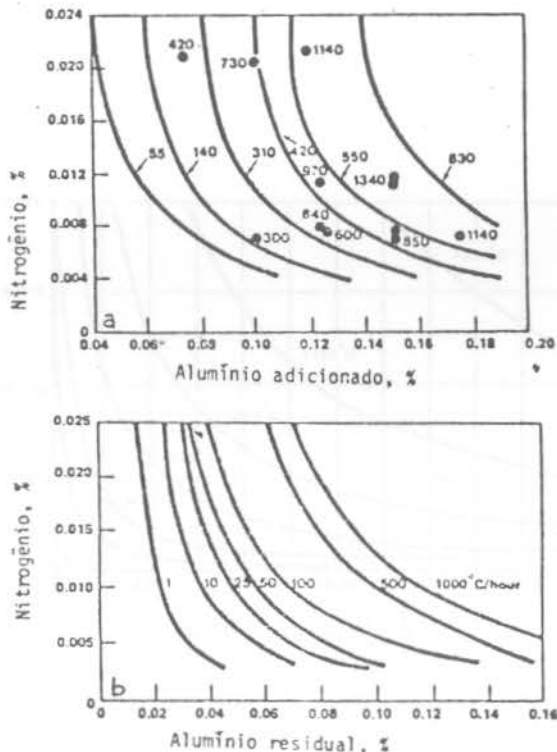


Fig. 23 - (a) Valores experimentais e (b) valores calculados entre o teor de alumínio solúvel, teor de nitrogênio e velocidade de resfriamento para evitar fratura intergranular ⁽¹⁹⁾.

A precipitação de AlN ocorre por um processo de nucleação e crescimento, sendo que o pico de precipitação ocorre na temperatura de 820°C para aços de baixo carbono comuns. A figura 24 mostra quais os teores de Al e N que podem ser mantidos para cada temperatura.

Segundo Finardi⁽¹⁹⁾ em aços fundidos comuns a quantidade mínima de nitrogênio combinado sob a forma de nitreto de alumínio que pode resultar em fratura intergranular é de 20 ppm para aços de baixa liga e 40 ppm para aços ao carbono. O efeito das inclusões de nitreto de alumínio pode ser neutralizado pela adição de alguns elementos mais ávidos pelo nitrogênio, como zircônio e titânio. As inclusões formadas com estes elementos são poligonais se distribuindo ao acaso na estrutura bruta de fusão, não afetando as propriedades mecânicas.

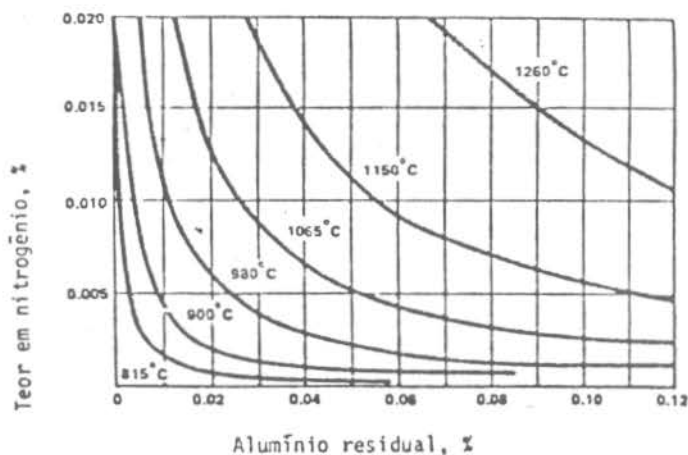


Fig. 24 - Teores de N e Al que podem ser mantidos em solução para cada temperatura ⁽¹⁹⁾.

2.1.7. - Efeito do nitrogênio no aço

O nitrogênio pode afetar muito as propriedades mecânicas do aço e a magnitude do efeito depende da quantidade de nitrogênio presente e da forma como ele está presente.

Quando o nitrogênio está presente intersficialmente tem um efeito de endurecimento ao aço. O nitrogênio também pode se aglomerar no núcleo das discordâncias, que são conhecidas como atmosfera de Cottrell, trazendo como consequência um travamento dessas discordâncias, sendo necessário maiores tensões para que se desloquem.

A supersaturação de nitrogênio nas discordâncias, poderá gerar a precipitação de Fe_4N , que resultará no envelhecimento após a deformação. Com o que o aço não poderá ter deformações grandes, pois há uma queda na ductilidade e o surgimento de entalhes (pontos duros).

3. - PARTE EXPERIMENTAL

As experiências deste trabalho foram realizadas na aciaria elétrica da Siderúrgica Riograndense S.A.

A escolha dos aços para a realização dos estudos recaiu sobre a linha de aços SAE 1045, sendo estudado o SAE 1045-A e SAE 1045-C. A composição química de ambos está na tabela abaixo:

Composição Química (%)

AÇO	C	Mn	Si	S	P	Cu	Cr	Ni	Mo	As	Sn	Nb
1045-A	0,43	0,60	0,20	máx.	máx.	máx.	máx.	máx.	máx.	máx.	máx.	-
	0,50	0,90	0,35	0,035	0,035	0,17	0,08	0,09	0,025	0,025	0,025	
1045-C	0,42	0,60	0,15	máx.	máx.	máx.	máx.	máx.	máx.	máx.	máx.	0,025
	0,47	0,80	0,30	0,035	0,035	0,17	0,08	0,09	0,025	0,025	0,025	0,045

Tabela 5 - Composição química dos aços SAE 1045.

3.1. - Ciclo operacional para a produção do aço SAE 1045

O ciclo inicia no pátio de sucata com a confecção do cestão. Este é do tipo clam-shell e cada corrida possui 2 carregamentos totalizando 24,0 toneladas de carga metálica (gusa + sucata) e 1,0 tonelada de cal (calcítico + dolomítico). A tabela 6 nos mostra um panorama da composição do cestão para a produção dos aços SAE 1045.

TIPO DE METÁLICO	% CARGA	NITROGENIO (ppm)
SUCATA ESPECIAL	35	60
SUCATA TESOURADA	26	140
SUCATA PESADA	4	120
GUSA	35	29
TOTAL	100	72

Tabela 6 - Composição do cestão para produção do SAE 1045.

Os fornos da Siderúrgica Riograndense S.A. trabalham com uma potência média de 13,7 MW e com um tempo de operação de 52 minutos por corrida, a injeção de oxigênio está na ordem de 45 Nm³/ton. Ambos os fornos estão equipados com o sistema E.B.T. (Eccentric Bottom Tapping), ou seja, vazamento com bica excêntrica a qual permite a adição de ligas e cal para a desoxidação, ajuste da composição química e formação de uma escória redutora.

A adição de ligas ocorre por meio de um funil que é aberto após 2 toneladas de aço vazado. A seqüência de adição é a seguinte:

1º - ½ FeSi

2º - ½ FeSiMn

3º - Carvão

4º - ½ FeSi

5º - ½ FeSiMn

6º - Cal Calcítico

As tabelas a seguir nos mostram a análise química dos principais constituintes das ferros-ligas, cal calcítico e carvão.

Si	C	Al	S	P	GRANULOMETRIA
74-79%	<0,1%	<1,0%	<0,05%	<0,04%	10 a 50 mm

Tabela 7 - Composição química FeSi-75

Mn	Si	C	P	S	GRANULOMETRIA
>65%	12-16%	<3,5%	<0,25%	<0,05%	10 a 50 mm

Tabela 8 - Composição química FeSiMn -12/16

C	H	S	N
98,5-99,5%	<0,03%	<0,069%	690 ppm

Tabela 9 - Composição química do carvão GRØ

CaO	SiO ₂	S	P	GRANULOMETRIA
>90,0%	<3,0%	<0,2%	<0,05%	5 a 15 mm

Tabela 10 - Composição química do cal calcítico

Após o aço ser vazado na panela com adições de ligas e cal, a panela é levada até o forno-panela para que ocorra as correções de composição química de acordo com a norma e, ajuste de temperatura para liberação para o lingotamento contínuo. O tempo de operação do forno-panela é de 37 minutos, com uma potência média de 2,5 MW. Além disso o aço SAE 1045-C recebe adição de 10kg de FeNb.

Finalmente, a corrida é liberada para o lingotamento contínuo, Demag/Rokop, que possui 2 veios. O tempo de operação é de 48 minutos. Os tarugos possuem seção quadrada de 120 mm e são lingotados com uma velocidade de 1,8 m/min.

3.2. - Experiências realizadas

Para a realização de um trabalho abrangente foram feitas experiências desde o FEA até o LC. Isto de forma a observarmos quais variáveis são mais influentes em cada etapa do processo produtivo. Por isso realiza-se os seguintes testes:

- no FEA, verifica-se a influência do tipo de carvão utilizado para a formação da escória espumante. Testa-se o GRØ (690 ppm Nitrogênio) x RE - 80 (1,08% Nitrogênio);

- no FP, verifica-se a influência do uso de carvão no vazamento. E testa-se corridas com adições de 3 kg/ton e corridas sem carvão. Além disso verifica-se a evolução do pick-up de nitrogênio durante a operação no FP;

- no LC, verifica-se a influência do uso de válvula longa no pick-up de nitrogênio.

3.3. - Técnica de preparação de amostras

3.3.1 - Para análise de nitrogênio

Das amostras que eram retiradas para análise química, um pequeno pedaço era cortado para que fosse briquetado gerando uma amostra de 0,20 gramas. A análise é feita pela condutividade térmica do gás nitrogênio no aparelho leco.

4. - RESULTADOS

Os resultados obtidos nas corridas de experiência foram comparados com corridas em que o ciclo normal de fabricação não fora alterado. Por isso, o quadro abaixo mostra como estiveram as principais variáveis de processo ao longo das experiências:

	FEA			FP			
	carvão 1 (kg)	O ₂ (Nm ³ /corr)	TAP-TO-TAP (min)	FeSiMn (Kg)	FeSi; (kg)	carvão 2 (kg)	TAP-TO-TAP (min)
1045 - A	162	980	48,5	238	57	97	38,4
1045 - C	155	971	49,0	225	48	89	38,1

Carvão 1- Re - 80

Tabela 11 - Dados operacionais das corridas experimentais

Carvão 2 - GRØ.

Apartir disso, obteve-se a seguinte evolução no teor de nitrogênio ao longo do processo produtivo:

AÇO	AMOSTRA	TEOR NITROGÊNIO (ppm)				n
		MÉDIA	DESVIO	MÁXIMO	MÍNIMO	
1045-A	INICIAL	41,5	11,8	65	26	16
	FP1	45,8	10,8	73	33	
	FP2	53,2	15,9	86	33	
	FLC	67,9	15,9	100	51	
	TARUGO	70,2	20,3	109	45	
1045-C	INICIAL	42,4	9,4	58	32	11
	FP1	43,0	6,7	56	35	
	FP2	45,7	5,9	57	36	
	FLC	55,9	8,7	77	43	
	TARUGO	59,2	9,4	75	49	

Tabela 12 - Dados estatísticos da evolução do nitrogênio

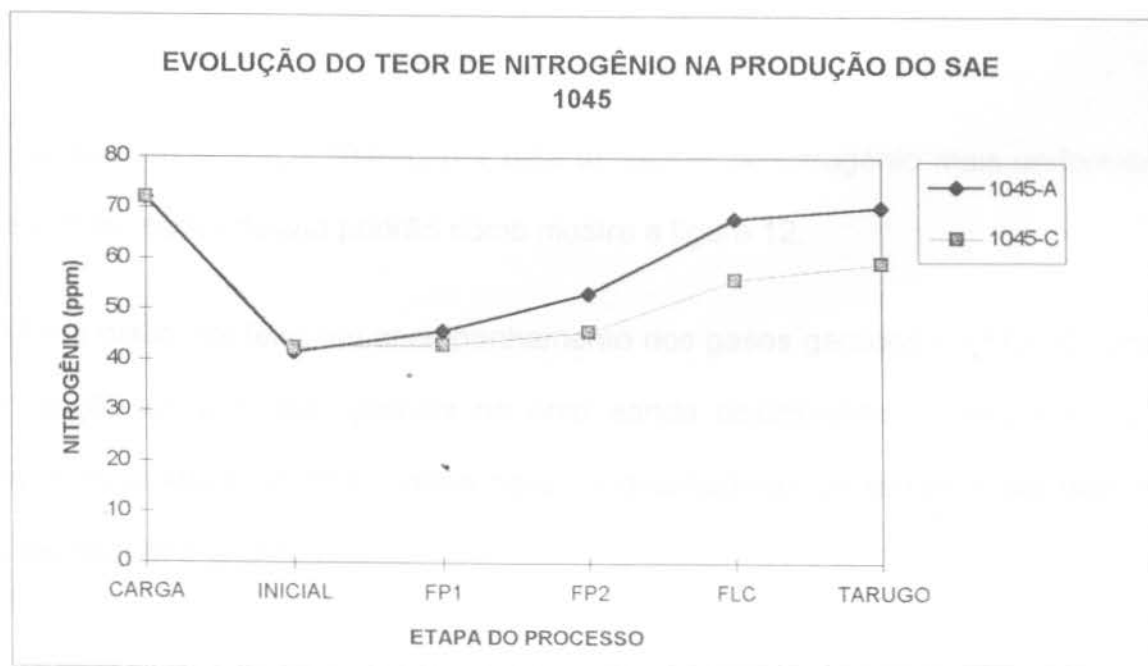


Fig. 25 - Gráfico evolução do teor de nitrogênio na produção do SAE 1045

Este gráfico é a evolução média que estes aços sofrem quanto ao teor de nitrogênio para o ciclo produtivo normal.

Para avaliar certos comportamentos individuais em cada etapa foram alterados alguns procedimentos normais de operação e assim obteve-se o quadro abaixo:

			TEOR NITROGÊNIO (ppm)				
ETAPA	PROCESSO	VARIAÇÃO	INI	FP1	FP2	FLC	Pick-up
FEA	CARVÃO PARA ESPUMAR ESCÓRIA	GRØ	35,4	-	-	-	6,4
		RE - 80	41,8	-	-	-	
VAZAMENTO	CARVÃO NO VAZAMENTO PARA CARBURAÇÃO	3 kg/t	42,4	43,0	-	-	0,6
		0 Kg/t	38,3	47,3	-	-	9,0
LINGOTAMENTO	VÁLVULA LONGA PANELA-TUNDISH	COM	-	-	52,3	70,3	18
		SEM	-	-	45,7	55,9	10,2

Tabela 13 - Dados experimentais

Foi escolhido o aço 1045-C por este ter teores de nitrogênio mais uniformes, ou seja, com menor desvio padrão como mostra a figura 12.

Além disso, foi feito um acompanhamento dos gases gerados no FEA durante a fabricação do aço. Isto através de uma sonda posicionada na exaustão que coletava os gases e os direcionava para os analisadores de gases. Com isso foi possível montar o gráfico abaixo:

EVOLUÇÃO DOS GASES GERADOS DURANTE A FABRICAÇÃO DO AÇO NO FEA

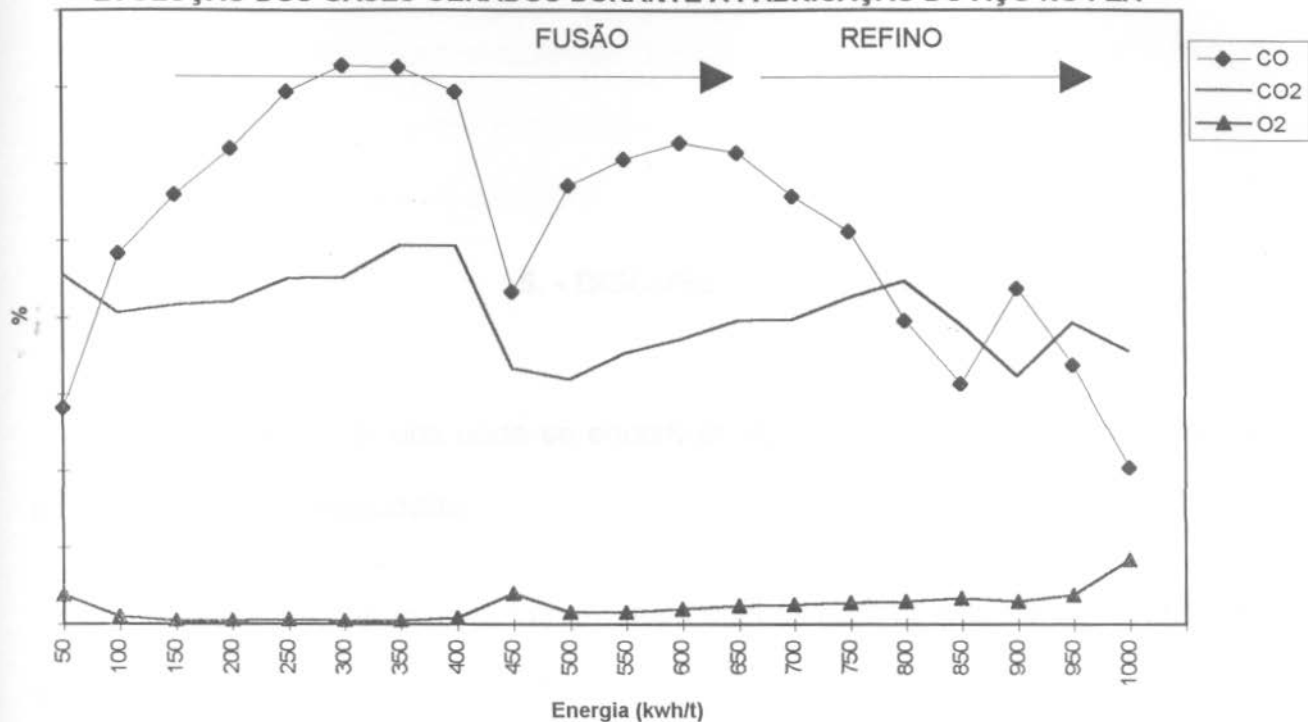


Fig . 26 - Gráfico evolução dos gases durante a fabricação do aço no FEA

Com a observação deste gráfico fica evidente que a ascensão de CO durante a fusão é grande e que no refino a queda nos teores de CO serão amenizados pelo uso arcos mais curtos, não havendo grande pick-up de nitrogênio neste período.

5. - DISCUSSÃO

Nos resultados obtidos pode-se encontrar algumas discussões a serem feitas em função da teoria estudada.

Primeiramente, os valores de nitrogênio obtidos na amostra inicial, sendo esta a amostra antes do vazamento, compatíveis com os encontrados na bibliografia, isto é, um indicativo de que as técnicas de escória espumante e sopro estão perfeitamente ajustadas, como mostra a figura 26, onde se vê a evolução de CO durante a fusão e o refino oxidante no FEA. Os teores de CO coletados na exaustão mostram claramente que existe uma excelente fervura de CO.

No caso do 1045-A 41,5 ppm e no 1045-C 42,4 ppm pode-se comparar a figura 10 onde um elevado sopro para redução do carbono provoca teores em torno de 39-42 ppm, na amostra antes do vazamento, de acordo no período em que O₂ é desligado e o carbono que é vazado.

Outro fator que no FEA apresentou diferenças no teor de nitrogênio na amostra inicial foi a diferença no tipo de carvão utilizado para promover a escória espumante. Conforme apresenta a tabela 13 o pick-up que pode-se evitar é da ordem de 6,4 ppm com a utilização de um carvão com menores teores de nitrogênio.

A influência do tipo de carvão pode ser mais forte dependendo da posição em que a vara de carvão é posicionada seja na altura da escória ou mais em direção ao banho metálico, sendo neste caso mais influente pois além de gerar a escória espumante ocorre também o arraste de nitrogênio pelas bolhas de CO geradas.

Segundo, Thomas⁽¹¹⁾, o uso de EBT para o vazamento de corridas é favorável a redução do pick-up de nitrogênio no vazamento pois ocorre uma redução na superfície exposta ao ar e o jato é mais uniforme. Mas além disso, uma técnica que é utilizada para o aumento de produtividade, como a adição de ligas durante o vazamento de corridas favorece a redução do pick-up de nitrogênio quando utiliza-se carvão para carburação junto com as ligas. Isto provavelmente devido a parte da desoxidação do aço pelo carvão, o que gera uma atmosfera de CO que protege o jato durante o vazamento.

Além disso, devido as corridas chegarem no FP com teores de carbono próximos a composição objetivada, favorece ao menor tap-to-tap no FP o que diretamente induz a uma redução no power on e no tamanho do olho da borbulha (área de contato do banho metálico com a atmosfera e o arco elétrico) que são fatores decisivos para a absorção de nitrogênio no FP.

O maior pick-up de nitrogênio durante o processamento do aço está no lingotamento do aço, isto devido a exposição do jato ao ar o que provoca um arraste de nitrogênio.

A tentativa de redução no pick-up de nitrogênio através do lingotamento com válvula longa (panela-tundish) ao invés de reduzir 3 ppm no pick-up, segundo

Thomas⁽¹²⁾, o aumentou em 7,8 ppm. Este fato deve ser consequência da má vedação da válvula longa com o fundo da panela o que provoca um arraste maior do ar atmosférico para contato com o jato de aço.

6. - CONCLUSÃO

Na análise do processo de fabricação de aço. com baixos teores de nitrogênio em aciarias elétricas fica claro que cada etapa do processo contribui para obtenção de um produto adequado. Apartir disso, com as técnicas e equipamentos utilizados neste estudo pode-se concluir que:

- o teor de nitrogênio antes do vazamento pode ser da ordem de 40 ppm quando se utiliza perfeitamente a técnica de escória espumante e **boiling** de CO. Ou seja, quando a ascensão de CO já não for eminente, deve-se trabalhar com escória espumante e arco curto (refino);

- a utilização de carvão GRØ, baixo teor de nitrogênio, em substituição ao RE-80 para formação de escória espumante promove uma redução de 6,4 ppm de nitrogênio na amostra inicial;

- o pick-up de nitrogênio durante o vazamento é de 4,3 ppm para o 1045-A e de 0,6 ppm para o 1045-C para corridas que utilizam 3 kg/ton de carvão GRØ no vazamento;

- o pick-up de nitrogênio durante o vazamento é de 9,0 ppm para 1045-C quando não utiliza-se carvão no vazamento;

- a evolução de nitrogênio no FP é função da rinsagem e do arco elétrico, os quais dependerão da temperatura de chegada e do grau de correção de composição química no FP;

- o maior pick-up de nitrogênio se dá no lingotamento contínuo sendo de 14,7 ppm para o 1045-A e de 10,2 para o 1045-C;

- a utilização de válvula longa entre a panela e o distribuidor sem uma boa vedação promove um aumento no pick-up durante o lingotamento, isto devido, ao maior arraste de ar promovido;

- existe uma influência do Nb na absorção do nitrogênio que deve ser analisado em outro trabalho;

Após este estudo, verifica-se que com um bom controle sobre as variáveis já citadas é viável a obtenção de aço com baixos teores de nitrogênio ou com nitrogênio controlável, principalmente para utilização em forjarias.

7. BIBLIOGRAFIA

1. JACQUEMOT, A. & GATELIER, C. **Equilibre de désoxydation dans le fer liquide.** IRSID. 1975.
2. KEMENY, F. L. & SOMMERVILLE, I. D. **The Control of Nitrogen During Arc Furnace Steelmaking.**
3. SCHWERDTFEGER, K. & SCHUBERT. H. G. *Met. Trans.* (1978) 9B, p. 143.
4. SCHWERDTFEGER, K. & SCHUBERT. H. G. *Met. Trans.* (1977) 8B, p. 536.
5. DAVIES, M. W. & MEHERALI, S. G. *Met. Trans.* (1971), 2, p. 2729.
6. DANCY, E. A. & JANSSEN, D. *Con. Met. Quart.* (1986), 15, n° 2, p.103.
7. GAYE, H. **Equilibre et cinétique des réaction d'affinags.** Repport IRSID. RE 938 (1982).
8. THOMAS, J. & SCHEID, C. & GEIGER, G. **Nitrogen Control During EAF Steelmaking.** I & SM. Abril, 1993, p. 37-38.
9. THOMAS, J. & SCHEID, C. & GEIGER, G. **Nitrogen Control During EAF Steelmaking.** I & SM. Maio, 1993. p. 71-73.
10. PILLIOD, F. Christopher. **Variables Affecting The Nitrogen Content of Carbon And Low Alloy Acid Electric Arc Furnace Steels.** Electric Furnace Conference Proceedings. 1988, p. 107-110.
11. THOMAS, J. & SCHEID, C. & GEIGER, G. **Nitrogen Control During EAF Steelmaking.** I & SM. Julho, 1993. p. 48-49.
12. THOMAS, J. & SCHEID, C. & GEIGER, G. **Nitrogen Control During EAF Steelmaking.** I & SM. Setembro, 1993. p. 61-62.
13. RENTIZELAS, G. e outros. **Pesquisa Experimental da Desgaseificação de fusões de aço mediante argônio.** Arch Eisenheuttenws. 47(1976). 10-60/-6.

14. GATELLIER, C. & DEVAUX, M. & OLETE, M. **Influence d'une addition de calcium sur la solubilité de certain oligoelements non métalliques dans l'acier liquide.** Zelezarski Zbornik, Ljubljana, V. 15, n. 2, p. 37-41, mar. 1981.
15. SZEKELY, J. & THEMELLIS, J. N. **Rate Phenomena in Process Metallurgy.** John Willey & Sons. EUA.
16. THOMAS, J. & SCHEID, C. & GEIGER, G. **Nitrogen Control During EAF Steelmaking.** I & SM. Junho, 1993. p. 50-52.
17. THOMAS, J. & SCHEID, C. & GEIGER, G. **Nitrogen Control During EAF Steelmaking.** I & SM. Outubro, 1993. 9. 50-52.
18. BERGMANN, B. & BANNENBERG, N. & GAYE, H. **Nitrogen removal during ladle vacuum degassing of steel.** La Revue de Metalurgie - Novembre, 1989. p. 907-918.
19. FINARDI, Jorge. **Origem e Morfologia das inclusões em aços com estrutura bruta de fusão.** Julho, 1979. Curso de formação e controle de inclusões.
20. **Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais.** Curso de Aciaria Elétrica. Belo Horizonte, 1989.
21. **Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais.** Curso de Refino Secundário. Belo Horizonte, 1994.

ANEXO I - Propriedade das ligas de adição

Propriedades das principais adições utilizadas em aços

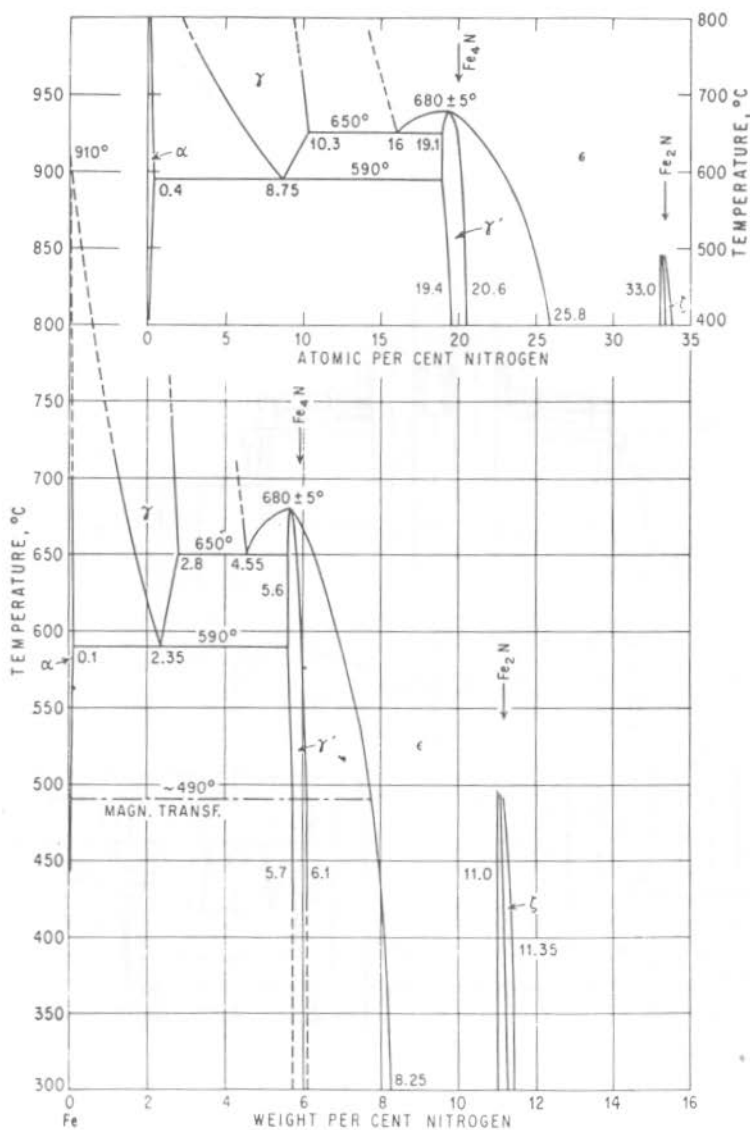
Metal ou Liga	Temperatura de fusão(°C)	Densidade (g/cm ³)	Variação Temp. (°C/1%)
ALUMÍNIO			
Al metal	660	2,70	2,5
AlCa 26%	900-1080	2,4	
FeAl 20%	1430-1470	6,83	-17,5
FeAl 35%	1230-1270	5,1	-16,6
FeAl 50%	1150	5,28	-15,8
TiAl 40%	1440-1470	3,9	-14,1
Fe50%Si37%Al			+ 2,4
BERÍLIO			
NiBe 6%	1160-1190	8,47	
BISMUTO			
Bi metal	271	9,80	
BORO			
B	2103	2,34	
FeB15%-B1	1450-1500	6,7	-15,6
FeB20%-B3	1500-1540	6,5	-13,8
NiB 15%	1020-1250	7,1	
Al5%Ti1%B			- 0,1
CARBONO			
C 100% (Grafita)	3836	2,22	-55,4
Cementita, Fe ₃ C	1227	7,48	-17,3
CÁLCIO			
Ca metal	840	1,55	
AlCa 26%	900-1080	2,4	
SiCa/25-30%		2,7	
SiCa/30-33%	980-1200	2,5	+ 5
SiCaMn/16-20%		3,5	
SiCaAl 10%	900-970	2,4	
SiCaAl 20%	880-940	2,5	
SiCaAl 40%	830-880	2,6	
SiCaZr 18%		3,5	
SiCaZr 30%		3,9	
SiCaMg 5%		2,3	
SiCaMg 10%	1000-1250	2,3	
SiCaTi 15%		2,3	
SiCaCe 9%		3,1	
NiCa 6%		7,6	
CaC ₂ 80%-A		2,3	
CaC ₂ 70%-C		2,3	
CHUMBO			
Pb metal	327	11,34	
CROMO			
Cr metal	1863	7,2	-22,0
FeCrAC 57%-A	1350-1500	7,1	-24,9
FeCrAC 55%-Al	1400-1500	6,7	
FeCrBC 58%-B1	1600-1650	7,35	-19,4
FeCrBC 58%-B2	1630-1670	7,35	19,4
FeCrN 3,8%	1425-1515	7,34	
FeSiCr 42%	1300-1400	5,3	-12,5
FeSiCr 62%	1500-1600	5,8	-18,5
Cr ₃ C ₂ , 13%C	1813-2400		-32,8

Metal ou Liga	Temperatura de fusão(°C)	Densidade (g/cm ³)	Varição Temp. (°C/1%)
CORAI TO			
Cu metal	1424	8,9	-13,6
COBRE			
Cu metal	1084	8,96	-20,5
CERIO E METAIS DE TERRAS RARAS			
Ce metal	799	6,8	- 0,8
Mischmetal 97,5%	815	6,67	
SiCaCe		3,1	
FERRO			
Fe 100		7,8	-16,4
FÓSFORO			
FeP 24%	1250-1350	6,4	-24,5
MAGNÉSIO			
Mg metal	640	1,74	
FeSiMg 6%	950-1275	4,3	
FeSiMg 10%	950-1245	3,8	
FeSiMg 30%	900-1000	2,5	
SiCaMg 5%		2,3	
SiCaMg 10%	900-1100	2,2	
NiMg 15%	1050-1130	6,1	
FeNiMg 15%	1050-1070	6,0	
MANGANÊS			
Mn eletrolítico	1240	7,4	-18,3
Mn metal 97%	1230	7,8	-18,3
FeMnAC 80%-A1	1070-1260	7,3	-21,7
FeMnMC 80%-M2	1150-1190	7,4	-19,0
FeMnBC 85%-B2	1240	7,49	-18,3
FeSiMn 20%	1130-1235	6,3	-18,4
FeSiMn 33%	1265	5,79	-16,9
FeMnN 2% (fund.)		7,2	
FeMnN 5% (sinter.)		7,2	-23,9
FeMnAl 20%		6,4	
MOLIBDÊNIO			
Mo metal	2623	10,2	
FeMo 70%	1800-1900	9,4	-10,8
FeMo 62%	1800-1900	9,0	-12,1
NIÓBIO			
Nb metal	2471	8,4	
FeNb 65%	1530-1580	8,1	-10,7
NIQUEL			
Ni metal	1455	8,9	-13,2
FeNiAC 23%		7,8	-16,8
FeNiBC 27%	1450-1480	8,1	-15,2
FeNiBC 51%	1430	8,3	
NiMg 15%	1050-1130	6,1	
NiB 15%	1020-1250	7,1	
SILÍCIO			
Si metal	1400-1410	2,3	+17,0
FeSi 90%	1210-1380	2,4	+11,9
FeSi 75%	1210-1315	2,8	+ 4,4
FeSi 45%	1215-1410	5,1	-10,0
FeSiMg	ver magnésio		
Fe15%Si5%Ti25Al		7,12	-16,2

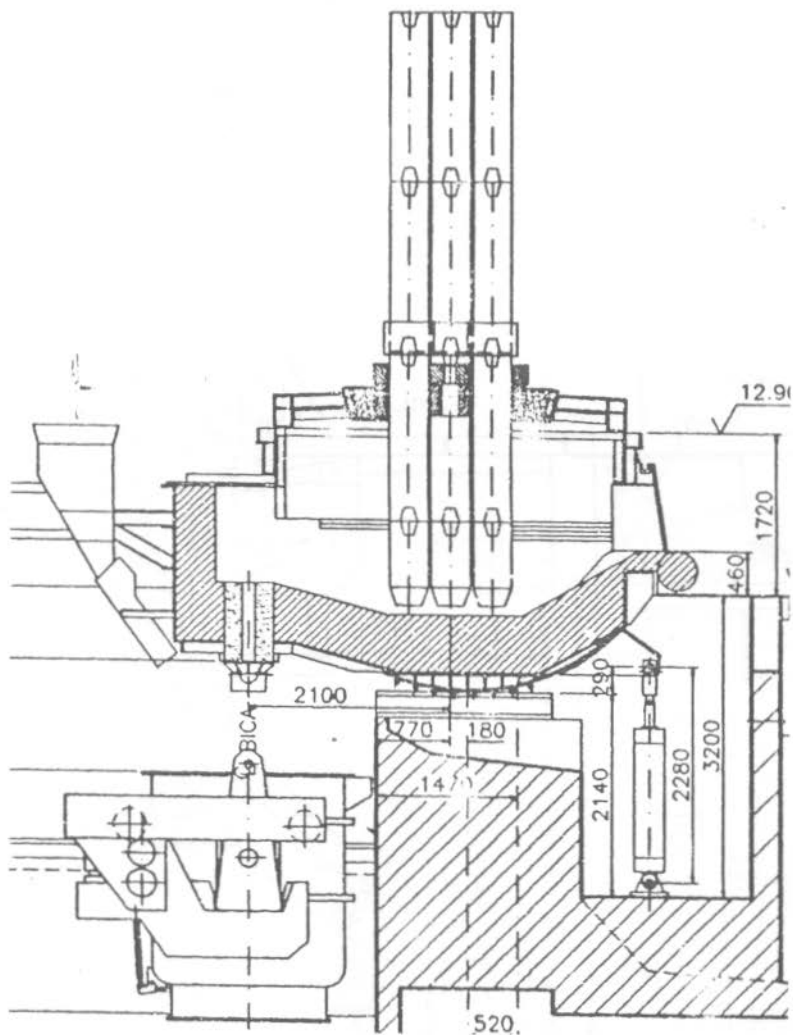
Composições das ligas de alumínio utilizadas na produção de ferro e aço

Especificação	Qualidade	%Al	%Si	%C max	%Mn	%Ca	%Fe	%Cu max	%Ti
NORMA ABNT EB-944	A1 GR/92	92,0 min	4,5 max	-	1,0 max	-	2,0 max	1,5	0,50 max
	A1 GR/96	96,0 min	1,0 max	-	1,0 max	-	1,5 max	1,0	0,10 max
	A1 GR/98	98,0 min	1,0 max	-	0,5 max	-	1,0 max	0,5	0,10 max
	A1 GR/99	99,0 min	1,0 max	-	0,5 max	-	1,0 max	0,10	0,10 max

ANEXO III - Diagrama de equilibrio Fe-N



ANEXO IV - Desenho FEA com vazamento excêntrico



ANEXO V - Desenho do Lingotamento Contínuo

