

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA
E DE MATERIAIS (PPGE3M)

**VISCOSIDADE EFETIVA DE ESCÓRIAS E PARÂMETRO CINÉTICO DE
AGITAÇÃO APLICADOS NA LIMPEZA INCLUSIONÁRIA DE AÇOS ESPECIAIS
DURANTE DESGASEIFICAÇÃO A VÁCUO**

VINICIUS CARDOSO DA ROCHA

Dissertação para obtenção do título de mestre em Engenharia

Porto Alegre

2016

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA
E DE MATERIAIS (PPGE3M)

**VISCOSIDADE EFETIVA DE ESCÓRIAS E PARÂMETRO CINÉTICO DE
AGITAÇÃO APLICADOS NA LIMPEZA INCLUSIONÁRIA DE AÇOS ESPECIAIS
DURANTE DESGASEIFICAÇÃO A VÁCUO**

VINICIUS CARDOSO DA ROCHA

Engenheiro Metalúrgico

Esta dissertação foi realizada no Centro de Tecnologia na Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa.

Porto Alegre

2016

CIP - Catalogação na Publicação

Rocha, Vinicius Cardoso da
VISCOSIDADE EFETIVA DE ESCÓRIAS E PARÂMETRO
CINÉTICO DE AGITAÇÃO APLICADOS NA LIMPEZA
INCLUSIONÁRIA DE AÇOS ESPECIAIS DURANTE
DESGASEIFICAÇÃO A VÁCUO / Vinicius Cardoso da Rocha.
-- 2016.
113 f.

Orientador: Wagner Viana Bielefeldt.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do
Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2016.

1. Rinsagem. 2. Viscosidade efetiva. 3. Escórias.
4. Desgaseificação a vácuo. 5. Inclusões não-
metálicas. I. Bielefeldt, Wagner Viana, orient. II.
Título.

VINICIUS CARDOSO DA ROCHA

**VISCOSIDADE EFETIVA DE ESCÓRIAS E PARÂMETRO CINÉTICO DE
AGITAÇÃO APLICADOS NA LIMPEZA INCLUSIONÁRIA DE AÇOS ESPECIAIS
DURANTE DESGASEIFICAÇÃO A VÁCUO**

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa, e aprovada em sua forma final pelo orientador e pela banca examinadora do curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Eng. Wagner Viana Bielefeldt

Aprovado em: 29/11/2016

Banca examinadora:

Prof. Dr. Eng. Carlos Alberto Mendes Moraes – UNISINOS

Prof. Dr-Ing. Antônio Cezar Faria Vilela – UFRGS

Prof. Dr. Eng. Nestor Cezar Heck – UFRGS

Dr. Eng. Julio Aníbal Morales Pereira – UFRGS

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGE3M

Dedico este trabalho aos meus pais, Coraci e Irene e às minhas irmãs, Gislaine e Lucimara.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela vida, saúde e capacidade de aprendizado.

À minha família, fonte inesgotável de incentivo, carinho e amor.

À Isabela Veiga pela paciência, carinho e companheirismo.

Ao Laboratório de Siderurgia (LaSid) pela oportunidade, infraestrutura e auxílio essenciais para o desenvolvimento deste trabalho.

À Gerdau Charqueadas e, em especial, a Eng^a. Ayumi Yoshioka pela atenção concedida neste trabalho. Também pelo suporte dado pela Eng^a. Bruna Bartosiaki durante o processo de coleta de amostras na planta industrial.

Ao Prof. Dr. Eng. Wagner Viana Bielefeldt pela amizade, estímulo e orientação.

Ao Prof. Dr.-Ing Antônio C. Faria Vilela por todas as sugestões.

Ao Dr. Eng. Julio A. Morales Pereira pela amizade e contínua troca de conhecimento.

À futura Eng^a. Letícia Winck por ter dado início aos cálculos termodinâmicos deste trabalho.

Aos demais integrantes da equipe do LaSid pelo coleguismo, momentos de distração e que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho. Em especial, aos colegas Rodolfo Almeida e Deisi Vieira.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq) pela provisão de bolsa de Mestrado Acadêmico.

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| LISTA DE FIGURAS..... | 9 |
| LISTA DE TABELAS..... | 12 |
| LISTA DE SIGLAS..... | 13 |
| LISTA DE SÍMBOLOS..... | 14 |
| RESUMO..... | 17 |
| ABSTRACT..... | 18 |
| | |
| 1. INTRODUÇÃO..... | 19 |
| 2. OBJETIVOS..... | 21 |
| 3. REVISÃO DA LITERATURA..... | 22 |
| 3.1. PRODUÇÃO MUNDIAL DE AÇOS E ASPECTOS DO MERCADO BRASILEIRO .. | 22 |
| 3.2. REFINO SECUNDÁRIO DE AÇOS ESPECIAIS..... | 24 |
| 3.2.1. Forno – Panela..... | 25 |
| 3.2.2. Desgaseificador a vácuo..... | 27 |
| 3.3. ESCÓRIAS DE REFINO SECUNDÁRIO..... | 29 |
| 3.3.1. Composição química..... | 29 |
| 3.3.2. Viscosidade e modelos termodinâmicos..... | 31 |
| 3.4. INCLUSÕES NÃO-METÁLICAS..... | 32 |
| 3.4.1. Espécies endógenas e exógenas..... | 32 |
| 3.4.2. Mecanismos de remoção..... | 34 |
| 3.4.3. Influência do processo de desgaseificação a vácuo e cinética de agitação..... | 36 |
| 3.5. CLEAN STEELS..... | 38 |
| 3.6. TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL..... | 41 |
| 3.6.1. O software <i>FactSage</i> | 42 |
| 3.6.2. <i>FactSage</i> na indústria siderúrgica e algumas aplicações..... | 42 |
| 3.6.2.1. Corrosão e estudos de materiais refratários..... | 43 |
| 3.6.2.2. Formação de escória no Alto – Forno e evolução de fases..... | 44 |
| 3.6.2.3. Formação de inclusões não-metálicas..... | 45 |
| 3.6.2.4. Formação de fases mineralógicas em fluxantes..... | 46 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS..... | 48 |
| 4.1. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL..... | 48 |

| | |
|---|------------|
| 4.2. COLETA DE AMOSTRAS | 50 |
| 4.3. TIPO DE AÇO | 52 |
| 4.4. PANELA SIDERÚRGICA | 53 |
| 4.5. EQUIPAMENTOS PARA DETERMINAÇÃO DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA | 54 |
| 4.5.1. Escória..... | 55 |
| 4.5.2. Aço..... | 55 |
| 4.6. CÁLCULOS TERMODINÂMICOS | 57 |
| 4.6.1. Fração líquida das escórias e composição química..... | 58 |
| 4.6.2. Viscosidade efetiva das escórias – η | 59 |
| 4.6.3. Diagramas pseudo-ternários..... | 59 |
| 4.7. CÁLCULO DO PARÂMETRO CINÉTICO DE AGITAÇÃO – β_s | 60 |
| 4.8. ANÁLISE DE INCLUSÕES NÃO-METÁLICAS..... | 61 |
| 4.8.1. <i>Aspex Explorer</i> SEM/EDS | 62 |
| 4.8.2. Composição dos óxidos..... | 63 |
| 4.9. ANÁLISE ESTATÍSTICA ANOVA..... | 65 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 66 |
| 5.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE AÇO E ESCÓRIA..... | 66 |
| 5.2. ANÁLISE DE OXIGÊNIO TOTAL..... | 71 |
| 5.3. ANÁLISE DA POPULAÇÃO DE INCLUSÕES | 73 |
| 5.4. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS INCLUSÕES | 77 |
| 5.5. VISCOSIDADE EFETIVA DAS ESCÓRIAS | 81 |
| 5.6. PARÂMETRO CINÉTICO DE AGITAÇÃO | 83 |
| 5.6.1. Variação da densidade de inclusões | 83 |
| 5.6.2. Dessulfuração do aço durante desgaseificação a vácuo..... | 85 |
| 5.6.3. Variação da composição química das inclusões..... | 87 |
| 5.7. TEMPO DE VÁCUO EM BAIXA PRESSÃO..... | 88 |
| 6. CONCLUSÕES | 90 |
| 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 92 |
| 8. REFERÊNCIAS | 93 |
| APÊNDICE A – POPULAÇÃO DE INCLUSÕES | 103 |
| APÊNDICE B – DIAGRAMAS TERNÁRIOS..... | 104 |
| APÊNDICE C – <i>FACTSAGE</i> 6.4: CÁLCULO DE VISCOSIDADE DE LÍQUIDOS ... | 108 |
| APÊNDICE D – RESULTADOS DAS ANÁLISES ESTATÍSTICAS ANOVA | 110 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Produção mundial de aço bruto (%). | 22 |
| Figura 2 - Ilustração de um Forno-Panela e seus equipamentos. | 26 |
| Figura 3 - (a) Tanque de desgaseificação a vácuo com (b) detalhe para <i>plug</i> poroso..... | 28 |
| Figura 4 - Fontes de inclusões não-metálicas..... | 33 |
| Figura 5 - Fenômenos observados durante agitação via gás inerte na região da coluna de bolhas..... | 37 |
| Figura 6 - Evolução da soma de C, S, O, N e H (em ppm) nos aços desde o ano de 1960. | 39 |
| Figura 7 - Desafio da produção de aços de alta pureza para o setor automotivo. | 40 |
| Figura 8 - Fração de fases para pelotas ácidas (60% de redução) obtida via <i>FactSage</i> | 45 |
| Figura 9 - Fração de fases para pelotas básicas (60% de redução) obtida via <i>FactSage</i> | 45 |
| Figura 10 - Diagrama de estabilidade do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-CaF}_2\text{-Na}_2\text{O}$ a 1623 K através de simulação termodinâmica via <i>FactSage</i> | 47 |
| Figura 11 - Fluxograma do processo experimental. | 49 |
| Figura 12 - Esquema isolado de coleta de amostras de aço e escória dentro do processo de Aciaria Elétrica. | 51 |
| Figura 13 - Amostradores modelo <i>Samp-O-Line</i> : (a) CELOX, (b) com desoxidante e (c) sem desoxidante. | 52 |
| Figura 14 - Junta de direção. | 53 |
| Figura 15 - Vista superior de projeto de panela siderúrgica..... | 54 |
| Figura 16 - <i>ARL 4460 Optical Emission Spectrometer</i> | 56 |
| Figura 17 - LECO CS-444LS. | 56 |
| Figura 18 - LECO TC-436. | 57 |
| Figura 19 - Tela principal do <i>FactSage 6.4</i> | 58 |
| Figura 20 - Amostras de aço “ <i>lollipop</i> ” (a) após e (b) antes da preparação para análise de inclusões. | 62 |
| Figura 21 - Variação da composição química de Ca e S. | 68 |
| Figura 22 - Variação da composição química da escória. | 70 |
| Figura 23 - Resultados de O_{total} nas amostras de aço..... | 72 |
| Figura 24 - Média de frequência de inclusões (a) antes e (b) após desgaseificação a vácuo. .. | 73 |
| Figura 25 - Variação do tamanho de inclusão após desgaseificação a vácuo (cada ponto representa uma corrida). | 75 |

| | |
|---|-----|
| Figura 26 - Variação da densidade de inclusões após desgaseificação a vácuo para cada uma das oito corridas..... | 76 |
| Figura 27 - Variação da composição química de escória e inclusões (cada ponto representa a composição química média de cada corrida)..... | 78 |
| Figura 28 - Distribuição de inclusões para cada faixa de diâmetro (a) antes e (b) após desgaseificação a vácuo..... | 80 |
| Figura 29 - Relação da variação na densidade de inclusões com a viscosidade efetiva de escória a 1600 °C para cada faixa de tamanho (cada ponto representa uma corrida). | 82 |
| Figura 30 - Variação na densidade de inclusões em função do parâmetro cinético de agitação β_s | 84 |
| Figura 31 - Variação do S no aço em função do parâmetro cinético de agitação β_s (cada ponto representa uma corrida). | 85 |
| Figura 32 - Teor de enxofre na escória em função do coeficiente k_s (cada ponto representa uma corrida)..... | 86 |
| Figura 33 - Variação da composição química de (a) CaO, (b) SiO ₂ , (c) Al ₂ O ₃ e (d) MgO das inclusões em função de β_s | 87 |
| Figura 34 - Variação na densidade de inclusões em função do tempo de vácuo em baixa pressão. | 89 |
| Figura 35 - População de inclusões das amostras de aço submetidas à análise <i>Aspex</i> | 103 |
| Figura 36 - Distribuição de inclusões não-metálicas para as amostras de aço ST1AN e ST1AP. | 104 |
| Figura 37 - Distribuição de inclusões não-metálicas para as amostras de aço ST2AN e ST2AP. | 104 |
| Figura 38 - Distribuição de inclusões não-metálicas para as amostras de aço ST3AN e ST3AP. | 105 |
| Figura 39 - Distribuição de inclusões não-metálicas para as amostras de aço ST4AN e ST4AP. | 105 |
| Figura 40 - Distribuição de inclusões não-metálicas para as amostras de aço ST5AN e ST5AP. | 106 |
| Figura 41 - Distribuição de inclusões não-metálicas para as amostras de aço ST6AN e ST6AP. | 106 |
| Figura 42 - Distribuição de inclusões não-metálicas para as amostras de aço ST7AN e ST7AP. | 107 |

| | |
|---|-----|
| Figura 43 - Distribuição de inclusões não-metálicas para as amostras de aço ST8AN e ST8AP. | 107 |
| Figura 44 - Tela principal do <i>software</i> com módulo <i>Viscosity</i> disponível. | 108 |
| Figura 45 - Etapas do cálculo de viscosidade de líquidos no <i>FactSage</i> 6.4. | 109 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| Tabela 1 - Os 20 maiores países exportadores de aço em 2015. | 24 |
| Tabela 2 - Típicas composições químicas de escórias em Refino Secundário de aços especiais. | 30 |
| Tabela 3 - Faixa de composição química (% em massa) do aço DIN 38MnS6. | 52 |
| Tabela 4 - Critérios de filtros na classificação das partículas. | 64 |
| Tabela 5 - Composição química de aço (AN) antes e (AP) após desgaseificação a vácuo (% em massa). | 67 |
| Tabela 6 - Composição química de escória (AN) antes e (AP) após desgaseificação a vácuo (%). | 69 |
| Tabela 7 - <i>One-Way ANOVA</i> para O_{total} antes (AN) e após (AP) desgaseificação a vácuo. .. | 110 |
| Tabela 8 - <i>One-Way ANOVA</i> para CaO antes (AN) e após (AP) desgaseificação a vácuo.... | 111 |
| Tabela 9 - <i>One-Way ANOVA</i> para SiO_2 antes (AN) e após (AP) desgaseificação a vácuo.... | 111 |
| Tabela 10 - <i>One-Way ANOVA</i> para Al_2O_3 antes (AN) e após (AP) desgaseificação a vácuo. | 112 |
| Tabela 11 - <i>One-Way ANOVA</i> para MgO antes (AN) e após (AP) desgaseificação a vácuo. | 112 |
| Tabela 12 - <i>Two-Way ANOVA</i> para β_s e ϕ antes (AN) e após (AP) desgaseificação a vácuo. | 113 |

LISTA DE SIGLAS

| | |
|-----------------|---|
| AMC | Sistema ternário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$ |
| AN | Amostras coletadas antes da desgaseificação a vácuo |
| ANSI | <i>American National Standards Institute</i> |
| AP | Amostras coletadas após desgaseificação a vácuo |
| ASTM | <i>American Society for Testing and Materials</i> |
| CFD | <i>Computational Fluid Dynamics</i> |
| DIN | <i>Deutsches Institut für Normung</i> |
| EDS | <i>Energy Dispersive Spectrometer</i> |
| FEA | Forno Elétrico a Arco |
| FP | Forno-Panela |
| FRX | Fluorescência de raios-X |
| HIC | <i>Hydrogen induced cracking</i> |
| IF | <i>Interstitial free</i> |
| LaSid | Laboratório de Siderurgia |
| LC | Lingotamento contínuo |
| M | Metal |
| MO | Óxido do metal “M” |
| MQM | Modelo <i>Quasichemical</i> modificado |
| MS Excel | <i>Microsoft Excel</i> |
| SEM | <i>Scanning Electron Microscope</i> |
| SLy | Amostra “y” de escória |
| STy | Amostra “y” de aço |
| STyAN | Amostra “y” de aço antes da desgaseificação a vácuo |
| STyAP | Amostra “y” de aço após desgaseificação a vácuo |
| UFRGS | Universidade Federal do Rio Grande do Sul |
| VD | <i>Vacuum Degassing</i> |
| VOD | <i>Vacuum Oxygen Decarburization</i> |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|------------------------------------|--|
| (S) | Teor de enxofre na escória |
| [S] | Teor final de enxofre no aço |
| [S₀] | Teor inicial de enxofre no aço |
| Δg_{MSi} | Energia de <i>Gibbs</i> associado ao modelo binário |
| $\Delta S_{aço}$ | Variação do teor de enxofre no aço |
| μm | Unidade de medida em micrômetros |
| A | Área da interface escória/aço |
| a | Semieixo maior de uma elipse |
| Al | Alumínio |
| Al₂O₃ | Alumina |
| Ar | Argônio |
| b | Semieixo menor de uma elipse |
| B₂O₃ | Óxido de boro |
| C | Carbono |
| C₂S | Silicato de dicálcio |
| CaF₂ | Fluorita |
| CaO | Óxido de cálcio |
| CaSi | Liga cálcio-silício |
| Cr | Cromo |
| Cu | Cobre |
| F | Flúor |
| f | Fração de sólidos |
| Fe₂O₃ | Óxido de ferro III |
| FeO | Óxido de ferro |
| H | Hidrogênio |
| K | Unidade de temperatura em Kelvin |
| K₂O | Óxido de potássio |
| kg/m³ | Unidade de densidade em quilogramas por metros cúbicos |
| k_s | Coefficiente cinético de dessulfuração |
| kV | Unidade de tensão em quilovolts |
| keV | Unidade de medida de energia em quilo-elétron-volt |

| | |
|----------------------------|---|
| L_s | Partição de enxofre |
| m.min⁻¹ | Unidade de velocidade em metros por minuto |
| m² | Unidade de área em metros quadrados |
| m³ | Unidade de volume em metros cúbicos |
| m_{aço} | Massa de aço |
| mbar | Unidade de pressão em milibar |
| m_{escória} | Massa de escória |
| MgO | Óxido de magnésio |
| min | Unidade de tempo em minutos |
| mm | Unidade de medida em milímetros |
| mm² | Unidade de área em milímetros quadrados |
| Mn | Manganês |
| MnO | Óxido de manganês |
| Mo | Molibdênio |
| Mt | Unidade de peso em milhões de toneladas |
| N | Nitrogênio |
| Na₂O | Óxido de sódio |
| Ni | Níquel |
| NiO | Óxido de níquel |
| O | Oxigênio |
| °C | Unidade de temperatura em graus Celsius |
| O_{total} | Teor de oxigênio total |
| P | Fósforo |
| Pa.s | Unidade de viscosidade em pascal segundo |
| PbO | Óxido de chumbo |
| Poise | Unidade de viscosidade em poise |
| ppm | Medida de concentração em partes por milhão |
| R | Razão entre peso de escória e aço |
| R² | Coefficiente de correlação entre variáveis |
| S | Enxofre |
| Seq. | Sequencial |
| Si | Silício |
| SiO₂ | Sílica |

| | |
|------------------------------------|--|
| T | Temperatura |
| <i>t</i> | Tempo |
| t | Unidade de peso em toneladas |
| Ti₂O₃ | Óxido de titânio III |
| TiO₂ | Dióxido de titânio |
| V | Volume |
| ZnO | Óxido de zinco |
| β_s | Parâmetro cinético de agitação |
| η | Viscosidade efetiva |
| η_l | Viscosidade da fase líquida |
| π | Proporção numérica de valor aproximado de 3,14 |
| ρ | Parâmetro de interação sólida |
| φ | Diâmetro |

RESUMO

Há uma demanda por competitividade entre as indústrias de aços, a fim de alcançar a excelência definida pelo termo *clean steel*. O processo de desgaseificação a vácuo (VD) ocorre durante o Refino Secundário de aços especiais. Sua principal função é remover gases indesejáveis, especialmente o hidrogênio. Entretanto, durante este processo, o fenômeno de flotação e a absorção de inclusões são reportados. O objetivo do presente trabalho foi estudar a viscosidade de escórias e a capacidade da estação de desgaseificação a vácuo do tipo tanque na limpeza de aços sob uma perspectiva industrial. Para realizar este objetivo, foram coletadas amostras de escória e aço antes e após a etapa de vácuo. Os resultados em limpeza de aço foram relacionados à energia de agitação durante o tratamento a vácuo (associada a um parâmetro cinético - βs) e ao efeito da viscosidade de escórias. É possível observar um decréscimo expressivo na população de inclusões entre as condições antes e após tratamento de desgaseificação a vácuo. A remoção de inclusões durante o vácuo atinge 64, 75 e 78% para as faixas de diâmetro de 2,5-5, 5-15 e ≥ 15 μm , respectivamente. Após o processo de desgaseificação, a composição das inclusões não-metálicas aproxima-se da composição química da escória. O processo de agitação na estação de desgaseificação a vácuo promove uma diminuição significativa na densidade de inclusões na faixa de diâmetro de 2,5-15 μm . Além disso, ao aumentar a intensidade do parâmetro cinético, a composição química de inclusões não-metálicas foi afetada e o teor de enxofre presente no aço líquido foi reduzido. Quanto às viscosidades efetiva das escórias, conclui-se que, para valores mais baixos (0,20 Pa.s) aumenta-se a capacidade da escória na remoção de inclusões, enquanto que valores mais altos ($> 0,40$ Pa.s) aparentaram ser prejudiciais à limpeza do aço.

Palavras-chave: Rinsagem, viscosidade efetiva, escórias, desgaseificação a vácuo, inclusões não-metálicas.

ABSTRACT

There is a demand in competitiveness within the steel industry towards achieving excellence defined by clean steel term. The process of vacuum degassing (VD) occurs during the secondary refining of special steels. Its main function is to remove undesirable gases, primarily hydrogen. However, during this process, flotation phenomenon and inclusions absorption are reported. The aim of the present work was to study the slag viscosity and vacuum degassing (tank type) capacity in steel cleanliness from an industry perspective. To achieve this objective, slag and steel samples were taken before and after vacuum stage. The results in steel cleanliness were related to the stirring energy of the vacuum station (associated to a kinetic parameter – β_s) and to the effect of slag viscosity. It is possible to observe an expressive decrease in the population of inclusions between the conditions before and after vacuum degassing treatment. The removal of inclusions during the vacuum stage reaches 64, 75 and 78% in the diameter ranges of 2,5-5, 5-15 and ≥ 15 μm , respectively. After the degassing process, the composition of non-metallic inclusions seemed to approach the slags' chemical compositions. The stirring process in the vacuum degassing station promotes a significant decrease in the inclusion density with 2,5-15 μm diameter range. Also, by increasing the kinetic parameter intensity, the composition of non-metallic inclusions was affected. The sulfur content present in liquid steel was reduced. Regarding the effective viscosities of slags, it was concluded that lower values (0,20 Pa.s) increased slag capacity in inclusion removal, whereas higher values ($> 0,40$ Pa.s) was detrimental to steel cleanliness.

Keywords: Ladle stirring, effective viscosity, slags, vacuum degassing, non-metallic inclusions.

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, as indústrias do aço estiveram sujeitas a grandes esforços relacionados à garantia de produtos íntegros e de alta qualidade. Na área de engenharia de inclusões, a aplicação de *softwares* de termodinâmica computacional tem se tornado fundamental para o estudo de escórias e da limpeza inclusionária de aços especiais (AVILLETZ *et al.*, 2006). A termodinâmica computacional tem se mostrado como uma excelente ferramenta para o entendimento de fenômenos físico-químicos que ocorrem durante a produção de aços, auxiliando, também, nas decisões a serem tomadas em plantas industriais (BIELEFELDT e VILELA 2011).

A engenharia de inclusões aborda o controle, distribuição de tamanho, composição e propriedades físicas de inclusões não-metálicas (principalmente óxidos e sulfetos) formados no aço líquido, durante o processo de refino e solidificação (HOLLAPA e WIJK, 2014). Alguns trabalhos de pesquisa (REIS, BIELEFELDT e VILELA, 2014a, 2014b; VALDEZ, SHANNON e SRIDHAR, 2006; YOON *et al.*, 2002; NAGELS *et al.*, 2012) relacionados às escórias e à limpeza inclusionária foram realizados com o viés de garantir a produção de aços de alta pureza. A formação de inclusões não-metálicas durante a fabricação do aço é uma consequência físico-química inevitável através das reações metalúrgicas (FERNANDES *et al.*, 2003) e as escórias de refino possuem uma forte influência na eficiência de remoção de inclusões e limpeza do aço (YU *et al.*, 2015). Em um estudo realizado por Reis, Bielefeldt e Vilela (2014a) deixa-se explícito a importância das escórias na absorção e modificação das inclusões não-metálicas. Parte das etapas da engenharia de inclusões ocorre durante o refino (COSTA E SILVA, 2006). Desse modo, a remoção de inclusões pode ser realizada na panela (refino secundário) e/ou ainda no distribuidor e molde (lingotamento contínuo) através de três fenômenos (VALDEZ *et al.*, 2002; SHANNON, WHITE e SRIDHAR, 2008): (1) migração da inclusão na interface escória/aço, (2) separação na interface e (3) dissolução da inclusão pela escória.

Dentro da metalurgia secundária, o processo de desgaseificação a vácuo compreende um estágio crucial na rota de produção de aços especiais (RIYAHIMALAYERI e ÖLUND, 2013). Ao final desse estágio, desoxidação, dessulfuração, remoção de inclusões e gases devem ser alcançadas (RIYAHIMALAYERI, ÖLUND e SELLEBY, 2013; GOTTARDI *et al.*, 2015). Portanto, durante o tratamento em panela, a estação de desgaseificação a vácuo

torna-se uma unidade importante dentro da metalurgia secundária para fins de remoção de algumas impurezas prejudiciais à qualidade dos aços (STENEHOLM *et al.*, 2013).

Recentemente, com o aumento da demanda de aços mais “limpos”, alguns estudos no ambiente industrial foram realizados com respeito à análise do processo de desgaseificação a vácuo e sua capacidade de produzir aços de alta pureza:

- Espécies inclusionárias presentes antes e após o tratamento a vácuo (KANG, 2007);
- Evolução dos óxidos presentes no aço líquido durante a desgaseificação a vácuo, com apresentação de imagens obtidas via técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (RIYAHIMALAYERI e ÖLUND, 2013; RIYAHIMALAYERI, ÖLUND e SELLEBY, 2013);
- Efeitos do processo de agitação, associado a um parâmetro cinético, na limpeza inclusionária de aços durante tratamento a vácuo (CAPURRO *et al.*, 2014; CAPURRO, CERRUTTI e CICUTTI, 2015);
- Limpeza de aços em enxofre (S), nitrogênio (N) e inclusões (maiores de 10 μm) em relação à prática de agitação durante a desgaseificação a vácuo em panela, com respeito ao tempo e diferentes intensidades medidas através da abertura do olho de escória (MÉDIONI, 2014).

De acordo com Riyahimalayeri, Ölund e Selleby (2013), a desgaseificação a vácuo deve remover as inclusões não-metálicas indesejáveis tanto quanto possível, resultando em um aço líquido mais homogêneo e “limpo”. Estas inclusões indesejáveis estão relacionadas a seu efeito destrutivo nas propriedades em fadiga de alguns aços e, também, quanto ao seu potencial efeito de obstrução de válvulas submersas (*clogging*) durante lingotamento contínuo.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é estudar a viscosidade efetiva de escórias e do parâmetro cinético de agitação (durante etapa de desgaseificação a vácuo) na limpeza inclusionária de aços especiais. Para tornar claro o efeito destes parâmetros na limpeza dos aços, adotaram-se os seguintes objetivos específicos:

- Calcular as viscosidades das escórias amostradas via termodinâmica computacional;
- Calcular a energia de agitação durante o tratamento a vácuo associado a um parâmetro cinético (β_s);
- Obter informações a cerca da população, tamanho e composição química das inclusões não-metálicas observadas nas amostras de aço, antes e após a desgaseificação a vácuo;
- Analisar a influência da viscosidade efetiva das escórias na variação da densidade de inclusões não-metálicas;
- Analisar a influência do parâmetro cinético (β_s) na variação da densidade e composição química das inclusões não-metálicas;
- Verificar o efeito do parâmetro cinético (β_s) e do coeficiente cinético de dessulfuração (k_s) na redução do teor de enxofre no aço durante o processo de desgaseificação a vácuo;
- Identificar, se possível, o efeito do tempo de vácuo à baixa pressão (< 1,5 mbar) na remoção de inclusões não-metálicas do aço.

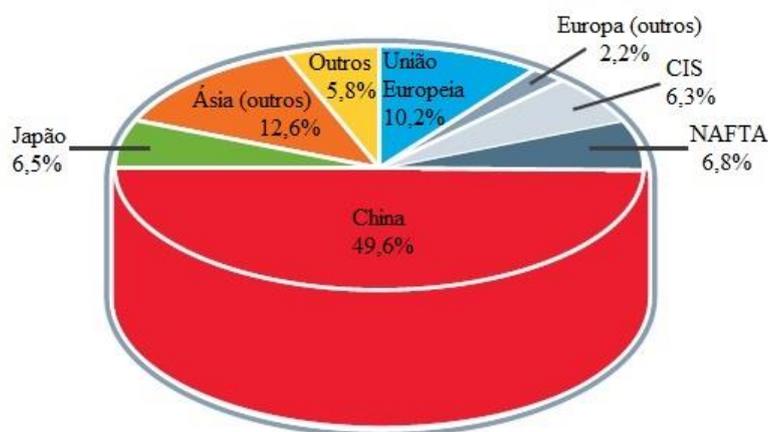
3. REVISÃO DA LITERATURA

Inicialmente, neste capítulo, será apresentada uma contextualização da produção de aços em âmbito mundial e também algumas informações importantes a cerca da produção brasileira. Posteriormente, serão detalhados os principais equipamentos e parâmetros relacionados à produção de aços especiais. Neste contexto, um maior aprofundamento técnico-científico será empregado.

3.1. Produção mundial de aços e aspectos do mercado brasileiro

Segundo a *World Steel Association* (2016), a produção mundial de aço bruto, em 2015, chegou ao número de 1,621 bilhão de toneladas. Este número representa um decréscimo de 2,9% quando comparado ao ano de 2014. A Figura 1 mostra a parcela de produção de aço bruto no mundo por diferentes regiões.

Figura 1 - Produção mundial de aço bruto (%).



Fonte: WORLD STEEL ASSOCIATION, 2016.

Separadamente, dentro do bloco de 5,8%, a América do Sul e Central, em conjunto, aparecem com 2,8% da produção mundial. A China detém a liderança no *rank* de produção mundial, com 803,8 milhões de toneladas, respondendo por praticamente metade da produção (49,6%). No mesmo *rank*, o Brasil está na oitava posição, com 33,3 milhões de toneladas. Em 2015, juntamente com a produção mundial, a indústria do aço no Brasil também retraiu, porém em 1,8%.

Com a alta produção de aço, a China tem enfrentado dificuldades para diminuir sua capacidade excedente, estimada em 300 milhões de toneladas. De acordo com Edwin Basson (WORLD STEEL ASSOCIATION, 2016), o excesso de capacidade das indústrias é uma preocupação que aumentou no ano de 2015. Para o autor, medidas de reestruturação poderiam ser a saída, exigindo uma política desenvolvida com o governo em cooperação com a indústria. Da mesma forma, os líderes dos países que integram o G20¹ reconhecem o excesso de capacidade na produção de aços como um problema global. Em face disso, o G20 solicitou a formação de um fórum global para buscar alternativas e medidas com o viés de solucionar esse problema e incentivar ajustes (REUTERS, 2016; FOLHA DE S. PAULO, 2016).

No ambiente brasileiro, com o recente aprofundamento da crise econômica e política do País, a demanda em produção de aço deteriorou-se, levando a níveis de uma década atrás. Conforme o Instituto do Aço Brasil (2016), as usinas nacionais apresentam uso da capacidade abaixo de 60%. Para retomar um nível de 80%, seria necessário um incremento da produção em 8 milhões de toneladas. Todavia, com a queda de produção, o mercado siderúrgico nacional apresenta a exportação como a melhor saída para o curto prazo.

Importante ressaltar a consolidação do Brasil como grande exportador de aço durante os anos de 1980, através da retração do mercado interno. O consumo de aço bruto no País retraía em 26% entre os anos de 1980 e 1990, ao passo que as exportações cresciam em 500% (OLIVEIRA e SOLLERO, 2014). Atualmente, segundo levantamento estatístico de 2015 (WSA, 2016), o Brasil encontra-se na lista dos 20 maiores países exportadores de aço, ocupando a 12^a posição com 13,7 milhões de toneladas (Tabela 1).

¹ Grupo de ministros de finanças e chefes de bancos centrais das 19 maiores economias (países) do mundo mais a União Europeia.

Tabela 1 - Os 20 maiores países exportadores de aço em 2015.

| Posição | País | Total exportado (Mt) |
|---------|----------------|----------------------|
| 1 | China | 111,6 |
| 2 | Japão | 40,8 |
| 3 | União Europeia | 33,8 |
| 4 | Coreia do Sul | 31,2 |
| 5 | Rússia | 29,7 |
| 6 | Alemanha | 25,1 |
| 7 | Ucrânia | 17,7 |
| 8 | Itália | 16,5 |
| 9 | Bélgica | 15,2 |
| 10 | Turquia | 15,0 |
| 11 | França | 14,0 |
| 12 | Brasil | 13,7 |
| 13 | Taiwan (China) | 11,2 |
| 14 | Holanda | 10,6 |
| 15 | Estados Unidos | 10,0 |
| 16 | Espanha | 9,6 |
| 17 | Índia | 7,6 |
| 18 | Áustria | 7,4 |
| 19 | Reino Unido | 7,3 |
| 20 | Canadá | 6,0 |

Fonte: Adaptado de WSA, 2016.

Ainda no contexto de exportações, um dos alicerces para ascensão do aço brasileiro é a garantia da competitividade no ambiente internacional. Além de preço e serviço, a qualidade é um fator importante no quesito de competitividade, especialmente tratando-se de aços especiais. Dessa forma, o estudo dos aços quanto a sua pureza e qualidade ganha importância e mostra-se promissor no âmbito industrial e econômico do País.

3.2. Refino Secundário de aços especiais

O aço é conhecido como material mais reciclável do mundo, estando, portanto, intrinsecamente relacionado ao conceito de sustentabilidade. Produtos como automóveis, geladeiras e demais fabricados com aço retornam aos processos de aciaria, com o intuito de fazer parte de um novo aço com a mesma excelência em qualidade (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2016). Aciarias equipadas com Fornos Elétricos a Arco (FEA) são responsáveis pela reciclagem de sucatas de aço através do fenômeno de fusão. Através de uma série de etapas, a sucata de aço é então transformada em novos produtos em aço. Dentro do fluxo de

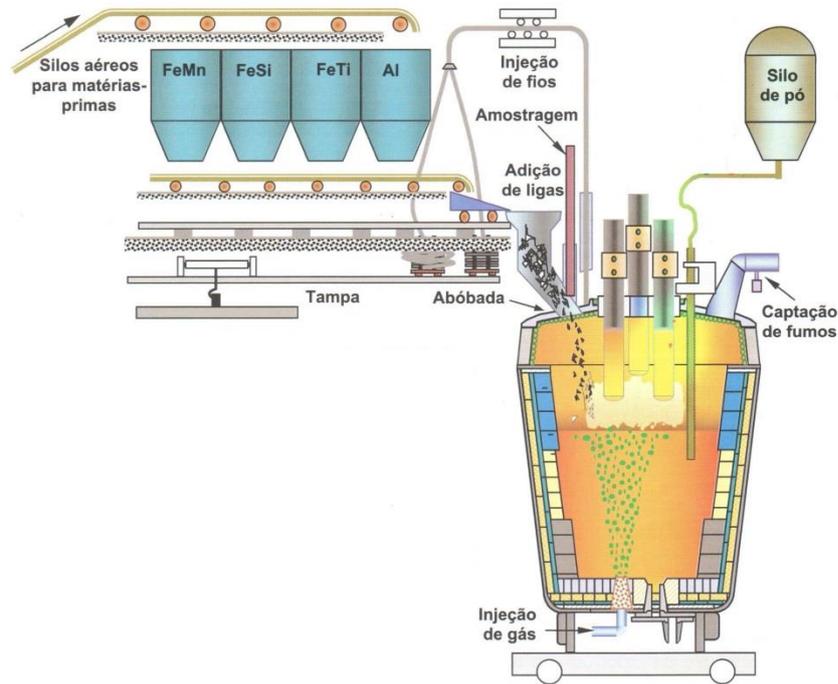
produção em aciaria, tem-se o Refino Secundário, fundamental para a produção de aços de alta qualidade.

O processamento do aço na estação de Refino Secundário (incluindo tratamento em panela e desgaseificador) tem sido uma das principais áreas de pesquisa e estudo envolvendo aços especiais. Refino significa eliminação de impurezas que, no que diz respeito ao processamento de aços, são o oxigênio, enxofre, hidrogênio, fósforo e outros. Também durante o Refino ocorre o ajuste de composição química e temperatura do aço líquido. Particularmente, o Refino Secundário está relacionado àquele realizado fora do equipamento de fabricação do aço bruto como, por exemplo, e já citado, FEA (MOURÃO *et al.*, 2007). A seguir, serão apresentados os dois equipamentos que contemplam o processo de Refino Secundário: Forno – Panela (FP) e Desgaseificador a vácuo (VD).

3.2.1. Forno – Panela

O uso de FP ganhou intensidade desde os anos de 1970, começando a ser empregado primeiramente em usinas com Forno Elétrico a Arco (STOLTE, 2002). A instalação de FP é constituída por uma abóboda com eletrodos de grafita e a própria panela siderúrgica acoplada a um carro para transporte. De forma geral, empregam-se três eletrodos com diâmetros médios de 300 mm, fixados através de braços mecânicos condutores de corrente. A Figura 2 mostra um arranjo típico de FP com seus principais equipamentos.

Figura 2 - Ilustração de um Forno-Panela e seus equipamentos.



Fonte: Adaptado de RIZZO, 2006.

Além dos eletrodos, abóboda, panela e carro de transporte, os equipamentos que compõem um FP também são os sistemas de adição de ligas com esteira e/ou através de fios, amostradores de temperatura e composição, dispositivo para promover a agitação do banho de aço através de gás inerte e sistema para captação de fumos ou despoeiramento (RIZZO, 2006).

O FP possui uma série de funções durante o processo de fabricação de aços. A seguir são listados as principais (STOLTE, 2002; RIZZO, 2006):

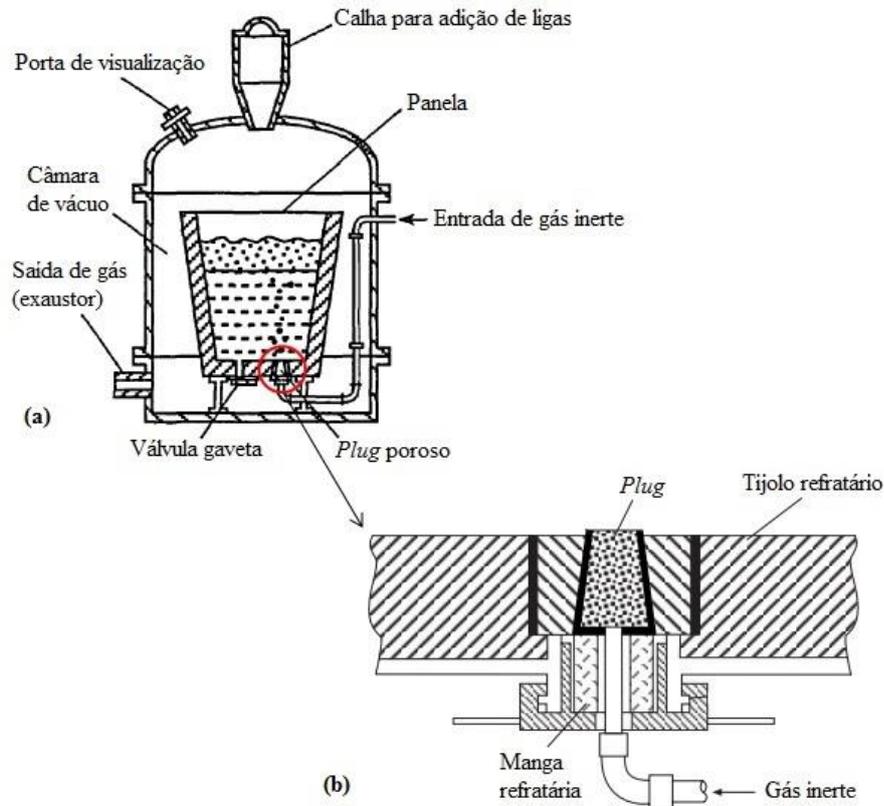
- Acurácia no controle de temperatura;
- Dessulfuração;
- Ajuste à especificação de composição química;
- Homogeneização térmica e de composição química;
- Produção de aços com elevada limpeza interna;
- Aumento da produtividade.

Min e Jiang (2010) destacam que, no processo moderno de fabricação de aços, o FP é considerado o dispositivo mais importante em relação ao controle de temperatura e pureza do aço líquido.

3.2.2. Desgaseificador a vácuo

Desde os anos de 1950, muitos avanços foram realizados em plantas siderúrgicas no que diz respeito às máquinas de desgaseificação a vácuo e à tecnologia de refino do aço através das estações de desgaseificação (TURKDOGAN, 1996; KOR e GLAWS, 1998). Um dos equipamentos desenvolvidos para tratamento a vácuo é a desgaseificação em tanque (Figura 3), também conhecido como VD (*Vacuum Degassing*). A simplicidade de *design* e a ampla gama tecnológica dos parâmetros de desgaseificação com panela em tanque contribuem para sua forte disseminação. Neste contexto, dentre os diferentes métodos tecnológicos de desgaseificação de aços, o mais disseminado é do tipo VD e VOD (*Vacuum Oxygen Decarburization*) (PROTASOV *et al.*, 2010). Particularmente, o processo de VOD, desenvolvido pela *Thyssen* na Alemanha, é aplicado especialmente para produção de aços inoxidáveis (KOR e GLAWS, 1998).

Figura 3 - (a) Tanque de desgaseificação a vácuo com (b) detalhe para *plug* poroso.



Fonte: Adaptado de TURKDOGAN, 1996.

Conforme ilustra a Figura 3(a), existe uma câmara (tanque) de vácuo onde uma panela com aço líquido é acoplada. A tampa da câmara possui um sistema de abertura/fechamento através de trilhos que a desloca para a lateral. Primeiramente, para a abertura, a tampa é levantada por cilindros hidráulicos e, para o fechamento, estes mesmos cilindros atuam para baixo, garantindo o selamento efetivo da câmara de vácuo. O aço líquido em contato com a atmosfera de vácuo é pouco efetiva, devido a área de contato ser pequena e, desse modo, torna-se imprescindível a intensificação das reações na interface aço/vácuo através da prática de rinsagem (ou agitação) do aço líquido (HOLLAPA e WIJK, 2014). Esta técnica de agitação é realizada a partir de um *plug* poroso de material refratário, por onde é injetado gás inerte, conforme detalha a Figura 3(b). Atualmente esta técnica é comumente empregada em combinação com o FP, tratando-se de um método bastante robusto e flexível (HOLLAPA e WIJK, 2014). O *plug* poroso, fixado na parte inferior da panela, próximo à válvula gaveta, promove a movimentação do aço líquido com a injeção de gás (Ar) e auxilia na garantia de

um aço líquido mais homogêneo em temperatura e composição química (TURKDOGAN, 1996; KOR e GLAWS, 1998).

3.3. Escórias de Refino Secundário

Muitos avanços foram realizados em pesquisas com escórias desde os anos 50, nos Estados Unidos da América, Reino Unido e Alemanha. Nos anos 60, pesquisadores do Japão já realizavam importantes estudos envolvendo medidas e modelagem de propriedades de escórias (SEETHARAMAN *et al.*, 2013). De acordo com Hollapa e Kaçar (2016), as escórias de panela são projetadas para maximizar sua capacidade de refino, incluindo a otimização de composição química bem como das propriedades físicas. A seguir, destacam-se algumas das funções fundamentais das escórias de panela:

- Proteger o aço líquido contra oxidação (FRUEHAN, 2004; PERSSON, 2007);
- Isolar termicamente o aço líquido (FRUEHAN, 2004);
- Remover impurezas do aço líquido (FRUEHAN, 2004; PERSSON, 2007; HOLAPPA e KAÇAR, 2016);
- Remover e modificar inclusões não-metálicas (VALDEZ, SHANNON e SRIDHAR, 2006; BIELEFELDT, VILELA e HECK, 2013; REIS, BIELEFELDT e VILELA, 2014a, 2014b).

As escórias de Refino Secundário são compostas por óxidos básicos e ácidos. Predominantemente, na produção de aços especiais, são constituídas de CaO, SiO₂, Al₂O₃ e MgO, com teores menores de óxidos de ferro, manganês e traços de outros elementos. Nos itens a seguir (Capítulos 3.3.1 e 3.3.2) serão apresentados em maiores detalhes a composição química e viscosidade das escórias de Refino Secundário usadas em usinas produtoras de aços especiais.

3.3.1. Composição química

A composição química das escórias empregadas em Refino Secundário varia consideravelmente dependendo da prática industrial de cada planta siderúrgica. Todavia, de

acordo com Xu *et al.* (2014), escórias de cálcio-aluminato com magnésio representam a base da maioria das escórias de panela. Adições de SiO₂ completam o sistema quaternário garantindo aplicações bastante comuns em processos metalúrgicos. A Tabela 2 apresenta faixas de composição típicas de escórias aplicadas em Refino Secundário baseadas em algumas referências.

Tabela 2 - Típicas composições químicas de escórias em Refino Secundário de aços especiais.

| Referência | Composição química (% em massa) | | | | | | |
|--|---------------------------------|------------------|--------------------------------|------|------|------|-------|
| | CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | MgO | FeO | MnO | S |
| Fuhr <i>et al.</i> (2007) | 50-60 | 5-15 | 25-35 | 5-9 | <1,0 | <0,2 | <0,2 |
| Shamsuddin (2016) | 50-55 | 5-12 | 20-25 | 9-10 | <1,0 | <1,0 | - |
| Song, Nzotta e Sichen (2011) | 45-56 | 9-15 | 23-29 | 8-21 | - | - | - |
| Riyahimalayeri, Ölund e Selleby (2013) | 55-62 | 6-6,5 | 29-25 | 2-5 | - | - | 0,5-2 |
| Guo, Cheng e Cheng (2014) | 53-60 | 2-6 | 25-36 | 4-6 | - | <0,3 | <1 |

Escórias do sistema quaternário CaO–MgO–SiO₂–Al₂O₃ possuem grande importância tratando-se de Refino Secundário de aços, principalmente no que diz respeito à captura de inclusões não-metálicas e proteção refratária, entretanto, pouca informação é disponibilizada em termos das fases presentes no equilíbrio, incluindo a composição e proporção das fases líquida e sólida formadas (BIELEFELDT, VILELA e HECK, 2013).

Alguns autores (WU, GRAN e SICHEN, 2011) destacam a importância do uso de um componente fluxante (ou fundente) na composição de escória, como a fluorita (CaF₂), a fim de garantir baixos índices de viscosidade e, assim, favorecer reações de transferência de calor e massa. Entretanto, estudos (ANDERSSON e SICHEN, 2009; BRAGANÇA, 2012) reportam a aplicação de CaF₂ na escória como prejudicial aos refratários de panela, relacionando-se à perda de espessura e massa do desenho refratário. Além disso, problemas ambientais não devem ser descartados, tendo em vista a formação de gases corrosivos durante a volatilização do flúor.

3.3.2. Viscosidade e modelos termodinâmicos

A viscosidade de escórias é posta como uma das mais importantes propriedades físicas, influenciando tanto nas reações entre escória/aço como também na interação escória/refratário (MILLS e SRIDHAR, 1999; BIELEFELDT, VILELA e HECK, 2013). Segundo Pengcheng e Xiaojun (2016), a viscosidade de escória pode afetar a permeabilidade de gases, taxa de dessulfuração e transferência de calor. De modo geral, as escórias possuem estruturas muito complexas (incluindo aquelas com presença de fluorita, sulfetos ou fosfatos) e suas viscosidades variam em uma ampla faixa de valores (COSTA E SILVA, 2012), dependendo de fatores como temperatura e composição química (XU *et al.*, 2014). O sistema quaternário CaO–Al₂O₃–MgO–SiO₂ constitui uma das escórias fundamentais dentro dos processos industriais metalúrgicos, sendo reportadas por vários trabalhos de pesquisa (KONDRATIEV, HAYES e JAK, 2006; SHANKAR *et al.*, 2007; TANG *et al.*, 2011; XU *et al.*, 2014) envolvendo medições de viscosidade.

Todavia, sabe-se da dificuldade associada às medições em alta temperatura de escórias. Mills e Sridhar (1999) expressam a prática de medição de viscosidades como demoradas e, inclusive, por requererem uma considerável perícia durante o procedimento. Entretanto, existe uma clara necessidade pela indústria de obter resultados rápidos, especialmente em respeito à viscosidade. Neste contexto, a aplicação de modelos matemáticos e métodos computacionais mostram-se promissoras. Alguns modelos cobrem somente uma faixa de composição química específica ou exigem esforços na tentativa de se adicionar parâmetros extras a serem levados em consideração (MILLS e SRIDHAR, 1999; XU *et al.*, 2014). Dessa forma, há um desenvolvimento contínuo de modelos para predição de viscosidades, considerando as combinações de vários óxidos e extrapolações de temperaturas que são difíceis de atingir experimentalmente (XU *et al.*, 2014).

O modelo *Quasichemical* modificado (MQM), por exemplo, descreve fases de escórias líquidas no *software* termodinâmico *FactSage*. No *software*, no módulo de viscosidade, é possível calcular a viscosidade de líquidos também a partir do MQM (FACTSAGE MODULES, 2016). Para contextualização, o modelo MQM foi introduzido por Pelton e Blander (1986), sendo, o parâmetro principal do modelo, a energia molar de *Gibbs* da reação expressa pela Equação 1.



A teoria do MQM baseia-se no equilíbrio de reações químicas da combinação de óxidos com seus vizinhos presentes na escória. A Equação 1 apresenta a reação química para uma escória binária, onde os componentes (M e Si) e suas partículas misturam-se e realocam-se na estrutura semi-cristalina. As propriedades termodinâmicas de soluções ternárias podem ser calculadas através da interpolação dos parâmetros do modelo binário (Δg_{MSi}) da Equação 1 (JUNG, 2010). O MQM é flexível e permite várias técnicas de interpolação e, inclusive, sistemas de escórias multicomponentes foram modelados com sucesso através do MQM.

Em um trabalho submetido durante o desenvolvimento desta dissertação, Rocha *et al.* (2016) fizeram uma avaliação dos cálculos de viscosidade do *FactSage* para diferentes sistemas de escória através de comparações com dados experimentais disponíveis em diversas literaturas. O sistema CaO–SiO₂–Al₂O₃–MgO, em particular, apresentou um desvio médio entre os dados calculados e experimentais em menos de 30%. Segundo apontam Chen e Zhao (2016), valores próximos a 30% são esperados em desvios no cálculo de viscosidade via *FactSage*. Além disso, de acordo com Mills *et al.* (2001), a própria viscosidade para uma mesma amostra quando mensurada em vários lugares do mundo, pode registrar variações de 20 até 50%.

3.4. Inclusões não-metálicas

Segundo Pretorius, Oltmann e Schart (2013), um dos parâmetros mais comuns relacionados à limpeza de aços está ligado às inclusões não-metálicas, especialmente no que diz respeito à composição, tamanho e distribuição dessas inclusões. Todos os aços produzidos possuem certo nível de inclusões, todavia nem todas são igualmente prejudiciais.

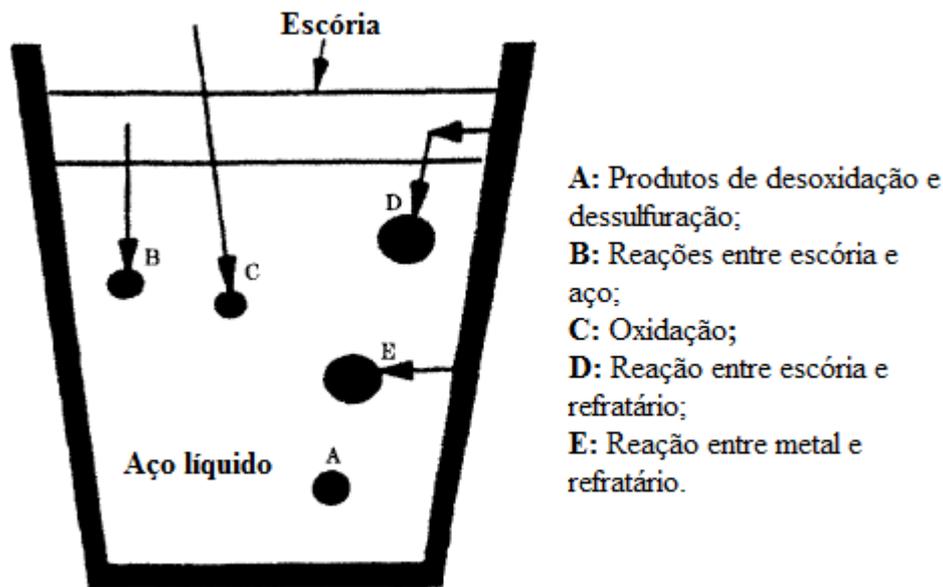
Quanto sua origem, as inclusões não-metálicas podem ser divididas em duas espécies, a saber, endógenas e exógenas. Estas duas espécies são apresentadas a seguir (Capítulos 3.4.1 e 3.4.2) em maiores detalhes.

3.4.1. Espécies endógenas e exógenas

Alguns autores (PAYANDEH e SOLTANIEH, 2007; RAYMOND, WILD e BAYLEY, 2004) dividem a origem das inclusões não-metálicas como internas e externas. De qualquer forma, no sentido da palavra, endógenas e exógenas mantêm o mesmo conceito de meio interno e externo, respectivamente. De acordo com Ghosh (2001), as inclusões

endógenas são numerosas, uniformemente distribuídas e de tamanho menor, quando comparadas às de origem exógena. Nesse contexto, as inclusões exógenas apresentam-se em maior tamanho, com morfologias irregulares, estruturas complexas e distribuição randômica (PAYANDEH e SOLTANIEH, 2007). A Figura 4 ilustra de maneira esquemática as várias fontes de inclusões ao longo do tratamento siderúrgico em panela.

Figura 4 - Fontes de inclusões não-metálicas.



Fonte: Adaptado de PAYANDEH e SOLTANIEH, 2007.

Estudos foram desenvolvidos envolvendo a formação de inclusões não-metálicas no aço líquido através das possíveis fontes (A-E) ilustradas na Figura 4. Na formação de inclusões a partir de produtos de desoxidação (A), investigações realizadas por Tiekink *et al.* (2010) indicaram que gradientes de concentrações locais durante a adição e dissolução de alumínio (desoxidante) envolve diferentes mecanismos de crescimento das partículas de desoxidação, formando inclusões de alumina de diferentes morfologias. As reações entre escória e aço (B) podem envolver o aparecimento de inclusões através de fenômenos de emulsificação a partir da incorporação de gotículas de particulados de escória, resultantes de processo de agitação mais intenso (FRUEHAN e PISTORIUS, 2013). Para a formação de inclusões através de oxidação (C), pode-se citar a interação do aço líquido com a atmosfera (ROCABOIS *et al.*, 2003). Envolvendo as reações entre escória e refratário (D), Song, Nzotta e Sichen (2011) estudaram a formação de inclusões através da aderência de escória no

refratário de panela após término de processo, essa aderência provoca a formação de uma lâmina de *coating* (ou esmalte) na panela que ao se solidificar promove o aparecimento de inclusões, a partir do momento que a panela é novamente utilizada. Segundo os autores, escórias com alta SiO₂ promovem a formação da fase 2CaO.SiO₂ que, seguido pelo resfriamento e reutilização de panela, é responsável pelo aumento do número de inclusões no aço. Investigações por Beskow *et al.* (2004) também foram desenvolvidas sobre a interação escória/refratário na formação de inclusões.

Finalmente, as reações entre metal e refratário (E) podem estar relacionadas ao arraste de particulados refratários através do fenômeno de escoamento do aço líquido, provocado pela pluma de gás inerte. Beskow e Sichen (2004) reportam o esmalte refratário com uma das maiores fontes de inclusões não-metálicas. Este esmalte forma-se a partir da reação de contato entre a camada de escória e o revestimento refratário, como já comentado anteriormente, fazendo com que haja a aderência e penetração da camada de escória nos poros presentes no refratário. Durante o vazamento do aço da panela para o distribuidor, na etapa de lingotamento contínuo, a camada de escória é movida para baixo junto com o aço líquido que alimenta o distribuidor. A partir deste movimento de descida da escória, tem-se o contato descrito entre a escória e a parede refratária, causando a aderência de escória entre os poros que, por conseguinte, estarão em processo de resfriamento e solidificação. Neste contexto, segundo Son *et al.* (2008), quando a mesma panela é então empregada em uma próxima corrida, o esmalte solidificado pode fundir e, em alguns casos, destacar-se do desenho refratário devido a padrões de escoamento intensos durante o tratamento em panela, especialmente durante a degaseificação a vácuo. Este esmalte refratário, portanto, reage continuamente com o aço líquido podendo gerar novas inclusões não-metálicas.

3.4.2. Mecanismos de remoção

As inclusões não-metálicas formadas durante o processamento de aço líquido são removidas através da escória. Essa remoção, segundo Valdez, Shannon e Sridhar (2006), ocorre através de três mecanismos:

- I. Flotação da inclusão até a interface aço/escória;
- II. Separação da inclusão do aço líquido; e, em alguns casos,
- III. Dissolução da inclusão pela escória.

Torna-se importante salientar que, os mecanismos podem ocorrer na panela, distribuidor ou no próprio molde de lingotamento contínuo. Dentre os três mecanismos listados, o mais estudado é o fenômeno de flotação (I) (REIS, BIELEFELDT e VILELA, 2014b). A diferença de densidade entre aço e óxido (inclusão) faz com que as inclusões ascendam naturalmente no interior do aço líquido, caracterizando o fenômeno de flotação. Inclusive, a velocidade de ascensão da inclusão aumenta com o aumento do seu tamanho (SÖDER, 2001). Entretanto, processos de agitação proporcionados pela injeção de gases inertes são fundamentais na remoção efetiva de inclusões não-metálicas do aço líquido. Maiores detalhes serão apresentados no Capítulo 3.4.3.

Valdez, Shannon e Sridhar (2006) reconhecem que o segundo mecanismo (II) é o menos compreendido e é influenciado por propriedades interfaciais. Segundo Rocabois *et al.* (2003), a separação da escória na interface (II) é impulsionada através dos seguintes fatores relacionados às energias interfaciais: (1) alta energia interfacial entre metal/inclusão, (2) alta energia interfacial entre metal/escória e (3) baixa energia interfacial entre escória/inclusão. Em outras palavras, isso significa que inclusões sólidas de alumina (com baixa molhabilidade) são mais facilmente eliminadas na interface do que as inclusões líquidas.

Valdez, Shannon e Sridhar (2006) destacam, ainda, que as inclusões mais comuns possuem maior densidade que as escórias metalúrgicas e, dessa forma, ficariam alocadas na interface aço/escória. Pode-se considerar que uma inclusão é eliminada, após completar o estágio de separação do aço líquido. Entretanto, um risco de uma reentrada da inclusão para o aço pode ocorrer, dependendo do comportamento de escoamento provocado pela agitação, tornando este mecanismo (III) um dos mais críticos. Nesse contexto, investigações relacionadas à dissolução de inclusões pela escória (III) foram desenvolvidas (LEE *et al.*, 2001; VALDEZ *et al.*, 2002).

Lee *et al.* (2001) concluiu em seu trabalho que a taxa de dissolução de partículas pela escória é função da temperatura e composição química de escória. Além disso, conhecer o tipo de inclusão é de vital importância na determinação do potencial de dissolução. Valdez *et al.* (2002) destaca a importância da viscosidade da escória no processo de dissolução. Segundo observações dos autores, escórias com viscosidades mais baixas aumentam a difusão de dissolução de espécies inclusionárias. Outro fator de importância na dissolução de inclusões seria o aumento da força motriz que, em verdade, representa a diferença de concentração entre as espécies em dissolução pela escória e de uma escória saturada em equilíbrio com a partícula.

3.4.3. Influência do processo de desgaseificação a vácuo e cinética de agitação

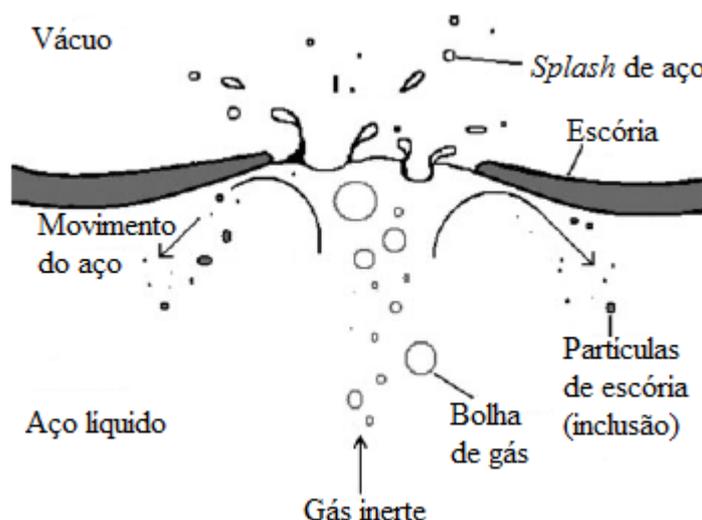
Além da função fundamental de remoção de gases prejudiciais à qualidade de aços, o processo de desgaseificação a vácuo também pode auxiliar na remoção de inclusões não-metálicas (CAPURRO *et al.*, 2014).

Como comentado anteriormente, a injeção de gases inertes na panela promove a remoção de inclusões de forma mais efetiva. Pesquisas envolvendo as interações entre bolha de gás e inclusões têm sido desenvolvidas (ZHANG, AOKI e THOMAS, 2006; ARCOS-GUTIERRES *et al.*, 2012). Em geral, cinco mecanismos de interação são citados (SMIRNOV, EFIMOVA e KRAVCHENKO, 2013):

- (1) Aproximação da inclusão à bolha de gás;
- (2) Formação de um filme líquido entre inclusão e bolha;
- (3) Oscilação da inclusão sobre a superfície da bolha;
- (4) Ruptura do filme e formação do contato de três fases (bolha-inclusão-filme);
- (5) Flotação do agregado bolha-inclusão.

Os mecanismos listados anteriormente são referentes à injeção de gás inerte no distribuidor de lingotamento contínuo. Todavia, o fenômeno de adesão da bolha e inclusão deve ser o mesmo observado em uma panela siderúrgica, por exemplo, na estação de desgaseificação a vácuo. Em um estudo envolvendo modelagem de injeção de gás inerte no tratamento em panela (EK *et al.*, 2010), com ferramenta CFD (*Computational Fluid Dynamics*), concluiu-se que existe um fluxo de injeção de gás que não resulta no aumento de limpeza. Em verdade, fluxos mais intensos de gás inerte podem provocar emulsificação de escória. A Figura 5 ilustra fenômenos observados na panela durante injeção de gás inerte.

Figura 5 - Fenômenos observados durante agitação via gás inerte na região da coluna de bolhas.



Fonte: Adaptado de MALMBERG *et al.*, 2013.

A partir da Figura 5, observa-se o aprisionamento de partículas da escória dentro do aço líquido, devido ao fenômeno de emulsificação da escória, provocado a partir do incremento do fluxo de gás inerte. Como comentado anteriormente, este fenômeno é reportado como uma das possíveis fontes de inclusões que, ainda, aliado ao processo de erosão de refratário, promovem o aparecimento de novas inclusões (EK *et al.*, 2010; MALMBERG *et al.*, 2013).

No distribuidor (ou molde), durante lingotamento contínuo, o processo de emulsificação apresenta-se como uma das fontes de contaminação através do arraste de escória pelo fluxo de aço (GARCIA-HERNANDEZ *et al.*, 2016), gerando inclusões no aço em processo de solidificação. Por outro lado, na panela, apesar do efeito de aprisionamento de partículas de escória ilustrado pela Figura 5, verifica-se, também, um aumento da eficiência da dessulfuração do aço através da aceleração das reações de refino, associado ao aumento da área de contato entre escória e aço líquido, isto é, da interação escória/aço (INOMOTO, OGAWA e TOH, 2003; SULASALMI *et al.*, 2009). Em verdade, é importante garantir um ajuste ótimo do grau de intensidade de agitação, tendo em vista que um incremento da intensidade de gás inerte aumenta o custo de produção de aço, uma vez que requer maior quantidade de material e de energia (EK *et al.*, 2010).

Nas instalações industriais, medidas acuradas da injeção de gases não são viáveis devido a possíveis vazamentos nos dutos de transmissão (CAPURRO *et al.*, 2014;

CAPURRO, CERRUTTI e CICUTTI, 2015). Desse modo, alguns autores (RIBOUD e VASSE, 1985; CAPURRO, CERRUTTI e CICUTTI, 2013; JUNG, LEHMANN e JAK, 2014; CAPURRO, CERRUTTI e CICUTTI, 2015) associam um método indireto para obtenção da energia de rinsagem (ou agitação). Este método está relacionado a um parâmetro cinético de agitação, denominado β_s . O parâmetro β_s é determinado segundo quatro fatores, a saber, coeficiente da cinética de dessulfuração (k_s), área de interface entre escória e aço (A), volume de aço líquido (V) e tempo (t), conforme expressa a Equação 2. A unidade do parâmetro cinético de agitação é adimensional.

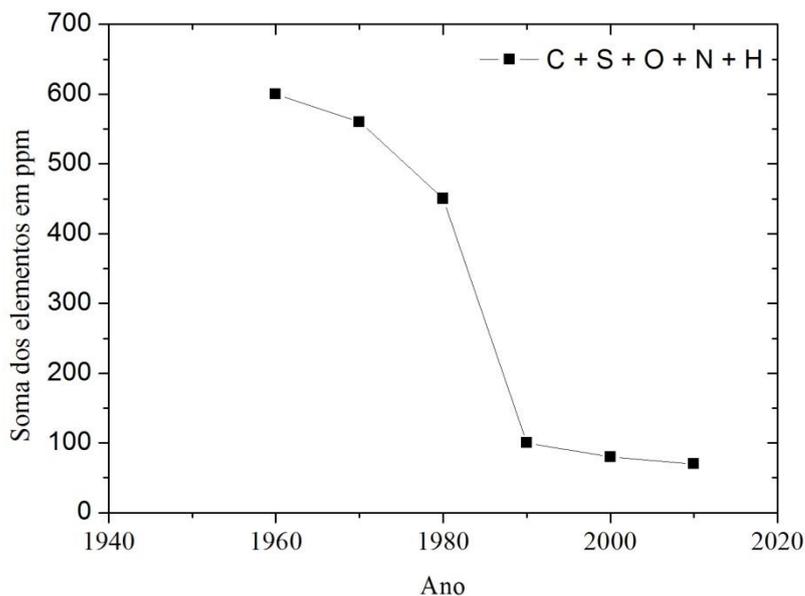
$$\beta_s = k_s * \left(\frac{A}{V}\right) * t \quad (2)$$

O método de cálculo do parâmetro β_s (Equação 2) será aplicado neste trabalho e detalhado no Capítulo 4.7.

3.5. Clean steels

Ultimamente, tem-se tornado comum o uso de técnicas combinadas, como o uso de ferramentas de modelamento termodinâmico e de espectrometria via energia dispersiva (EDS), com o viés de estudar as inclusões não-metálicas nos aços e seu desenvolvimento ao longo do processo de produção (BOGGELEN, TIEKINK e VISSER, 2008). Além disso, existe um desenvolvimento contínuo de novos aços com propriedades adaptadas para as aplicações mais diversas, sendo que, atualmente, o mercado conta com mais de 2000 aços diferentes, incluindo aços de alta pureza com especificações estreitas para impurezas indesejáveis e elementos de liga (BUHR, BRUCKHAUSEN e FAHNDRICH, 2016). A Figura 6 mostra a evolução da soma (em ppm) dos elementos C, S, O, N e H ao longo dos últimos 50 anos nas estações de metalurgia secundária.

Figura 6 - Evolução da soma de C, S, O, N e H (em ppm) nos aços desde o ano de 1960.



Fonte: Adaptado de FAHNDRICH *et al.*, 2011 *apud* BUHR, BRUCKHAUSEN E FAHNDRICH, 2016.

É possível observar uma queda drástica nos anos de 1980 para 1990. Neste período, a soma total dos elementos ilustrados na Figura 6 reduz de 450 para menos de 100 ppm, aproximadamente. A implementação de Fornos – Panela e da tecnologia de vácuo são os principais equipamentos responsáveis pelo aumento da qualidade dos produtos em aço.

As indústrias automobilísticas, por exemplo, demandam excelência em qualidade e, com isso, exigem, das siderúrgicas de aços especiais, a garantia de produção de produtos cada vez mais “limpos”. Isso, de fato, representa desafios aos setores de produção de aços, especialmente de metalurgia secundária, onde a panela siderúrgica é também chamada de reator metalúrgico (LACHMUND, 2012), com o controle dos principais fatores de absorção e remoção de impurezas do aço líquido. A Figura 7 ilustra o desafio da produção de aços para o setor automobilístico, nos anos 1950, 1980 e atuais.

Figura 7 - Desafio da produção de aços de alta pureza para o setor automotivo.



Fonte: Adaptado de VIERTNAUER, 2014 *apud* BUHR, BRUCKHAUSEN E FAHNDRICH, 2016.

A Figura 7 mostra que com a inserção combinada de equipamentos como Forno - Panela e tecnologia de vácuo, na rota de produção de aços especiais, a diminuição de impurezas nos aços tornou-se mais eficiente ao longo dos anos (1950 até atualmente). O termo aços “limpos”, proveniente do inglês “*clean steel*”, relaciona-se exatamente à baixa frequência de defeitos no produto final que possam ser atribuídos à presença de óxidos (inclusões não-metálicas) durante o processo de fabricação do aço (CRAMB, 1997).

Segundo Zhang *et al.* (2003), uma das primeiras recomendações para a produção de *clean steels* é o controle do tamanho, da distribuição, morfologia e composição das inclusões não-metálicas. Sequencialmente, enxofre, fósforo, hidrogênio, nitrogênio e até mesmo carbono devem ser controlados, devido aos efeitos destes elementos nas propriedades mecânicas dos aços. Além disso, muitas aplicações restringem o tamanho máximo de inclusões, tornando-se mais um fator de importância para o termo *clean steel* (ZHANG *et al.*, 2003; BIELEFELDT *et al.*, 2006). De acordo com Zhang *et al.* (2003), a definição do termo “*clean steel*” varia de acordo com a composição química e aplicação final do aço:

- Aços “*Interstitial free*” (IF) – C e N < 30 ppm;
- Aços para tubos – S, N e O < 30 ppm;
- Aços resistentes a “*Hydrogen induced cracking*” (HIC) – P ≤ 50 ppm e S ≤ 10 ppm;
- Aços para rolamentos – O < 10 ppm.

Deste grupo de aços, destacam-se, aqui, aços IF e aços resistentes a HIC. Aços IF são livres de elementos intersticiais, tratando-se de uma importante classe de aços contendo carbono em menos de 0,01 % em massa. Estes aços são amplamente aplicados pela indústria automotiva, tendo em vista sua alta conformabilidade (MÁTHIS *et al.*, 2011). Por outro lado, especialmente na indústria de óleo e gás, a falha induzida por hidrogênio é uma das preocupações levadas em consideração na seleção de equipamentos em aço, sendo reportada, inclusive, com uma das maiores causas de falhas neste ambiente industrial (KITTEL *et al.*, 2010). De acordo com Siciliano, Silveira e Carney (2011), os mecanismos relacionados à formação de trincas induzidas por hidrogênio pode ser minimizado através da redução de inclusões não-metálicas na matriz, redução de enxofre e fósforo e, ainda, adequar os processos de laminação e resfriamento acelerado. Segundo os autores (SICILIANO, SILVEIRA e CARNEY, 2011) a produção destes aços (resistentes a HIC) tende a aumentar nos próximos anos, especialmente no Brasil, com os projetos do Pré-Sal.

3.6. Termodinâmica computacional

A busca por alternativas para obtenção de aços “limpos” e com excelentes propriedades mecânicas faz com que as indústrias de aços especiais apostem em pesquisa e tecnologia. A tecnologia de simulações computacionais mostra-se bastante promissora no estudo e compreensão de muitos processos industriais. Uma das ferramentas de simulação conhecidas é a termodinâmica computacional. Segundo Doostmohammadi *et al.* (2010), o uso da termodinâmica computacional permite estudar diferentes parâmetros na eficiência de refino durante o tratamento em panela. Segundo Moraes *et al.* (2002), amplos modelos termodinâmicos têm sido empregados no entendimento de fenômenos que ocorrem durante o processamento do aço líquido, considerando o grande número de reações existentes. Ainda de acordo com o autor, a obtenção do equilíbrio químico dessas reações é uma tarefa difícil que, entretanto, pode ser resolvida com *softwares* específicos de grande desempenho envolvendo cálculos de equilíbrio químico. Acrescentando, Jung (2010) relata, em detalhes, uma visão global dos diversos pacotes e modelos disponíveis na área de termodinâmica computacional. A seguir, apresenta-se um *software* de termodinâmica computacional, conhecido como *FactSage*.

3.6.1. O software *FactSage*

Desde o ano de 2001 existe no mercado da computação termodinâmica o *software FactSage*. Esse *software* advém da fusão de outros dois pacotes de simulação, denominados *FACTWin* e *ChemSage* (BALE *et al.*, 2009). A partir do seu banco de dados, o *FactSage* consegue calcular diagramas de fases e as condições de equilíbrio de fase para sistemas multicomponentes. O banco de dados do *software* contém informações a cerca de densidades, parâmetros de rede e viscosidades líquidas em função da temperatura, pressão e composição (GHERIBI *et al.*, 2012). O conhecimento em termodinâmica torna-se útil para realização das simulações, a partir dos pacotes e módulos disponíveis no *software*.

Bale *et al.* (2016) apresentaram as recentes atualizações realizadas no *FactSage* desde o ano de 2010. Segundos os autores, nos últimos seis anos a maior parte do banco de dados foi revisado e alguns novos foram adicionados ao programa. O *software* possui uma ampla gama de banco de dados. Entretanto, nesta dissertação, será dado destaque para dois grandes bancos de dados: *FactPS* e *FToxid*. A seguir, maiores detalhes destes dois bancos de dados serão apresentados.

- *FactPS*: banco de dados para substâncias puras de quase 5000 componentes (na versão 7.0).
- *FToxid*: banco de dados de óxidos para escórias, minerais, cerâmicos, refratários etc. contendo informações estequiométricas de óxidos e solução de óxidos para os seguintes componentes: Al_2O_3 , As_2O_3 , B_2O_3 , CaO , CoO , CrO , Cr_2O_3 , Cu_2O , FeO , Fe_2O_3 , GeO_2 , K_2O , MgO , MnO , Na_2O , NiO , PbO , SiO_2 , SnO , TiO_2 , Ti_2O_3 , ZnO e ZrO_2 .

3.6.2. *FactSage* na indústria siderúrgica e algumas aplicações

A termodinâmica computadorizada aplicada ao aço sólido, líquido, escórias e soluções com óxidos sólidos, com vários componentes, vem sendo desenvolvida pelas últimas três décadas, através de um processo crítico de evolução e otimização dos muitos sistemas disponíveis de equilíbrio em dados termodinâmicos (JUNG, 2010). A evolução da modelagem termodinâmica acontece ao mesmo passo que é dado a melhoria da tecnologia computacional, isto é, com máquinas de maior desempenho e capacidade de processamento.

Dentro do ambiente industrial siderúrgico, o *FactSage* possui muitas aplicações. Entre elas, destacam-se as pesquisas relacionadas aos seguintes fenômenos:

- Corrosão e oxidação de refratários;
- Formação da escória de Alto – Forno e evolução das fases presentes;
- Formação de inclusões no aço líquido;
- Formação de fases mineralógicas em fluxantes aplicados no lingotamento contínuo de aços.

A seguir, no Capítulo 3.6.2.1, serão apresentados cada uma das linhas de pesquisa listadas anteriormente, envolvendo o uso do *software FactSage*.

3.6.2.1. Corrosão e estudos de materiais refratários

Segundo Luz (2011), a corrosão e o desgaste de materiais refratários ocorre, normalmente, em altas temperaturas e sob condições agressivas, tornando difícil uma reprodução em escala laboratorial. Assim, torna-se aplicável o uso de simulação termodinâmica computacional, onde cálculos termodinâmicos e fatores cinéticos devem ser levados em consideração. O *FactSage* consegue assumir a complexidade das composições refratárias, considerando particularidades de cada material (porosidade, papel desempenhado pelos multicomponentes do refratário, viscosidade e molhabilidade das escórias e metais fundidos).

Para uma análise dos fatores determinantes na corrosão de refratários $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-C}$, também conhecidos como refratários AMC, Munõz *et al.* (2015) utilizaram a ferramenta termodinâmica do *FactSage* para obtenção de um diagrama de equilíbrio para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$, a fim de localizar os pontos que determinam a composição química global dos refratários estudados e da escória básica, que interage com a superfície refratária da panela. A partir de uma análise da localização das composições no diagrama, obtido através do *software* de simulação, Munõz *et al.* (2015) puderam identificar os refratários que teriam maior tendência à dissolução pela escória básica. Para maiores detalhes e complemento da abordagem dada pelo *software* dentro do estudo da corrosão refratária, sugere-se as literaturas desenvolvidas pelos autores Munõz *et al.* (2015), Cho (2012) e Luz (2011).

Também dentro do contexto de refratários, recentemente, Cruz *et al.* (2016) desenvolveram um estudo termodinâmico envolvendo areias de vedação aplicadas em válvula – gaveta de panela através da ferramenta *FactSage*. Os resultados termodinâmicos foram confrontados com os resultados práticos, providos através de um aparato experimental adequado. Com o *software*, os autores (CRUZ *et al.*, 2016) obtiveram a fração da fase líquida para diferentes areias, em função da temperatura, considerando 1250 a 1600 °C.

3.6.2.2. Formação de escória no Alto – Forno e evolução de fases

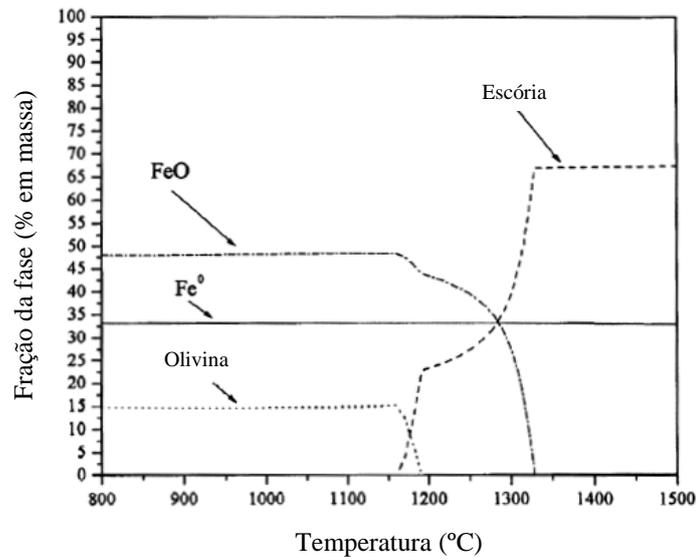
Outra aplicação do *software FactSage*, ligada a processos siderúrgicos, está relacionada com as reações químicas existentes dentro de um Alto – Forno. A formação de escórias, por exemplo, em Altos – Fornos, é motivo de estudo para muitos pesquisadores da área, tendo em vista sua vital importância dentro do processo de obtenção do aço.

A carga ferrosa adicionada em Alto – Forno contém ganga², cujo componente majoritário é a sílica (SiO₂). Como o minério é reduzido, o FeO reage com a ganga, formando uma escória que causa o amolecimento dos materiais ferrosos. A zona onde o amolecimento acontece e os materiais ferrosos são completamente fundidos é chamada de zona coesiva (FRUEHAN, 2004). Para uma compreensão sobre os fenômenos envolvendo amolecimento e fusão, dentro de um Alto–Forno, um programa de pesquisa foi iniciado e, conforme Fruehan (2004), a aplicação da modelagem termodinâmica foi útil na determinação das principais fases presentes.

Para o estudo desenvolvido por Fruehan (2004), utilizaram-se dois tipos de pelotas, a saber, ácidas e básicas. A temperatura mais baixa de amolecimento das pelotas ácidas é devido às reações da SiO₂ e FeO, formando uma escória com baixo ponto de fusão. A modelagem computacional foi conduzida para avaliação da evolução das fases da escória. Para ilustrar os resultados obtidos via *FactSage*, pode-se observar as Figuras 8 e 9, onde a fração de cada fase presente é plotada em função da temperatura. A partir dos resultados gráficos, pode-se concluir a evidência da temperatura em que a escória começa a ser formada é mais baixa para pelotas ácidas. Por exemplo, para pelotas ácidas a temperatura de formação de escória líquida é de 1130 °C, enquanto que para pelotas básicas é de 1180 °C.

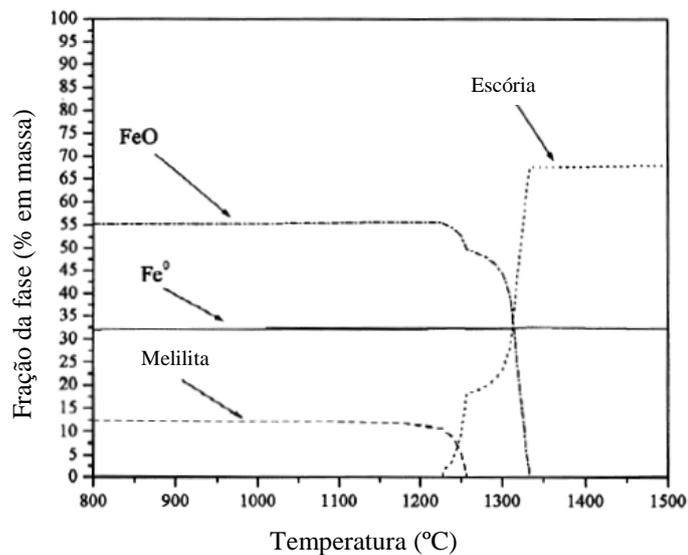
² Impurezas contidas nos minérios.

Figura 8 - Fração de fases para pelotas ácidas (60% de redução) obtida via *FactSage*.



Fonte: Adaptado de FRUEHAN, 2004.

Figura 9 - Fração de fases para pelotas básicas (60% de redução) obtida via *FactSage*.



Fonte: Adaptado de FRUEHAN, 2004.

3.6.2.3. Formação de inclusões não-metálicas

Nas últimas décadas, o processo de fabricação dos aços evoluiu muito, principalmente a indústria de aços especiais. Com os avanços na área da tecnologia do aço surge o termo

“aços limpos”, ou ainda *clean steels*, já apresentado anteriormente (ver Capítulo 3.5). A termodinâmica computacional atua auxiliando no entendimento da formação de inclusões e, por sua vez, na fabricação de aços de alta qualidade.

Bielefeldt *et al.* (2006) realizaram um estudo termodinâmico aplicando o *software FactSage* na formação de inclusões, comparando os resultados obtidos via análise de inclusões com aqueles obtidos via *FactSage*. Para calcular o equilíbrio aço/inclusões, os autores utilizaram dois bancos de dados, a saber, um para o aço líquido e outro para escórias. Pode-se concluir que o *FactSage* apresenta-se eficaz para o estudo do comportamento das inclusões no Refino Secundário, mostrando-se como uma ferramenta poderosa para auxiliar na implementação de melhorias na tecnologia de fabricação de aços. Outros estudos (BIELEFELDT, MORAES e VILELA, 2007; BIELEFELDT e VILELA, 2011; BIELEFELDT e VILELA, 2014) também obtiveram auxílio do *software FactSage* na obtenção de informações a cerca do controle de inclusões não-metálicas durante a produção de aços.

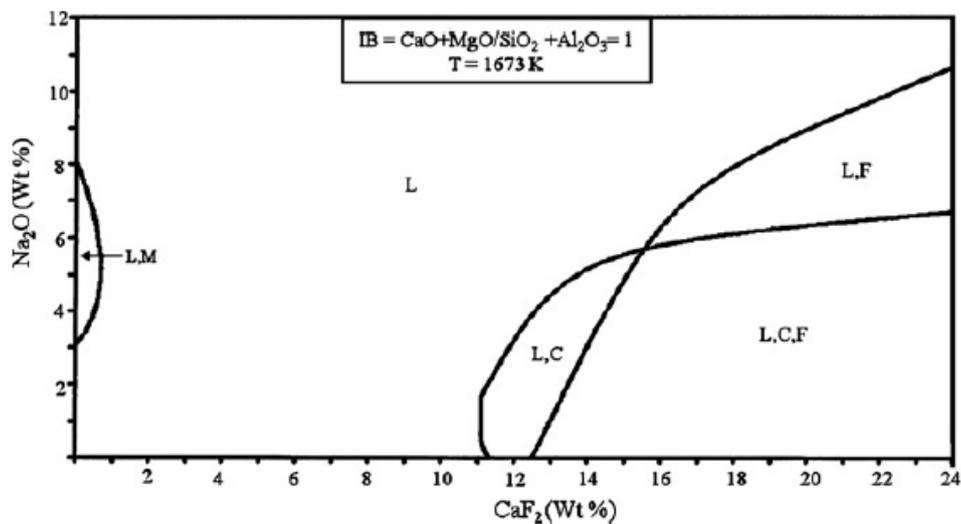
3.6.2.4. Formação de fases mineralógicas em fluxantes

Durante o lingotamento contínuo de aços, o emprego de fluxantes torna-se essencial ao atendimento de uma variedade de funções dentro do processo. Os fluxantes têm um papel importante dentro do molde. Suas funções são de extrema importância na garantia da qualidade e produtividade de uma máquina de lingotamento contínuo. Na produção de aços planos, por exemplo, a aplicação de fluxantes com boas propriedades lubrificantes torna-se crucial para o aumento da velocidade de lingotamento e produtividade da máquina. Quando aplicados no molde, sobre a superfície do aço líquido, o fluxante sofre aquecimento e posterior fusão, devido ao processo de transferência de calor. Durante este aquecimento ocorre a formação de várias camadas do fluxante na região do molde (EN-FA *et al.*, 2006).

A formação mineralógica de fluxantes é de particular importância, já que afeta sua taxa de fusão, poder lubrificante e transferência de calor entre o metal solidificado e o molde (CASTAÑEDA *et al.*, 2011). No estudo desenvolvido por Castañeda *et al.* (2011) foram desenvolvidos diagramas de estabilidade das espécies mineralógicas para diferentes composições químicas e temperaturas, através da aplicação do *FactSage*. Neste estudo, a modelagem termodinâmica do *FactSage* foi aplicada para determinar a concentração das diferentes espécies químicas, uma vez que elas tenham atingido o estado de equilíbrio. Para a

simulação propriamente dita, Castañeda *et al.* (2011) atribuíram ao *software* as condições iniciais, como quantidade inicial das espécies químicas, temperatura e pressão (usualmente 1 atm), posteriormente o programa calcula a maioria das espécies estáveis a partir do método da minimização da energia de *Gibbs*. De acordo com as espécies consideradas, o diagrama de estabilidade foi baseado no sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-CaF}_2\text{-Na}_2\text{O}$, abrangendo muitos tipos de fluxantes comercialmente disponíveis para produção de aços planos. Na Figura 10, pode-se conferir um dos diagramas de estabilidade obtido via simulação para um sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-CaF}_2\text{-Na}_2\text{O}$, na temperatura de 1623 K e com índice de basicidade $(\text{CaO} + \text{MgO}/\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ fixo em 1.

Figura 10 - Diagrama de estabilidade do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-CaF}_2\text{-Na}_2\text{O}$ a 1623 K através de simulação termodinâmica via *FactSage*.



Fonte: Adaptado de CASTAÑEDA *et al.*, 2011.

Na Figura 10, “C” representa $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{F}_2\text{O}_7$, “F” CaF_2 , “M” $\text{MgOCa}_3\text{O}_3\text{Si}_2\text{O}_4$ e “L” líquido. De acordo com Castañeda *et al.* (2011), o uso da simulação termodinâmica via *FactSage*, apresentou um alto grau de confiança na determinação das principais fases mineralógicas formadas nos fluxantes estudados.

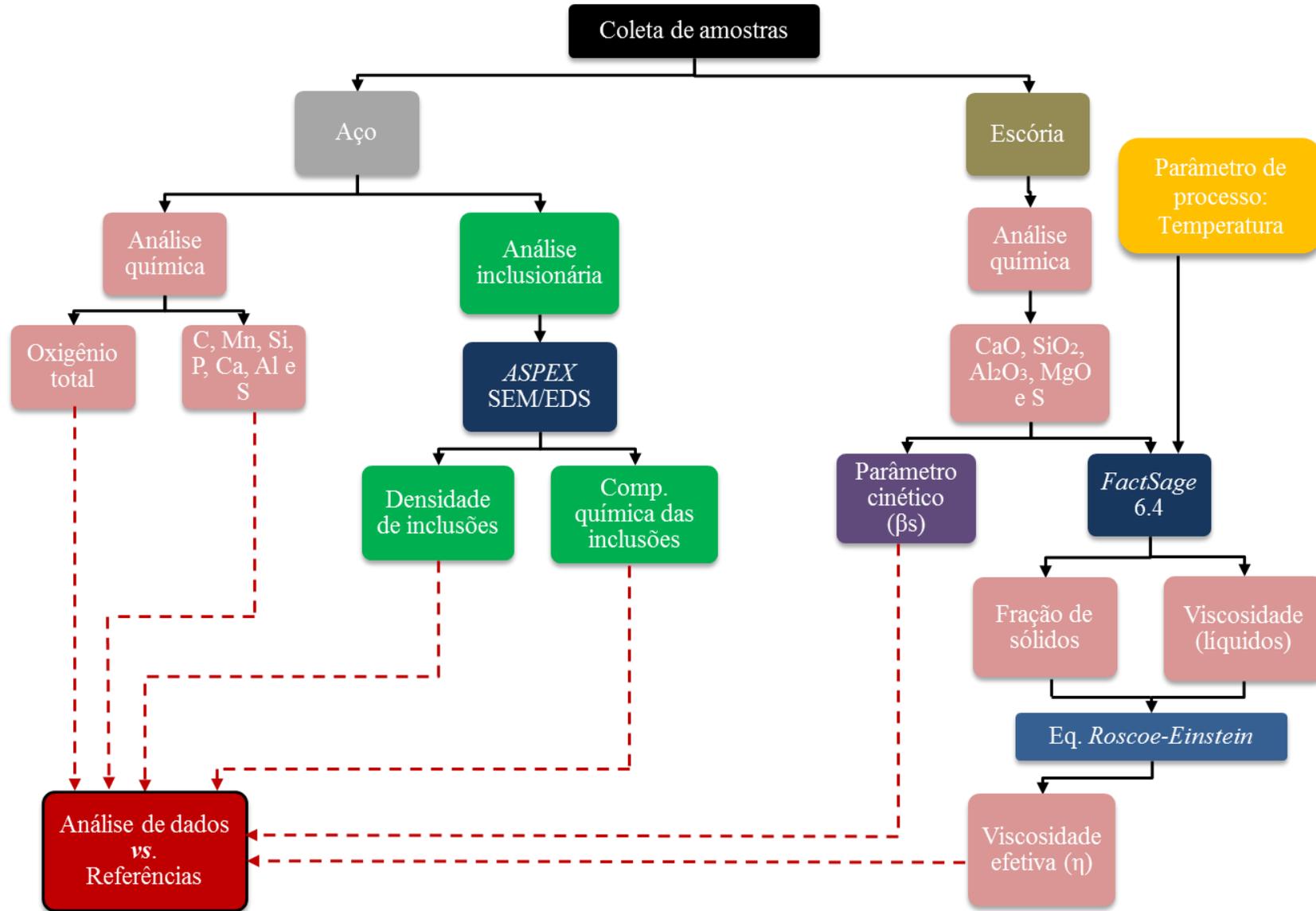
4. MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir, serão apresentados os materiais e métodos adotados para este estudo em questão. Este capítulo é dividido na apresentação de um fluxograma geral envolvendo as várias etapas do experimento e também no detalhamento da coleta de amostras durante o processamento do aço na estação de degaseificação a vácuo. Posteriormente, equipamentos, cálculos e demais informações aplicadas neste estudo serão elucidadas.

4.1. Planejamento experimental

A Figura 11 ilustra, de forma esquemática, o fluxograma do processo experimental adotado.

Figura 11 - Fluxograma do processo experimental.



Conforme o procedimento experimental, esquematizado pela Figura 11, as amostras de aço foram submetidas à análise química e de inclusões. A análise química conta com equipamentos de determinação de elementos como cálcio (Ca), alumínio (Al), enxofre (S) e oxigênio total (O_{total}). Por outro lado, a análise de inclusões é realizada via instrumento *Aspex* que caracteriza a população de inclusões em quantidade e espécie. Maiores detalhes sobre o equipamento *Aspex* serão descritos no Capítulo 4.8.

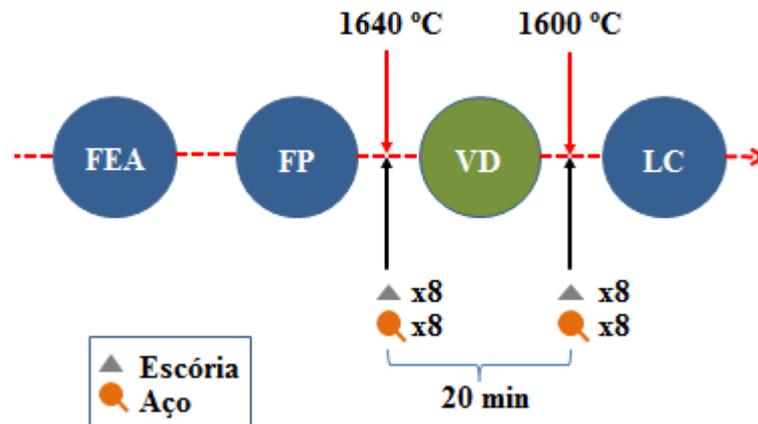
As amostras de escória também foram submetidas à análise química e, a partir daí, obteve-se o parâmetro cinético e viscosidade efetiva (via *FactSage* e equação de *Roscoe-Einstein*) através, também, dos valores de temperatura informados pela planta industrial.

A seguir, o fluxograma representado pela Figura 11 será abordado nos seus detalhes (Capítulo 4.2).

4.2. Coleta de amostras

Com o intuito de atingir o objetivo principal deste trabalho adotou-se o método de coleta de aço e escória, antes e após o tratamento de desgaseificação a vácuo. A Figura 12, isoladamente, mostra o local de coleta de ambas as amostras, incluindo a temperatura média observada durante a operação. Todas as coletas de amostras foram realizadas em uma única planta siderúrgica de aços especiais. A planta siderúrgica conta com a seguinte rota de processo: Forno Elétrico a Arco (FEA), Forno-Panela (FP), Desgaseificação a vácuo (VD) e Lingotamento Contínuo (LC). A duração do processo de desgaseificação a vácuo foi de 20 minutos para todas as corridas avaliadas. É importante salientar que, após o tratamento de desgaseificação a vácuo, a composição química do aço é ajustada com adição de fios de Al, CaSi (tratamento de inclusões) e S. Após a injeção de fios, a panela é então transferida para a estação de LC.

Figura 12 – Esquema isolado de coleta de amostras de aço e escória dentro do processo de Aciaria Elétrica.

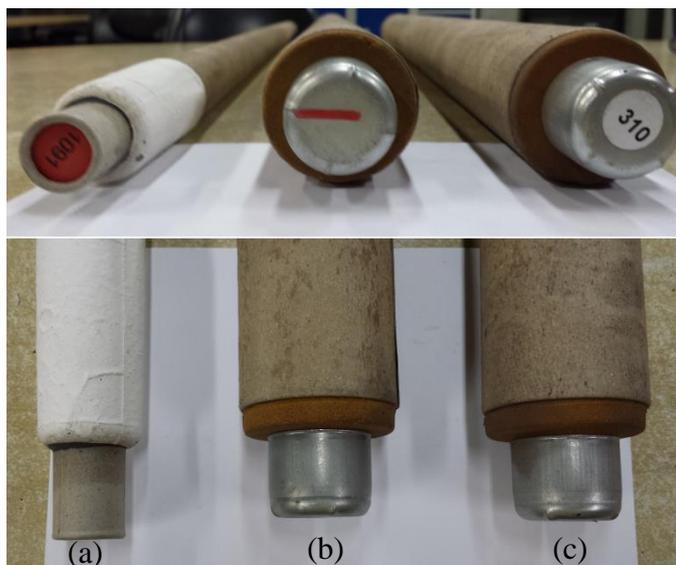


No total, foram retiradas 16 amostras antes e 16 amostras depois da desgaseificação a vácuo, sendo 8 amostras de escória e 8 amostras de aço. Neste contexto, foram consideradas 8 corridas, separadas por 3 sequenciais (seq.): 1º seq. = 3 corridas, 2º seq. = 3 corridas e 3º seq. = 2 corridas. Durante o processamento das 8 corridas, o cuidado para que não houvesse algum tipo de evento foi imprescindível para o desenvolvimento desta dissertação.

As temperaturas mostradas na Figura 12 são referentes aos parâmetros de processo fornecidos pela própria planta industrial e representam grande importância nos cálculos termodinâmicos deste trabalho. Com o fim de facilitar as análises, considerou-se que o aço e a escória possuem a mesma temperatura.

Visando análise inclusionária, amostras de aços foram coletadas usando amostradores do tipo “lollipop” da fabricante *Heraeus Electro-Nite*, modelo *Samp-O-Line*, sem presença de desoxidante, a fim de garantir que as inclusões não fossem modificadas. Quando aplicados, os desoxidantes comumente utilizados são alumínio, zircônio ou titânio. À título ilustrativo, a Figura 13 mostra três amostradores da fabricante *Heraeus Electro-Nite*. O amostrador CELOX apresentado na Figura 13(a) é aplicado para análise de atividade de oxigênio ou oxigênio dissolvido da amostra de aço.

Figura 13 - Amostradores modelo *Samp-O-Line*: (a) CELOX, (b) com desoxidante e (c) sem desoxidante.



Após as coletas (aço + escória), foram realizadas as análises das amostras e cálculos associados à viscosidade efetiva das escórias (η) e do parâmetro cinético de agitação (β_s).

4.3. Tipo de aço

O aço em estudo foi escolhido com base na demanda por qualidade interna pela planta industrial. O aço possui composição química conforme expressa norma DIN 38MnS6. As faixas dos elementos químicos são apresentadas na Tabela 3.

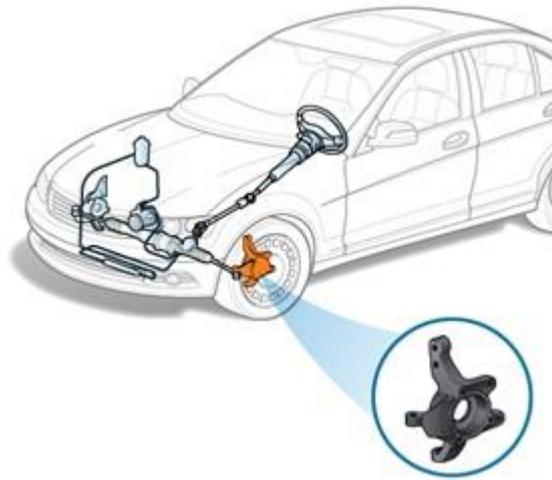
Tabela 3 - Faixa de composição química (% em massa) do aço DIN 38MnS6.

| Faixa | C | Si | Mn | Al | P | S | Cr | Mo | Ni | Cu |
|-------|------|------|------|-------|-------|-------|------|------|------|------|
| Min. | 0,36 | 0,20 | 1,30 | 0,010 | - | 0,045 | 0,10 | - | - | - |
| Máx. | 0,40 | 0,65 | 1,60 | 0,050 | 0,035 | 0,065 | 0,20 | 0,07 | 0,25 | 0,25 |

Fonte: DIN EN 10267, 1998.

Esta liga possui aplicação na confecção de peças automotivas como componentes de motores, juntas de direção e, também, ferramentas (brocas). Dessa forma, firma-se da necessidade da garantia de propriedades mecânicas e, especialmente, em fadiga deste tipo de aço. A Figura 14 ilustra uma das aplicações do aço DIN 38MnS6.

Figura 14 - Junta de direção.

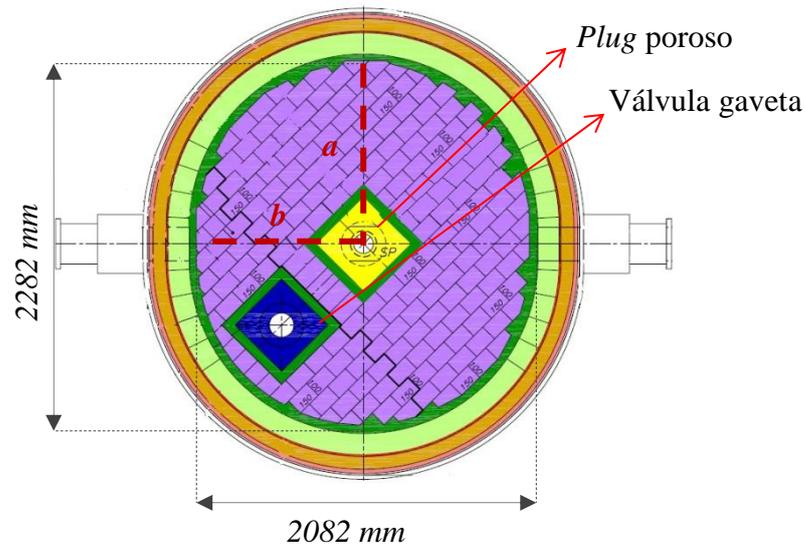


Fonte: CLEAR MECHANIC, 2016.

4.4. Panela siderúrgica

A panela utilizada durante o processo de desgaseificação a vácuo é revestida internamente com refratários magnesianos ($MgO-C$), possui capacidade de 65 t e o vazamento na etapa de lingotamento é realizado através da válvula-gaveta disponível no fundo da panela. A panela é equipada com um único *plug* poroso localizado no centro para injeção de gás inerte. A Figura 15 ilustra um projeto adaptado da panela siderúrgica, em vista superior, considerada neste estudo.

Figura 15 - Vista superior de projeto de panela siderúrgica.



Fonte: Adaptado de projeto.

A Figura 15 indica que a abertura da panela não é um círculo perfeito, aproximando-se, na realidade, de um oblongo³. Todavia, para facilitar os cálculos desenvolvidos neste estudo, considerou-se a seção como sendo elíptica (PEREIRA, 2011). Dessa forma, para fins de cálculo de área da interface aço/escória, pode-se aplicar a equação de área para uma superfície elíptica, conforme apresenta a Equação 3.

$$A_e = \pi * a * b \quad (3)$$

Substituindo os dados da Figura 15 na Equação 3 tem-se uma área de interface aproximada de 3,73 m². Ainda, em uma temperatura média de 1600 °C, o aço líquido possui uma densidade de 6.940 kg/m³ (TURKDOGAN, 1996). Desse modo, considerando 62 t de aço líquido, o volume ocupado é de 7,9 m³. Posteriormente, estes valores serão importantes para os cálculos do parâmetro cinético de agitação do aço líquido, β_s .

4.5. Equipamentos para determinação de composição química

Para o desenvolvimento deste estudo, tornou-se fundamental a caracterização química das amostras coletadas de escória e aço, durante procedimento experimental. Todas as

³ Forma geométrica que possui maior comprimento que largura.

análises químicas foram realizadas em laboratório químico da própria planta industrial. Deste modo, os equipamentos utilizados para determinação de composição química de escória e aço serão apresentados a seguir (Capítulos 4.5.1 e 4.5.2).

4.5.1. Escória

Todas as amostras de escória foram submetidas à análise química através de equipamento de fluorescência de raios-X (FRX). O instrumento empregado neste estudo da fabricante *Philips*, modelo *PW2600*, consiste, basicamente, na exposição da amostra de escória a um feixe de raios-X. Essa fonte de radiação provoca uma excitação dos átomos presentes na amostra, e dessa forma os átomos promovem elétrons a níveis mais energéticos, ficando em estado instável. Segundo Beckhoff *et al.* (2006), o átomo excitado, naturalmente, tende a retornar ao seu estado fundamental (estável) e, com isso, ocorre uma emissão de energia. Finalmente, a identificação e quantificação do elemento presente na amostra tornam-se possíveis devido à energia envolvida ser característica particular de cada elemento químico.

4.5.2. Aço

A análise química das amostras de aço coletadas durante experimento foi determinada para todos os elementos químicos: C, Si, Mn, P, Al, S, Ca e O_{total} (teor de O dissolvido e na forma de óxidos). Para a determinação de composição química destes elementos utilizou-se os seguintes equipamentos:

- Para análise de Si, Mn, P, Al e Ca – *ARL 4460 Optical Emission Spectrometer* (Figura 16);

Figura 16 - ARL 4460 Optical Emission Spectrometer.



Fonte: THERMO FISHER CATALOG, 2016.

- Para análise de C e S – LECO, modelo CS-444LS (Figura 17);

Figura 17 - LECO CS-444LS.



Fonte: GERDAU CHARQUEADAS, 2016.

- Para análise de O_{total} – LECO, modelo TC-436 (Figura 18).

Figura 18 - LECO TC-436.

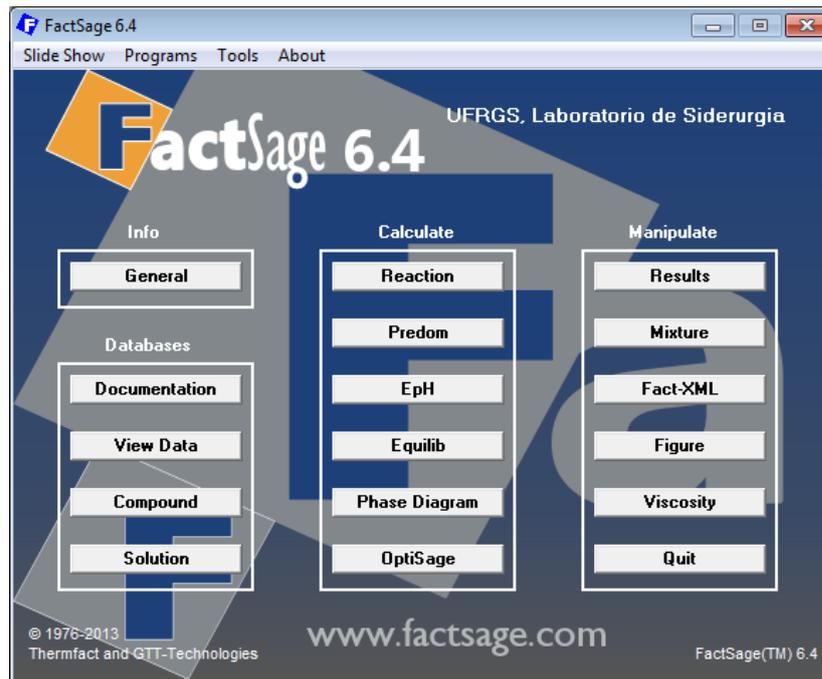


Fonte: Adaptado de REFFATTI, 2014.

4.6. Cálculos termodinâmicos

A técnica de termodinâmica computacional foi aplicada através do *software* comercialmente disponível *FactSage*, versão 6.4. Para elaboração dos cálculos termodinâmicos os bancos de dados empregados neste estudo foram dois, a saber, (1) *FactPS* (para substâncias puras estequiométricas) e (2) *FToxid* (para óxidos e enxofre), ambos foram úteis na criação de diagramas ternários e cálculos de viscosidade das escórias para as condições avaliadas deste estudo. A Figura 19 ilustra a tela principal do *software FactSage* 6.4.

Figura 19 - Tela principal do *FactSage* 6.4.



Os módulos empregados neste estudo foram três: (1) *Equilib* para obtenção da fração líquida e respectiva composição química das escórias, (2) *Viscosity* para cálculos de viscosidade de líquidos e (3) *Phase Diagram* para elaboração dos diagramas pseudo-ternários com cortes isotérmicos.

Atualmente, o *FactSage* conta com a versão 7.0, com revisões e atualizações dos bancos de dados em relação às versões anteriores. Todas as informações a cerca da evolução do *software* ao longo dos últimos seis anos podem ser encontradas no artigo recentemente publicado por Bale *et al.* (2016). Durante os cálculos termodinâmicos desta dissertação, a licença do *software* na versão 7.0 ainda não havia sido adquirida e, por este motivo, a versão anterior (6.4) foi empregada.

4.6.1. Fração líquida das escórias e composição química

O módulo *Equilib* permite obter a fração líquida e a respectiva composição química de escórias. Para isso, basta alimentar o módulo com os dados de entrada de composição química das escórias (CaO, SiO₂, Al₂O₃, MgO), obtidos via técnica de fluorescência de raios-X, comentado anteriormente. Reis (2013) descreve de forma detalhada o *Menu* do módulo

Equilib incluindo os sistemas selecionados e a resposta do *software* quanto às frações formadas (líquida e sólida).

A composição química da fase líquida, resultada do módulo *Equilib*, é então aplicada como dado de entrada para o cálculo da viscosidade no módulo *Viscosity*, descrito a seguir (Capítulo 4.6.2).

4.6.2. Viscosidade efetiva das escórias – η

No módulo *Viscosity* calcula-se a viscosidade do líquido, isto é, sem a presença de sólidos. Dessa forma, o cálculo de viscosidade pode não estimar a realidade para uma escória de Refino Secundário, uma vez que há a presença de fração sólida. Para estimar a viscosidade de forma mais realista, adotou-se a equação proposta em 1952, por *Roscoe–Einstein* (ROSCOE, 1952) como apresenta a Equação 4.

$$\eta = \eta_l(1 - \rho f)^{-2.5} \quad (4)$$

Na Equação 4, η_l representa a viscosidade do líquido e f a fração sólida, ambos obtidos via *FactSage*. Para fins de conhecimento, um breve roteiro sobre o uso do *FactSage* 6.4 para cálculos de viscosidade de líquidos é apresentado no Apêndice C de forma detalhada. O fator ρ representa um parâmetro de interação sólida que, neste estudo, considerando uma concentração diluída de partículas esféricas de diferentes tamanhos, assume-se o valor 1 (BIELEFELDT, VILELA e HECK, 2014). O valor do expoente na Equação 4 está associado à forma geométrica da partícula sólida (ROSCOE, 1952). Todavia, a aplicação da Equação 4 é limitada à suposição de que as partículas sólidas com baixa solubilidade na escória líquida estejam distribuídas de forma homogênea (SEOK *et al.*, 2007).

4.6.3. Diagramas pseudo-ternários

Através do módulo *Phase Diagram*, disponível no *FactSage*, é possível calcular, plotar e editar diagramas de fases unários, binários, ternários e multicomponentes. Os eixos podem aparecer em diversas combinações de T (temperatura), P (pressão), volume (V), composição, atividade, potencial químico, etc. (BALE *et al.*, 2009). Dessa forma, em mais uma das aplicações da termodinâmica computacional, o *FactSage* 6.4 apresenta a

possibilidade de elaboração de diagramas pseudo-ternários, incluindo cortes isotérmicos. Diagramas pseudo-ternários são utilizados quando se deseja plotar um diagrama ternário (com três componentes) considerando um quarto componente com valor fixo.

Neste estudo, usou-se o módulo *Phase Diagram* para calcular e plotar diagramas pseudo-ternários do sistema CaO–SiO₂–Al₂O₃–MgO (com MgO fixo) em corte isotérmico, ilustrando a média de composição química e distribuição das inclusões não-metálicas observadas ao considerar todas as amostras de aço antes e após desgaseificação a vácuo. Dessa forma, torna-se também possível a identificação das fases das inclusões em cada um dos dois grupos de amostras.

4.7. Cálculo do parâmetro cinético de agitação – β_s

A Equação 2 apresentada no Capítulo 3.4.3, caracteriza a cinética de agitação do aço líquido associada ao parâmetro β_s . As unidades de k_s , V, A e t foram aplicadas em m.min⁻¹, m³, m² e min, respectivamente. Importante salientar a fixação de valores da área de interface e do tempo de vácuo, uma vez que a panela siderúrgica empregada foi de mesma capacidade e formato para todas as corridas e somente um tipo de aço foi considerado para fins de estudo.

Para calcular k_s , o coeficiente da cinética de dessulfuração, adotou-se o método apresentado por Turkdogan e Fruehan (1998) *apud* Mendez *et al.* (2012) em seu trabalho, conforme Equação 5. Aplicando a ferramenta *Solver* disponível em *MS Excel* é possível obter valores para k_s .

$$\frac{[S]}{[S_0]} = \frac{1}{1+RL_s} \left[1 + RL_s \exp\left(\frac{-k_s(1+RL_s)t}{RL_s}\right) \right] \quad (5)$$

Na Equação 5, [S] e [S₀] representam, respectivamente, o teor de enxofre no aço líquido após e antes do processo de desgaseificação a vácuo. O fator R corresponde à razão entre massa de escória e massa de aço (Equação 6). Estas massas são de 1,2 t para escória e 62 t para aço. Finalmente, L_s, representa a partição de enxofre que é mostrada pela Equação 7.

$$R = m_{escória}/m_{aço} \quad (6)$$

$$L_s = (S)/[S] \quad (7)$$

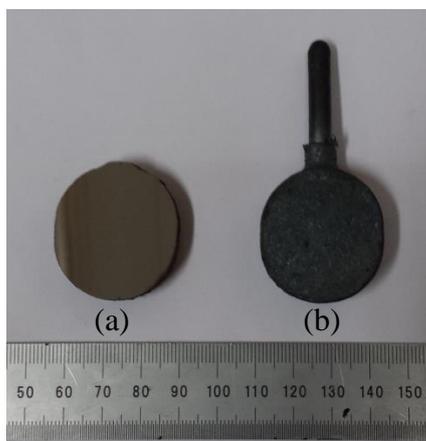
Na Equação 7, (S) indica o teor de enxofre na composição da escória e [S] o teor de enxofre no aço. Destaca-se que todas as composições químicas são dadas em porcentagem em massa. Todos os dados foram providos a partir de medidas rotineiras no ambiente de planta siderúrgica.

4.8. Análise de inclusões não-metálicas

A correta identificação e caracterização de inclusões não-metálicas são fundamentais no processo de análise de limpeza inclusionária de aços especiais. Existe uma variedade de técnicas disponíveis para avaliar tamanho, distribuição, morfologia e composição química de inclusões. Sendo assim, a fim de garantir os padrões de qualidade exigidos, as indústrias siderúrgicas apostam em técnicas de análise para identificar o teor de inclusões nos aços.

As amostras de aço, ou “*lollipops*”, sem presença de desoxidante, foram submetidas à análise inclusionária. Para análise, as amostras de aço foram devidamente preparadas com lixamento em lixas de sequência ANSI 120, 220, 400 e 600. Posteriormente, as amostras foram então polidas com pasta de diamante de granulometria de 3 e 1 μm . A Figura 20 ilustra a amostra “*lollipop*” de aço na condição (a) com preparação e na condição (b) anterior à preparação para análise de inclusões.

Figura 20 - Amostras de aço “lollipop” (a) após e (b) antes da preparação para análise de inclusões.



A seguir, será apresentado o método para a caracterização das inclusões não-metálicas (Capítulos 4.8.1 e 4.8.2).

4.8.1. *Aspex Explorer* SEM/EDS

Em um trabalho recentemente desenvolvido por Bartosiaki *et al.* (2015), destaca-se as principais técnicas e suas características na análise de inclusões, incluindo informações a cerca de vantagens/desvantagens e limitações. Uma das técnicas mais empregadas na análise de inclusões é através do equipamento automatizado *Aspex*, equipado com SEM/EDS (BARTOSIAKI *et al.*, 2015; CHEN *et al.*, 2013; YANG *et al.*, 2015; BIELEFELDT e VILELA, 2014). O sistema automatizado permite a obtenção de informações (composição química, posição, morfologia e tamanho) sobre todas as partículas, isto é, inclusões, identificadas na amostra. Entretanto, torna-se necessário o conhecimento de filtros que o sistema venha a aplicar, uma vez que a análise é dita semi-quantitativa, sendo possível, dessa forma, a distorção de alguns resultados.

Neste estudo, a análise de inclusões não-metálicas foi desenvolvida através do equipamento *Aspex*, modelo *Explorer*. Este equipamento é equipado com a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Espectroscopia por Dispersão em Energia (EDS), promovendo uma análise elementar automatizada dos elementos químicos presentes nas inclusões. É importante aplicar os procedimentos apresentados pela fabricante do microscópio para saturação de filamento, alinhamento de coluna e outros parâmetros para

otimização da qualidade de imagem. Todavia, neste estudo, em questão, as imagens observadas com a técnica SEM não serão mostradas.

A partir do equipamento *Aspex*, o sistema automatizado realiza buscas por partículas em uma região retangular, especificada pelo usuário. Os parâmetros da análise EDS são ajustados com base na norma ASTM 2142-08:

- Atribuir a voltagem de aceleração apropriadamente para o intervalo elementar de interesse. Uso da faixa de 10-15 kV é considerado típico, ainda que valores mais baixos ou mais altos sejam aconselhados dependendo da aplicação em particular.
- Considerar um ângulo de 90° entre a superfície da amostra e o feixe de elétrons.
- Calibrar o analisador de raios-X para faixa recomendável de 0-10 keV.

4.8.2. Composição dos óxidos

Os resultados providos através do *Aspex* da análise elementar das amostras de aço são convertidos em óxidos estáveis (CaO, SiO₂, Al₂O₃, MgO) a partir de relações estequiométricas do composto em questão, da massa atômica do elemento e da massa medida na análise EDS. Esta conversão é obtida com o auxílio de uma tabela desenvolvida em *MS Excel* pelo Laboratório de Siderurgia (LaSid/UFRGS) que é equipada com um algoritmo que aplica filtros e direciona a partícula em grupos de compostos (cálcio-aluminosilicatos, cálcio-aluminatos, espinélios e sulfetos), conforme critérios mostrados pela Tabela 4. Outros autores descrevem essa mesma tabela em seus trabalhos (REIS, BIELEFELDT e VILELA, 2014b; BIELEFELDT e VILELA, 2014).

Tabela 4 – Critérios de filtros na classificação das partículas.

| Tipo de inclusão | Condição |
|-------------------|---|
| {Unclassified} | $Mn > 10$ and $S > 10$ and $DPerp < 2$ |
| Si | $Si \geq 75$ |
| Salts | $Na \geq 10$ or $Cl \geq 10$ |
| TiN-Nb-Al | $Ti \geq 30$ and $Nb \geq 10$ and $Al \geq 5$ |
| TiN-Nb | $Ti \geq 30$ and $Nb \geq 10$ and $(Nb+Ti) \geq 50$ |
| Ti-Al | $Ti \geq 10$ and $Al \geq 10$ and $(Ti+Al)/(Mn+S+Al+Ti) \geq 0,8$ |
| Al-Mg-Ca | $Al \geq 30$ and $Ca \geq 10$ and $Mg \geq 5$ and $(Al+Ca+Mg) \geq 70$ and $(100*S/(Ca+Al+S)) < 10$ |
| Al-Mg | $Al \geq 50$ and $Mg \geq 2.5$ and $(Al+Mg) \geq 70$ and $(100*S/(Ca+Al+S)) < 10$ |
| Alumina | $Al \geq 85$ |
| Al/Ca 0,8 - 1.5 | $(Al+Mg+Ca) \geq 5$ and $(100*S/(Ca+Al+S)) < 10$ and $Ca > 20$ and $Al > 20$ and $(Ca+Al) \geq 65$ and $Al/Ca \geq 0,8$ and $Al/Ca < 1.5$ |
| Al/Ca 1,5 - 3 | $(Al+Mg+Ca) \geq 5$ and $(100*S/(Ca+Al+S)) < 10$ and $Ca > 20$ and $Al > 20$ and $(Ca+Al) \geq 65$ and $Al/Ca \geq 1,5$ and $Al/Ca < 3$ |
| Al/Ca over 3 | $(Al+Mg+Ca) \geq 5$ and $(100*S/(Ca+Al+S)) < 10$ and $Ca > 20$ and $Al > 20$ and $(Ca+Al) \geq 65$ and $Al/Ca \geq 3$ |
| Oxides | $(Al+Mg+Ca) \geq 5$ and $(100*S/(Ca+Al+S)) < 10$ |
| CaS-Oxide | $(Al+Mg) \geq 5$ and $(Ca+S) \geq 5$ and $Ca > S$ and $Mn < 5$ and $Si < 5$ |
| CaS-Oxide-MnS | $(Al+Mg) \geq 5$ and $(Ca+S) \geq 5$ and $Ca > S$ and $S > Mn$ and $Mn > 2$ |
| CaS-Oxide-MnS | $(Al+Mg) \geq 5$ and $Ca > 5$ and $(Mn+S) \geq 5$ and $Si < 5$ and $Ca \geq (S-2-(Mn/2))$ and $Mn > 2$ |
| CaS-AlOxide - MnS | $(Al+Mg) \geq 5$ and $Si < 5$ and $(Mn+S) > 5$ and $Ca > 5$ and $Ca < (S-2-(Mn/2))$ and $Mn > 2$ |
| CaS-MnS | $S \geq 10$ and $Ca \geq 5$ and $(Al+Mg) < 5$ and $Si < 5$ and $Mn \geq 5$ |
| CaS | $(Mn+Al+Mg) < 5$ and $Ca \geq 10$ and $S \geq 10$ and $Si < 5$ |
| Si Misc | $Si \geq 30$ |
| Ti | $Ti/(Mn+S+Ti) > 0,9$ and $Mn < 10$ and $S < 10$ and $Ti > 70$ |
| TiS | $Ti/(Mn+S+Ti) > 0,7$ and $Mn < 10$ and $S > 10$ and $Ti > 70$ |
| Ti-MnS | $Mn/S \geq 1.7$ and $Ti \geq 5$ and $(Mn+S+Ti) \geq 80$ and $S \geq 5$ |
| TiAl-MnS | $Ti \geq 10$ and $(Mn+S) \geq 10$ and $S \geq 5$ and $Al \geq 5$ |
| TiS-MnS | $Ti \geq 10$ and $(Mn+S) \geq 10$ and $S \geq 5$ |
| MnS-Oxide | $Mn > S$ and $(Al+Mg) \geq 5$ and $(Mn+S) \geq 5$ and $Si < 5$ |
| MnS-Si | $Si \geq 2$ and $(Mn+S) > 50$ and $Mn \geq 5$ and $S \geq 5$ |
| MnS | $Mn \geq 10$ and $S \geq 10$ |
| {Unclassified} | True |

4.9. Análise estatística ANOVA

Para este trabalho, adotou-se o método estatístico de análise de variância *ANOVA One-Way* (fator único) e *Two-Way* (dois fatores). O método estatístico pode ser encontrado no programa *MS Excel* como “*Add-ins*” de pacotes estatísticos, que incluem, inclusive, outros métodos de avaliação.

A análise de variância é a metodologia estatística que avalia a significância de diversos fatores e interações. O objetivo da análise é identificar se os valores da variável resposta medidos nos grupos diferem entre si devido ao efeito do fator controlável. A formulação matemática exige a consideração de duas hipóteses:

- H_0 – não há diferenças significativas entre grupos;
- H_1 – há diferenças significativas entre grupos.

O resultado da análise é obtido através do teste F. Para isso, compara-se o $F_{\text{calculado}}$ com o F_{tabelado} , se $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$ (ou valor-P < 0,05), rejeita-se a hipótese H_0 . Isso indica que há diferenças significativas entre os grupos, provocado pelo fator controlável em estudo (RIBEIRO e CATEN, 2014).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo contempla todos os resultados obtidos com base nos objetivos listados no início deste estudo (ver Capítulo 2). Cada resultado, em específico, é discutido de forma a alicerçar fundamentos importantes descritos na literatura. Na divisão deste capítulo, apresentam-se as composições providas da análise química de aço e escória. De forma detalhada, informações a cerca da população de inclusões não-metálicas também são mostradas. Para finalizar, resultados de cálculos termodinâmicos e de parâmetro cinético embasam uma discussão mais profunda sobre a limpeza dos aços.

5.1. Composição química de aço e escória

Os resultados em composição química das amostras de aço e escória, coletadas antes (AN) e após (AP) vácuo, são mostrados na Tabela 5 e Tabela 6, respectivamente. Apresenta-se a composição química para os principais elementos presentes no aço.

Tabela 5 - Composição química de aço (AN) antes e (AP) após desgaseificação a vácuo (% em massa).

| Amostra | C | | Mn | | Si | | P | | Ca | | Al | | S | |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|
| | AN | AP | AN | AP | AN | AP | AN | AP | AN | AP | AN | AP | AN | AP |
| ST1 | 0,371 | 0,378 | 1,299 | 1,363 | 0,653 | 0,672 | 0,019 | 0,021 | 0,0036 | 0,0010 | 0,007 | 0,006 | 0,012 | 0,008 |
| ST2 | 0,365 | 0,363 | 1,388 | 1,386 | 0,660 | 0,655 | 0,023 | 0,023 | 0,0014 | 0,0006 | 0,006 | 0,005 | 0,008 | 0,006 |
| ST3 | 0,357 | 0,267 | 1,339 | 1,322 | 0,653 | 0,642 | 0,018 | 0,019 | 0,0008 | 0,0005 | 0,005 | 0,005 | 0,012 | 0,009 |
| ST4 | 0,360 | 0,356 | 1,313 | 1,307 | 0,649 | 0,631 | 0,018 | 0,018 | 0,0007 | 0,0003 | 0,006 | 0,006 | 0,016 | 0,009 |
| ST5 | 0,362 | 0,369 | 1,306 | 1,335 | 0,656 | 0,657 | 0,019 | 0,019 | 0,0006 | 0,0004 | 0,006 | 0,006 | 0,015 | 0,008 |
| ST6 | 0,366 | 0,373 | 1,355 | 1,339 | 0,645 | 0,636 | 0,024 | 0,024 | 0,0008 | 0,0005 | 0,005 | 0,005 | 0,013 | 0,007 |
| ST7 | 0,347 | 0,356 | 1,314 | 1,355 | 0,617 | 0,636 | 0,027 | 0,027 | 0,0009 | 0,0007 | 0,006 | 0,005 | 0,012 | 0,007 |
| ST8 | 0,354 | 0,365 | 1,320 | 1,328 | 0,635 | 0,693 | 0,023 | 0,024 | 0,0009 | 0,0004 | 0,006 | 0,006 | 0,013 | 0,008 |
| Média | 0,360 | 0,353 | 1,329 | 1,342 | 0,646 | 0,653 | 0,021 | 0,022 | 0,0012 | 0,0006 | 0,006 | 0,006 | 0,013 | 0,008 |
| Desvio-padrão | 0,008 | 0,036 | 0,030 | 0,025 | 0,014 | 0,021 | 0,003 | 0,003 | 0,001 | 0,000 | 0,001 | 0,001 | 0,002 | 0,001 |

A Tabela 5 indica que as maiores variações ocorreram para os elementos Ca e S. Para os demais elementos químicos, a análise mostrou pouca ou, praticamente nenhuma diferença, como é o caso do Al. Para melhor ilustrar a variação de composição química dos elementos Ca e S no aço líquido, na Figura 21, apresentam-se as médias observadas para cada elemento, incluindo o desvio-padrão.

Para as escórias, a Figura 22 mostra os valores da Tabela 6, incluindo, também, os desvios-padrão observados para cada composto.

Figura 21 - Variação da composição química de Ca e S.

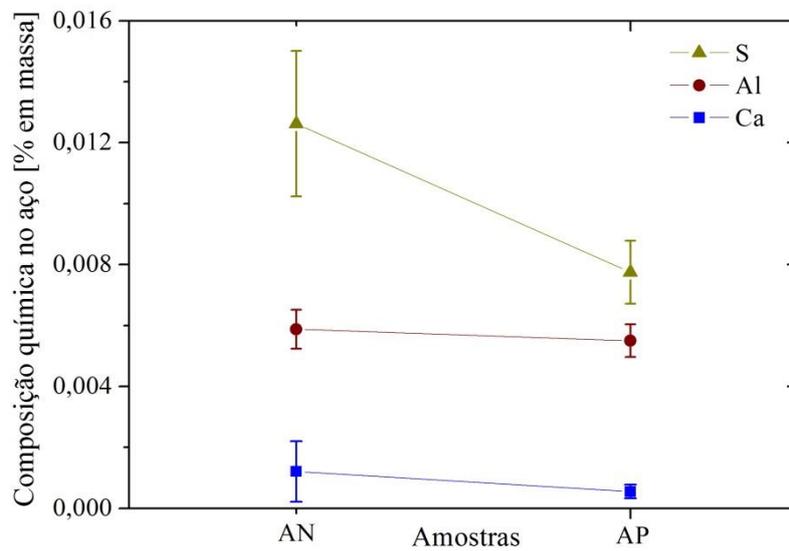
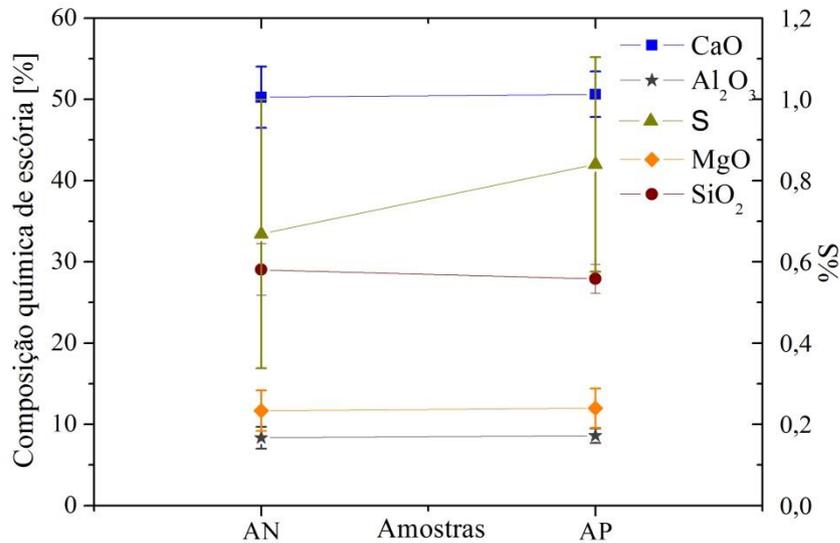


Tabela 6 - Composição química de escória (AN) antes e (AP) após desgaseificação a vácuo (%).

| Amostra | CaO | | Al ₂ O ₃ | | MgO | | SiO ₂ | | S | | CaO/SiO ₂ | | CaO/Al ₂ O ₃ | |
|---------------|-------|-------|--------------------------------|------|-------|-------|------------------|-------|------|------|----------------------|------|------------------------------------|------|
| | AN | AP | AN | AP | AN | AP | AN | AP | AN | AP | AN | AP | AN | AP |
| SL1 | 51,26 | 51,63 | 7,24 | 7,96 | 11,81 | 12,81 | 29,07 | 26,84 | 0,61 | 0,77 | 1,76 | 1,92 | 7,08 | 6,49 |
| SL2 | 47,40 | 47,11 | 8,35 | 8,10 | 14,42 | 14,46 | 29,33 | 29,79 | 0,50 | 0,55 | 1,62 | 1,58 | 5,68 | 5,82 |
| SL3 | 49,02 | 52,09 | 5,80 | 7,07 | 10,23 | 12,21 | 34,61 | 27,99 | 0,34 | 0,64 | 1,42 | 1,86 | 8,45 | 7,37 |
| SL4 | 55,41 | 54,83 | 9,79 | 9,32 | 9,60 | 9,56 | 24,23 | 25,10 | 0,97 | 1,19 | 2,29 | 2,18 | 5,66 | 5,88 |
| SL5 | 55,71 | 51,55 | 8,12 | 9,03 | 9,35 | 8,05 | 25,55 | 30,12 | 1,27 | 1,25 | 2,18 | 1,71 | 6,86 | 5,71 |
| SL6 | 50,61 | 51,39 | 8,87 | 9,35 | 10,57 | 12,05 | 29,57 | 26,39 | 0,38 | 0,82 | 1,71 | 1,95 | 5,71 | 5,50 |
| SL7 | 45,40 | 46,11 | 8,74 | 8,31 | 16,47 | 15,48 | 28,96 | 29,51 | 0,43 | 0,59 | 1,57 | 1,56 | 5,19 | 5,55 |
| SL8 | 47,21 | 50,31 | 9,92 | 9,78 | 11,03 | 11,36 | 30,99 | 27,63 | 0,85 | 0,91 | 1,52 | 1,82 | 4,76 | 5,14 |
| Média | 50,60 | 51,06 | 8,41 | 8,69 | 11,76 | 12,09 | 29,23 | 28,14 | 0,67 | 0,84 | 1,76 | 1,82 | 6,17 | 5,88 |
| Desvio-padrão | 3,78 | 2,81 | 1,35 | 0,91 | 2,51 | 2,42 | 3,17 | 1,79 | 0,33 | 0,26 | 0,31 | 0,21 | 1,21 | 0,70 |

Figura 22 - Variação da composição química da escória.



A Tabela 6 mostra que a composição química das escórias é bastante similar entre as amostras AN e AP, para os componentes CaO, SiO₂, Al₂O₃ e MgO. Entretanto, para o teor de S na escória, nota-se diferença entre os grupos de amostras. De forma esperada, o teor médio de S aumentou na escória, através da incorporação do S do aço. Desse modo, a composição química das amostras de aço apresenta algumas diferenças, como pode ser visto pela Tabela 5. Após os 20 minutos de tratamento em vácuo, os elementos Ca e S diminuíram para todas as corridas. A redução de Ca, em média, foi de 50% e a de S de 38,5%. De acordo com Steneholm *et al.* (2013), um tempo de 20 minutos de dessulfuração promove uma redução de cerca de 50% no teor de S em relação à sua concentração inicial. É importante complementar que durante o processo a vácuo, além da remoção de gases, o processo auxilia na dessulfuração do aço líquido, uma vez que há agitação constante e interação com a escória. Pela Figura 22 observa-se, também, um elevado desvio-padrão tanto antes como após o tratamento a vácuo para o teor de S na escória. Este desvio padrão pode estar associado às diferentes condições de processo como, por exemplo, às diferentes concentrações de CaO na escória e também de basicidade binária (CaO/SiO₂), parâmetros que afetam a taxa de dessulfuração do aço e, dessa forma, modificando a capacidade da escória na absorção de enxofre. Além da composição química das escórias, o fenômeno da emulsificação da escória também pode contribuir para os diferentes teores de S no aço. Os diferentes sequenciais não apresentaram efeito notório quanto à distribuição de Ca e S nas amostras de aços.

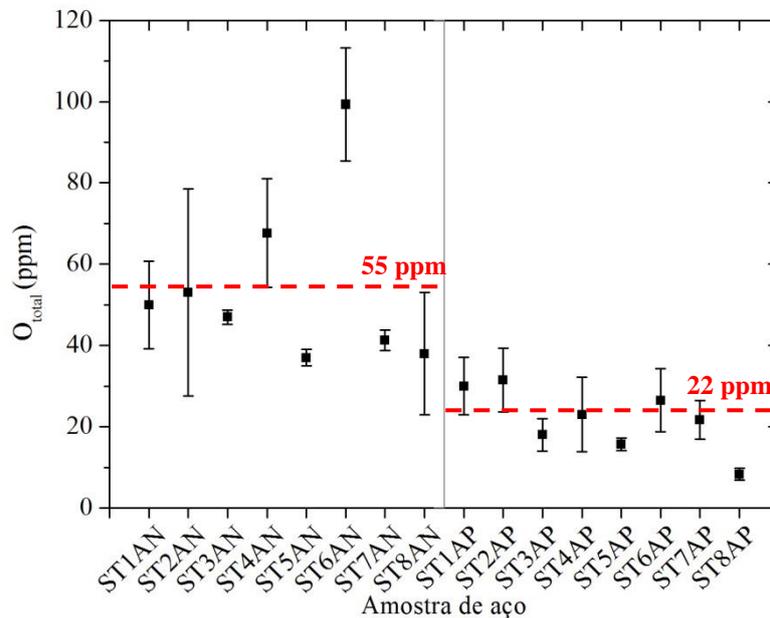
O elemento Al não apresentou diferenças entre as amostras AN e AP, sendo considerado como elemento residual (até 0,007% em massa) proveniente do processo de desoxidação durante vazamento na panela e/ou como impureza nas ferroligas. Para ajuste de composição química, a adição de Al é realizada posteriormente à abertura da câmara de vácuo, ao final do processo de desgaseificação, através da injeção de fios de Al. Para os demais elementos químicos, a saber, C, Mn, Si e P não houve grandes variações entre as amostras AN e AP.

5.2. Análise de Oxigênio total

O conceito de oxigênio total (O_{total}) é frequentemente aplicado para avaliar a limpeza de óxidos no aço, que inclui o teor de oxigênio dissolvido e o oxigênio contido na forma de óxidos (inclusões) (JIANG, WANG e WANG, 2012). Ainda, de acordo com Bielefeldt (2005), a medida de O_{total} é utilizada por algumas empresas para indicar o índice de limpeza inclusionária de seus produtos.

A Figura 23 ilustra o teor de O_{total} nas duas condições amostradas: antes e após a desgaseificação a vácuo. Cada amostra de aço foi medida três vezes para a análise de O_{total} , a fim de garantir maior exatidão nos resultados e, então, calculou-se a média aritmética destes valores. Entretanto, ainda assim, é possível identificar alguns pontos com grande desvio-padrão, principalmente nas amostras de aço anteriores ao processo a vácuo.

Figura 23 - Resultados de O_{total} nas amostras de aço.



Através da Figura 23 é possível constatar uma tendência de decréscimo no teor de O_{total} no aço após o tratamento de desgaseificação a vácuo, com uma média que reduz de 55 para 22 ppm. Em verdade, este comportamento já era esperado e, inclusive, reportado por outros autores (RIYAHIMALAYERI e ÖLUND, 2013; RIYAHIMALAYERI, ÖLUND e SELLEBY, 2013). Segundo Zhang (2006), o teor de O_{total} pode ser tomado como uma medida indireta e qualitativa do teor de inclusões (óxidos) presentes no aço. Neste contexto, com a redução do O_{total} após o tratamento de desgaseificação a vácuo, pode-se dizer que houve, também, redução do teor de inclusões nas amostras de aço. Maiores comentários sobre a população de inclusões serão apresentados no Capítulo 5.3. Com relação à posição de sequência das amostras coletadas, não foi identificada dependência clara com o teor de O_{total} .

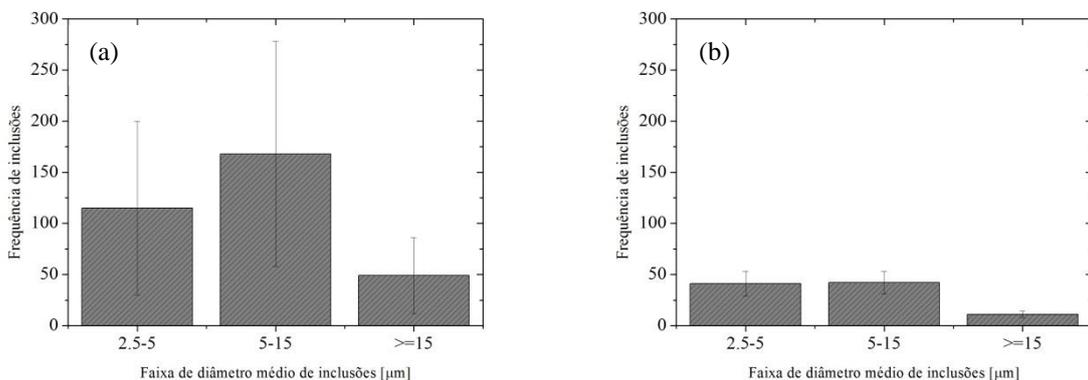
Para certificar-se da existência de diferença significativa entre as amostras de aço antes e após desgaseificação a vácuo, quanto ao teor de oxigênio total, foi realizada análise estatística aplicando o método *One-way* (fator único) ANOVA. O resultado para *valor-P* indica que há diferenças significativas entre os grupos de amostras (antes e após a desgaseificação a vácuo), tendo em vista que o valor obtido foi de 0,02 (< 0,05). Em outras palavras, significa que a chance dessa diferença entre os grupos de amostras de aço ser devido ao acaso (e não um efeito do tratamento a vácuo) é menor que 5%, mais precisamente, em torno de 2%. O resultado completo desta análise aparece no Apêndice D (Tabela 7).

Embora o oxigênio ativo não tenha sido medido, é possível estimar com base em estudo anterior (BIELEFELDT, 2005) o que é esperado, mesmo que tenha sido avaliado outro tipo de aço. Com a agitação durante a desgaseificação a vácuo, a temperatura do aço diminui e, com isso, também o oxigênio ativo. Inclusive, em alguns casos, o teor de oxigênio ativo pode ser confundido com o O_{total} , uma vez que ambos apresentam teores em ppm bastante próximos. Conforme relatado por Bielefeldt (2005), com a adição de Al realizada após o tratamento a vácuo, pode-se verificar um decréscimo ainda maior do teor de O_{total} , tendo em vista a diminuição do oxigênio ativo. Neste instante, o oxigênio ativo diminui para valores próximos a 5 ppm, enquanto que o oxigênio total fica em torno de 30 ppm com a formação de óxidos.

5.3. Análise da população de inclusões

Todas as amostras de aço foram analisadas em relação à população de inclusões. As Figuras 24(a) e 24(b) retratam a frequência média de inclusões, considerando somente óxidos, em três faixas de diâmetros: 2,5-5, 5-15 e ≥ 15 μm . A contagem completa de inclusões não-metálicas correspondente a cada corrida avaliada durante a desgaseificação a vácuo pode ser conferida no Apêndice A.

Figura 24 – Média de frequência de inclusões (a) antes e (b) após desgaseificação a vácuo.

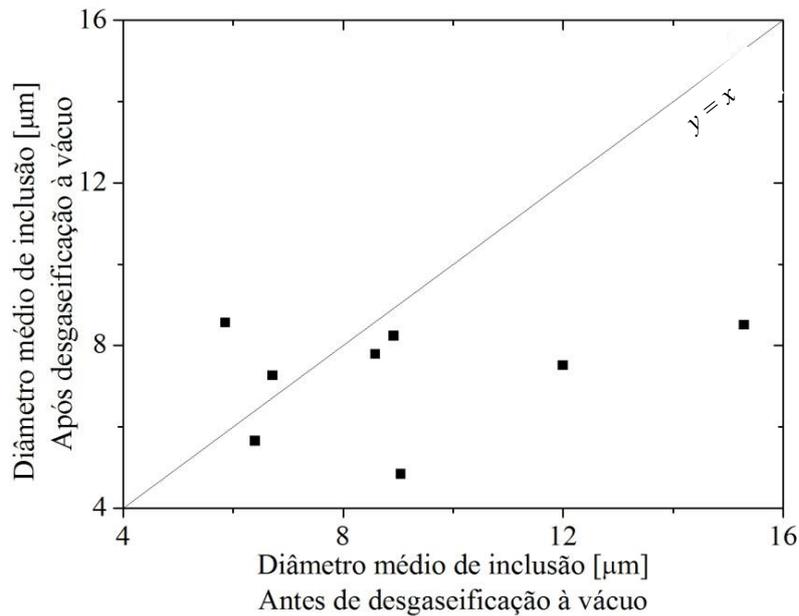


A Figura 24 mostra que a faixa de diâmetro de inclusões com maior população, tanto antes como depois do tratamento a vácuo, é a faixa intermediária de 5-15 μm . Todavia, é possível observar um decréscimo expressivo na população de inclusões entre as condições

antes e após tratamento de desgaseificação. Este fato reforça a capacidade da estação de vácuo na remoção de inclusões. A remoção de inclusões durante o vácuo atinge 64, 75 e 78% para as faixas de diâmetro de 2,5-5, 5-15 e ≥ 15 μm , respectivamente. A maior média de remoção associada às inclusões de maior diâmetro (≥ 15 μm) está de acordo com o fenômeno de flotação que relaciona uma maior velocidade de ascensão às partículas de maior diâmetro e, que dessa forma, são mais facilmente removidas (REIS, BIELEFELDT e VILELA, 2014a). Ainda analisando a Figura 24, nota-se que, para a condição antes do vácuo (Figura 24(a)) existe um elevado desvio-padrão associado. A população de inclusões para as diferentes amostras de aço, antes da etapa de vácuo, mostra-se com altos desvios-padrão, devido às variações na frequência de inclusões observada para cada amostra de aço (Apêndice A). Por outro lado, a Figura 24(b) retrata uma condição mais estabilizada, garantida pelo processo de vácuo que, por sua vez, neste estudo, diminuiu a frequência de inclusões para menos de 50 inclusões, em relação às três faixas de diâmetro consideradas. Tendo em vista a diminuição do teor de O_{total} após vácuo comentado anteriormente, pode-se inferir que a diminuição do O_{total} está relacionada com a queda na população de inclusões não-metálicas no aço.

Este comportamento de decréscimo na população de inclusões após desgaseificação a vácuo do aço também é confirmado em demais trabalhos (CAPURRO, CERRUTTI e CICUTTI, 2015; KANG, 2007; KANG, NZOTTA e SICHEN, 2007; STENEHOLM, ANDERSSON e JÖNSSON, 2006; STENEHOLM *et al.*, 2007). No entanto, é reportado em alguns estudos (CAPURRO, CERRUTTI e CICUTTI, 2015; KANG, 2007) um aumento de inclusões maiores que 11,3 μm após o tratamento a vácuo, associadas ao aprisionamento de partículas do revestimento refratário da panela durante a atividade de desgaseificação. A Figura 25 ilustra o comportamento da variação de tamanho das inclusões após o tratamento a vácuo observado neste estudo.

Figura 25 - Variação do tamanho de inclusão após desgaseificação a vácuo (cada ponto representa uma corrida).



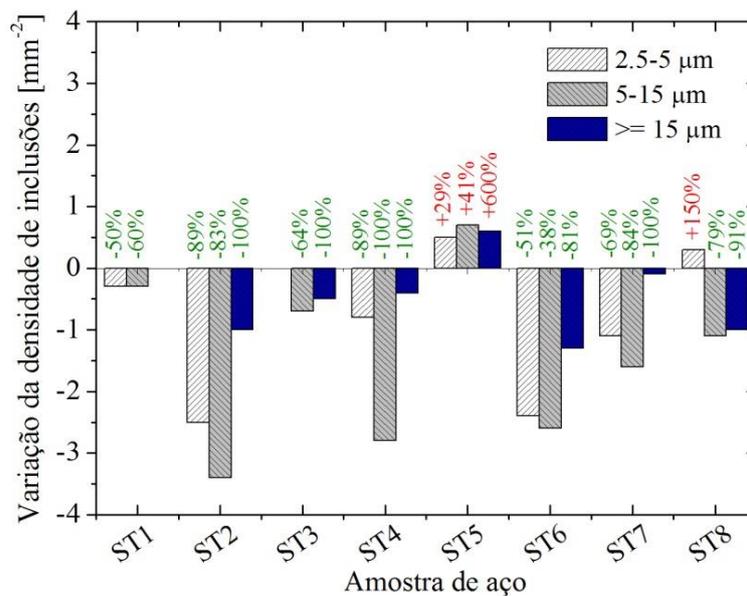
É possível interpretar a Figura 25 através de duas abordagens diferentes: por diâmetro médio e por faixa de maior população de inclusões. Analisando, primeiramente, por diâmetro médio, pode-se observar uma diminuição do tamanho médio das inclusões após a desgaseificação a vácuo. Entretanto, quando se considera a análise por faixa de maior população de inclusões, isto é, de 5 a 15 μm , observa-se que existe oito corridas (pontos na Figura 25) após a desgaseificação frente a sete corridas para a condição antes da desgaseificação. Nesta abordagem, as inclusões aumentaram seus tamanhos após o processo a vácuo.

Considerando o diâmetro médio das inclusões, Capurro, Cerrutti e Cicutti (2015) identificaram que o tamanho médio das inclusões deve aumentar após o tratamento sob vácuo através de um mecanismo de coalescência. Entretanto, conforme proposto por Payandeh e Soltanieh (2007), a colisão de duas partículas (inclusões) nem sempre promove sua coalescência. Os autores defendem que a partir de uma agitação forte (que ocorre no processo de desgaseificação) ocorre o fenômeno inverso, colapsando partículas maiores, formadas anteriormente, em partículas menores. No estudo realizado por Kang (2007), o autor constata que a aglomeração entre as inclusões é dependente de sua espécie. Os resultados obtidos pelo autor (KANG, 2007) apontam que inclusões de alumina apresentam um crescimento bastante rápido, através do processo de atração e aglomeração. Ao contrário das partículas constituídas de cálcio-aluminatos e espinélios, que apresentaram baixos níveis de coalescência.

No seu estudo, Kang (2007) também apresentou resultados da população de inclusões em relação à idade de panela. O autor observou que em todas as corridas avaliadas houve um aumento de inclusões maiores que 11,3 μm quando se usou panelas de maior idade. Em contraste, também se notou que, quando panelas novas eram empregadas, o número de inclusões maiores diminuiu após a desgaseificação a vácuo. Entretanto, neste trabalho, a idade de panela não foi considerada, ainda que possa ser um fator de importância no entendimento da população de inclusões antes e após processo de refino a vácuo.

A densidade de inclusões é uma medida importante do grau de limpeza de aços. A seguir, na Figura 26, apresenta-se a variação da densidade de inclusões com a aplicação da desgaseificação a vácuo. Os resultados de variação da densidade de inclusões foram obtidos através da diferença entre a densidade antes e após a desgaseificação.

Figura 26 - Variação da densidade de inclusões após desgaseificação a vácuo para cada uma das oito corridas.



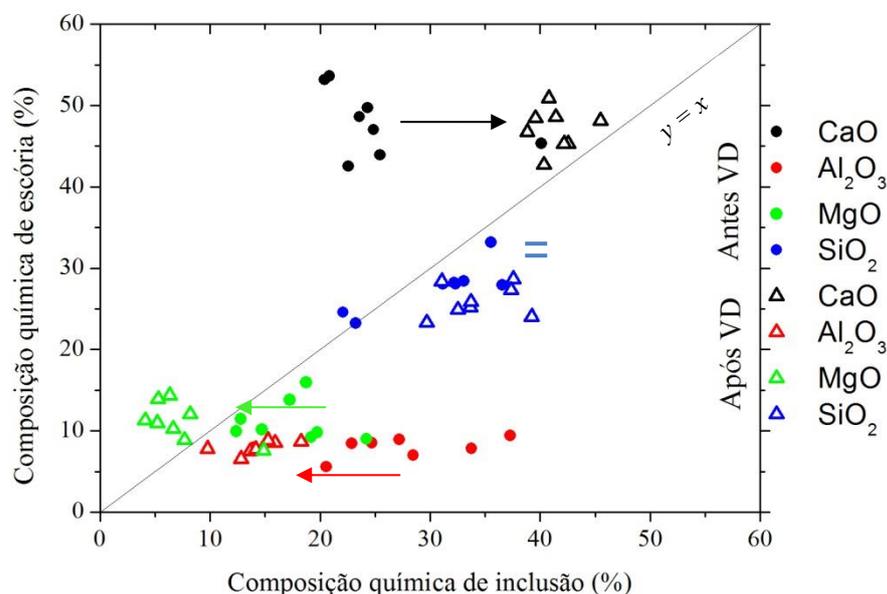
Nota-se, pela Figura 26, uma redução da densidade de inclusões para quase todas (7) amostras de aço. Todavia, como se identifica pela amostra ST5, houve um aumento da densidade de inclusões após a desgaseificação a vácuo, em todas as faixas de diâmetro. De forma mais crítica, observa-se um aumento de 600% em inclusões por mm^2 de amostra após o tratamento a vácuo, quando a densidade aumenta de 0,1 para 0,6 inclusões/ mm^2 , para inclusões $\geq 15 \mu\text{m}$. Em um estudo sobre as características de inclusões durante a

desgaseificação a vácuo realizado por Steneholm, Andersson e Jönsson (2006), também se reportou um incremento na densidade de inclusões após o vácuo para algumas corridas avaliadas. Segundo os autores, este fato pode estar relacionado a alguma alteração na composição de escória. Um aumento do teor de CaO na escória pode afetar as propriedades interfaciais da inclusão, dificultando o processo de separação da inclusão no aço para escória. De fato, a amostra de escória SL5, que corresponde à amostra de aço ST5, apresenta o mais alto teor de CaO em relação às outras amostras, ainda que fontes externas de inclusão não possam ser desconsideradas como, por exemplo, erosão do desenho refratário (BESKOW *et al.*, 2004). Da mesma forma, Capurro, Cerrutti e Cicutti (2015) observaram um aumento na densidade de inclusões para a faixa $\geq 11,3 \mu\text{m}$. Ainda na Figura 26, se nota um pequeno incremento por inclusões menores (2,5-5 μm), na amostra ST8.

5.4. Composição química das inclusões

Após o processo de desgaseificação a vácuo, é possível observar mudanças na composição química das inclusões e da escória. De modo a comparar a evolução das composições entre inclusões e escória, com relação às condições antes e após o tratamento a vácuo, apresenta-se a Figura 27. À medida que os pontos se aproximam da linha $y = x$, dá-se a igualdade entre as composições químicas. Deve-se levar em consideração que os óxidos apresentados são puros nas escórias e inclusões, sendo, portanto, um fator limitante.

Figura 27 – Variação da composição química de escória e inclusões (cada ponto representa a composição química média de cada corrida).



Pela Figura 27, é notável um aumento do teor de CaO nas inclusões que pode ser explicado através da interação entre escória e aço (CAPURRO, CERRUTTI e CICUTTI, 2015) durante agitação do aço líquido sob atmosfera de vácuo. De acordo com Médioni (2014), uma forte agitação e a cinética aumentada durante o tratamento a vácuo favorecem a redução da diferença entre as composições das inclusões e escória. O mesmo autor, ainda, reporta que os valores de composição química de escória e inclusões não são similares, devido à existência de outras fontes de inclusões à parte do aprisionamento de partículas provenientes da camada de escória. Como comentado anteriormente por Beskow *et al.* (2004), essas fontes de inclusões podem ser formadas a partir do fenômeno de erosão e/ou arraste do revestimento refratário. Com a aproximação entre as composições de inclusões e escória identificada pela Figura 27, pode-se constatar, também, através de uma análise mais profunda, uma diminuição da força motriz de dissolução da inclusão pela escória. A diferença entre as composições de inclusões e escória observadas nas amostras antes do tratamento a vácuo, indicam a condição com maior força motriz para dissolução destas partículas.

Como observado, o teor de CaO aumenta nas inclusões após a desgaseificação a vácuo. Por outro lado, os teores de Al₂O₃ e MgO diminuem. Para o caso representado pela SiO₂, não é possível observar-se uma grande variação do seu teor após o tratamento a vácuo, porém a composição das inclusões já se localizava bem próxima à composição da escória

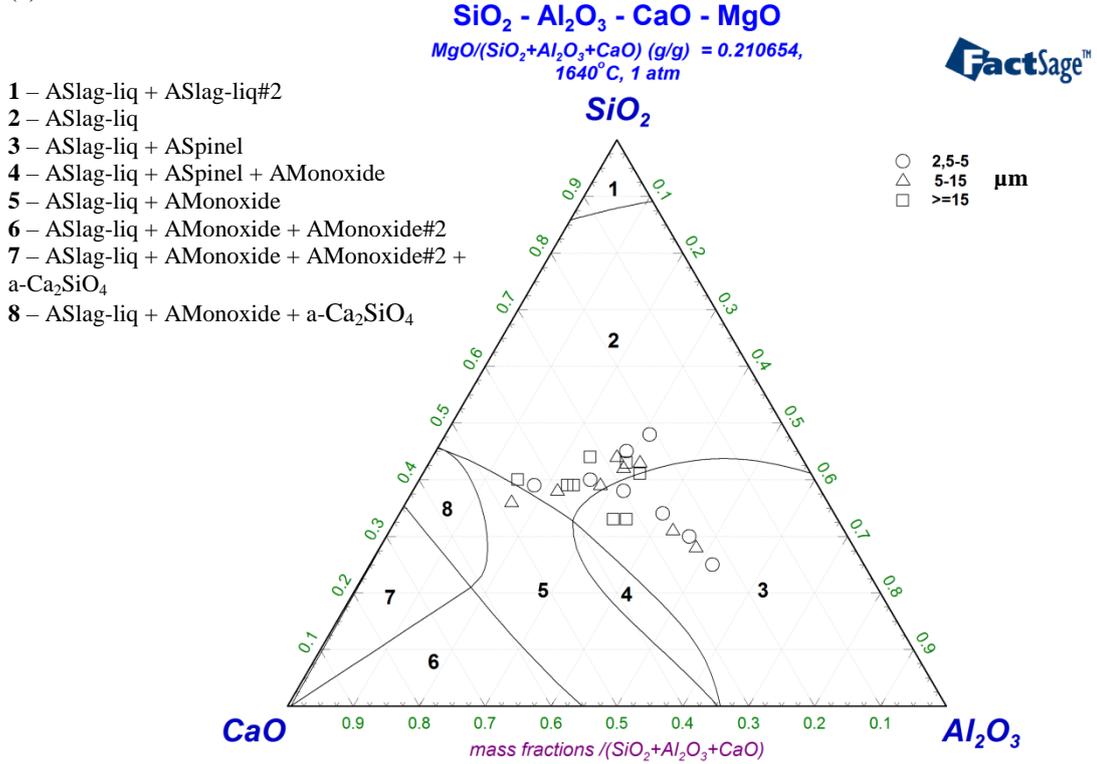
antes mesmo do processo de desgaseificação. A partir do teste *One-Way ANOVA* (ver Apêndice D, Tabelas 8 a 11) é possível constatar a diferença de significância (valor- $P < 0,05$) entre os teores de CaO, Al₂O₃ e MgO, quanto às amostras antes e após o tratamento a vácuo. De fato, para a SiO₂, a análise estatística reafirma que não houve diferenças significativas para as condições consideradas. É possível concluir, que para ambos constituintes, a composição química das inclusões aproxima-se da composição da escória, conforme ilustra a Figura 27. Este comportamento também foi observado por outros autores (CAPURRO, CERRUTTI e CICUTTI, 2015; STENEHOLM, ANDERSSON e JÖNSSON, 2006).

Conforme comentado anteriormente, a composição de Ca no aço após o tratamento de desgaseificação reduziu (Tabela 5). Provavelmente, isso pode estar relacionado à incorporação de cálcio pelas inclusões não-metálicas a partir da associação com o oxigênio dissolvido (FRUEHAN, 1998), promovendo um incremento do teor de CaO das inclusões.

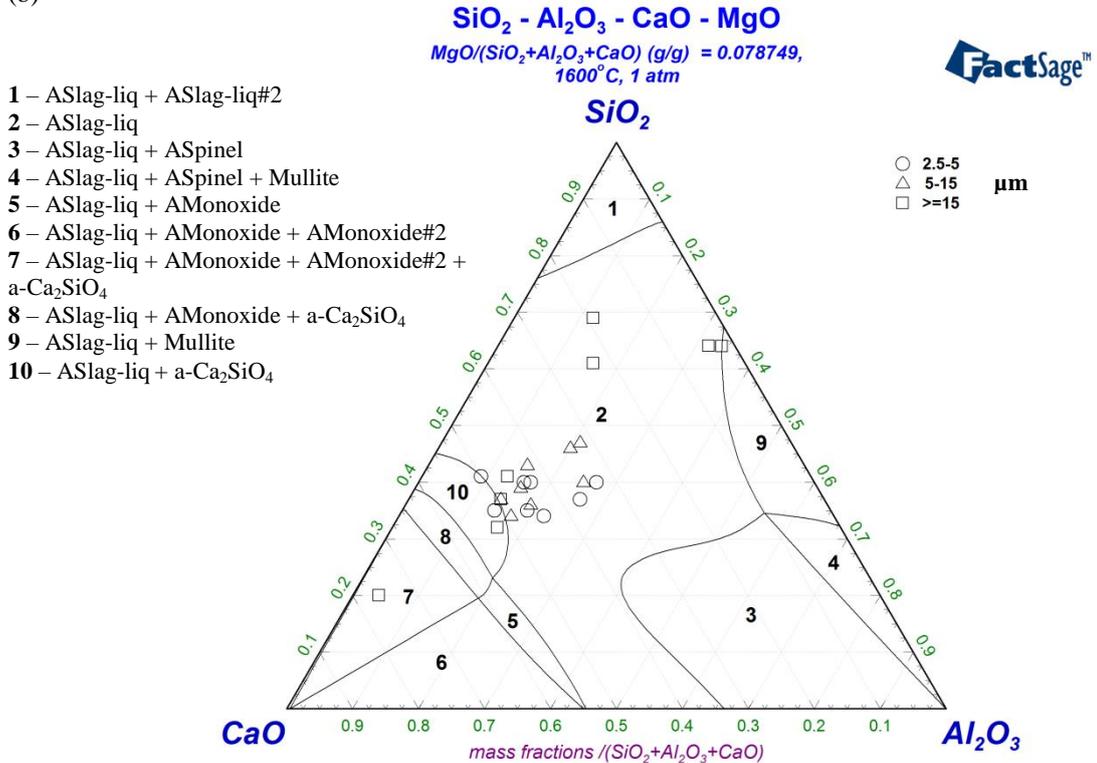
A composição química média das inclusões, separada por faixas de tamanho em diâmetro, é mostrada na Figura 28(a) e 28(b) com diagramas pseudo-ternários do sistema CaO–SiO₂–Al₂O₃–MgO (com MgO fixo) em cortes isotérmicos, para a condição (a) antes e (b) após desgaseificação a vácuo. Este sistema foi escolhido em função do alto teor de SiO₂ presente nas inclusões durante a desgaseificação a vácuo. Para maiores detalhes, no Apêndice B é possível identificar, individualmente, a distribuição em diagramas ternários de todas as inclusões encontradas em cada amostra de aço antes e após a desgaseificação a vácuo.

Figura 28 - Distribuição de inclusões para cada faixa de diâmetro (a) antes e (b) após desgaseificação a vácuo.

(a)



(b)



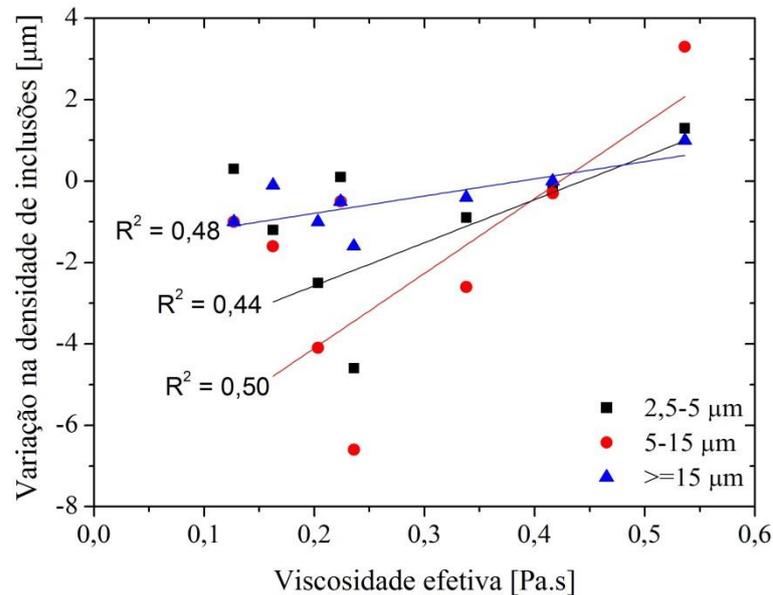
A partir da Figura 28, verifica-se o efeito da temperatura no deslocamento das inclusões não-metálicas, bem como das diferentes fases presentes. Nota-se que, a diminuição da temperatura com a diminuição do teor de MgO nas inclusões (Figura 28(b)) promovem o aparecimento das fases correspondentes às regiões 4, 9 e 10 no diagrama, em relação à condição antes do tratamento a vácuo, com uma maior temperatura associada (1640 °C) e maior teor de MgO.

Na Figura 28(a) as composições das inclusões apresentam-se com diferenças, considerando as três faixas de diâmetro. Essas composições indicam que inicialmente, antes do processo a vácuo, as inclusões podem ser caracterizadas em diagrama pseudo-ternário do tipo CAS (CaO-Al₂O₃-SiO₂), com MgO constante. Essas inclusões estão localizadas próximas do centro do diagrama ternário, associadas à fase líquida (*ASlag-liq*) e também observa-se algumas partículas dentro da região de espinélio com presença de fase líquida (*ASpinel + ASlag-liq*). Alexis *et al.* (2011) também observaram inclusões constituídas de espinélio antes do processo do tratamento a vácuo. Após desgaseificação a vácuo (Figura 28(b), a maior parte das inclusões deslocam-se para a zona 100% líquida (*ASlag-liq*) e para as proximidades da região 10, onde coexistem duas fases: escória líquida e fases contendo C₂S (α -Ca₂SiO₄). Esse deslocamento evidenciado após vácuo mostra, mais uma vez, uma redução do teor de Al₂O₃ na composição das inclusões. É possível verificar também, pela Figura 28(b), uma dispersão maior para inclusões com diâmetro $\geq 15 \mu\text{m}$, indicando a possibilidade dessas inclusões serem originadas de fontes exógenas, como por exemplo do revestimento refratário.

5.5. Viscosidade efetiva das escórias

Uma das propriedades físicas mais importantes é a viscosidade de escórias, possuindo um impacto forte durante o processo de refino em panela. De acordo com Jiang, Wang e Wang (2012) uma mudança na composição da escória pode resultar também em uma alteração na viscosidade que, por sua vez, afeta a capacidade da escória na absorção de inclusões não-metálicas. Uma tentativa de identificar a influência da viscosidade efetiva da escória na variação de densidade de inclusões durante a desgaseificação a vácuo é mostrada na Figura 29, considerando uma temperatura de 1600 °C (ao final do tratamento a vácuo) e as três faixas de diâmetro de inclusão. O processo de cálculo da viscosidade no *FactSage* 6.4 é comentado, detalhadamente, no Apêndice C.

Figura 29 - Relação da variação na densidade de inclusões com a viscosidade efetiva de escória a 1600 °C para cada faixa de tamanho (cada ponto representa uma corrida).



Observa-se pela Figura 29 que, valores menores de viscosidade (próximos a 0,2 Pa.s) apresentam maior efetividade na limpeza do aço. Entretanto, valores maiores de viscosidade ($> 0,4$ Pa.s) mostram-se prejudiciais quanto à remoção de inclusões pela escória e, desse modo, percebe-se uma tendência de aumento na densidade de inclusões após tratamento a vácuo, para todos as três faixas de diâmetro de inclusões. A maior correlação ($R^2 = 0,50$) identificada pela faixa de diâmetro de 5-15 μm mostra que, além de existir outros fatores que afetam a remoção de inclusões, a viscosidade efetiva das escórias é ainda um bom indicador associado à limpeza dos aços, tendo em vista, também, que esta faixa de diâmetro possui a maior população de inclusões. De fato, no que diz respeito à limpeza inclusionária de aços, uma menor viscosidade efetiva promove um aumento da capacidade da escória na remoção de inclusões do aço líquido, pois dessa forma a interação entre a camada de escória e aço líquido é otimizada. Choi, Lee e Kim (2001) demonstraram que, quanto mais baixa a viscosidade, tanto maior será o coeficiente de transferência de massa, intensificando assim a taxa de dissolução de inclusões pela escória. Além disso, como já comentado anteriormente, pode-se ter um aumento da taxa de dissolução através de um incremento na força motriz, que é alcançado quando há uma grande diferença entre a composição química da escória e inclusão (CAPURRO *et al.*, 2014).

A maior variação na densidade de inclusões é observada para a faixa de diâmetro de 5-15 μm , com $-6,6$ inclusões/ mm^2 , como ilustra a Figura 30. Capurro, Cerrutti e Cicutti (2015) obtiveram em seu estudo viscosidades efetiva menores de $0,07$ Pa.s e uma variação na densidade de inclusões de -2 inclusões/ mm^2 . Ainda assim, o mesmo comportamento da viscosidade efetiva na limpeza inclusionária do aço foi observada.

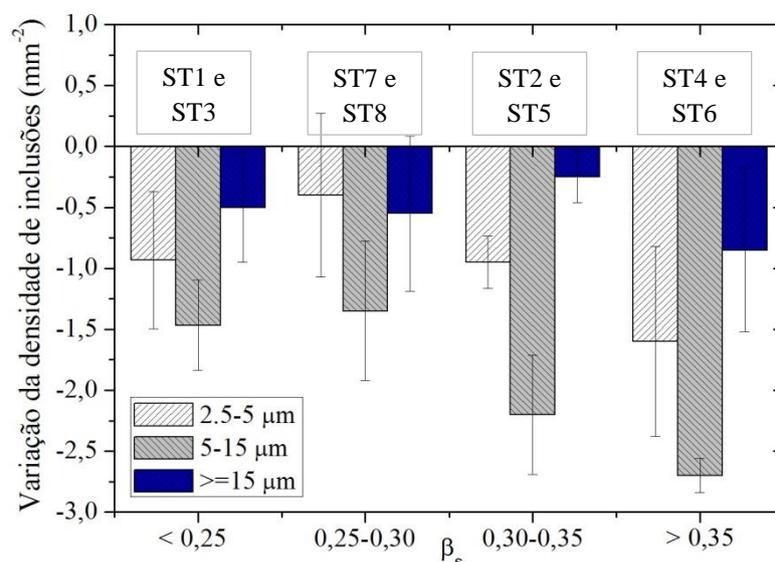
5.6. Parâmetro cinético de agitação

Um dos objetivos deste estudo é de verificar, durante o processo de degaseificação, o efeito do parâmetro cinético de agitação (β_s) na limpeza inclusionária do aço especial DIN 38MnS6. Para isso, foi necessário obter e relacionar os valores do parâmetro cinético à variação da densidade e da composição química das inclusões não-metálicas. Resultados relacionados à dessulfuração do aço durante o tratamento a vácuo também são apresentados.

5.6.1. Variação da densidade de inclusões

A Figura 30 retrata a variação da densidade de inclusões após a degaseificação a vácuo em função do parâmetro cinético de agitação, β_s . Considerou-se quatro faixas de β_s : $< 0,25$, $0,25-0,30$, $0,30-0,35$ e $> 0,35$. No estudo proposto por Capurro, Cerrutti e Cicutti (2015) também foram encontrados valores menores que a unidade para β_s , entretanto, valores superiores também foram observados, sugerindo agitação mais intensa no processo avaliado pelos autores.

Figura 30 - Variação na densidade de inclusões em função do parâmetro cinético de agitação β_s .



A partir do valor de 0,25 para o parâmetro cinético, certa tendência pode ser observada para inclusões na faixa de 2,5-15 μm com relação ao incremento de β_s . Para verificar se há diferença significativa entre as intensidades do parâmetro cinético com a densidade de inclusões, em diferentes faixas de diâmetros, uma análise *Two-Way* (fator duplo) *ANOVA* foi desenvolvida (ver Apêndice D, Tabela 12). Os resultados mostram que, tanto para as intensidades quanto para as faixas de diâmetros de inclusões, houve diferença significativa em respeito às densidades de inclusões antes e após o tratamento a vácuo, considerando um nível de significância de 5% (valor- $P < 0,05$).

Ainda com os altos desvios-padrão das faixas, para as partículas na faixa de 2,5-15 μm nota-se um aumento da capacidade da escória na remoção de inclusões com o aumento de β_s . Segundo descrito por Reis, Bielefeldt e Vilela (2014a), partículas de menor diâmetro possuem menor velocidade de ascensão e, dessa forma, são mais difíceis de serem removidas pela escória através do fenômeno de flotação. Portanto, a injeção de gás torna-se uma ferramenta importante para impulsionar inclusões de menor diâmetro diretamente para a interface escória/aço e, a partir daí, ocorrerem os fenômenos de separação e dissolução.

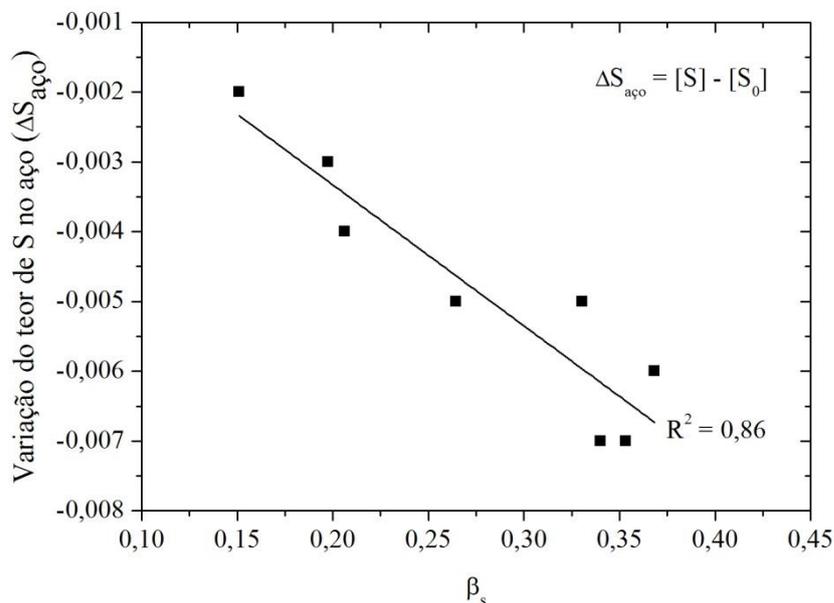
Para inclusões maiores ou iguais a 11,3 μm , Capurro, Cerrutti e Cicutti (2015) e Capurro *et al.* (2014) obtiveram resultados distintos dos comentados anteriormente. Segundo os autores, um aumento de β_s , que está associado a um aumento de agitação, pode promover fenômenos de emulsificação de escória e novas inclusões poderiam ser geradas. Novas

inclusões ou inclusões de “retorno” no aço líquido podem ser originadas via reoxidação, limpeza da interface escória/aço com aprisionamento de partículas dentro do aço e erosão da parede refratária da panela (ZHANG e THOMAS, 2003). Para inclusões da faixa de diâmetro $\geq 15 \mu\text{m}$ não se observa, claramente, uma dependência da limpeza inclusionária com o parâmetro β_s , o que se verifica são os menores valores relacionados à variação de densidade inclusionária, para a faixa de maior diâmetro.

5.6.2. Dessulfuração do aço durante desgaseificação a vácuo

O parâmetro cinético de agitação, β_s , também pode ser relacionado com a dessulfuração, isto é, remoção de S do aço líquido. A Figura 31 mostra a variação do teor de S no aço líquido em função do parâmetro cinético, β_s .

Figura 31 - Variação do S no aço em função do parâmetro cinético de agitação β_s (cada ponto representa uma corrida).

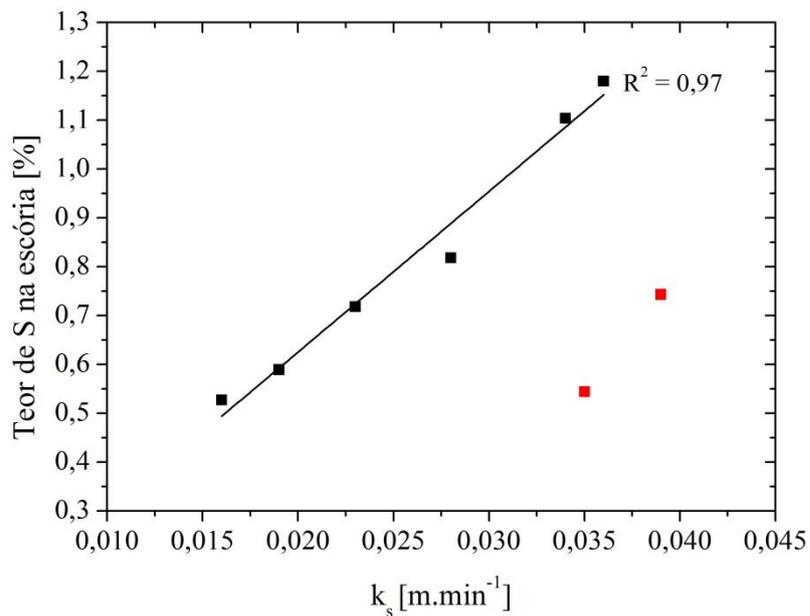


Levando em consideração que tratam-se de dados industriais, a Figura 31 ilustra uma ótima correlação ($R^2 = 0,86$) entre a dessulfuração do aço líquido com o parâmetro cinético. Observa-se que com um incremento do parâmetro cinético, isto é, da agitação do banho metálico, tem-se uma variação do teor de S no aço ainda mais negativa. Isso significa, em

outras palavras, que o incremento da agitação em panela aumenta a interação entre aço e escória, fazendo com que haja uma maior absorção de S pela escória.

Tendo em vista que a composição de cálculo para β_s inclui o coeficiente k_s , fez-se uma tentativa de correlacionar o coeficiente de transferência de massa de enxofre (k_s) com a incorporação de enxofre pela escória, apresentada na Figura 32.

Figura 32 - Teor de enxofre na escória em função do coeficiente k_s (cada ponto representa uma corrida).

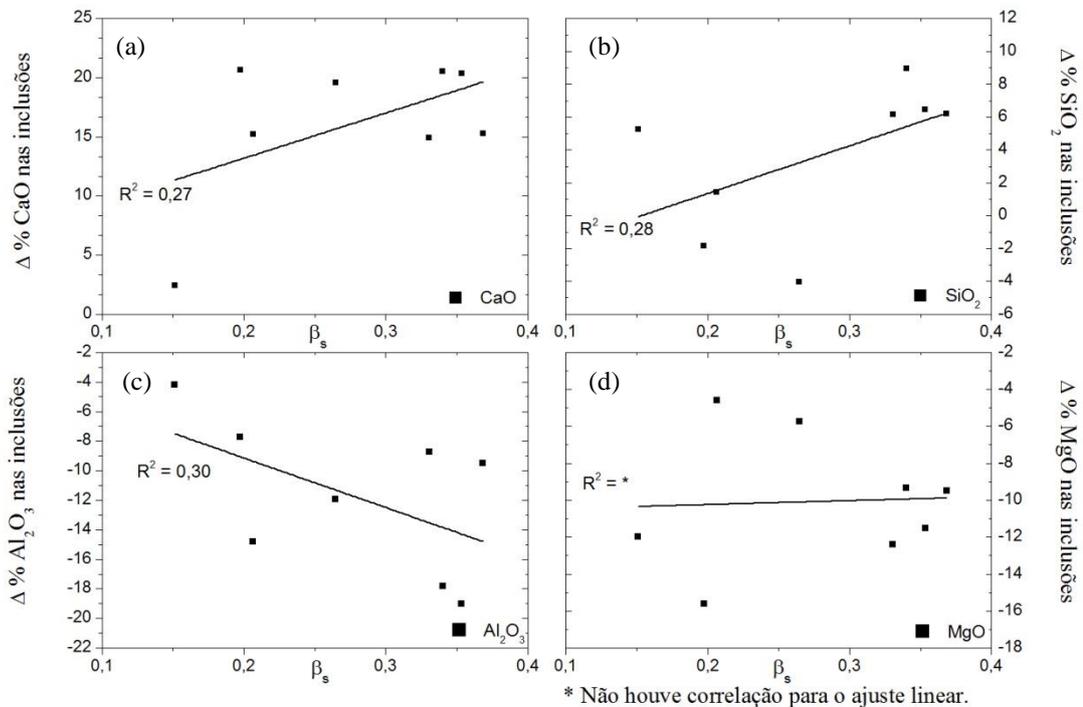


É possível observar uma ótima correlação entre o aumento do coeficiente de transferência de massa com o teor de S na escória. Em verdade, a dependência da absorção de enxofre pela escória em função do coeficiente k_s intensificou-se quando os dois pontos em vermelho, destacados na Figura 32, foram descartados para fins de melhor ajuste linear. Estes pontos correspondem às amostras de escória SL2 (0,035 m.min⁻¹) e SL6 (0,039 m.min⁻¹) e são considerados como ruído, na forma de alguma instabilidade do próprio processo como, por exemplo, condições de sequenciamento ou de variações na composição química das escórias, incluindo viscosidade, que afetam na sua capacidade de absorção de enxofre.

5.6.3. Variação da composição química das inclusões

Ainda analisando β_s , a Figura 33 mostra a influência do parâmetro cinético de agitação na variação de composição química das inclusões não-metálicas para os compostos (a) CaO, (b) SiO₂, (c) Al₂O₃ e (d) MgO. Em todas as figuras, realizou-se o ajuste de uma curva de tendência, a fim de verificar o efeito produzido na composição das inclusões com o β_s .

Figura 33 - Variação da composição química de (a) CaO, (b) SiO₂, (c) Al₂O₃ e (d) MgO das inclusões em função de β_s .



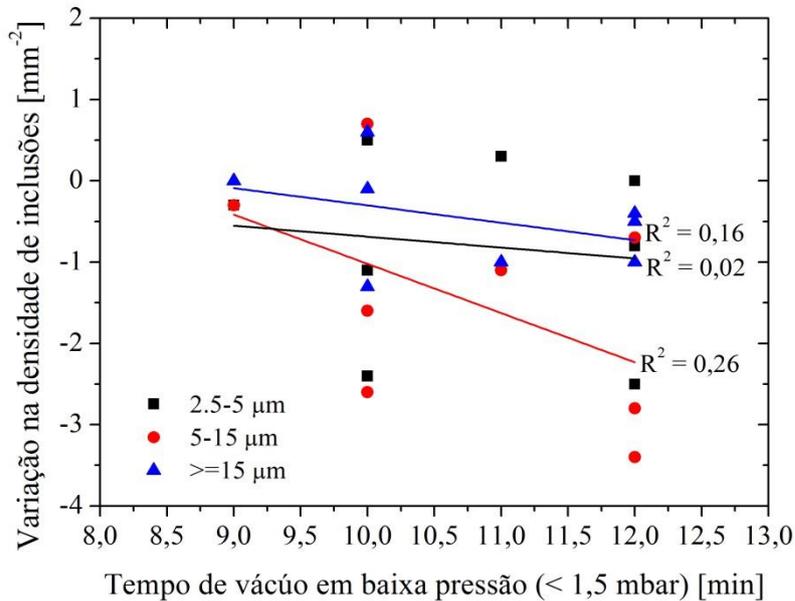
Com relação aos valores não muito elevados de R^2 , mostrados pela Figura 33, pode-se dizer que são considerados aceitáveis tendo em vista o ambiente industrial em que este estudo foi desenvolvido. Os resultados foram confrontados com uma análise da população de inclusões antes e após a desgaseificação a vácuo de um trabalho anterior (CAPURRO *et al.*, 2014; CAPURRO, CERRUTTI e CICUTTI, 2015), também desenvolvido em planta industrial. E, segundo os autores citados, constatou-se que para o teor de CaO nas inclusões, obteve-se um aumento com o incremento de β_s . Já para a Al₂O₃, houve uma redução do seu teor. Neste estudo, este comportamento é comprovado, como mostra a Figura 33(a) e 33(c).

Segundo os autores (CAPURRO *et al.*, 2014; CAPURRO, CERRUTTI e CICUTTI, 2015), uma agitação mais vigorosa promove a evolução e modificação da composição química das inclusões não-metálicas no aço líquido. Para a SiO₂ (Figura 33(b)) nota-se uma tendência de incremento no seu teor, a medida que se aumenta β_s . Finalmente, em relação ao teor de MgO, Capurro *et al.* (2014) reportaram que com o aumento do parâmetro cinético em um intervalo de tempo, o MgO nas inclusões deve aumentar. No entanto, a Figura 33(d) não retrata correlação entre a variação de MgO nas inclusões e o efeito de β_s para o ajuste linear selecionado. É possível que haja uma dependência da forma de como o MgO está presente nas inclusões, a fim de melhor compreender a variação do teor deste constituinte em função do parâmetro cinético. Uma investigação mais profunda a respeito da condição que possibilita ilustrar o comportamento do teor de MgO frente ao β_s deve ser realizada.

5.7. Tempo de vácuo em baixa pressão

Shamsuddin (2016) sugere que as bombas de vácuo equipadas na estação de degaseificação são aplicadas para atingir uma pressão final de aproximadamente 1,3 a 13 mbar. Essa queda de pressão é adequada para o processo de degaseificação, provocando reações intensas no aço líquido e assim facilitando o processo de remoção de gases do aço. Entretanto, uma tentativa de verificar se houve influência do tempo de vácuo em baixa pressão (< 1,5 mbar) na remoção de inclusões não-metálicas é apresentada na Figura 34.

Figura 34 - Variação na densidade de inclusões em função do tempo de vácuo em baixa pressão.



A Figura 34 mostra que a correlação entre as variáveis é baixa ou praticamente não existe. Entretanto, para a faixa de inclusões de maior população (com diâmetros de 5 a 15 μm), observa-se a maior correlação ($R^2 = 0,26$). Steneholm *et al.* (2007) e Steneholm (2016) observaram que, entre 10 e 15 minutos de degaseificação a vácuo, há uma redução de mais de 50% do teor de oxigênio total no aço líquido. Porém, o autor não informa a pressão atingida neste intervalo de tempo. Ainda, na análise de inclusões, Steneholm (2016) sugere que há uma diminuição do efeito tempo na remoção de inclusões durante o vácuo ou até mesmo um leve aumento da quantidade de óxidos. Para as inclusões de menor diâmetro (2,5-5 μm), a velocidade de ascendência é menor no interior do aço líquido e, dessa forma, pode ter contribuído para a menor correlação observada ($R^2 = 0,02$). Neste caso, a partícula necessitaria de mais tempo até atingir a interface escória/aço para então ser dado o mecanismo de remoção.

De fato, o que se pode concluir da Figura 34, é que existe uma tendência na redução da densidade de inclusões à medida que o tempo de vácuo aumenta (no intervalo de 9 a 12 min) sob pressão menor que 1,5 mbar, para a faixa de diâmetro maior que 5 μm . Tendo em vista os baixos valores associados às correlações (R^2) entre as variáveis, para os diferentes tamanhos de inclusões, sugere-se a existência de outros fatores à parte do tempo de vácuo em baixa pressão que influenciam na limpeza inclusionária de aços como, por exemplo, grau de fluidez da escória, interação entre aço líquido e escória e volume de gás inerte injetado.

6. CONCLUSÕES

Para o estudo da limpeza inclusionária do aço especial DIN 38MnS6 sobre os aspectos de desgaseificação a vácuo e viscosidade efetiva de escórias e, considerando as condições operacionais deste trabalho, pode-se concluir que:

- A remoção de inclusões durante o vácuo atinge 64, 75 e 78% para as faixas de tamanho de 2,5-5, 5-15 e ≥ 15 μm , respectivamente.
- O tamanho médio das inclusões apresenta redução após a desgaseificação a vácuo. Embora este resultado não esteja de acordo com a literatura, trata-se de um resultado desejado, frente aos efeitos danosos de partículas maiores nas propriedades dos aços.
- De forma majoritária, a densidade de inclusões após o tratamento a vácuo diminui para as corridas avaliadas.
- O teor de oxigênio total das amostras de aço diminui de forma significativa após o tratamento a vácuo, com uma redução média de 55 para 22 ppm.
- O teor de CaO nas inclusões aumenta após desgaseificação a vácuo. Entretanto, o teor de Al_2O_3 e MgO diminuem. Por outro lado, o teor de SiO_2 não apresenta uma grande variação na composição química de inclusões. De fato, a composição química das inclusões aproxima-se da composição da escória.
- Durante o processo de desgaseificação a vácuo, em um diagrama pseudo-ternário, é possível observar o deslocamento das inclusões de uma região contento espinélio + líquido para uma região onde há somente líquido, próximo à região onde coexistem as fases líquido + C_2S .
- Com relação às escórias, uma baixa viscosidade efetiva (próxima de 0,2 Pa.s) promove um aumento da sua capacidade na remoção de inclusões do aço líquido.
- A capacidade da escória na remoção de inclusões é reduzida para valores mais altos de viscosidade efetiva ($> 0,40$ Pa.s). Neste caso, observa-se uma tendência de aumento na densidade de inclusões no aço.
- O parâmetro cinético de agitação durante vácuo (β_s) apresentou efeito significativo na variação da densidade de inclusões no aço, para a faixa de

partículas com tamanho de 2,5-15 μm . Para a faixa $\geq 15 \mu\text{m}$ não se observa uma dependência com o parâmetro β_s .

- O aumento de β_s promove maior redução de S no aço, facilitando a dessulfuração.
- Com relação ao efeito de β_s na composição química das inclusões, seu incremento provoca redução da Al_2O_3 e aumento da CaO e SiO_2 nas inclusões. Em respeito ao MgO não houve correlação clara.
- O tempo de vácuo em baixa pressão mostrou maior influência nas inclusões de 5-15 μm em diâmetro, com uma tendência de redução na densidade de inclusões.

Em suma, o estudo desenvolvido alcançou os objetivos propostos, contribuindo de alguma forma, para o entendimento dos parâmetros avaliados na fabricação de aços (viscosidade de escórias e cinética de agitação) em relação à limpeza inclusionária do aço DIN 38MnS6.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir deste trabalho, alguns questionamentos surgem com respeito ao processo de limpeza inclusionária durante a desgaseificação a vácuo de aços especiais. Com vistas à ampliação da compreensão dos fenômenos elucidados neste estudo, sugerem-se, a seguir, ideias para o desenvolvimento de novos trabalhos correlatos, numeradas em ordem de importância:

- (1) Incluir uso de metodologia experimental de laboratório a fim de verificar a remoção de inclusões não-metálicas pela escória considerando diferentes composições químicas e viscosidades;
- (2) Aprofundar a discussão com respeito à redução da densidade de inclusões observada durante o tratamento a vácuo incluindo aspectos morfológicos;
- (3) Validar os cálculos de viscosidade obtidos via *FactSage* e equação de *Roscoe–Einstein* com o auxílio de viscosímetro de alta temperatura;
- (4) Estudar se a limpeza inclusionária obtida após a desgaseificação a vácuo se mantém no processo de lingotamento contínuo;
- (5) Estudar outros tipos de aços quanto ao efeito do parâmetro cinético de agitação na remoção de inclusões não-metálicas;
- (6) Avaliar o efeito de β_s na variação de densidade de inclusões considerando valores para o parâmetro cinético acima da unidade;
- (7) Estudar o efeito da desgaseificação a vácuo na remoção de inclusões não-metálicas para tempos maiores de tratamento, acima de 20 minutos;
- (8) Relacionar diferentes vazões de gás injetados na panela com os valores do parâmetro cinético de agitação com respeito à remoção de inclusões não-metálicas;
- (9) Aprofundar o entendimento da remoção de inclusões através das bolhas de gás inerte pelo *plug* poroso;
- (10) Estudar, de forma aprofundada, com recursos de ferramentas de fluidodinâmica, o fenômeno de flotação forçada (via injeção de gás) de inclusões não-metálicas durante desgaseificação a vácuo.

8. REFERÊNCIAS

ALEXIS, Jonas *et al.* Optimization of secondary metallurgy with respect to non-metallic inclusions. **Final report – JK 23045**. Jernkontorets Forskning, D836, 2011. 52 f.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM 2142-08: **test method for rating and classifying inclusions steel using the scanning electron microscope**, <<https://www.astm.org/Standards/E2142.htm>>.

ANDERSSON, Emma; SICHEN, Du. The effect of CaF₂ in the slag in ladle refining. **Steel Research International**, v. 80, n. 8, p. 544-551, 2009.

ARCOS-GUTIERRES, H. *et al.* Mathematical analysis of inclusion removal from liquid steel by gas bubbling in a casting tundish. **Journal of Applied Mathematics**, v. 2012, 16 f. 2012.

AVILLEZ, Roberto Ribeiro *et al.* Rede de termodinâmica computacional: inclusões em aços. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, vol. 3, n. 2, p. 24-28, 2006.

BALE, C. W. *et al.* FactSage thermochemical software and databases – recent developments. **CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v. 33, p. 295-311, 2009.

BALE, C. W. *et al.* FactSage thermochemical software and databases, 2010 – 2016. **CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v. 54, p. 35-53, 2016.

BARTOSIAKI, Bruna Goulart. Assessment of inclusion analysis via manual and automated SEM and total oxygen content of steel. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 4, n. 3, p. 235-240, 2015.

BECKHOFF, B *et al.* **Handbook of practical X-ray fluorescence analysis**. 1 ed. Berlin-London: Springer, 2006.

BESKOW, K. *et al.* Impact of slag refractory lining reactions on the formation of inclusions in steel. **INTERNATIONAL CONFERENCE ON MOLTEN SLAGS, FLUXES AND SALTS**, 6., p. 321-326, 2004.

BESKOW, K; SICHEN, D. Ladle glaze: major source of oxide inclusions during ladle treatment of steel. **Ironmaking and Steelmaking**, vol. 31, n. 5, p. 393-400, 2004.

BIELEFELDT, Wagner Viana *et al.* Caracterização e estudo termodinâmico de inclusões do aço SAE 8620 produzido via Aciaria Elétrica. **Estudos tecnológicos**, vol. 2, p. 78-90, 2006.

BIELEFELDT, Wagner Viana. **Estudo do tratamento de inclusões com cálcio na fabricação do aço SAE 8620**. 2005. 134 f. Dissertação de mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de pós-graduação em engenharia de minas, metalúrgica e de materiais. Porto Alegre, 2005.

BIELEFELDT, Wagner Viana; MORAES, Carlos Alberto Mendes; VILELA, Antônio Cezar Faria. Inclusion control in steel using computational thermodynamics. **Steel grips**, v. 5, n. 3, p. 198-203, 2007.

BIELEFELDT, Wagner Viana; VILELA, Antônio Cezar Faria. Study of inclusions in high sulfur, Al-killed Ca-treated steel via experiments and thermodynamic calculations. **Steel Research International**, v. 85, n. 9999, p. 1-11, 2014.

BIELEFELDT, Wagner Viana; VILELA, Antônio Cezar Faria. Thermodynamics analysis of the inclusions formation in steels for the automotive industry. In: COMPUTER COUPLING OF PHASE DIAGRAMS AND THERMOCHEMISTRY, XL., 2011. Rio de Janeiro, Brasil.

BIELEFELDT, Wagner Viana; VILELA, Antônio Cezar Faria; HECK, Nestor Cezar. Thermodynamic evaluation of the slag system CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃. In: CONGRESSO INTERNACIONAL ABM, 68., 2013, Belo Horizonte. 12 f.

BIELEFELDT, Wagner Viana; VILELA, Antônio Cezar Faria; HECK, Nestor Cezar. Thermodynamic evaluation of the slag system CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃. In: AISTECH, 2014. Indianapolis, USA, p. 1433-1445.

BOGGELEN, J. W. K. Van; TIEKINK, K.; VISSER, H. H. Clean steel 7. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 35, n. 2, p. 81-90, 2008.

BRAGANÇA, Saulo Roca. Corrosão de refratários utilizados na siderurgia. Parte ii: propriedades físicas dos refratários e fatores operacionais. **Cerâmica**, v. 58, p. 459-464, 2012.

BUHR, A.; BRUCKHAUSEN, R.; FAHNDRICH, R. The steel industry in Germany – trends in clean steel technology and refractory engineering. **Refractories World Forum**, v. 8, n. 1, 2016.

CAPURRO, Constantino *et al.* Effect of vacuum treatment on liquid steel inclusion population. In: IAS STEEL CONFERENCE, 20., 2014, Rosario, p. 60-70.

CAPURRO, Constantino; CERRUTTI, Gonzalo; CICUTTI, Carlos. Effect of vacuum degassing on steel cleanliness. In: INTERNATIONAL CONFERENCE AND EXHIBITION ON CLEAN STEEL, 9., 2015, Budapest, p. 1-10.

CAPURRO, Constantino; CERRUTTI, Gonzalo; CICUTTI, Carlos. Study of the generation and modification of spinel type inclusions during secondary metallurgy and casting stages. IAS STEELMAKING CONFERENCE, 19., Rosario, 2013, p. 332-341.

CASTAÑEDA, J. R. *et al.* Thermodynamic modeling of mineralogical phases formed by continuous casting powders. **Thermochimica Acta**, v. 512, p. 129–133, 2011.

CHEN, M.; ZHAO, B. Viscosity measurements of the SiO₂-K₂O-CaO system relevant to biomass slags. **Fuel**, v.180, p. 638-644, 2016.

CHEN, Shu-hao *et al.* Industrial application of desulfurization using low basicity refining slag in tire cord steel. **Journal of Iron and Steel Research International**, v. 20, n. 1, p. 26-33, 2013.

CHOI, Ja-Yong; LEE, Hae-Geon; KIM, Jeong-Sik. Dissolution rate of Al₂O₃ into molten CaO-SiO₂-Al₂O₃ slags. **ISIJ International**, v. 42, n. 8, p. 852-860, 2002.

CLEAR MECHANIC. CM. Disponível em: <clearmechanic.com/us>. Acesso em: 10 junho 2016.

COSTA E SILVA, André Luiz Vasconcellos. Estimating viscosities in iron and steelmaking slags in the CaO-Al₂O₃-MgO-SiO₂-(TiO₂) system with basis on a thermodynamic model. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 1, p. 154-160, 2012.

COSTA E SILVA, André Luiz Vasconcellos. Thermodynamic aspects of inclusion engineering in steels. **Rare Metals**, vol. 25, n. 5, p. 412-419, 2006.

CRAMB, A.W. **High purity, low residual and clean steels**. Continuous Casting of Steel Billets, Blooms and Slabs, p. 1-43, 1997.

CRUZ, Ricardo Thomé da *et al.* Free opening performance of steel ladle as a function of filler sand properties. *Materials Research*, v. 19, n. 2, p. 408-412, 2016.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. DIN EN 10267: ferritic-pearlitic steels for precipitation hardening from hot-working temperatures. 1998. 20 f.

DOOSTMOHAMMADI, H. *et al.* Use of computational thermodynamic calculations in studying the slag/steel equilibrium during vacuum degassing. **Steel Research International**, v. 81, n. 1, p. 31-39, 2010.

EK, M. *et al.* Effect of inert gas flow rate on homogenization and inclusion removal in a gas stirred ladle. **Steel Research International**, v. 81, n. 12, 2010.

EN-FA, W. *et al.* Effect of carbon properties on melting behavior of mold fluxes for continuous casting of steels. **Journal of Iron and Steel Research, International**, p. 22-26, 2006.

FACTSAGE MODULES. **The viscosity module**. Disponível em: <http://www.crct.polymtl.ca/factsage/fs_viscosity.php>. Acesso em 18 outubro 2016.

FAHNDRICH, R. *et al.* Stand der Pfannenmetallurgie und aktuelle Trends. **Stahl und eisen**, v. 131, p. 75–89, 2011.

FERNANDES, Marcolino *et al.* Investigations of the chemical composition of nonmetallic inclusions utilizing ternary phase diagrams. **Materials Characterization**, vol. 49, p. 437-443, 2003.

FOLHA DE S. PAULO. **Mundo**. Disponível em: <<http://www1.folha.uol.com.br/mundo/2016/09/1810412-g20-promete-ajustes-economicos-mas-oferece-poucas-medidas-concretas.shtml>>. Acesso em: 23 setembro 2016.

FRUEHAN, Richard J. Unique functions of slags in steelmaking. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON MOLTEN SLAGS FLUXES AND SALTS, 7., The South African Institute of Mining and Metallurgy, 2004. p. 263-270.

FRUEHAN, Richard J.; PISTORIUS, P. Chris. Applications. In: SEETHARAMAN, Seshadri; MCLEAN, Alexander; GUTHRIE, Roderick; SRIDHAR, Seetharaman (Ed.). **Treatise on process metallurgy – process phenomena**, United Kingdom: Elsevier, 2014. v.2, cap. 1.7, p. 347-372.

FUHR, F. *et al.* Application of slag tracers to investigate source of non-metallic inclusions. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 34, n. 6, p. 463-470, 2007.

GARCIA-HERNANDEZ, Saul *et al.* Modeling study of slag emulsification during ladle Change-over using a dissipative ladle shroud. **Steel Research International**, vol. 87, n. 9, p. 1154-1167, 2016.

GHERIBI, A. E. *et al.* Calculating optimal conditions for alloy and process design using thermodynamic and property databases, the FactSage software and the Mesh Adaptive Direct Search algorithm. **CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v. 36, p. 135–143, 2012.

GHOSH, A. **Secondary steelmaking – principles and applications**. Kanpur: CRC Press, 2001.

GOTTARDI, Riccardo; PARTYKA, Adam; MIANI, Stefano; GEMO, Luca. Hydrogen removal efficiency. In: AISTECH PROCEEDINGS, 7., 2015, p. 2330-2339.

GUO, Jing; CHENG, Shu-sen; CHENG, Zi-jian. Characteristics of deoxidation and desulfurization during LF refining Al-killed steel by highly basic and low oxidizing slag. **Journal of Iron and Steel Research International**, v. 21, n. 2, p. 166-173, 2014.

HOLAPPA, Lauri; KAÇAR, Yilmaz. Slag formation – thermodynamic and kinetic aspects and mechanisms. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON MOLTEN SLAGS, FLUXES AND SALTS, 10., 2016, Seattle. **Advances in molten slags, fluxes and salts**, 2016. p. 1017-1024.

HOLLAPA, Lauri; WIJK, O. Inclusion engineering. In: SEETHARAMAN, Seshadri; MCLEAN, Alexander; GUTHRIE, Roderick; SRIDHAR, Seetharaman (Ed.). **Treatise on process metallurgy – industrial processes, part A.**, United Kingdom: Elsevier, 2014. v.3, cap. 1.7, p. 347-372.

INOMOTO, Takeo; OGAWA, Yuji; TOH, Takehiko. Promotion of desulphurization in ladle through slag emulsification by stirring with stationary ac electromagnetic field. **ISIJ International**, vol. 43, n. 6, p. 828-835, 2003.

INSTITUTO AÇO BRASIL. **Congresso brasileiro do aço 2016, 27ª edição**. Disponível em: <<http://www.acobrasil.org.br/congresso2016/imprensa/noticias/com-aprofundamento-da-crise-setor-reve-projecao-de-demanda>>. Acesso em: 23 setembro 2016.

JIANG, M.; WANG, X. H.; WANG, W. J. Study on refining slags targeting high cleanliness and lower melting temperature inclusions in Al-killed steel. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 39, n. 1, p. 20-25, 2012.

JUNG, In-Ho. Overview of the applications of thermodynamic databases to steelmaking processes. **CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v. 34, p. 332-362, 2010.

JUNG, In-Ho; LEHMANN, Jean; JAK, Evgueni. Applications. In: SEETHARAMAN, Seshadri; MCLEAN, Alexander; GUTHRIE, Roderick; SRIDHAR, Seetharaman (Ed.). **Treatise on process metallurgy – process phenomena**, United Kingdom: Elsevier, 2014. v.2, cap. 5.3, p. 675-798.

KANG, YoungJo. **Some aspects of non-metallic inclusions during vacuum degassing in ladle treatment - with emphasize on liquid CaO-Al₂O₃ inclusions**. 2007. 54 f. Tese – KHT Royal Institute of Technology, Stockholm, 2007.

KANG, YoungJo; NZOTTA, Mselly; SICHEN, Du. Non-metallic inclusions and their distribution in the ladle before and after vacuum treatment of tool steel. **Steel Grips**, v. 5, p. 18-34, 2007.

KITTEL, Jean *et al.* Hydrogen induced cracking (HIC) testing of low alloy steel in sour environment: Impact of time of exposure on the extent of damage. **Corrosion Science**, vol. 52, p. 1386-1392, 2010.

KONDRATIEV, Alex; HAYES, Peter C.; JAK, Evgueni. Development of a quasi-chemical viscosity model for fully liquid slags in the Al₂O₃-CaO-‘FeO’-MgO-SiO₂ system. Part 3. Summary of the model predictions for the Al₂O₃-CaO-MgO-SiO₂ system and its sub-systems. **ISIJ International**, v. 46, n. 3, p. 374-384, 2006.

KOR, G. L. W.; GLAWS, P. C. Ladle refining and vacuum degassing. In: FRUEHAN, Richard J. **The making, shaping and treating of steel**. 11th ed., Pittsburgh: The AISE Steel Foundation, 1998. v. 2, cap. 11, p. 661-713.

LACHMUND, H. Demands on refractory material for secondary metallurgy. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM STEEL LADLE LINING, 7., Steel Academy VDEh, Hannover, 2012.

LEE, S. H. *et al.* Separation and dissolution of Al₂O₃ inclusions at slag/metal interfaces. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 282, p. 41-48, 2001.

LUZ, A.P.; PANDOLFETTI, V. C. Simulação termodinâmica e sua aplicação na avaliação do desempenho de materiais refratários. **Cerâmica**, v. 57, p. 294-304, 2011.

MALMBERG, K. *et al.* Optimisation of stirring conditions during vacuum degassing in order to lower inclusion content in tool steel. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 40, n. 3, p. 231-237, 2013.

MÁTHIS, Kristián *et al.* Structure and mechanical behavior of interstitial-free steel processed by equal-channel angular pressing. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 509, p. 3522-3525, 2011.

MÉDIONI, Charlotte. **Influence of stirring on the inclusion characteristics during vacuum degassing in a ladle**. 2014. 50 f. Thesis – KHT Royal Institute of Technology, Stockholm, 2014.

MENDEZ, J. *et al.* Effect of process conditions on the evolution of MgO content of inclusions during the production of calcium treated, aluminum killed steels. INTERNATIONAL CONFERENCE ON CLEAN STEEL, 8., Budapest, 2012, p. 1-12.

MILLS, K. C. *et al.* ‘Round robin’ project on the estimation of slag viscosities. **Scandinavian Journal of Metallurgy**, v. 30, p. 396-404, 2001.

MILLS, K. C.; SRIDHAR, S. Viscosities of ironmaking and steelmaking slags. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 26, n. 4, p. 262-268, 1999.

MIN, Yi; JIANG, Mao-fa. Exergy analysis and optimization of ladle furnace refining process. **Journal of Iron and Steel Research International**, v. 17, n. 11, p. 24-28, 2010.

MORAES, Carlos Alberto Mendes *et al.* Thermodynamics analysis of metal-slag and metal-inclusions in steelmaking - use of computational thermodynamics modelling and its combination with fluid flow modelling. In: ANNUAL CONGRESS OF ABM INTERNATIONAL, 57., 2002, São Paulo, p. 348-358.

MOURÃO, Marcelo Breda *et al.* **Introdução à siderurgia**. 2ed., São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2007.

MUÑOZ, V. *et al.* Chemical wear of Al_2O_3 – MgO – C bricks by air and basic slag. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, p. 1621–1635, 2015.

NAGELS, E. *et al.* Steel cleanliness improvement in specialty steelmaking. In: CLEAN STEEL PROCEEDINGS, 8., 2012, Budapest, p. 1-11.

OLIVEIRA, Fernando Nascimento de; SOLLERO, Luiz Paulo Vervloet. **Consumo de aço no Brasil: um modelo baseado na técnica da intensidade do uso**. Brasília, 2014. 67 f.

PAYANDEH, Yousef; SOLTANIEH, Mansour. Oxide inclusions at different steps of steel production. **Journal of Iron and Steel Research International**, v. 14, n. 5, p. 39-46, 2007.

PELTON, Arthur D.; BLANDER, Milton. Thermodynamic analysis of ordered liquid solutions by a modified quasichemical approach – application to silicate slags. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 17, n. 4, p. 805-815, 1986.

PENGCHENG, Li; XIAOJUN, Ning. Effects of $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio and basicity on the viscosities of $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ slags: experiments and modeling. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 47, p. 446-457, 2016.

PEREIRA, Julio Aníbal Morales. **Modelo físico de uma panela siderúrgica não cilíndrica agitada com gás**. 2011, 120 f. Tese de doutorado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de pós-graduação em engenharia de minas, metalúrgica e de materiais. Porto Alegre, 2011.

PERSSON, Mikael. **Investigations of slags properties and reactions**, 2007. 90 f. Thesis - KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, 2007.

PISTORIUS, P. Chris. Bubbles in process metallurgy. In: SEETHARAMAN, Seshadri; MCLEAN, Alexander; GUTHRIE, Roderick; SRIDHAR, Seetharaman (Ed.). **Treatise on process metallurgy – process phenomena**, United Kingdom: Elsevier, 2014. v.2, cap. 2.3, p. 179-196.

PRETORIUS, E. B.; OLTMANN, H. G.; SCHAT, B. T. An overview of steel cleanliness from an industry perspective. In: AISTECH CONFERENCE AND EXPOSITION, 2013, Pittsburgh. p. 993-1026.

PROTASOV, A. V. *et al.* Status and future of vacuum treatment of liquid steel development. **CIS Iron and Steel Review**, p. 15-18, 2010.

RAYMOND, Scott D.; WILD, Peter M.; BAYLEY, Christopher J. On modeling of the weld line in finite element analysis of tailor-welded blank forming operations. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 147, p. 28-37, 2004.

REFFATTI, Marcelo Munhoz. **Estimativa do tamanho máximo de inclusão do tipo óxido globular no aço SAE 52100 através da estatística de valores extremos**. 2014. 89 f. Trabalho de conclusão (Graduação) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Departamento de Metalurgia. Porto Alegre, 2014.

REIS, Bruno Henrique. **Estudo sobre a capacidade de absorção de inclusões pela escória de refino secundário na fabricação de aços**. 2013. 77 f. Trabalho de conclusão (Graduação) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Departamento de Metalurgia. Porto Alegre, 2013.

REIS, Bruno Henrique; BIELEFELDT, Wagner Viana; VILELA, Antônio Cezar Faria. Absorption of non-metallic inclusions by steelmaking slags—a review. **Journal of Materials and Research Technology**, vol. 3, n.2, p. 179-185, 2014a.

REIS, Bruno Henrique; BIELEFELDT, Wagner Viana; VILELA, Antônio Cezar Faria. Efficiency of inclusion absorption by slags during secondary refining of steel. **ISIJ International**, v. 54, n. 7, p. 1584-1591, 2014b.

REUTERS. **UOL Notícias**. Disponível em: <<http://noticias.uol.com.br/ultimas-noticias/reuters/2016/09/05/lideres-do-g20-reconhecem-excesso-de-capacidade-siderurgica-como-problema-global-diz-eua.htm>>. Acesso em: 23 setembro 2016.

RIBEIRO, José Luis Duarte; CATEN, Carla Schwengber ten. **Projeto de experimentos**. Porto Alegre: Série Monográfica Qualidade, 2014. 169 p.

RIBOUD, P.; VASSE, R. Désulfuration de l'acier em poche: synthèse des résultats théoriques et industriels. **Revue de Métallurgie**, v. 82, n. 11, p. 801-810, 1985.

RIYAHIMALAYERI, K.; ÖLUND, P. Development of oxide inclusions during vacuum degassing process. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 40, n. 4, p. 290-297, 2013.

RIYAHIMALAYERI, K.; ÖLUND, P.; SELLEBY, M. Effect of vacuum degassing on non-metallic inclusions in an ASEA-SKF ladle furnace. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 40, n. 6, p. 470-477, 2013.

RIZZO, Ernandes Marcos da Silveira. **Introdução aos processos de refino secundário dos aços**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2006. 102 f.

ROCABOIS, P. *et al.* Non-metallic inclusion entrapment by slags: laboratory investigation. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 30, n. 2, p. 95-100, 2003.

ROCHA, Vinicius Cardoso da *et al.* Assesment in viscosity calculation of different slag systems using computational thermodynamics. **Revista Escola de Minas**, *submetido para publicação*, 2016.

ROSCOE, R. The viscosity of suspensions of rigid spheres. **British Journal of Applied Physics**, v. 3, p. 267-269, 1952.

SEETHARAMAN, Seshadri; TENG, Lidong; HAYASHI, Miyuki; WANG, Lijun. Understanding the properties of slags. **ISIJ International**, v. 53, n. 1, p. 1-8, 2013.

SEOK, Seong-Ho *et al.* Viscosity of highly basic slags. **ISIJ International**, v. 47, n. 8, p. 1090-1096, 2007.

SHAMSUDDIN, M. Secondary steelmaking. In: **Physical Chemistry of Metallurgical Processes**. John Wiley & Sons, 2016, cap. 8, p. 289-349.

SHANKAR, Amitabh *et al.* Experimental investigation of the viscosities in CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃ and CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-TiO₂ slags. **Metallurgical and Materials Transactions B**, vol. 38, p. 911-915, 2007.

SHANNON, George; WHITE, L; SRIDHAR, Seetharaman. Modeling inclusion approach to the steel/slag interface. **Materials Science and Engineering A**, vol. 495, p. 310-315, 2008.

SICILIANO, Fulvio; SILVEIRA, José Herbert Dolabela da; CARNEY, Kenji. Aços para a indústria do petróleo e gás resistentes ao serviço ácido: desafios e perspectivas. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, vol. 8, n. 4, p. 273-278.

SMIRNOV, A. N.; EFIMOVA, V. G.; KRAVCHENKO, A. V. Flotation of nonmetallic inclusions during argon injection into the tundish of a continuous-casting machine, Part 1. *Steel in Translation*, vol. 43, n. 11, p. 673-677, 2013.

SÖDER, Mats. **Impact of slag refractory lining reactions on the formation of inclusions in steel**. 2001. 27 f. Thesis - KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, 2001.

SON, Jung-Hwan *et al.* Chemical reaction of glazed refractory with Al-deoxidized molten steel. **ISIJ International**, vol. 48, n. 11, p. 1542-1551, 2008.

SONG, MinHo; NZOTTA, Mselly; SICHEN, Du. Effect of ladle slag of previous heat on number of non-metallic inclusions in ladle treatment of tool steel. **Ironmaking and Steelmaking**, vol. 38, n. 8, p. 584-589, 2011.

STENEHOLM, K. *et al.* Removal of hydrogen, nitrogen and sulfur from tool steel during vacuum degassing. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 40, n. 3, p. 199-205, 2013.

STENEHOLM, Karin *et al.* Effect of top slag composition on inclusion characteristics during vacuum degassing of tool steel. **Steel Research International**, vol. 78, n. 7, p. 522-530, 2007.

STENEHOLM, Karin. **The effect of ladle treatment on steel cleanliness in tool steels**. 2016. 52 f. Thesis – KTH Royal Institute of Technology. Department of Materials Science and Engineering. Stockholm, 2016.

STENEHOLM, Karin; ANDERSSON, Margareta; JÖNSSON, Pär. Change of inclusion characteristics during vacuum degassing of tool steel. **Steel Research International**, vol. 77; p. 392-399, 2006.

STOLTE, Gerd. **Secondary metallurgy: fundamentals, processes, applications**. Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmbH, 2002.

SULASALMI, Petri *et al.* CFD model for emulsification of slag into the steel. **ISIJ International**, vol. 49, n. 11, p. 1661-1667, 2009.

TANG, Xu-long *et al.* Viscosities behavior of CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃ slag with low mass ratio of CaO to SiO₂ and wide range of Al₂O₃ content. **Journal of Iron and Steel Research International**, vol. 18, n. 2, p. 1-6, 2011.

THERMO FISHER CATALOG. **ARL™ 4460 Optical Emission Spectrometer**. Disponível em: < <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/IQLAAHGABDFAAFMABK> >. Acesso em: 20 outubro 2016.

TIEKINK, W. *et al.* Some aspects of alumina created by deoxidation and reoxidation in steel. **Ironmaking and Steelmaking**, vol. 37, n. 7, p. 488-495, 2010.

TURKDOGAN, E. T. **Fundamentals of steelmaking**. 2nd ed. London: The Institute of Materials, 1996.

TURKDOGAN, E. T; FRUEHAN, R. J. Fundamentals of iron and steelmaking. In: FRUEHAN, R. J. (Ed.). **The making, shaping and treating of steel – steelmaking and refining volume**. Pittsburgh: The AISE Steel Foundation, 1998, cap. 2, p. 13-157.

VALDEZ, Martin *et al.* Dissolution of alumina particles in CaO–Al₂O₃–SiO₂–MgO slags. **Ironmaking and Steelmaking**, vol. 29, n. 1, p. 47-52, 2002.

VALDEZ, Martin; SHANNON, George. S.; SRIDHAR, Seetharaman. The ability of slags to absorb solid oxide inclusions. **ISIJ International**, vol. 46, n. 3, p. 450-457, 2006.

VIERTAUER, A. Ladle metallurgical treatments and refractory stress for a steel teeming ladle. In: REFRACTORY SEMINAR, Steel Academy VDEh, Cologne, 2014.

WORLD STEEL ASSOCIATION. **World steel in figures 2016**. Belgium, 2016. 17 f.

WU, Liushun; GRAN, Jimmy; SICHEN, Du. The effect of calcium fluoride on slag viscosity. **Metallurgical and Materials Transactions B**, vol. 42, p. 928-931, 2011.

XU, J. F. *et al.* Viscosity of low silica CaO–5MgO–Al₂O₃–SiO₂ slags. **Ironmaking and Steelmaking**, vol. 41, n. 7, p. 486-492, 2014.

YANG, Wen *et al.* Population evolution of oxide inclusions in Ti-stabilized ultra-low carbon steels after deoxidation. **Journal of Iron and Steel Research International**, vol. 22, n. 12, p. 1069-1077, 2015.

YOON, B. H. *et al.* Improvement of steel cleanliness by controlling slag composition. **Ironmaking and Steelmaking**, vol. 29, n. 3, p. 215-218, 2002.

YU, Hui-xiang *et al.* Characteristics and metallurgical effects of medium basicity refining slag on low melting temperature inclusions. **Journal of Iron and Steel Research International**, vol. 22, n. 7, p. 573-581, 2015.

ZHANG, L. Indirect methods of detecting and evaluating inclusions in steel – a review. **Journal of Iron and Steel Research International**, vol. 13, p. 1-8, 2006.

ZHANG, L.; THOMAS, B.G. State of the art in evaluation and control of steel cleanliness. **ISIJ International**, vol. 43, n. 3, p. 271-291, 2003.

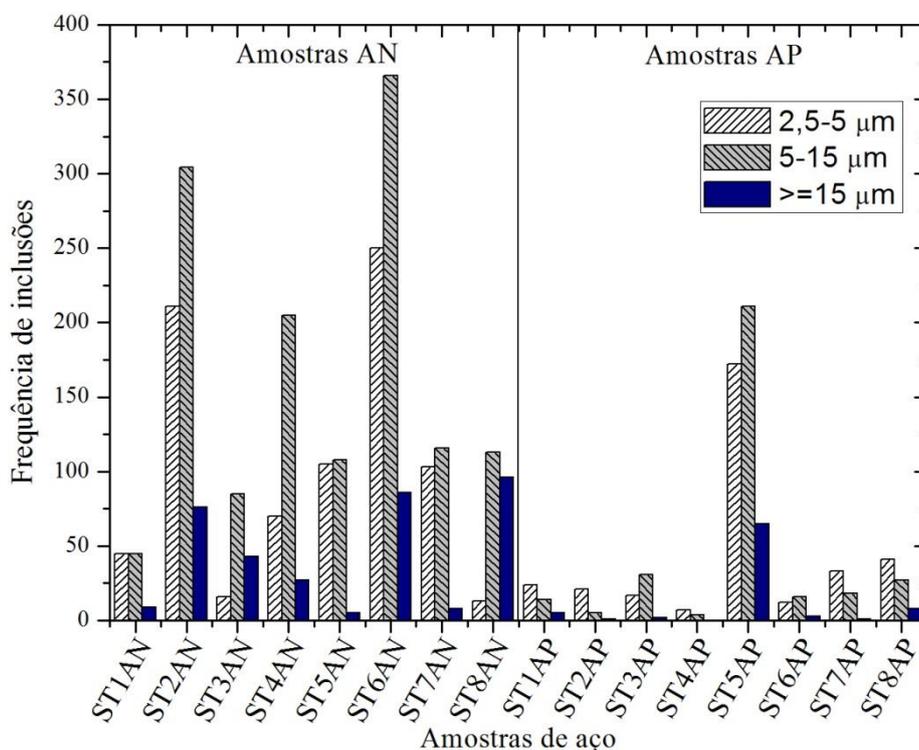
ZHANG, Lifeng *et al.* Inclusion investigation during clean steel production at Baosteel. In: ISS TECH CONFERENCE, Indianapolis, pp. 141-156, 2003.

ZHANG, Lifeng; AOKI, Jun; THOMAS, Brian G. Inclusion removal by bubble flotation in a continuous casting mold. **Metallurgical and Materials Transactions B**, vol. 37, p. 361-379, 2006.

APÊNDICE A – POPULAÇÃO DE INCLUSÕES

A fim de verificar a distribuição da população de inclusões para cada amostras de aço, realizou-se uma contagem das partículas de óxidos identificadas pelo equipamento *Aspex*. A Figura 35 mostra a evolução da população de inclusões nas condições de antes (amostras AN) e após (amostras AP) da desgaseificação a vácuo.

Figura 35 – População de inclusões das amostras de aço submetidas à análise *Aspex*.



APÊNDICE B – DIAGRAMAS TERNÁRIOS

O detalhamento da distribuição de inclusões não-metálicas para cada amostra de aço, antes e após a desgaseificação a vácuo, é mostrado nas Figuras 36 a 43 na forma de diagramas ternários do sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. A escolha deste sistema é dada em referência à melhor representação da composição química das inclusões na etapa de desgaseificação a vácuo. Portanto, a composição das inclusões é normalizada no sistema aplicado.

Figura 36 - Distribuição de inclusões não-metálicas para as amostras de aço ST1AN e ST1AP.

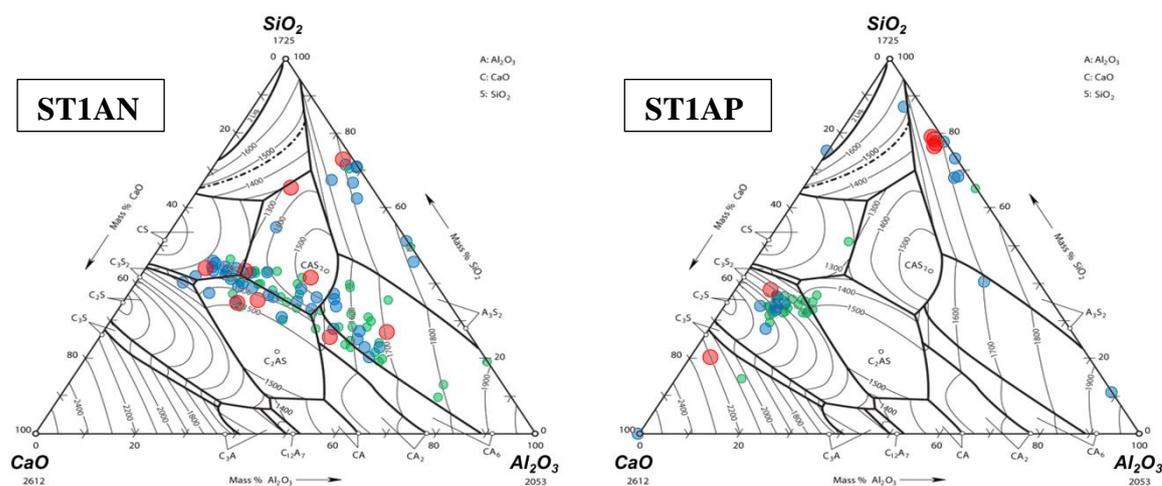


Figura 37 - Distribuição de inclusões não-metálicas para as amostras de aço ST2AN e ST2AP.

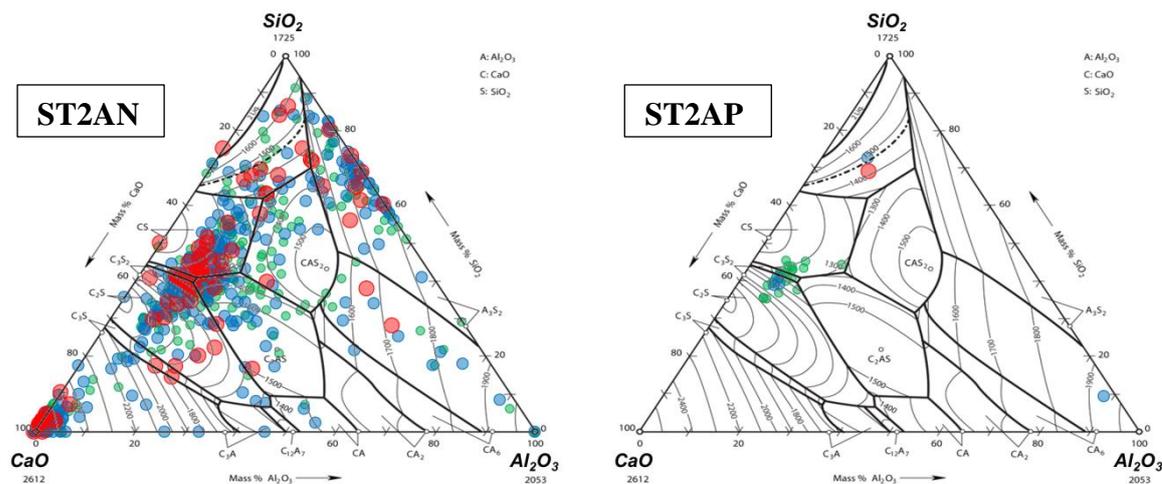


Figura 38 - Distribuição de inclusões não-metálicas para as amostras de aço ST3AN e ST3AP.

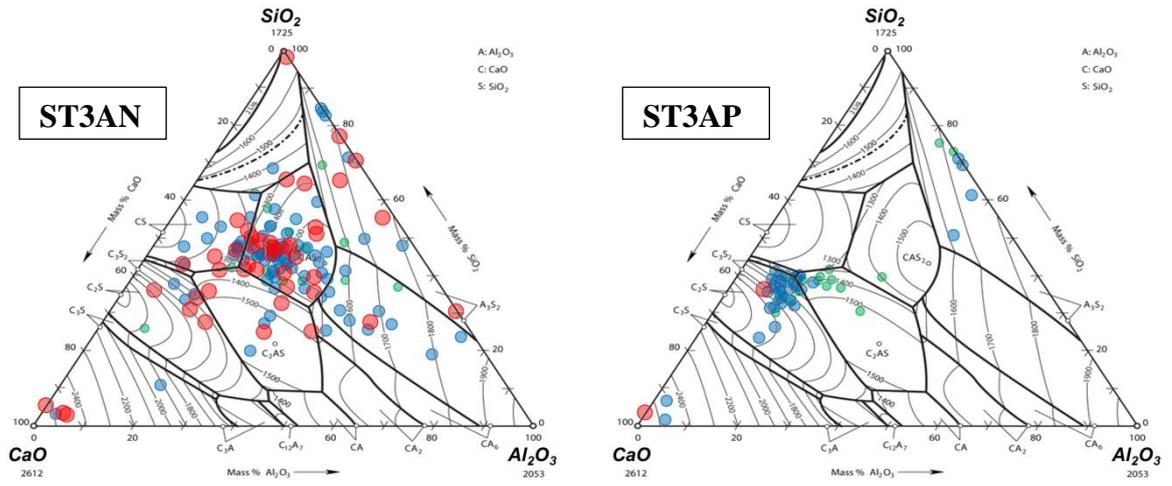


Figura 39 - Distribuição de inclusões não-metálicas para as amostras de aço ST4AN e ST4AP.

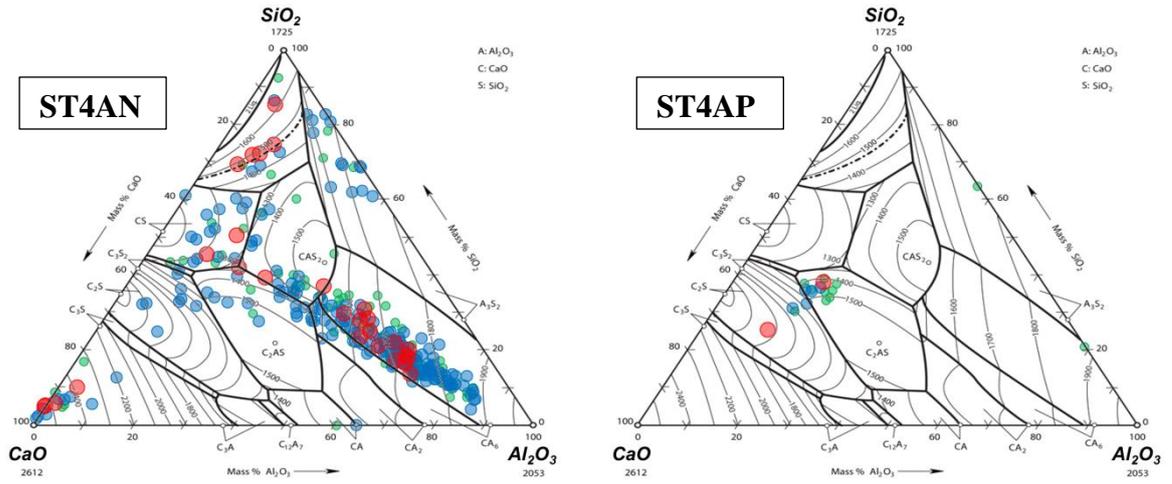


Figura 40 - Distribuição de inclusões não-metálicas para as amostras de aço ST5AN e ST5AP.

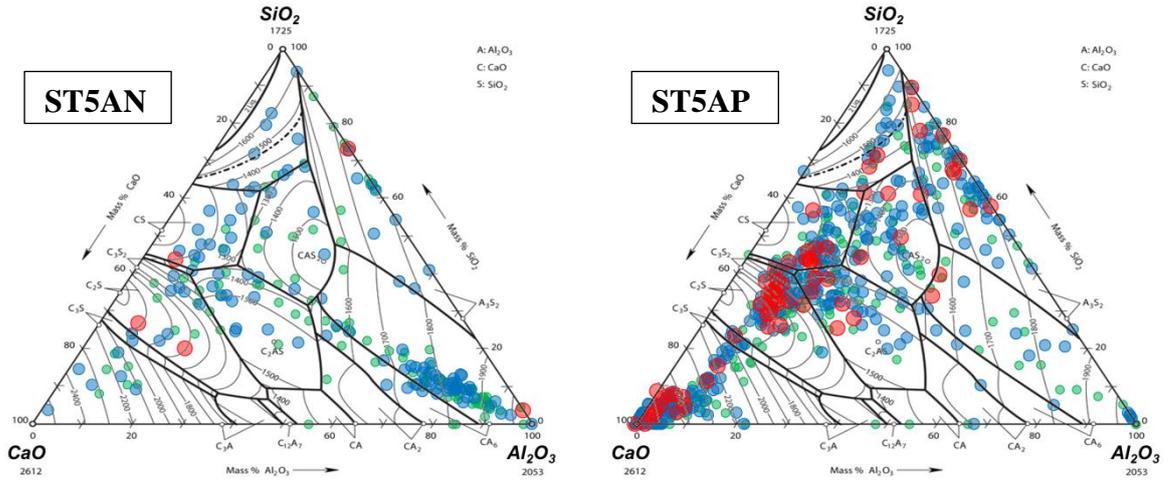


Figura 41 - Distribuição de inclusões não-metálicas para as amostras de aço ST6AN e ST6AP.

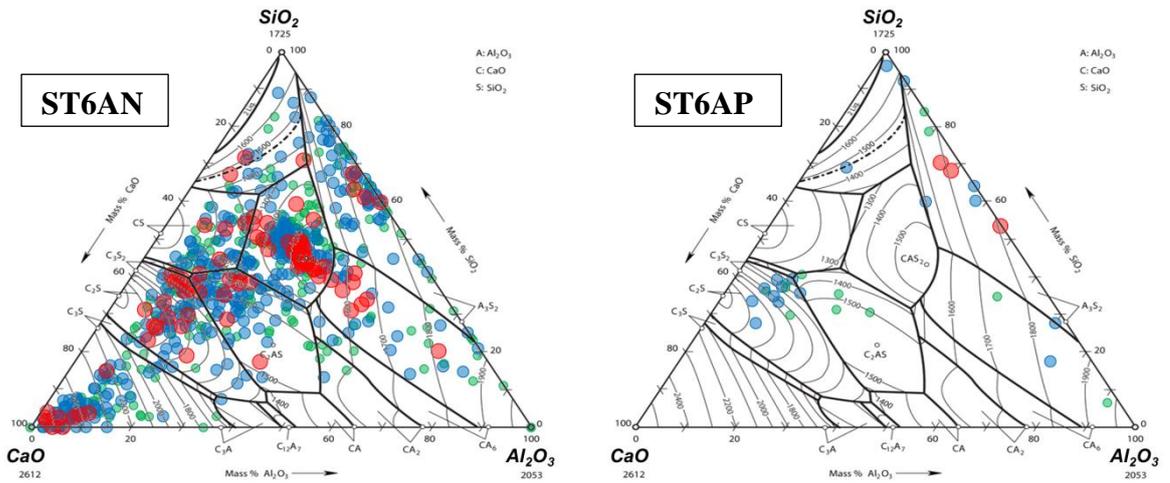


Figura 42 - Distribuição de inclusões não-metálicas para as amostras de aço ST7AN e ST7AP.

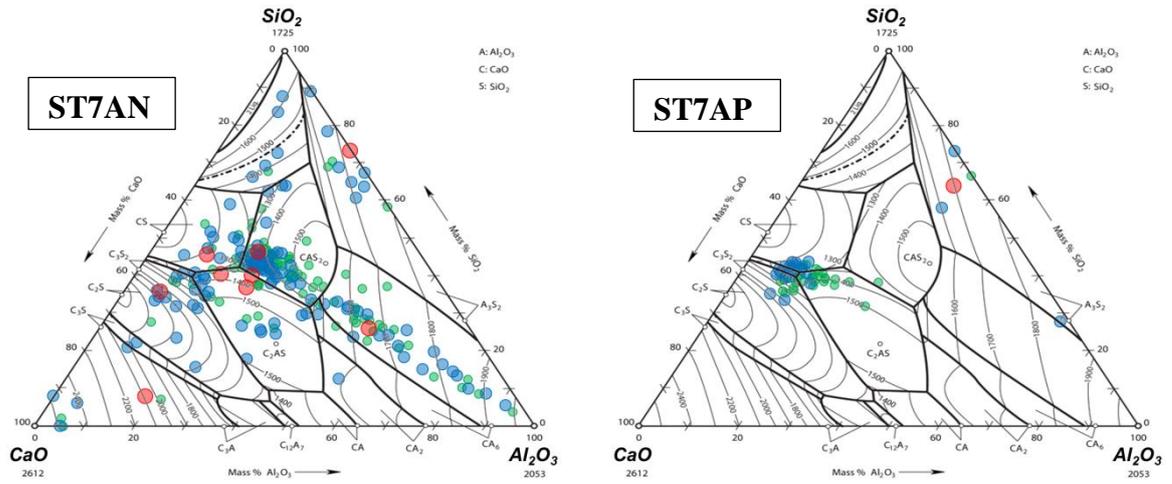
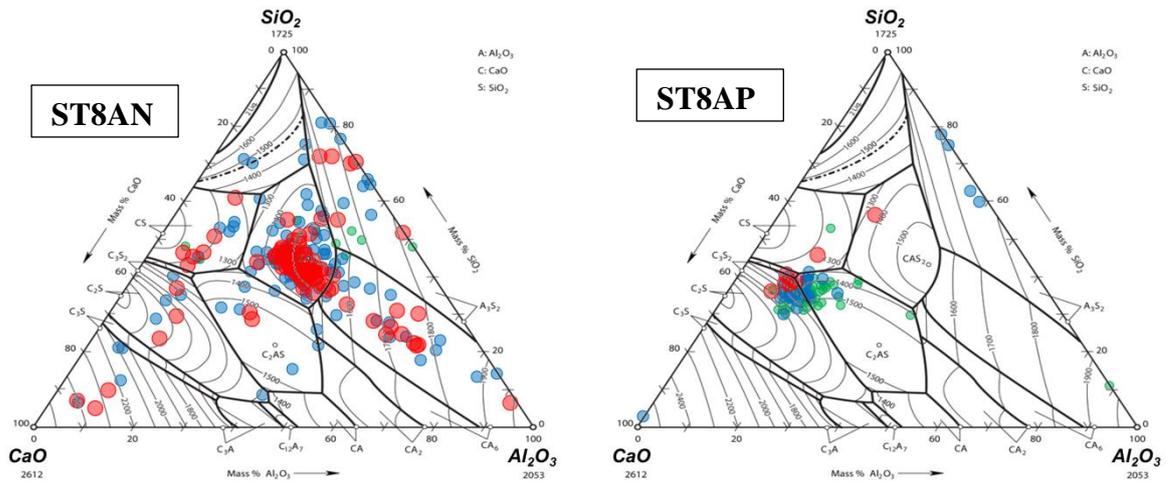


Figura 43 - Distribuição de inclusões não-metálicas para as amostras de aço ST8AN e ST8AP.



APÊNDICE C – *FACTSAGE* 6.4: CÁLCULO DE VISCOSIDADE DE LÍQUIDOS

A versão 6.4 do *software FactSage* conta com o módulo *Viscosity*. Este módulo inclui viscosidades para escórias líquidas calculadas termodinamicamente aplicando o modelo *Quasichemical* modificado. O modelo foi verificado com dados experimentais disponíveis para componentes Al_2O_3 – B_2O_3 – CaO – FeO – Fe_2O_3 – K_2O – MgO – MnO – Na_2O – NiO – PbO – SiO_2 – TiO_2 – Ti_2O_3 – ZnO – F . O módulo *Viscosity* está disponível para os usuários do *software* com acesso ao banco de dados *FToxid*.

No módulo de viscosidade do *FactSage* 6.4 existem dois banco de dados: *Melts* e *Glasses*. Particularmente, para este estudo, em questão, aplica-se somente o *Melts*. Este banco de dados é válido para escórias líquidas e super-resfriadas com viscosidades não muito elevadas, isto é, $\log(\text{viscosity, Poise}) < 7,5$ ou $\ln(\text{viscosity, Pa.s}) < 15$. Na maioria dos casos, estes valores estão associados a temperaturas acima de 900 °C (FACTSAGE MODULES, 2016). Normalmente, trabalha-se com temperaturas mais elevadas no ambiente de produção de aços (~1600 °C), desse modo, o módulo de viscosidade do *software* ganha importância e aplicação.

A seguir, nas Figuras 44 e 45, apresenta-se um roteiro para cálculo de viscosidade de escórias líquidas, usando o *FactSage* 6.4. Primeiramente, deve-se abrir o *software* e clicar no módulo *Viscosity*, conforme indica a Figura 44. Após abrir o módulo de viscosidade tem-se a interface ilustrada pela Figura 45, com o roteiro para cálculos de viscosidade.

Figura 44 - Tela principal do *software* com módulo *Viscosity* disponível.

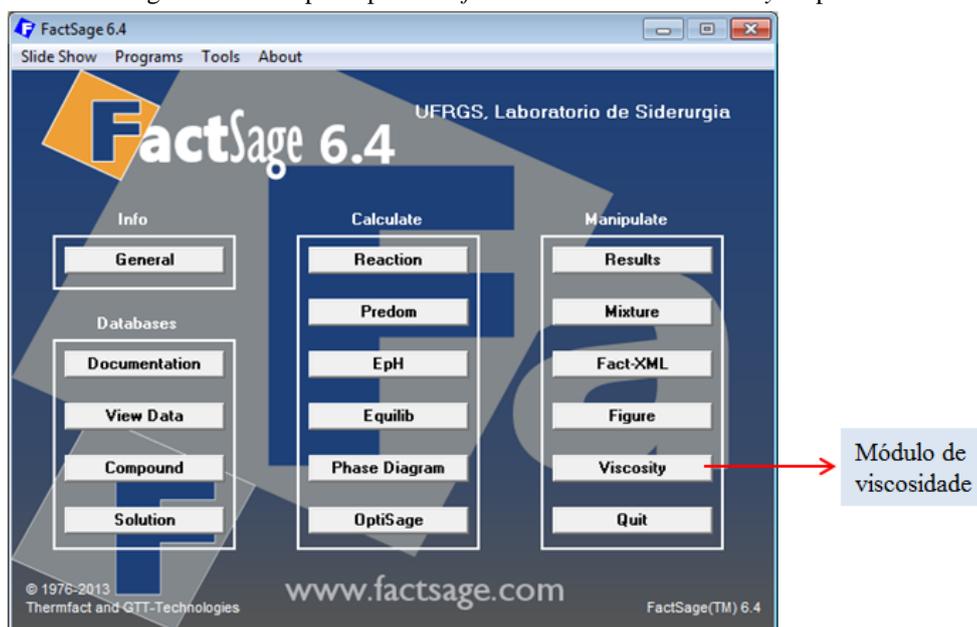


Figura 45 - Etapas do cálculo de viscosidade de líquidos no *FactSage* 6.4.

1ª etapa
 Seleção de unidades:
 ▪ Temperatura: K ou °C
 ▪ Viscosidade: poise, log(poise), Pa.s ou ln(Pa.s)
 ▪ Massa: mol, mol*(cátions) ou g

2ª etapa
 Seleção de banco de dados:
 ▪ *Melts* ou
 ▪ *Glass*

3ª etapa
 Incluir/remover componentes à base de flúor.

4ª etapa
 Entrada de valores de composição química de acordo com a unidade escolhida.

5ª etapa
 Entrada de valores de temperatura de acordo com a unidade escolhida.

6ª etapa
 Calcular a viscosidade.

7ª etapa
 Acompanhamento do progresso de cálculo.

7ª etapa
 Resultado de viscosidade.

| A | B | C | D | E | F | G | H | I | J | K | L | M | N | O | P | Q | R | S | T | U | V | W | X | Y | Z | AA | AB | | |
|----|----------|-----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|---------|----------|-----------|----------|-----------|----------|---------|--------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|------------------|-----------|--|
| 1 | SiO2 [g] | Al2O3 [g] | CaO [g] | MgO [g] | MnO [g] | ZnO [g] | FeO [g] | NiO [g] | PbO [g] | Na2O [g] | K2O [g] | TiO2 [g] | Ti2O3 [g] | B2O3 [g] | Fe2O3 [g] | CaF2 [g] | NaF [g] | KF [g] | MgF2 [g] | AlF3 [g] | FeF2 [g] | MnF2 [g] | PbF2 [g] | ZnF2 [g] | NiF2 [g] | FeF3 [g] | Temperature [°C] | visc[PaS] | |
| 2 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 4 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 6 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 7 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 8 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 9 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 10 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 11 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 12 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 13 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 14 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 15 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 16 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 17 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 18 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 19 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 20 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 21 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 22 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 23 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 24 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 25 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 26 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 27 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 28 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 29 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 30 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

APÊNDICE D – RESULTADOS DAS ANÁLISES ESTATÍSTICAS ANOVA

A seguir serão apresentados os resultados completos das análises *One-way* e *Two-way ANOVA* realizadas neste estudo.

Oxigênio total das amostras

Os teores de oxigênio total das amostras de aços foram analisados estatisticamente via *One-Way ANOVA*, a fim de confirmar se as diferenças entre as amostras antes e após a degaseificação a vácuo são significativas ou não (para valor-P < 0,05). O resultado é apresentado na Tabela 7.

Tabela 7 - *One-Way ANOVA* para O_{total} antes (AN) e após (AP) degaseificação a vácuo.

| RESUMO | | | | | | |
|--------------------------|-----------------|-------------|--------------|------------------|----------------|------------------|
| <i>Grupo</i> | <i>Contagem</i> | <i>Soma</i> | <i>Média</i> | <i>Variância</i> | | |
| Amostras AN | 8 | 403,67 | 50,46 | 677,49 | | |
| Amostras AP | 8 | 204,33 | 25,54 | 55,34 | | |
| ANOVA | | | | | | |
| <i>Fonte da variação</i> | <i>SQ</i> | <i>gl</i> | <i>MQ</i> | <i>F</i> | <i>valor-P</i> | <i>F crítico</i> |
| Entre grupos | 2483,36 | 1 | 2483,36 | 6,78 | 0,02 | 4,60 |
| Dentro dos grupos | 5129,81 | 14 | 366,41 | | | |
| Total | 7613,17 | 15 | | | | |

Composição química das inclusões não-metálicas

As Tabelas 8 a 11 mostram os resultados da análise *One-Way ANOVA* para a composição química das inclusões para os teores de CaO, SiO₂, Al₂O₃ e MgO.

Tabela 8 - *One-Way ANOVA* para CaO antes (AN) e após (AP) desgaseificação a vácuo.

CaO

| RESUMO | | | | | | |
|--------------------------|-----------------|-------------|--------------|------------------|----------------|------------------|
| <i>Grupo</i> | <i>Contagem</i> | <i>Soma</i> | <i>Média</i> | <i>Variância</i> | | |
| Amostras AN | 8,00 | 202,19 | 25,27 | 39,26 | | |
| Amostras AP | 8,00 | 331,23 | 41,40 | 4,31 | | |
| ANOVA | | | | | | |
| <i>Fonte da variação</i> | <i>SQ</i> | <i>gl</i> | <i>MQ</i> | <i>F</i> | <i>valor-P</i> | <i>F crítico</i> |
| Entre grupos | 1040,71 | 1 | 1040,71 | 47,77 | 7,19E-06 | 4,60 |
| Dentro dos grupos | 304,99 | 14 | 21,79 | | | |
| Total | 1345,70 | 15 | | | | |

Tabela 9 - *One-Way ANOVA* para SiO₂ antes (AN) e após (AP) desgaseificação a vácuo.

SiO₂

| RESUMO | | | | | | |
|--------------------------|-----------------|-------------|--------------|------------------|----------------|------------------|
| <i>Grupo</i> | <i>Contagem</i> | <i>Soma</i> | <i>Média</i> | <i>Variância</i> | | |
| Amostras AN | 8 | 246,17 | 30,77 | 28,24 | | |
| Amostras AP | 8 | 274,83 | 34,35 | 11,41 | | |
| ANOVA | | | | | | |
| <i>Fonte da variação</i> | <i>SQ</i> | <i>gl</i> | <i>MQ</i> | <i>F</i> | <i>valor-P</i> | <i>F crítico</i> |
| Entre grupos | 51,34 | 1 | 51,34 | 2,59 | 0,13 | 4,60 |
| Dentro dos grupos | 277,53 | 14 | 19,82 | | | |
| Total | 328,87 | 15 | | | | |

Tabela 10 - *One-Way ANOVA* para Al_2O_3 antes (AN) e após (AP) desgaseificação a vácuo.

Al_2O_3

| RESUMO | | | | | | |
|--------------------------|-----------------|-------------|--------------|------------------|----------------|------------------|
| <i>Grupo</i> | <i>Contagem</i> | <i>Soma</i> | <i>Média</i> | <i>Variância</i> | | |
| Amostras AN | 8 | 208,82 | 26,10 | 54,33 | | |
| Amostras AP | 8 | 115,16 | 14,40 | 6,18 | | |
| ANOVA | | | | | | |
| <i>Fonte da variação</i> | <i>SQ</i> | <i>gl</i> | <i>MQ</i> | <i>F</i> | <i>valor-P</i> | <i>F crítico</i> |
| Entre grupos | 548,26 | 1 | 548,26 | 18,12 | 7,97E-04 | 4,60 |
| Dentro dos grupos | 423,57 | 14 | 30,25 | | | |
| Total | 971,83 | 15 | | | | |

Tabela 11 - *One-Way ANOVA* para MgO antes (AN) e após (AP) desgaseificação a vácuo.

MgO

| RESUMO | | | | | | |
|--------------------------|-----------------|-------------|--------------|------------------|----------------|------------------|
| <i>Grupo</i> | <i>Contagem</i> | <i>Soma</i> | <i>Média</i> | <i>Variância</i> | | |
| Amostras AN | 8 | 138,99 | 17,37 | 15,78 | | |
| Amostras AP | 8 | 58,33 | 7,29 | 11,13 | | |
| ANOVA | | | | | | |
| <i>Fonte da variação</i> | <i>SQ</i> | <i>gl</i> | <i>MQ</i> | <i>F</i> | <i>valor-P</i> | <i>F crítico</i> |
| Entre grupos | 406,63 | 1 | 406,63 | 30,22 | 7,86E-05 | 4,60 |
| Dentro dos grupos | 188,39 | 14 | 13,46 | | | |
| Total | 595,02 | 15 | | | | |

Parâmetro cinético de agitação

Para a análise estatística do parâmetro cinético de agitação (β_s) aplicou-se a técnica *Two-Way ANOVA* (com dois fatores e sem repetição). Para a análise, os dois fatores considerados foram β_s e ϕ (diâmetro) de inclusões. O método *Two-Way* baseia-se no mesmo conceito do método *One-Way*, com as hipóteses H_0 e H_1 e verificação de significância com base no valor-P ($< 0,05$), porém considerando dois fatores. O resultado da análise estatística é apresentado na Tabela 12.

Tabela 12 - *Two-Way ANOVA* para β_s e ϕ antes (AN) e após (AP) degaseificação a vácuo.

| <i>RESUMO</i> | <i>Contagem</i> | <i>Soma</i> | <i>Média</i> | <i>Variância</i> | | |
|--------------------------|-----------------|-------------|--------------|------------------|----------------|------------------|
| < 0,25 | 3 | -2,90 | -0,97 | 0,23 | | |
| 0,25-0,30 | 3 | -2,30 | -0,77 | 0,26 | | |
| 0,30-0,35 | 3 | -3,40 | -1,13 | 0,98 | | |
| > 0,35 | 3 | -5,15 | -1,72 | 0,87 | | |
| 2,5-5 μm | 4 | -3,88 | -0,97 | 0,24 | | |
| 5-15 μm | 4 | -7,72 | -1,93 | 0,41 | | |
| $\geq 15 \mu\text{m}$ | 4 | -2,15 | -0,54 | 0,06 | | |
| <i>ANOVA</i> | | | | | | |
| <i>Fonte da variação</i> | <i>SQ</i> | <i>gl</i> | <i>MQ</i> | <i>F</i> | <i>valor-P</i> | <i>F crítico</i> |
| β_s | 1,51 | 3 | 0,50 | 4,88 | 4,74E-02 | 4,76 |
| Faixas de ϕ | 4,06 | 2 | 2,03 | 19,74 | 2,30E-03 | 5,14 |
| Erro | 0,62 | 6 | 0,10 | | | |
| Total | 6,18 | 11 | | | | |