

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia

Departamento de Metalurgia

ESTUDO SOBRE A CAPACIDADE DE ABSORÇÃO DE INCLUSÕES PELA ESCÓRIA  
DE REFINO SECUNDÁRIO NA FABRICAÇÃO DE AÇOS

**Bruno Henrique Reis**

Trabalho de Diplomação

Orientador: Prof. Dr. Eng. Wagner Viana Bielefeldt

Porto Alegre  
2013

Dedico esta dissertação a minha mãe, a meu pai e ao meu irmão.

## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Wagner Viana Bielefeldt pela orientação e conselhos.

Ao Professor Dr-Ing. Antônio C. F. Vilela pela confiança.

Ao Laboratório de Siderurgia da UFRGS pelos recursos e pela bolsa profissionalizante.

Ao Dr. Eng. Julio Aníbal Morales Pereira pela amizade, apoio e contribuição técnica.

Aos colegas bolsistas do Laboratório de Siderurgia pelo cooperativismo, em destaque à Bruna Bartosiaki.

Ao colega de curso Douglas Martinazzi pela contribuição técnica.

Aos amigos Rodrigo Schiavon, Renan Vieira, Thomas Costa Padilha e Júlia Beltrami pela amizade e apoio.

À minha namorada Raquel Siega Araujo pelo aconselhamento, apoio, incentivo e paciência.

E aos meus familiares pelas risadas e por estarem sempre presentes.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	VI
LISTA DE TABELAS .....	IX
RESUMO .....	X
ABSTRACT .....	XI
1.0 INTRODUÇÃO .....	1
2.0 REVISÃO DA LITERATURA .....	3
2.1 O Processo Siderúrgico.....	3
2.2 Aciaria Elétrica .....	3
2.2.1 Forno Elétrico a Arco.....	4
2.2.2 Refino Secundário.....	4
2.2.3 Solidificação.....	5
2.3 Geração de Inclusões .....	5
2.4 Remoção de Inclusões.....	6
2.4.1 Flotação .....	6
2.4.2 Separação .....	7
2.4.3 Dissolução .....	9
Influência da Temperatura .....	10
Controle por Transferência de Massa .....	11
Interações Químicas na Interface .....	13
Inclusões de $Al_2O_3$ .....	13
Inclusões de MgO .....	16
Comentários sobre Interações Químicas na Interface.....	19
Influência da Composição Química da Escória .....	19
Composição Química, Força Motriz e Viscosidade.....	20
2.5 Termodinâmica Computacional.....	23
3.0 MATERIAIS E MÉTODOS .....	24
3.1 Material Utilizado .....	24

3.2	Abordagem Experimental .....	25
3.2.1	Coleta de Amostras .....	26
3.2.2	Técnicas de Análise Utilizadas .....	28
3.2.3	Estatística e Diagramas .....	29
3.3	Simulação Computacional de Equilíbrio de Fases da Escória.....	31
4.0	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
4.1	Influência do Tamanho das Inclusões e da Fração Líquida da Escória .....	35
4.2	Influência da Qualidade do Aço e do Momento de Retirada de Amostra ...	38
4.3	Avaliação da Composição da Fase Líquida das Escórias .....	41
4.4	Avaliação da Composição das Inclusões .....	47
4.4.1	Inclusões do Aço SAE 1050 .....	47
4.4.2	Inclusões do Aço DIN 38Mn6 .....	51
4.4.3	Inclusões do Aço SAE 52100 .....	55
5.0	CONCLUSÕES .....	60
6.0	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	62
7.0	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	63
	APÊNDICE A .....	66

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Processos da aciaria elétrica considerada.....	4
Figura 2.2	Efeito da temperatura na taxa de dissolução da alumina observado por: (a) Choi, Lee e Kim (2002) e (b) Yi et. al. (2003)..	11
Figura 2.3	Destaque do segmento que expressa a força motriz, $\Delta C$ , para a dissolução de alumina em uma escória típica de distribuidor. Fonte: Valdez, Shannon e Sridhar (2006).	12
Figura 2.4	Magnificação por SEM e análise por EPMA de uma interface de alumina e escória de: (a) 54,7%CaO-11,6%SiO <sub>2</sub> -33,7%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; (b) 42,6%CaO-14,6%SiO <sub>2</sub> -42,8%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (percentuais em massa).	13
Figura 2.5	Diagrama ternário CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> exemplificando o caminho de dissolução da alumina na escória A. Fonte: adaptado de Choi, Lee e Kim (2002).	14
Figura 2.6	Caminhos de dissolução de partículas de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em várias escórias do tipo CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a 1550°C. Fonte: adaptado de Park, Jung e Lee (2006).	15
Figura 2.7	Caminhos de dissolução da partícula de MgO em várias escórias CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> a 1550°C, para: a) basicidade binária de 1,05; b) basicidade binária de 0,85 e c) basicidade binária de 1,28.	18
Figura 2.8	Imagem obtida por SEM da inclusão de MgO em 6 escórias diferentes.	18
Figura 2.9	Dependência da taxa de dissolução de alumina para diversas escórias CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , em função da força motriz resultante $[(\%Al_2O_3)_s - (\%Al_2O_3)_b]$ .	20
Figura 2.10	Dependência da taxa de dissolução da alumina para diversas escórias CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , em função da relação $\{[(\%Al_2O_3)_s - (\%Al_2O_3)_b]\} / \eta_{3,06}$ .	21
Figura 2.11	Diagrama de iso-viscosidade (poise) do sistema CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a 1600°C.	21
Figura 2.12	Diagrama esquemático da influência da composição da escória na relação $\Delta C / \eta$ , para o sistema CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e partículas de alumina de 100µm.	22
Figura 2.13	Diagrama ternário mostrando as linhas onde a taxa de dissolução da Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> é constante para o sistema de escória CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , com taxa de dissolução de referência no ponto 1.	23
Figura 3.1	Fluxograma da metodologia empregada neste trabalho.	26
Figura 3.2	Esquema da retirada de amostras durante o refino secundário.	27

Figura 3.3	Acoplamento dos diagramas ternários, mostrando a composição das inclusões. (a) Diagrama da amostra X3, gerado no MS Excel. (b) Diagrama da amostra X2, gerado no MS Excel. (c) Diagrama final, obtido por edição de imagem. ....	30
Figura 3.4	Seleção de subsistemas para a simulação das escórias. ....	32
Figura 3.5	Tela de resultados do software FactSage no módulo Equilib, mostrando os compostos obtidos na fase líquida e na fase sólida da escória. ....	33
Figura 4.1	Influência da fração da fase líquida da escória na densidade de inclusões, separadas por faixa de diâmetro, para todas as qualidades de aço estudadas.	35
Figura 4.2	Viscosidade efetiva determinada para a escória líquida: 10,3% MgO, 20% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 46,5% CaO e 23,3% SiO <sub>2</sub> a 1600°C. ....	36
Figura 4.3	Distribuição da densidade de inclusões com diâmetro entre 5 e 10 µm versus fração em massa da fase líquida da escória correspondente, para as amostras X1 e X2. ....	39
Figura 4.4	Distribuição da densidade de inclusões com diâmetro entre 5 e 10 µm versus fração em massa da fase líquida da escória correspondente, para as amostras X3 e X4. ....	39
Figura 4.5	Diagrama pseudo-ternário CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -MgO, constante para MgO em 7,98% a 1600°C, com as composições da fase líquida das amostras de escória da qualidade SAE 1050. Calculado via FactSage. ....	43
Figura 4.6	Diagrama pseudo-ternário CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -MgO, constante para MgO em 11,23% a 1600°C, com as composições da fase líquida das amostras de escória da qualidade DIN 38Mn6. Calculado via FactSage. ....	44
Figura 4.7	Diagrama pseudo-ternário CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -MgO, constante para MgO em 6,56% a 1600°C, com as composições da fase líquida das amostras de escória da qualidade SAE 52100. Calculado via FactSage. ....	45
Figura 4.8	Distribuição das inclusões nas amostras X2 e X3 da corrida A1. ....	48
Figura 4.9	Distribuição das inclusões nas amostras X2 e X3 da corrida A2. ....	48
Figura 4.10	Distribuição das inclusões nas amostras X2 e X3 da corrida A3. ....	49
Figura 4.11	Distribuição das inclusões nas amostras X2 e X3 da corrida A4. ....	49
Figura 4.12	Distribuição das inclusões nas amostras X2 e X3 da corrida A5. ....	50
Figura 4.13	Distribuição das inclusões nas amostras X2 e X3 da corrida B1. ....	51
Figura 4.14	Distribuição das inclusões nas amostras X2 e X3 da corrida B2. ....	52
Figura 4.15	Distribuição das inclusões nas amostras X2 e X3 da corrida B3. ....	52
Figura 4.16	Distribuição das inclusões nas amostras X2 e X3 da corrida B4. ....	53

Figura 4.17	Distribuição das inclusões nas amostras X2 e X3 da corrida B5.....	53
Figura 4.18	Distribuição das inclusões nas amostras X2 e X3 da corrida B6.....	54
Figura 4.19	Distribuição das inclusões nas amostras X2 e X3 da corrida C1.....	56
Figura 4.20	Distribuição das inclusões nas amostras X2 e X3 da corrida C2.....	56
Figura 4.21	Distribuição das inclusões nas amostras X2 e X3 da corrida C3.....	57
Figura 4.22	Distribuição das inclusões nas amostras X2 e X3 da corrida C4.....	57
Figura 4.23	Distribuição das inclusões nas amostras X2 e X3 da corrida C5.....	58

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Composição das escórias (% em massa) utilizadas no experimento de Park, Jung e Lee (2006). .....	14
Tabela 3.1	Faixa de composição química do aço SAE 1050. ....	24
Tabela 3.2	Faixa de composição química do aço DIN 38Mn6. ....	24
Tabela 3.3	Faixa de composição química do aço SAE 52100. ....	25
Tabela 3.4	Relação de amostras obtidas por corridas, para cada aço. ....	28
Tabela 4.1	Média e desvio-padrão da densidade de inclusões, separadas por faixa de diâmetro.....	37
Tabela 4.2	Média e desvio padrão da densidade de inclusões com diâmetro entre 5 e 10 $\mu\text{m}$ , separadas por qualidade de aço e por amostra. ....	40
Tabela 4.3	Média e desvio padrão das composições da fase líquida das escórias estudadas, sem distinção de amostra.....	42
Tabela 4.4	Fração líquida das escórias para cada corrida estudada nas amostras Y2 e Y3 a 1600°C do aço SAE 1050.....	47
Tabela 4.5	Fração líquida das escórias para cada corrida estudada nas amostras Y2 e Y3 a 1600°C do aço DIN 38Mn6. ....	51
Tabela 4.6	Fração líquida das escórias para cada corrida estudada nas amostras Y2 e Y3 a 1600°C do aço SAE 52100.....	55

## RESUMO

Na fabricação de aços, uma das funções do refino secundário é remover as inclusões não metálicas, geradas na desoxidação do banho e durante o processo. O mecanismo de remoção dessas inclusões passa por três etapas fundamentais: flotação, separação e dissolução das inclusões na escória sobrenadante. Como a etapa de dissolução está sujeita à escória, este trabalho busca esclarecer a capacidade de absorção de inclusões pela escória, bem como os fatores que influenciam nas propriedades da escória em absorver inclusões e, ainda, o impacto de cada fator na limpeza inclusionária dos aços estudados. Para isso, foram analisados os resultados de amostras de aços e de escórias da indústria, colhidas durante as etapas de refino secundário. A quantidade e a composição química das inclusões no aço foram determinadas através de MEV/EDS (microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectrometria de energia dispersiva) automatizada. Enquanto a composição química das amostras de escória foi medida por XRF (fluorescência de raios-X) e, depois, submetida a simulações termodinâmicas no *software FactSage v.6.3*. Isso viabilizou, entre outras informações, o conhecimento da composição química e proporção da fase líquida presente na escória. Verificou-se que o número de inclusões no aço é menor quando se tem altos valores de fração líquida da escória, baixa viscosidade da escória, alta força motriz para reação de dissolução da inclusão e quando não há formação de compostos com cinética desfavorável, como  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  e  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

## ABSTRACT

In the steel production, one of the purposes of secondary refining is to remove nonmetallic inclusions, generated from steel deoxidation and during the process. The mechanism responsible for removing these inclusions goes through three basic steps: flotation, separation and particle dissolution on top slag. Since the dissolution step is subject to the slag, this research focus on clarifying the ability of slags to absorb inclusions, as well as the factors that have influence on the properties of slags and, yet, the impact of each of these factors on steel cleanliness. For this purpose, steel and slag samples taken from the secondary refining stages in a steelworks were analyzed. The amount and chemical composition of the inclusions were determined by the automated SEM/EDS (scanning electron microscope with energy dispersive spectroscopy) technique. While slag's chemical compositions were measured by XRF (X-ray fluorescence) and, then, submitted to thermodynamics simulation using FactSage v.6.3 software. This enabled, among other information, the knowledge of slag's liquid phase proportion and chemical composition. It was verified that the number of nonmetallic inclusions in steel is smaller when one has high liquid fraction of slag, low viscosity of slag, high driving force for the dissolution reaction and when there is no formation of compounds with unfavorable kinetics, such as  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  and  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

## 1.0 INTRODUÇÃO

A produção nacional e mundial de aços segue em desenvolvimento. Apesar da crise de 2009, o setor siderúrgico vem retomando às altas taxas de crescimento que colhia na primeira década do século XXI. Mas essa demanda cresce não apenas em quantidade, como também em qualidade. Assim, aumenta a busca por alternativas que garantam menos impurezas, maior limpeza, maior controle de processo e melhor qualidade superficial nos produtos acabados e semi-acabados de aços.

Especificamente no contexto de limpeza inclusionária, o estudo de escórias mostra-se bastante promissor. A escória, co-produto inerente ao processo, tem propriedades importantes na fabricação do aço, normalmente associadas ao refino primário, ao refino secundário, ao controle da reoxidação e à redução de perdas térmicas. No entanto, ainda não é bem esclarecido o comportamento das escórias frente a sua capacidade de absorção de inclusões. A literatura disponível deste tema é escassa, e os estudos de que se tem conhecimento têm foco principalmente em testes de laboratório. Assim, a aplicabilidade deste recurso torna-se limitada e reduz o potencial de limpidez dos aços.

Considerando isso, este trabalho tem como objetivo geral aumentar o conhecimento acerca da capacidade da escória em remover inclusões não metálicas. E, em seus objetivos específicos, busca-se: determinar os fatores que influenciam na capacidade de absorção de inclusões da escória; avaliar a remoção de inclusões ao longo do processo de refino secundário do aço; e encontrar relações entre propriedades da escória e o grau de limpeza de aços.

Para tal, o trabalho analisa dados de uma planta industrial, a respeito de três aços diferentes e com escórias de composições químicas diferentes. O grau de limpidez do aço é determinado com o auxílio da técnica de MEV/EDS automatizado, enquanto a composição da escória é submetida ao programa *FactSage v.6.3* para determinação das fases em equilíbrio nas temperaturas de operação do processo. O trabalho conta ainda com uma revisão da literatura que auxilia no entendimento dos resultados obtidos. Dessa forma,

acredita-se diminuir o grau de empirismo empregado nessa área e fortalecer o entendimento do tema.

## 2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 O Processo Siderúrgico

Atualmente, dois grandes grupos de usinas siderúrgicas coexistem na produção de aços: usinas integradas e usinas semi-integradas. Nas usinas integradas, o aço é obtido a partir do minério de ferro, que é transformado em ferro-gusa na própria usina, através dos altos-fornos. O ferro-gusa é, então, transformado em aço na operação de conversão, realizada nas aciarias a oxigênio. Enquanto que nas usinas semi-integradas, a produção de aço ocorre na aciaria elétrica, a partir da sucata de aço, suprimindo a etapa de redução do minério de ferro. Nesse caso, o aço é obtido através do emprego de fornos elétricos de fusão, capazes de reciclar a sucata. (MOURÃO, 2007).

### 2.2 Aciaria Elétrica

A característica fundamental das aciarias elétricas é a presença do forno elétrico de fusão, responsável por fundir a carga metálica sólida e realizar o refino primário do aço. O forno mais empregado para essas operações é o forno elétrico a arco voltaico (FEA). As operações complementares envolvem o refino secundário e a solidificação da liga ferro-carbono. Para isso, certa variação na infraestrutura da aciaria pode ocorrer, empregando diferentes equipamentos. No entanto, este trabalho limita a análise a uma siderúrgica onde o refino secundário é composto por um forno-panela (FP) e um desgaseificador a vácuo (VD). Além disso, a etapa de solidificação estudada considera apenas a máquina de lingotamento contínuo (LC). A Figura 2.1 exemplifica os equipamentos da aciaria considerada.

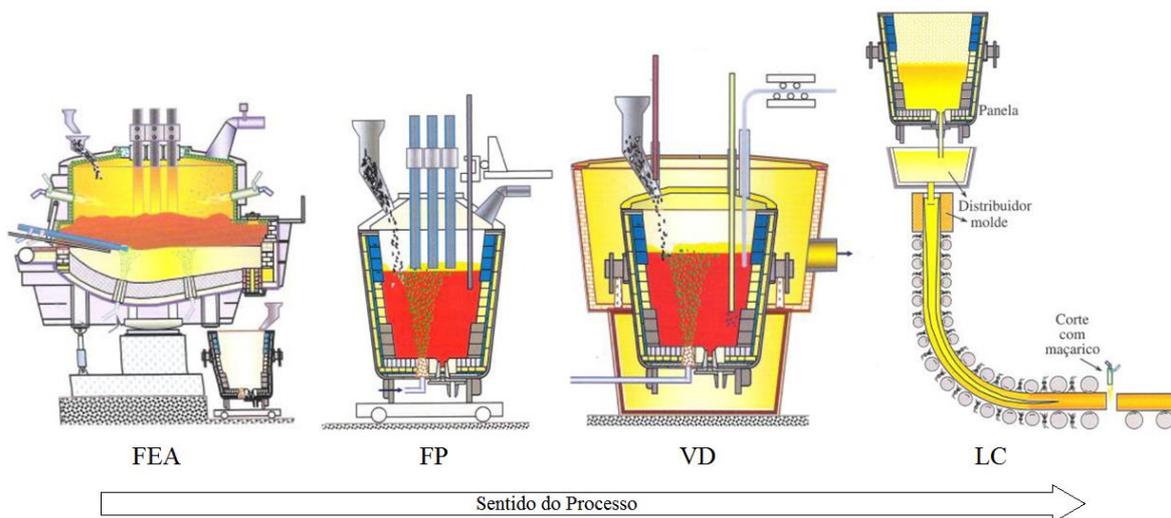


Figura 2.1 Processos da aciaria elétrica considerada. Fonte: adaptado de Rizzo (2006).

### 2.2.1 Forno Elétrico a Arco

O forno a arco elétrico fornece energia elétrica e um meio oxidante à carga composta principalmente por sucata, ferro-gusa sólido e, eventualmente, ferro-esponja. Seu objetivo é promover a fusão, a descarburagem e a desfosforagem quando necessária. Para isso, a energia elétrica é transmitida através de um arco voltaico estabelecido entre a carga e eletrodos de grafita. Como consequência da resistência imposta pela matéria metálica, gera-se calor suficiente para fundir toda a massa carregada. Enquanto que se garante o meio oxidante através da injeção de gás oxigênio de alta pureza. Assim, a composição variável da carga é homogeneizada e purificada, obtendo aço. Através do controle adequado da temperatura e da composição química da escória gerada, níveis satisfatórios de desfosforagem ainda são atingidos.

### 2.2.2 Refino Secundário

Após o FEA, o aço pode passar pelos equipamentos de forno-panela e desgaseificador a vácuo, durante o refino secundário. Estes processos viabilizam o grupo de operações responsável por desoxidar o aço ainda líquido, acertar sua composição química, dessulfurar, desgaseificar, se necessário, e aquecer a corrida até a faixa de temperatura especificada para o lingotamento. No caso dos aços especiais, as etapas de desoxidação e desgaseificação tornam-se críticas, já que a tolerância de inclusões não

metálicas, assim como nitrogênio e hidrogênio dissolvidos é mais restrita. Portanto, para estes aços, além do controle mais rígido dos processos de FP e VD, um importante aspecto é o domínio da engenharia de inclusões. Este campo de estudo identifica as melhores condições de processo a serem adotadas, de maneira a eliminar e/ou modificar as inclusões não metálicas remanescentes, garantindo as propriedades requeridas do aço. (SILVA; MEI, 2006; BIELEFELDT, 2005)

### 2.2.3 Solidificação

Através das etapas de refino primário e secundário, o aço assume a forma de uma massa líquida homogênea. Como ocorre na maior parte da produção mundial de aços, a solidificação dessa massa é viabilizada pelo processo de lingotamento contínuo. Nesse equipamento, a solidificação começa em um molde de cobre refrigerado à água e, após a formação de uma “casca” sólida de espessura suficiente, resfria-se diretamente por aspersão de água. Rolos de suporte evitam a ruptura da casca devido à carga metalostática e, vários metros abaixo do nível do molde, conduzem o lingote para a posição horizontal. Corte por tesouras ou oxicorte do lingote geram produtos semiacabados como tarugos, por exemplo. (SILVA, 2006; ARAUJO, 2005)

### 2.3 Geração de Inclusões

Inclusões não metálicas se tornam problemáticas quando produzem defeitos durante o processo de fabricação do aço ou na aplicação do produto final. Aquelas normalmente encontradas após o lingotamento são geralmente pequenas (menores do que 4  $\mu\text{m}$  em diâmetro), mas essas não causam defeitos catastróficos no aço em serviço. Apenas quando grandes quantidades de inclusões maiores estão presentes, é que os defeitos diretos no desempenho do produto são observados (MILMANN, 2004).

Durante o processamento do aço, essas inclusões maiores podem ser resultado de excessos na prática de rinsagem, o que leva a arraste da escória para o aço; reoxidação do banho; ou, erosão de refratário. Existem dois tipos de inclusões não metálicas:

- Inclusões endógenas – formação de óxidos quando o estado de oxidação é alterado através de reações de desoxidação ou reoxidação, ou, quando o aço líquido é

resfriado e solidificado. Este tipo de inclusão está sempre sendo gerada e, portanto, só pode ser minimizada, mas nunca eliminada.

- Inclusões exógenas – derivadas de arraste da escória para o aço ou erosão de refratários. Tais inclusões estão sempre relacionadas ao processo e podem ser evitadas empregando procedimentos adequados na prática (MILMANN, 2004).

## 2.4 Remoção de Inclusões

A maioria dos autores considera que a absorção de inclusões pela escória pode ser dividida em três estágios (PARK; JUNG; LEE, 2006; VALDEZ; SHANNON; SRIDHAR, 2006; YI et al., 2003):

- (i) Flotação no banho – transporte da inclusão até a interface aço/escória.
- (ii) Separação do aço líquido – passagem da inclusão para a interface, rompendo a tensão superficial do aço.
- (iii) Dissolução na escória – remoção da inclusão da interface aço/escória para a incorporação plena na escória.

Uma inclusão só pode ser considerada como eliminada de um aço quando for totalmente dissolvida na escória (CHOI; LEE; KIM, 2002; LEE et al., 2001; AFS INCLUSION ATLAS, 2013). Na maioria dos estudos em que se busca otimizar o alcance da inclusão à interface metal/escória, baseados na fluidodinâmica, assume-se que, ao chegar lá, a inclusão é removida do aço. No entanto, para que isso ocorra, a inclusão precisa se separar, primeiramente, do aço para a interface e, em seguida, da interface para a escória. A estes passos correspondem, respectivamente, a separação e a dissolução. Caso eles não ocorram, a inclusão sempre estará suscetível a voltar ao banho de aço, dependendo dos padrões de escoamento na panela ou no distribuidor. (YI et al., 2003).

### 2.4.1 Flotação

Até hoje, a flotação é o fenômeno mais estudado dos três estágios da remoção de inclusões. Através de simulações físicas e computacionais, os pesquisadores buscam modelos de escoamento que melhor propiciem a remoção de partículas que se assemelham

às inclusões. Em sua revisão bibliográfica, Daoud (2006) mostra que o escoamento da fase líquida em reservatórios metalúrgicos é regido por equações de conservação de quantidade de movimento (Navier-Stokes) e massa (continuidade). A partir daí, diversas abordagens podem ser tomadas e os estudos divergem nos modelos adotados. Daoud (2006) realizou também um levantamento de trabalhos já desenvolvidos para simulação fluidodinâmica de um distribuidor. Assim, constatou que a maioria dos trabalhos adota o modelo  $k-\varepsilon$  de turbulência ao simular o escoamento do aço, além do modelo lagrangiano para o movimento das partículas. Ademais, diz ainda que somente parte das partículas, durante o lingotamento contínuo, é removida por flotação no distribuidor. Essas partículas são mais leves do que o aço e, por isso, alcançam a camada de escória por empuxo. A velocidade de ascensão depende do diâmetro, da forma e da massa específica da inclusão; partículas menores possuem baixa velocidade de ascensão e difícil remoção por flotação; enquanto as maiores são removidas facilmente.

#### 2.4.2 Separação

Através da termodinâmica, é possível prever que todas as inclusões adquirem um menor estado de energia quando separadas do aço líquido para uma interface de aço líquido/escória, aço líquido/gás ou inclusive aço líquido/refratário. No entanto, para que isso ocorra, o líquido entre a inclusão e a interface deve ser drenado, permitindo a formação de uma cavidade entre as duas interfaces. Como cresce espontaneamente depois de formada, a cavidade utiliza a energia que sobra da redução da área interfacial, enquanto a inclusão é absorvida pela interface metal/escória. Não obstante, este passo requer que as inclusões tenham energia suficiente para superar a energia interfacial que separa os dois líquidos. Quando não há energia suficiente, as partículas ou gotas (inclusões líquidas) são estabilizadas por tempos longos, chamados de tempos de repouso, que antecedem a separação. Caso o sistema seja dinâmico, durante o tempo de repouso, as partículas ou gotas podem ser arrastadas para o interior do aço novamente. Por isso, essas inclusões apresentam pouca eficiência de remoção e, dessa forma, requerem uma aglomeração que aumente seu tamanho. Este aumento proporciona uma maior força de empuxo e inércia, o que garante que superem as forças interfaciais, promovendo a separação. (AFS INCLUSION ATLAS, 2013).

Segundo Milmann (2004), inclusões sólidas têm grande ângulo de contato na interface metal/inclusão. Portanto, ao se aproximarem da interface metal/escória, há grande força motriz para que se separem do aço e para que não sejam reabsorvidas. Para inclusões líquidas, entretanto, este fenômeno é dificultado. Isto ocorre porque elas têm pequeno ângulo de contato com o metal, o que mantém a película de aço líquido estável sobre elas, enquanto se aproximam da interface metal/escória. Então, quando a inclusão é líquida, a cinética da separação depende do rompimento e drenagem da película metálica e, por isso, o processo de separação é menos favorável do que para a inclusão sólida.

Tratando de inclusão sólida, Valdez, Shannon e Sridhar (2006) adaptaram o modelo proposto por Bouris e Bergeles (1998), baseado na hidrodinâmica, para estudar as forças envolvidas na etapa de separação. Tal abordagem considera a inclusão como uma esfera rígida e inerte, atingindo uma interface plana e estática de aço e escória, livre de turbulência. Além disso, o modelo assume que a partícula é pequena o suficiente para não alterar a tensão interfacial metal/escória, à medida que passa do aço para a interface. Deste modo, o movimento da inclusão é regido pelo balanço de quatro forças: força capilar, força de empuxo, força de atrito e massa adicional, esta última componente inclui os efeitos da partícula no fluido (DAOUD, 2006). Dentre os parâmetros regendo estas forças, está o número de Reynolds ( $Re$ ), que gera duas possíveis situações. Para  $Re > 1$ , a partícula fica coberta por uma película de aço líquido que impede o contato direto com a escória. Do contrário, se  $Re < 1$ , a partícula atinge a interface com velocidade baixa o suficiente para permitir o escoamento da película e o contato direto com a escória. Ainda, se  $Re < 1$ , a escória em contato direto exerce ação sobre a partícula e, portanto, gera uma força de rebote, que também compõe o conjunto de vetores do sistema.

Através do balanço dessas forças, Valdez, Shannon e Sridhar (2006) testaram valores normais e extremos para as seguintes variáveis: tensão interfacial entre escória e inclusão, diâmetro da partícula, velocidade da partícula ao atingir a interface metal/escória e viscosidade da escória. Para os casos em que a separação foi de 100%, o tempo necessário para a separação previsto pelo modelo foi considerado insignificante, já que demorou menos de  $7 \times 10^{-4}$  segundos para a situação mais lenta. E quando testado o valor extremo de 0,6 [N/m] para  $\sigma_{IS}$  (tensão interfacial entre a inclusão e a escória), já que a inclusão de alumina tem uma tensão interfacial com escórias variando de 0,01 a 0,2[N/m], verificou-se separação incompleta (aprox. 90%), o que implica em tempo infinito para esta etapa.

Lee et al. (2001) verificaram experimentalmente os tempos da etapa de separação, através do uso da técnica de CSLM (*confocal scanning laser microscope*) com uma escória, contendo 50% de CaO e 50% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (para percentuais em massa). Para inclusões sólidas, a separação foi tão rápida que os instrumentos empregados não puderam determinar um tempo de processo. Apenas foi possível constatar que as inclusões de alumina repousaram na interface após a separação e, ali, se aglomeraram, até mesmo contra a direção de fluxo do fluido. Porém, seus testes ainda verificaram a separação para inclusões líquidas. Para essas, detectou-se tempos de 2 a 7 segundos para a inclusão (desde que chega à interface) ser 100% incorporada pela escória. No entanto, foi verificado também que parte das inclusões líquidas não atravessou a interface e foi emulsificada novamente. Tais resultados estão de acordo com a teoria de Milmann (2004), na abordagem do ângulo de contato.

A separação de inclusões para a interface metal/refratário pode ser perigosa, já que pode servir como núcleo de crescimento para aglomerados de inclusões. Tal como é observado no fenômeno de *clogging*, esses aglomerados podem quebrar e serem arrastados para o aço novamente. Desta forma, o controle da turbulência é fundamental. (AFS INCLUSION ATLAS, 2013).

Caso a inclusão seja transferida para uma interface metal/gás, ou seja, aglomerada a uma bolha, é fundamental que se garanta a remoção da bolha do aço. Do contrário, a própria bolha se torna uma inclusão, tão deletéria à qualidade do aço como qualquer inclusão não metálica. (AFS INCLUSION ATLAS, 2013).

### 2.4.3 Dissolução

De acordo com o AFS Inclusion Atlas (2013), a dissolução não é um problema para inclusões líquidas, já que normalmente são completamente miscíveis nas escórias – seja de panela, distribuidor ou molde – que as cobrem. Tal afirmação está de acordo com as observações de Lee et al. (2001). Este estudo verificou que as inclusões líquidas eram imediatamente dissolvidas ao entrar em contato a escória de sua análise. Mas não foram encontrados outros estudos que relatassem a dissolução de inclusões líquidas.

Inclusões sólidas têm solubilidade limitada nas escórias e, portanto, são sensíveis às características físicas e químicas da escória, aos gradientes de temperatura ou, ainda, ao

volume da escória em questão. (VALDEZ et al., 2003; CHOI; LEE; KIM, 2002; CHOI; LEE, 2003; AFS INCLUSION ATLAS, 2013). Então, o comportamento de remoção de inclusões sólidas está sujeito a controles por transferência de massa, cinética de reação, e, ainda, interações químicas com a escória. (CHOI; LEE; KIM, 2002; VALDEZ et al., 2003; VALDEZ; SHANNON; SRIDHAR, 2006; PARK; JUNG; LEE, 2006; AFS INCLUSION ATLAS, 2013). As seções a seguir se destinam a esclarecer os fatores e os mecanismos de dissolução encontrados na literatura.

### Influência da Temperatura

O controle da temperatura na remoção de inclusões expressa sua importância por afetar propriedades fundamentais da escória. A solubilidade, a viscosidade e a capacidade de permanecer líquida são afetadas diretamente por alterações na temperatura e são características que determinam os limites na dissolução de inclusões. De nada adiantaria uma composição de escória ideal, se a temperatura não garantir o estado físico adequado para essa escória. (AFS INCLUSION ATLAS, 2013; SLAG ATLAS, 1995).

Do ponto de vista prático, Choi, Lee e Kim (2002) comprovaram que a taxa de dissolução é afetada com mudanças na temperatura, conforme Figura 2.2(a), o que está em perfeito acordo com as observações de Yi et. al. (2003), Figura 2.2 (b). O que fica claro na Figura 2.2 é que à medida que a temperatura aumenta no sistema, a taxa de dissolução da inclusão é maior e o tempo total do processo é menor. Diversos outros autores, com pequenas variações na metodologia, chegaram às mesmas conclusões. (CHO; FAN, 2003; TAIRA; NAKASHIMA; MORI, 1993; VALDEZ et al., 2003; SRIDHAR; CRAMB, 2000; LEE et al., 2001).

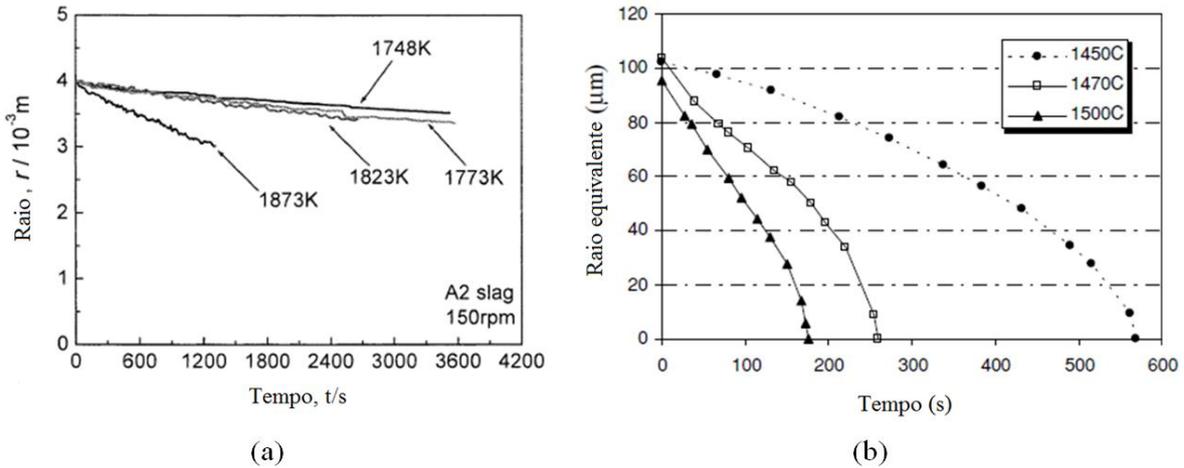


Figura 2.2 Efeito da temperatura na taxa de dissolução da alumina observado por: (a) Choi, Lee e Kim (2002) e (b) Yi et. al. (2003).

### Controle por Transferência de Massa

Choi, Lee e Kim (2002) executaram um experimento onde um cilindro de alumina entrava em rotação dentro de uma escória líquida. Apesar da situação pouco provável na prática industrial, tal experimento permitiu-lhes observar uma relação direta entre a taxa de diminuição do raio da placa com a velocidade de rotação. Assim, constatou-se que a dissolução da alumina sofre controle por transferência de massa, em escórias com concentrações de CaO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> acima dos 38% (para percentuais em massa) e restante de SiO<sub>2</sub>. Tal observação levou à geração da Equação 2.1, baseada também em trabalhos de outros autores, que exemplifica o caso da inclusão de alumina.

$$-\frac{dr}{dt} = k \left( \frac{\rho_{slag}}{100 \cdot \rho_{Al_2O_3}} \right) [mass\% Al_2O_{3s} - mass\% Al_2O_{3b}] \quad \text{Equação 2.1}$$

Os termos da Equação 2.1 são: taxa de dissolução ( $dr/dt$ ); coeficiente de transferência de massa ( $k$ ); densidade da escória ( $\rho_{slag}$ ); densidade da inclusão de alumina ( $\rho_{Al_2O_3}$ ); percentual em massa de alumina na interface ( $mass\% Al_2O_{3s}$ ); percentual em massa de alumina na escória ( $mass\% Al_2O_{3b}$ ).

A Equação 2.1 representa a força motriz para o fenômeno da dissolução. Observando com cuidado, é possível ver que, quanto maior a diferença de concentração da inclusão da interface para a escória, maior será o valor da taxa de dissolução. Valdez, Shannon e Sridhar (2006) sugerem a Equação 2.2, quando a dissolução também sofre controle por difusão (transferência de massa), onde se verifica a mesma dependência.

$$\tau = \frac{\rho \cdot R_0^2}{2 \cdot D \cdot [C(p) - C(s)]} \quad \text{Equação 2.2}$$

Os termos da Equação 2.2 são: tempo total de dissolução da inclusão ( $\tau$ ); densidade da inclusão ( $\rho$ ); raio inicial da inclusão ( $R_0$ ); coeficiente de difusão da espécie com difusão mais lenta ( $D$ ); diferença de concentração entre a partícula ( $p$ ) e a escória ( $s$ ), ( $C(p) - C(s)$ ), que pode ser simplificado para  $\Delta C$ .

O coeficiente de difusão pode ser determinado pela relação de Stokes-Einstein, ou por equações empíricas. (VALDEZ; SHANNON; SRIDHAR, 2006; CHOI; LEE; KIM, 2002).

Valdez, Shannon e Sridhar (2006) afirmam também que quando a dissolução não é controlada por difusão é porque a reação de dissolução é lenta, ou seja, não há saturação na escória. Então, o processo é controlado pela cinética da reação, conforme a Equação 2.3.

$$\tau = \frac{\rho \cdot R_0}{k_f [C(p) - C(s)]} \quad \text{Equação 2.3}$$

Para a Equação 2.3, as variáveis são as mesmas da Equação 2.2, com exceção de  $k_f$ , que representa a constante da taxa da reação de dissolução. Mas também, para este caso, a força motriz para a dissolução é a diferença de concentração entre a inclusão e a escória. Um exemplo gráfico de  $\Delta C$  pode ser visto na Figura 2.3.

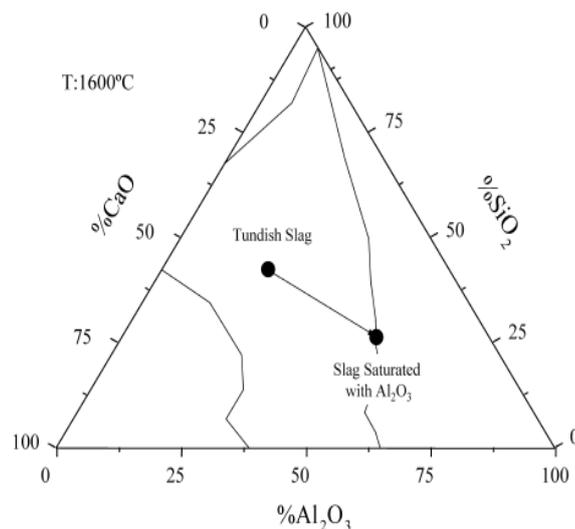


Figura 2.3 Destaque do segmento que expressa a força motriz,  $\Delta C$ , para a dissolução de alumina em uma escória típica de distribuidor (*Tundish*). Fonte: Valdez, Shannon e Sridhar (2006).

## Interações Químicas na Interface

Como visto na seção 2.3.2, dado o controle por difusão ou por cinética de reação, a força motriz para a dissolução da inclusão é a diferença de sua concentração da interface para o núcleo da escória. No estudo da dissolução de inclusões, no entanto, é necessário considerar não apenas as leis da termodinâmica, mas também a cinética envolvida no fenômeno. Assim, diversos autores investigaram experimentalmente as reações previstas pelos diagramas de fase, procurando relacioná-las com os mecanismos de dissolução.

### Inclusões de $\text{Al}_2\text{O}_3$

Choi, Lee e Kim (2002) colocaram escórias líquidas de  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em contato com alumina sólida sinterizada. Diversas amostras foram rapidamente removidas da zona de aquecimento e resfriadas com jato de gás hélio, a fim de verificar as reações previstas. O resultado obtido por SEM/EPMA (*scanning electron microscope/electron probe micro-analyzer*), está na Figura 2.4.

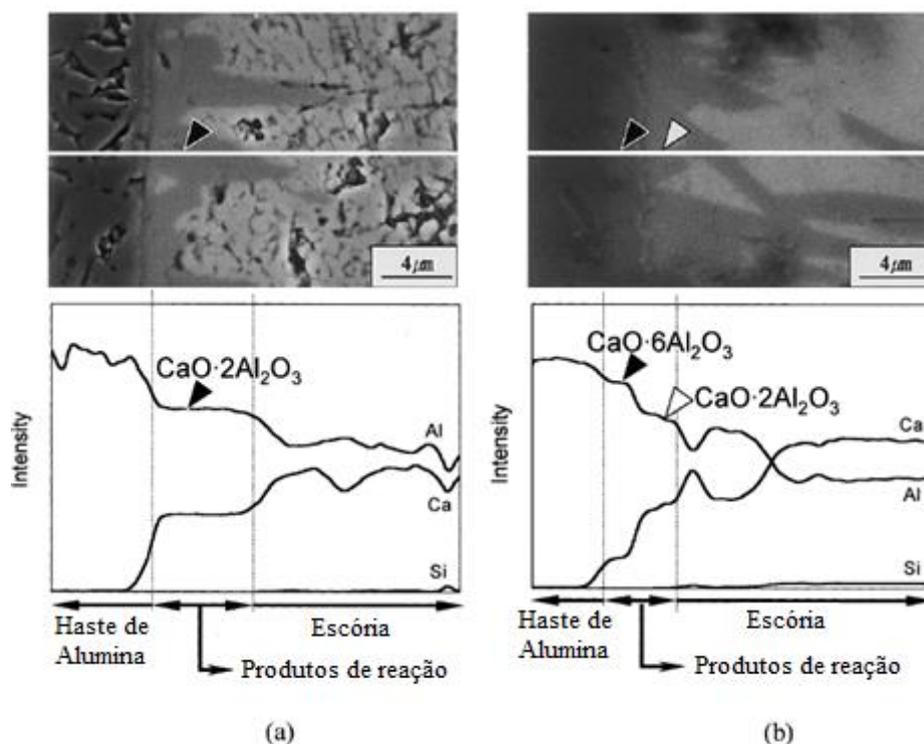


Figura 2.4 Magnificação por SEM e análise por EPMA de uma interface de alumina e escória de: (a) 54,7% $\text{CaO}$ -11,6% $\text{SiO}_2$ -33,7% $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (b) 42,6% $\text{CaO}$ -14,6% $\text{SiO}_2$ -42,8% $\text{Al}_2\text{O}_3$  (percentuais em massa). Fonte: adaptado de Choi, Lee e Kim (2002).

A Figura 2.5 esclarece a formação de  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{CA}_2$ ) e  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{CA}_6$ ), observados na Figura 2.4. Caso uma escória líquida tenha uma composição próxima àquela do ponto A, na Figura 2.5, o diagrama de fases prevê a formação do sólido  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  na interface com a alumina, sendo B sua composição. Dependendo da composição da escória,  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  também pode ser formado. (CHOI; LEE; KIM, 2002). Uma linearidade no caminho das reações é o esperado, já que a proporção entre os teores de óxido de cálcio e sílica é mantida constante.

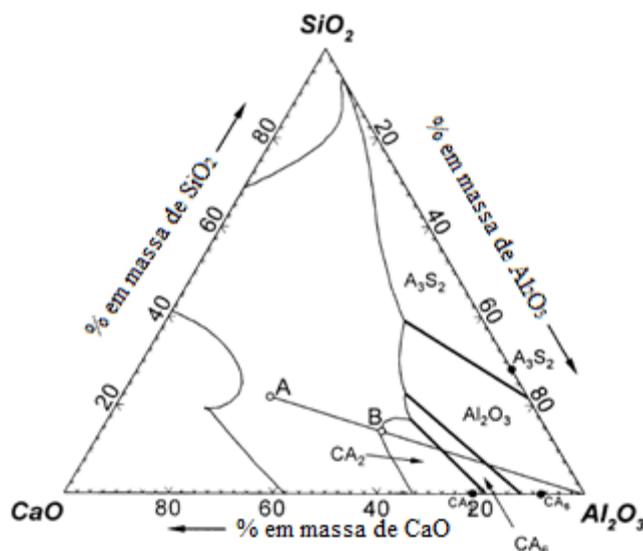


Figura 2.5 Diagrama ternário  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  exemplificando o caminho de dissolução da alumina na escória A. Fonte: adaptado de Choi, Lee e Kim (2002).

Park, Jung e Lee (2006) realizaram experimentos com o mesmo sistema de Choi, Lee e Kim (2002), porém aplicando composições de escórias diferentes, conforme Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Composição das escórias (% em massa) utilizadas no experimento de Park, Jung e Lee (2006).

	M1	M2				M3
		M21	M22	M23	M24	
CaO	43,3	48,7	43,5	38,4	33,2	53,4
$\text{Al}_2\text{O}_3$	4,97	4,99	14,9	24,9	34,9	4,97
$\text{SiO}_2$	51,3	46,3	41,5	36,7	31,8	41,6
CaO/ $\text{SiO}_2$	0,85	1,05	1,05	1,05	1,05	1,28

As diferenças nas metodologias dos dois trabalhos não prejudicam as comparações feitas a seguir. Os resultados foram semelhantes aos de Choi, Lee e Kim (2002). Mas, além

de verificar os produtos de reação, Park, Jung e Lee (2006) plotaram as composições encontradas durante a dissolução num diagrama ternário, Figura 2.6.

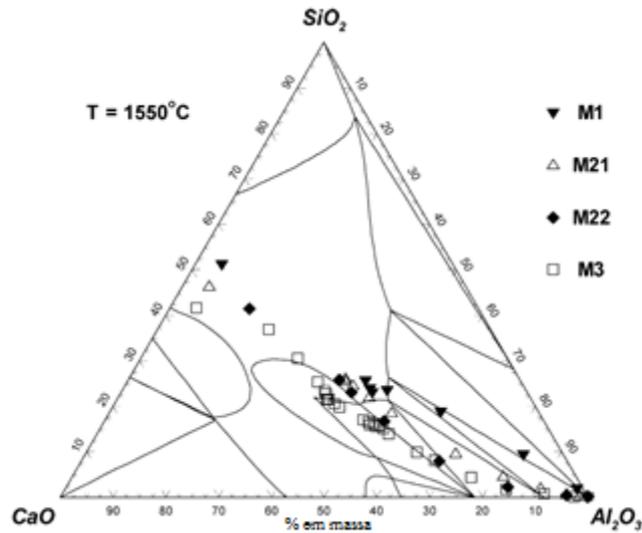


Figura 2.6 Caminhos de dissolução de partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em várias escórias do tipo CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 1550°C. Fonte: adaptado de Park, Jung e Lee (2006).

Observando a evolução das composições na interface inclusão/escória, principalmente para as escórias M21, M22 e M3, se pode notar que a linearidade atestada por Choi, Lee e Kim (2002) nem sempre ocorre. Para as inclusões desses sistemas, o desvio mudou a rota das reações, a ponto de formar compostos inesperados por uma análise puramente termodinâmica.

Além disso, Park, Jung e Lee (2006) verificaram com imagens as estruturas formadas pelos compostos, através da técnica de CSLM. Para M1, na superfície das partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formou-se CA<sub>6</sub>, mantendo a superfície lisa durante toda a dissolução. Para M21, M22, M23 e M24, os produtos de reação foram CA<sub>6</sub> (externamente), que também manteve a superfície lisa durante a dissolução, e CA<sub>2</sub> (internamente). Verificou-se ainda que essas camadas eram intimamente unidas por estruturas na forma acicular. Já M3 mostrou uma ordenação complexa das camadas, de maneira que sua superfície ficou irregular durante a dissolução. Os produtos de M3 foram CA<sub>6</sub>, CA<sub>2</sub> e Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub> na camada interna, assim como Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>, com aspecto bastante denso, no lado externo. Ainda em M3, questionou-se a formação de fase líquida aprisionada nas irregularidades da estrutura, mas não foi possível comprovar.

Por outro lado, Valdez et al. (2002) constatou que a alumina mantinha uma superfície lisa durante a dissolução, quando em contato com uma escória do tipo CAS

(com 36% CaO, 21% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 42% SiO<sub>2</sub> e 0,4% MgO, para percentuais em massa), mas sua análise por SEM/EDS (*scanning electron microscope/energy dispersive spectroscopy*) não acusou produtos de reação. No entanto, se em contato com uma escória do tipo CASM (com 39,5% SiO<sub>2</sub>, 33,4% CaO, 19,5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 7,3% MgO, para percentuais em massa), a superfície era grosseira e, após análise por SEM/EDS, constatou presença de espinélio (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) na interface. A formação do espinélio na superfície de alumina sinterizada (dissolvida na escória CaO/SiO<sub>2</sub>=0,8, contendo 9% em massa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 5-15% em massa de MgO) também foi descrita por Taira, Nakashima e Mori (1993). Nesse trabalho, verificou-se que a redução na velocidade de dissolução, em função do aumento do teor de MgO na escória, era resultado da supressão de fluxo dos componentes na escória pela camada de espinélio.

### Inclusões de MgO

Valdez et al. (2003) investigou inclusões de MgO nas escórias do sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os resultados obtidos por análise de SEM/EDS permitiram concluir que os produtos na camada de reação eram puramente espinélio.

Park, Jung e Lee (2006) fizeram o mesmo para as escórias da Tabela 2.1. A abordagem foi um pouco diferente da análise da alumina, já que, para MgO, há a necessidade de se considerar o sistema quaternário de óxidos CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Os variados produtos de reação, decorrentes da evolução da dissolução, foram obtidos por ICP-AES (*inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry*) e XRF (*X-ray fluorescence*) e foram plotadas nos diagramas da Figura 2.7. Nota-se que os sistemas foram separados em função da basicidade de cada grupo de escórias. Estes resultados, aliados às análises com CSLM, permitiram verificar também a morfologia de superfície das partículas. Em M1, não houve formação de produtos, assim como em M21 e M22. Já em M23 e M24, verificou-se a formação do espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, numa morfologia bastante particular: MgO circundado por anéis de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> separados por fase líquida, de composição diferente das escórias M23 e M24. Tal observação está na Figura 2.8 e foi feita também por outros autores, não só para inclusões de MgO, mas também para inclusões de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em escórias com MgO. (Valdez et al., 2002 e Sandhage e Yurek, 1988 apud Park, 2006). Na escória M3, o resultado foi similar às escórias M23 e M24, porém, o

anel que circunda a inclusão foi identificado como outro composto,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , também com líquido retido, mas com espessura maior do que nas outras ocorrências.

Park, Jung e Lee (2006) propuseram a seguinte explicação para a formação dos anéis. Inicialmente, o composto do anel é formado na superfície da inclusão. Como MgO dissolve mais rápido do que o  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ou  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , o último é desmembrado e se une ao redor da inclusão e, então, dois passos entram em ação: primeiro, MgO dissolve no líquido aprisionado; segundo, há difusão do líquido interno para o externo através de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ou  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ . Estes compostos permanecem com espessuras constantes em função do equilíbrio dinâmico estabelecido, até que acabe a reposição de MgO sólido. Então, o espinélio não é mais “alimentado” e some completamente. Os autores presumem que isso ocorra, provavelmente, porque o espinélio tem alta taxa de nucleação, enquanto  $\text{CaAl}_6$  ou  $\text{CaAl}_2$  nucleiam espontaneamente ao redor de toda a inclusão. Assim, sempre que a escória permitir a formação de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ou  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  (cristalinos de alta taxa nucleação), a estrutura anelar pode ocorrer, tanto para  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como para MgO.

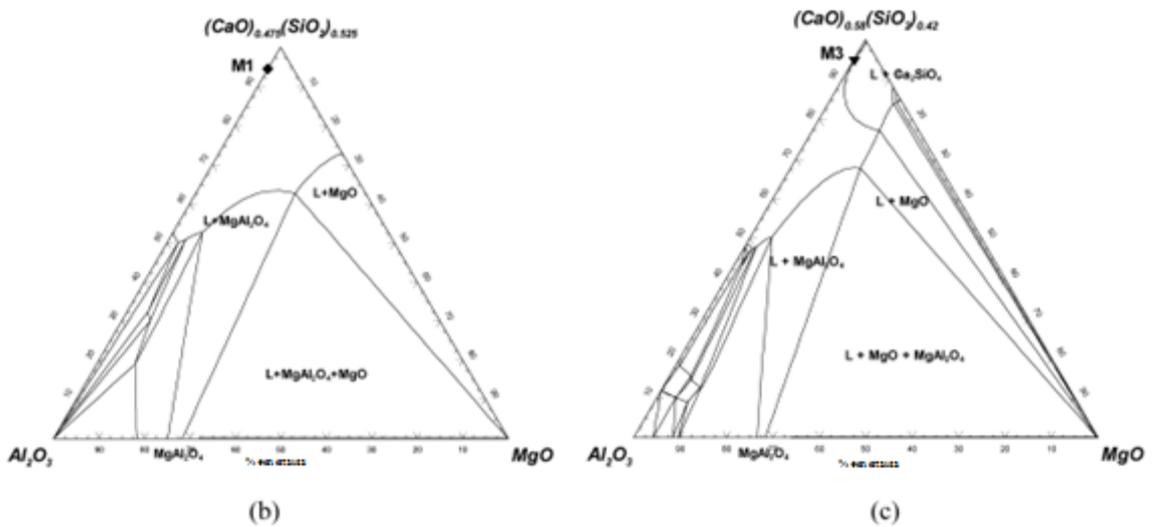
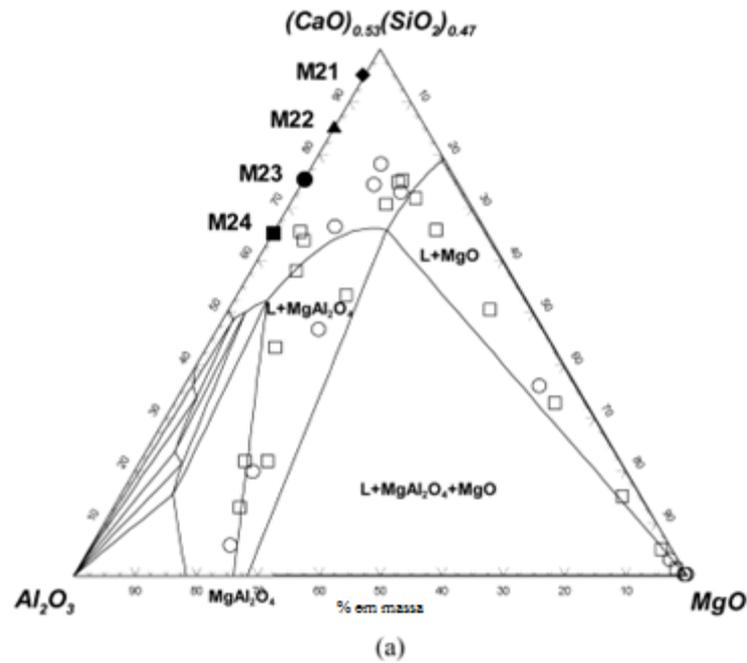


Figura 2.7 Caminhos de dissolução da partícula de MgO em várias escórias CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> a 1550°C, para: a) basicidade binária de 1,05; b) basicidade binária de 0,85 e c) basicidade binária de 1,28. Fonte: Park, Jung e Lee (2006).

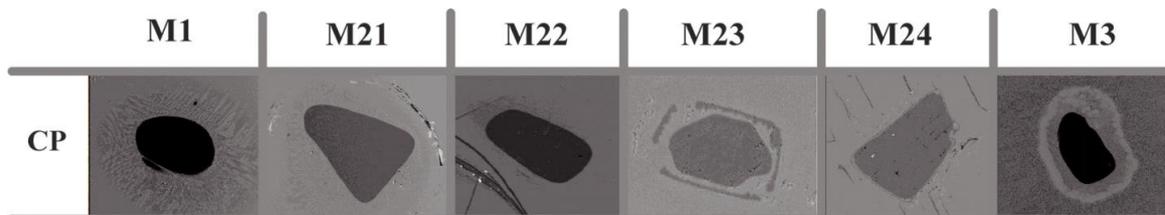


Figura 2.8 Imagem obtida por SEM da inclusão de MgO em 6 escórias diferentes. Fonte: adaptado de Park, Jung e Lee (2006).

## Comentários sobre Interações Químicas na Interface

Os trabalhos analisados permitem concluir que a termodinâmica está sujeita aos fenômenos físicos decorrentes das interações químicas. Dentre os possíveis mecanismos de reação, aqueles que mais se afastaram das predições dos diagramas foram os que impediram contato direto entre inclusão sólida e escória líquida, ou seja, quando há fase líquida aprisionada.

Portanto, quando há geração de fase líquida aprisionada, o sistema apresenta um mecanismo de reação complexo. Tal mecanismo deve ser evitado por depender de vários passos até que se conclua. O resultado de um sistema sujeito a ele é, invariavelmente, maior tempo de dissolução das inclusões de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em sistemas  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ , ou inclusões de  $\text{MgO}$  em sistemas  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Assim, a melhor prática na escolha de uma escória para remoção de inclusões pode ser evitar a formação do espinélio  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ou  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ .

## Influência da Composição Química da Escória

Cho e Fan (2003) levantaram resultados para diversas composições de escória do sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  e inclusões de alumina. Variando as concentrações de sílica, alumina, razão de sílica sobre alumina e, ainda, adicionando fluxantes ( $\text{CaF}_2$  e  $\text{MgO}$ ), o trabalho verificou o tempo total necessário para que as partículas de alumina, de  $180 \pm 15$   $\mu\text{m}$  em diâmetro, se dissolvessem na escória. Constatou-se que a taxa de dissolução de alumina diminuía com o aumento do teor de  $\text{SiO}_2$ , assim como ela diminuía com o aumento do teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Além disso, a adição de até 4% de  $\text{MgO}$  ou  $\text{CaF}_2$  aumentou ainda mais a taxa de dissolução da alumina, sendo que o efeito de  $\text{CaF}_2$  é mais pronunciado do que o de  $\text{MgO}$ .

Taira, Nakashima e Mori (1993) realizaram testes para o mesmo sistema de Cho e Fan (2003), porém colocando a escória líquida em contato com um cilindro de alumina, cujas dimensões eram 17 mm em diâmetro e 32 mm em altura. Notou-se que o aumento na basicidade binária ( $\text{CaO/SiO}_2$ ) aumentou a taxa de dissolução da alumina. Ainda, se viu que o aumento na taxa de dissolução de alumina, em escórias  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , é particularmente maior quando a basicidade binária está próxima à unidade ( $\text{CaO/SiO}_2 = 1$ ). Quando 15% de  $\text{NaF}$  ou  $\text{CaF}_2$  foi adicionado a este sistema, para basicidades binárias entre

0,85 e 1,25, a taxa de dissolução aumentou em duas a seis vezes, se comparado aos mesmos sistemas sem adição de fluxos.

No entanto, Choi, Lee e Kim (2002) não encontraram relações tão claras quando plotaram a taxa de dissolução de alumina *versus* a força motriz ( $\Delta C$ ) para a reação de dissolução, conforme seção 2.3.2, para o sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Figura 2.9. Portanto, a análise mostra que, embora a força motriz varie com composições diferentes de escórias, essa abordagem não é suficiente para descrever o porquê das alterações na composição das escórias aumentarem a taxa de dissolução.

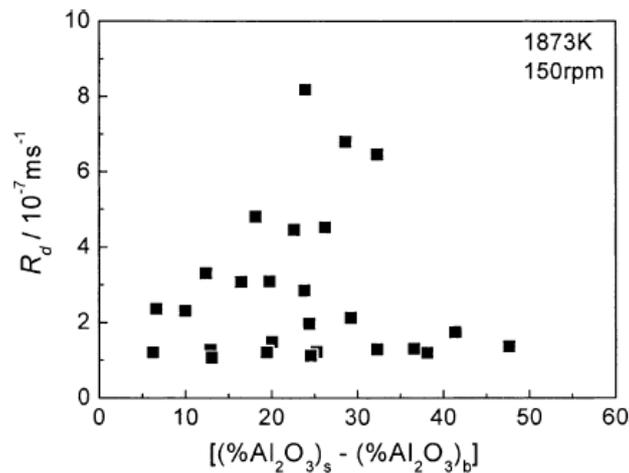


Figura 2.9 Dependência da taxa de dissolução de alumina para diversas escórias CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, em função da força motriz resultante  $[(\%Al_2O_3)_s - (\%Al_2O_3)_b]$ .  
Fonte: Choi, Lee e Kim (2002).

### Composição Química, Força Motriz e Viscosidade

Na busca por esclarecer a falta de relação entre força motriz e a taxa de dissolução de alumina, Figura 2.9, Choi, Lee e Kim (2002), a partir da equação 1, plotaram os valores obtidos das taxas de dissolução ( $dr/dt$ ) em função da relação  $[(\%Al_2O_3)_s - (\%Al_2O_3)_b] / \eta^{3,06}$  para diversas composições de escória no sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, obtendo o gráfico da Figura 2.10. Aqui, justificou-se a evidência da viscosidade ( $\eta$ ) por ela afetar fortemente a contribuição do coeficiente de transferência de massa ( $k$ ) na Equação 2.1. Os valores de viscosidade em que se basearam Choi, Lee e Kim (2002) estão de acordo com a Figura 2.11.

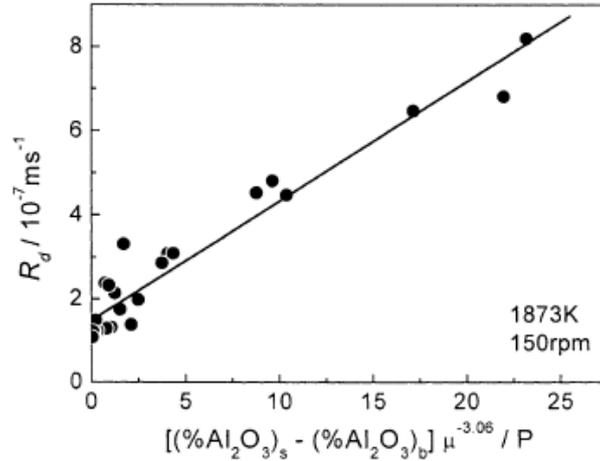


Figura 2.10 Dependência da taxa de dissolução da alumina para diversas escórias CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, em função da relação  $\{[(\%Al_2O_3)_s - (\%Al_2O_3)_b] / P\}^{3,06}$ . Fonte: Choi, Lee e Kim (2002).

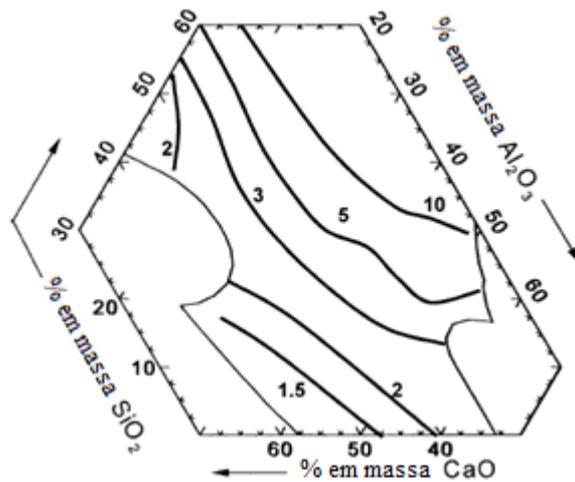


Figura 2.11 Diagrama de iso-viscosidade (poise) do sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 1600°C. Fonte: Choi, Lee e Kim (2002).

Valdez, Shannon e Sridhar (2006) plotaram variáveis semelhantes àsquelas da Figura 2.10 e chegaram também a uma linearidade satisfatória. Então, deduziram uma fórmula, Equação 2.4, baseada na equação 2, para uma partícula de alumina de 100µm.

$$\tau = \frac{2,04 \times 10^{-2}}{\Delta C / \eta} \tag{Equação 2.4}$$

A Equação 2.4 é de grande valia, por estar em grande similaridade com a relação linear encontrada por Choi, Lee e Kim (2002) e por evidenciar uma proporção do tempo de dissolução de uma inclusão ( $\tau$ ) com a força motriz ( $\Delta C$ ) e a viscosidade ( $\eta$ ), duas variáveis de ajuste palpável em função da escolha da composição química da escória.

Valdez et al. (2003) enuncia que, em primeira análise, considera-se que a dissolução de partículas sofre mecanismo de controle por difusão. E que, a partir disso, variações na taxa de dissolução poderiam ser avaliadas através das diferenças na força motriz e na viscosidade, entre diversos sistemas de escória-partícula. Valdez, Shannon e Sridhar (2006) sugerem, então, o diagrama da Figura 2.12, que evidencia justamente as faixas de composição de escórias  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  em que a relação da força motriz pela viscosidade é mais pronunciada.

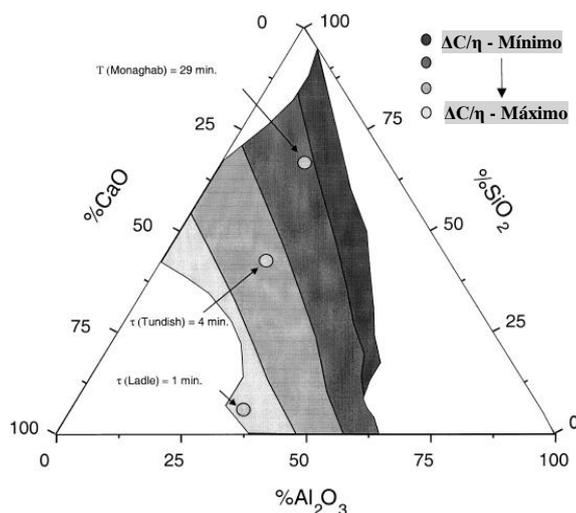


Figura 2.12 Diagrama esquemático da influência da composição da escória na relação  $\Delta C/\eta$ , para o sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  e partículas de alumina de  $100\mu\text{m}$ .  
Fonte: Valdez, Shannon e Sridhar (2006).

No diagrama da Figura 2.12, nota-se que há quatro regiões distintas. A melhor taxa de dissolução de alumina vai ser para a escória mais próxima da região de saturação de  $\text{CaO}$ . Ali, a quantidade de  $\text{SiO}_2$  é mínima e, portanto, a viscosidade também é. Além disso, nessa região consegue-se manter altos valores para a força motriz,  $\Delta C$ , também favorecendo a dissolução da alumina. (VALDEZ; SHANNON; SRIDHAR, 2006)

A Figura 2.13 mostra a síntese do trabalho de Choi, Lee e Kim (2002), na forma de um diagrama ternário, onde estão em destaque as linhas de taxa de dissolução constante da alumina no sistema  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . O resultado encontrado valida as afirmações levantadas a respeito da Figura 2.12, já que se nota novamente que maiores taxas de dissolução ocorrem para composições líquidas mais próximas da saturação em  $\text{CaO}$ .

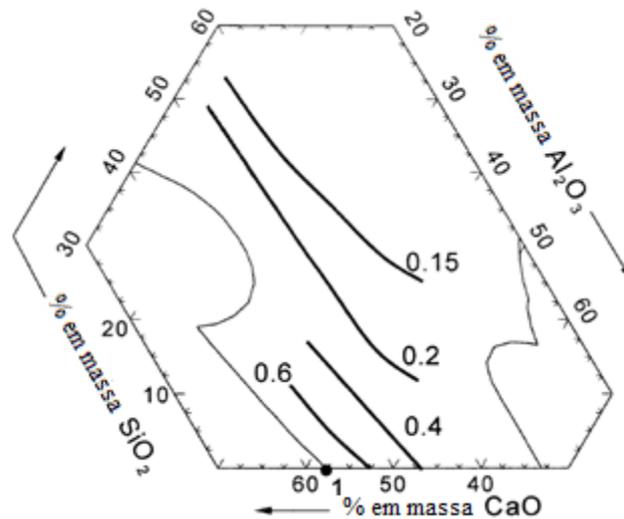


Figura 2.13 Diagrama ternário mostrando as linhas onde a taxa de dissolução da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é constante para o sistema de escória  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , com taxa de dissolução de referência no ponto 1. Fonte: adaptado de Choi, Lee e Kim (2002).

## 2.5 Termodinâmica Computacional

Cramb et al. (2003) destacam, dentre os pacotes comerciais disponíveis mais utilizados: *Thermo-Calc*, *FACT*, *ChemSage*, *MTDATA* e *GEMINI*. Esses *softwares* combinam bancos de dados e códigos computacionais para o cálculo do equilíbrio multifásico e multicomponente. A partir deles, foram encontradas extensas aplicações nas indústrias de engenharia química, de materiais e metalúrgica.

O *software FactSage* é o resultado da fusão dos pacotes termoquímicos *FACT-WIN/F\*A\*C\*T* e *ChemSage/SOLGAMIX*, e seu banco de dados, em particular, vem mostrando grande força como auxílio à predição de equilíbrios em sistemas metalúrgicos. Os trabalhos de Bielefeldt (2005) e (2009) e Bale et. Al. (2002) e (2009) exemplificam diversas aplicações do software nessa área. Mas, especificamente na simulação do equilíbrio de escórias siderúrgicas, os seguintes sistemas já foram estudados:  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO-FeO-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$  e  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$ . Dessa forma, este programa mostra boa aceitação pela comunidade científica para a investigação do equilíbrio de escórias para refino do aço. (FACTSAGE, 2013; PARK; JUNG; LEE, 2006; PELTON, 2004; JAK et al., 1998; BIELEFELDT; VILELA; HECK, 2013)

### 3.0 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Material Utilizado

Os aços em estudo são três, SAE 1050, DIN 38Mn6 e SAE 52100.

O primeiro, SAE 1050, é um aço médio carbono. Sua composição química é mostrada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Faixa de composição química do aço SAE 1050. Fonte (ASM HANDBOOK, 1993).

(%)	C	Mn	P	S
Mínimo	0,48	0,60	-	-
Máximo	0,55	0,90	0,040	0,050

Esse aço pode ser usado para a produção de ponteiros e anéis da indústria automotiva, por exemplo, podendo ser forjado a quente ou a morno.

O segundo aço, DIN 38Mn6, é um aço carbono alto manganês, com elementos de liga na proporção referida na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 Faixa de composição química do aço DIN 38Mn6. Fonte: DIN EN 10297-1 (2003).

(%)	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni
Mínimo	0,34	0,15	1,40	-	-	-	-	-
Máximo	0,42	0,35	1,65	0,035	0,035	0,40	0,10	0,40

Essa liga possui aplicação em produtos intermediários para forjamento, barras laminadas (a quente ou a frio) e tubos sem costura.

A terceira liga ferro carbono, SAE 52100, é um aço rolamento de alto carbono que, devido a sua aplicação, demanda grande limpidez em termos de população de inclusões. Sua composição química padronizada corresponde à da Tabela 3.3.

Tabela 3.3 Faixa de composição química do aço SAE 52100. Fonte (ASM HANDBOOK, 1993).

(%)	C	Mn	P	S	Si	Cr
Mínimo	0,98	0,25	-	-	0,15	1,30
Máximo	1,10	0,45	0,025	0,025	0,35	1,60

Além dos aços, as escórias utilizadas na produção deles também foram objetos deste estudo. A composição química empregada em cada escória é empírica e sua eficácia será analisada nos resultados, capítulo 4. A Tabela 1 do apêndice A apresenta a composição química bruta de cada escória analisada.

### 3.2 Abordagem Experimental

A coleta de amostras e suas análises foram realizadas em uma planta siderúrgica. Inicialmente as amostras de aço e de escória são coletadas na aciaria. Depois seguem para análise de inclusões (amostra de aço) e análise química (amostra de aço e de escória), respectivamente. Após as análises da indústria, o tratamento dos dados em laboratório classifica as inclusões em função de sua análise elementar e as estratifica de acordo com seu tamanho. Também no laboratório, as composições químicas das escórias são submetidas à simulação termodinâmica computacional. O fluxograma da metodologia é mostrado na Figura 3.1.

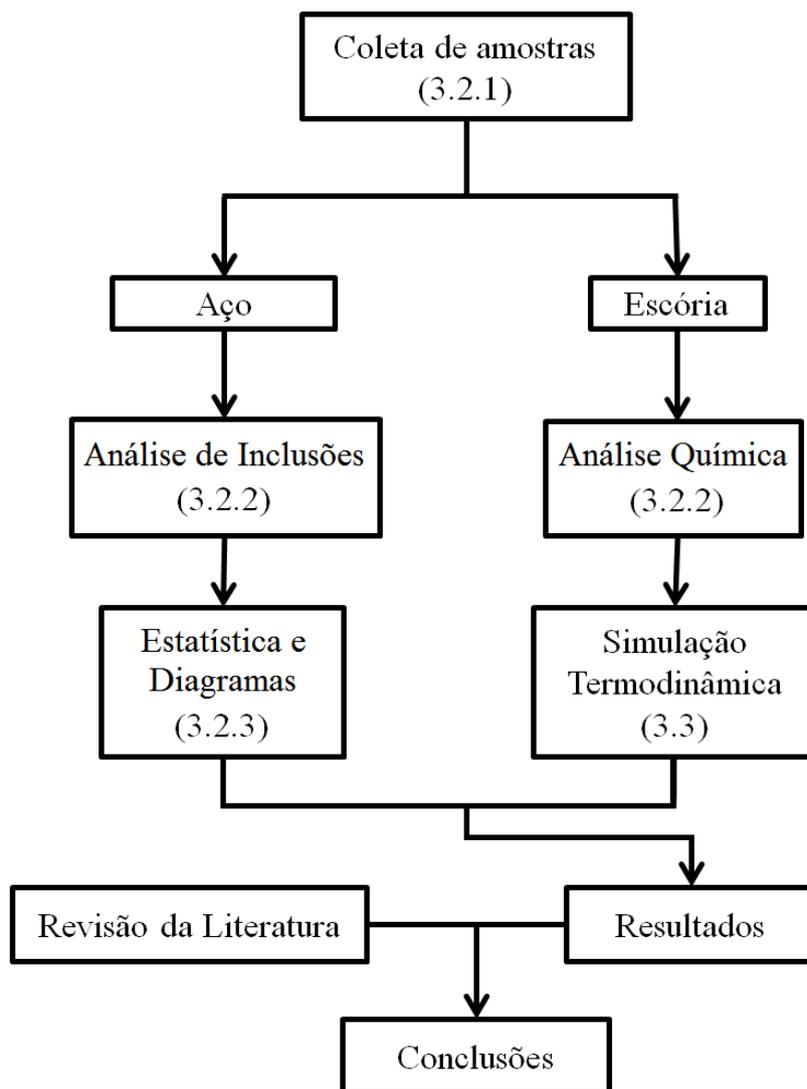


Figura 3.1 Fluxograma da metodologia empregada neste trabalho. Os números entre parênteses representam os itens em que são tratados.

### 3.2.1 Coleta de Amostras

As amostras de aço e de escória são coletadas durante as etapas do refino secundário, conforme demonstra a Figura 3.2.

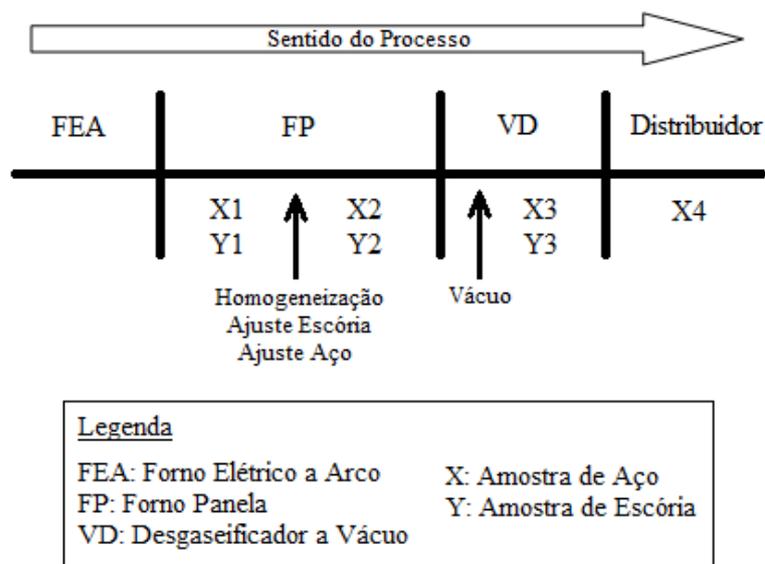


Figura 3.2 Esquema da retirada de amostras durante o refino secundário.

A primeira coleta ocorre quando a panela recém chega ao forno-panela, após terem sido adicionados os desoxidantes e os escorificantes. Nesse momento, as amostras de aço chamam-se de “X1” e, as de escória, de “Y1”. Em seguida, a produção ajusta os teores de elementos de liga do aço, assim como a proporção dos óxidos da escória. Terminados os ajustes, uma nova coleta de amostras é realizada, ainda no forno-panela, gerando as amostras “X2” para o aço e “Y2” para a escória. Na sequência, a panela prossegue à etapa de desgaseificação a vácuo. Após a operação de desgaseificação, a câmara é aberta e um novo conjunto de amostras é retirado na panela, chamado de “X3” para os aços e “Y3” para as escórias. Por fim, a panela sobe para a torre de lingotamento, onde vaza o aço para o distribuidor. E quando aproximadamente a metade do aço já foi vazada, coleta-se a amostra final de aço líquido no distribuidor, denominada de “X4”.

No total, foram obtidas amostras de 27 corridas. Mas nem todas as corridas tiveram coletas em todas as etapas do refino secundário. A Tabela 3.4 mostra quais amostras foram obtidas de cada grupo de corridas, bem como o tipo de aço de cada corrida.

Tabela 3.4 Relação de amostras obtidas por corridas, para cada aço.

Aço	Corridas	Amostras de Aço				Amostras de Escória		
		X1	X2	X3	X4	Y1	Y2	Y3
SAE 1050	A1 a A5	•	•	•	•	•	•	•
	A6 a A12				•			•
	A13 a A17	•	•		•	•	•	•
DIN 38Mn6	B1 a B5	•	•	•	•	•	•	•
SAE 52100	C1 a C5	•	•	•	•	•	•	•

### 3.2.2 Técnicas de Análise Utilizadas

Dois equipamentos foram disponibilizados pela usina para a realização de análises:

- *ASPEX – PSEM explorer*, para a detecção de inclusões no aço;
- *CW2600 – PHILIPS*, para a determinação da composição química das escórias.

Para a detecção de inclusões no aço, empregou-se a técnica automatizada de Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia (MEV/EDS automatizado), através do equipamento comercial *ASPEX – PSEM explorer*. Um *software* específico controla a varredura da amostra pelo microscópio em uma área determinada pelo usuário. Devido à diferença de contraste com relação à matriz rica em ferro, um algoritmo encontra as partículas presentes na amostra e a forma e tamanho são determinados. A composição elementar é, então, medida de forma semiquantitativa com auxílio da técnica de EDS realizado em cada partícula (NUSPL, 2004). Ela será classificada como uma inclusão não-metálica se sua composição for aprovada por uma série de fórmulas que identificam impurezas ou vazios. Cada inclusão identificada é registrada em uma planilha, com dados de tamanho e composição elementar. Mais detalhes sobre esta técnica podem ser encontrados no trabalho de Bartosiaki (2013).

As escórias tiveram sua composição química definida pela técnica de Espectrometria por Fluorescência de Raios-X (XRF), através do aparelho *CW2600 – PHILIPS*. Seu princípio básico consiste na exposição da amostra a um feixe de raios-X. Nesse caso, há a excitação de elétrons para um nível atômico de maior energia. Os sítios

vazios gerados pelo estímulo são preenchidos por outros elétrons, que retornam à camada de menor energia. Nessa troca, há uma diferença de energia entre os dois níveis atômicos, que é emitida na forma de radiação eletromagnética. Como cada elemento emite uma radiação com comprimento de onda característico, é possível identificar a composição elementar da amostra. A quantidade de cada elemento é inferida devido à proporcionalidade entre amplitude de onda e o teor do elemento (RICHTER, 2006). Para as escórias, os teores de óxidos presentes são calculados com base nos percentuais de elementos como cálcio, silício, alumínio e outros. Assim, assume-se oxigênio suficiente para gerar o óxido correspondente, como exemplifica a Equação 3.1.

$$[\text{CaO}] = [\text{Ca}] \cdot M_{\text{CaO}} / M_{\text{Ca}} \quad \text{Equação 3.1}$$

Na Equação 3.1, “[CaO]” representa o percentual em massa do óxido na escória, “[Ca]” corresponde ao percentual em massa do elemento cálcio, encontrado pela técnica de XRF, enquanto “ $M_{\text{CaO}}$ ” e “ $M_{\text{Ca}}$ ” são os valores de massa molar do óxido de cálcio e do cálcio, respectivamente.

### 3.2.3 Estatística e Diagramas

Para adequação dos resultados obtidos pela técnica de MEV/EDS automatizado foi utilizada uma planilha em MS Excel desenvolvida pelo Laboratório de Siderurgia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (LaSid/UFRGS). Essa planilha aplica regras à composição de cada inclusão e a classifica como cal-aluminato, cal-silicato, sulfeto, etc., gerando um grupo de inclusões para cada classificação. Os grupos são importantes porque determinam o sistema ternário que melhor representa as inclusões presentes, já que elas são plotadas no diagrama ternário respectivo, automaticamente. Ainda na plotagem, as inclusões são separadas por cores, conforme a faixa de diâmetro médio a que correspondem. Além disso, a planilha também gera um resumo estatístico da composição média das inclusões e da densidade de inclusões presentes em cada amostra, para o tamanho de partículas desejado. A densidade de inclusões corresponde ao número de inclusões por área varrida na amostra. Assim, a análise baseada na composição e na quantidade de inclusões é viável.

A partir dos diagramas ternários com a dispersão de inclusões gerados pelo MS Excel, um tratamento de imagens foi realizado. O procedimento adotado pode ser visto na Figura 3.3.

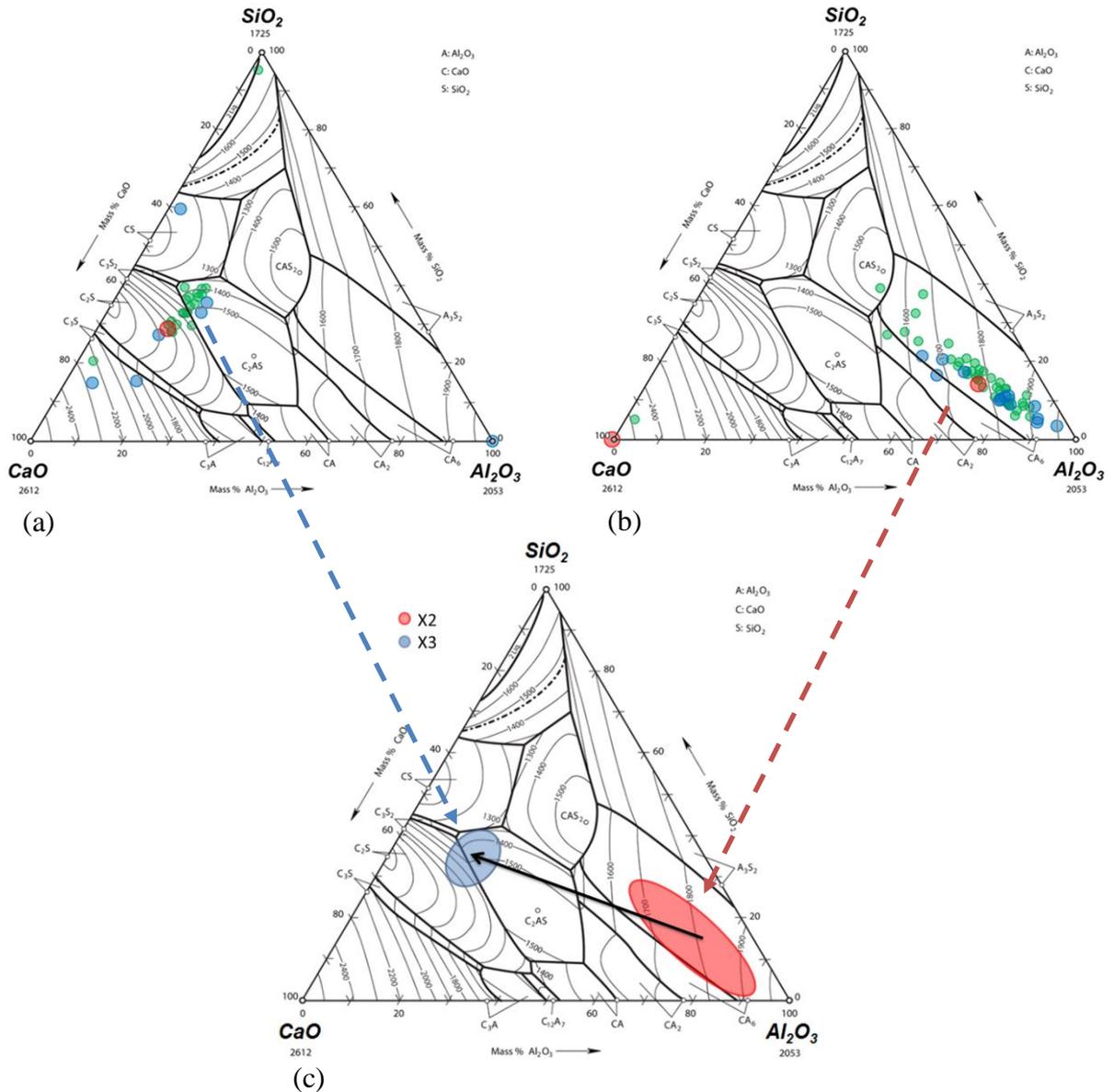


Figura 3.3 Acoplamento dos diagramas ternários, mostrando a composição das inclusões. (a) Diagrama da amostra X3, gerado no MS Excel. (b) Diagrama da amostra X2, gerado no MS Excel. (c) Diagrama final, obtido por edição de imagem.

O resultado foi um acoplamento dos diagramas das amostras “X2” e “X3” em um único diagrama. O destaque foi para as regiões de maior concentração das inclusões. Para isso, utilizou-se o critério de marcar apenas regiões em que há no mínimo a presença de três inclusões aglomeradas. Qualitativamente, a área das elipses desenhadas é proporcional

à densidade de inclusões de cada amostra. Assim, alcança-se o intuito de melhorar a visualização da variação de composição média das inclusões ao longo das provas “X2” e “X3”.

### 3.3 Simulação Computacional de Equilíbrio de Fases da Escória

O cálculo computacional do equilíbrio de fases da escória simulou quatro momentos do processo. Os três primeiros correspondem a “Y1”, “Y2” e “Y3”, como já mostrado na Figura 3.2, na temperatura média de 1600°C. Mas o quarto momento trata-se da escória correspondente à retirada da amostra final de aço, “X4”. Como não há coleta de amostra de escória neste momento, assumiu-se que a composição da escória em equilíbrio é a mesma da amostra “Y3”, porém, na temperatura média de 1550°C. Isso corresponde a assumir que a escória no distribuidor é a mesma escória da panela após o vácuo, apenas com uma temperatura mais baixa.

Para as simulações termodinâmicas, se utilizou os módulos *Equilib* e *Phase Diagram* do software comercial *FactSage*, versão 6.3. Mais informações sobre o funcionamento e aplicações do programa podem ser encontradas na tese de doutorado de Bielefeldt (2009), ou nos artigos de Bale, (2002) e (2009).

No módulo *Equilib*, os bancos de dados empregados foram o **FACT-FactPS** (para substâncias puras estequiométricas) e **FACT-FToxid** (para óxidos e enxofre), enquanto os compostos submetidos ao equilíbrio foram CaO, SiO<sub>2</sub>, FeO, MnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO e S (DATABASES FACT, 2012). As espécies FeO, MnO e S aparecem em quantidade bem inferior (até 4% em massa), mas são significativas em termos de influência nas inclusões não metálicas. Apesar da análise por XRF encontrar mais alguns compostos (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaF<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, etc.) que também aparecem em baixos teores (até 1% em massa), estes não são influentes para as inclusões e, portanto, não foram considerados. A Figura 3.4 representa a tela “Menu” do módulo *Equilib* e mostra os subsistemas selecionados para a simulação.

No módulo *Phase Diagram*, se utilizou os mesmos banco de dados utilizados em *Equilib*, mas os compostos utilizados para gerar os diagramas pseudo-ternários foram apenas CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> e MgO.

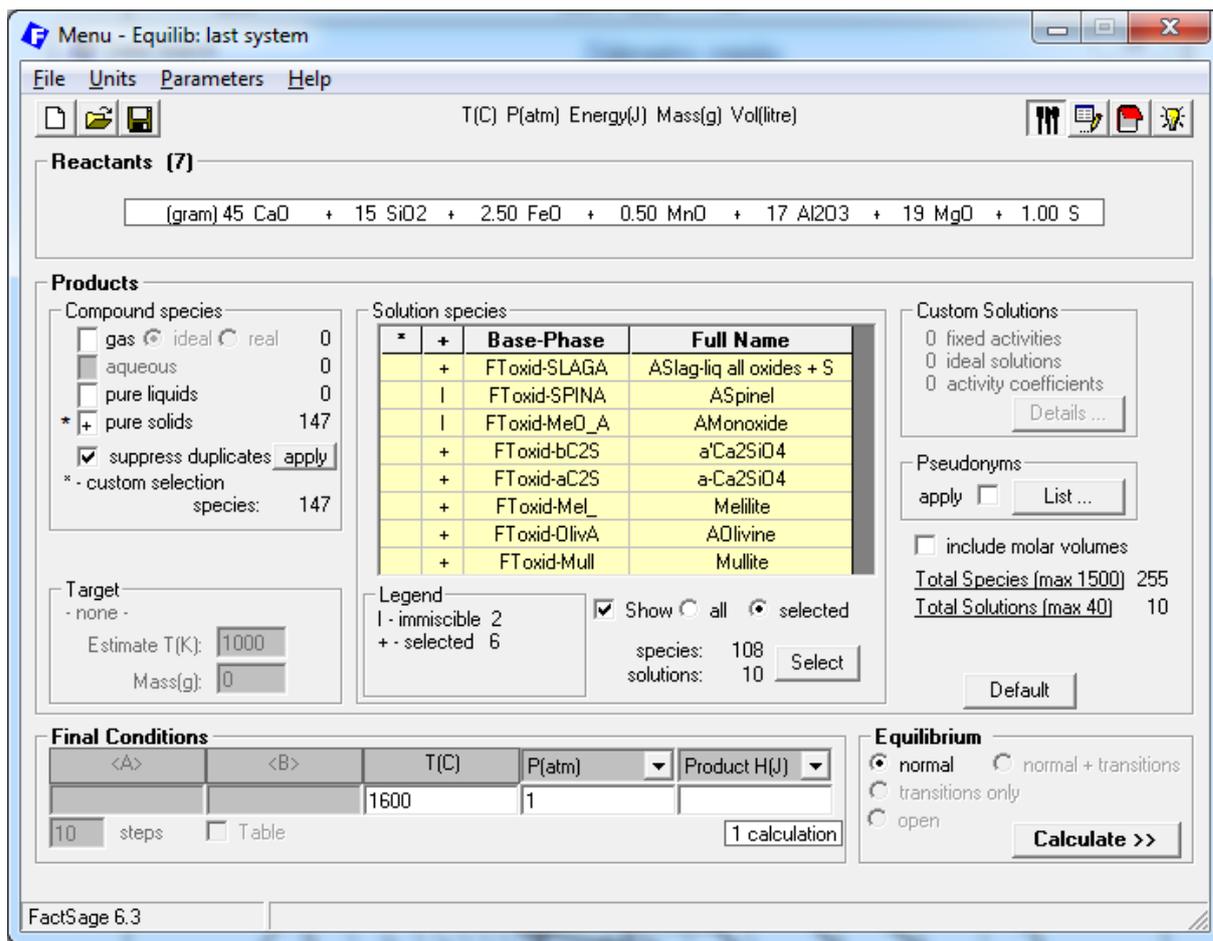


Figura 3.4 Seleção de subsistemas para a simulação das escórias.

Devido à grande quantidade de dados, os resultados obtidos são representados na forma de gráficos na seção 4, resultados; portanto, este trabalho não foca em mostrar os dados de todas as simulações. Porém, mostra-se aqui um exemplo daquilo que se obtém em uma simulação genérica de escória no módulo *Equilib*. Isso é feito a fim de se expor a abordagem tomada na interpretação dos resultados. A Figura 3.5 exemplifica os resultados obtidos após a simulação de uma escória.

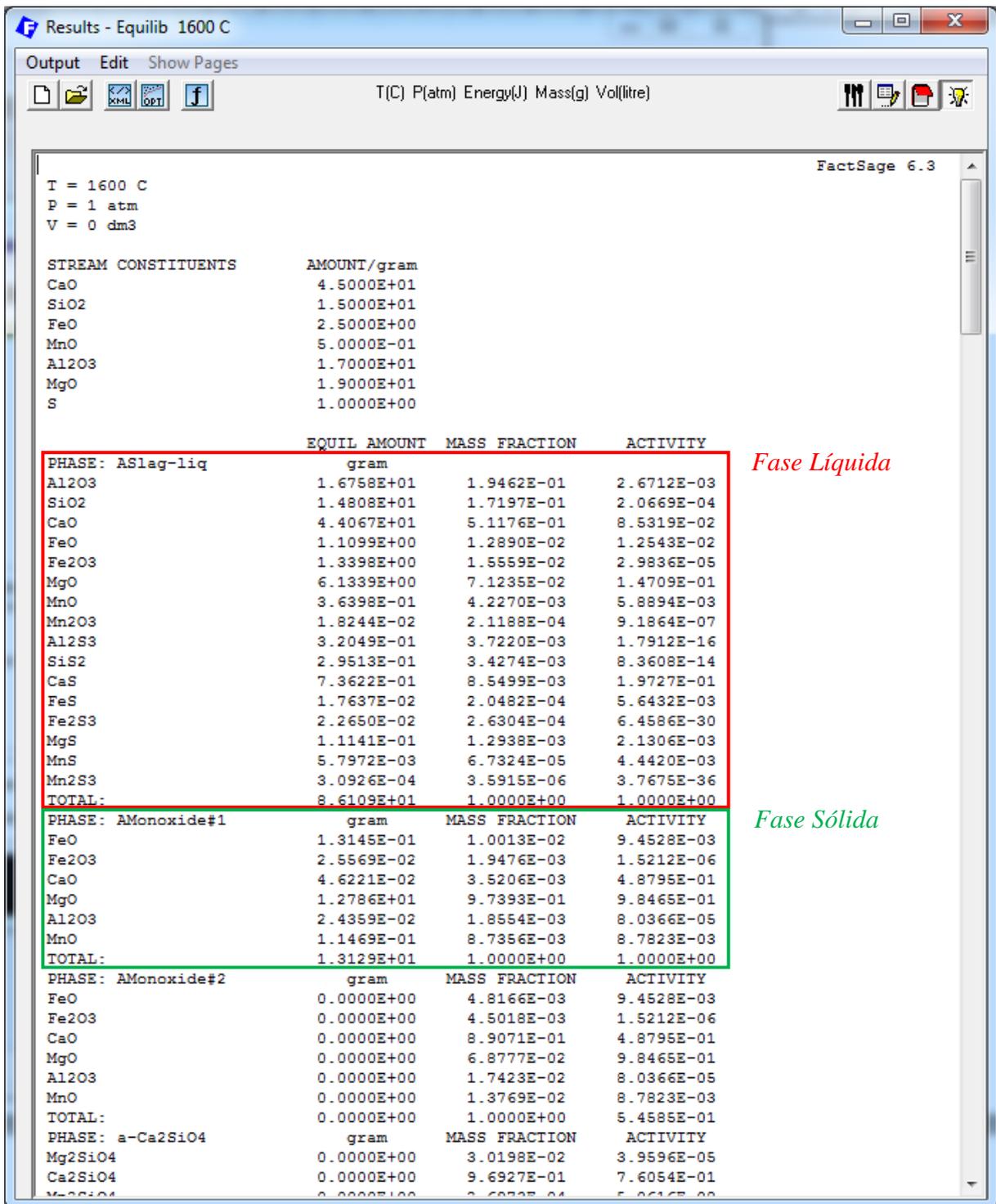


Figura 3.5 Tela de resultados do *software FactSage* no módulo *Equilib*, mostrando os compostos obtidos na fase líquida e na fase sólida da escória.

A partir da Figura 3.5, é possível obter o somatório das massas da fase sólida e da fase líquida. Assim, é possível inferir a fração líquida da escória, através da Equação 3.2.

$$\text{Fração Líquida} = m_L / ( m_S + m_L ) \quad \text{Equação 3.2}$$

Na Equação 3.2, “ $m_L$ ” corresponde à massa total da fase líquida e “ $m_S$ ” representa a massa total da fase sólida.

## 4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados foram divididos de maneira a mostrar a influência de diferentes fatores sobre a capacidade de remoção de inclusões pela escória. Nas primeiras seções mostra-se a influência do tamanho das inclusões, fração líquida, tipo de aço, amostragem e composição da escória. Enquanto as seções finais, além de verificar a influência da composição das inclusões, somam as interpretações feitas nas seções iniciais.

### 4.1 Influência do Tamanho das Inclusões e da Fração Líquida da Escória

A Figura 4.1 apresenta a densidade de inclusões obtida de acordo com a fração líquida da escória correspondente, aliando os resultados das análises por MEV/EDS automatizado e das simulações termodinâmicas. Nesse caso, as retas de tendência linear agrupam inclusões de mesma faixa de diâmetro, conforme a legenda.

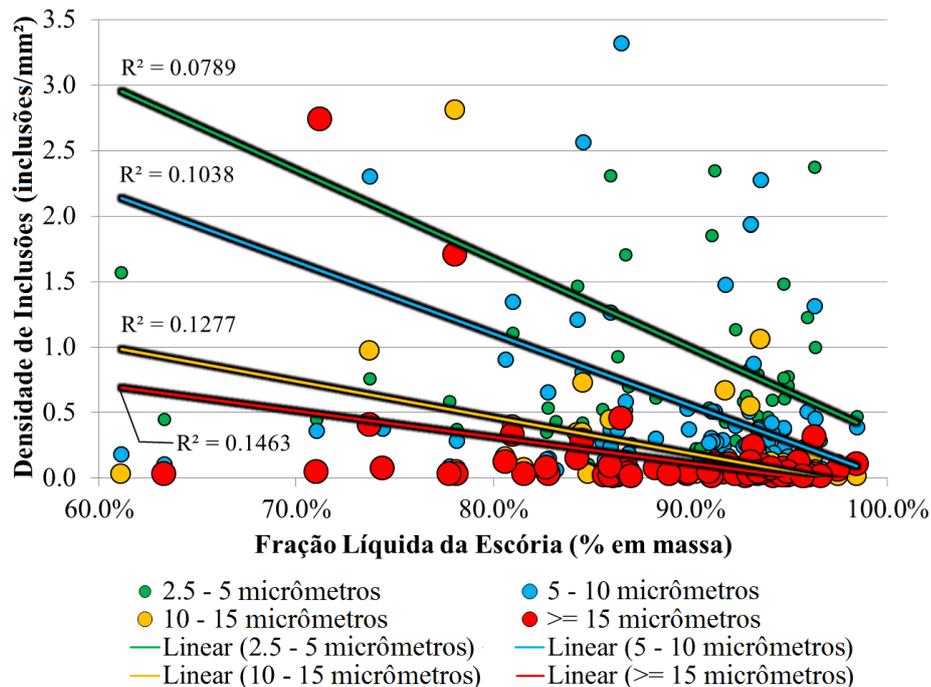


Figura 4.1 Influência da fração da fase líquida da escória na densidade de inclusões, separadas por faixa de diâmetro, para todas as qualidades de aço estudadas.

Apesar da baixa correlação linear expressa pelos baixos valores de  $R^2$ , as retas da Figura 4.1 permitem visualizar uma tendência geral dos grupos de inclusão. Nota-se que há redução da densidade de inclusões à medida que a fração líquida da escória aumenta.

Conforme sugerido por Bielefeldt, Vilela e Heck (2013), a fração líquida da escória está intimamente ligada à viscosidade efetiva da mesma, como se vê na Figura 4.2.

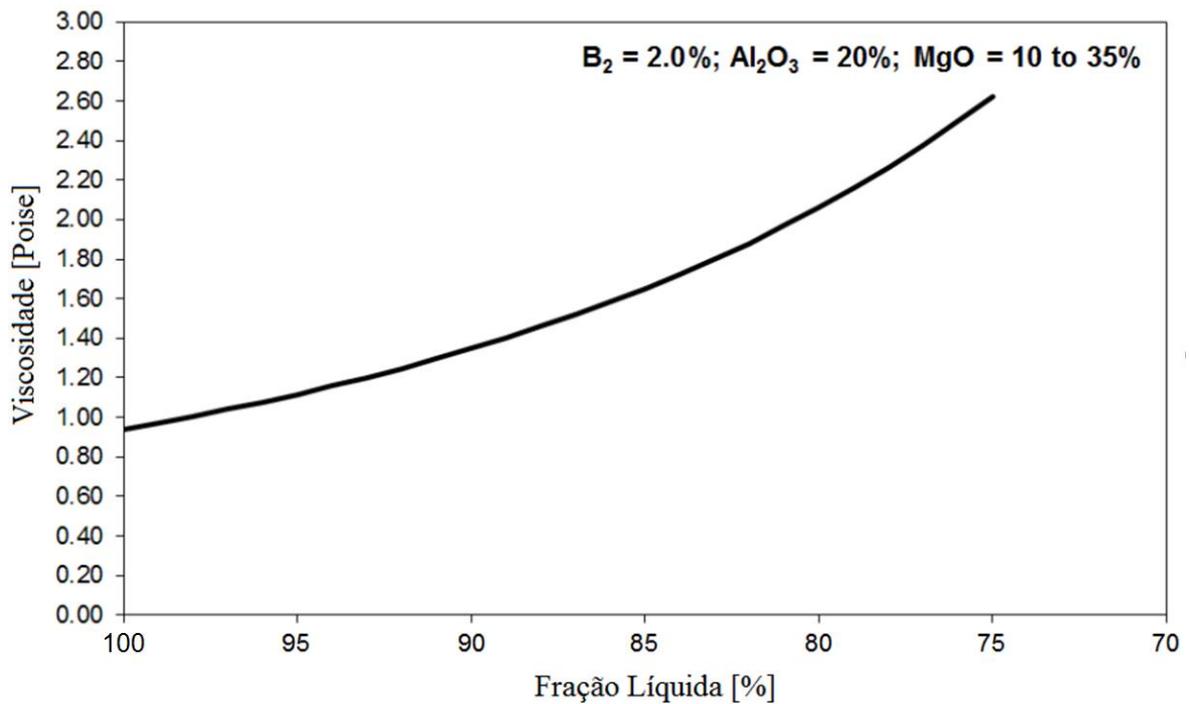


Figura 4.2 Viscosidade efetiva determinada para a escória líquida: 10,3% MgO, 20%  $Al_2O_3$ , 46,5% CaO e 23,3%  $SiO_2$  a  $1600^\circ C$ . Fonte: adaptado de Bielefeldt, Vilela e Heck (2013).

A composição de escória considerada na Figura 4.2 é variável, partindo de 10,3% em MgO, 20% em  $Al_2O_3$ , 46,5% em CaO e 23,3% em  $SiO_2$ . Então, a fração líquida é reduzida com o aumento do percentual em massa de MgO, até 35%, mantendo-se a basicidade binária (relação entre %CaO e % $SiO_2$ ) igual a 2. Tais composições representam escórias próximas daquelas da Figura 4.1, cujas composições estão na Tabela 1 do Apêndice A. Isso permite adotar o comportamento da Figura 4.2 como referência para a variação da viscosidade efetiva das escórias consideradas neste estudo. Assim, as Figuras 4.1 e 4.2 se complementam, indicando que a tendência em reduzir a densidade de inclusões com o aumento da fração líquida pode ser explicada pela consequente redução da viscosidade efetiva. Isso faz sentido, já que se associa, a uma baixa viscosidade, maior coeficiente de transferência de massa ( $k$ ) e, com isso, se obtém maior taxa de dissolução de

inclusão, conforme mostra a Equação 2.1. (CHOI; LEE; KIM, 2002). Mas, como já dito, a correlação linear das retas da Figura 4.1 é baixa. Então, a influência de outros fatores no potencial de remoção de inclusões da escória também deve ser considerada.

A Tabela 4.1 expõe os valores médios e de desvio padrão da densidade de inclusões resultante por faixa de diâmetro de inclusões, além da parcela correspondente a cada grupo.

Tabela 4.1 Média e desvio-padrão da densidade de inclusões, separadas por faixa de diâmetro.

Densidade de Inclusões [inclusões/mm <sup>2</sup> ]			
Faixa de Diâmetro [μm]	Média	Desvio Padrão	(%)
2,5 a 5	1,37	1,99	57,5
5 a 10	0,68	1,38	28,3
10 a 15	0,26	0,66	8,9
>=15	0,15	0,41	5,3
Todas	2,39	4,04	100

Analisando ainda a Figura 4.1, é possível notar deslocamentos entre as curvas de tendência linear para as diferentes faixas de diâmetro de inclusões, ou seja, a densidade de inclusões varia em função do tamanho da inclusão. Esses deslocamentos ficam mais evidentes na Tabela 4.1, que mostra essas diferenças distintamente, uma vez que a faixa de 2,5 a 5 μm apresenta os maiores valores em média para densidade de inclusões, seguida pelas faixas de 5 a 10 μm, 10 a 15 μm e maiores do que 15 μm, nessa ordem. É possível avaliar que os valores mais baixos de densidade de inclusões, para as faixas acima de 10 μm, representam em média apenas 14% do conjunto total de inclusões encontradas por área analisada. Isso mostra que a ocorrência de inclusões maiores é muito menor, o que pode ser explicado pelos trabalhos desenvolvidos por Valentin, Bruch e Gaule (2009) e Daoud (2006).

Valentin, Bruch e Gaule (2009) provam que inclusões maiores do que 20 μm ocorrem com mais frequência como resultado da emulsificação da escória, que, por sua vez, só ocorre para valores muito altos de vazão de gás inerte injetado para agitação durante o VD, valores acima de 30 Nm<sup>3</sup>/h. Enquanto inclusões menores são consideradas

endógenas e, portanto, têm maior probabilidade de serem formadas. Por outro lado, Daoud (2006) afirma que a remoção de inclusões por flotação é mais eficiente quando se tem inclusões maiores ou quando se tem o mecanismo de aglomeração de inclusões. Nestes casos, partículas maiores do que 30  $\mu\text{m}$  tem maior velocidade de ascensão e são menos sensíveis às etapas de separação e dissolução na escória, devido à sua inércia, apresentando maior remoção. Ambos os trabalhos sugerem, portanto, que há menor probabilidade de permanência de inclusões maiores no aço, conforme se verifica na Tabela 4.1.

Ainda é importante considerar que Millman (2004) afirma que inclusões pequenas, menores do que 4  $\mu\text{m}$ , aparecem principalmente em função do fenômeno de solidificação do aço. Assim, a influência das escórias sobre essas inclusões não pode ser verificada, uma vez que parte das inclusões pode não estar presente durante as etapas de refino secundário. Por isso, qualquer verificação feita considerando inclusões menores do que 4  $\mu\text{m}$  pode levar a conclusões equivocadas; as amostras retiradas para análise inevitavelmente sofrerão um aumento na população de inclusões pequenas, devido ao fenômeno da solidificação.

Diversos fatores podem ser responsáveis pela baixa correlação linear e alto desvio padrão encontrados na Figura 4.1 e na Tabela 4.1, respectivamente. Dentre eles, podem ser destacadas as diferentes condições de: qualidades de aço; momento de retirada de amostras de aço e de escória; agitação do banho; temperatura; procedimentos adotados na produção de cada aço; e, principalmente, composições químicas da escória e das inclusões. (CHOI; LEE; KIM, 2002; VALDEZ et al., 2003; VALDEZ; SHANNON; SRIDHAR, 2006; PARK; JUNG; LEE, 2006; AFS INCLUSION ATLAS, 2013)

#### 4.2 Influência da Qualidade do Aço e do Momento de Retirada de Amostra

Levando em conta o que foi comentado na seção 4.1, julgou-se importante avaliar a influência de outros fatores, para inclusões de diâmetro entre 5 e 10  $\mu\text{m}$ . Por isso, os dados das Figuras 4.3 e 4.4 representam apenas as inclusões desse tamanho e foram estratificados em termos de qualidade de aço e de momento de retirada de amostras. Na Figura 4.3 estão as amostras de aço X1 e X2 com as escórias Y1 e Y2, respectivamente. Enquanto a Figura 4.4 mostra os resultados das amostras de aço X3 e X4 com as escórias Y3 a 1600°C e Y3 a 1550°C, respectivamente.

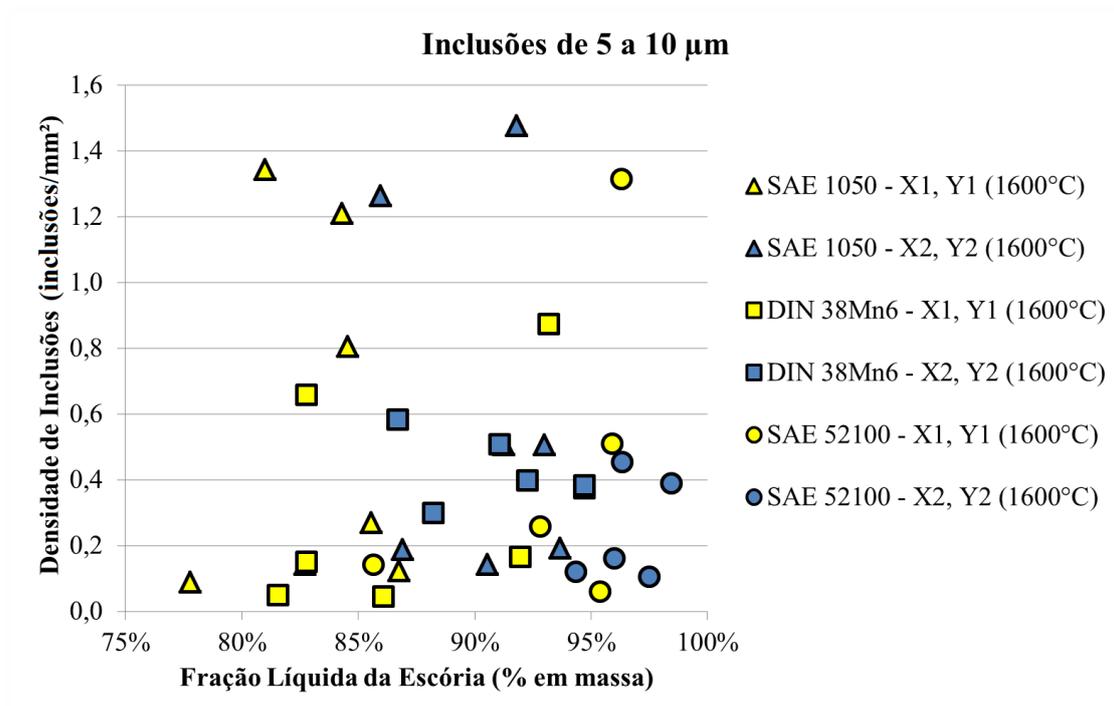


Figura 4.3 Distribuição da densidade de inclusões com diâmetro entre 5 e 10  $\mu\text{m}$  *versus* fração em massa da fase líquida da escória correspondente, para as amostras X1 e X2.

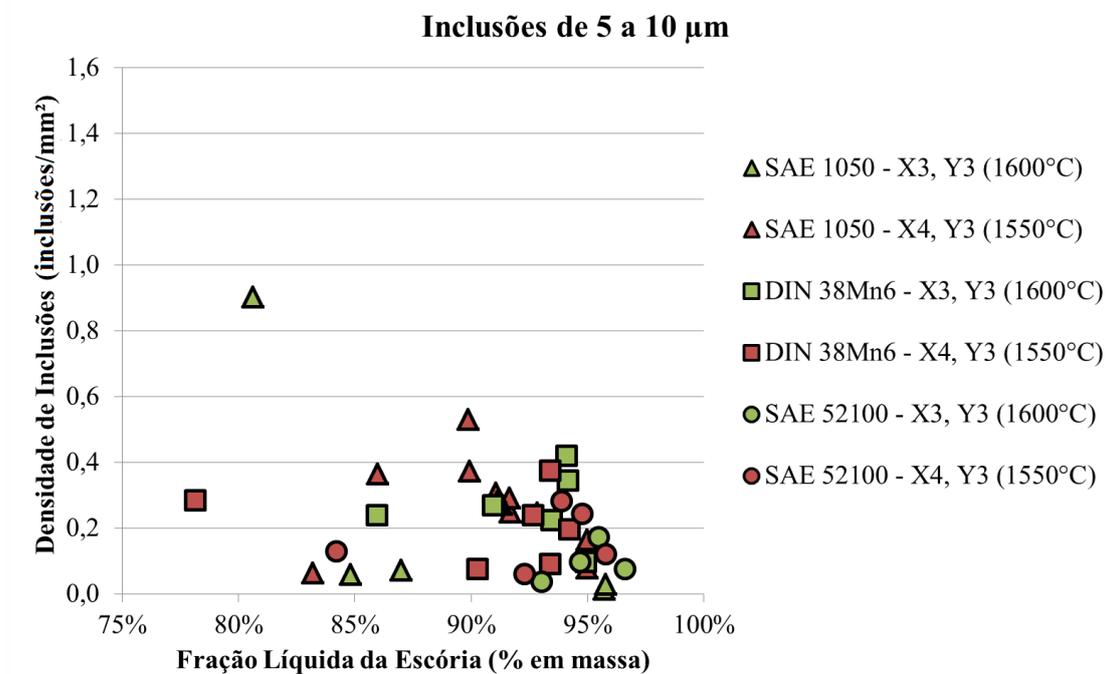


Figura 4.4 Distribuição da densidade de inclusões com diâmetro entre 5 e 10  $\mu\text{m}$  *versus* fração em massa da fase líquida da escória correspondente, para as amostras X3 e X4.

A Tabela 4.2 mostra os valores médios e os desvios padrão de densidade de inclusões, separados por qualidade de aço e momento de retirada de amostra.

Tabela 4.2 Média e desvio padrão da densidade de inclusões com diâmetro entre 5 e 10  $\mu\text{m}$ , separadas por qualidade de aço e por amostra.

Densidade de Inclusões [inclusões/ $\text{mm}^2$ ]		
Qualidade de Aço - Amostra	Média	Desvio Padrão
SAE 1050 – X1, Y1 (1600°C)	2,12	2,78
SAE 1050 – X2, Y2 (1600°C)	1,03	1,71
SAE 1050 – X3, Y3 (1600°C)	0,48	0,72
SAE 1050 – X4, Y3 (1550°C)	0,74	1,45
DIN 38Mn6 – X1, Y1 (1600°C)	0,32	0,35
DIN 38Mn6 – X2, Y2 (1600°C)	0,42	0,10
DIN 38Mn6 – X3, Y3 (1600°C)	0,26	0,11
DIN 38Mn6 – X4, Y3 (1550°C)	0,21	0,11
SAE 52100 – X1, Y1 (1600°C)	0,46	0,51
SAE 52100 – X2, Y2 (1600°C)	0,25	0,16
SAE 52100 – X3, Y3 (1600°C)	0,09	0,06
SAE 52100 – X4, Y3 (1550°C)	0,17	0,09

É notável, nas Figuras 4.3 e 4.4, uma concentração dos pontos na região entre zero e 0,6 inclusões/ $\text{mm}^2$  e entre os limites de 90 a 100% em fração líquida da escória. Nessa região, encontram-se quase todas as provas da qualidade SAE 52100, praticamente todas as provas X2, X3 e X4 do aço DIN 38Mn6 e algumas provas X3 e X4 do SAE 1050. Para a maioria dos valores nessa região, não há uma tendência clara de influência da fração líquida da escória, a não ser para as provas X3 e X4 do aço SAE 52100. Mas restringindo a análise em termos de X2 e X3, é possível notar maiores valores de densidade de inclusões para a X2 e menores valores para a X3, com certa correspondência de maiores frações líquidas de escória para a Y3 a 1600°C, em cada qualidade.

Fora da região comentada, a qualidade SAE 1050 apresenta as maiores quantidades de inclusões e, também, maior imprevisibilidade nos resultados, já que há um intervalo muito grande de valores de densidade de inclusões. Isto está expresso principalmente nas provas X1 e X2, para o aço em tratamento antes e após a adição de ligas no forno-panela, respectivamente. Tal variabilidade pode estar relacionada com uma composição de escória pouco constante para as diferentes corridas dessa qualidade, o que será investigado na seção 4.3. Ainda para o aço SAE 1050, à medida que o processo evolui após o VD, nas provas X3 e X4, esse intervalo de valores reduz e menores densidades de inclusões são

atingidas. Mas de maneira geral, não há influência clara da fração líquida da escória na qualidade SAE 1050. Já as qualidades DIN 38Mn6 e SAE 52100 mostram valores menores de densidade de inclusões em geral. Dentre elas, a DIN 38Mn6 parece ter maior tendência à redução da quantidade de inclusões com o aumento da fração líquida, considerando todas as amostras. Isso representa uma limpeza inclusionária para os aço DIN 38Mn6 com boa correlação com a fração líquida da escória.

A influência da fração de fase líquida da escória se torna mais evidente quando se analisa as Figuras 4.3 e 4.4 somente em termos de prova. Por exemplo, em verde pode-se notar todos os pontos correspondentes à prova X3, independente da qualidade considerada. Estes pontos demonstram uma tendência mais pronunciada em reduzir a quantidade de inclusões quando se aumenta a participação da fase líquida da escória. O mesmo é notado para as provas X2 e X4, expressas nas cores azul e vermelha, respectivamente, quando analisadas individualmente. No entanto, cada prova mostra uma tendência diferente em reduzir a densidade de inclusões quando se aumenta a fase líquida de escória presente. Em geral, a prova X2 mostra maior taxa de redução, seguida pela X3 e, depois, pela X4. Por outro lado, a prova X1 não apresenta influência direta da fase líquida da escória em reduzir a densidade de inclusões.

#### 4.3 Avaliação da Composição da Fase Líquida das Escórias

A Tabela 4.3 apresenta os teores médios de óxidos e os desvios padrão, relativos à fase líquida da escória para todas as amostras de cada qualidade de aço. Na Tabela 4.3, a composição da fase líquida foi normalizada para o sistema de óxidos CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MgO.

Tabela 4.3 Média e desvio padrão das composições da fase líquida das escórias estudadas, sem distinção de amostra.

<b>Qualidade</b>	<b>Estatística</b>	<b>%CaO</b>	<b>%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>%SiO<sub>2</sub></b>	<b>%MgO</b>
<b>SAE 1050</b>	Média	52,69	17,11	22,23	7,98
	Desvio Padrão	4,45	1,97	3,27	2,03
<b>DIN 38Mn6</b>	Média	47,15	13,90	27,72	11,23
	Desvio Padrão	1,75	1,60	1,51	0,98
<b>SAE 52100</b>	Média	54,72	23,08	15,64	6,56
	Desvio Padrão	2,65	3,16	3,29	1,06

Segundo a Tabela 4.3, o teor de MgO da fase líquida das escórias para as três qualidades de aço estudadas apresenta baixos desvios padrão e, portanto, não varia significativamente. Sendo assim, os teores médios de MgO foram utilizados para gerar os diagramas das Figuras 4.5, 4.6 e 4.7. A Figura 4.5 mostra o diagrama pseudo-ternário que expressa a composição da fase líquida das escórias de cada amostra para o aço SAE 1050.

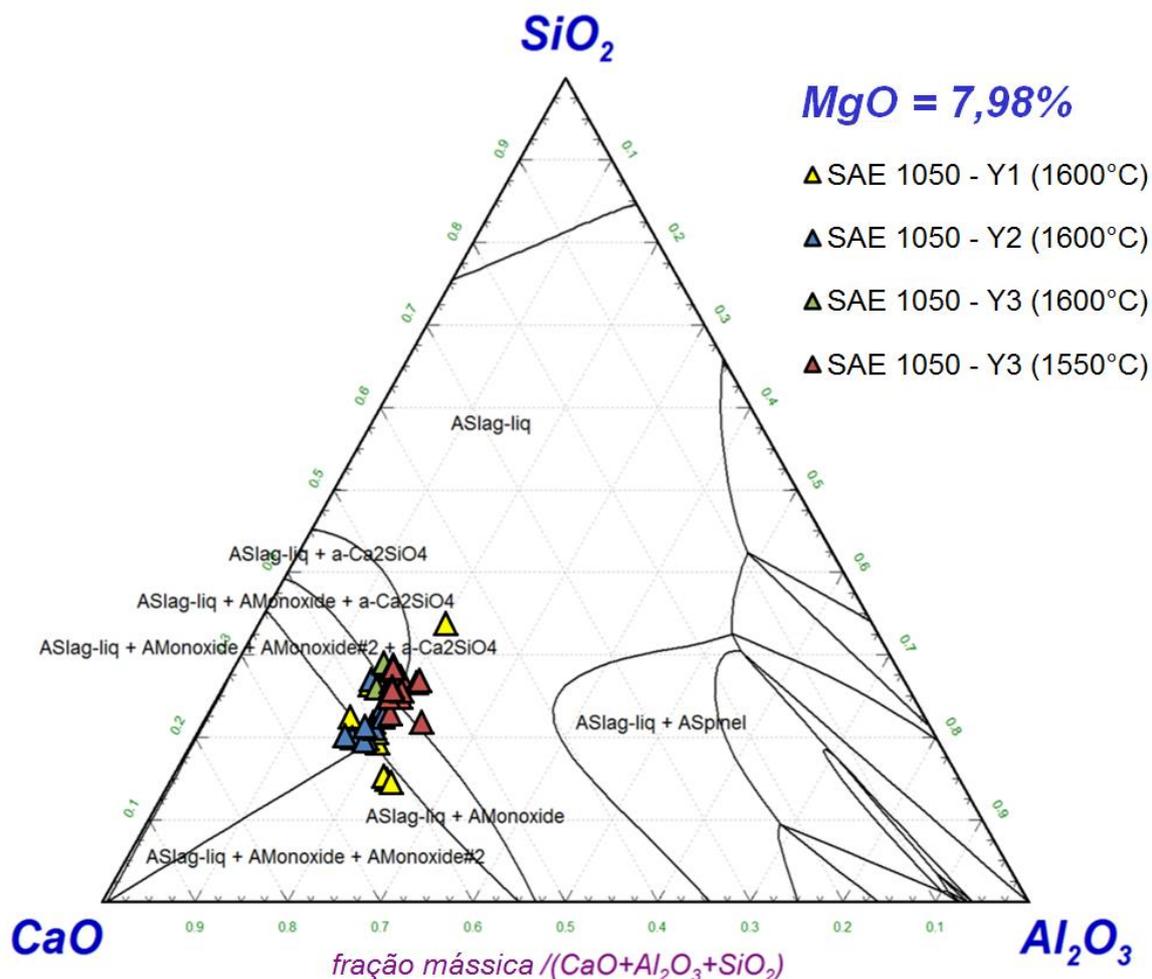


Figura 4.5 Diagrama pseudo-ternário CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MgO, constante para MgO em 7,98% a 1600°C, com as composições da fase líquida das amostras de escória da qualidade SAE 1050. Calculado via *FactSage*.

Para a qualidade SAE 1050, através da Figura 4.5, pode-se notar variação nos percentuais de CaO, SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para a Y1, de forma mais acentuada, e para a Y2, com menor intensidade. Essas diferenças podem ser responsáveis pela falta de correlação entre a densidade de inclusões na X1 e X2 e a fração líquida de escória na Y1 e Y2, conforme comentado na seção 4.2. No entanto, a diferença entre as amostras Y3 é muito pequena, provavelmente porque a composição bruta destas é a mesma para a X3 e a X4 de cada corrida, apenas variando a temperatura, 1600°C para a X3 e 1550°C para a X4. As amostras de aço da X3 e X4 apresentam menores valores de densidade de inclusões na Figura 4.4, o que sugere que a composição da escória Y3 é mais adequada.

A Figura 4.6 mostra o diagrama pseudo-ternário que expressa a composição da fase líquida das escórias de cada amostra para o aço DIN 38Mn6.

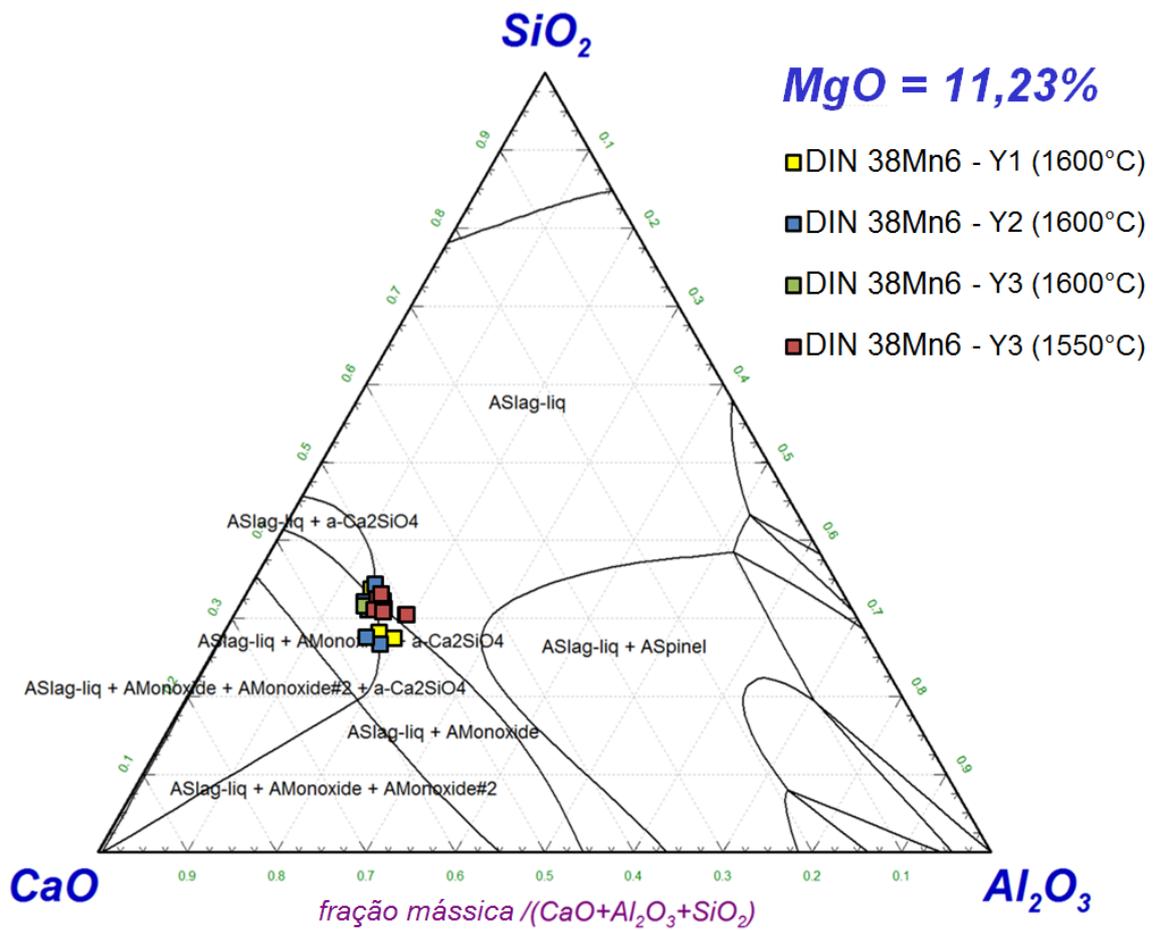


Figura 4.6 Diagrama pseudo-ternário CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MgO, constante para MgO em 11,23% a 1600°C, com as composições da fase líquida das amostras de escória da qualidade DIN 38Mn6. Calculado via *FactSage*.

A Figura 4.7 apresenta o diagrama pseudo-ternário onde se vê a composição da fase líquida das escórias de cada amostra para o aço SAE 52100.

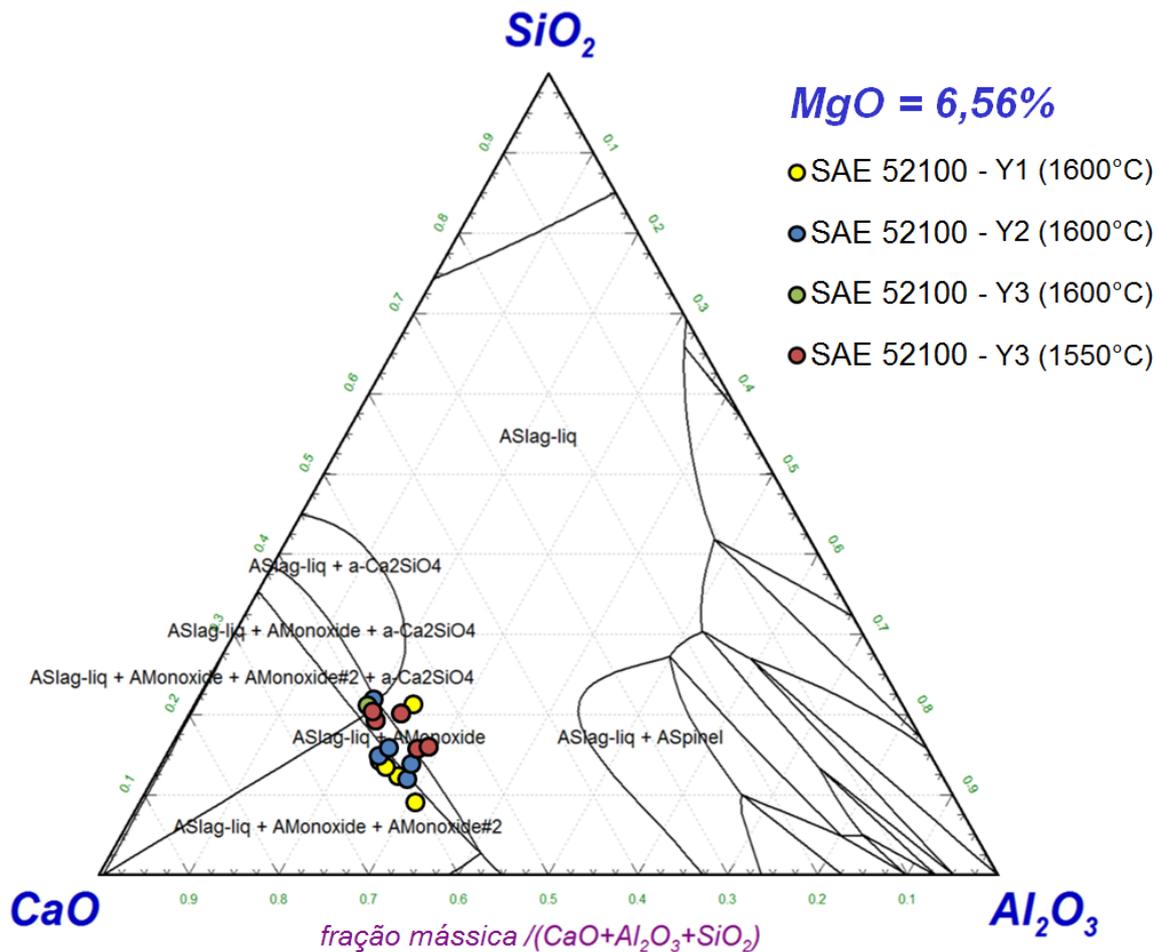


Figura 4.7 Diagrama pseudo-ternário CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MgO, constante para MgO em 6,56% a 1600°C, com as composições da fase líquida das amostras de escória da qualidade SAE 52100. Calculado via *FactSage*.

Como para o aço SAE 1050, as qualidades DIN 38Mn6 e SAE 52100 apresentam escórias com composições líquidas muito próximas para as provas após o VD, Y3, segundo as Figuras 4.6 e 4.7. Mas a qualidade DIN 38Mn6 apresenta pouca variação até mesmo para as amostras Y1 e Y2. Enquanto a SAE 52100 mostra intervalos mais amplos de composição para Y1, Y2 e Y3 (tanto a 1600°C, quanto a 1550°C), demonstrando maior variabilidade em cada amostragem. Esta pode ser a razão pela qual as escórias da qualidade DIN 38Mn6 têm melhor correlação com a fração líquida ao longo do processo, por apresentarem composição mais constante em todas as corridas.

A Tabela 4.3 permite também uma análise mais generalista, se for relacionada com a Tabela 4.2 e com as Figuras 4.5, 4.6 e 4.7. Pode-se inferir, por exemplo, que um aumento no teor de alumina da escória líquida, verificado na qualidade SAE 52100, tende a diminuir a quantidade de inclusões no aço. E, em contrapartida, um aumento na participação da

sílica e da magnésia influi em maior quantidade de inclusões, conforme ocorre para as qualidades SAE 1050 e DIN 38Mn6. Isto está intimamente relacionado com as constatações obtidas por Valdez et al. (2002), Park, Jung, Lee (2006) e Taira, Nakashima e Mori (1993). Todos estes autores encontraram influência do caminho de dissolução das inclusões na taxa de dissolução na escória. Foi verificado, por exemplo, que uma inclusão de alumina, sujeita a uma escória do sistema  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$  demora mais a ser dissolvida do que se estivesse em contato com uma escória do tipo  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , conforme seção 2.4.3 da revisão bibliográfica. Na seção 2.4.3 ainda, sugere-se que a melhor opção na escolha das escórias seja eliminar caminhos de dissolução que promovam a passagem pelos campos de fase do espinélio  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ou do  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ . Esta teoria é o maior indicativo da correlação entre teor de alumina, sílica e magnésia na escória com a densidade de inclusões. Mas para verificar a sua validade, a influência da composição das inclusões deve ser considerada, conforme a seção 4.4, seguinte.

#### 4.4 Avaliação da Composição das Inclusões

A capacidade de remoção de inclusões de uma escória está ligada também à composição das inclusões. Isto foi provado por Choi, Lee e Kim (2002) e Valdez, Shannon e Sridhar (2006), conforme a seção 2.4 da revisão bibliográfica. Assim, a força motriz para a dissolução das inclusões – diferença de concentração entre a composição da escória saturada na inclusão e a composição líquida da escória –, assim como a formação de compostos intermediários com cinética desfavorável (espinélio  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ou  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) são fatores importantes a serem considerados. Esses fatores podem ser verificados qualitativamente, através de uma ponderação cautelosa. Caso a inclusão seja sempre a mesma, apenas a composição da fase líquida de escória é capaz de aumentar ou reduzir a capacidade de absorção de inclusões, como foi verificado por Valdez et al. (2002) e Park, Jung, Lee (2006). No entanto, as inclusões encontradas nos aços aqui estudados variam significativamente, porque não são frutos de experimentos em laboratório, mas, sim, de casos reais de fabricação de aço na indústria. Assim, restringiu-se a análise às amostras X2 e X3, já que estas contêm inclusões que são descritas pelo sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , que está mais próximo do sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  das escórias correspondentes. As análises, portanto, consideram os diagramas formados por estes dois sistemas de óxidos para cada corrida.

#### 4.4.1 Inclusões do Aço SAE 1050

Como auxílio a essa análise, tornou-se necessário expressar as frações líquidas das escórias para cada corrida na Y2 e Y3 a 1600°C e a média destes valores, conforme a Tabela 4.4.

Tabela 4.4 Fração líquida das escórias para cada corrida estudada nas amostras Y2 e Y3 a 1600°C do aço SAE 1050.

Corrida	Fração Líquida da Escória		
	Y2	Y3 a 1600°C	Média
A1	94,4%	71,1%	82,7%
A2	93,0%	95,7%	94,4%
A3	90,5%	95,8%	93,1%
A4	82,7%	84,8%	83,8%
A5	86,9%	87,0%	86,9%

Da qualidade SAE 1050, foram julgadas aptas a essa análise, somente as corridas A1 até A5; pois são as únicas que possuem coletas de dados para as amostras de interesse, X2, X3, Y2 e Y3, como se vê na Tabela 3.4. Então, não foram avaliadas as corridas A6 a A17.

As Figuras 4.8 a 4.12 apresentam os resultados obtidos para a distribuição de inclusões no diagrama ternário CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> das corridas A1 a A5 para a qualidade SAE 1050.

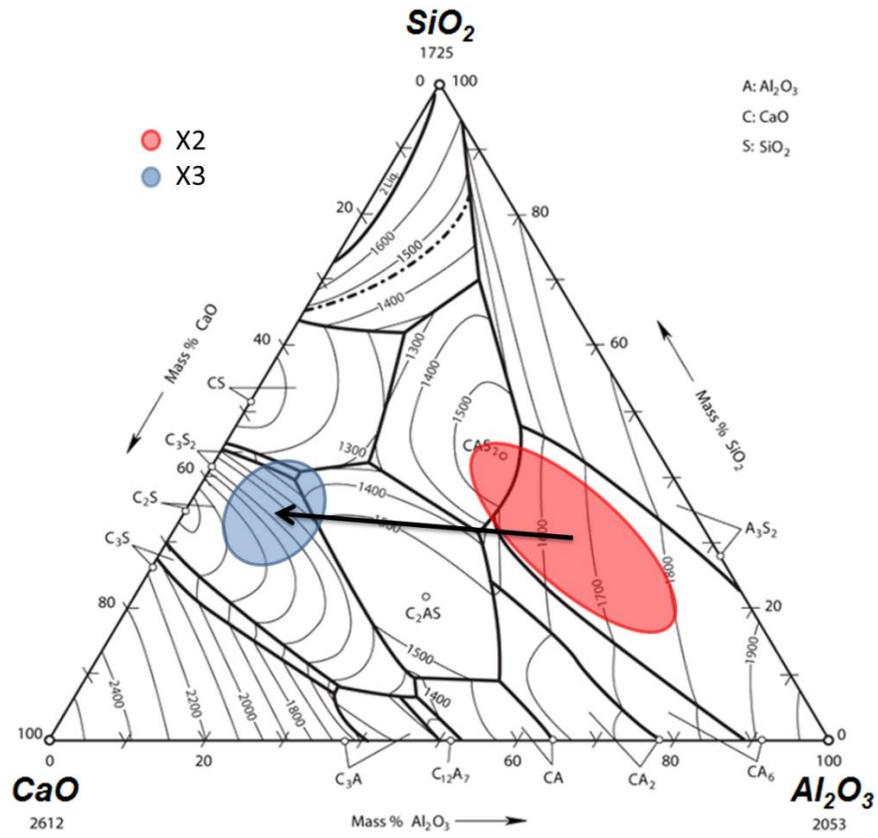


Figura 4.8 Distribuição das inclusões nas amostras X2 e X3 da corrida A1.

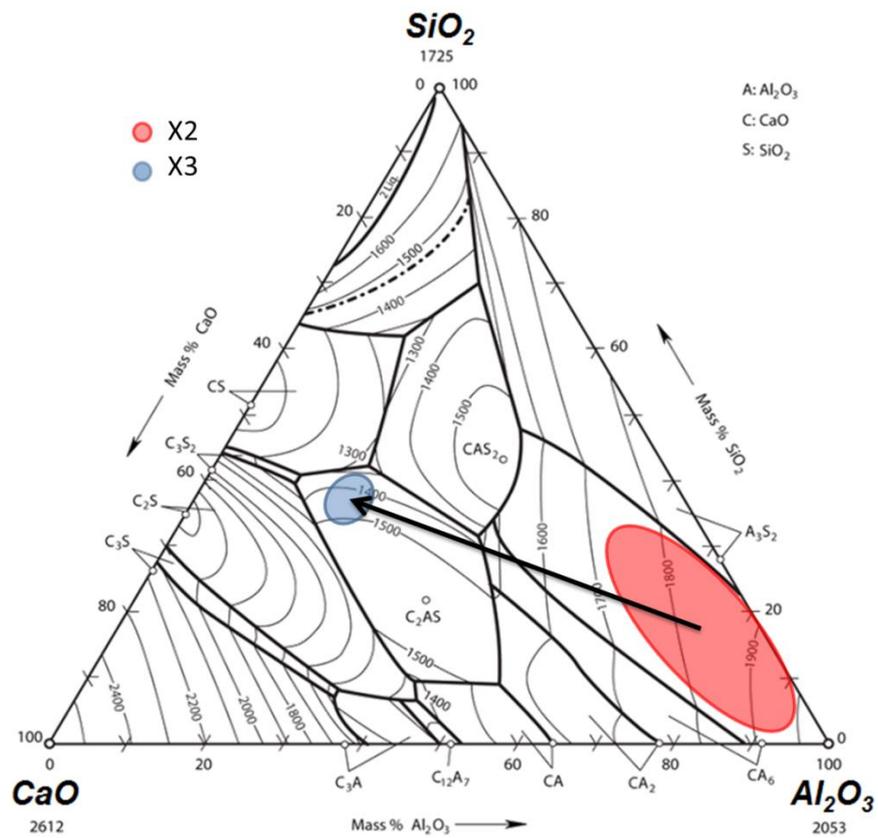


Figura 4.9 Distribuição das inclusões nas amostras X2 e X3 da corrida A2.

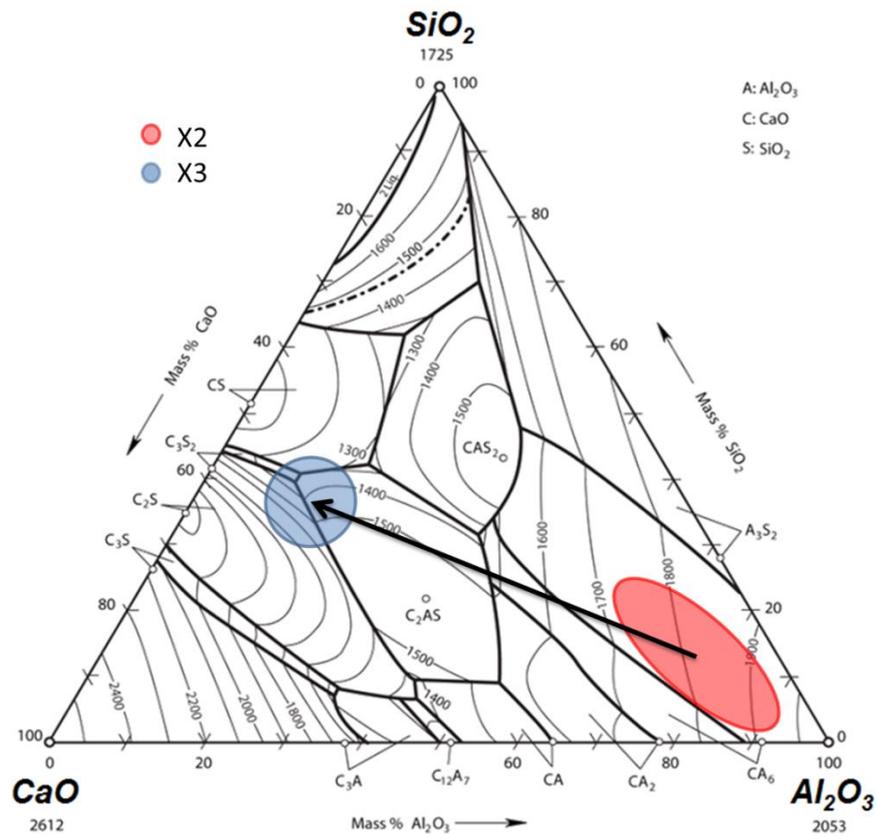


Figura 4.10 Distribuição das inclusões nas amostras X2 e X3 da corrida A3.

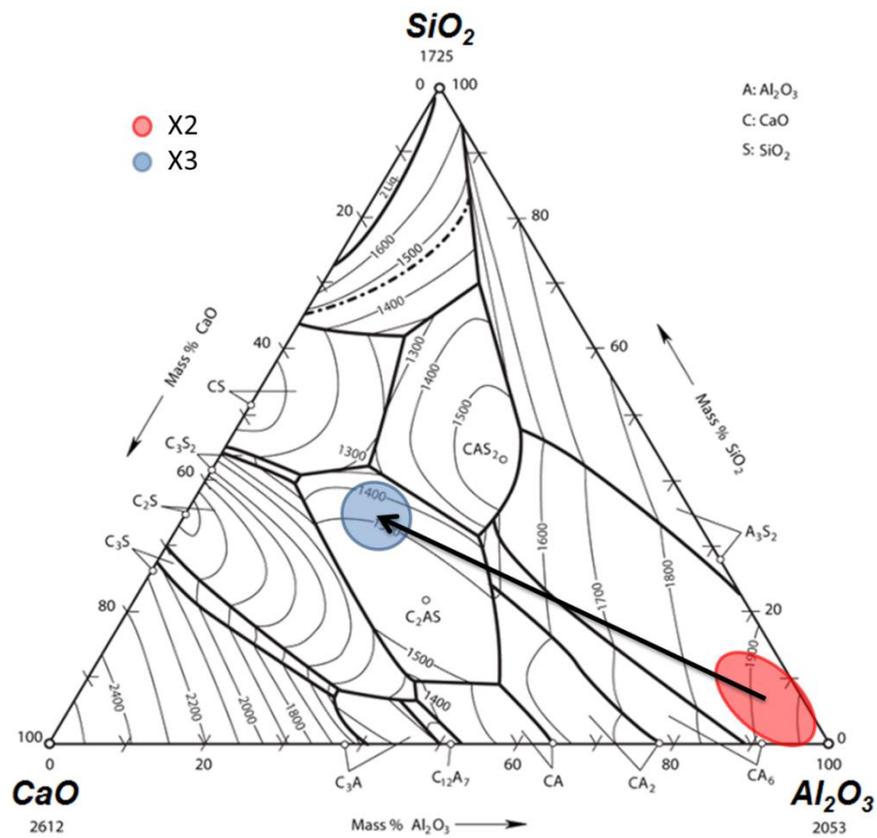


Figura 4.11 Distribuição das inclusões nas amostras X2 e X3 da corrida A4.

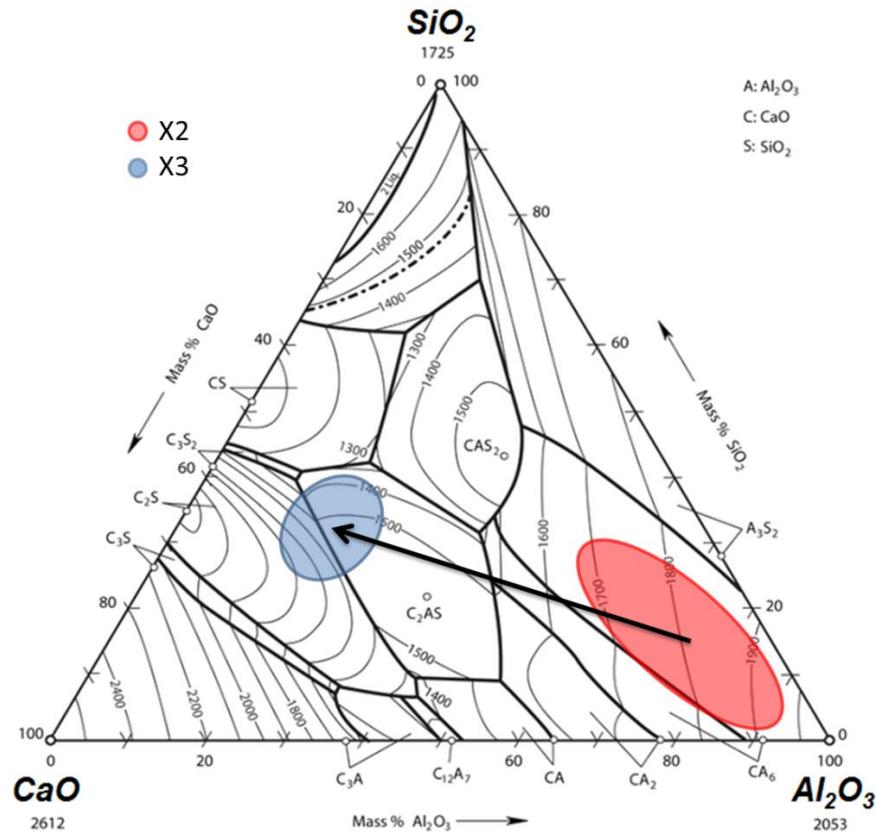


Figura 4.12 Distribuição das inclusões nas amostras X2 e X3 da corrida A5.

A corrida A1, na Figura 4.8, mostrou pouca eficiência na remoção de inclusões da X2 para a X3. Isso se explica considerando a pequena força motriz estabelecida entre as inclusões na X2 e a média de composição da fase líquida da escória na Y2, visível na Figura 4.3, aliada a uma baixa fração líquida disponível para reagir, verificada na Tabela 4.4. Por outro lado, a força motriz mostra-se maior para a corrida A2, Figura 4.9, e, juntamente com uma alta fração líquida média da escória, garantiu uma remoção mais eficaz das inclusões neste caso. A possível formação do espinélio  $MgAl_2O_4$  não ocorreu, como se vê nas inclusões da X3, o que também auxiliou na remoção. Já as corridas A3 e A4, Figuras 4.10 e 4.11, apresentaram baixa quantidade de inclusões já na X2 e, portanto, não é possível afirmar o mecanismo de interação ocorrido. Por fim, a corrida A5, Figura 4.12, apresenta uma força motriz semelhante àquela da corrida A2. No entanto, a corrida A5 tem menor fração líquida média de escória e, provavelmente por isso, resultou numa remoção de inclusões não tão eficaz na X3.

#### 4.4.2 Inclusões do Aço DIN 38Mn6

A Tabela 4.5 expressa as frações líquidas das escórias para cada corrida na Y2 e Y3 a 1600°C e a média destes valores, para o aço DIN 38Mn6.

Tabela 4.5 Fração líquida das escórias para cada corrida estudada nas amostras Y2 e Y3 a 1600°C do aço DIN 38Mn6.

Corrida	Fração Líquida da Escória		
	Y2	Y3 a 1600°C	Média
B1	94,7%	93,5%	94,1%
B2	88,2%	94,2%	91,2%
B3	91,1%	90,9%	91,0%
B4	94,7%	94,9%	94,8%
B5	92,3%	86,0%	89,1%
B6	86,7%	94,1%	90,4%

As Figuras 4.13 a 4.18 apresentam os resultados obtidos para a distribuição de inclusões no diagrama ternário CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> das corridas B1 a B6 para a qualidade DIN 38Mn6.

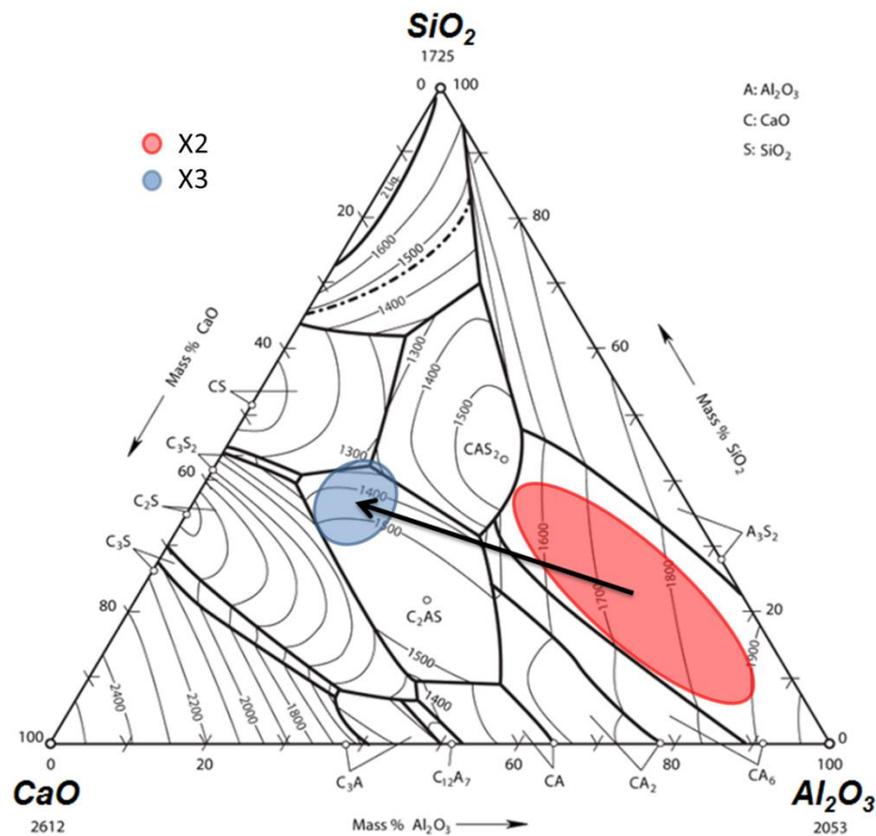


Figura 4.13 Distribuição das inclusões nas amostras X2 e X3 da corrida B1.

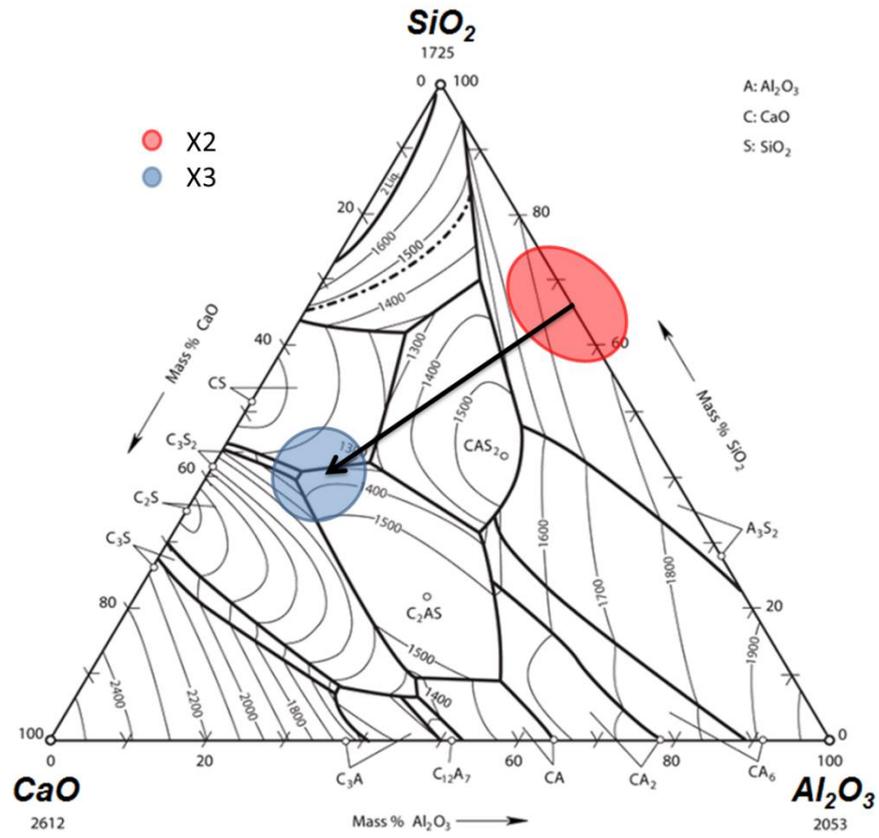


Figura 4.14 Distribuição das inclusões nas amostras X2 e X3 da corrida B2.

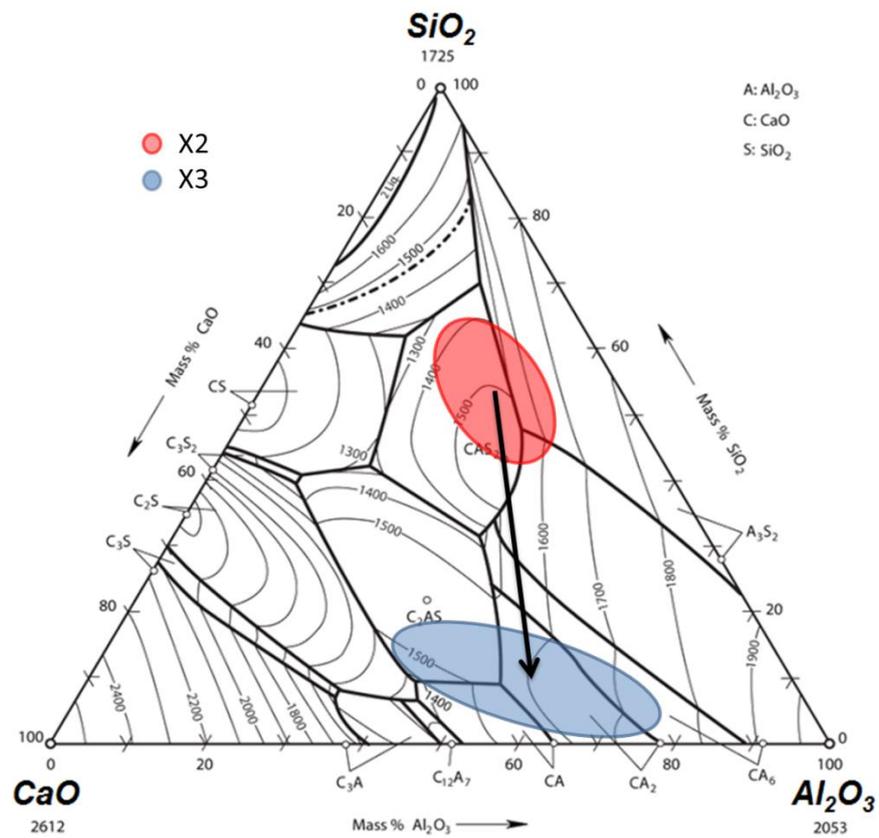


Figura 4.15 Distribuição das inclusões nas amostras X2 e X3 da corrida B3.

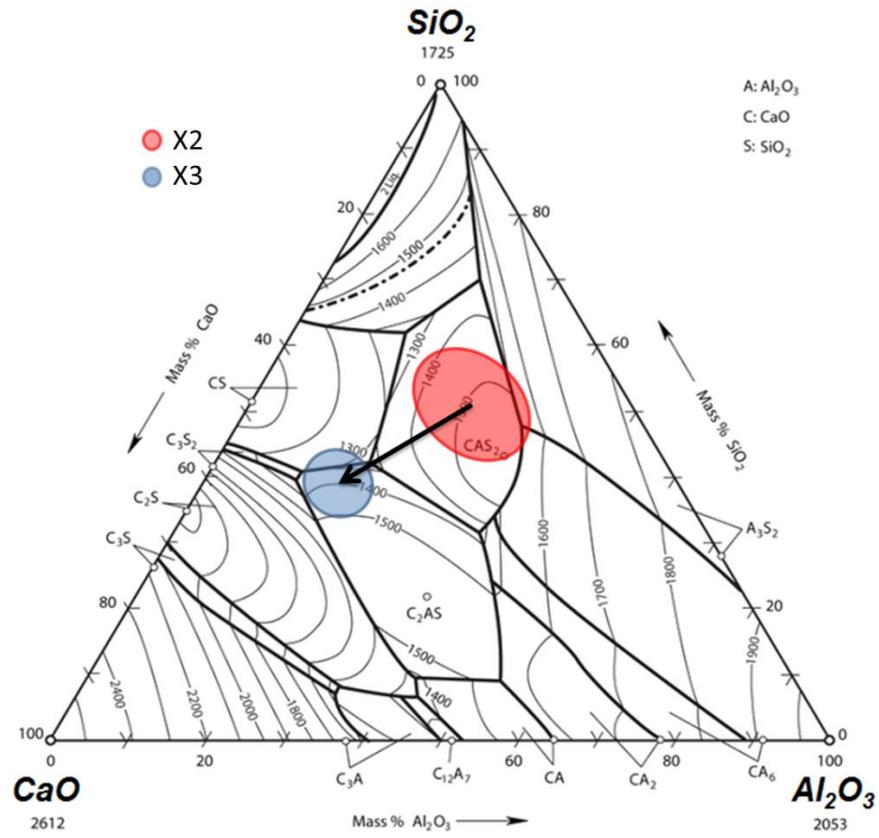


Figura 4.16 Distribuição das inclusões nas amostras X2 e X3 da corrida B4.

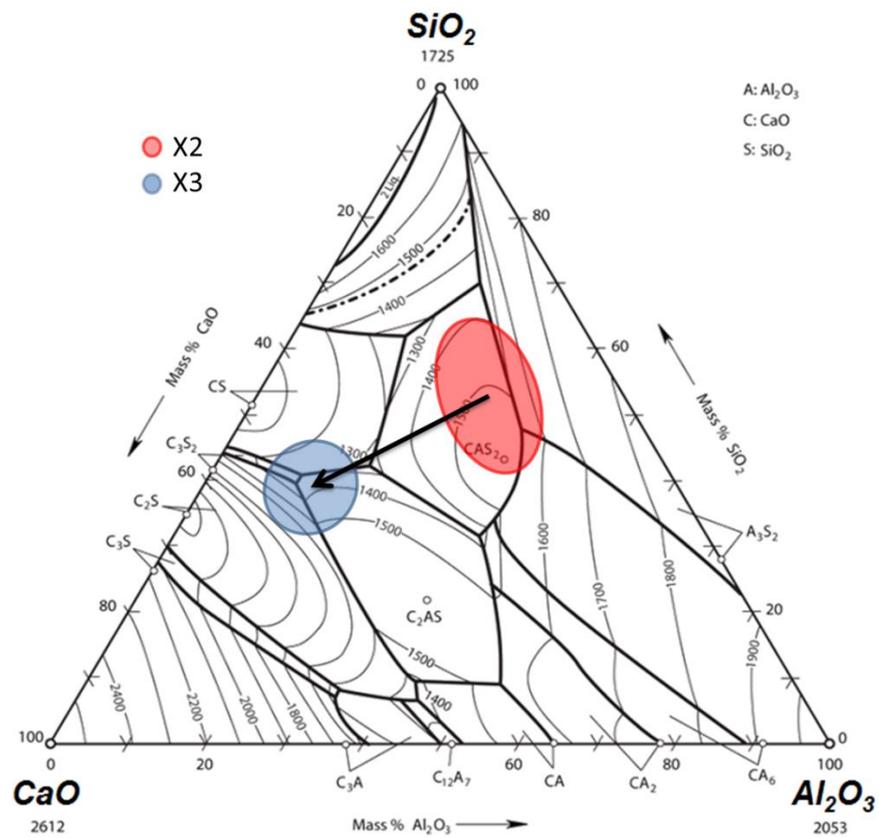


Figura 4.17 Distribuição das inclusões nas amostras X2 e X3 da corrida B5.

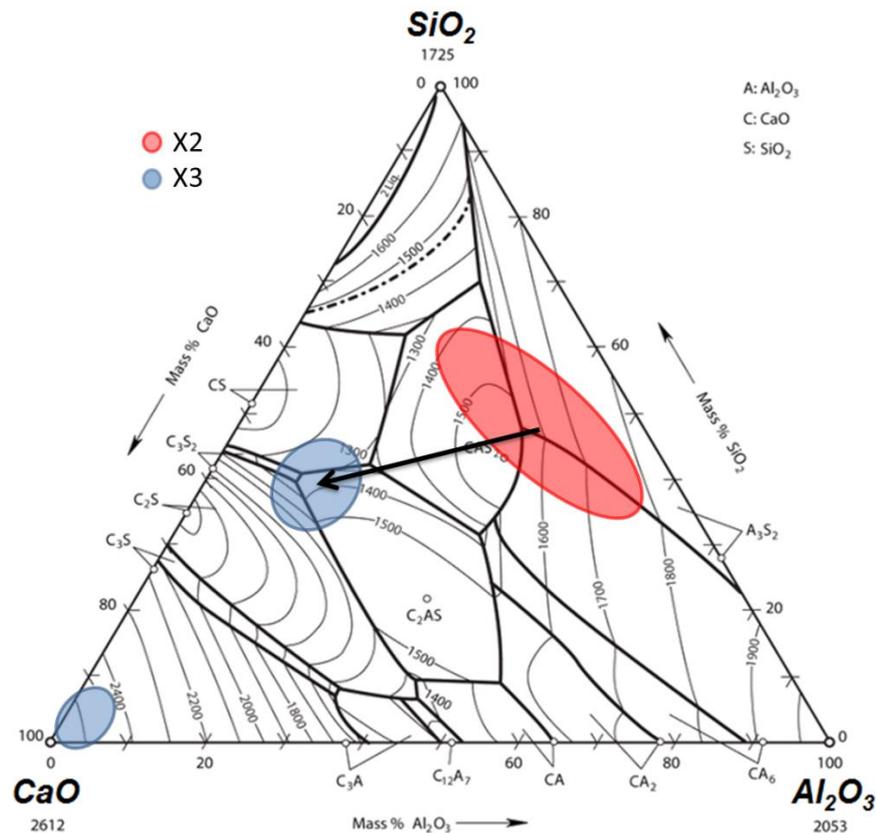


Figura 4.18 Distribuição das inclusões nas amostras X2 e X3 da corrida B6.

Analisando a qualidade DIN 38Mn6, a corrida B1, Figura 4.13, mostrou comportamento muito semelhante à corrida A2 comentada anteriormente. Com alta força motriz e alta fração líquida média da escória, aliando os dados da Figura 4.6 e da Tabela 4.5, se constatou remoção eficaz das inclusões na X3. No entanto, a corrida B2, Figura 4.14, teve a composição média das inclusões deslocada para uma região mais rica em sílica e com menor teor de alumina e cal na X2. Assim, apesar da força motriz e fração líquida média de escória favoráveis, o caminho de dissolução de inclusões terminou próximo ao campo estável do  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  e a remoção das inclusões não ocorreu. Isso está de acordo com o que se espera do composto  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  de cinética desfavorável para dissolução. Por outro lado, o caso da corrida B3, Figura 4.15, não apresenta comportamento próximo a qualquer outra corrida, porque as inclusões terminaram numa região fora do caminho de dissolução da X2 para a X3. Julga-se que essa corrida possa ter sofrido um tratamento diferenciado, ou um erro não encontrado na computação dos dados. Enfim, as corridas B4, B5 e B6, conforme Figuras 4.16, 4.17 e 4.18, respectivamente, mostraram comportamento bastante semelhante entre si. Todas elas partiram de aproximadamente a mesma região para composição das inclusões na X2. O que diferenciou o resultado final na X3 foi realmente a fração líquida média de escória, conforme a Tabela 4.5. Assim, a maior fração líquida da

corrida B4, resultou em maior remoção de inclusões. Enquanto as corridas B5 e B6 tiveram um acúmulo ligeiramente maior de inclusões, devido a uma fração líquida média de escória um pouco menor. Mas destaca-se aqui o fato destas corridas não conseguirem remover completamente todas as inclusões da X2 para a X3. Assim como para a corrida B2, o caminho de dissolução das inclusões destas corridas terminou próximo ao campo estável do  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ . A diferença na remoção de inclusões entre elas e a B2 ocorre possivelmente porque a região das inclusões na X2 já era próxima ao campo da escória líquida, o que elimina uma etapa inicial de dissolução das inclusões ricas em sílica. Apareceram também algumas inclusões ricas em cal na amostra X3 da corrida B6, sugerindo a influência de algum fator extra no processo ou na retirada da amostra.

#### 4.4.3 Inclusões do Aço SAE 52100

A Tabela 4.6 expressa as frações líquidas das escórias para cada corrida na Y2 e Y3 a  $1600^\circ\text{C}$  e a média destes valores, para o aço SAE 52100.

Tabela 4.6 Fração líquida das escórias para cada corrida estudada nas amostras Y2 e Y3 a  $1600^\circ\text{C}$  do aço SAE 52100.

Corrida	Fração Líquida da Escória		
	Y2	Y3 a $1600^\circ\text{C}$	Média
C1	98,5%	95,5%	97,0%
C2	96,3%	94,7%	95,5%
C3	96,0%	88,9%	92,5%
C4	97,5%	96,6%	97,1%
C5	94,4%	93,0%	93,7%

As Figuras 4.19 a 4.22 apresentam os resultados obtidos para a distribuição de inclusões no diagrama ternário  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  das corridas C1 a C5 para a qualidade SAE 52100.

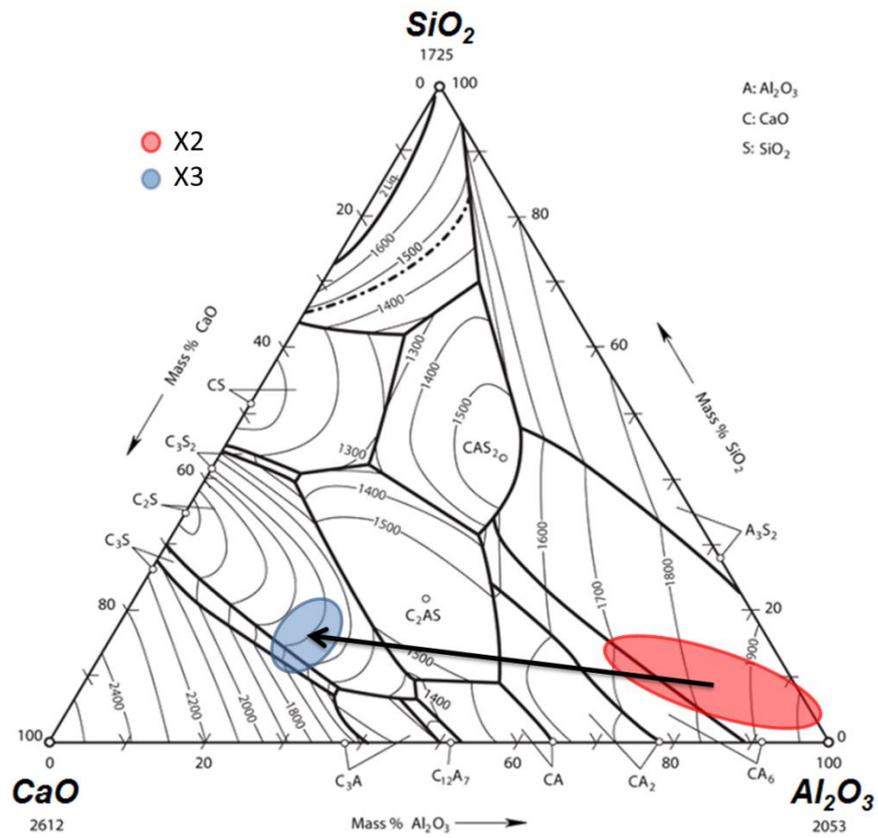


Figura 4.19 Distribuição das inclusões nas amostras X2 e X3 da corrida C1.

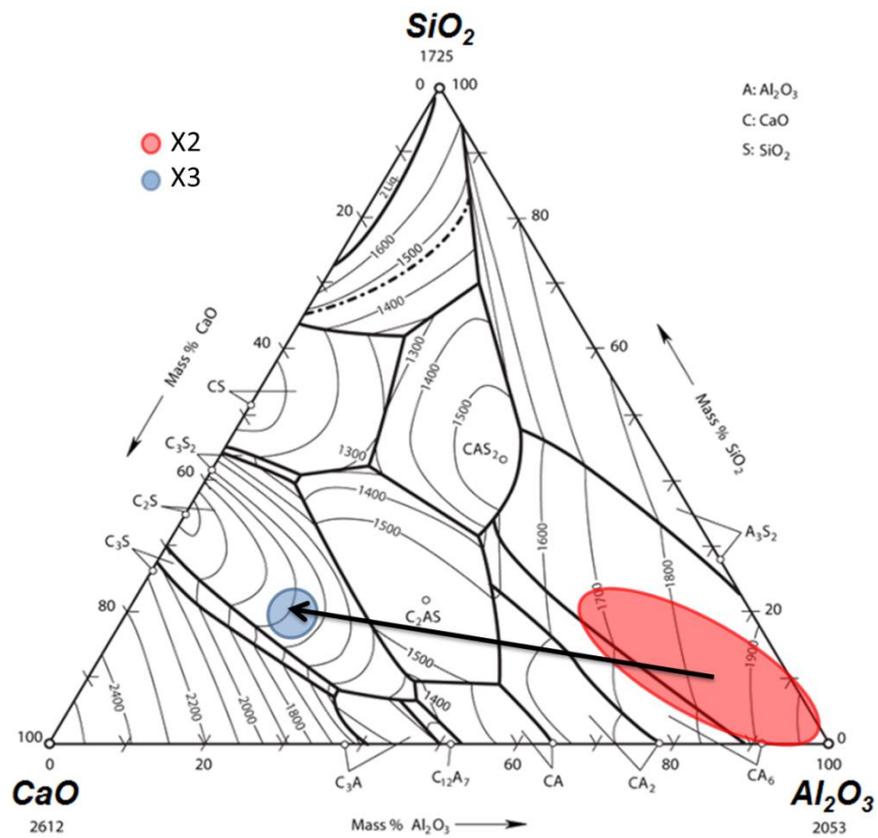


Figura 4.20 Distribuição das inclusões nas amostras X2 e X3 da corrida C2.

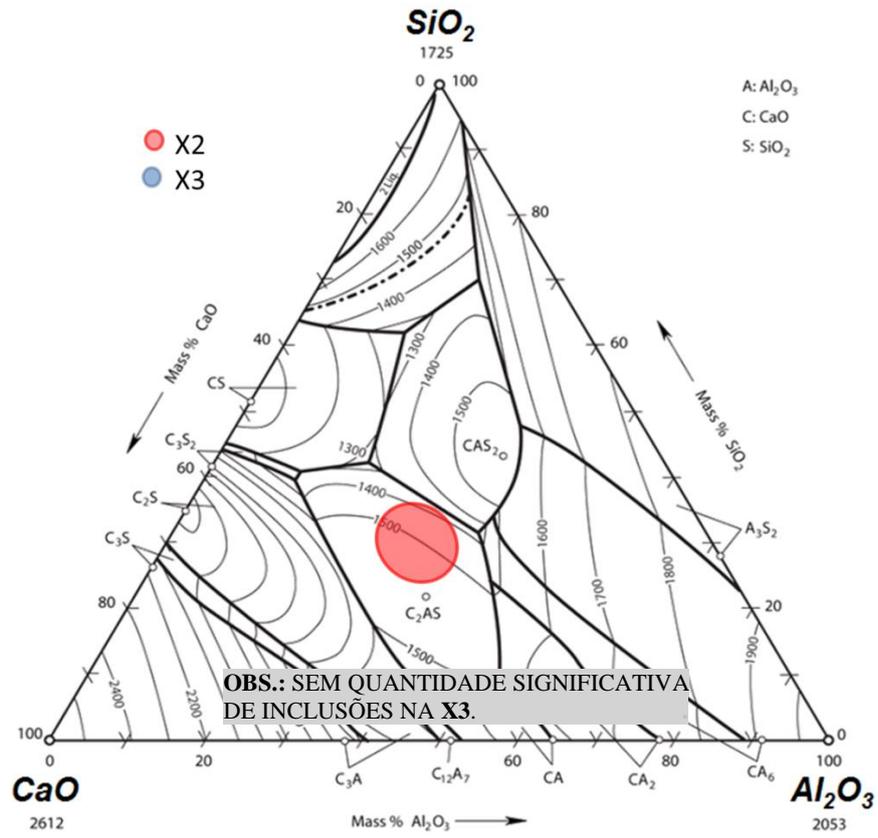


Figura 4.21 Distribuição das inclusões nas amostras X2 e X3 da corrida C3.

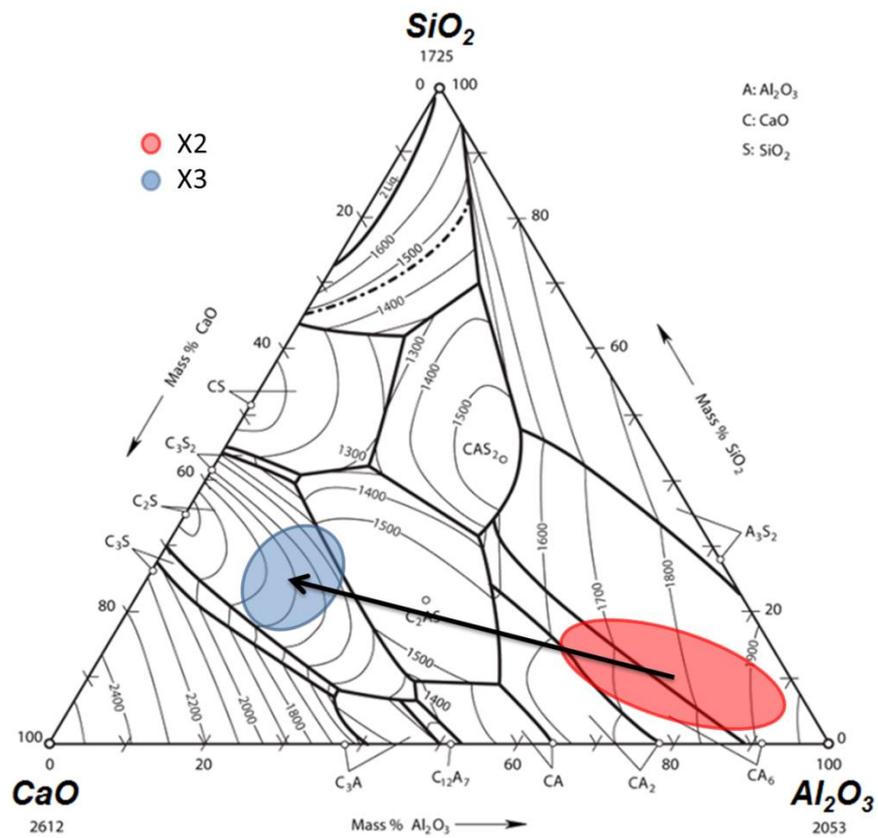


Figura 4.22 Distribuição das inclusões nas amostras X2 e X3 da corrida C4.

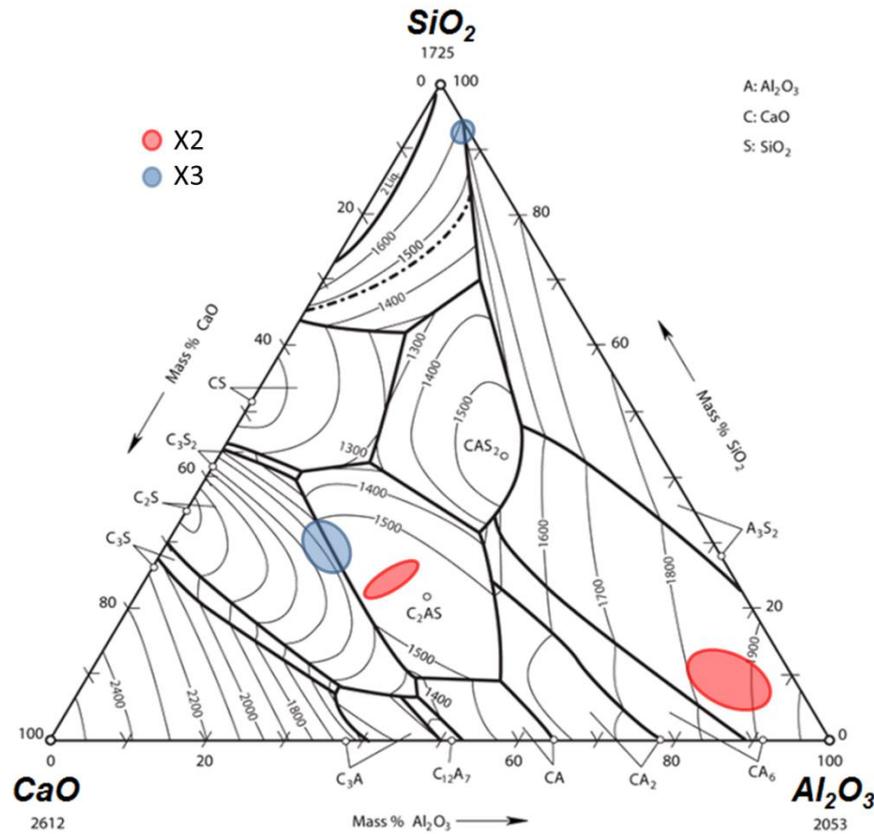


Figura 4.23 Distribuição das inclusões nas amostras X2 e X3 da corrida C5.

Para a qualidade SAE 52100, as corridas C1 e C2, nas Figuras 4.19 e 4.20, exibem condições e resultados semelhantes. Ambas apresentam composições de inclusões partindo praticamente da mesma região, com força motriz favorável, na X2 e alta fração líquida média de escória, conforme a Tabela 4.6, o que resulta em alta absorção de inclusões pela escória nos dois casos. Já a corrida C3, Figura 4.21, mostra inclusões na região central do diagrama, no campo líquido. Apesar da força motriz ser pequena para este caso, a remoção foi bastante eficaz, provavelmente porque havia menos inclusões e a composição inicial desviou completamente do campo do espinélio  $MgAl_2O_4$ , representado por “*ASlag-liq + ASpinel*” na Figura 4.7. No entanto, as inclusões da corrida C4, Figura 4.22, partiram da mesma região que as corridas C1 e C2, e, mesmo com alta fração líquida da escória, não houve uma remoção tão eficaz. Através dos resultados obtidos, não há uma correlação que justifique o comportamento da corrida C4. Supõe-se, portanto, que essa corrida teve uma interação mais limitada entre aço e escória para permitir a dissolução das inclusões. E, para a corrida C5 na Figura 4.23, o aço partiu com menos inclusões já na X2 e com certa variação na composição, aparente nas duas regiões em vermelho separadas. Mas o resultado foi uma boa captura de inclusões. Apareceram também algumas inclusões ricas

em sílica na amostra X3, sugerindo a influência de algum fator extra no processo ou na retirada da amostra.

## 5.0 CONCLUSÕES

No contexto de absorção de inclusões pela escória, considerando as escórias das qualidades SAE 1050, DIN 38Mn6 e SAE 52100 avaliadas neste trabalho, chegou-se às seguintes conclusões:

(i) Inclusões não metálicas maiores do que 30  $\mu\text{m}$  aparecem com menos frequência e são mais facilmente removidas devido à sua inércia, estando menos sujeitas à interação química com a escória.

(ii) A remoção de inclusões progride à medida que o processo de refino secundário avança, sendo mais influenciada pela fração líquida da escória após a adição de ligas no forno-panela e após a desgaseificação a vácuo.

(iii) Como tendência geral, o sistema aço/escória mais eficaz na remoção de inclusões foi o da qualidade SAE 52100, seguido pela DIN 38Mn6 e, depois, pela SAE 1050. Mas a qualidade DIN 38Mn6 apresentou maior proporcionalidade entre fração líquida de escória e limpeza inclusionária.

(iv) A composição química da escória exerce influência sobre a capacidade de remoção de inclusões não metálicas presentes no aço.

(v) Dentre os parâmetros a se considerar ao selecionar a composição química da escória mais favorável à absorção de inclusões, estão: viscosidade; fração de fase líquida à temperatura de operação; composição da fase líquida; força motriz para as reações de dissolução das inclusões; e caminho de dissolução da inclusão.

(vi) A capacidade de remoção de inclusões de uma escória aumenta à medida que diminui a sua viscosidade e viscosidade efetiva. Foi visto que, para as escórias estudadas, é possível reduzir a viscosidade, através da diminuição do teor de  $\text{SiO}_2$  na fase líquida da escória. Enquanto se consegue reduzir a viscosidade efetiva aumentando a parcela de fase líquida da escória.

(vii) A capacidade de remoção de inclusões de uma escória é maior para percentuais de fase líquida maiores do que 90% em massa. Acima desse valor, há tendência em aumentar a capacidade à medida que aumenta a fração líquida; porém, a influência de outros fatores também se torna importante.

(viii) A composição da fase líquida da escória mais favorável para a remoção da inclusão é aquela que provê a maior força motriz de reação de dissolução. Desse modo, é importante conhecer a composição média das inclusões não metálicas, a fim de escolher a escória que gera a maior força motriz com elas. Nesse contexto, o sistema de óxidos de escória e de inclusões deve ser o mais próximo possível.

(ix) Ao considerar o caminho de dissolução das inclusões, deve-se evitar a formação de compostos que tenham reação de dissolução com cinética desfavorável. Segundo este trabalho, encontrou-se correspondência com o que diz a literatura a respeito dos compostos  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  e  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , uma vez que eles dificultaram a remoção de inclusões nas corridas analisadas. Dessa forma, a composição de escória adequada é aquela que gera campos pequenos de estabilidade para esses compostos. Ou, ainda, também seria interessante considerar a modificação da composição das inclusões, de maneira que essas não precisem passar pelo campo de estabilidade do  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  ou do  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  durante a dissolução.

(x) A estabilidade de composição química das escórias para diferentes etapas do processo e diferentes corridas tornou o processo de absorção de inclusões mais previsível.

## 6.0 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Após os levantamentos feitos neste estudo, consideram-se importante para o avanço do conhecimento acerca deste tema, as seguintes sugestões:

(i) Estudar outras faixas de composição de escória e a influência de fatores como fração líquida, viscosidade, composição de fase líquida e força motriz para reação de dissolução de inclusões.

(ii) Estudar a influência da adição de compostos fluidizantes, como fluoreto de cálcio ( $\text{CaF}_2$ ), nas propriedades da escória pertinentes à remoção de inclusões.

(iii) Estender a análise já feita até o momento de retirada de amostra, após a degaseificação à vácuo, para até o momento final da corrida no distribuidor. E, para isso, fazer um estudo termodinâmico para elucidar as implicações, na densidade de inclusões, da adição de ligas para modificação de inclusões.

(iv) Realizar testes para tentar corrigir a composição química da escória durante o processo, visando maior fração líquida, e verificar a densidade de inclusões resultante.

## 7.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFS INCLUSION ATLAS. Inclusion Formation and Removal. Disponível em: <<http://neon.mems.cmu.edu/afs/afs2/form.html>> Acesso em 12 de fevereiro de 2013.

ASM HANDBOOK. **Properties and Selection: Irons Steels and High Performance Alloys**. Ohio: ASM International, 1993, v.1.

ARAUJO, L. A. Manual de Siderurgia. 2. ed. São Paulo: Editora Arte & Ciência, 2005. v.1.

BALE, C. W. et al. FactSage Thermochemical Software and Databases. **Calphad**, v. 26, p. 189-228, 2002.

BALE, C. W. et al. FactSage thermochemical software and databases – recent developments. **Calphad**, v. 33, p. 295-311, 2009.

BARTOSIAKI, B. G. **Caracterização e Estudo da Formação, Tratamento e Remoção de Inclusões Não-Metálicas no Aço SAE 52100**. Porto Alegre, 2013, Trabalho de Conclusão de Curso, Escola de Engenharia, Departamento de Metalurgia, UFRGS.

BIELEFELDT, W. V. **Estudo do Tratamento de Inclusões com Cálcio na Fabricação do Aço SAE 8620**. Porto Alegre, 2005, Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia, Departamento de Metalurgia, UFRGS.

BIELEFELDT, W. V. **Tratamento de Inclusões Não-metálicas com Cálcio nos Aços SAE 1141 e SAE 8620**. Porto Alegre, 2009, Tese de Doutorado, Escola de Engenharia, Departamento de Metalurgia, UFRGS.

BIELEFELDT, W. V.; VILELA, A.C.F.; HECK, N.C. Evaluation of the slag system CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. 44<sup>th</sup> Steelmaking Seminar – International, 2013.

BOURIS, D.; BERGELES, G. Investigation of Inclusion Re-Entrainment from the Steel-Slag Interface. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v.29B, p.641-649, 1998.

CHO, W.D.; FAN, P. Diffusional Dissolution of Alumina in Various Steelmaking Slags. **ISIJ Internacional**, v.44, n.2, p.229-234, 2004.

CHOI, J.Y.; LEE, H.G. Wetting of Solid  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with Molten  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . **ISIJ Internacional**, v.43, n.9, p.1348-1355, 2003.

CHOI, J. Y.; LEE, H. G.; KIM, J. S. Dissolution Rate of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  into Molten  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  Slags. **ISIJ Internacional**, v.42, n.8, p.852-860, 2002.

CRAMB, A.W. The Making, Shaping and Treating of Steel – Casting Volume. 11. ed. Pittsburgh, PA: AISE Steel Foundation, 2003.

DAOUD, I. L. A. **Estudo numérico do escoamento e do comportamento de inclusões não-metálicas em distribuidores de lingotamento contínuo de aço**. Porto Alegre, 2006. 116p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais da UFRGS.

DATABASES FACT. Disponível em: <<http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/>> Acesso em 18 jun. 2013.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. **DIN EN 10297-1**: Seamless circular steel tubes for mechanical and general engineering purposes - Technical delivery conditions - Part 1: Non-alloy and alloy steel tubes. Berlim, 2003.

FACTSAGE. General information – The Integrated Thermodynamic Databank System. Disponível em: < [http://www.crct.polymtl.ca/factsage/fs\\_general.php](http://www.crct.polymtl.ca/factsage/fs_general.php)>. Acesso em 18 jun. 2013.

GHOSH, A. Secondary Steelmaking : Principles and Applications. Florida: CRC Press LLC, 2001.

JAK, E. et al. Thermodynamic modelling of the system  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO-FeO-Fe}_2\text{O}_3$  to predict the flux requirements for coal ash slags. **Fuel**, v. 77, p. 77-84, 1998.

LEE, S.H.; TSE, C.; YI, K.W.; MISRA, P.; CHEVRIER, V.; ORRLING, C.; SRIDHAR, S.; CRAMB, A.W. Separation and dissolution of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  inclusions at slag/metal interfaces. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.282, p.41-48, 2001.

MILLMAN, S. Clean Steel - Basic Features and Operation Practices. IISI Study on Clean Steel, IISI Committee on Technology, p. 39–60, 2004.

MOURÃO, M. B. (coord.) Introdução à siderurgia. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2007.

PARK, J. H.; JUNG, I. H.; LEE, H.G. Dissolution Behavior of  $Al_2O_3$  and MgO Inclusions in the CaO- $Al_2O_3$ - $SiO_2$  Slags: Formation of Ring-like Structure of  $MgAl_2O_4$  and  $Ca_2SiO_4$  around MgO Inclusions. **ISIJ Internacional**, v.46, n.11, p.1626-1634, 2006.

PELTON, A.D. Thermodynamic models and databases for slags, fluxes and salts. VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, p. 607-614. 2004.

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

SLAG ATLAS., 2. ed. Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmbH, 1995.

SRIDHAR, S.; CRAMB, A.W. Kinetics of  $Al_2O_3$  Dissolution in CaO-MgO- $SiO_2$ - $Al_2O_3$  Slags: *In Situ* Observations and Analysis. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 31b, p.406-410, 2000.

TAIRA, S.; NAKASHIMA, K.; MORI, K. Kinetic Behavior of Dissolution of Sintered Alumina into CaO- $SiO_2$ - $Al_2O_3$  Slags. **ISIJ Internacional**, v.33, n.1, p.116-123, 1993.

VALDEZ, M.; PRAPAKORN, K.; CRAMB, A.W.; SRIDHAR, S. Dissolution of alumina particles in CaO- $SiO_2$ - $Al_2O_3$ -MgO slags. **Ironmaking and Steelmaking**, v.29, n.1, p.47-52, 2002.

VALDEZ, M.; PRAPAKORN, K.; SRIDHAR, S.; CRAMB, A.W. Dissolution of Inclusions in Steelmaking Slags. ISSTech 2003 Conference Proceedings, 2003.

VALDEZ, M.; SHANNON, G. S.; SRIDHAR, S. The Ability of Slags to Absorb Solid Oxide Inclusions. **ISIJ Internacional**, v.46, n.3, p.450-457, 2006.

VALENTIN, P.; BRUCH, C.; GAULE, J. Emulsification of Top Slags during Argon Stirring through a Porous Plug in the Ladle of Si Deoxidised Carbon Steels. **Steel Research International**, v.80, n.10, p.746-752, 2009.

WORLD STEEL ASSOCIATION. World steel in figures 2013. Brussels, 2013.

YI, K. W.; TSE, C.; PARK, J. H.; VALDEZ, M.; CRAMB, A. W.; SRIDHAR, S. Determination of dissolution time of  $Al_2O_3$  and MgO inclusions in synthetic  $Al_2O_3$ -CaO-MgO slags. **Scandinavian Journal of Metallurgy**, v.32, p.177-187, 2003.

## APÊNDICE A

O resultado das análises por fluorescência de raios-X informa a composição química bruta das escórias empregadas neste estudo, conforme a Tabela 1.

Tabela 1 Composição química de todas as escórias analisadas.

Aço	Amostra	S	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	FeO	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O
SAE 1050	Y1 (mín.)	0,07	34,73	10,45	9,77	10,25	0,73	0,45	0,01	0,36	0,01	0,3	0,04	0,02
SAE 1050	Y1 (máx.)	0,93	54,79	25,58	17,96	20,61	3,95	3,14	0,14	0,36	0,11	0,53	0,06	0,06
DIN 38Mn6	Y1 (mín.)	0,2	37,71	22,11	9,75	14,34	0,72	0,94	0,01	0	0,01	0,47	0,04	0,02
DIN 38Mn6	Y1 (máx.)	0,48	44,77	25,92	15,47	22,34	1,2	3,1	0,06	0	0,03	1,11	0,05	0,04
SAE 52100	Y1 (mín.)	0,25	45,99	7,34	20,48	7,86	0,47	0,12	0,01	0	0,02	0,14	0,03	0,01
SAE 52100	Y1 (máx.)	0,84	57,52	18,1	24,26	12,53	1,15	0,36	0,1	0	0,04	0,25	0,04	0,03
SAE 1050	Y2 (mín.)	0,3	39,91	16,82	8,97	9,51	0,73	0,14	0,01	0	0,01	0,28	0,03	0,01
SAE 1050	Y2 (máx.)	1,01	55,55	22,99	15,94	25,57	2,89	0,7	0,02	0	0,02	0,43	0,04	0,01
DIN 38Mn6	Y2 (mín.)	0,43	40,75	22,3	10,42	13,3	0,67	0,27	0	0	0,01	0,38	0,03	0
DIN 38Mn6	Y2 (máx.)	0,78	47,69	27	15,05	18,65	1,09	0,59	0	0	0,02	0,87	0,04	0
SAE 52100	Y2 (mín.)	0,42	50,6	10,73	16,85	5,58	0,69	0,08	0,04	0	0,01	0,13	0,03	0
SAE 52100	Y2 (máx.)	1,36	56,11	19,04	25,06	10,25	1,42	0,16	0,04	0	0,02	0,2	0,03	0
SAE 1050	Y3 (mín.)	0,55	39,26	17,72	10,49	12,19	0,47	0,27	0,01	0	0,01	0,3	0,03	0
SAE 1050	Y3 (máx.)	1,36	47,04	23,57	18,92	26,26	1,12	0,64	0,06	0	0,02	0,4	0,04	0
DIN 38Mn6	Y3 (mín.)	0,54	40,03	23,72	10,31	15,57	0,72	0,39	0	0	0,01	0,4	0,04	0
DIN 38Mn6	Y3 (máx.)	0,9	43,1	26,89	15,13	21,81	1,23	0,96	0	0	0,03	0,73	0,04	0
SAE 52100	Y3 (mín.)	0,82	47,25	13,56	15,43	9,24	0,55	0,09	0,07	0	0,01	0,14	0,03	0
SAE 52100	Y3 (máx.)	1,49	52,02	17,08	24,95	15,79	1,14	0,22	0,07	0	0,02	0,25	0,03	0