

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

MATHEUS ROBERTO BELLÉ

INVESTIGAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO TEOR DE SiO_2 NAS PROPRIEDADES
TERMOFÍSICAS DE ESCÓRIAS INDUSTRIAIS DE FORNO-PANELA

Porto Alegre

2021

MATHEUS ROBERTO BELLÉ

INVESTIGAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO TEOR DE SiO_2 NAS PROPRIEDADES
TERMOFÍSICAS DE ESCÓRIAS INDUSTRIAIS DE FORNO-PANELA

Trabalho de Diplomação do Curso de Engenharia Metalúrgica da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito à obtenção do título de Engenheiro Metalúrgico, modalidade acadêmica.

Orientador: Prof. Dr. Ing. Antônio Cezar Faria Vilela

Coorientadora: Prof. Dr. Ing. Olena Volkova

Porto Alegre

2021

CIP - Catalogação na Publicação

Bellé, Matheus Roberto
INVESTIGAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO TEOR DE SiO₂ NAS
PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DE ESCÓRIAS INDUSTRIAIS DE
FORNO-PANELA / Matheus Roberto Bellé. -- 2021.
106 f.
Orientador: Antônio Cezar Faria Vilela.

Coorientadora: Olena Volkova.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de
Engenharia, Curso de Engenharia Metalúrgica, Porto
Alegre, BR-RS, 2021.

1. Refino secundário de aços. 2. Escórias de
forno-panela. 3. Viscosidade. 4. Densidade. 5. Tensão
superficial. I. Vilela, Antônio Cezar Faria, orient.
II. Volkova, Olena, coorient. III. Título.

MATHEUS ROBERTO BELLÉ

INVESTIGAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO TEOR DE SiO₂ NAS PROPRIEDADES
TERMOFÍSICAS DE ESCÓRIAS INDUSTRIAIS DE FORNO-PANELA

Este Trabalho de Diplomação foi analisado e julgado adequado para obtenção do Título de Engenheiro em Metalurgia e aprovado em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

BANCA EXAMINADORA

Afonso Reguly (Prof. Dr.) - UFRGS

Antônio Cezar Faria Vilela (Prof. Dr. Ing.) - UFRGS

Este trabalho é dedicado à minha mãe,
Marileide Dalmolin, pela sua inesgotável fonte
de amor depositado em mim.

AGRADECIMENTOS

À toda minha família, principalmente meus pais, Marileide e Paulo, meu irmão, Guilherme, meus tios, Gracieli e Joslei, meu padrinho, Osmary, meu primo, José Miguel, e minha tia do coração, Arci, que estiveram presentes ao longo desta etapa da minha vida. Seu apoio, compreensão e incentivo foram essenciais para que este objetivo pudesse ser alcançado.

À minha segunda família, a Equipe de Handebol da UFRGS, que me ensinou diversos valores, criou momentos inesquecíveis na minha vida e agiu como suporte durante este período.

Aos professores que me transmitiram ensinamentos técnicos e valores pessoais durante a graduação, em especial ao professor Nestor Heck, que me proporcionou a maior oportunidade da minha vida: o intercâmbio na Alemanha, onde foi possível realizar os experimentos deste trabalho, no qual ele também contribuiu com seu conhecimento.

Ao professor Vilela e à professora Volkova, que aceitaram orientar-me neste trabalho e contribuíram imensamente com seu vasto conhecimento técnico e, também, com conselhos extra-acadêmicos para a minha vida.

À equipe de pesquisa do Instituto de Tecnologia de Ferro e Aço, da Universidade Tecnológica de Freiberg - Alemanha, Dr.-Ing. Hans-Peter Heller, Dipl.-Ing. Gert Bartzsch e Dipl.-Ing. Dmitry Chebykin, pelo conhecimento e pela paciência na transmissão do mesmo. Em especial ao Dip. -Ing. Anton Yehorov, que, além de colega de pesquisa, se tornou um grande amigo.

À equipe de pesquisa do LAFUN, Prof. Dr. Vinicius Karlinski, Prof. Dr. Sérgio Bartex, Msc. Régis do Amaral, Msc. Túlio do Nascimento e Msc. Leonardo Pereira pela amizade e conhecimento concedidos a mim. Em especial ao Msc. Willian Pasini, que me acolheu e guiou, de forma absoluta, no meu percurso dentro da graduação.

À equipe de engenharia da Ecoplan - Aços Especiais, ao Eng. Rafael Maciel, ao Eng. Braian Nunes e ao Joel Oliveira que me acolheram, apoiaram e se tornaram meus irmãos. Em especial ao Eng. Jorge Carvalho, para mim, um líder, professor e grande amigo.

Aos meus amigos dentro e fora da Universidade, que me forneceram suporte e incentivo nos momentos difíceis e, celebraram ao meu lado as conquistas e alegrias ao decorrer do caminho.

*E os homens que ocupam lugares altos
devem ser os que começam a moldar uma nova
realidade, mais próximo do coração. O ferreiro
e o artista refletem isso em sua arte, forjam sua
criatividade, mais próximo do coração.*

(NEIL PEART, 1977)

RESUMO

As escórias metalúrgicas de aciarias utilizadas no forno-panela devem possuir propriedades termofísicas, tais como viscosidade, densidade e tensão superficial adequadas para que possam cumprir suas funções eficientemente. A necessidade de uma maior compreensão do comportamento dessas escórias em processos envolvendo altas temperaturas é de extrema importância, mas ainda não existe uma base sólida e confiável de conhecimento, pois as escórias apresentam comportamentos distintos em função de sua composição química e da temperatura. O presente trabalho tem como objetivo geral investigar a influência do teor de SiO_2 sobre as propriedades termofísicas de um grupo de escórias manipuladas a partir de matérias-primas comerciais. A metodologia implementada neste trabalho se deu pela confecção de cinco escórias, contendo 1, 5, 10, 15 e 20% em massa de SiO_2 , seguida pela pré-fusão das mesmas e consequente realização de experimentos de reometria com pêndulo rotativo e Método da Pressão Máxima de Bolha. Paralelamente, simulações via termodinâmica computacional (Factsage) e utilização de modelos matemáticos foram empregados como ferramentas auxiliares na interpretação dos resultados. Os resultados indicaram que o aumento do teor de SiO_2 foi responsável pelo aumento da viscosidade e redução da densidade e tensão superficial das escórias investigadas. Escórias com 1 e 5% de SiO_2 eram heterogêneas em 1650 °C e, a fase sólida presente apresentou pouca influência na viscosidade em temperaturas elevadas, porém causou mudança abrupta no comportamento durante o resfriamento. O SiO_2 agiu como estabilizador da fase líquida, por outro lado acarretou na formação de fases complexas e espinélios conforme o resfriamento. Os resultados obtidos experimentalmente são satisfatórios e apresentam concordância com as simulações computacionais e literatura. Os modelos matemáticos empregados apresentaram resultados com comportamento similar aos experimentos, porém houve divergência nos valores em função de suas abordagens simplificadas. A simulação termodinâmica computacional foi uma importante ferramenta na interpretação dos resultados experimentais.

Palavras-chave: Escórias de Forno-panela. Viscosidade. Densidade. Tensão Superficial.

ABSTRACT

The metallurgical steelmaking slags used in the ladle furnace must have thermophysical properties, such as viscosity, density and surface tension suitable in order to be able to fulfill their functions efficiently. The need for a greater understanding of the behavior of these slags in processes involving high temperatures is extremely important, but there is still no solid and reliable knowledge base, as the slags present different behaviors according to their chemical composition and temperature. The present work has as general objective to investigate the influence of the SiO₂ content on the thermophysical properties of a group of slag manipulated from commercial raw materials. The methodology implemented in this work was composed by the making of five slags, containing 1, 5, 10, 15 and 20% by weight of SiO₂, followed by their pre-melting and consequent experiments of rheometry with rotating bob and Maximum Bubble Pressure Method. Simultaneously, simulations via computational thermodynamics (Factsage) and the use of mathematical models were employed as auxiliary tools in the interpretation of results. The results indicated that the increase in the SiO₂ content was responsible for the increase in viscosity and decrease of the density and surface tension of the investigated slags. Slags with 1 and 5% SiO₂ were heterogeneous at 1650 °C and the solid phase present had slight influence on viscosity at high temperatures, however caused an abrupt change in the behavior during cooling. SiO₂ acted as a stabilizer of the liquid phase, on the other hand it resulted in the formation of complex and spinel phases with the following cooling. The results obtained experimentally are satisfactory and present agreement with the computer simulations and literature. The mathematical models used showed results with behavior similar to the experiments, but there was a divergence in the values due to their simplified approaches. The computational thermodynamic simulation was an important tool in the interpretation of the experimental results.

Keywords: Ladle Furnace Slags. Viscosity. Density. Surface Tension.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Fluxograma com as duas principais rotas de refino de aços empregadas em usinas siderúrgicas.	18
Figura 3.2 - Figura esquemática com corte ilustrando um forno-panela e dispositivos auxiliares.	20
Figura 3.3 - Esquemática das possíveis reações durante o tratamento de panela conforme processo descrito por (HEINEN, K. H., 1997).	24
Figura 3.4 - Dependência da temperatura da entalpia livre padrão (ΔG°) de formação de óxidos de metálicos. Formação de Al_2O_3 , CaO , MnO e SiO_2 em vermelho e formação de FeO indicada em azul.	27
Figura 3.5 - Esquema em vista seccionada de um forno-panela contendo sequência e equilíbrio de reações envolvendo desoxidação por precipitação e difusão.	30
Figura 3.6 - Diagrama de Richard-Ellingham mostrando as entalpias livres (ΔG°) padrão de formação de sulfetos como função da temperatura. Formação de CaS , MgS e MnS em vermelho e de FeS em azul.	33
Figura 3.7 - Entalpia padrão livre de formação (ΔG°) em função da temperatura $T(^{\circ}C)$ para a reação entre (CaO) e $[S]$ de acordo com a literatura.	36
Figura 3.8 - Capacidade de sulfeto calculada como função do teor de Al_2O_3 na escória e temperatura. Escória composta por 8% MgO e 7% SiO_2	38
Figura 3.9 - Representação esquemática da despolimerização da rede de silicatos fundidos com a dissolução de cátions metálicos.	40
Figura 3.10 - Representação esquemática da estrutura tetraédrica unitária formada por Si (esfera branca) e átomos de oxigênio ligantes (esferas pretas) e não ligantes (esferas hachuradas) com cátion modificador de rede (Al, Fe, B, Ti, P) representado por esferas pontilhadas.	40
Figura 3.11 - Viscosidade na temperatura liquidus $\ln(\eta_m)$ como função de (a) NBO/T e (b) basicidade óptica corrigida Λ_{corr} de escórias sintéticas.	45
Figura 3.12 - Representação do fluxo viscoso de um líquido em função da tensão cisalhante aplicada num sistema de duas placas.	46
Figura 3.13 - Tensão de cisalhamento a) e viscosidade b) em função da taxa de cisalhamento.	47

Figura 3.14 - Diagrama esquemático indicando a temperatura crítica de viscosidade.....	49
Figura 3.15 - Representação de força resultante sobre molécula na superfície e no interior de um líquido.....	55
Figura 4.1 - Fluxograma com os procedimentos realizados neste trabalho.....	59
Figura 4.2 - Imagem do sistema de pré-fusão via forno MFG-40 com indicações dos constituintes do sistema.	61
Figura 4.3 - Representação esquemática do forno de pré-fusão MFG-40. 1) Termopar tipo B; 2) Revestimento refratário; 3) Susceptor de grafita; 4) Bobina de indução; 5) Escória fundida; 6) Cadinho de molibdênio.	61
Figura 4.4 - Imagem da instrumentação do experimento de reometria com indicação dos constituintes.	62
Figura 4.5 - Representação esquemática do experimento de reometria com o pêndulo em posição. 1) haste de Mo; 2) Termopar tipo B superior; 3) Revestimento refratário; 4) Susceptor de grafita; 5) Bobina de indução; 6) Pêndulo de Mo; 7) Escória fundida; 8) Cadinho de Mo; 9) Termopar tipo B inferior.....	63
Figura 4.6 - Imagem da instrumentação do experimento de PMB com indicação dos constituintes.	64
Figura 4.7 - Representação esquemática do experimento de Pressão Máxima de Bolha. 1) Capilar de Mo; 2) Termopar tipo B lateral; 3) Revestimento refratário; 4) Susceptor de grafita; 5) Bobina de indução; 6) Bolha de Ar; 7) Escória fundida; 8) Cadinho de Mo; 9) Termopar tipo B inferior.....	66
Figura 5.1 - Gráfico de viscosidade em função da temperatura para as escórias investigadas com variação no teor de SiO ₂	71
Figura 5.2 - Diagrama de fases em equilíbrio do sistema CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ com 8% MgO à 1650 °C com indicação das composições químicas das escórias investigadas.....	74
Figura 5.3 - Distribuição de fases em função da temperatura para o sistema C7A3S1.....	75
Figura 5.4 - Distribuição de fases em função da temperatura para o sistema C7A3S5.....	76
Figura 5.5 - Distribuição de fases em função da temperatura para o sistema C7A3S10.....	77
Figura 5.6 - Distribuição de fases em função da temperatura para o sistema C7A3S15.....	79
Figura 5.7 - Distribuição de fases em função da temperatura para o sistema C7A3S20.....	80
Figura 5.8 - Energia de ativação para o fluxo viscoso calculada para as escórias investigadas.	81

Figura 5.9 - Densidade em função da temperatura para escórias com diferentes teores de SiO ₂	82
Figura 5.10 - Tensão superficial em função da temperatura para escórias com diferentes teores de SiO ₂	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Composições típicas de escórias utilizadas na siderurgia.	22
Tabela 3.2 - Composições específicas de escórias de acordo com o tratamento de panela.....	22
Tabela 3.3 - Principais desoxidantes/ferroligas utilizados nas operações de refino secundário de aços e suas composições.....	28
Tabela 3.4 - Reações de desoxidação, constantes de equilíbrio, seus valores e produtos de solubilidade dos principais agentes desoxidantes no refino secundário de aços.	29
Tabela 3.5 - Reações de dessulfuração, constantes de equilíbrio, seus valores e produtos de solubilidade dos principais agentes dessulfurantes no refino secundário de aços.	34
Tabela 3.6 - Visão geral das equações de ΔG° e $\log K$ para a reação entre CaO e [S].	35
Tabela 3.7 - Propriedades de ligação e classificação dos principais óxidos em escórias.	41
Tabela 3.8 - Exemplos típicos de índices para expressar a basicidade de escórias metalúrgicas. % é a massa do óxido e X é a fração molar.	43
Tabela 3.9 - Classificação de modelos relevantes para estimar de viscosidade de escórias.....	51
Tabela 3.10 - Métodos usuais utilizados na medição de viscosidade de escórias.	52
Tabela 3.11 - Modelos para estimativa de densidade de óxidos fundidos.....	54
Tabela 3.12 - Apresentação dos métodos mais usuais na determinação de tensão superficial de escórias metalúrgicas.	58
Tabela 5.1 - Composição química das matérias-primas industriais utilizadas na mistura das escórias (% em massa).....	70
Tabela 5.2 - Valores de viscosidade (mPa·s) obtidos experimentalmente em função do teor de SiO ₂ e temperatura a cada passo de 25 °C.....	72
Tabela 5.3 - Composição química modificada utilizada nas simulações termodinâmicas, temperatura <i>liquidus</i> , temperatura <i>solidus</i> e basicidade binária (CaO/Al ₂ O ₃) das escórias investigadas.	73
Tabela 5.4 - Valores de densidade [kg/m ³] e seus desvios padrão (s) obtidos experimentalmente.	82
Tabela 5.5 - Valores de densidade [kg/m ³] medidos e calculados.....	83
Tabela 5.6 - Valores de tensão superficial [mN/m] e seus desvios padrão (s) obtidos experimentalmente.....	85

Tabela 5.7 - Valores de tensão superficial [mN/m] medidos e calculados.....	85
Tabela 9.1 - Composição química das escórias investigadas a partir das matérias-primas analisadas (% em massa).	103

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABM	Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração
AISE	<i>American Iron and Steel Institute</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BO	<i>Bridging oxygen</i> (oxigênio ligante)
BOF	<i>Basic Oxygen Furnace</i>
DRI	<i>Direct Reduced Iron</i>
FEA	Forno elétrico a arco
FP	Forno-panela
IEST	<i>Institut für Eisen- und Stahltechnologie</i>
MBP	<i>Maximum Bubble Pressure</i>
NBO	<i>Non-bridging Oxygen</i> (oxigênio não-ligante)
NPL	<i>National Physical Laboratory</i>
PMB	Pressão Máxima de Bolha (método)
SHTT	<i>Single Hot Thermocouple Technique</i>
SI	Sistema Internacional de Unidades
T	(em NBO/T) Átomo ligado tetragonalmente
TUBAF	<i>Technische Universität Bergakademie Freiberg</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	17
2.1	OBJETIVO GERAL.....	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	FORNO-PANELA E O REFINO SECUNDÁRIO DE AÇOS	19
3.2	ESCÓRIAS DO FORNO-PANELA	21
3.3	TERMODINÂMICA METALÚRGICA DE ESCÓRIAS DO FORNO-PANELA...	25
3.4	ESTRUTURA DAS ESCÓRIAS DE FORNO-PANELA	39
3.5	PROPRIEDADES DAS ESCÓRIAS DE FORNO-PANELA	42
3.5.1	Basicidade.....	42
3.5.2	Viscosidade.....	45
3.5.3	Densidade	52
3.5.4	Tensão superficial.....	55
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	59
4.1	MATÉRIAS-PRIMAS E PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS.....	60
4.2	EQUIPAMENTOS E MÉTODOS	60
4.2.1	Forno de pré-fusão (MFG-40)	60
4.2.2	Ensaio de reometria via pêndulo rotacional.....	62
4.2.3	Método da Pressão Máxima de Bolha (PMB).....	64
4.3	SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL	66
4.4	MÉTODOS MATEMÁTICOS	68
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
5.1	ANÁLISE QUÍMICA DAS MATÉRIAS-PRIMAS.....	70

5.2	VISCOSIDADE A PARTIR DOS ENSAIOS DE REOMETRIA	70
5.3	SIMULAÇÕES.....	72
5.4	DENSIDADE VIA MÉTODO DA PMB E MODELO MATEMÁTICO	81
5.5	TENSÃO SUPERFICIAL VIA MÉTODO PMB E MODELO MATEMÁTICO	83
6	CONCLUSÕES.....	87
7	TRABALHOS SEQUENCIAIS EM ANDAMENTO	89
8	REFERÊNCIAS	90
9	APÊNDICE A	103

1 INTRODUÇÃO

As escórias metalúrgicas utilizadas no forno-panela são compostas, basicamente, por CaO, Al₂O₃, SiO₂ e MgO e desempenham importantes funções nesta etapa de fabricação de aços, tais como: cobrir o arco elétrico durante o aquecimento, proteger o refratário da panela, ser saturada com MgO para evitar corrosão refratária e ser capaz de conduzir importantes fenômenos metalúrgicos, tais como desoxidação, dessulfuração, homogeneização química e de temperatura e modificação/remoção de inclusões não-metálicas (STOLTE, 2002).

Para que a escória cumpra suas funções eficientemente, esta deve possuir propriedades termofísicas, tais como viscosidade, densidade e tensão superficial adequadas. A necessidade de uma maior compreensão do comportamento de escórias em processos envolvendo altas temperaturas é de extrema importância, mas ainda não existe uma base sólida e confiável de conhecimento. Isso se deve ao fato de as escórias apresentarem comportamentos distintos em função da composição química e temperatura, principalmente. Além disso, esse comportamento não é claramente explicado, mesmo com a utilização de avançada modelagem matemática (SEETHARAMAN; MUKAI; SICHEN, 2005).

As propriedades físico-químicas das escórias líquidas dependem da sua estrutura e, nos primórdios dos estudos sobre o assunto, acreditava-se na teoria molecular, onde considerava-se a escória líquida como sendo uma mistura de óxidos individuais que se combinavam, por exemplo, em CaO.SiO₂, e o uso da atividade de um componente poderia caracterizar a influência de outro. Porém, nos anos 30, HARASYMENKO (1938) mostrou, em estudos de condutividade elétrica, que o mecanismo de condução em escórias líquida é predominantemente iônico. O seguinte grande avanço veio com URBAIN (1974) e RIBOUD (1981) que desenvolveram modelos matemáticos para estimar as propriedades termofísicas das escórias. Hoje em dia, além de diversos outros modelos, utiliza-se a simulação termodinâmica computacional pra prever essas propriedades.

Tais propriedades das escórias têm um importante efeito sobre o desempenho do processo e a qualidade do produto. Segundo (JONES *et al.*, 2011), a estrutura da escória líquida tem grande efeito sobre a condutividade elétrica e, conseqüentemente, reflete na quantidade de energia necessária para conduzir o processo. Além disso, uma adição correta dos óxidos para a formação da escória com composição química ideal é capaz de reduzir a quantidade dos insumos necessários, ou seja, reduzindo custos e geração de resíduos. Em termos de produto

(aço) fica evidente que, se uma escória possui uma composição química otimizada para dessulfuração e remoção de inclusões, por exemplo, o resultado é um aço limpo e com boas propriedades mecânicas.

Atualmente o estudo sobre as propriedades termofísicas de escórias se dá, simultaneamente, pela realização de ensaios simulando condições de operação (reometria via pêndulo rotacional, ensaio de gota séssil, método *Maximum Bubble Pressure* entre outros), além da utilização de modelos matemáticos, geralmente baseados na característica iônica das escórias líquidas e em dados obtidos via simulação termodinâmica computacional. XIN *et al.* (2017) desenvolveram um modelo que se baseia em coeficientes de expansão térmica e excesso de volume molar e que foram corrigidos por mais de 900 resultados de diversos modelos para estimar densidades com erros por volta de 1,62%. (SUZUKI; JAK, 2013b, 2013a) desenvolveram um modelo quasi-químico para prever viscosidades de escórias que, além de poder ser utilizado para um grande espectro de composições, aponta discrepâncias do modelo com dados experimentais. (ABDEYAZDAN *et al.*, 2017) utilizaram a relação modificada de Young (EUSTATHOPOULOS, 1999), com dados de tensão líquido-vapor obtidos pelo método NPL para basicidade óptica de MILLS (1991) e dados de tensão sólido-vapor obtidos por NAKAJIMA (1994) para estimar valores de tensão líquido-sólido que foram relevantes para o entendimento da interação no sistema escória-refratário, como corrosão e erosão.

Baseado no pensamento: “Cuide da escória e o metal cuidará de si mesmo.” (BANYA, 1993), e sabendo que os processos metalúrgicos que ocorrem entre a escória e o metal líquido dependem de suas propriedades termofísicas, como viscosidade, densidade e tensão superficial, é essencial que se estude essas propriedades. O trabalho aqui documentado visa expandir o conhecimento nesta área e gerar dados que sejam úteis para a indústria. Desta maneira, é possível otimizar o processo do refino secundário de aços, garantindo a fabricação de um produto com maior qualidade.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo geral investigar a influência do teor de SiO₂ sobre as propriedades termofísicas de um grupo de escórias manipuladas a partir de matérias-primas comerciais com utilização em fornos-panela no refino secundário do processo de fabricação de aço e inferir sobre os efeitos de SiO₂ sobre as propriedades investigadas.

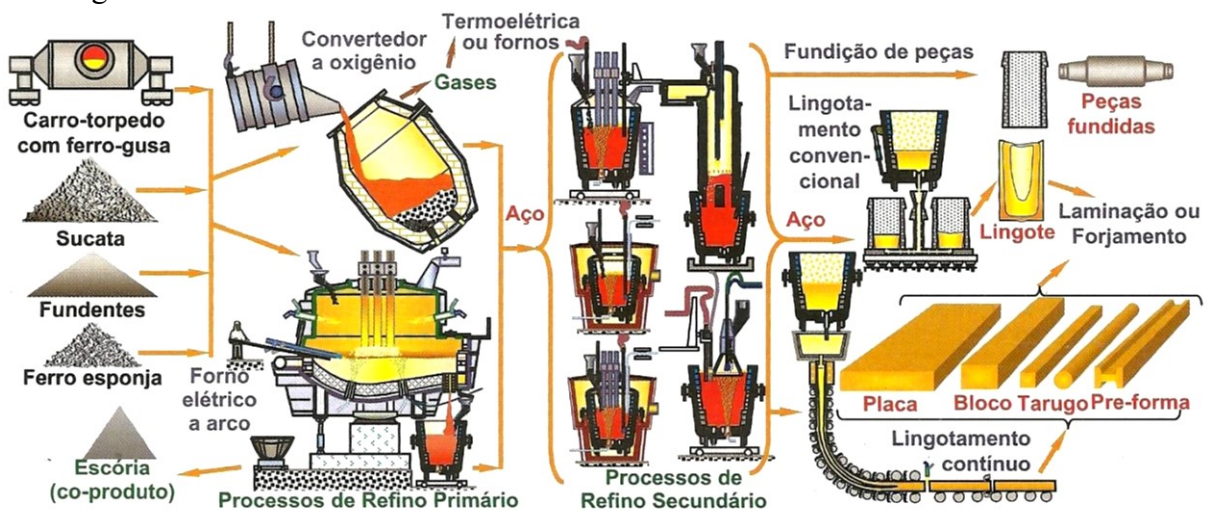
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Obter curvas de viscosidade x temperatura para cada escória utilizando o método de reometria via pêndulo rotacional;
- b) Obter valores de densidade em função da temperatura das diferentes escórias utilizando o método de *Maximum Bubble Pressure*;
- c) Obter valores de tensão superficial em função da temperatura das diferentes escórias utilizando o método de *Maximum Bubble Pressure*;
- d) Interpretar os resultados das simulações termodinâmicas e utilizá-los como ferramenta para descrever o comportamento das escórias em relação às propriedades termofísicas;
- e) Comentar sobre os efeitos de SiO₂ sobre as propriedades investigadas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A siderurgia envolve o processo de produção de aço a partir de ferro gusa ou ferro esponja, também conhecido como DRI (*Direct Reduced Iron*) e/ou sucata ferrosa. O moderno processo de fabricação de aço pode ser dividido em três etapas principais: redução, refino e transformação mecânica. No processo de refino, que é dividido em refino primário e secundário, várias impurezas são removidas da matéria-prima ferrosa e elementos de liga são adicionados para produzir uma vasta e diversificada gama de aços (BRAHMA, 1993). Atualmente o refino primário dos aços se dá por duas rotas principais, aciaria à oxigênio (convertedor) ou aciaria elétrica (forno elétrico à arco) e o refino secundário se dá em diversos reatores, dentre eles o forno-panela. A figura 3.1 apresenta um fluxograma com as duas principais rotas de refino de aços empregadas em usinas siderúrgicas:

Figura 3.1 - Fluxograma com as duas principais rotas de refino de aços empregadas em usinas siderúrgicas.



Fonte: (RIZZO, 2006).

O principal reator sem vácuo da metalurgia secundária é o forno-panela, devido à sua capacidade de aumentar a produtividade geral das siderúrgicas sem perda de qualidade do produto final. No reator, o aço líquido é protegido pela escória, com características específicas, que devem atender aos seguintes requisitos: cobrir o arco elétrico durante o aquecimento, proteger o refratário da panela, ser saturada com MgO para evitar corrosão refratária e ser capaz de conduzir importantes fenômenos metalúrgicos, tais como desoxidação, dessulfuração,

homogeneização química e de temperatura e modificação/remoção de inclusões não-metálicas (STOLTE, 2002). A realização dessas funções depende, intrinsecamente, das propriedades termofísicas das escórias, como viscosidade, densidade e tensão superficial. Na sequência, uma revisão sobre conceitos fundamentais do processo e das propriedades relevantes para o mesmo será apresentada.

3.1 FORNO-PANELA E O REFINO SECUNDÁRIO DE AÇOS

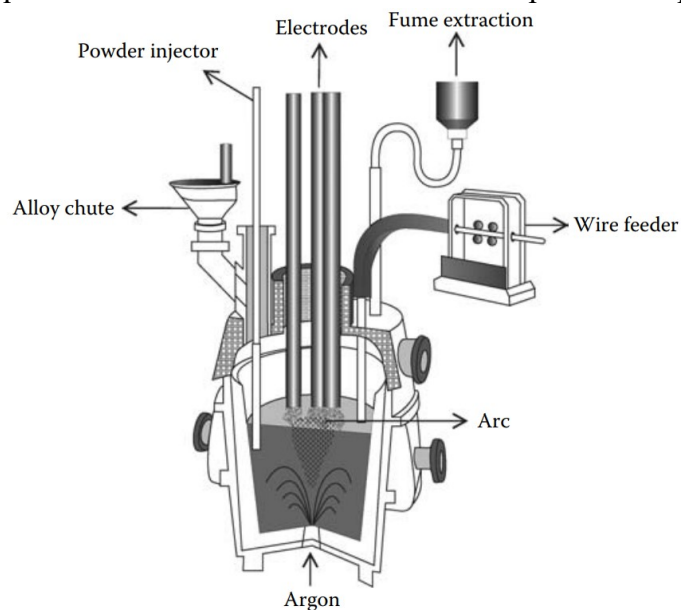
Na produção de aços até a metade do século XX, a adição de elementos de liga era feita durante o vazamento do forno para a panela, resultando na homogeneização precária do banho e no contato do metal com a escória do forno durante o processo. Paralelamente, havia a exceção do forno elétrico a arco (FEA), onde havia substituição da escória e posterior refino do aço. Isso acarretava num aço menos contaminado, porém demandava muito tempo. Na década de 60, o aço presente na panela era desgaseificado com argônio através de uma lança superior ao banho. A partir deste ponto, um método que utilizava um *plug* poroso para a injeção do gás no fundo da panela foi introduzido. Isso gerava, por outro lado, uma perda de temperatura do banho devido à agitação e, o método que se utilizou para elevar a temperatura do banho foi o de aquecimento indutivo. Então, por volta de 1970, considerando todas essas observações, o forno-panela foi desenvolvido. Este permitia a troca de escória e subsequente adição de ferroligas, aquecimento via arco elétrico promovido por eletrodos e agitação do banho pela injeção de gás inerte no fundo da panela (STOLTE, 2002).

Todas as inovações acima mencionadas tiveram um efeito pronunciado no processo de fabricação dos aços, mais precisamente no que diz respeito ao forno em questão. A implementação da metalurgia de panela e seus aspectos relacionados permitiu aos fabricantes de aço via forno elétrico a arco aumentar sua produtividade sem a necessidade de realizar qualquer refino no forno. Além disso, o refino no forno-panela e, desgaseificação em casos de produção de aços especiais, possibilitaram que as siderúrgicas realizassem um controle muito mais rígido das propriedades do produto final, através do maior controle da composição química, bem como seu nível de limpeza, sendo capaz de controlar a morfologia de inclusões não-metálicas (FRUEHAN *et al.*, 1998).

A crescente demanda na produção de produtos siderúrgicos, aliada à exigência de maior qualidade com relação à composição em faixas menores e mais estreitas, alto grau de

limpeza, minimização de segregações, baixo teor de gases, entre outros requisitos resultaram no aperfeiçoamento das técnicas de refino secundário de aços, principalmente o forno-panela (DUTTA; CHOKSHI, 2020). Desde os primeiros fornos panela até os dias de hoje, muitos avanços podem ser observados no reator, como por exemplo a presença de máquinas injetoras de fios e calhas para a adição de elementos de liga, sistema de exaustão de gases e pó, além do fato de esta etapa do processo poder ser conduzida sob câmara de vácuo. A figura 3.2 representa um esquema de um forno-panela moderno.

Figura 3.2 - Figura esquemática com corte ilustrando um forno-panela e dispositivos auxiliares.



Fonte: (MAZUMDAR; EVANS, 2010).

O forno-panela é, então, capaz de cumprir os principais requisitos da metalurgia secundária de aços, que são as seguintes (BANNENBERG, 2000):

- a) Homogeneização de temperatura e de composição química;
- b) Rendimento de ferroligas adicionadas;
- c) Dessulfuração (%S residual no aço próximo de 10 ppm);
- d) Desoxidação (%O residual no aço próximo de 10 ppm);
- e) Remoção e modificação de inclusões não-metálicas;
- f) Controle do tempo entre vazamento e fervura do banho;
- g) Desgaseificação, no caso de utilização de vácuo.

Paralelamente à realização de suas funções básicas, busca-se melhorar a performance do refino secundário de aços em termos de produção com sustentabilidade. Desta maneira, pode-se listar alguns pontos estão sendo aprimorados em relação à produção/sustentabilidade (DUTTA *et al.*, 2020):

- a) Aumento da taxa de produção;
- b) Redução no consumo de energia;
- c) Melhoria da economia através do maior rendimento e disponibilidade de processos;
- d) Utilização de matérias-primas menos custosas;
- e) Uso de fontes de energia alternativas;
- f) Aumento na recuperação de elementos de liga.

Os fenômenos envolvidos no forno-panela, bem como as considerações a serem feitas sobre esse complexo sistema de refino de aços, são inúmeras. Dentre elas, vale lembrar da corrosão que ocorre entre a escória e o refratário do forno, o transporte de massa causado pela rinsagem com a injeção de gás inerte no fundo da panela, a distribuição de temperatura no forno quando se realiza aquecimento via o arco elétrico e, mais relevante para este trabalho, as reações envolvidas entre o aço líquido e a escória. Essas reações são fortemente dependentes das propriedades termofísicas das escórias e, nas próximas seções deste trabalho, uma revisão sobre conceitos importantes será apresentada.

3.2 ESCÓRIAS DO FORNO-PANELA

Segundo a norma ASTM D8021-20, escórias da fabricação de ferro e aço são um produto não metálico, que essencialmente consistem em silicatos de cálcio e ferro, combinados com óxidos de Fe, Al, Mn, Ca e Mg fundidos, que aparecem como coproduto do aço resultante das atividades realizadas nas usinas integradas de aço ou nas usinas com forno elétrico a arco. Em temperaturas de operação, podem ser definidas como uma solução de óxidos fundidos, de natureza iônica que consiste em íons carregados positivamente (cátions) e íons complexos de silicato, aluminato e fosfato carregados negativamente (ânions) (FRUEHAN *et al.*, 1998).

No universo da metalurgia, mais especificamente em processos que envolvem manuseio de materiais no estado líquido, existe a necessidade da formação de escória sobre o

banho de metal líquido, seja ferroso ou não-ferroso, para o cumprimento de certas funções importantes para o processo, como por exemplo proteção contra a atmosfera evitando reoxidação e contaminação, isolamento térmico e remoção de impurezas do metal líquido. Com o avanço dos estudos sobre o assunto, as composições foram sendo aprimoradas para cada processo específico. A tabela 3.1 apresenta composições típicas atuais para escórias utilizadas na rota de fabricação de aço:

Tabela 3.1 - Composições típicas de escórias utilizadas na siderurgia.

Reator	Composição química (% em massa)					Outros
	SiO ₂	CaO	FeO	Al ₂ O ₃	MgO	
Alto forno	30 - 40	35 - 45	-	12 - 18	3 - 8	MnO
Conversor	10 - 20	40 - 50	10 - 25	-	4 - 10	MnO, P ₂ O ₅
FEA	15 - 20	60 - 65	< 1	< 3	5 - 10	CaF ₂
FP	2 - 35	30 - 60	0 - 15	4 - 36	1 - 13	MnO

Fonte: (GEISELER, 1995),(YILDIRIM; PREZZI, 2011) (RADENOVIC; MALINA; SOFILIC, 2013), (SHI, 2004) e (ROVNUSHKIN *et al.*, 2005).

Mais especificamente, para escórias do forno-panela, é possível dividir em três principais grupos, em termos de funções específicas (tabela 3.2):

Tabela 3.2 - Composições específicas de escórias de acordo com o tratamento de panela.

Objetivo	Composição química (% em massa)					Outros
	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	FeO	
Dessulfuração	25 - 45	8 - 30	6 - 17	1 - 13	1 - 4	
<i>Cleanness</i>	30 - 45	30 - 45	6 - 17	1 - 10	1 - 4	MnO, CaF ₂
Alta alumina*	8 - 30	25 - 45	6 - 17	1 - 13	1 - 4	

Fonte: (ALLIBERT *et al.*, 1995).

* Produção de aços para aplicações de condutividade elétrica e aços TWIP (Twin Induced Plasticity).

A seguir, a divisão em etapas do processo de refino secundário em forno-panela é apresentada. Quando o *tapping* é realizado, ou seja, o vazamento de metal líquido a partir do conversor à oxigênio (BOF) ou forno elétrico a arco (FEA) para o forno-panela (FP), há resquícios de fósforo dissolvido no aço, FeO e MnO na escória e há uma queda na temperatura do conjunto aço/escória. Num primeiro momento, durante o *tapping* inclusive, uma adição

típica composta de CaO, CaF₂ e FeO são adicionados com o intuito de formar uma escória que permita uma desfosforação refinada (GÖRL, E., SARDEMANN, K.-D. AND SCHEEL, R., 1993). Após minuciosa agitação do banho e, redução da temperatura do banho a um nível no qual a desfosforação seja termodinamicamente favorecida, a escória é cuidadosamente removida, para evitar que haja a reação inversa de desfosforação e uma porção do conteúdo de fósforo removido retorne para o banho. Em seguida, uma nova escória sintética é produzida, com a adição de CaO, Al₂O₃, MgO e CaF₂, tendo cada espécie determinadas funções (SZEKELY *et al.*, 1989):

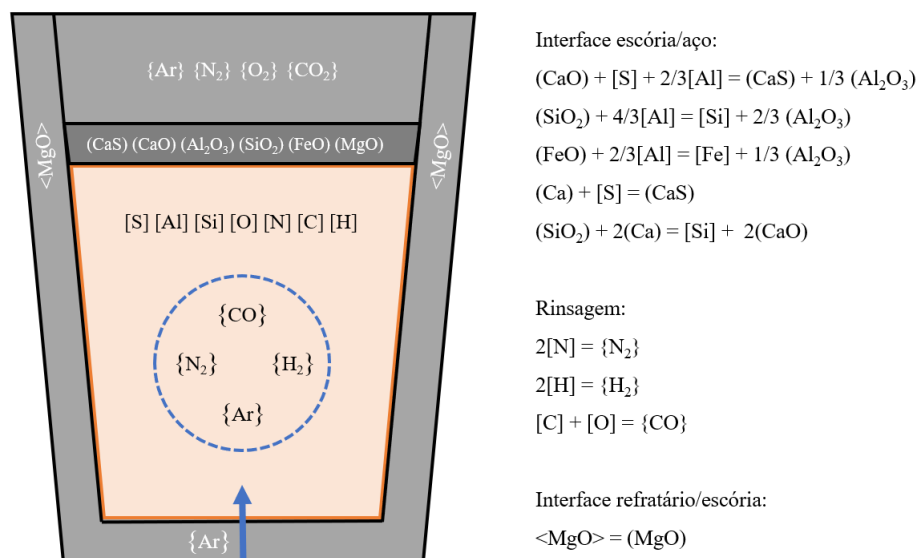
- CaO: dessulfuração, controle de basicidade e viscosidade, modificação de inclusões não-metálicas;
- Al₂O₃: controle da viscosidade e basicidade;
- MgO: controle de basicidade, saturação da escória para não reagir com o refratário;
- CaF₂: visa reduzir a viscosidade da escória para beneficiar os fenômenos que envolvem transporte de massa.

A escória do forno-panela não é somente formada por adição de compostos escorificantes como os descritos acima, mas também devido à agentes desoxidantes (Al, Ca, Si, Mn), que reagem com o oxigênio e óxidos dissolvidos no aço líquido, através de absorção de óxidos do refratário (MgO principalmente) e da oxidação de elementos do banho metálico pelo ar atmosférico (MOURÃO *et al.*, 2007). A formação desses óxidos presentes na escória é descrita na próxima seção deste trabalho.

Existe uma determinada sequência de etapas adotada no processamento de aços forno-panela, envolvendo adição de matérias-primas, controle de temperatura e tempo de tratamento, que busca garantir a eficiência das reações metalúrgicas que envolvem a escória. Pode-se dividir a etapa relevante ao condicionamento de escórias no forno-panela em 7 etapas, listadas a seguir (HEINEN, K. H., 1997). Primeiramente, é retirada uma amostra para análise de composição química do aço durante o *tapping*. Quando este é finalizado, a agitação do banho com Ar é iniciada, a fim de evitar a absorção de C oriundo dos tijolos refratários de MgO-C da linha de escória e, esta termina somente ao final do tratamento de panela completo. Em seguida, o

sistema de exaustão e os eletrodos são introduzidos na escória, com baixa potência, para fundi-la. A próxima etapa consiste da adição de agentes desoxidantes, ferroligas e escorificantes (a escória é condicionada). Após a adição desses aditivos, o primeiro período de aquecimento ocorre, com o intuito de homogeneizar química e termicamente o banho (faz-se medição de temperatura, análise de composição química e de atividade de oxigênio). A partir desses dados, calcula-se a energia necessária para o segundo aquecimento. Na sequência, os eletrodos são retirados e o fluxo de Ar é elevado para se iniciar o processo efetivo de dessulfuração. Após esta etapa, a análise de temperatura e composição química citada anteriormente se repete e, de acordo com os resultados, se faz correções via adição de ferroligas e tratamento de inclusões via adição de fio de Ca (em casos de *Al-killed steels* - aços acalmados). Uma nova análise de temperatura, atividade de oxigênio e composição química é realizada e o aço, então, segue para o distribuidor. A figura 3.3 ilustra, simultaneamente, as possíveis reações básicas que ocorrem nessas etapas, segundo (BANNENBERG, N., 1995; SITTARD, M., 1998):

Figura 3.3 - Esquematisação das possíveis reações durante o tratamento de panela conforme processo descrito por (HEINEN, K. H., 1997).



Fonte: Elaborado pelo Autor.

De acordo com a sequência operacional indicada acima, as escórias cumprem suas “tarefas metalúrgicas” de maneira eficiente, visto que os procedimentos foram realizados a fim de favorecer a termodinâmica metalúrgica dessas escórias e, assim, todos os compostos que

compõe a escória do forno-panela são gerados. Na seção subsequente, as principais reações metalúrgicas serão abordadas mais profundamente.

3.3 TERMODINÂMICA METALÚRGICA DE ESCÓRIAS DO FORNO-PANELA

Esta seção do trabalho apresenta, do ponto de vista termodinâmico, as principais reações que acarretam na formação de constituintes das escórias no forno-panela. Como descrito na seção anterior, o primeiro tratamento que se realiza de fato no forno-panela é a adição de ferroligas/agentes desoxidantes. Para que haja uma incorporação eficiente das ferroligas e, concomitantemente uma desoxidação eficaz, é necessário saber se as condições termodinâmicas para a realização desses processos são favoráveis. As condições termodinâmicas de formação de compostos presentes no sistema escória/aço são descritos pela entalpia de formação de produtos. Ao discutir o valor informativo da entalpia livre, já foi apontado que um composto é tanto mais estável quanto mais negativa é sua entalpia livre de formação. A equação de reação para a formação de um composto estável a partir de seus elementos é, portanto, atribuída a uma entalpia livre de reação fortemente negativa, e essa entalpia livre de formação pode ser vista como uma medida da estabilidade de um composto, com estabilidade aumentando a resistência à degradação nos elementos que formam os compostos mais estáveis (PLÖCKINGER; STRAUBE, 1965).

RICHARDSON e colaboradores (1948, 1949, 1950 e 1952) fizeram uso desse fato para o estabelecimento de diagramas informativos para sistemas de óxidos e sulfetos, relevantes para este estudo. A formação de um óxido pode ser descrita pela equação geral de reação:



A constante de equilíbrio desta reação é descrita como sendo:

$$K = \frac{a_{M_x O_2}}{a_M^x \cdot p_{O_2}} \quad (\text{Eq. 2})$$

Assumindo que o elemento M e o óxido $M_x O_{2(s)}$ estão no estado puro, ou seja, estão em seu estado padrão, suas atividades são iguais a 1 e K pode ser simplificada para:

$$K = \frac{1}{p_{O_2}} \quad (\text{Eq. 3})$$

Em conexão com a reação da constante de equilíbrio considerando p_{O_2} , a relação simples entre a pressão parcial de oxigênio e a entalpia de reação livre padrão resulta imediatamente em

$$\Delta G^\circ = R \cdot T \cdot \ln(p_{O_2}) = 4,575 \cdot T \cdot \log(p_{O_2}) \quad (\text{Eq. 4})$$

Desta maneira, para cada reação com uma espécie M diferente, pode-se construir um gráfico que representa a espontaneidade de reações oxidativas. A figura 3.4 mostra a entalpia livre padrão de formação dos óxidos metálicos mais importantes na metalurgia em função da temperatura na representação introduzida por RICHARDSON e JEFFES e renovada por OLETTE e ANCEY-MORET. O estado padrão do gás no qual isso se baseia está relacionado a 1 atmosfera de pressão. Considerando a fórmula alternativa da energia livre

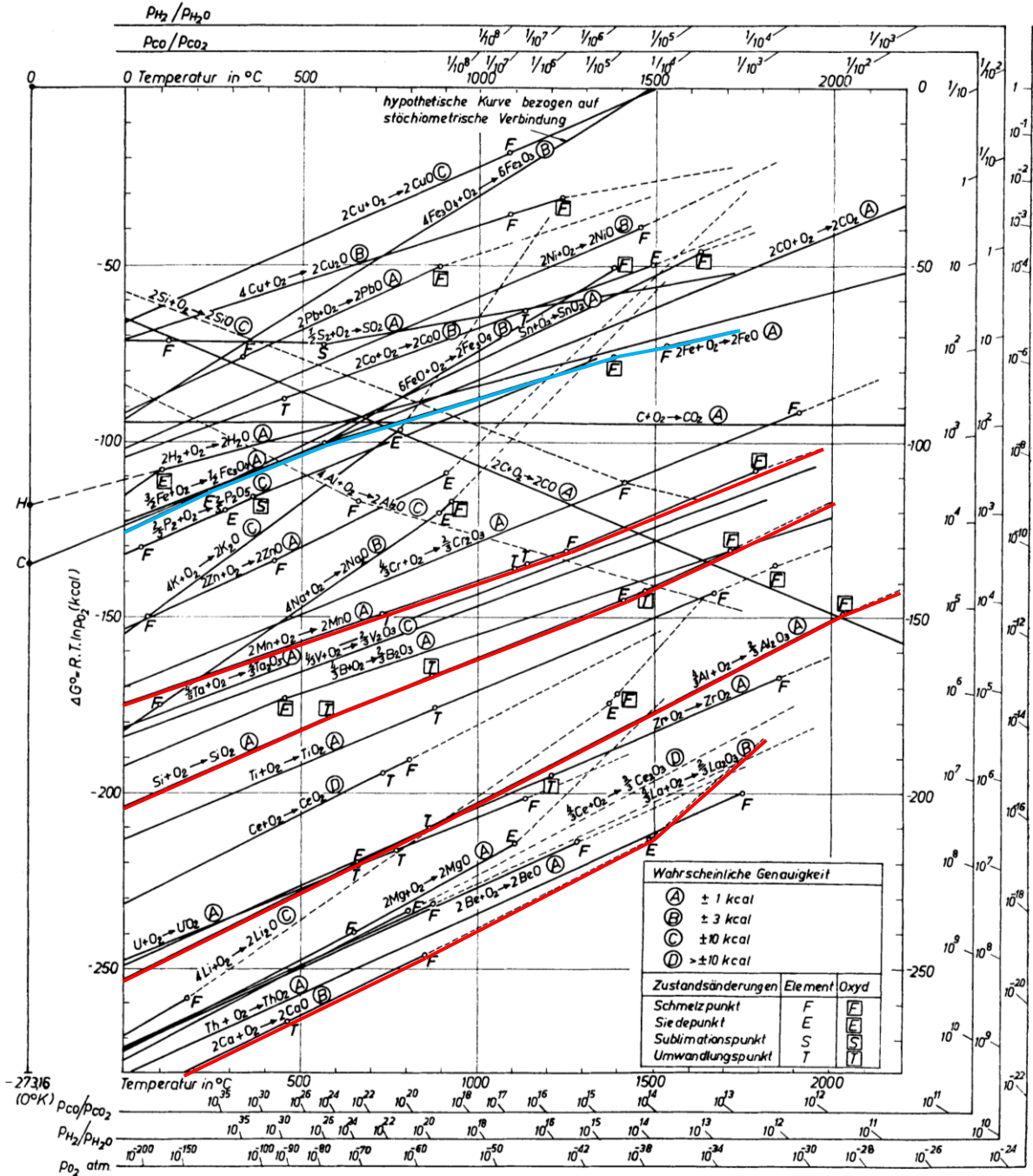
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (\text{Eq. 5})$$

e que as quantidades ΔH° e ΔS° mudam relativamente pouco com a temperatura, na maioria dos casos, resulta-se num curso reto das curvas, cuja inclinação é igual ao valor de ΔS° e cujos valores sobre a reta de ordenadas em $T=0$ K corresponde ao valor ΔH° . Todos os pontos de transição são caracterizados por uma mudança descontínua na inclinação da curva. Esta mudança na inclinação da linha reta é devido à mudança perceptível na entropia em todas as temperaturas de transição. Embora este diagrama não seja muito preciso devido às escalas utilizadas, ele permite observações essenciais para o metalurgista. Por causa da proporcionalidade direta entre ΔG° e o logaritmo da pressão parcial de oxigênio, a pressão de dissociação de oxigênio de um óxido de metal pode ser lida na escala mais externa para cada temperatura de interesse prático.

É possível afirmar que, os elementos com as menores entalpias livres padrão de formação terão maior espontaneidade em sofrer oxidação. No caso de tratamento de desoxidação na metalurgia secundária, pode-se utilizar elementos que se oxidam preferencialmente em relação ao ferro para remover o oxigênio que está dissolvido no aço

líquido, evitando perda do próprio ferro e outros elementos de liga na forma de óxidos para a fase escória. Esse mecanismo de oxidação é chamado de desoxidação por precipitação.

Figura 3.4 - Dependência da temperatura da entalpia livre padrão (ΔG°) de formação de óxidos de metálicos. Formação de Al_2O_3 , CaO , MnO e SiO_2 em vermelho e formação de FeO indicada em azul.



Fonte: PLÖKINGER; STRAUBE, 1965.

Simultaneamente, quanto menor a entalpia livre padrão de formação de um óxido, mais a baixo encontra-se a reta referente à reação no gráfico da figura 3.4. Um óxido metálico pode, conseqüentemente, ser reduzido por um metal cujo valor de ΔG° é menor em uma determinada temperatura. Esse é o princípio do mecanismo de desoxidação por difusão, quando se trata do sistema aço/escória. Ambos mecanismos são descritos posteriormente nesta seção.

Elementos com forte tendência à formação de óxidos, alumínio, silício e manganês são os desoxidantes mais comuns usados na produção de aço. No entanto, existem vários outros elementos que têm um poder desoxidante significativo e, portanto, formam óxidos no aço, como por exemplo o cálcio. Porém, a dessulfuração e modificação de inclusões não-metálicas são os tratamentos de maior responsabilidade por parte deste elemento. A tabela 3.3 indica as ferroligas/compostos utilizados para a desoxidação de aços no forno-panela (% em peso). A coluna que contém (% X) refere-se ao teor do principal elemento da ferroliga. É interessante observar que algumas destas ferroligas são utilizadas simultaneamente para correção de composição química dos aços (MOURÃO, 2007):

Tabela 3.3 - Principais desoxidantes/ferroligas utilizados nas operações de refino secundário de aços e suas composições.

Liga	X	C	Si	P	S	Balanço
Al	98,6	-	-	-	-	Fe
Mn	99,0	-	-	-	0,002	Fe
Si	98,0	0,10	-	-	-	Fe
CaSi	37,7	0,2	62,1	-	-	Fe
FeMn AC	73,0	6,5	0,6	0,22	0,008	Cr, Fe, Ni
FeMn BC	80,7	1,3	0,6	0,03	0,040	Cr, Fe, Ni
FeSi 75	(Si)	0,05	72,2	0,03	0,002	Al, Fe
FeSiMn	63,0	1,7	15,4	0,12	0,010	Fe

Fonte: Mourão, 2007.

A desoxidação complexa, ou seja, que utiliza dois ou mais elementos desoxidantes é amplamente utilizada na metalurgia secundária dos aços, pois devido a utilização de mais de um elemento desoxidante a atividade de óxido é reduzida, favorecendo a desoxidação de maneira global (GATELLIER e GAYE, 1986). As reações de desoxidação mais comuns, bem

como as constantes de equilíbrio e seus valores e o produto de solubilidade à 1873 K são fornecidas na Tabela 3.4. A primeira é a reação carbono-oxigênio mostrada, uma vez que a reação ocorre de maneira considerável devido à presença de eletrodos de grafite no reator e forma uma base de comparação se o aço foi acalmado ou não. O produto de solubilidade é dado em $p_{CO} = 1 \text{ atm}$. Para outras reações, o produto de solubilidade foi calculado na atividade do óxido gerado quando igual a 1. Deve ser mencionado como uma nota adicional que alguns desoxidantes (Al, Mn) tendem a formar óxidos combinados com “FeO” (FeAl_2O_3 , $\text{FeO} - \text{MnO}_{\text{liq}}$). Os valores termodinâmicos estão bem estabelecidos hoje, porém o poder de desoxidação do cálcio e do magnésio é um tanto contestado (HOLAPPA, 2014). Isso será discutido na revisão de dessulfuração.

Tabela 3.4 - Reações de desoxidação, constantes de equilíbrio, seus valores e produtos de solubilidade dos principais agentes desoxidantes no refino secundário de aços.

Reação de desoxidação	Constante de equilíbrio	$\log_{10}K$	Produto de solubilidade (1873 K)
$[C] + [O] \rightarrow CO_g$	$K_{C;O} = \frac{p_{CO}}{a_C \cdot a_O}$	$\log K_{C;O} = \frac{1160}{T} + 2,003$	$2,38 \times 10^{-3}$
$2[Al] + 3[O] \rightarrow (Al_2O_3)$	$K_{Al;O} = \frac{a_{Al_2O_3}}{a_{Al}^2 \cdot a_O^3}$	$\log K_{Al;O} = \frac{64000}{T} - 20,57$	$2,50 \times 10^{-14}$
$[Si] + [O] \rightarrow (SiO_2)$	$K_{Si;O} = \frac{a_{SiO_2}}{a_{Si} \cdot a_O^2}$	$\log K_{Si;O} = \frac{30100}{T} - 11,40$	$2,10 \times 10^{-5}$
$[Mn] + [O] \rightarrow (MnO)$	$K_{Mn;O} = \frac{a_{MnO}}{a_{Mn} \cdot a_O}$	$\log K_{Mn;O} = \frac{12590}{T} - 5,53$	$1,90 \times 10^{-7}$
$[Ca] + [O] \rightarrow (CaO)$	$K_{Ca;O} = \frac{a_{CaO}}{a_{Ca} \cdot a_O}$	$\log K_{Ca;O} = \frac{25657}{T} - 7,65$	$8,30 \times 10^{-10}$

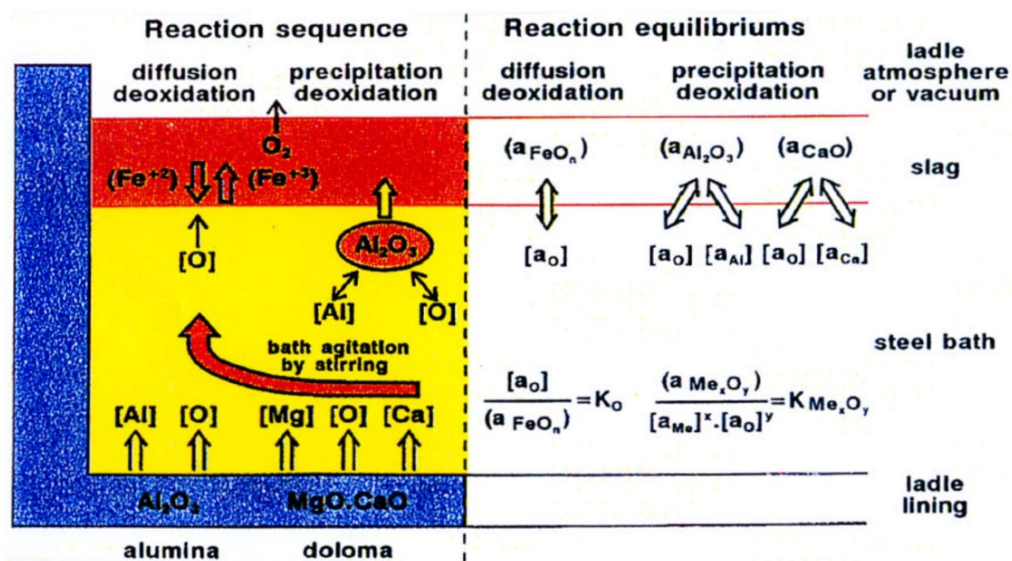
Fonte: NIHON-GAKUJUTSU-SHINKŌKAI, SEIKŌ-DAI-JŪKYŪ-IINKAI, 1988.

A desoxidação por precipitação acarreta no aumento do volume de escória devido à formação de diversos óxidos e seus combinados. Por outro lado, a desoxidação por difusão não aumenta o volume de escória, pois as reações presentes ocorrem por difusão das espécies, ou seja, há apenas “troca” entre as espécies presentes no aço e na escória. O equilíbrio de partição do oxigênio entre o banho e a escória será caracterizado através da constante de equilíbrio:

$$K = \frac{a_{(FeO)}}{a_{[O]}} \quad (\text{Eq. 6})$$

Portanto, quanto menor a atividade de FeO na escória, maior será a degradação do teor de oxigênio no banho de ferro. Por meio da adição de agentes redutores (ferroligas e desoxidantes previamente adicionados), a atividade de FeO pode ser reduzida. A agitação com gás inerte é essencial, pois eleva o transporte de massa e permite que o material seja transportado para as interfaces onde as reações ocorrerão. A transferência de material nas camadas limite ocorre por difusão. Um ponto positivo da desoxidação por difusão é que nenhuma inclusão é gerada (GMELIN, L. e DURRER, R., 1978). A figura 3.5 ilustra esquematicamente os processos envolvidos ambos na desoxidação por precipitação e desoxidação por difusão. Na porção colorida, temos a sequência de algumas reações básicas do sistema e, na porção em branco, estão indicadas as condições de equilíbrio destas reações.

Figura 3.5 - Esquema em vista seccionada de um forno-panela contendo sequência e equilíbrio de reações envolvendo desoxidação por precipitação e difusão.



Fonte: MEYER, W.; HOCHÖRTLER, J. ; KUCHARZ, 1995.

De acordo com a concepção geralmente aceita, o evento de desoxidação pode ser dividido nas seguintes etapas (TURKDOGAN, 1972), (KAWAWA; OKUBO, 1967), (LINDER 1974):

- Adição, fusão e dissolução do (s) elemento (s) desoxidante (s) no fundido de aço;
- Reação química com oxigênio dissolvido, levando à nucleação de inclusões de óxido;
- Crescimento de difusão de inclusões;
- Crescimento de colisão de inclusões;
- Separação e remoção de inclusões na escória superior e paredes refratárias.

Nem todas as inclusões formadas no aço líquido podem ser absorvidas pela escória, pois esta, em função de sua composição química, possui um limite de solubilidade para cada tipo de inclusão. Sendo assim, inclusões não-metálicas sempre estão presentes nos aços, até mesmo próximo ao momento da solidificação do aço no lingotamento. Por esta razão, é realizado um tratamento de alteração da morfologia de inclusões não-metálicas remanescentes. Um exemplo seria o tratamento de inclusões de Al_2O_3 através da adição de Ca por um fio máquina (MOURÃO, 2007). Após as considerações termodinâmicas e de reações envolvidas na etapa de desoxidação de aços no forno-panela, pode-se dizer que esta visa (GOULART, SILVA e JUNIOR, 2017):

- Diminuição do teor de O dissolvido no aço, evitando a formação de FeO, de baixo ponto de fusão, ou a formação de poros de gás, nucleados pela formação de CO;
- Redução dos óxidos FeO e MnO da escória, visando melhor rendimento de ligas oxidáveis a serem adicionadas;
- Garantir o rendimento, com reprodutibilidade, das ligas adicionadas ao banho;
- Tornar o ambiente da panela redutor após o vazamento do FEA, para favorecer o processo de dessulfuração no Forno-panela (FP).

Analogamente à desoxidação, as condições termodinâmicas de formação de compostos a partir das reações envolvendo enxofre na dessulfuração presentes na metalurgia do forno-panela são descritos pela entalpia padrão livre de formação de produtos. Novamente, o sulfeto formado será tanto mais estável quanto mais negativa é sua entalpia padrão livre de formação. Lembrando que RICHARDSON e colaboradores fizeram uso desse fato também para o estabelecimento de diagramas informativos e fáceis de usar para sistemas de sulfetos,

relevantes para este estudo (figura 3.6). Desta maneira, pode-se expressar a formação de um sulfeto através da equação geral de reação:



A constante de equilíbrio desta reação é descrita como sendo

$$K = \frac{a_{M_xS_2}}{a_M^x \cdot p_{S_2}} \quad (\text{Eq. 8})$$

Considerando o metal e o sulfeto em seu estado puro e com uma atividade igual a 1

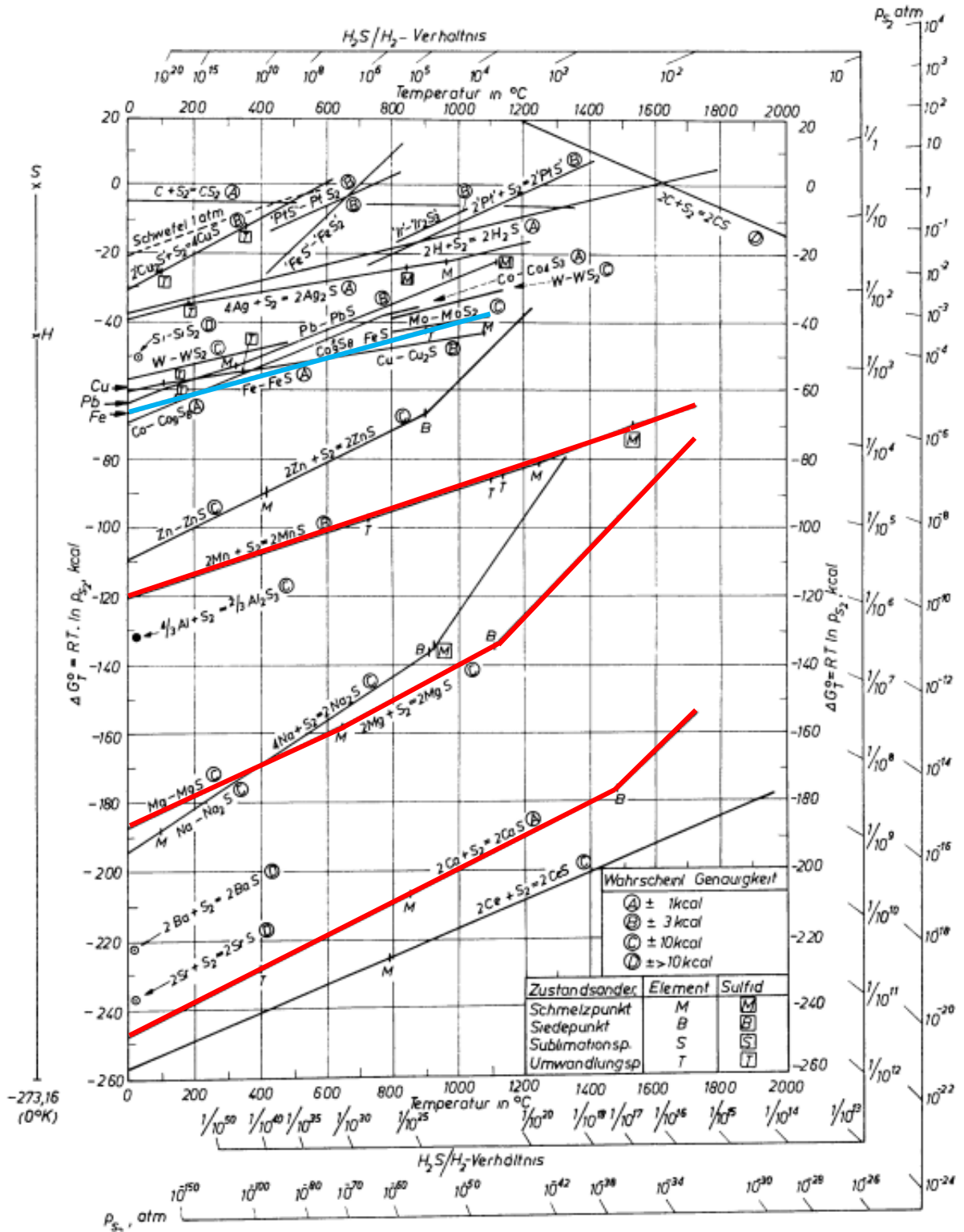
$$K = \frac{1}{p_{S_2}} \quad (\text{Eq. 9})$$

Em conexão com a reação da constante de equilíbrio considerando p_{S_2} , a relação simples entre a pressão parcial de enxofre e a entalpia de reação livre padrão obtém-se

$$\Delta G^\circ = R \cdot T \cdot \ln(p_{S_2}) = 4,575 \cdot T \cdot \log(p_{S_2}) \quad (\text{Eq. 10})$$

Desta maneira, para cada reação com uma espécie M diferente, pode-se construir um gráfico que representa a espontaneidade de reações sulfurantes. A figura 3.6 mostra a entalpia livre padrão de formação dos sulfetos metálicos mais importantes na metalurgia em função da temperatura na representação introduzida por RICHARDSON e JEFFES e renovada por OLETTE e ANCEY-MORET. O estado padrão do gás no qual isso o gráfico se baseia está relacionado a 1 atmosfera de pressão. É possível afirmar que, os elementos com as menores entalpias livres padrão de formação terão maior espontaneidade em sofrer sulfetação. No caso de tratamento de dessulfuração na metalurgia secundária, pode-se utilizar elementos que possuem mais afinidade química com ferro para remover o enxofre que está dissolvido no aço líquido, evitando perda do próprio ferro e outros elementos de liga na forma de sulfetos para a fase escória. Esse mecanismo é chamado de dessulfuração por precipitação.

Figura 3.6 - Diagrama de Richard-Ellingham mostrando as entalpias livres (ΔG°) padrão de formação de sulfetos como função da temperatura. Formação de CaS, MgS e MnS em vermelho e de FeS em azul.



Fonte: Plöking & Straube, 1965.

As reações de dessulfuração mais comuns, bem como as constantes de equilíbrio e seus valores e o produto de solubilidade à 1873 K são fornecidas na Tabela 3.5. Para estas reações, o produto de solubilidade foi calculado na atividade do óxido gerado quando igual a 1. Pode-se perceber que, termodinamicamente a reação direta de dessulfuração com Ca não é a mais favorecida, porém possui grande estabilidade, principalmente em relação à dessulfuração com Mg. A reação de formação de MnS irá depender do teor deste elemento no aço. Simultaneamente, existem condições termodinâmicas que possibilitam a ligação de enxofre dissolvido no aço com o próprio ferro, por exemplo. Um sulfeto metálico pode, conseqüentemente, ser reduzido por um elemento cujo valor de ΔG° é menor para uma determinada temperatura. Esse é o princípio do mecanismo de dessulfuração por difusão, quando se trata do sistema aço/escória. Do ponto de vista prático, de muito maior importância técnica para a produção de aço são as reações do enxofre dissolvido no ferro com uma fase de escória, que, por sua composição química, apresenta uma grande capacidade de absorção possível de enxofre. No estado final, ocorre uma distribuição de equilíbrio do enxofre entre o metal e a escória. A equação de reação geral assume a forma da equação 11.

Tabela 3.5 - Reações de dessulfuração, constantes de equilíbrio, seus valores e produtos de solubilidade dos principais agentes dessulfurantes no refino secundário de aços.

Reação de dessulfuração	Constante de equilíbrio	$\log_{10}K$	Produto de solubilidade (1873 K)
$[Ca] + [S] \rightarrow (CaS)$	$K_{Ca,S} = \frac{a_{CaS}}{a_{Ca} \cdot a_S}$	$\log K_{Ca,S} = \frac{19980}{T} - 5,90$	$1,7 \times 10^{-5}$
$[Mn] + [S] \rightarrow (MnS)$	$K_{Mn,S} = \frac{a_{MnS}}{a_{Mn} \cdot a_S}$	$\log K_{Mn,S} = \frac{9433}{T} - 5,19$	1,42
$[Mg] + [S] \rightarrow (MgS)$	$K_{Mg,S} = \frac{a_{MgS}}{a_{Mg} \cdot a_S}$	$\log K_{Mg,S} = \frac{17026}{T} - 5,16$	$9,0 \times 10^{-4}$

Fonte: GATELLIER e GAYE, 1986 e BARIN, KNACKE e KUBASCHEWSKI, 1977.



E a constante de equilíbrio para a reação geral se dá pela equação 12:

$$K_S = \frac{a_{(MeS)} \cdot a_{[O]}}{a_{[S]} \cdot a_{(MeO)}} \quad (\text{Eq. 12})$$

Numa análise qualitativa da constante de equilíbrio, quanto maior for o valor de K_S , melhor será a dessulfuração. Uma alta atividade do enxofre no ferro favorece, portanto, a dessulfuração. A substância ligada ao enxofre, ferro no caso, e um óxido de metal da fase de escória, também devem ter a maior atividade possível. Em contraste, a atividade do sulfeto formado deve ser baixa. Com esta reação existe a possibilidade de reduzir a atividade do sulfeto na fase de escória diluindo-o e melhorando assim a dessulfuração. Ao usar um óxido de metal como substância aglutinante de enxofre, têm-se ainda na equação de K_S um termo que não havia na constante de equilíbrio da desoxidação, por exemplo, sendo ela a atividade do óxido de ferro (II) a_{FeO} . Esta variável é de suma importância, pois pode-se concluir imediatamente que a dessulfuração extensiva só é possível com baixa atividade de oxigênio, ou seja, sob condições de redução (PLÖCKINGER; STRAUBE, 1965). A extensão em que essas condições podem ser atendidas nos processos de tratamento de aços será comentada a seguir.

Conforme menção em 2017, (SCHRAMA *et al.*, 2017) afirmam que o agente dessulfurante mais amplamente utilizado na escória é o óxido de cálcio (CaO). Considerando a reação de dessulfuração na interface metal/escória descrita acima, sendo $Ca \rightarrow Me$, temos:



É possível analisar a termodinâmica desta reação, expressa como a entalpia padrão de formação (ΔG°) [$J \cdot mol^{-1}$] e a constante de equilíbrio ($\log K$), são apresentados na tabela 3.6, válidos para a faixa de temperatura de 1250–1450 °C em carro torpedo. TURKDOGAN assume um padrão mais baixo de energia livre de Gibbs de formação de CaO.

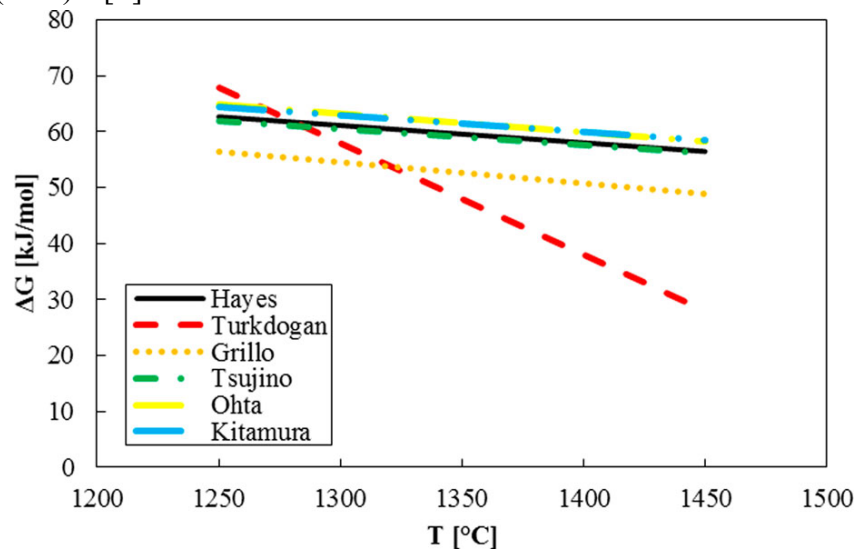
Tabela 3.6 - Visão geral das equações de ΔG° e $\log K$ para a reação entre CaO e [S].

(ΔG°) [$J \cdot mol^{-1}$]	$\log K$	Referência
$\Delta G^\circ = 109956 - 31,045T$	$\log K = -(5744/T) + 1,622$	HAYES, 1993
$\Delta G^\circ = 371510 - 199,36T$	$\log K = -(19406/T) + 10,414$	TURKDOGAN, 1996
$\Delta G^\circ = 115353 - 38,66T$	$\log K = -(6026/T) + 2,019$	GRILLO, 2013
$\Delta G^\circ = 105709 - 28,70T$	$\log K = -(5522/T) + 1,499$	TSUJINO <i>et al.</i> , 1989
$\Delta G^\circ = 114300 - 32,5T$	$\log K = -(5971/T) + 1,70$	OHTA; SUITO, 1996
$\Delta G^\circ = 108896 - 29,25$	$\log K = -(5693/T) + 1,528$	KITAMURA, 2014

Fonte: SCHRAMA *et al.*, 2017.

Para obter uma visão clara das diferenças entre as fontes mencionadas, SCHRAMA plotou as equações (ΔG°) para a faixa de temperatura de 1250–1450 °C em carro torpedo, como pode ser visto na figura 3.7. Tanto a equação da entalpia padrão de formação quanto a equação do equilíbrio químico mostram que a reação entre CaO e [S] é favorecida em temperaturas mais elevadas.

Figura 3.7 - Entalpia padrão livre de formação (ΔG°) em função da temperatura T(°C) para a reação entre (CaO) e [S] de acordo com a literatura.



Fonte: SCHRAMA et al., 2017.

Para escórias de forno-panela contendo majoritariamente CaO, além de Al_2O_3 e MgO, o principal objetivo é a dessulfuração, ou seja, tratar o aço líquido de forma a retirar o enxofre dissolvido [S] e evitar que este retorne para o aço. Considerando o óxido de cálcio como agente dessulfurante, e a presença de Al que fixa o oxigênio produzido no sistema para o acaso de aços acalmados, a reação de dessulfuração pode ser descrita da seguinte forma (YOSHIOKA *et al.*, 2017):



Existem dois parâmetros utilizados para interpretação do comportamento da dessulfuração de aços no refino em forno-panela, são eles a capacidade de sulfeto (C_S) e a distribuição de enxofre (L_S) sendo o primeiro descrito a seguir. Para estimar (C_S) deve-se,

primeiramente, considerar a pressão parcial dos gases de oxigênio e enxofre nas proximidades da fase de escória. Isto permite o seguinte equacionamento de reação segundo (RICHARDSON, 1974):



A reação acima (Eq. 15) descreve o equilíbrio favorável entre a fase escória e a fase gasosa com respeito às pressões parciais de enxofre e oxigênio, sendo a $p_{O_2} < 10^{-6}$ atm, condição geralmente obtida durante o tratamento de panela. A constante de equilíbrio desta reação se dá pela equação 16:

$$K_{c_s} = \frac{a_{S^{2-}}}{a_{O^{2-}}} \left(\frac{p_{O_2}}{p_{S_2}} \right)^{1/2} \quad (\text{Eq. 16})$$

onde $a_{S^{2-}}$ e $a_{O^{2-}}$ são as atividades de enxofre e oxigênio na escória e, p_{O_2} e p_{S_2} são as pressões parciais de enxofre e oxigênio na fase gasosa. Para chegar-se ao valor de (C_s) , em termos de teor de enxofre, o deve-se considerar a atividade de enxofre $a_{S^{2-}}$ em termos do coeficiente de atividade do enxofre ($f_{S^{2-}}$) multiplicado pelo teor de enxofre na escória (% em massa). Assim, chega-se na equação 17:

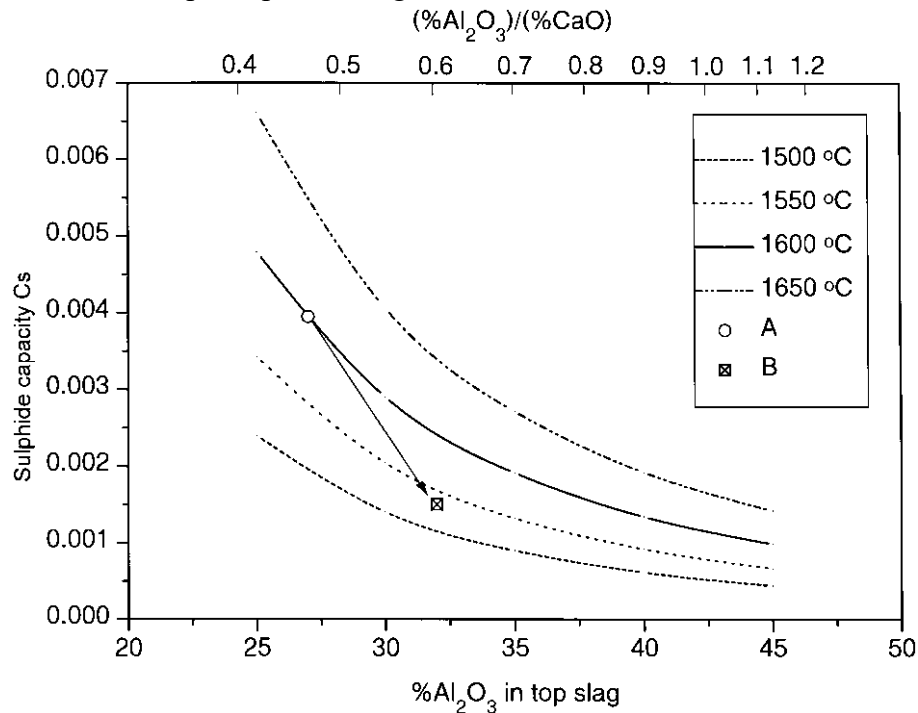
$$K_{c_s} = \frac{(f_{S^{2-}}) \cdot (\%S)_{slag}}{a_{O^{2-}}} \left(\frac{p_{O_2}}{p_{S_2}} \right)^{1/2} \quad (\text{Eq. 17})$$

Agrupando-se os termos referentes à atividade de enxofre e a constante de equilíbrio, pode-se chegar na equação de capacidade de sulfeto de acordo com (FINCHAM; RICHARDSON, 1954):

$$C_s = (\%S)_{slag} \cdot \left(\frac{p_{O_2}}{p_{S_2}} \right)^{1/2} \quad (\text{Eq. 18})$$

A capacidade de sulfeto é uma propriedade da escória, que depende apenas da temperatura e da composição da escória. Descreve a capacidade potencial de uma escória fundida homogênea arbitrária para remover o enxofre e pode ser usado para comparar as características de dessulfuração de diferentes escórias. Na figura 3.8, percebe-se esse comportamento, onde a capacidade de sulfeto da escória cai com o aumento da razão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ e com a redução da temperatura. As curvas indicam uma tendência da combinação dos dois fatores em reduzir de maneira mais intensa o valor de (C_s) (ANDERSSON; JÖNSSON; HALLBERG, 2000). Na mesma figura, a seta investigada do ponto A ao ponto B ilustra uma mudança na razão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ durante a desgaseificação a vácuo.

Figura 3.8 - Capacidade de sulfeto calculada como função do teor de Al_2O_3 na escória e temperatura. Escória composta por 8% MgO e 7% SiO_2



Fonte: (ANDERSSON; JÖNSSON; HALLBERG, 2000).

Tendo como base a espontaneidade das reações de dessulfuração e a agitação do aço líquido no forno-panela via rinsagem com gás inerte, conclui-se que existem diversos fatores, do ponto de vista termodinâmico e cinético, que favorecem a dessulfuração, dentre eles (HEINEN, 1997; TURKDOGAN, 1996):

- a) elevadas temperaturas
- b) condições redutoras - baixa atividade de [O]
- c) alta basicidade da escória - alta concentração de (O_2^-)
- d) aço com baixo teor de enxofre dissolvido $[S^{2-}]$
- e) baixa viscosidade (fração líquida $> 0,9$)
- f) rinsagem com gás inerte ($1,5-1,8 \text{ Nm}^3\text{min}^{-1}$)

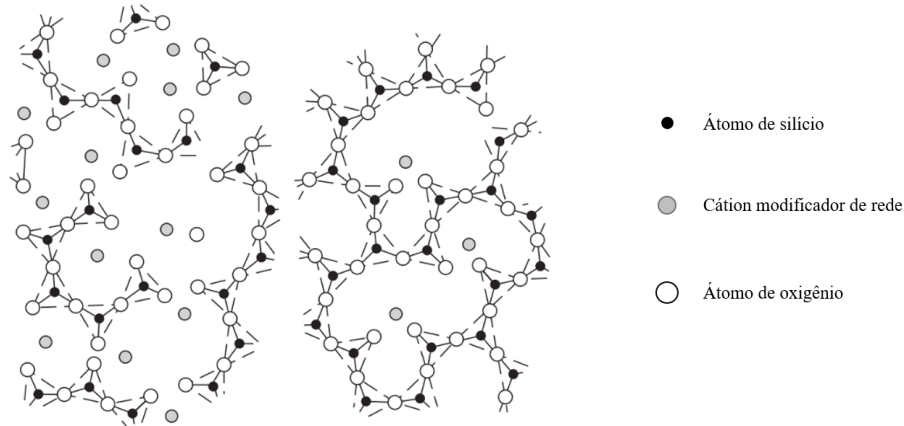
É válido ressaltar, que a injeção de gás inerte no fundo do forno-panela, é responsável por aumentar o grau de emulsificação, ou seja aumenta a área de contato entre o aço líquido e a escória, aprimorando o transporte de massa e, conseqüentemente, beneficiando o processo de dessulfuração. Lembrando que o CaO, além de ser o principal agente dessulfurante, é capaz de modificar inclusões não-metálicas, ou seja, alterar a morfologia de inclusões a fim de reduzir os efeitos negativos que estas causam sobre as propriedades mecânicas dos aços.

3.4 ESTRUTURA DAS ESCÓRIAS DE FORNO-PANELA

Além de considerar a composição química e a termodinâmica das escórias, existe a necessidade de compreender seu comportamento espacial, ou seja, estrutural, no estado líquido, pois a estrutura das escórias está intimamente ligada com suas propriedades termofísicas. As escórias líquidas são naturalmente condutoras elétricas, mesmo que vários de seus constituintes não sejam condutores no estado sólido. Havendo condutividade elétrica, pode-se supor que as escórias líquidas são constituídas por íons, mais especificamente, cátions (Ca^{2+} , Al^{3+} , Mg^{2+}) e ânions compostos por complexos de silicatos, aluminatos e fosfatos (PO_4^{3-} e SiO_4^{4-}) (TURKDOGAN, 1996). Além disso, vale ressaltar que existem dois tipos de ligação nesse sistema: (I) ligação covalente entre Si-O que geram uma rede de tetraedros polimerizados e (II) ligações iônicas envolvendo os cátions citados anteriormente, que modificam a rede de silicatos (figura 3.9). A unidade que compõe a rede polimerizada da escória possui geometria tetraédrica, normalmente com um átomo de Si no centro, cercado por átomos ligantes de O. Para uma fração x de certos óxidos que produzem cátions do tipo: Al^{3+} , Fe^{3+} , B^{3+} , Ti^{4+} e P^{5+} , estes formam tetraedros com oxigênio e atuam como polimerizadores de rede (MILLS, K. C., 1993). Cada um desses íons O têm uma carga negativa e, portanto, pode se conectar a outro íon O e, assim, somar-se à rede (denotado como um oxigênio ligante (BO ou O^0)) ou a um cátion, quebrando

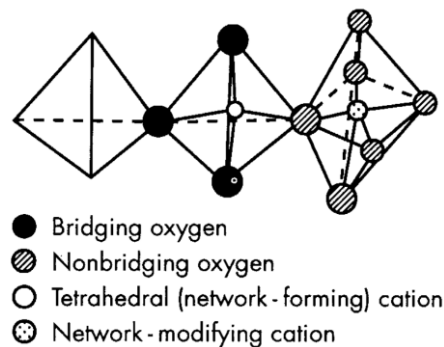
assim a cadeia (denotado como um oxigênio não-ligante (NBO ou O^-). Os íons de oxigênio que não estão associados aos íons de Si são chamados de oxigênio livre, denotado O^{2-} (MILLS, K. C.; YUAN; JONES, 2011). Na figura 3.10 é possível visualizar a organização descrita.

Figura 3.9 - Representação esquemática da despolimerização da rede de silicatos fundidos com a dissolução de cátions metálicos.



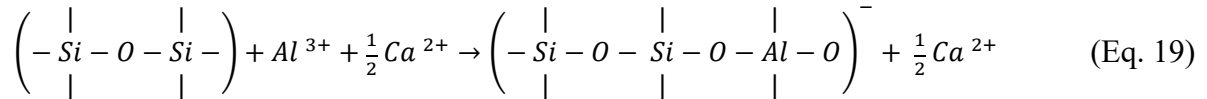
Fonte: (TURKDOGAN, 1996).

Figura 3.10 - Representação esquemática da estrutura tetraédrica unitária formada por Si (esfera branca) e átomos de oxigênio ligantes (esferas pretas) e não ligantes (esferas hachuradas) com cátion modificador de rede (Al, Fe, B, Ti, P) representado por esferas pontilhadas.



Fonte: GEISELER, 1995

Nas escórias de forno-panela, onde há uma grande quantidade de Al_2O_3 , há o fornecimento de cátions Al^{3+} modificadores de rede, mas também há um fenômeno, representado pela equação 19, no qual Al age como formador de rede, ocupando as mesmas posições onde normalmente de encontrariam Si^{4+} , tendo como característica um comportamento anfótero (MILLS, 1993). Essa característica da alumina será importante para a viscosidade de escórias de forno-panela.



No entanto, este átomo de Al só se estabiliza na rede se houver um cátion (Ca^+) para realizar o balanço de carga. Por outro lado, os cátions, como Ca^{2+} e Mg^{2+} tendem a dissociar as ligações do tetraedro, gerando NBOs, BOs e oxigênios livres. Há, porém, evidências de que o cátion divalente de Ca possa se ordenar na rede polimerizada, visto que este átomo precisa realizar duas ligações e, nestes casos, se liga à O^- e AlO_4^{5-} (MILLS, K. C.; YUAN; JONES, 2011).

DIETZEL em 1942 introduziu a força de campo F como um atributo para classificar em formadores de rede, modificadores de rede e anfóteros. A intensidade de campo é definida como a razão da valência do íon metálico Z e a distância cúbica do íon oxigênio a^2 , conforme equação 20. Os formadores de rede estão no intervalo $1,4 < Z/a^2 < 2,0$. Modificadores de rede e anfóteros são relatados na faixa de $0,1 < Z/a^2 < 0,4$ e $0,5 < Z/a^2 < 1,0$, respectivamente. Em escórias metalúrgicas, os anfóteros podem fortalecer a rede de tetraedros, o número de coordenação 4, ou fortalecer, número de coordenação de 6 a 8. Considerando essas variações no comportamento dos íons, pode-se descrever a natureza dos óxidos de interesse deste trabalho que os geram, quando no estado líquido, em termos de polimerização, conforme a tabela 3.7:

$$F = \frac{Z}{a^2} \quad (\text{Eq. 20})$$

Tabela 3.7 - Propriedades de ligação e classificação dos principais óxidos em escórias.

M, em MO_x	Valência	Nº coordenação (com oxigênio)	Z/a^2	Classificação
Al	3	4 - 6	0,84 - 0,96	Anfótero/Formador de rede
Ca	2	8	0,33	Modificador de rede
Mg	2	4 - 6	0,45 - 0,53	Anfótero/Modificador de rede
Si	4	4	1,57	Formador de rede

Fonte: DIETZEL, 1942.

Não é por coincidência que os óxidos formadores de rede têm caráter ácido, os óxidos modificadores de rede possuem caráter básico e os óxidos anfóteros possuem um caráter intermediário. Os modelos iniciais para representar as estruturas das escórias eram baseados na

basicidade binária (%CaO/%SiO₂ - % em massa) ou outros índices de basicidade utilizando mais óxidos na relação. Atualmente, o parâmetro mais utilizado para representar o grau de despolimerização de escórias é o NBO/T, ou seja, oxigênios não-ligantes (NBO) por átomo ligado tetragonalmente (T), concomitantemente com a basicidade ótica. Como o grau de polimerização e a basicidade são ambos utilizados para descrever a estrutura das escórias, apesar de o primeiro ser mais relacionado com viscosidade e o último indicar a natureza das reações metalúrgicas da escória, estimativas desses parâmetros serão apresentados a seguir.

3.5 PROPRIEDADES DAS ESCÓRIAS DE FORNO-PANELA

3.5.1 Basicidade

Como visto na seção anterior, a estrutura física das escórias está correlacionada com sua basicidade. O termo basicidade é utilizado de maneira geral pela indústria metalúrgica como um parâmetro de controle de processo, pois, dependendo do modelo utilizado para estimar a basicidade, o cálculo é simples, mas ao mesmo tempo traz uma informação de grande utilidade. Reações como a dessulfuração do aço dependem da atividade do oxigênio livre no banho. No entanto, sabe-se que esta reação de refino é melhorada com o uso de escórias mais básicas. Como, na prática, as atividades de CaO, CaS etc. são difíceis de medir para escórias multicomponentes, muitas tentativas têm sido feitas para relacionar o poder dessulfurante com a basicidade da escória. O índice mais simples de basicidade é a razão “V”, isto é (%CaO/%SiO₂) e tem sido usada consideravelmente por siderúrgicas, mas esta razão não leva em conta MgO, Al₂O₃, FeO, etc. que estão frequentemente presentes nas escórias de siderurgia (MILLS, 1995). Consequentemente, vários outros índices de basicidade têm sido usados e estão na tabela 3.8 (% em massa e X = fração molar). O conceito de base de excesso (Eq. 21) também foi utilizado para determinar a basicidade de escórias. Neste método, x representa a fração molar e b são valores constantes relativos à atração íon-oxigênio das espécies. Valores tabelados: b_i (CaO) = 6,05, por exemplo.

$$B^{XS} = \sum x_1 b_1 + x_2 b_2 + x_3 b_3 + \dots \quad (\text{Eq. 21})$$

A basicidade também foi definida em termos da solubilidade de gases como O₂, N₂ ou CO₂ na escória. WAGNER propôs que a basicidade pudesse ser estimada em termos de capacidade de carbonato, porém o método era limitado devido à fonte escassa de dados disponíveis para este modelo. Tentativas de definir a basicidade em termos de reações redox envolvendo os cátions metálicos Fe²⁺, Fe³⁺, Cr³⁺, Cr⁶⁺, Mn²⁺ e Mn³⁺ foram realizadas, porém sem sucesso devido à problemas com esta abordagem. A tabela abaixo apresenta métodos para estimativa de basicidade. As referências podem ser encontradas em MILLS (1995).

Tabela 3.8 - Exemplos típicos de índices para expressar a basicidade de escórias metalúrgicas. % é a massa do óxido e X é a fração molar.

Índice de basicidade
$\%(\text{CaO})/\%(\text{SiO}_2)$
$X(\text{CaO}) + (\text{MgO})/X(\text{SiO}_2)$
$\%(\text{CaO})/\%(\text{SiO}_2) + \%(Al_2O_3)$
$\%(\text{CaO})/\%(\text{SiO}_2) + \%(P_2O_5)$
$X(\text{MeO}) - 3X(P_2O_5)/X(\text{SiO}_2)$
$\%(\text{CaO}) + 1.4\%(MgO)/\%(\text{SiO}_2) + 0.84\%(P_2O_5)$
$X(\text{MeO})/X(\text{SiO}_2) + 2X(P_2O_5) + \frac{1}{2}X(Al_2O_3) + \frac{1}{2}X(Fe_2O_3)$
$X(\text{CaO}) - 4X(P_2O_5)/X(\text{SiO}_2)$
$\%(\text{CaO}) - 1.86\%(SiO_2) - 1.19\%(P_2O_5)$
$X(\text{MeO}) - 2X(SiO_2) - 4X(P_2O_5) - 2X(Al_2O_3) X(Fe_2O_3)$
$X(\text{CaO}) + \frac{2}{3}X(\text{MgO})/X(\text{SiO}_2) + X(Al_2O_3)$
$X(\text{CaO}) + \frac{1}{2}X(\text{MgO})/X(\text{SiO}_2) + \frac{1}{3}X(Al_2O_3)$

Fonte: Mills, 1995.

Um dos parâmetros mais amplamente utilizado atualmente é a razão de NBO para íons tetragonais (NBO/T), ou seja, o número de oxigênios sem ponte (ligação) por átomo coordenado tetraedricamente (figura 3.10). Como visto anteriormente, NBO/T é uma medida da despolimerização da escória, mas como considera-se a influência de átomos de oxigênio ligados, não ligados e livres, a descrição da basicidade de escórias pode ser realizada. A razão NBO/T pode ser calculada usando a equação 22 (MILLS, 2011):

$$(NBO/T) = \frac{\sum [2X_{MO} + X_{M_2O} + 3fX_{M_2O_3} - X_{Al_2O_3} - (1-f)X_{M_2O_3}]}{\sum [X_{SiO_2} + 2X_{Al_2O_3} + 2(1-f)X_{M_2O_3}]} \quad (\text{Eq. 22})$$

onde: X é a fração molar, f é a fração de M_2O_3 agindo como modificador de rede, $MO = CaO$, FeO , $M_2O = Na_2O$, etc. e $M_2O_3 = Fe_2O_3$, Cr_2O_3 , etc.

(MILLS, K. C.; YUAN; JONES, 2011) utilizam-se do parâmetro Q (Eq. 23), simplesmente por este fornecer uma medida de polimerização/basicidade mais simples de ser visualizada, se compara com NBO/T . O número 4 presente na equação é responsável por mudar o ponto de vista das mudanças estruturais na escória líquida, ou seja, ao invés de se observar despolimerização, observa-se polimerização.

$$Q = 4 - (NBO/T) \quad (\text{Eq. 23})$$

A avaliação da basicidade de escórias através do modelo de NBO/T possui um limitante, visto que não é capaz de diferenciar os efeitos que as espécies catiônicas causam sobre a estrutura ou propriedade das escórias (MILLS, 2011). Por esta razão, a basicidade óptica (Λ) tem sido utilizada intensamente para representar a basicidade de escórias, uma vez que esta é capaz de diferenciar os cátions. (DUFFY, J. A.; INGRAM, 1971, 1973, 1975 e 1976) desenvolveram o conceito de basicidade óptica em sua forma atual como uma forma de descrever o deslocamento espectral na região ultravioleta que é observado quando uma pequena quantidade (10^{-3} M) de uma sonda de íon com configuração eletrônica de $d^{10}s^2$ (por exemplo, Pb^{2+}) é colocado em um meio contendo cátions polarizadores. Quanto mais elétrons são doados pelos oxigênios vizinhos ao íon da sonda, ou seja, conforme a basicidade do meio aumenta, maior será a mudança na frequência observada. A basicidade óptica foi então definida como:

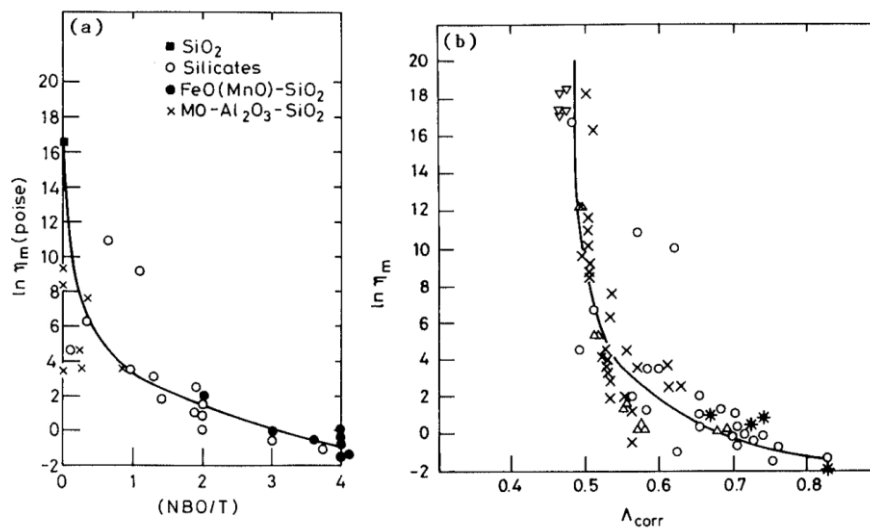
$$\Lambda = \frac{\nu_{ion\ livre}\nu_{vidro}}{\nu_{ion\ livre}\nu_{CaO}} \quad (\text{Eq. 24})$$

onde ν_i se refere à frequência da transição $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ para o íon de sonda medido em i , e $\nu_{ion\ livre}$ representa a frequência hipotética do íon em um ambiente completamente sem perturbação. A basicidade óptica é, portanto, uma medida de quão bom um doador de elétrons é o oxigênio em um determinado meio em relação ao oxigênio presente em CaO . Os autores ainda mostraram que a basicidade óptica para uma variedade de meios, incluindo óxidos, vidros e sais fundidos com Λ variando de 0,3 a 1,0, está linearmente relacionada à eletronegatividade de Pauling. Para escórias CMAS ($CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$), MILLS em 1993 descreveu a equação 25:

$$\Lambda = \frac{X_{CaO}^{Liq} + 0.78X_{MgO}^{Liq} + 1.8X_{Al_2O_3}^{Liq} + 0.96X_{SiO_2}^{Liq}}{X_{CaO}^{Liq} + X_{MgO}^{Liq} + 3X_{Al_2O_3}^{Liq} + 2X_{SiO_2}^{Liq}} \quad (\text{Eq. 25})$$

Neste mesmo trabalho, MILLS gerou dois resultados pertinentes, um mostrando a influência de NBO/T e a influência da variante basicidade óptica corrigida (Λ_{corr}) sobre a viscosidade (próxima seção) na temperatura *liquidus* de escórias sintéticas (figura 3.11). Os dois pontos divergentes nas figuras 3.11(a) e 3.11(b) referem-se à duas escórias $Na_2O \cdot SiO_2$ com temperatura *liquidus* muito baixa, por esta razão, os desvios podem ter surgido devido a longas extrapolações. Pode ser visto na figura 2(a) que existem diferenças apreciáveis nos valores de $\ln(\eta_m)$ para os silicatos de alumínio com NBO/T = 0 e o desvio foi maior com o aumento do conteúdo de Al. A inspeção da figura 2(b) indica que Λ_{corr} fornece alguma compensação para o efeito do Al_2O_3 na viscosidade $\ln(\eta_m)$.

Figura 3.11 - Viscosidade na temperatura liquidus $\ln(\eta_m)$ como função de (a) NBO/T e (b) basicidade óptica corrigida Λ_{corr} de escórias sintéticas.



Fonte: MILLS, 1993.

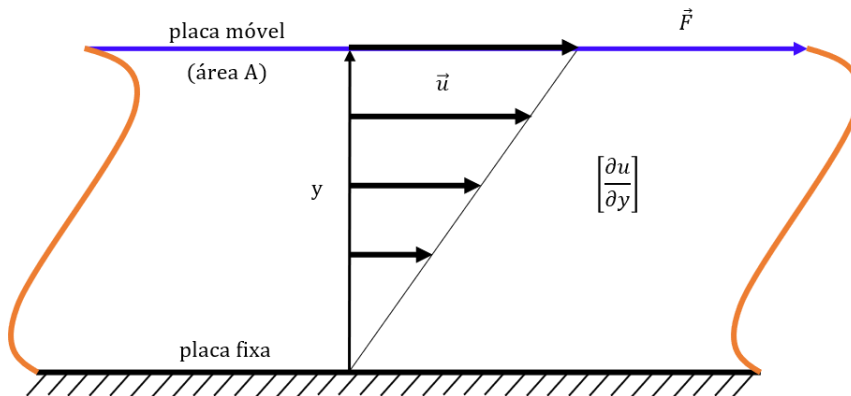
3.5.2 Viscosidade

A viscosidade das escórias é de grande importância para as reações metalúrgicas e para o desempenho de processos metalúrgicos. O transporte de massa e calor, a solubilidade de formadores de escória e adições, a separação de metal e escória são melhorados por baixas

viscosidades. Mas, por outro lado, uma baixa viscosidade de escórias agressivas aumenta a corrosão dos materiais refratários de reatores metalúrgicos (MUDERSBACH *et al.*, 2001). Informalmente, viscosidade é a propriedade que descreve a resistência ao escoamento de um fluido. Esta propriedade também pode ser vista como uma quantificação das forças de atrito internas que surgem entre as camadas de moléculas adjacentes no fluido quando em movimento relativo. Segundo REID (1944) e KESTIN (1988), pode-se definir viscosidade como a tendência de um fluido em dissipar energia devido à atrito interno do fluido. Os fluidos apresentam resistência ao movimento relativo de objetos imersos através deles, bem como ao movimento de camadas com velocidades diferentes dentro delas.

Matematicamente, essa propriedade foi descrita pela primeira vez por Newton ao final do século 17 e, posteriormente, foi a principal responsável pela criação do modelo de duas placas (Figura 3.12), conforme BERNOULLI D, MACLAURIN C, EULER L (2010). Neste modelo, a placa superior com área A é colocada em movimento por uma força F resultando numa velocidade u . A razão da força aplicada pela área da placa indica a tensão cisalhante produzida no fluido. Um gradiente de velocidade é criado, pois a placa inferior é fixa (velocidade é zero).

Figura 3.12 - Representação do fluxo viscoso de um líquido em função da tensão cisalhante aplicada num sistema de duas placas.



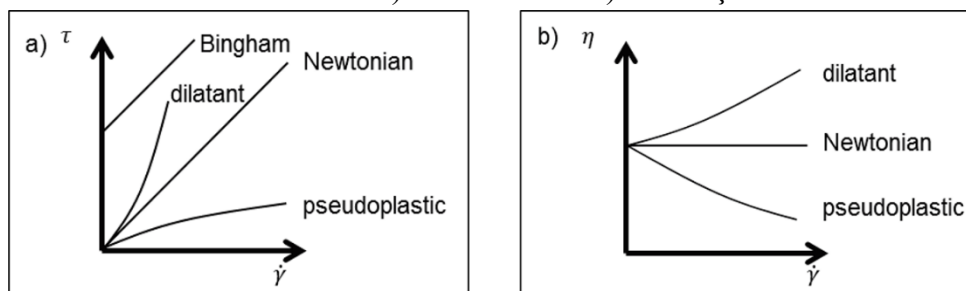
Fonte: Elaborado pelo Autor.

Considerando fluxo laminar e completa adesão das partículas do fluido na interface com as placas (sem deslizamento), o equacionamento da viscosidade absoluta (dinâmica) se dá pela equação 11. Para este sistema, η é a viscosidade dinâmica [Pa·s], τ é a tensão de cisalhamento in [Pa], $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento [s⁻¹] e y é a distância entre as placas.

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{F}{A} \cdot \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right) \quad (\text{Eq. 26})$$

A maioria das escórias fundidas são fluidos newtonianos onde as viscosidades são independentes da taxa de cisalhamento e, portanto, a viscosidade é definida conforme a lei de Newton, sendo a constante de proporcionalidade entre a tensão de cisalhamento e o gradiente de velocidade normal à tensão de cisalhamento (taxa de cisalhamento) (SRIDHAR, 2002) e (COULSON *et al.*, 1990). Existem casos em que um comportamento não-Newtoniano foi observado em escórias, ou seja, o comportamento linear entre η e $\dot{\gamma}$ é perdido. O comportamento não-Newtoniano é complexo e envolve escoamento pseudoplástico dos fluidos. Esta condição apresenta uma viscosidade decrescente com o incremento da taxa de cisalhamento. Escórias com uma fração sólida menor que 10% possuem comportamento Newtoniano, escórias com fração de sólidos entre 10-40% apresentam comportamento pseudoplástico e escórias com fração de sólidos muito elevada são descritas como plásticos de Bingham. Nesta condição, a escória se comporta como sólido em condições estáticas e uma certa quantidade de energia deve ser aplicada sobre o sistema para que o escoamento se inicie. Essa quantidade de energia é chamada de valor de escoamento e, quando é vencida, o fluido pode apresentar comportamento Newtoniano, pseudoplástico ou dilatante (aumento da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento) (KONDRATIEV, JAK e HAYES, 2002). A figura 3.13 (a) apresenta um gráfico de tensão de cisalhamento (τ) *versus* taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), ilustrando qualitativamente esses comportamentos. A figura 3.13 (b) apresenta um gráfico de viscosidade (η) *versus* ($\dot{\gamma}$).

Figura 3.13 - Tensão de cisalhamento a) e viscosidade b) em função da taxa de cisalhamento.



Fonte: (BRONSCH, 2017).

A viscosidade típica de escórias em processos metalúrgicos fica na faixa entre 10^{-2} e 1.010 Pa·s e depende, principalmente, de dois fatores: temperatura e composição química, esta última,

como visto na seção ESTRUTURA DAS ESCÓRIAS DE FORNO-PANELA, está intimamente relacionada com a estrutura das escórias líquidas. As escórias são bastante sensíveis a mudanças na temperatura e, fundamentalmente, a dependência da viscosidade com a temperatura é usualmente expressa pela equação (27) de Arrhenius (MUDERSBACH et al., 2001):

$$\eta = \eta_o \cdot e^{\frac{E_\eta}{RT}} \quad (\text{Eq. 27})$$

onde: η_o é um fator pré-exponencial que depende da composição química, E_η é a energia de ativação para o escoamento, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta em K. Através da equação 27, percebe-se que com o aumento da temperatura ocorre uma diminuição da viscosidade. A partir da logaritimização da equação 28, tem-se:

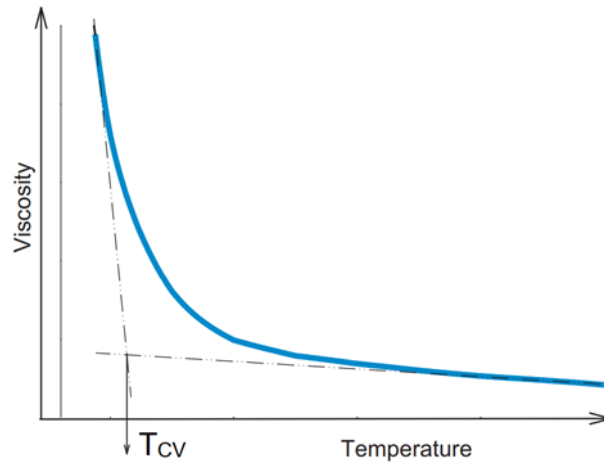
$$\ln(\eta) = \ln(\eta_o) + \left(\frac{E_\eta}{R}\right) \cdot \frac{1}{T} \quad (\text{Eq. 28})$$

A equação 28 indica a dependência da viscosidade de um líquido com a temperatura e a mesma pode ser utilizada com dados experimentais da viscosidade absoluta, na determinação da energia de ativação do escoamento, cálculo que foi realizado neste trabalho. Similarmente à equação da reta ($y = ax + b$), tem-se que $1/T$ é o coeficiente linear e que E_η/R é o coeficiente angular. A energia de ativação de escoamento indica, então, a sensibilidade da viscosidade devido à mudança de temperatura, de maneira que, quanto maior for a energia de ativação de escoamento, maior será a influência da temperatura (CANCIAM, 2012).

O comportamento reológico das escórias pode ser complicado, devido à cristalização espontânea das fases sólidas da escória líquida no resfriamento. A precipitação das fases cristalinas afeta tanto a viscosidade geral da escória quanto a viscosidade da fase líquida residual, uma vez que sua composição química muda com a cristalização. A forma e o tamanho dos cristais também podem variar dependendo da fase sólida e das condições de resfriamento, criando escórias parcialmente cristalizadas com reologia ainda mais complexa. Abaixo da temperatura do líquido da escória, pode já ocorrer a cristalização. Como resultado, a viscosidade da escória pode aumentar acentuadamente em uma temperatura específica, geralmente chamada T_{cv} (figura 3.14), temperatura de viscosidade crítica, onde a dependência da viscosidade com a temperatura desvia da lei exponencial segundo a equação 27

(KONDRATIEV; ILYUSHECHKIN, 2018). Além disso, pode mudar de newtoniano para não newtoniano, como visto anteriormente.

Figura 3.14 - Diagrama esquemático indicando a temperatura crítica de viscosidade.



Fonte: (KONDRATIEV; ILYUSHECHKIN, 2018).

Tratando-se de escórias, estas nem sempre possuem uma única fase líquida homogênea. Em função de sua composição química e da temperatura, cristalização pode ocorrer, o que acarreta na formação de uma fração sólida de segunda fase. (ROSCOE, 1952) dissertou sobre o efeito da suspensão de corpos rígidos (uma aproximação geométrica para partículas de segunda fase) sobre a viscosidade de líquidos. A partir dos estudos ele afirmou que a concentração e volume dos precipitados têm influência sobre o que ele chamou de viscosidade relativa e, modelou uma equação matemática para explicar o comportamento de misturas sólido-líquido (equação 29). η é a viscosidade da mistura heterogênea, η_o é a viscosidade da fase líquida, a é o inverso da máxima fração de partículas sólidas, f é a fração de partículas sólidas no banho e a letra n representa uma constante referente à geometria das partículas, geralmente assumida como 2,5.

$$\eta = \eta_o(1 - af)^{-n} \quad (\text{Eq. 29})$$

A viscosidade das escórias é uma função complexa da composição da escória, da temperatura e da pressão parcial do oxigênio no sistema. A determinação das viscosidades das escórias industriais é, portanto, uma tarefa complicada devido ao grande número de variáveis e

não pode ser resolvida por meio de medições experimentais apenas. A dificuldade e o alto custo de medir a viscosidade das escórias levaram ao desenvolvimento de vários modelos de viscosidade que podem ser usados para prever as tendências da viscosidade em função das variáveis-chave e, assim, auxiliar na seleção das condições do processo e na otimização do desempenho do sistema de interesse. Os modelos de estágio inicial eram empíricos, usando dados experimentais limitados para obter os parâmetros do modelo. Vários modelos de viscosidade usam a equação de Arrhenius (Eq. 27). No entanto, as dependências composicionais dos modelos ainda são totalmente empíricas. Modelos de viscosidade mais avançados introduzem uma base físico-química mais fundamental na descrição da viscosidade. Por exemplo, o modelo NPL também usa a equação de Arrhenius para a dependência da viscosidade da escória com a temperatura, mas vincula a dependência da composição à basicidade óptica corrigida da escória, que por sua vez pode ser obtida a partir de dados experimentais ou estimados. Muitos modelos de viscosidade são baseados na teoria cinética de líquidos de Weymann-Frenkel (URBAIN, 1987).

Os modelos quasi-estruturais foram desenvolvidos para levar em consideração as complexas estruturas internas das escórias fundidas. Modelos de viscosidade com base termodinâmica foram desenvolvidos usando uma série de abordagens muito diferentes (KONDRATIEV; JAK; HAYES, 2002). Nos últimos anos, as capacidades dos pacotes de software termodinâmico comercial se expandiram da estimativa de propriedades termodinâmicas para a estimativa de parâmetros para representar a estrutura da escória e que levam ao cálculo das densidades e viscosidades da escória (MILLS; YUAN; JONES, 2011). Um resumo cobrindo a maioria dos modelos de viscosidade publicados para uso em aplicações metalúrgicas e os sistemas químicos e metalúrgicos particulares aos quais eles foram aplicados é dado na Tabela 3.9 (KONDRATIEV; JAK; HAYES, 2002).

O conhecimento sobre a viscosidade da escória de óxido fundido tem uma importância significativa em vários tipos de processos metalúrgicos para a produção de metal. Ao longo dos anos, uma ampla gama de técnicas foi desenvolvida para medir a viscosidade de vários líquidos em altas temperaturas. Devido às altas temperaturas envolvidas na determinação, os seguintes métodos são geralmente adotados: o método capilar, o método do corpo em queda, os métodos oscilantes, bem como o método do cilindro rotativo (SEETHARAMAN; MUKAI; SICHEN, 2005). Os métodos usados para medir as viscosidades de escórias, vidros e fluxos estão

resumidos na tabela 3.10. Descrições detalhadas de diferentes métodos podem ser encontradas, por exemplo, na referência (MILLS, 1995).

Tabela 3.9 - Classificação de modelos relevantes para estimar de viscosidade de escórias.

Tipo de modelo				
Temperatura	Composição	Nome	Sistemas químicos	Comentários/Validade
Empírica	Empírica (linear)	Bottinga-Weill	Alcalinos binários e ternários	1200°C < T < 1800°C, 35-81% SiO ₂ Faixa limitada de aplicação, requer uso de basicidade óptica
Arrhenius	Empírica	S ²	Na ₂ O-K ₂ O-CaO-MgO-FeO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	Faixa limitada de aplicação, requer uso de basicidade óptica
Arrhenius	Basicidade óptica	NPL	Diversas escórias e fluxantes	Faixa limitada de aplicação, requer uso de basicidade óptica
Weymann-Frenkel	Urbain	Urbain	(Mg, Ca, Mn)O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ + (Ba, Pb, Fe, Sr)O-SiO ₂	Coefficientes diferentes para cada sistema
Weymann-Frenkel	Urbain modificada	Kondratiev-Jak	CaO-FeO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	Válido para toda faixa de composição em sistema quaternário
Bockris-Reddy	Modelo de par atômico	Reddy	(Ca, Mg, Ba, Sr)O-SiO ₂ + (Na, K) ₂ O-B ₂ O ₃ , Na ₂ O-B ₂ O ₃ -SiO ₂	Requer uso de modelo de par atômico para calcular O ligantes
Quasi-estrutura	Índice de basicidade	Iida	Escórias e fluxantes	Requer uso de índice de basicidade
Eyring	Energia livre de mistura (Gibbs)	KTH	Escórias metalúrgicas	Coefficientes não publicados
Adam-Gibbs	Entropia configuracional	Entropia configuracional	Sistema de silicatos	Requer entropia configuracional da escória
Clausius-Clapeyron	Empírica	McCauley-Apelian	(Na ₂ O-K ₂ O-CaO-MgO-FeO-MnO-ZrO ₂ -CaF ₂ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -SiO ₂)	Válido apenas para faixa limitada de temperatura/composição

Fonte: (KONDRATIEV; JAK; HAYES, 2002).

Tabela 3.10 - Métodos usuais utilizados na medição de viscosidade de escórias.

Viscosímetro	Medição	Faixa [Pa·s]	Comentário
Cadinho rotativo	Torque medido em pêndulo estático	$10^1 - 10^{-2}$	Requer alinhamento vertical preciso
Pêndulo Rotativo	Torque medido no pêndulo	$10^0 - 10^2$	Junta flexível supera problemas de alinhamento
Corpo em queda	Tempo de queda do corpo de prova em uma distância conhecida	$10^{0.5} - 10^5$	Requer uma zona aquecida longa e uniforme
Placa oscilatória	Amplitude da placa na amostra ar (referência)	$10^{1.5} - 10^1$	Necessita medida de densidade do fundido
Viscosímetro oscilante	Decréscimo (log) da amplitude de torção	$10^{-4} - 10^{-1}$	Necessita medida de densidade do fundido
SLS	Amortecimento de ondas de dispersão na superfície	$10^{-5} - 0.5$	Também mede tensão superficial

Fonte: KEKKONEN, OGHBASILASIE E LOUHENKILPI, 2012.

3.5.3 Densidade

A densidade ou massa volumétrica de um corpo é universalmente definida com a razão entre a massa (m) deste corpo e seu volume (V) (equação 30). No SI, esta propriedade é descrita em $\text{kg}\cdot\text{m}^3$ e o símbolo comumente utilizado é ρ . Esta relação de massa e volume é definida por outras propriedades com conceitos um pouco diferentes. Por exemplo, existe a massa específica, que é definida para um material ou substância e não para um corpo, mas que também é chamada de densidade. A densidade relativa, por outro lado, indica a relação entre a densidade de uma substância em relação à uma substância padrão em determinada temperatura (H_2O à 4°C , por exemplo). Esta última definição é adimensional e o valor numérico resultante indica quantas vezes a densidade da substância de interesse é superior ou inferior à referência. Para líquidos e gases, as expressões densidade e massa específica acabam sendo utilizadas como sinônimos, em virtude das propriedades físicas desses estados da matéria (DO BRASIL, 2013).

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (\text{Eq. 30})$$

A densidade de uma substância composta ou de uma mistura é a soma das densidades dos componentes desta mistura, calculada a partir das proporções (das concentrações), em massa de cada um dos componentes. Os fenômenos de interações entre os átomos, as moléculas e íons nas misturas, podem afetar estes cálculos (MILLS, K. C., 1993). A densidade de misturas pode ser calculada através da seguinte equação:

$$\rho = \frac{\sum X_i M_i}{V_m} \quad (\text{Eq. 31})$$

onde: ρ é a densidade da mistura, X_i é a fração molar de um componente, M_i é a massa molar de um componente e V_m é o volume molar da mistura (XIN *et al.*, 2017).

Em uma fase líquida, as moléculas podem ser movidas livremente para que ligações de curto alcance sejam formadas, que são permanentemente quebradas e formadas. Isso significa que, ao contrário de uma fase sólida, nenhuma força tangencial pode atuar na superfície e a fase líquida pode mudar sua forma à vontade. Atinge um estado de estabilidade quando a superfície é perpendicular à força total que atua sobre o líquido. Em uma fase líquida, a força das ligações depende do tipo de moléculas que compõem essa fase. A energia cinética das moléculas depende diretamente da temperatura. Isso determina a força da ligação entre as moléculas e, conseqüentemente, a coesão do líquido. Se estas ligações não estivessem lá, o líquido evaporaria imediatamente. Quando se aumenta a temperatura de uma determinada porção de matéria, tem-se um aumento do seu volume, pois haverá a dilatação ocasionada pelo afastamento dos átomos e moléculas, desde que o seu estado físico e a sua pressão sejam mantidas. Ao contrário, ao se diminuir a temperatura, tem-se uma diminuição desse volume (TIPLER; MOSCA, 2007).

A densidade é a propriedade termofísica fundamental mais importante não apenas para a pesquisa teórica do metal líquido, que é diretamente responsável pelas correlações de estrutura de escórias fundidas, mas também para a aplicação industrial. Muitos fenômenos metalúrgicos, como a formação de inclusão no fundido e sua remoção, formação da escória espumante e reação escória-metal, estão intimamente relacionados à densidade da escória. A densidade também é necessária para estimar outras propriedades fundamentais, como tensão superficial, viscosidade e condutividade térmica da difusividade térmica, de modo que uma imagem

relativamente completa em relação ao comportamento dos óxidos fundidos em alta temperatura possa ser feita (XU, J. F. *et al.*, 2012).

Devido a motivações de se entender e prever a densidade de escórias, diversos modelos foram criados ao longo dos anos. A densidade é proporcional ao volume recíproco, portanto, a maioria dos modelos de densidade são baseados em diferentes maneiras de representar o volume molar. No estágio inicial da modelagem de densidade, (BOTTINGA; WEILL, 1970) propuseram um modelo aditivo baseado na ideia de volume molar parcial constante de cada componente. O modelo foi posteriormente revisado levando em consideração a dependência da composição do volume molar parcial, e encontrou uma precisão muito maior. Depois disso, (MILLS, K. C.; KEENE, 1987) também propuseram um modelo no qual o volume molar parcial de Al_2O_3 e SiO_2 são funções polinomiais de composição. Desde então, muitos modelos de densidade foram desenvolvidos. Um breve resumo desses modelos, incluindo fonte, descrição, sistema e grau de incerteza é apresentado na Tabela 3.11. Pode-se constatar que em todas as modelagens de densidade, uma questão chave comum é a descrição das dependências da composição do volume molar parcial. Geralmente, pode ser descrito pelo conceito de volume molar em excesso, modelo geométrico, basicidade óptica ou modelos termodinâmicos (XIN *et al.*, 2017). Maiores informações sobre os modelos apresentados na tabela 3.11 podem ser encontradas na seção bibliográfica de sua obra.

Tabela 3.11 - Modelos para estimativa de densidade de óxidos fundidos.

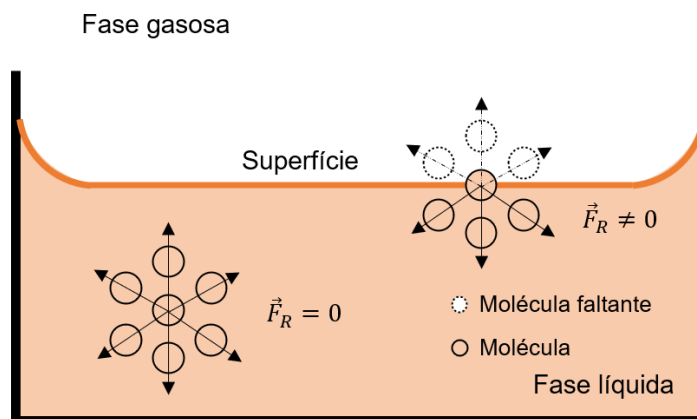
Fonte	Descrição	Sistema	Δ (%)
Bottinga <i>et al.</i>	$V = \sum X_i \bar{V}_i^o + X_A \bar{V}_A^o$	Aluminossilicatos	1-2
Mills	$V = \sum X_1 V_1 + X_2 V_2 + X_3 V_3 + \dots$	Escórias em geral	2
Persson	$\frac{V^M}{\sum X_i V_{m,i}} = \lambda \frac{H^M}{R \cdot T}$	(SiO_2 - CaO - Al_2O_3 - MgO - FeO - MnO)	2-5
Zhang & Chou	$\rho = \rho_o e^{\frac{E}{R \cdot T}}$	SiO_2 - CaO - Al_2O_3 - MgO	0.6
Xin <i>et al.</i>	$V_m = \sum X_i V_i(T) + V^{EX}$	SiO_2 - CaO - Al_2O_3 - MgO	1.6

Fonte: (XIN *et al.*, 2017).

3.5.4 Tensão superficial

A tensão superficial é entendida como um caso especial de tensão interfacial entre duas fases, na qual a fase líquida é delimitada pela fase gasosa. As forças entre as moléculas de um fluido são baseadas nas forças elétricas de atração entre os átomos e moléculas individuais e, portanto, determinam a coesão do fluido. Essa força que mantém as moléculas de um fluido unidas também é conhecida como força coesiva. No seio de um líquido, uma molécula selecionada aleatoriamente possuirá um balanço entre as forças repulsivas e forças atrativas (coesivas), resultando num estado de equilíbrio ($F_R = 0$), visto que as outras moléculas presentes nas regiões adjacentes estão distribuídas uniformemente em todas as direções. Na interface entre o fluido e a fase gasosa (Ex.: ar atmosférico), as forças sobre moléculas de fluido na superfície do fluido não são mais compensadas por moléculas adjacentes, gerando uma resultante vetorial $F_R \neq 0$ nesta que aponta para o interior do líquido (TIPLER; MOSCA, 2007). A figura 3.15 ilustra o estado de equilíbrio e o estado superficial de uma molécula.

Figura 3.15 - Representação de força resultante sobre molécula na superfície e no interior de um líquido.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Se a força resultante $F_R = 0$, isso evita que as moléculas subam para a superfície do líquido e as mantém em seu interior. A molécula se deslocará à superfície se $F_R \neq 0$, pois a molécula na superfície do líquido tem um gasto de energia maior do que a molécula dentro do líquido. Então, para aumentar a superfície do líquido na área A , as moléculas devem ser trazidas de dentro para a superfície. Para este propósito, o trabalho de modificação de superfície W deve

ser aplicado contra a força coesiva, ou seja, um trabalho é feito para aumentar a área de superfície do fluido. O quociente do trabalho necessário por incremento de área superficial também é conhecido como energia superficial específica ou tensão superficial, tendo como unidade no S.I. [$\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$] e pode ser descrito pela equação 32 (SCHENK *et al.*, 2014):

$$\gamma = \frac{\partial W}{\partial A} \quad (\text{Eq. 32})$$

A temperatura e composição química do fluido são os dois principais fatores que afetam a magnitude da tensão superficial. Sabe-se que a tensão superficial agindo na superfície de qualquer líquido depende das forças coesivas intermoleculares e estas são governadas pela composição química. Considerando a fase líquida um sistema composto por um solvente e soluto em baixa concentração, pode-se afirmar que a tensão superficial deste sistema pode ser significativamente reduzida pela presença de certos solutos, pois estes são preferencialmente adsorvidos na superfície. Tais solutos são chamados de solutos de atividade superficial, com respeito ao solvente (KEENE, 1995). A magnitude da atividade superficial (J) é definida como a mudança na tensão superficial por unidade do conteúdo de soluto e a atividade superficial limite (J_L) de um soluto (x) é dada pela inclinação da curva de tensão superficial $\sigma([x])$ em função do teor de soluto na região em que o teor de soluto tende a zero (Eq. 33). Este parâmetro é difícil de determinar, principalmente para solutos de alta atividade superficial, devido à erros gerados pela íngreme inclinação na curva e divergência da composição química real pelos métodos de análise, principalmente para baixas concentrações de soluto.

$$J_L = \left[\frac{d\gamma}{d[x]} \right]_{[x] \rightarrow 0} \quad (\text{Eq. 33})$$

A temperatura (T) geralmente é inversamente a tensão superficial (γ), ou seja, o aumento da temperatura acarreta na diminuição da tensão superficial. Essa relação normalmente é linear e decrescente, e é descrita pela seguinte equação:

$$\gamma = \gamma_o + \left[\frac{d\sigma}{dT} \right] \cdot T \quad (\text{Eq. 34})$$

Excepcionalmente, existem líquidos que apresentam comportamento inverso ao descrito acima, ou seja, valores positivos para $(d\gamma/dT)$ em determinadas faixas de temperatura acima do ponto de fusão. Um exemplo relevante, é escória líquida com elevados níveis de SiO_2 , na qual extensas e complexas estruturas moleculares estão presentes. Com o aumento da temperatura, essas estruturas se dissociam progressivamente, produzindo um número crescente de ligações moleculares incompletas na superfície, com consequente aumento da energia livre de superfície (KEENE, 1995).

A tensão superficial é uma das propriedades físicas mais importantes das escórias fundidas e não é apenas aplicada à pesquisa das características da sua estrutura e propriedades termodinâmicas, mas também está intimamente relacionada a muitos fenômenos metalúrgicos, como a formação de escória espumante, emulsificação, cinética das reações escória-metal (remoção de inclusões não metálicas e remoção de elementos deletérios) e erosão refratária (DUCHESNE; HUGHES, 2017) e (XIN *et al.*, 2019).

Com base na teoria do modelo iônico, a estrutura iônica da escória fundida é constituída pelos óxidos na forma iônica. Sendo assim, a tensão superficial da escória é intimamente relacionada com a tensão superficial dos óxidos que a compõe e, a magnitude deste parâmetro depende fortemente no número e do momento dos íons na superfície unitária. A porção aniônica da escória é composta principalmente por oxigênio livres (O^{2-} ou NBO) ou complexos e a parte catiônica é composta pelos metais e semimetais Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , etc. Sendo o raio do O^{2-} maior que o raio dos ânions, a variação da tensão superficial das escórias depende principalmente na força entre O^{2-} na superfície e os cátions na adjacência. Na escória fundida, a adição gradual de cátions resulta na quebra progressiva dessas ligações de oxigênio com a formação de oxigênio não-ligante (NBO) e isto acaba por elevar a tensão superficial da escória (XU, J. fang *et al.*, 2016).

Para estudar essa propriedade e avaliar a influência da temperatura e composição química de escórias metalúrgicas, diversos métodos experimentais foram desenvolvidos através dos anos. A tabela 3.12 apresenta alguns dos principais métodos de determinação de tensão superficial de escórias em altas temperaturas. Para descrição mais detalhada dos métodos, é recomendável consultar (KEENE, 1995).

Tabela 3.12 - Apresentação dos métodos mais usuais na determinação de tensão superficial de escórias metalúrgicas.

Método	Determinação	Observações
<i>Maximum Bubble Pressure</i>	$\gamma = \frac{r}{2} \cdot (P_{max})$	Requer correção de esfericidade de Schrödinger
<i>Sessile Drop</i>	$\gamma = \frac{(2 \cdot X_L)^2}{H} \cdot g \cdot \rho$	Presença de erros devido à geometria da gota
<i>Pendant Drop</i>	$\gamma = \frac{\rho \cdot g \cdot d_e^2}{H}$	Requer cálculo de fatores de forma
<i>Drop Weight</i>	$\gamma = \frac{W}{2 \cdot \pi \cdot r \cdot f}$	Requer fatores determinados empiricamente
<i>Detachment Method</i>	$\gamma = \frac{(W_{max} \cdot g)}{4 \cdot \pi \cdot r} \cdot F$	Requer cálculo de correção de forma
<i>Levitating Drop</i>	$\gamma = \frac{3}{8} \cdot \pi \cdot m \cdot \omega_n^2$	Presença de erros na medição de temperatura

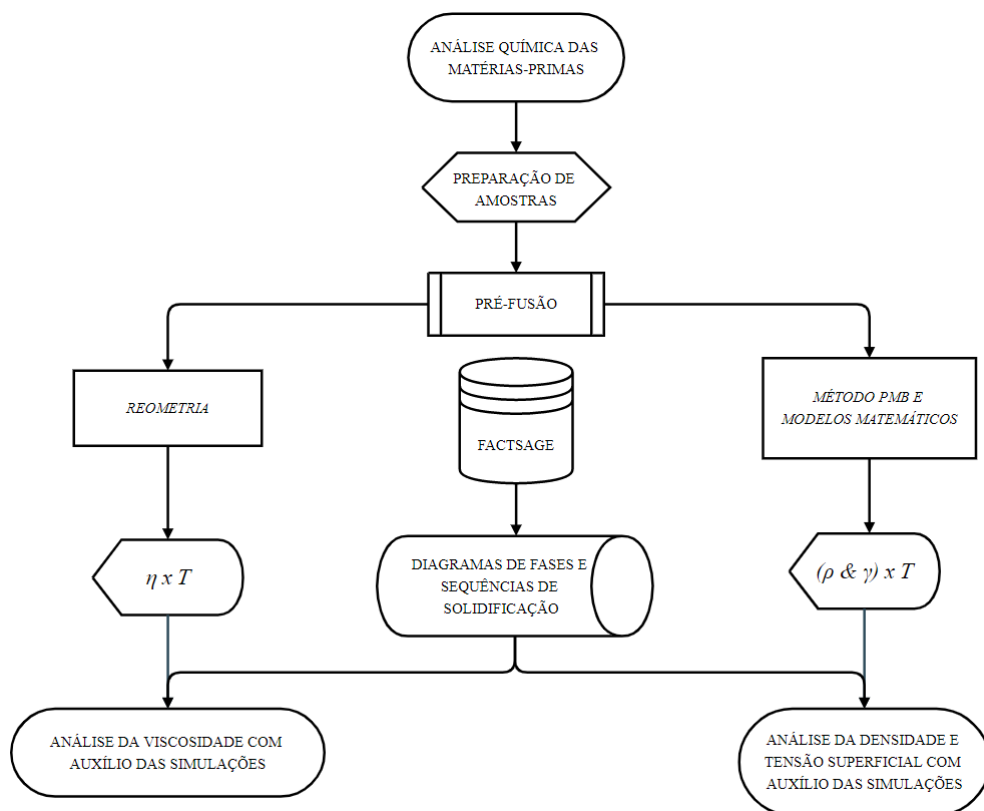
Fonte: (KEENE, 1995).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia implementada neste trabalho se deu pela confecção de cinco escórias com diferentes composições químicas, a partir de matérias-primas industriais, seguida pela pré-fusão das mesmas e consequente realização de experimentos de reometria com pêndulo rotativo e método de Pressão Máxima de Bolha. Paralelamente, simulações via termodinâmica computacional (Factsage) e utilização de modelos matemáticos foram empregadas, a fim de complementar o trabalho e auxiliar na interpretação dos resultados obtidos via experimentos. A figura 4.1 ilustra esquematicamente o fluxograma dos procedimentos experimentais.

Na sequência, as etapas de preparação de amostras, equipamentos envolvidos no experimento e métodos de simulação são descritos. Todos os equipamentos descritos na metodologia deste trabalho estão situados nas instalações do *Institut für Eisen- und Stahltechnologie* (IEST), parte da Technische Universität Bergakademie Freiberg (TUBAF), Leipziger Straße 34, 09599, Freiberg, Alemanha.

Figura 4.1 - Fluxograma com os procedimentos realizados neste trabalho.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

4.1 MATÉRIAS-PRIMAS E PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

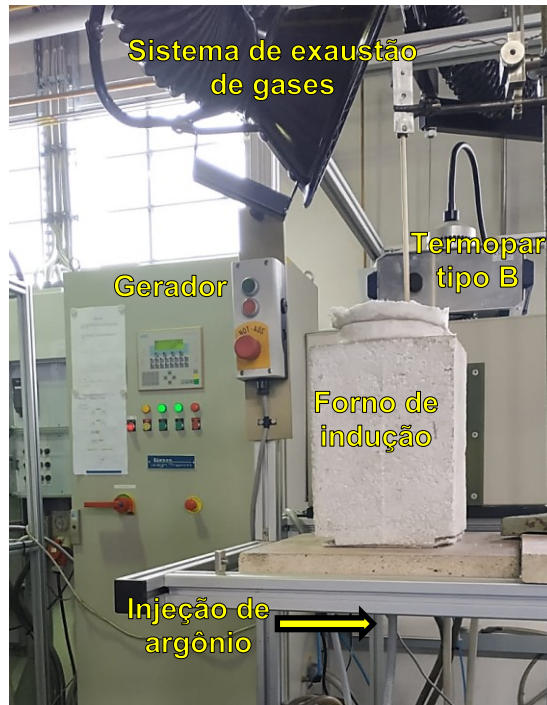
A análise química das matérias-primas base de escória industrial CaO, Al₂O₃, e SiO₂ de alta pureza utilizadas na confecção das escórias foi realizada por espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF; Bruker AXS S8 Tiger, Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Alemanha). Na sequência, as amostras possuindo razão teórica CaO/Al₂O₃ de 70/30, foram misturadas com teores de SiO₂ de 1, 5, 10, 15 e 20 (% em massa), resultando em cinco amostras de escória diferentes, com massa de aproximadamente 100g cada, para medições de viscosidade e de densidade e tensão superficial. As amostras foram denominadas: C7A3S1, C7A3S5, C7A3S10, C7A3S15 e C7A3S20. Cada escória passou por uma etapa de secagem de 12h em uma mufla a 120 °C para eliminar o máximo de umidade possível antes da pré-fusão, conforme procedimento padrão no IEST (YEHOROV; MA; VOLKOVA, 2021).

4.2 EQUIPAMENTOS E MÉTODOS

4.2.1 Forno de pré-fusão (MFG-40)

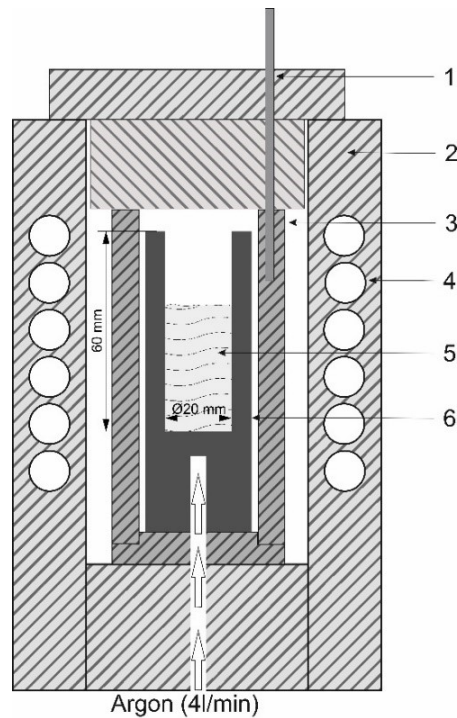
Cerca de 35,0 g das misturas de óxidos para as medições de viscosidade foram adicionadas em cadinhos de molibdênio (diâmetro interno de 20 mm e altura interna de 60 mm) a fim de produzir uma altura de escória fundida dentro do cadinho adequada para o ensaio de viscosidade e no método PMB. Os cadinhos foram posicionados dentro de um susceptor de grafita para pré-fusão das misturas de óxidos em um forno elétrico de indução sem núcleo. O forno MFG-40 (figura 4.2) foi usado para pré-fundir a escória presente no cadinho de molibdênio através de aquecimento indutivo do susceptor de grafita. A fusão ocorreu em uma atmosfera de argônio (4 L/min). Uma atmosfera inerte não é necessária para esta escória, mas foi necessária para evitar a oxidação do cadinho de molibdênio. A temperatura das fusões neste forno foi controlada via termopar tipo B, onde este enviava sinais referentes à temperatura para um sistema de controle auxiliar e este, por sua vez, enviava sinais de controle de energia para o gerador. O aquecimento se deu com uma taxa de 15°C/min até a temperatura de 1650°C, onde todas as amostras permaneceram por 30 min para homogeneização. O resfriamento se deu numa taxa de 30°C/min afim de minimizar tensões no material refratário causadas por gradientes térmicos. A representação esquemática do forno MFG-40 é mostrada na figura 4.3.

Figura 4.2 - Imagem do sistema de pré-fusão via forno MFG-40 com indicações dos constituintes do sistema.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Figura 4.3 - Representação esquemática do forno de pré-fusão MFG-40. 1) Termopar tipo B; 2) Revestimento refratário; 3) Susceptor de grafita; 4) Bobina de indução; 5) Escória fundida; 6) Cadinho de molibdênio.

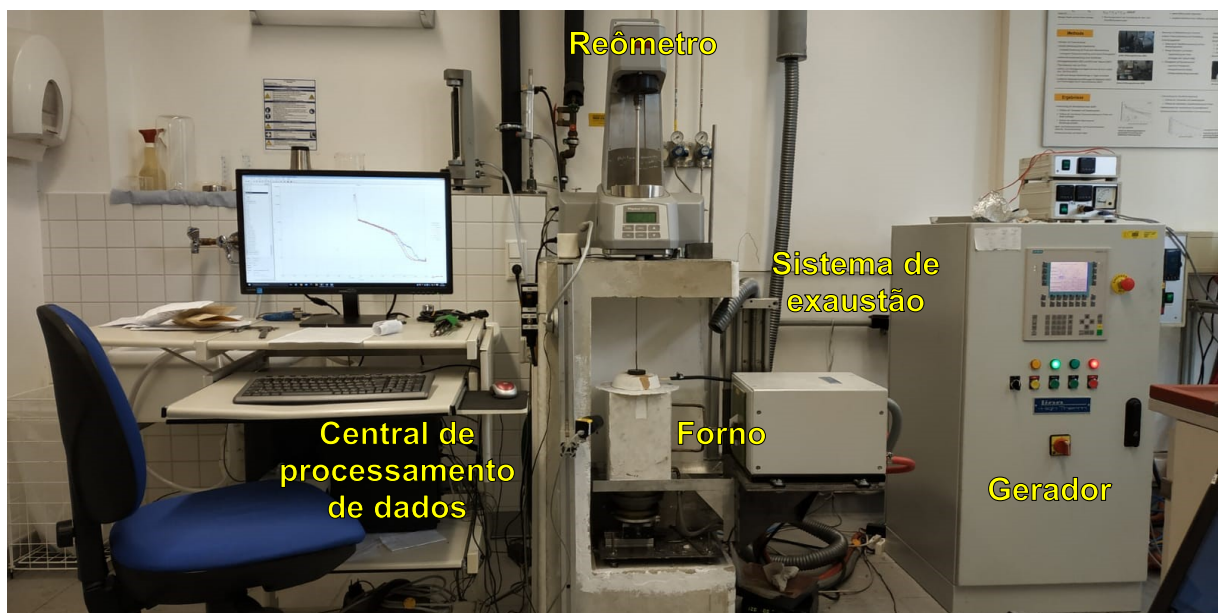


Fonte: Elaborado pelo Autor.

4.2.2 Ensaio de reometria via pêndulo rotacional

As amostras de escória previamente fundidas em cadinhos de Mo foram utilizadas na medição da viscosidade, que foi realizada de acordo com o método de pêndulo rotativo descrito em (HELLER *et al.*, 2013), (CHEBYKIN *et al.*, 2017) e (KOVTON *et al.*, 2020) e é ilustrada na figura 4.4 e 4.5. O sistema de aquecimento, monitoramento de temperatura e proteção com gás inerte é similar ao descrito para o forno MFG-40. As amostras de escória foram aquecidas até a temperatura alvo de 1650 °C a uma taxa de 15-18°C/min, seguido por um tempo de espera de 30 min para homogeneização, em um forno de indução sem núcleo, com injeção de argônio a uma taxa de 260 L/min (pela parte superior e inferior do cadinho de Mo) a fim de criar uma atmosfera protetora e prevenir a oxidação dos susceptores de grafita e cadinho de Mo e a contaminação das escórias fundidas pelos gases atmosféricos. A temperatura foi controlada por um termopar tipo B na parte superior e inferior do cadinho de Mo.

Figura 4.4 - Imagem da instrumentação do experimento de reometria com indicação dos constituintes.



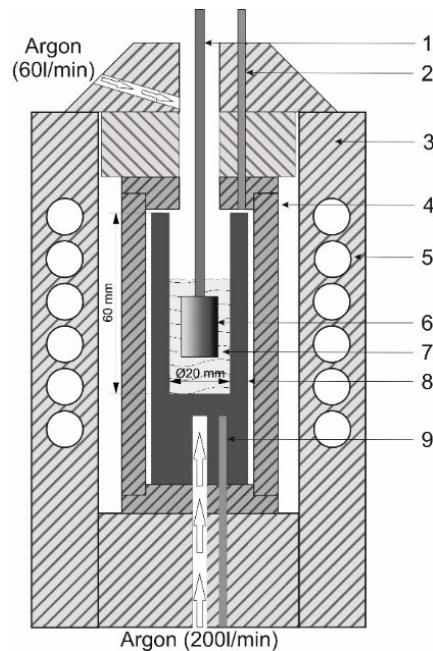
Fonte: Elaborado pelo Autor.

Para posicionar o pêndulo rotativo na profundidade de medição específica para este experimento, ou seja, 7 mm abaixo da superfície da escória fundida, o nível da superfície da escória teve que ser determinado em primeiro lugar, a fim de ser usado na equação 35:

$$\Delta H = H_b \left[1 - \left(\frac{R_b}{R_{mc}} \right)^2 \right] + H_{md} \left[1 - \left(\frac{R_{rod}}{R_{mc}} \right)^2 \right] \quad (\text{Eq. 35})$$

onde ΔH é a profundidade de imersão H_b é a altura do pêndulo, R_b é o raio do pêndulo R_{mc} é o raio do cadinho de Mo, H_{md} é a profundidade de medição específica (7 mm) e R_{rod} é o raio da haste de Mo presa ao pêndulo.

Figura 4.5 - Representação esquemática do experimento de reometria com o pêndulo em posição. 1) haste de Mo; 2) Termopar tipo B superior; 3) Revestimento refratário; 4) Susceptor de grafita; 5) Bobina de indução; 6) Pêndulo de Mo; 7) Escória fundida; 8) Cadinho de Mo; 9) Termopar tipo B inferior.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Esta etapa foi realizada pela imersão lenta do pêndulo giratório (~ 30 rpm) na escória dentro do cadinho de Mo durante o tempo de espera a 1650°C . A cabeça magnética de um Reômetro (MCR 301, Anton Paar GmbH, Graz, Áustria) registrou o torque durante a rotação do pêndulo de Mo. Após a aquisição da profundidade de medição (H_{md}), a viscosidade foi medida durante o resfriamento das amostras na taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até a solidificação (Eq. 36):

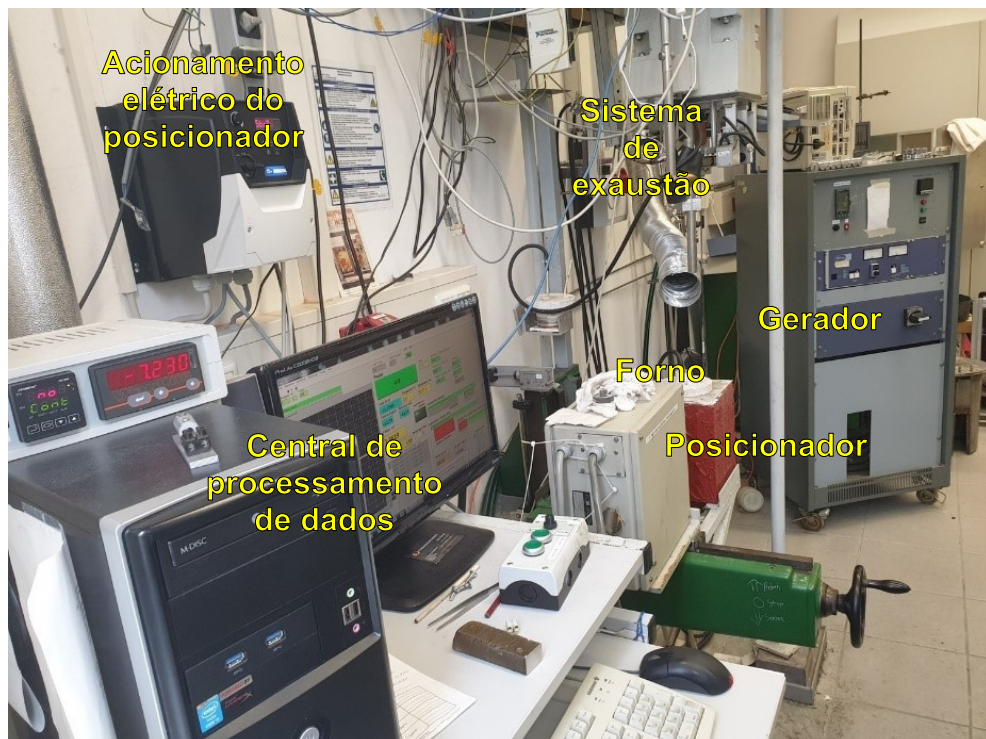
$$\eta = \frac{M}{8 \cdot \pi^2 \cdot n \cdot H_b} \left(\frac{1}{R_b^2} - \frac{1}{R_{mc}^2} \right) \quad (\text{Eq. 36})$$

onde η é a viscosidade dinâmica [$\text{Pa}\cdot\text{s}$], M é o torque [$\text{N}\cdot\text{m}$] e n é número de rotações por minuto [rpm]. O procedimento foi repetido três vezes para reprodutibilidade dos resultados. A posição de medição do pêndulo giratório é ilustrada pela figura 4.5. Erros associados ao experimento podem ser encontrados em (HELLER *et al.*, 2013).

4.2.3 Método da Pressão Máxima de Bolha (PMB)

Após a realização dos experimentos de reometria, as amostras ainda presentes nos cadinhos de Mo seguem para a determinação de densidade e tensão superficial via o método Pressão Máxima de Bolha (figura 4.6). A célula de medição utilizada neste experimento foi previamente relatada em (DUBBERSTEIN, T. *et al.*, 2011), (DUBBERSTEIN; HELLER, 2013), (KOROBENIKOV *et al.*, 2020) e (YEHOROV; MA; VOLKOVA, 2021). O sistema de aquecimento, monitoramento de temperatura e proteção com gás inerte, assim como o experimento de reometria, é similar ao descrito para o forno MFG-40.

Figura 4.6 - Imagem da instrumentação do experimento de PMB com indicação dos constituintes.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Um acionamento elétrico controla o posicionamento vertical do forno com precisão micrométrica e as bolhas para a medição são sopradas através do capilar de molibdênio. Argônio é injetado a 60 L/min da parte superior e 200 L/min da parte inferior. A temperatura das amostras é medida por dois termopares tipo B, um abaixo, em contato com o fundo do cadinho e o outro, 20 mm acima do fundo do cadinho em contato com sua parede externa. A altura da escória é normalmente 5-10 mm acima do nível do termopar. O método PMB consiste em aquecer a amostra de escória a uma temperatura desejada seguido de um tempo de 30 min para homogeneização. O argônio é injetado através do capilar a uma taxa de 0,3 ml/min. O acionamento elétrico eleva lentamente o forno até que o capilar de molibdênio entre em contato com a escória líquida, gerando variação na pressão (base dos cálculos) na ponta do capilar. Assim é possível obter o “ponto de contato”, essencial para os cálculos. O capilar é então imerso na escória fundida até uma profundidade de 4 mm e a pressão em pelo menos 10 bolhas geradas pelo fluxo de argônio na ponta do capilar é medida. Deste ponto em diante, as medições começam. O procedimento é contínuo durante a imersão (modo de imersão) em intervalos de 1 mm até uma profundidade de 20 mm e durante a retirada (modo de retirada), onde as medições foram feitas em intervalos de 1 mm até uma profundidade de 4 mm. Essas medidas foram repetidas pelo menos duas vezes para garantir a reprodutibilidade dos resultados. Entre as medições em diferentes temperaturas, o capilar é completamente removido da escória e outra temperatura é selecionada. As temperaturas entre 1650 e 1450°C com intervalos de 50°C foram utilizadas. Uma esquematização mais detalhada do experimento é apresentada na figura 4.7.

Os resultados obtidos para densidade (ρ) [kg/m^3] e tensão superficial (γ) [mN/m] foram obtidos, respectivamente, por meio da utilização dos dados de regressão linear com as seguintes equações 37 e 38 (DUBBERSTEIN; HELLER, 2013):

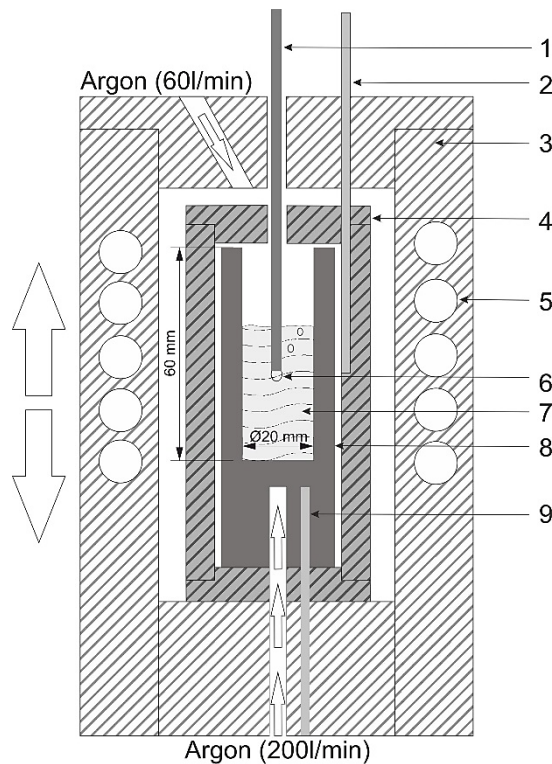
$$\rho = \frac{\Delta P_{max}}{g \cdot \Delta h_{corr}} \quad (\text{Eq. 37})$$

Onde: P_{max} é a pressão máxima da bolha, g é a aceleração gravitacional e h_{corr} é a profundidade de imersão corrigida do capilar.

$$\gamma = \frac{rp}{2} \left[1 - \frac{2}{3} \left(\frac{rpg}{p} \right) - \frac{1}{6} \left(\frac{rpg}{p} \right)^2 \right] \quad (\text{Eq. 38})$$

Onde: r é o raio capilar, $p = p_{\max} - \rho gh$ é o fator de correção da pressão, g é a aceleração gravitacional, ρ é a densidade da escória. O fator de correção foi desenvolvido por Schrödinger a fim de considerar efeitos da gravidade (KOROBEINIKOV *et al.*, 2020).

Figura 4.7 - Representação esquemática do experimento de Pressão Máxima de Bolha. 1) Capilar de Mo; 2) Termopar tipo B lateral; 3) Revestimento refratário; 4) Susceptor de grafita; 5) Bobina de indução; 6) Bolha de Ar; 7) Escória fundida; 8) Cadinho de Mo; 9) Termopar tipo B inferior.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

4.3 SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL

As simulações termodinâmicas realizadas no presente trabalho foram feitas através do software FactSage 7.2, (FactPS, FTOxid, todos "Base-Phase") (Thermfact / CRCT Montreal, Canadá e GTT-Technologies, Aachen, Alemanha). Este foi o software escolhido para a realização das simulações, visto que é o disponível no IEST. As simulações se deram em duas etapas: solidificação em equilíbrio e construção de diagrama de fases em equilíbrio com um sistema pseudoternário ($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) com teor fixo de MgO , a fim de satisfazer os cinco

grupos de escórias em termos de composição química. A tabela 5.3 apresenta as composições químicas modificadas que foram utilizadas na simulação da solidificação em equilíbrio.

- Sequência de solidificação

As investigações experimentais, como respeito à solidificação das escórias, foram simuladas termodinamicamente no programa Factsage 7.2, onde as composições químicas das cinco escórias foram simuladas na faixa de temperatura de 1700 °C a 25°C, sob uma pressão de 1 atm. Para esta simulação foi utilizada um submódulo do programa Factsage 7.2 chamado "*Equilibrium*" com as bases de dados FactPS, FToxid e FTmisc. Para garantir que as transformações ocorressem em todas as fases do sistema, as seguintes fases base do banco de dados foram escolhidas: FTmisc-FeLQ, FToxid-SLAGA, FToxid-SPINA, FToxid-MeO_A, FToxid-cPyrA, FToxidPyr, FToxid-pPyrA, FToxid-LcPy, FToxid-LcPy-LcPy, FToxid-WOLLA, FToxid-Bered, FToxidbC2SA, FToxid-aC2SA, FToxid-Mel_A, FToxid-OlivA, FToxid-Cord, FToxid-Mull, FToxid-CAFS, FToxid-CAF6, FToxid-CAF3, FToxid-CAF2, FToxid-CAF1, FToxid-C2AF, FToxid-CAFS, FToxidCAF6, FToxid-CAF3, FToxid-CAF2, FToxid-CAFox1, FToxid-CFox1, FToxid-C2A. O esquema de cálculo “transiente” foi usado para calcular a temperatura liquidus e solidus das escórias examinadas. Além das temperaturas liquidus e solidus, as frações de fases sólidas foram obtidas e descritas em função da temperatura na forma de gráficos.

- Diagrama de fases em equilíbrio

Com o FactSage 7.2, submódulo “*Phase Diagram*” e com as bases de dados FactPS, FToxid e FTmisc, o diagrama de fase do sistema de três componentes SiO₂-Al₂O₃-CaO, normalizados para 100%, com o teor de 8% de MgO foi calculado para a temperatura de 1650 °C. Neste submódulo, o programa é limitado a apenas 4 espécies, por isso os quatro principais elementos dos sistemas investigados neste trabalho foram selecionados. O teor de MgO para as escórias era de 8,10% para C7A3S1, 8,06% para C7A3S5, 8,03% para C7A3S10, 8,00% para C7A3S15 e 7,95 para C7A3S20 então, por motivos de representatividade e devido à limitação do programa nesta questão, o valor de 8,00% para MgO foi utilizado na contração do diagrama de fases. Os seguintes dados foram escolhidos como a fase básica: FToxid-SLAGA, FToxid-

SPINA, FToxid-MeO_A, FToxid-cPyrA, FToxid-oPyr, FToxid-pPyrA, FToxid-LcPy, FToxid-WOLLA, FToxid-CPyrA, FToxid-oPyr, FToxid-pPyrA, FToxid-LcPy, FToxid-WOLLA, FToxid-ToxidC, FToxidCS aC2SA, FToxid Mel_A, FToxid-OlivA, FToxid-Mull.

4.4 MÉTODOS MATEMÁTICOS

A fim de complementar os resultados de densidade e tensão superficial, bem como realizar a comparação dos resultados experimentais obtidos com valores teoricamente calculados, a utilização de um modelo matemático para cálculo de densidade e outro para o cálculo de tensão superficial foi realizada. Além disto, através dos resultados de viscosidade obtidos via reometria de pêndulo rotacional, o cálculo da energia de ativação das escórias foi realizado, através do método de Arrhenius (equação 28).

- Modelo matemático para estimativa da densidade

Este modelo é descrito por (MILLS, K. C., 2011) e é derivado diretamente de outros modelos termodinâmicos. Neste modelo, a densidade em função da composição química e temperatura é calculada utilizando-se os volumes molares dos óxidos puros, obtidos a partir de suas respectivas massas molares e frações molares na mistura. Além da composição química, alguns fatores de correção empíricos são utilizados na equação da estimativa de densidade, visto que existe uma dependência da estrutura da escória. As escórias investigadas possuem cadeias, anéis e estruturas básicas de silicatos na sua estrutura, dependentes do teor de SiO₂ e da natureza dos cátions (MILLS, K. C.; KEENE, 1987). Por fim, um coeficiente que depende da temperatura é utilizado e, este foi obtido a partir de dados experimentais a 1500°C. O modelo é descrito pela equação 39, onde M_i é a massa molar de um óxido, X_i é a fração molar de um óxido, V_i é o volume molar de um óxido e (dV/dT) = 0,01% K⁻¹. Fatores de correção estruturais (f): CaO = 20,7; Fe₂O₃ = 38,4; MnO = 15,6; MgO = 16,1; Na₂O = 33; K₂O = 51,8; TiO₂ = 24; P₂O₅ = 65,7; SiO₂ = (19,55 + 7,97XSiO₂); Al₂O₃ = (28,3 + 32XAl₂O₃ 31,45X²Al₂O₃); Cr₂O₃ = 38.

$$\rho = \frac{\sum M_i \cdot X_i}{\sum X_i \cdot f \cdot V_i \times \left[1 + \frac{dV}{dT} (T - 1773) \right]} \quad (\text{Eq. 39})$$

- Modelo matemático para estimativa da tensão superficial

Para calcular a tensão superficial de acordo com a composição e temperatura, regras de aproximação expandidas foram usadas para estimar a tensão superficial dos sistemas SiO₂-Al₂O₃-CaO-MgO com base nas regras de aproximação de solução regular de quantidades molares em excesso para o sistema binário. A tensão superficial da escória fundida para diferentes composições e temperaturas foi calculada da seguinte forma (XIN *et al.*, 2019):

$$\gamma = \sum \left\{ X_i \cdot \left[\gamma_{i,R} + \frac{\partial \gamma_i}{\partial T} (T - T_R) \right] + \sum_{i < j} a_{ij} \cdot X_i \cdot X_j \right\} \quad (\text{Eq. 40})$$

onde: X_i é a fração molar de um óxido, $\gamma_{i,R}$ é a tensão superficial parcial de um óxido na temperatura de referência T_R e $(\partial \gamma_i / \partial T)$ é o coeficiente de temperatura de um óxido, sendo a_{ij} a representação do fator de interação entre dois óxidos do sistema.

Como mencionado por CANCIAM (2012), a influência da temperatura sobre a viscosidade de um líquido é um fator importante para descrever seu comportamento e, uma maneira de se descrever a influência desse fator se dá através da determinação da energia de ativação (E_η). As energias de ativação das escórias com conteúdo variável de SiO₂ foram determinadas convertendo as viscosidades da escória medidas para a forma logarítmica natural como a viscosidade sobre o inverso da temperatura em Kelvin ($1/T$), pelo método de Arrhenius (equação 28). As energias de ativação foram representadas como a inclinação da curva durante o período dominado por líquido.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISE QUÍMICA DAS MATÉRIAS-PRIMAS

A análise química das matérias-primas utilizadas na confecção das escórias realizada por espectrometria de fluorescência de raios-X pode ser vista na tabela 5.1. A sequência experimental adotada é comum para este tipo de investigação no IEST. Isso ocorre pelo fato de existir a vantagem de se utilizar o mesmo cadinho de Mo desde a pré-fusão até o experimento pelo método PMB. Por outro lado, ao longo dos experimentos, mesmo utilizando-se fornos com atmosfera inerte, existe variação na composição química das amostras. Por este motivo, foi realizada a análise química das matérias-primas antes dos experimentos ao invés de posteriormente. A composição química das misturas de escórias calculada a partir das composições químicas das matérias-primas se encontra no APÊNDICE A deste trabalho (tabela 9.1). Tais composições não foram utilizadas diretamente nas simulações, porém são representativas para a caracterização das escórias investigadas.

Tabela 5.1 - Composição química das matérias-primas industriais utilizadas na mistura das escórias (% em massa).

Matéria- prima	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	MnO	Cr ₂ O ₃	K ₂ O	P ₂ O ₅	Na ₂ O	TiO ₂
CaO	96,87	0,22	0,90	0,86	0,97	0,04	0,00	0,07	0,06	0,00	0,00
Al ₂ O ₃	9,63	69,94	1,09	17,82	1,00	0,12	0,11	0,01	0,01	0,07	0,20
SiO ₂	0,01	0,01	98,60	0,01	0,52	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,87

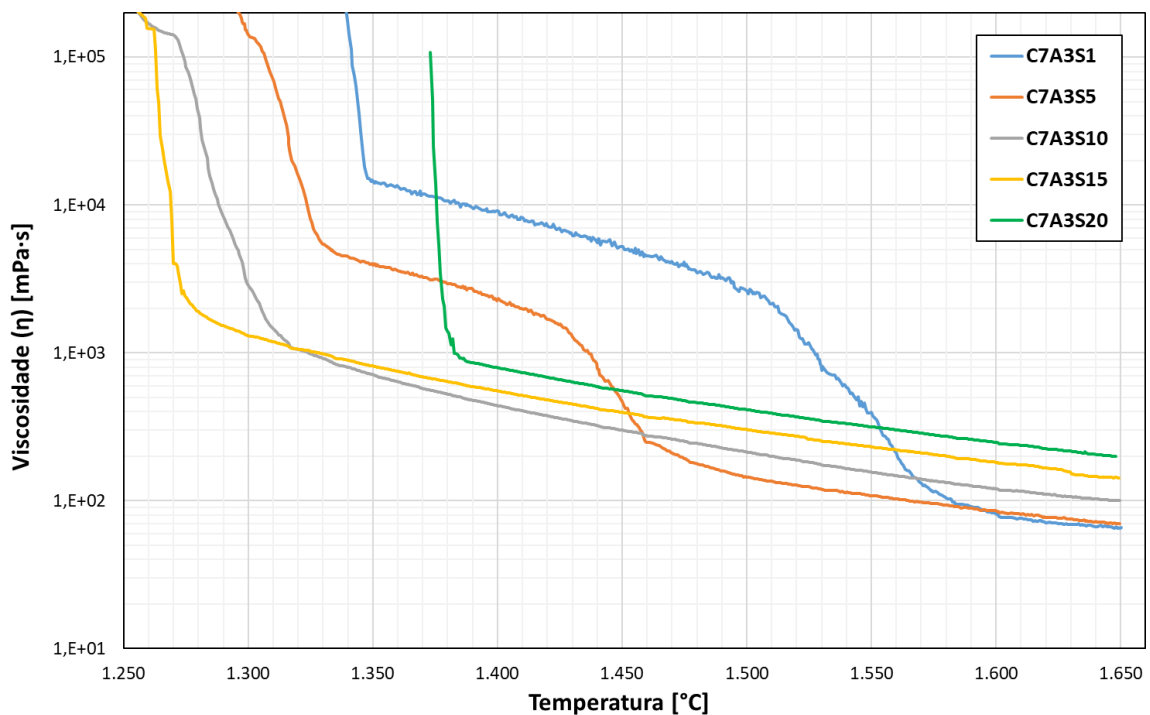
Fonte: Elaborado pelo Autor.

5.2 VISCOSIDADE A PARTIR DOS ENSAIOS DE REOMETRIA

As escórias de dessulfuração apresentaram (Figura 5.1), qualitativamente, maiores valores de viscosidade com o aumento do SiO₂ em temperaturas mais elevadas. Este comportamento está de acordo com a literatura consultada (YEHOROV; MA; VOLKOVA, 2021). A 1650 °C, as escórias C7A3S1 e C7A3S5 eram heterogêneas, ou seja, constituíam-se da fase de escória líquida e uma fração da fase sólida, de acordo com o diagrama de fases simulado via Factsage apresentados na figura 5.2 e que serão discutidos mais adiante. A

diferença entre os valores nesta faixa é devido ao diferente teor de SiO_2 , ou seja, quanto maior o teor de SiO_2 , mais viscosa é a escória, já que esta espécie é uma conhecida formadora de rede. Para escórias com 1 e 5 % de SiO_2 , pode-se observar uma mudança abrupta no comportamento da viscosidade em aproximadamente $1620\text{ }^\circ\text{C}$ e $1490\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Após a mudança repentina no comportamento dessas escórias, sua viscosidade aumentou de forma contínua com a diminuição da temperatura e o aumento da fração sólida. Isso está relacionado às transformações de fase que ocorrem na fase líquida das escórias em função da temperatura e é discutido mais adiante neste trabalho. Os valores de viscosidade para as escórias contendo 10, 15 e 20% de SiO_2 foram maiores em temperaturas acima de aproximadamente $1570\text{ }^\circ\text{C}$ em comparação com a escória contendo 1% de SiO_2 e aproximadamente $1460\text{ }^\circ\text{C}$ em comparação com a escória contendo 5 % de SiO_2 . No entanto, elas preservaram seu comportamento inicial até temperaturas mais baixas, sem mudanças bruscas durante o resfriamento.

Figura 5.1 - Gráfico de viscosidade em função da temperatura para as escórias investigadas com variação no teor de SiO_2 .



Fonte: Elaborado pelo Autor.

A Tabela 5.2 indica a faixa de temperatura até a solidificação completa das amostras para uma etapa de $25\text{ }^\circ\text{C}$. Com exceção para a escória C7A3S20, o aumento do teor de SiO_2

levou a uma diminuição da temperatura crítica do fluxo viscoso. A maior temperatura *solidus* da escória com 20 % de SiO₂ pode estar relacionada a uma combinação de transformações de fase em uma pequena faixa de temperatura, como pode ser visto na figura 5.7. A variação da viscosidade em função da temperatura está associada com mudanças na estrutura da escória líquida, além de formação de fases sólidas durante o resfriamento. A discussão destes fenômenos será realizada na sequência, após a apresentação dos resultados obtidos via simulação computacional.

Tabela 5.2 - Valores de viscosidade (mPa·s) obtidos experimentalmente em função do teor de SiO₂ e temperatura a cada passo de 25 °C.

Temperatura (°C)	Teor de SiO ₂ (% em massa)				
	1%	5%	10%	15%	20%
1650	65,48	70,07	100,21	142,08	199,43
1625	73,32	79,08	112,74	169,80	229,83
1600	90,12	88,10	125,3	188,98	257,91
1575	157,12	99,77	142,89	214,10	292,19
1550	564,10	113,35	164,49	241,20	330,37
1525	1710,73	129,92	192,41	278,06	376,43
1500	3112,91	157,58	226,28	318,28	434,31
1475	4266,16	229,23	247,08	361,04	586,94
1450	5708,18	784,19	319,16	417,61	673,72
1425	7555,84	1823,15	386,77	493,84	709,75
1400	8982,41	2613,05	476,65	587,39	856,60
1375	9605,83	3391,73	599,44	713,03	24812,8
1350	12316,29	4400,30	787,79	879,47	-
1325	-	33197,14	1186,35	1111,26	-
1300	-	280812,00	2968,57	1510,35	-
1250	-	-	-	-	-

Fonte: Elaborado pelo Autor.

5.3 SIMULAÇÕES

A tabela 5.3 apresenta a composição química modificada que foi utilizada para as simulações de solidificação em equilíbrio. Esta modificação se deve ao fato de as escórias industriais apresentarem 11 espécies de óxidos, o que acarretou em simulações incompletas ou

não-condizentes com a literatura. Por isso, os 6 principais óxidos presentes nas escórias foram selecionados a fim de produzir resultados próximos à realidade (pelo menos 99,61% da composição original é composta pelos óxidos selecionados) e gerar resultados coerentes que pudessem ser utilizados na interpretação dos resultados experimentais. Os valores de Al_2O_3 foram projetados para permanecerem em torno de 30%, sendo a adição de SiO_2 vinculada com a diminuição da matéria-prima rica em CaO. Sabe-se que SiO_2 e MgO tem grande influência sobre a basicidade de escórias, porém CaO/Al_2O_3 é normalmente utilizada na prática industrial. Além da composição química, a temperatura liquidus e solidus de cada escória, bem como a basicidade binária estão apresentadas na tabela 5.3. A partir dos resultados é possível perceber a influência de SiO_2 sobre as propriedades: com o aumento do teor de silício, a basicidade binária foi reduzida, pois o teor de CaO foi reduzido consecutivamente na preparação das misturas. O aumento de SiO_2 acarretou na diminuição da temperatura liquidus em todos os casos e teve o mesmo efeito sobre a temperatura solidus, exceto para o último caso. Isto está relacionado com a aproximação desta escória de uma região com tendência à formação de espinélios conforme figura 5.2.

Tabela 5.3 - Composição química modificada utilizada nas simulações termodinâmicas, temperatura *liquidus*, temperatura *solidus* e basicidade binária (CaO/Al_2O_3) das escórias investigadas.

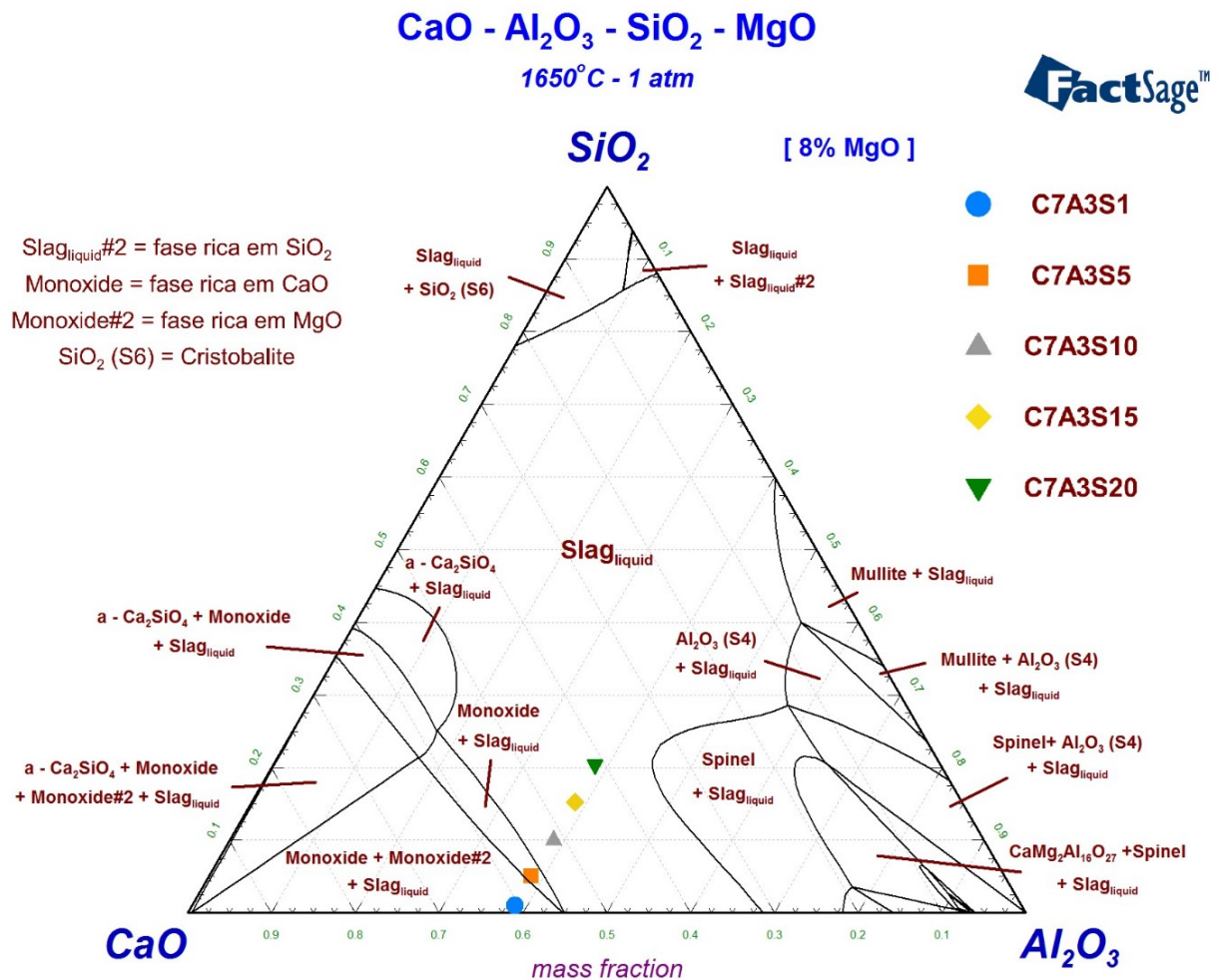
Amostra	Composição química (% em massa)						T_{liq} (°C)	T_{sol} (°C)	$\frac{CaO}{Al_2O_3}$
	CaO	Al_2O_3	SiO_2	MgO	Fe_2O_3	MnO			
C7A3S1	59,77	30,06	0,98	8,12	0,99	0,08	2034,32	1378,40	1,99
C7A3S5	55,83	30,04	5,00	8,08	0,97	0,08	1873,11	1305,15	1,86
C7A3S10	50,79	30,11	10,02	8,06	0,95	0,07	1662,54	1287,54	1,69
C7A3S15	45,72	30,17	15,09	8,03	0,92	0,07	1501,69	1213,30	1,52
C7A3S20	40,83	30,13	20,08	7,98	0,90	0,70	1556,60	1360,00	1,36

Fonte: Elaborado pelo Autor

A figura 5.2 apresenta o diagrama de fases em equilíbrio do sistema $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ com 8% MgO à 1650 °C com indicação das composições químicas das escórias investigadas e identificação de cada região no diagrama. A partir dele, é possível afirmar que a escória C7A3S1 se encontra numa região trifásica, sendo composta pela fase de escória líquida e duas fases sólidas, uma fase rica em CaO (*Monoxide*) e uma outra rica em MgO (*Monoxide#2*). Já a

escória C7A3S5 se encontra no campo bifásico, que é composto pela fase escória líquida e uma fase rica em CaO (*Monoxide*). Apesar de essas duas escórias apresentarem fração sólida em 1650 °C, suas viscosidades são menores do que as escórias com 10, 15 e 20% de SiO₂ (figura 5.1). Este comportamento pode estar relacionado com o tamanho e distribuição das partículas sólidas de ambas as fases nos sistemas. Seus efeitos sobre a viscosidade podem não ser tão pronunciados quanto o efeito da polimerização da rede de silicatos da fase líquida conforme o aumento do teor de SiO₂.

Figura 5.2 - Diagrama de fases em equilíbrio do sistema CaO-Al₂O₃-SiO₂ com 8% MgO à 1650 °C com indicação das composições químicas das escórias investigadas.

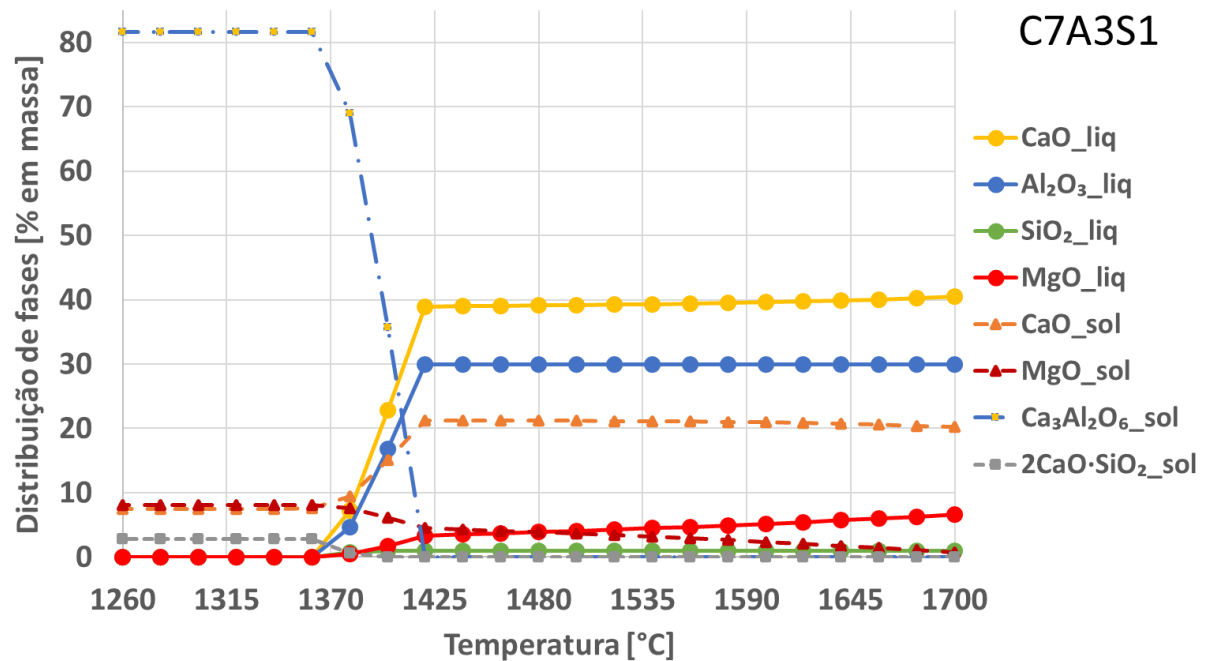


Fonte: Elaborado pelo Autor.

A figura 5.3 apresenta a distribuição de fases (% em massa) em função da temperatura (°C) para o sistema C7A3S1 obtidos através da sequência de solidificação via Factsage. Neste

gráfico, bem como nos gráficos para as demais escórias investigadas, a fase líquida é composta pelas frações líquidas de cada óxido e não por uma única fração líquida referente à mistura homogênea dos óxidos líquidos. O motivo desta apresentação é a visualização da variação nos teores de cada espécie durante as transformações de fase na solidificação. Para esta escória com teor de SiO_2 de 0,98 % em massa, é possível notar a presença de dois monóxidos sólidos já em 1650°C , como foi previamente identificado no diagrama de fases na figura 5.2. Isso não refletiu em aumento de viscosidade, pelo menos em comparação com as escórias que eram homogêneas nesta faixa de temperatura. Percebe-se o aumento do teor da fase sólida rica em MgO e tímida variação no teor da fase sólida rica em CaO com o decréscimo da temperatura. Pode-se perceber também que as frações de CaO , Al_2O_3 e SiO_2 não sofreram alterações significativas até temperaturas de 1420°C . O incremento abrupto da viscosidade observado na figura pode estar relacionado com o aumento de MgO sólido e a possível presença de outras partículas sólidas, visto que se trata de uma escória industrial, com pelo menos 11 óxidos em sua composição. XU, et al. (2015) apresenta a equação de Einstein-Roscoe para descrever o comportamento viscoso de misturas sólido/líquido. Segundo este modelo, pequenas frações de fase sólida, além de sua morfologia, elevam consideravelmente a viscosidade do sistema.

Figura 5.3 - Distribuição de fases em função da temperatura para o sistema C7A3S1.

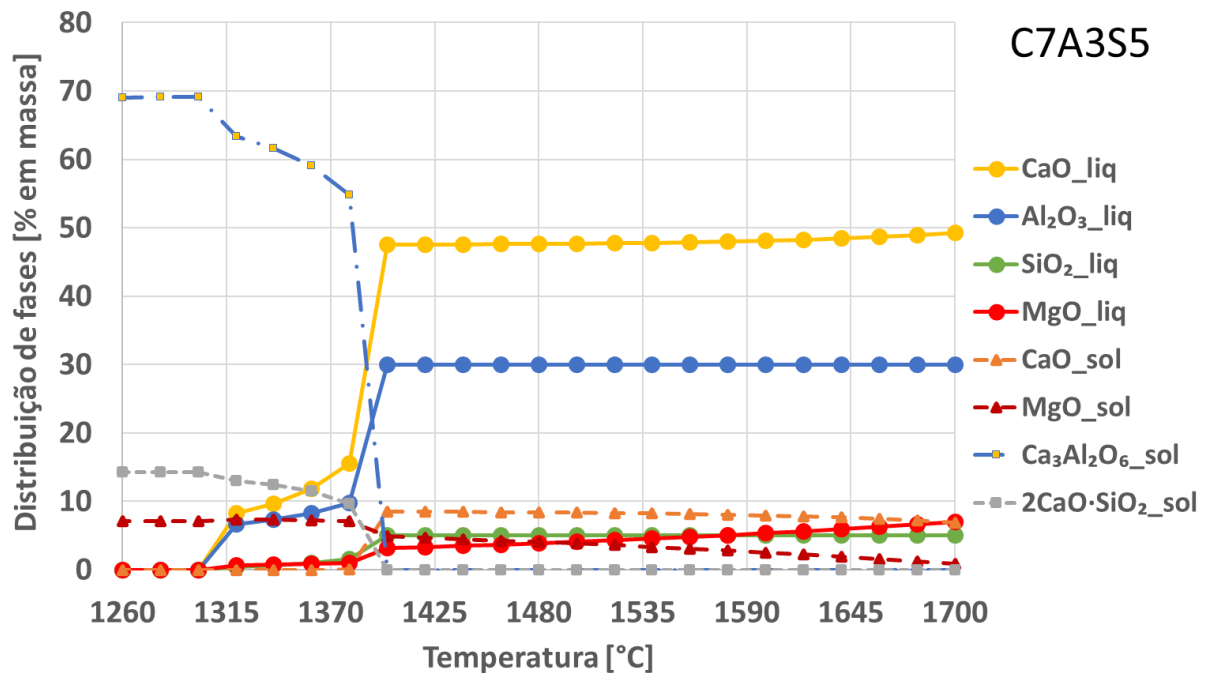


Fonte: Elaborado pelo Autor.

A partir deste ponto, a viscosidade foi aumentando conforme a redução na temperatura, como esperado, sem transformações de fase conforme indica a figura 5.3. Uma região crítica está presente entre uma faixa de 1380-1425°C, onde o restante da fração líquida da escória é consumido para a formação de $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, principalmente, além de $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ e MgO sólidos. Este último processo ocorre até a completa solidificação da amostra.

A figura 5.4 apresenta a distribuição de fases (% em massa) em função da temperatura (°C) para o sistema C7A3S5 obtidos através da sequência de solidificação via Factsage. Esta escória, de acordo com o diagrama de fases da figura 5.2, se encontra na região de escória líquida + monóxido, sendo este monóxido rico em CaO.

Figura 5.4 - Distribuição de fases em função da temperatura para o sistema C7A3S5.



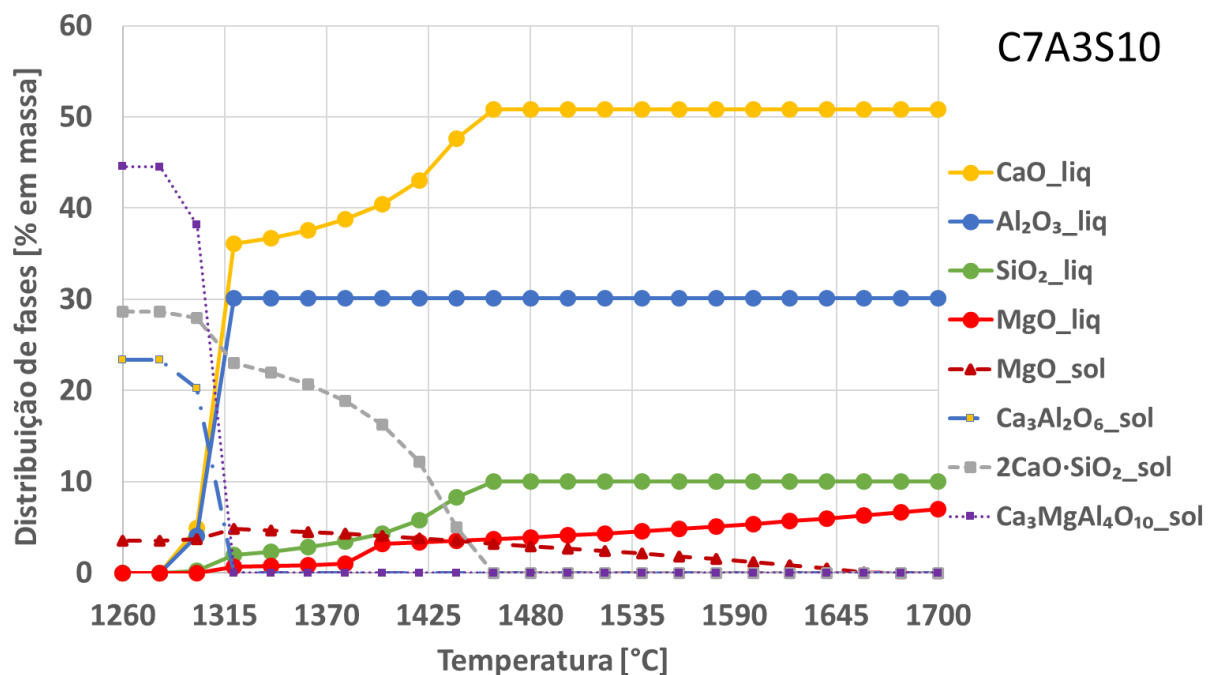
Fonte: Elaborado pelo Autor.

Existe a necessidade de uma compensação de cargas negativas na fase líquida que a estrutura tetraédrica SiO_4^- gera, e esta função é cumprida pelos cátions Ca^{2+} (XU, *et al.* 2015). Devido ao aumento no teor de SiO_2 para 5,00 % é possível observar um pequeno aumento nos valores de viscosidade em temperaturas acima de 1635°C, aproximadamente, em comparação com o caso anterior. Porém, devido ao efeito de compensação de cargas, a escória apresenta valores de viscosidade menores durante o restante do resfriamento em comparação com

C7A3S1, como pode ser visto na tabela 5.2. O crescimento abrupto visualizado em temperaturas próximas à 1500 °C está vinculado ao aumento discreto na fração sólida da fração sólida de MgO e CaO (figura 5.4), que, como visto anteriormente, causa considerável aumento na viscosidade através da relação de Einstein-Roscoe (ROSCOE, 1952). A redução da temperatura causou um aumento na temperatura esperado até temperaturas na faixa de 1370 e 1390 °C, onde se deu início a formação de $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, principalmente, além de $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ e MgO sólidos, pelo consumo do restante da solução líquida de óxidos (figura 5.4). É possível perceber, que a completa solidificação desta escória se deu em temperaturas mais baixas em comparação com a escória C7A3S1 e, isto está de acordo com os valores obtidos experimentalmente (tabela 5.2) e via simulação (tabela 5.3).

A figura 5.5 ilustra a distribuição de fases (% em massa) em função da temperatura (°C) para o sistema C7A3S10 obtidos através da sequência de solidificação via Factsage. Na temperatura inicial do experimento, esta escória era homogênea em 1650°C segundo o diagrama de fases da figura 5.2, mas não pela simulação termodinâmica segundo a tabela 5.3.

Figura 5.5 - Distribuição de fases em função da temperatura para o sistema C7A3S10.



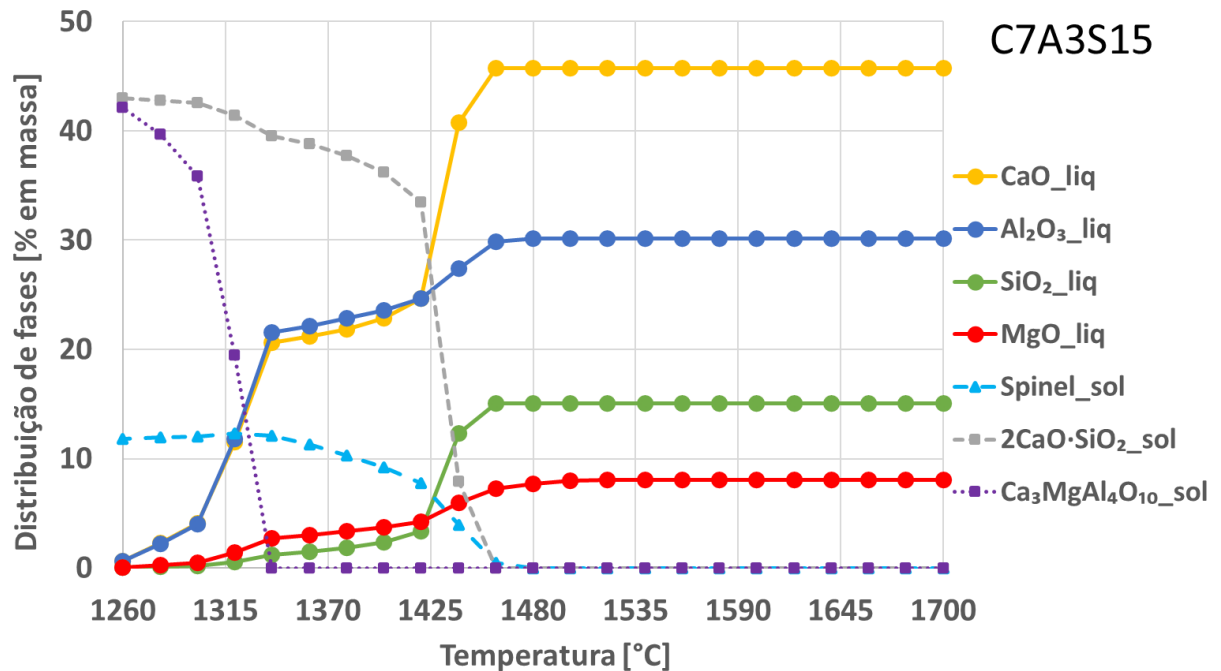
Fonte: Elaborado pelo Autor.

Isto se deve ao fato de o diagrama de fases ter sido calculado apenas com 4 componentes (limite máximo). Para esta escória, não existe um aumento abrupto de viscosidade

como nos casos para 1 e 5% de SiO₂, pois a fração de MgO sólida não alcançou valores tão altos como os valores das escórias de menor teor de SiO₂, gerando um efeito de fração sólida não tão pronunciado. Por outro lado, até temperaturas de aproximadamente 1490°C, esta escória é mais viscosa que a escória C7A3S5. Com o teor de SiO₂ em torno de 10%, o grau de polimerização da escória líquida aumentou e, este efeito é o responsável pelos maiores valores de viscosidade em altas temperaturas (figura 5.1). A fração de MgO líquida se transforma em MgO sólido até temperaturas de 1315°C. As frações líquidas de CaO e SiO₂ se mantêm constantes até 1460°C, quando a formação de 2CaO.SiO₂ sólido se dá início, e essas duas espécies são consumidas no processo. Al₂O₃ está presente no líquido até temperaturas por volta de 1315°C, quando ocorre uma rápida transformação, juntamente com CaO e MgO, produzindo C₃MgAl₄O₁₀ e apenas com CaO, resultando em Ca₃Al₂O₆ (figura 5.5). Esta escória solidifica completamente em temperaturas mais baixas que as escórias anteriores, como pode ser visto na tabela 5.3, resultado próximo ao obtido experimentalmente (figura 5.1).

A figura 5.6 ilustra a distribuição de fases (% em massa) em função da temperatura (°C) para o sistema C7A3S15 obtidos através da sequência de solidificação via Factsage. Esta escória, assim como C7A3S10, é homogênea na temperatura inicial do experimento, como pode ser visto na figura 5.2 e na tabela 5.3. Para esta escória, também não houve um aumento abrupto de viscosidade, a não ser em temperatura próximas à solidificação completa (figura 5.1), o que era esperado. Em comparação com a escória contendo 10% de SiO₂, a escória com 15% de SiO₂ apresentou valores de viscosidade maiores durante todo o experimento. Este comportamento está de acordo com o esperado e, novamente, está relacionado com a polimerização da estrutura líquida da escória. A escória manteve-se homogênea durante uma grande faixa de temperatura e, apresentou transformações de fase por volta de 1460°C. A partir deste momento, a formação de 2CaO.SiO₂, principalmente a partir de CaO e SiO₂ líquidos, e espinélio rico em Al e Mg, que consumiu principalmente os óxidos de alumínio e magnésio. Porém, a formação destas duas espécies não apresentou grande influência sobre o comportamento viscoso da escória. A inclinação da curva apresentou um grande aumento quando a formação de C₃MgAl₄O₁₀ se deu início em temperaturas próximas à 1330°C. Por fim, a temperatura de solidificação completa desta escória foi menor do que a escória C7A3S10, comportamento que está de acordo com o cálculo da temperatura *solidus* apresentado na tabela 5.3.

Figura 5.6 - Distribuição de fases em função da temperatura para o sistema C7A3S15.

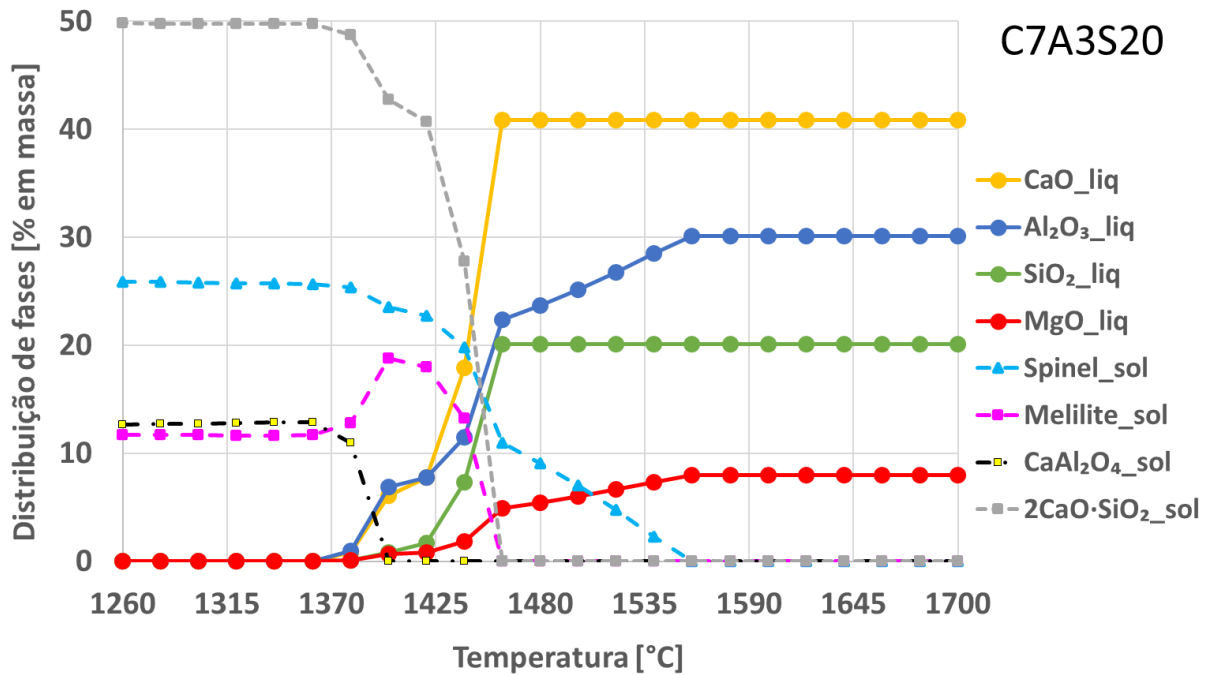


Fonte: Elaborado pelo Autor.

A figura 5.7 ilustra a distribuição de fases (% em massa) em função da temperatura (°C) para o sistema C7A3S20 obtidos através da sequência de solidificação via Factsage. Assim como a escória C7A3S15, a escória C7A3S20 se encontra num estado homogêneo na temperatura inicial do experimento, de acordo com os resultados das simulações termodinâmicas na figura 5.2 e tabela 5.3. Mesmo contendo apenas uma fase líquida em temperaturas elevadas, os valores de viscosidade desta escória foram os maiores dentre todas as escórias investigadas, no período prévio às transformações de fases. Isso ocorre pelo efeito de polimerização da rede de silicatos causado por maiores teores de SiO₂ em comparação com os casos anteriores, estando de acordo com a literatura. A partir de 1550°C aproximadamente, ocorre o consumo de MgO e Al₂O₃ líquidos para a formação da fase espinélio. Apesar da presença de uma fase sólida nesta temperatura, o comportamento viscoso da escória não sofreu alteração. Na sequência do resfriamento, na faixa de temperatura entre 1400 e 1450°C, a composição química da escória se aproxima de uma região de instabilidade no diagrama de fases, onde a formação de 2CaO.SiO₂ e Melilita se inicia. A Melilita é uma fase complexa que é composta pelos 4 principais elementos deste sistema (Ca,Na)₂(Al,Mg, Fe²⁺)[(Al,Si)SiO₇]. A formação de Melilita e 2CaO.SiO₂, concomitantemente com um aumento na taxa de

formação de espinélio e posterior formação de CaAl_2O_4 . Por estas razões, a escória solidifica em temperaturas mais elevadas, se comparada com as anteriores, quebrando a tendência de diminuição da temperatura *solidus* com o aumento do teor de SiO_2 (tabela 5.3) e, conforme os resultados do experimento na tabela 5.2.

Figura 5.7 - Distribuição de fases em função da temperatura para o sistema C7A3S20.

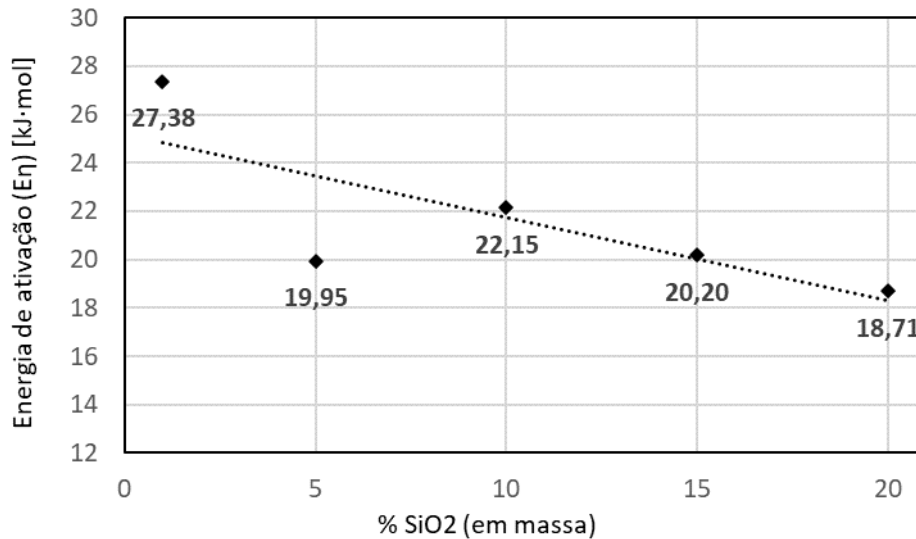


Fonte: Elaborado pelo Autor.

A figura 5.8 apresenta um gráfico da energia de ativação [kJ.mol] obtida da inclinação da reta gerada pelo logaritmo da viscosidade $\ln(\eta)$ em função do recíproco da temperatura ($1/T$), via método de Arrhenius descrito pela equação 12 em função do teor de SiO_2 na escória. Essa energia de ativação para o fluxo viscoso sugere, indiretamente, mudanças na microestrutura da escória. Aqui é possível perceber a tendência de redução da energia de ativação com o aumento do teor de SiO_2 , com presença de afastamento da linha de tendência para as escórias com 1 e 5% de SiO_2 . Este fato pode estar relacionado com a heterogeneidade das escórias (presença de fração sólida) desde 1650°C (figura 5.2). O comportamento decrescente pode ser explicado pelo fato de que SiO_2 aumenta a polimerização da estrutura da escória líquida e, conseqüentemente, aumenta a sua estabilidade. Como resultado, a escória sofre menor

influência da temperatura no regime líquido (menor inclinação da reta obtida pela equação de Arrhenius) e E_{η} diminui (TINGLE, LI; CHANGYU, SUN; SUNNY, SONG; AND QI, 2013).

Figura 5.8 - Energia de ativação para o fluxo viscoso calculada para as escórias investigadas.



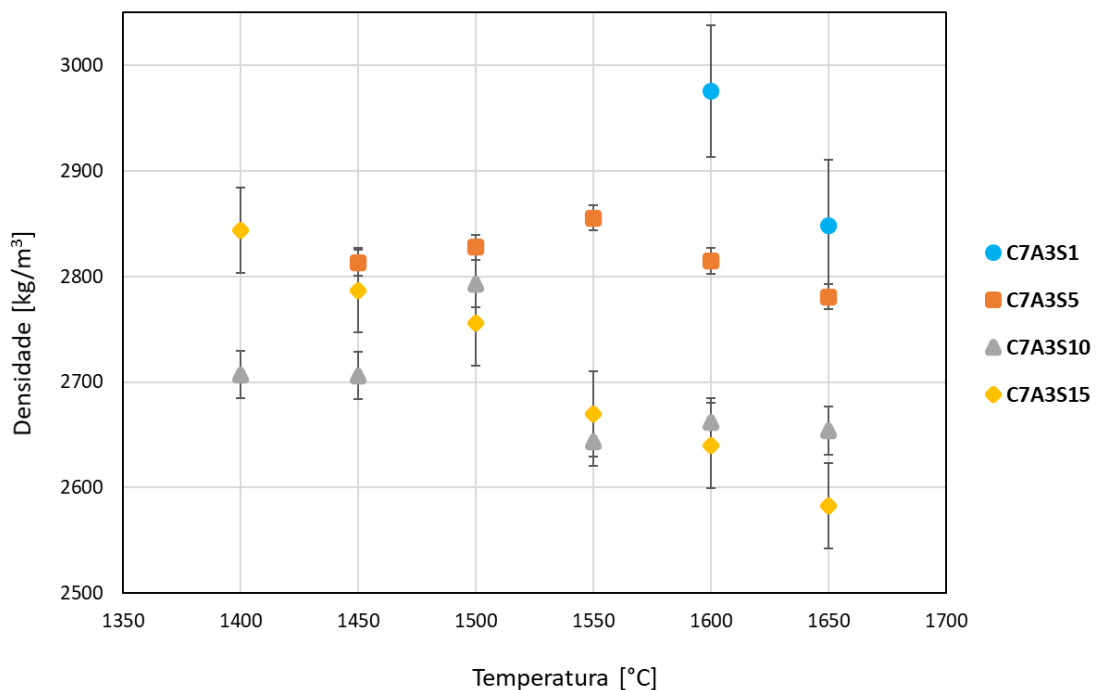
Fonte: Elaborado pelo Autor.

5.4 DENSIDADE VIA MÉTODO DA PMB E MODELO MATEMÁTICO

A figura 5.9 apresenta os valores de densidade em função da temperatura para as escórias com 1, 5, 10 e 15% de SiO₂ com valores de desvio padrão. O experimento para a escória com 20% de SiO₂ não foi conduzido a tempo da finalização deste trabalho, devido à um imprevisto com o gerador do equipamento onde os experimentos de PMB são realizados. Além disso, para a escória C7A3S1, apenas os valores à 1600 e 1650°C são apresentados, pois como pode ser visto na tabela 5.4 o valor de desvio padrão à 1550°C é muito elevado, não sendo apropriado para comparação dos resultados. A razão deste fenômeno pode estar vinculada com a grande fração sólida presente nesta escória heterogênea nesta temperatura, como visto nas simulações (figura 5.3) e segundo (YEHOROV; MA; VOLKOVA, 2021). A densidade das escórias investigadas apresentou uma tendência global de diminuição com o aumento da temperatura, o que é esperado, pois quanto maior a temperatura maior será o espaçamento entre as ligações moleculares (maior volume) e não existe a presença de fração sólida na escória, que é responsável por elevar a densidade de escórias líquidas (XIN *et al.*, 2017). Além disso, o aumento do teor de SiO₂ acarretou na diminuição da densidade da escória, o que está de acordo

com a literatura (XIN *et al.*, 2017). Isto ocorre, pois conforme visto anteriormente, o aumento do teor de SiO₂ foi responsável por inibir a formação de fases sólidas em altas temperaturas, como nos casos C7A3S1 e C7A3S5 (figuras 5.3 e 5.4). O SiO₂ então produz uma escória líquida, de maior volume se comparada com escórias heterogêneas, resultando em valores de densidade menores. A variação que ocorre entre os valores de 10 e 15% nas temperaturas investigadas pode estar relacionada com às alterações estruturais das escórias no intervalo de temperatura.

Figura 5.9 - Densidade em função da temperatura para escórias com diferentes teores de SiO₂.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Tabela 5.4 - Valores de densidade [kg/m³] e seus desvios padrão (s) obtidos experimentalmente.

T(°C)	C7A3S1		C7A3S5		C7A3S10		C7A3S15	
	ρ_{medida}	s	ρ_{medida}	s	ρ_{medida}	s	ρ_{medida}	s
1650	2848	62,39	2780	74,91	2653	75,28	2583	17,14
1600	2975	45,05	2815	33,69	2662	59,70	2639	23,82
1550	-	-	2856	98,51	2643	18,06	2669	31,45
1500	-	-	2827	49,86	2793	12,26	2755	39,08
1450	-	-	2813	88,43	2706	51,20	2787	7,66
1400	-	-	-	-	2742	35,26	2844	13,82

Fonte: Elaborado pelo Autor.

A tabela 5.5 apresenta os valores de densidade obtidos experimentalmente em comparação com o modelo descrito na seção 4.4 para as escórias C7A3S1, C7A3S5, C7A3S10 e C7A3S15 e, os valores isolados calculados também pelo modelo para a escória C7A3S20. A partir desses dados, percebe-se que os valores de densidade calculados pelo modelo também aumentaram com a diminuição da temperatura, comportamento de acordo com os valores experimentais e da literatura (XIN *et al.*, 2017). Os resultados gerados pelo modelo apresentam algumas divergências em comparação com os resultados experimentais: para escórias heterogêneas (C7A3S1 e C7A3S5) os valores obtidos pelo modelo foram menores, para escórias homogêneas (C7A3S10 e C7A3S15) os valores obtidos foram maiores que os medidos experimentalmente e, também para as escórias homogêneas, a diminuição da temperatura reduziu a diferença de densidade entre os dois métodos. Essas variações estão relacionadas com o fato de o método matemático considerar uma escória completamente líquida, enquanto que na realidade existe uma fração sólida em temperaturas tão elevadas quanto 1650°C para pelo menos duas escórias investigadas (C7A3S1 e C7A3S5). A diferença nos valores entre as escórias homogêneas pode ser explicada por erros experimentais e por transformações de fase nas escórias que o modelo matemático não considera.

Tabela 5.5 - Valores de densidade [kg/m^3] medidos e calculados.

T(°C)	C7A3S1		C7A3S5		C7A3S10		C7A3S15		C7A3S20
	ρ_{medida}	$\rho_{\text{calc.}}$	ρ_{medida}	$\rho_{\text{calc.}}$	ρ_{medida}	$\rho_{\text{calc.}}$	ρ_{medida}	$\rho_{\text{calc.}}$	$\rho_{\text{calc.}}$
1650	2848	2686	2780	2696	2653	2704	2583	2707	2705
1600	2975	2699	2815	2710	2662	2717	2639	2720	2718
1550	2386	2712	2856	2723	2643	2731	2669	2734	2732
1500	-	-	2827	2737	2793	2744	2755	2747	2746
1450	-	-	2813	2750	2706	2758	2787	2761	2759
1400	-	-	-	-	2742	2773	2844	2775	2773

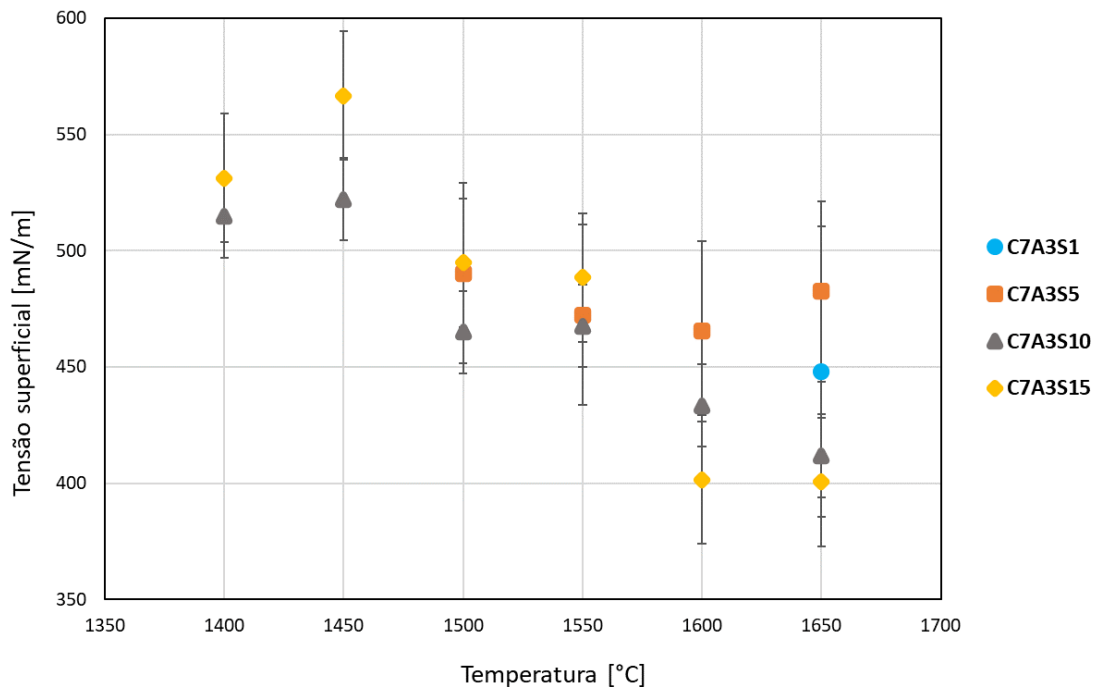
Fonte: Elaborado pelo Autor.

5.5 TENSÃO SUPERFICIAL VIA MÉTODO PMB E MODELO MATEMÁTICO

A figura 5.10 apresenta os valores de tensão superficial em função da temperatura para as escórias com 1, 5, 10 e 15% de SiO_2 com valores de desvio padrão. O experimento para a escória com 20% de SiO_2 não foi conduzido a tempo da finalização deste trabalho, novamente,

devido à um imprevisto com o gerador do equipamento onde os experimentos de PMB são realizados. Além disso, para a escória C7A3S1, apenas o valor à 1650°C é apresentado, pois como pode ser visto na tabela 5.6, o valor de desvio padrão à 1550°C é muito elevado, não sendo apropriado para comparação dos resultados.

Figura 5.10 - Tensão superficial em função da temperatura para escórias com diferentes teores de SiO₂.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

A tensão superficial, de maneira geral, reduziu com o aumento da temperatura. Este comportamento é esperado, visto que a temperatura, para teores relativamente baixos de SiO₂ é inversamente a tensão superficial, segundo a equação 17 (KEENE, 1995). Em termos de composição química, o aumento do teor de SiO₂ acarretou na redução da tensão superficial para as temperaturas investigadas. O único ponto que obteve um comportamento diferente deste foi o da escória C7A3S1 e, isto pode estar relacionado com a presença de fração sólida, que interfere na formação das bolhas durante o experimento (YEHOROV; MA; VOLKOVA, 2021).

A diminuição nos valores de tensão superficial, como pode ser visto na figura 5.10 e tabela 5.6 está relacionada com a polimerização da estrutura da escória líquida. Sendo o raio do O²⁻ maior que o raio dos ânions, a variação da tensão superficial das escórias depende

principalmente na força entre O^{2-} na superfície e os cátions na adjacência. A maior presença de átomos de Si formando cadeias de estruturas tetraédricas que utiliza os átomos de oxigênio livres e NBO (oxigênios não-ligantes) acaba por reduzir a tensão superficial da escória, visto que agrega a estrutura e reduz as forças de atração entre íons livres (XU, J. fang *et al.*, 2016).

Tabela 5.6 - Valores de tensão superficial [mN/m] e seus desvios padrão (s) obtidos experimentalmente.

T(°C)	C7A3S1		C7A3S5		C7A3S10		C7A3S15	
	γ_{medida}	s	γ_{medida}	s	γ_{medida}	s	γ_{medida}	s
1650	448	9,70	457	26,32	411	9,76	401	42,21
1600	647	164,44	465	43,61	433	4,41	402	8,13
1550	1295	209,37	472	18,53	455	12,78	489	25,57
1500	-	-	490	20,44	465	4,61	495	19,27
1450	-	-	670	56,03	522	34,59	567	32,76
1400	-	-	-	-	515	4,45	531	31,51

Fonte: Elaborado pelo Autor.

A tabela 5.7 apresenta os valores de tensão superficial obtidos experimentalmente em comparação com o modelo descrito na seção 4.4 para as escórias C7A3S1, C7A3S5, C7A3S10 e C7A3S15 e, os valores isolados calculados também pelo modelo para a escória C7A3S20.

Tabela 5.7 - Valores de tensão superficial [mN/m] medidos e calculados.

T(°C)	C7A3S1		C7A3S5		C7A3S10		C7A3S15		C7A3S20
	γ_{medida}	$\gamma_{calc.}$	γ_{medida}	$\gamma_{calc.}$	γ_{medida}	$\gamma_{calc.}$	γ_{medida}	$\gamma_{calc.}$	$\gamma_{calc.}$
1650	448	577	457	562	411	543	401	524	506
1600	647	594	465	578	433	558	402	538	520
1550	1295	611	472	594	455	573	489	553	533
1500	-	-	490	610	465	589	495	568	547
1450	-	-	670	626	522	604	567	582	561
1400	-	-	-	-	515	619	531	597	575

Fonte: Elaborado pelo Autor.

A partir desses dados, percebe-se que os valores de tensão superficial calculados pelo modelo também aumentaram com a diminuição da temperatura, comportamento de acordo com os valores experimentais e da literatura. Em praticamente todos casos, os valores obtidos pelo

método matemático apresentaram valores consideravelmente maiores em comparação com os resultados experimentais. Os fatores que podem estar relacionados com esta diferença são: o modelo não considera frações de Fe_2O_3 e MnO , presentes em fração conjunta de aproximadamente 1% nas escórias, que podem surtir efeito considerável sobre os resultados e presença de fase sólida nas escórias heterogêneas C7A3S1 e C7A3S5 e nas outras escórias nas medições a partir de 1450°C .

6 CONCLUSÕES

Após a realização dos experimentos e utilização de ferramentas matemáticas para interpretação dos resultados referentes às propriedades termofísicas de escórias de forno-panela com variação no teor de SiO₂, é possível concluir que:

- O aumento do teor de SiO₂ foi responsável pelo aumento da viscosidade das escórias investigadas. Na temperatura de 1650 °C o aumento foi de 65,48 mPa·s para 199,43 mPa·s, aumentando-se de 1 para 20% a massa de SiO₂;
- O aumento do teor de SiO₂ foi responsável pela redução da densidade das escórias investigadas. Na temperatura de 1650 °C a redução foi de 2.848 kg.m⁻³ para 2.583 kg.m⁻³ via PMB, aumentando-se de 1 para 15% a massa de SiO₂;
- O aumento do teor de SiO₂ foi responsável pela redução da tensão superficial das escórias investigadas. Na temperatura de 1650 °C a redução foi de 448 mN.m⁻¹ para 401 mN.m⁻¹, aumentando-se de 1 para 15% a massa de SiO₂;
- O aumento no teor de SiO₂ causou uma redução na energia de ativação para o fluxo viscoso das escórias investigadas. O aumento de 1 para 20% em massa reduziu a energia de ativação de 27,38 kJ.mol para 18,71 kJ.mol;
- O aumento do teor de SiO₂ agiu como estabilizador da fase líquida de escória;
- O aumento do teor de SiO₂ até 15% reduziu as temperaturas *liquidus* e *solidus* das escórias em até 165°C, porém, para 20% SiO₂, houve aumento deste valor;
- A presença de fração sólida nas escórias com 1 e 5% de SiO₂ apresentou pequena influência na viscosidade em altas temperaturas, porém, em determinadas temperaturas, causou um aumento abrupto nos valores de viscosidade;
- O aumento do teor de SiO₂ acarreta na formação de fases complexas (Melilita, C₃MgAl₄O₁₀, CaAl₂O₄) e espinélios no resfriamento das escórias;
- Os resultados obtidos via viscosímetro de pêndulo rotativo apresentaram resultados satisfatórios e de acordo com o que é relatado na literatura;
- Os resultados obtidos via método de *Maximum Bubble Pressure* apresentaram resultados satisfatórios e de acordo com o que é relatado na literatura;

- A simulação termodinâmica computacional foi uma satisfatória e importante ferramenta para interpretação dos resultados experimentais;
- Os modelos matemáticos apresentaram resultados com comportamento similar aos experimentos, porém valores com certa divergência por causa de suas abordagens simplificadas.

7 TRABALHOS SEQUENCIAIS EM ANDAMENTO

Primeiramente, há a intenção de realizar o experimento via método PMB para a escória contendo 20% de SiO_2 , a fim de completar os experimentos propostos. Com o intuito de realizar uma caracterização completa das propriedades termofísicas de escórias de forno-panela, experimentos subsequentes estão sendo conduzidos, a fim de obter-se propriedades tais como condutividade térmica, tensão interfacial e ângulo de contato. Além disso, experimentos com relação à interação entre este grupo de escórias e o material refratário presente na linha de escória do forno-panela, estão sendo realizados, visto que as propriedades termofísicas estão intimamente relacionadas com os mecanismos de corrosão, erosão e infiltração em materiais refratários. Paralelamente, mais simulações termodinâmicas estão sendo conduzidas, a fim de correlacionar os resultados e auxiliar na interpretação dos fenômenos presentes nesses sistemas. Por fim, análise de imagens via microscópio eletrônico de varredura (SEM) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS) para mapeamento da composição química após a interação com o material refratário e, possivelmente, espectroscopia Raman, para fornecer informações detalhadas sobre a estrutura química, fases e polimorfia, cristalinidade e interações moleculares. Uma avaliação do comportamento de cristalização dessas escórias via SHTT (*Single Hot Thermocouple Technique*), visto que apresentam fração sólida em elevadas temperaturas. Posteriormente, seria ideal conduzir experimentos avaliando as propriedades inerentes ao sistema escória/aço líquidos na metalurgia secundária, como por exemplo capacidade de sulfeto e distribuição de enxofre.

8 REFERÊNCIAS

ABDEYAZDAN, Hamed et al. Interfacial Tension in the CaO-Al₂O₃-SiO₂-(MgO) Liquid Slag–Solid Oxide Systems. **Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science**, [s. l.], v. 48, n. 4, p. 1970–1980, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11663-017-0978-9>. Acesso em 13 abr. 2021.

ALLIBERT, M. et al. **Slag Atlas**. Verlag Stahleisen. 2nd edition, 1995, Düsseldorf, Alemanha. ISBN: 3-514-00457-9.

ANDERSSON, M. A.T.; JÖNSSON, P. G.; HALLBERG, M. Optimisation of ladle slag composition by application of sulphide capacity model. **Ironmaking and Steelmaking**, [s. l.], v. 27, n. 4, p. 286–293, 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.1179/030192300677570>. Acesso em: 25 fev. 2021.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM D8021-20**: Standard Guide for Blast Furnace and Steel Furnace Slag as Produced During the Manufacture of Iron and Steel. West Conshohocken, PA: ASTM, 2020.

BANNENBERG, N. Sekundärmetallurgie bei der Dillinger Hütte: Gestern-Heute-Morgen. In: AACHENER STAHLKOLLOQUIUM: METALLURGIE VON EISEN UND STAHL: NACHHALTIGES WIRTSCHAFTEN, 15, 2000, Aachen, Alemanha. **Metallurgie von Eisen und Stahl: Tagungsband / 15. Aachener Stahlkolloquium**. Aachen: Institut für Bildsame Formgebung der RWTH Aachen, 2000. p. 179-188.

BANNENBERG, N., PROTHMANN, B. E, SCHERRMANN, T. Simulationsmodelle zur Beschreibung sekundärmetallurgischer Reaktionen sowie zum Aufschmelzen von Feststoffen. **Stahl und Eisen**, Düsseldorf, 1995, n. 5, Seite 89, 1995.

BARIN, I.; KNACKE, O.; KUBASCHEWSKI, O. **Thermochemical properties of inorganic substances**. Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1977. ISBN: 978-3-662-02295-5.

BERNOULLI D, MACLAURIN C, EULER L. **Newton I: Philosophiae naturalis principia mathematica. excudit.** 2º edição. Charleston: Nabu Press, 2010. ISBN-13: 978-1143464270.

BOTTINGA, Y.; WEILL, D. F. **Densities of liquid silicate systems calculated from partial molar volumes of oxide components.** [S. l.: s. n.], 1970. Disponível em: <https://doi.org/10.2475/ajs.269.2.169>. Acesso em: 13 abr. 2021.

BRAHMA, D. Physical Fundamentals. *In: Fundamentals of Steelmaking Metallurgy.* Hoboken, New Jersey: Prentice-Hall, 1993. p. 1-38. ISBN-13: 978-0133453805.

BRASIL, N. I. **Introdução à Engenharia Química.** Rio de Janeiro: Interciência, 2013. 448 p.

BRONSCH, A. **Viscosity of Slags.** 2017. Tese de doutorado. (Doutorado em Engenharia de Processos). Instituto de Engenharia de Processos de Energia e Engenharia Química, Universidade Tecnológica Bergakademie Freiberg, Freiberg, 2009. Disponível em: [https://tubaf.qucosa.de/landingpage/?tx_dlf\[id\]=https%3A%2F%2Ftubaf.qucosa.de%2Fapi%2Fqucosa%253A23161%2Fmets](https://tubaf.qucosa.de/landingpage/?tx_dlf[id]=https%3A%2F%2Ftubaf.qucosa.de%2Fapi%2Fqucosa%253A23161%2Fmets). Acesso em 07 abr. 2020.

CANCIAM, César. Estimativa da energia de ativação de fluxo dos óleos lubrificantes SAE 30, SAE40 e SAE 50. **Revista da Universidade Vale do Rio Verde**, [s. l.], v. 10, n. 2, p. 202–210, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.5892/ruvrv.2012.102.202210>. Acesso em 03 abr. 2021.

CHEBYKIN, Dmitry et al. Viscosity measurement of slags using rotating bob and vibrating finger viscometer. **ISIJ International**, [s. l.], v. 57, n. 8, p. 1319–1326, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2016-580>. Acesso em: 5 ago. 2020.

COULSON, J.M., RICHARDSON, J.F., BACKHURST, J.R. AND HARKER, J.H. **Chemical Engineering: Volume 1 - Fluid Flow, Heat Transfer and Mass Transfer.** 4º Edição. Oxford: Pergamon Press, 1990. ISBN 0-08-037948-6.

DIETZEL, A. Die kationenfeldstärken und ihre beziehungen zu entglasungsvorgängen, zur verbindungsbildung und schmelzpunkten von silikaten. *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.*, [s. l.], v. 48, n. 1, p. 9–23, 1942.

DUBBERSTEIN, T. et al. Some thermophysical properties of liquid Cr-Mn-Ni-steels. *Steel Research International*, [s. l.], v. 82, n. 9, p. 1122–1128, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/srin.201100096>. Acesso em: 10 mar. 2021.

DUBBERSTEIN, Tobias; HELLER, Hans Peter. The thermophysical properties of liquid TRIP/TWIP-steel alloys using the maximum bubble pressure method. *Advanced Engineering Materials*, [s. l.], v. 15, n. 7, p. 583–589, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adem.201200310>. Acesso em: 10 mar. 2021.

DUCHESNE, Marc A.; HUGHES, Robin W. Slag surface tension measurements with constrained sessile drops. *Advances in Molten Slags, Fluxes, and Salts: Proceedings of the 10th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts 2016*, [s. l.], p. 557–564, 2017. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-3-319-48769-4_59. Acesso em: 28 jan. 2021.

DUFFY J. A.; INGRAM M. D. Establishment of an optical scale for Lewis basicity in inorganic oxyacids, molten salts, and glasses. *Journal of the American Chemical Society*. v.93, n. 24, p. 6448-6454, Dez.1971. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja00753a019> Acesso em: 25 fev. 2021.

DUFFY, J. A.; INGRAM, M. D. An interpretation of glass chemistry in terms of the optical basicity concept. *Journal of Non-Crystalline Solids*, [s. l.], v. 21, n. 3, p. 373–410, 1976. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(76\)90027-2](https://doi.org/10.1016/0022-3093(76)90027-2). Acesso em: 25 fev. 2021.

DUFFY, J. A.; INGRAM, M. D. Optical basicity-IV: Influence of electronegativity on the Lewis basicity and solvent properties of molten oxyanion salts and glasses. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, [s. l.], v. 37, n. 5, p. 1203–1206, 1975. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(75\)80469-6](https://doi.org/10.1016/0022-1902(75)80469-6). Acesso em: 25 fev. 2021.

DUFFY, John A.; INGRAM, Malcolm D. Nephelauxetic effect and Pauling electronegativity. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, [s. l.], n. 17,

p. 635–636, 1973. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C39730000635>. Acesso em: 25 fev. 2021.

DUTTA, Sujay Kumar; CHOKSHI, Yakshil B. Secondary Steelmaking. In: **BASIC CONCEPTS OF IRON AND STEEL MAKING**. Singapore: Springer Singapore, 2020. p. 497–536. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-981-15-2437-0_17. Acesso em: 25 dez. 2020.

EUSTATHOPOULOS, N., NICHOLAS M.G., DREVET B.: Wettability at High Temperatures, **Elsevier Science and Technology**, Oxford, 1999, pp. 106–47. ISBN: 9780080543789.

FINCHAM, C J B; RICHARDSON, F D. The behaviour of sulphur in silicate and aluminate melts. In: **Proceedings of the Royal Society of London**. Series A. Mathematical and Physical Sciences. [S. l.: s. n.], 1954. p. 40–62. Disponível em: <https://doi.org/10.1098/rspa.1954.0099>. Acesso em: 12 fev. 2021.

FRUEHAN, Richard J. et al. **The Making, Shaping and treating of Steel: Steel Making and Refining**. 10 ed. Pittsburgh, PA: The AISE Steel Foundation, 1998, p. 101 e 661. ISBN: 0–930767–02–0.

GATELLIER, C.; GAYE, H. Considérations fondamentales relatives au comportement de l’azote et de l’hydrogène dans l’acier et les laitiers liquides. **Revue de Métallurgie-CIT**. Paris, n. 1, p. 25-42, 1986.

GEISELER, J. Composition and structure of slags. In: **Slag Atlas**. Verlag Stahleisen. 2nd edition, 1995, Düsseldorf, Alemanha. ISBN: 3-514-00457-9.

GMELIN, L.; DURRER, R. Theorie der Stahlerzeugung Teil I. In: Egger, W.; Lippert, W.; Krieger, W.; Trenkler, H.; Tromel, G.; Pietsch, E. H. E.; GMELIN, L.; DURRER, R. **Metallurgie des Eisens**. Weinheim: Verlag Chemie (Wiley-VCH), v. 5, 1978.

GÖRL, E., SARDEMANN, K.-D. AND SCHEEL, R. Application of equilibrium investigations to operational practice of adjusting lowest phosphorus contents. **Steel Research**,

v. 64, n. 1, p. 1–4, 1993. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/srin.199300974>. Acesso em: 12 fev. 2021.

GOULART, L. L. O.; SILVA, A. L. V. C.; JUNIOR, E. S. A. Melhoria no rendimento de ferroligas e dos processos de desoxidação e dessulfuração com a utilização de carbureto de cálcio. In: **46º Seminário de Aciaria – Internacional, parte integrante da ABM Week, 2015**, Rio de Janeiro. Proceedings [...]. São Paulo: Blucher, 2017.p. 429–438. Disponível em: <https://doi.org/10.5151/1982-9345-26749>. Acesso em: 3 mar. 2021.

GRILLO, F. F. et al. Analysis of pig iron desulfurization with mixtures from the CaO-Fluorspar and CaO-Sodalite system with the use of computational thermodynamics. **Rem: Revista Escola de Minas (Metalurgia e Materiais)**, Ouro Preto, v. 66, n. 4, p. 461-465, Dec. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0370-44672013000400009>. Acesso em: 25 Apr. 2021.

HAYES P. Sources of data on chemical and physical systems. *In*: HAYES P, editor. **Process principals in minerals & materials production**. Brisbane: Hayes Publishing Co., 1993. p. 633–646. ISBN: 0-9589197-3-8.

HEINEN, Karl-Heinz et al. **Elektrostahlerzeugung**. Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmbH, 1997. 922 p. ISBN: 3-514-0446-3.

HELLER, Hans Peter et al. Avoidance of calibrating errors with viscosity measurements of metallurgical slags. **Steel Research International**, [s. l.], v. 84, n. 10, p. 982–990, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/srin.201200276>. Acesso em: 5 ago. 2020.

HERASYMENKO, P. Electrochemical theory of slag-metal equilibria. Part I.— Reactions of manganese and silicon in acid open-heart furnace. **Transactions of the Faraday Society**, London, 1938, v.34, p. 1245–1254, mai. 1938. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/TF9383401245>. Acesso em: 14 fev. 2021.

HOLAPPA, Lauri. **Secondary Steelmaking**. 1. ed. [S. l.]: Elsevier Ltd., 2014. v. 3 Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096988-6.00012-2>. Acesso em: 16 dez. 2020.

JONES, R. T. et al. Some myths about DC arc furnaces. **Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy**, [s. l.], v. 111, n. 10, p. 665–673, 2011.

KAWAWA, Takoho; OKUBO, Masuta. Kinetic Studies on Deoxidation of Steel. **Tetsu-to-Hagane - Journal of The Iron and Steel Institute of Japan**, [s. l.], v. 53, n. 14, p. 1569–1585, 1967. Disponível em: https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.53.14_1569. Acesso em: 4 mar. 2021.

KEENE, B.J. Surface tension of slag systems. In: ALLIBERT, M. et al. **Slag Atlas**. 2nd edition. Düsseldorf: Verlag Stahleisen, 1995. p 403-462. ISBN 3-514-00457-9.

KEKKONEN, M.; OGHBASILASIE H.; LOUHENKILPI, S. **Viscosity models for molten slags**. Espoo: School of Chemical Technology, Department of Materials Science and Engineering, Series: Aalto University publication series (SCIENCE + TECHNOLOGY 12/2012), 2012. ISBN: 978-952-60-4602-0.

KESTIN, J. The measurement of viscosity. In: KESTIN, J.; WAKEHAM, W. A.; HO, C. Y. **Transport properties of fluids, thermal conductivity, viscosity, and diffusion coefficient**: (CINDAS Data Series on Material Properties). Nova Iorque: Hemisphere Pub. Corp., 1988, 73–147. ISBN-13: 978-0891168331.

KITAMURA, Shin ya. Hot Metal Pretreatment. In: **TREATISE ON PROCESS METALLURGY**. [S. l.]: Elsevier Ltd., 2014. v. 3, p. 177–221. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096988-6.00015-8>. Acesso em: 27 fev. 2021.

KONDRATIEV, A.; JAK, E.; HAYES, P. C. Predicting slag viscosities in metallurgical systems. **The Journal of Minerals, Metals and Materials Society**, [s. l.], v. 54, n. 11, p. 41–45, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF02709749>. Acesso em: 10 jan. 2021.

KONDRATIEV, Alex; ILYUSHECHKIN, Alexander. Flow behaviour of crystallizing coal ash slags: Shear viscosity, non-Newtonian flow and temperature of critical viscosity. **Fuel**, [s. l.], v. 224, n. June 2017, p. 783–800, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.03.031>. Acesso em: 10 jan. 2021.

KOROBENIKOV, Iurii et al. Effect of Boron Micro-alloying on the Surface Tension of Liquid Iron and Steel Alloys. **International Journal of Thermophysics**, [s. l.], v. 41, n. 5, p. 1–14, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10765-020-02628-5>. Acesso em: 5 ago. 2020.

KOVTUN, Oleksandr et al. Viscosity of BOF slag. **Metals**, [s. l.], v. 10, n. 7, p. 1–14, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/met10070982>. Acesso em: 18 jan. 2021.

LINDER, S. Hydrodynamics and collisions of small particles in a turbulent metallic melt with special reference to deoxidation of steel. **Scandinavian Journal of Metallurgy**. Estocolmo, n. 3, p. 137-150, 1974.

MAZUMDAR, Dipak; EVANS, James W. **Modeling of steelmaking processes**. Boca Raton, FL: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2010. ISBN-13: 978-1-4398-8302-0.

MEYER, W.; HOCHÖRTLER, J. ; KUCHARZ, A. Entwicklungen auf dem Gebiet der Schmelz-und Sekundarmetallurgie zur Eigenschaftverbesserung spezieller Stahlqualitäten. **Berg- und hüttenmännische Monatshefte** : BHM: Zeitschrift für Rohstoffe, Geotechnik, Metallurgie, Werkstoffe, Maschinen- und Anlagentechnik, Viena, v. 140, n. 1, p. 1-140, 1995.

MILLS, K. C. Slags Model. **National Physical Laboratory**, Division of Materials Metrology, Teddington, UK, n. 1.07, 1991.

MILLS, K. C. The Estimation of Slag Properties. **Southern African Pyrometallurgy 2011 International Conference**, [s. l.], n. March, p. 1–52, 2011. Disponível em: <http://www.pyrometallurgy.co.za/KenMills/KenMills.pdf>. Acesso em: 30 out. 2020.

MILLS, K. C.; KEENE, B. J. Physical properties of BOS slags. **International Materials Reviews**, [s. l.], v. 32, n. 1, p. 1–120, 1987. Disponível em: <https://doi.org/10.1179/095066087790150296>. Acesso em: 30 out. 2020.

MILLS, K. C.; YUAN, L.; JONES, R. T. Estimating the physical properties of slags. **Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy**, [s. l.], v. 111, n. 10, p. 649–658, 2011.

MILLS, K.C. Basicity and optical basicities of slags. In: ALLIBERT, M. et al. **Slag Atlas**. 2ª edição. Düsseldorf: Verlag Stahleisen, 1995. p 9-19. ISBN 3-514-00457-9.

MILLS, Kenneth C. The Influence of Structure on the Physico-chemical Properties of Slags. **Isij International**, [s. l.], v. 33, n. 1, p. 148–155, 1993. Disponível em: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.33.148>. Acesso em: 30 out. 2020.

MOURÃO, M. B. et al. Introdução à Siderurgia. **Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais**, Coleção Metalurgia e Materiais. v.2, 2007. ISBN: 85-7737-015-1.

MUDERSBACH, Dirk et al. Viscosity of slags. **Steel Research**, [s. l.], v. 72, n. 3, p. 86–90, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/srin.200100089>. Acesso em: 19 jan. 2021.

NAKAJIMA, K.. Estimation of Surface Tension for Multicomponent Silicate Melts. **Tetsu To Hagane - Journal of The Iron and Steel Institute of Japan**, Tokyo, v. 80, pp. 599–604, 1994. Disponível em: https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.80.8_599. Acesso em 17 mar. 2021.

NIHON-GAKUJUTSU-SHINKŌKAI, SEIKŌ-DAI-JŪKYŪ-IINKAI. **Steelmaking Data Sourcebook**: The Japan Society for Promotion of Science, The 19th Committee on Steelmaking. Nova Iorque: Gordon and Breach Science Publishers, 1988. ISBN 10: 2881241530.

OHTA, Hiroki; SUIITO, Hideaki. Activities in CaO-MgO-Al₂O₃ slags and deoxidation equilibria of Al, Mg, and Ca. **ISIJ International**, [s. l.], v. 36, n. 8, p. 983–990, 1996. Disponível em: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.36.983>. Acesso em: 14 jan. 2021.

OLETTE, M.; ANCEY-MORET, M. F. Variation de l'énergie libre déformation des oxydes et des nitrites avec la température. **Revue de Métallurgie**. Paris, n. 60, p. 569-581, 1963.

PLÖCKINGER, Erwin; STRAUBE, Harald. **Die Edeltahlerzeugung**. [S. l.: s. n.], 1965. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-3-7091-8129-4>. Acesso em: 1 fev. 2021.

RADENOVIĆ, Ankica; MALINA, Jadranka; SOFILIĆ, Tahir. Characterization of ladle furnace slag from carbon steel production as a potential adsorbent. **Advances in Materials Science and Engineering**, [s. l.], v. 2013, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2013/198240>. Acesso em: 3 nov 2020.

REID, W. T.; COHEN P. The flow characteristics of coal-ash slags in the solidification range. **Jour. Eng. Power, Trans. ASME Series A**, Nova Iorque, v. 66, n. 83, 685–690, 1944.

RIBOUD, P.V., ROUX, Y., LUCAS, L.D., GAYE, H. Improvements of continuous casting powders. **Fachberichte Huttenpraxis Metallweiterverarb**, Alemanha ocidental, v. 19, pp. 859–869, 1981.

RICHARDSON, F. D. **Physical chemistry of metals in metallurgy**. Londres, Nova Iorque: Academic Press, v. 1, 1974.

RICHARDSON, F. D.; JEFFES, J. H. E. The Thermodynamics of Substances of Interest in Iron and Steel Making from 0-2400°C. I. Oxides. **The Journal of the Iron and Steel Institute**, Londres, n. 160, p. 261-270, 1948, n. 161, p. 229, 1949 e n. 163, p. 147-153, 1949.

RICHARDSON, F. D.; JEFFES, J. H. E. The Thermodynamics of Substances of Interest in Iron and Steel Making. III. Sulphides. **The Journal of the Iron and Steel Institute**. Londres, n. 171 p. 165-175, 1952.

RICHARDSON, F. D.; JEFFES, J. H. E; WITHERS, G.: The Thermodynamics of Substances of Interest in Iron and Steel Making. II. Compounds between Oxides. **The Journal of the Iron and Steel Institute**. Londres, n. 166, p. 213-234 e 245, 1950.

RIZZO, E. M. S. **Introdução aos Processos de Lingotamento dos Aços**: ABM - Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração. São Paulo: Blucher, 2006. 158 p. ISBN: 9788586778957.

ROSCOE, R. The viscosity of suspensions of rigid spheres. **British Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 3, n. 8, p. 267–269, 1952. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/0508-3443/3/8/306>

ROVNUSHKIN, V. A. et al. Composition of ladle slag and refractory materials and its effect on the wear resistance of the lining of an RH vacuum degasser. **Refractories and Industrial Ceramics**, [s. l.], v. 46, n. 3, p. 193–196, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11148-005-0083-5>. Acesso em: set. 2020.

S. BAN-YA. Preface – special issue on physics and chemistry of molten slags. **ISIJ - The Iron and Steel Institute of Japan**, Tokyo, v.33, n.1, p. 1, 1993.

SCHENK, Wolfgang et al. **Physikalisches Praktikum**. [S. l.: s. n.], 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-3-658-00666-2>. Acesso em: 3 fev 2021.

SCHRAMA, Frank Nicolaas Hermanus et al. Sulphur removal in ironmaking and oxygen steelmaking. **Ironmaking and Steelmaking**, [s. l.], v. 44, n. 5, p. 333–343, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/03019233.2017.1303914>. Acesso em jun. 2020.

SEETHARAMAN, Seshadri; MUKAI, Kusuhiro; SICHEN, Du. Viscosities of slags - An overview. **Steel Research International**, [s. l.], v. 76, n. 4, p. 267–278, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/srin.200506008>. Acesso em set. 2020.

SHI, Caijun. Steel Slag—Its Production, Processing, Characteristics, and Cementitious Properties. **Journal of Materials in Civil Engineering**, [s. l.], v. 16, n. 3, p. 230–236, 2004. Disponível em: [https://doi.org/10.1061/\(asce\)0899-1561\(2004\)16:3\(230\)](https://doi.org/10.1061/(asce)0899-1561(2004)16:3(230)). Acesso em 20 jan. 2021.

SITTARD M.. Kalziumkarbid ein Mittel zur Beherrschung metallurgischer Vorgänge. In: DAS V. INTERNATIONALE SYMPOSIUM: ENTSCHWEFELUNG VON ROHEISEN UND STAHL VON FA. MAGNESIUM ELEKTRON (ALMANET U. REMACOR), 5, out. 1998, Piding/Bad Reichenhall - Alemanha. **Das V. Internationale Symposium: Entschwefelung Von Roheisen Und Stahl**. Airing, Alemanha: Almamet, 1998. p. 37-40.

SRIDHAR, S. Estimation models for molten slag and alloy viscosities. **Jom - The Journal of Materials, Metals and Materials Society**, [s. l.], v. 54, n. 11, p. 46–50, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF02709750>. Acesso em: 11 fev. 2020.

STOLTE, Gerd. **Secondary Metallurgy: Fundamentals, Processes, Applications**. Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmbH, 2002. 216 p. ISBN: 3-514-00648-2.

SUZUKI, Masanori; JAK, Evgueni. Quasi-chemical viscosity model for fully liquid slag in the Al₂O₃-CaO-MgO-SiO₂ System - Part I: Revision of the Model. **Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science**, [s. l.], v. 44, n. 6, p. 1435–1450, 2013b. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11663-013-9928-3>. Acesso em 15 out. 2020.

SUZUKI, Masanori; JAK, Evgueni. Quasi-chemical viscosity model for fully liquid slag in the Al₂O₃-CaO-MgO-SiO₂ system. Part II: Evaluation of slag viscosities. **Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science**, [s. l.], v. 44, n. 6, p. 1451–1465, 2013a. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11663-013-9946-1>. Acesso em: 15 out 2020.

SZEKELY, Julian, CARLSSON, Göran, HELLE, Lars. **Ladle Metallurgy: Materials research and engineering series**. New York: Springer-Verlag, 1989. ISBN: 978-1-4612-3538-5. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-1-4612-3538-5>. Acesso em: mai. 2020.

TINGLE, LI; CHANGYU, SUN; SUNNY, SONG; AND QI, Wang. Roles of MgO and Al₂O₃ on the Viscous and Structural Behavior of Blast Furnace Primary Slag, Part 1: C/S = 1.3 Containing TiO₂. **Journal of Chemical Information and Modeling**, [s. l.], v. 53, n. 9, p. 1689–1699, 2013. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2075-4701/9/8/866>. Acesso em: 27 abr. 2021.

TIPLER, Paul A.; MOSCA, Gene. **Physik: für Wissenschaftler und Ingenieure**. [S. l.: s. n.], 2007.

TSUJINO, Ryoji et al. Behavior of desulfurization in ladle steel refining with powder injection at reduced pressures. **ISIJ International**, [s. l.], v. 29, n. 1, p. 92–95, 1989. Disponível em: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.29.92> Acesso em: 29 jan. 2021.

TURKDOGAN, E. T. **Fundamentals of Steelmaking**. Londres: The Institute of Materials, 1996. ISBN: 978-1-9065540-97-5.

TURKDOGAN, E.T. Deoxidation of steel. **The Journal of the Iron and Steel Institute**. Londres, n. 210 (parte 1) p. 21–36, 1972.

URBAIN, G. Viscosité et structure de silicoalumineux liquides. I.- Méthodes de mesure et résultats expérimentaux. **Revue Internationale des Hautes Températures et des Refractaires**, Paris, v. 11, p. 133-145, 1974.

URBAIN, Georges. Viscosity estimation of slags. **Steel Research**, [s. l.], v. 58, n. 3, p. 111–116, 1987. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/srin.198701513>. Acesso em: 11 fev. 2021.

XIN, Jianjiang et al. Accurate density calculation for molten slags in SiO₂-Al₂O₃-CaO-MgO systems. **ISIJ International**, [s. l.], v. 57, n. 8, p. 1340–1349, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2017-070>. Acesso em: 15 dez. 2020.

XIN, Jianjiang et al. Surface tension calculation of molten slag in SiO₂-Al₂O₃-CaO-MgO systems based on a statistical modelling approach. **ISIJ International**, [s. l.], v. 59, n. 5, p. 759–767, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2018-746>. Acesso em: 26 dez. 2020.

XU, Ji fang et al. Effects of MgO content and CaO/Al₂O₃ ratio on surface tension of calcium aluminate refining slag. **Journal of Central South University**, [s. l.], v. 23, n. 12, p. 3079–3084, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11771-016-3372-x>. Acesso em: 1 mar. 2021.

XU, Ji Fang et al. Measuring and Modeling of Density for Selected CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ Slag With Low Silica. **Journal of Iron and Steel Research International**, [s. l.], v. 19, n. 7, p. 26–32, 2012. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1006-706X\(12\)60109-5](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(12)60109-5). Acesso em: 1 mar. 2021.

XU, Ji-fang et al. Experimental Investigation on viscosity of CaO-MgO(-Al₂O₃)-SiO₂ Slags and Solid-liquid Mixtures. **Journal of Iron and Steel Research**, [s. l.], v. 22, n. 2, p. 1091–1097, 2015. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1006-706X\(15\)30117-5](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(15)30117-5). Acesso em: 1 mar. 2021.

YEHOROV, Anton; MA, Guojun; VOLKOVA, Olena. Interaction between MgO–C-bricks and ladle slag with a 1:1 CaO/Al₂O₃ ratio and varying SiO₂ content. **Ceramics International**, [s. l.], n. November 2020, p. 1–10, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.007>. Acesso em: 5 jan. 2021.

YILDIRIM, Irem Zeynep; PREZZI, Monica. Chemical, mineralogical, and morphological properties of steel slag. **Advances in Civil Engineering**, [s. l.], v. 2011, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2011/463638>. Acesso em: 10 jan. 2021.

YOSHIOKA, Takanori et al. Mechanism of a CaS Formation in an Al-Killed High-S Containing Steel during a Secondary Refining Process without a Ca-Treatment. **Steel Research International**, [s. l.], v. 88, n. 10, p. 1–9, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/srin.201700147>. Acesso em: 13 fev. 2021.

9 APÊNDICE A

Tabela 9.1 - Composição química das escórias investigadas a partir das matérias-primas analisadas (% em massa).

Caso	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	MnO	Cr ₂ O ₃	K ₂ O	P ₂ O ₅	Na ₂ O	TiO ₂
C3A7S1	59,62	29,99	0,98	8,10	0,98	0,08	0,05	0,05	0,04	0,03	0,08
C3A7S5	55,68	29,96	4,99	8,06	0,97	0,08	0,05	0,04	0,04	0,03	0,12
C3A7S10	50,63	30,02	9,99	8,03	0,94	0,07	0,05	0,04	0,04	0,03	0,16
C3A7S15	45,56	30,06	15,04	8,00	0,92	0,07	0,05	0,04	0,03	0,03	0,21
C3A7S20	40,67	30,02	20,00	7,95	0,90	0,07	0,05	0,03	0,03	0,03	0,25

Fonte: Elaborado pelo Autor.