



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE MATERIAIS

ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA ESCÓRIA DE DISTRIBUIDOR DE
LINGOTAMENTO CONTÍNUO NA LIMPEZA INCLUSIONÁRIA DO AÇO
SAE 1055**

Gabriela Boeira Dall Agnol
243756

Orientador: Prof. Dr. Wagner Viana Bielefeldt
Co-orientador: Eng. MSc. Felipe Bulbotz Ferreira

Novembro de 2019

Dedico este trabalho ao meu amado Pai, para sempre em meu coração.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer aos meus pais por todo o apoio, amor e incentivo durante toda a minha vida. Obrigada por tudo, amo muito vocês!

Gostaria de agradecer ao meu namorado Henrique pela compreensão nos meus momentos de ausência e de nervosismo.

Alem do mais, gostaria de agradecer a todos os meus colegas de PD&I da Gerdau. Em especial, para a minha mentora Kareline. Você é uma inspiração pessoal e profissional para mim. Obrigada por todo o apoio!

Gostaria de agradecer ao meu orientador, Prof. Dr. Wagner Viana Bielefeldt por todo o apoio durante a realização deste trabalho e pela disponibilidade. A todo o time do LASID, obrigada pela ajuda no acompanhamento dos experimentos e nas simulações termodinâmicas (Júlio, Pedro, Vinícius, Rodolfo e Felipe). Vocês são parte deste trabalho.

Gostaria de agradecer ao Laboratório Químico e o Laboratório Metalúrgico da Gerdau de Charqueadas pelas análises. Um agradecimento especial para o Jeferson, por toda a ajuda durante as análises do ASPEX.

Obrigada a Professora Magda por aceitar o meu convite em compor minha banca e por todas as sugestões que enriqueceram o meu trabalho

Um agradecimento a minha querida Vó Emília por tudo que representou em minha vida e que estará para sempre no meu coração.

Por fim, um agradecimento repleto de saudade para o meu amado pai, Hilton. Você estará para sempre no meu coração e em minhas lembranças.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	V
LISTA DE TABELAS	VIII
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	X
RESUMO	XII
1 INTRODUÇÃO.....	10
2 OBJETIVOS	12
2.1 Objetivo Geral	12
2.2 Objetivos Específicos.....	12
3 REVISÃO DA LITERATURA	13
3.1 O processo de produção do aço	13
3.2 Aciaria elétrica.....	14
3.2.1 Forno elétrico a arco (FEA)	15
3.2.2 Forno-panela (FP).....	16
3.2.3 Desgaseificador a vácuo (VD).....	16
3.2.4 Lingotamento Contínuo (LC) e o Distribuidor	16
3.3 Inclusões não-metálicas nos aços	20
3.3.1 Classificação das inclusões quanto às origens	21
3.3.2 Classificação das inclusões quanto ao momento de formação.....	21
3.3.3 Classificação das inclusões quanto ao tipo de inclusão formada.....	22
3.3.4 Remoção de inclusões não-metálicas.....	26
3.4 Propriedades físico-químicas das escórias e o efeito das escórias de distribuidor na limpeza inclusionária dos aços	26
3.4.1 Basicidade.....	26
3.4.2 Viscosidade.....	27
3.4.3 Escória de distribuidor.....	28
3.4.4 Cinza de casca de arroz	33
3.5 Métodos para avaliar a limpeza dos aços	36
3.5.1 Oxigênio total	36
3.5.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrômetro de dispersão em energia (EDS)	37
3.5.3 Composição química das escórias.....	37

3.6	Experimentos com escória e aço em fornos de laboratório	38
4	MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1	Aço SAE 1055.....	40
4.2	Escória sintética e cinza de casca de arroz	41
4.3	Arranjo Experimental.....	42
4.4	Equipamentos para a determinação de composição química	47
4.4.1	Composição química do aço	47
4.4.2	Composição química da escória	48
4.5	Cálculos termodinâmicos	49
4.5.1	Fração líquida de escória e composição química	49
4.5.2	Viscosidade do líquido e Viscosidade efetiva das escórias	50
4.5.3	Diagramas pseudo-ternários	51
4.5.4	Saturação de MgO	51
4.6	Análise de inclusões não-metálicas por MEV/EDS (ASPEX).....	51
4.6.1	Classificação dos óxidos.....	53
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1	Aspecto visual do conjunto experimental	55
5.2	Composição química das escórias.....	58
5.2.1	Escória A.....	58
5.2.2	Escória B.....	59
5.3	Cálculos termodinâmicos	61
5.3.1	Escória A.....	61
5.3.2	Escória B.....	66
5.4	Composição química do aço	70
5.5	Oxigênio total	72
5.6	Análise de inclusões não-metálicas	74
5.6.1	Densidade de Inclusões e diâmetro médio	74
5.6.2	Tipos de inclusões não-metálicas formadas	76
5.6.3	Distribuições de inclusões por diâmetro.....	79
5.6.4	Composição química das inclusões não-metálicas acima de 15 µm ..	81
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	83
7	CONCLUSÃO	85
8	TRABALHOS FUTUROS.....	86
9	REFERÊNCIAS	88

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Etapas do processo siderúrgico de redução, refino e conformação mecânica. Fonte: adaptado de MOUREIRA, 2012.....	14
Figura 2. Etapas de produção do aço via aciaria elétrica. Fonte: adaptado de RIZZO, 2005.....	15
Figura 3. Visão esquemática da máquina de lingotamento contínuo. Fonte: adaptado de RIZZO, 2005.....	17
Figura 4. Ilustração do distribuidor com modificadores de fluxo e mobiliários. Fonte: MACHADO, 2014.....	18
Figura 5. Fenômenos no distribuidor durante o lingotamento contínuo que afetam a limpeza inclusionária dos aços. Fonte: adaptado de ZHANG, 2003.	19
Figura 6. Inclusões na superfície de contato em aços rolamentos. Fonte: adaptado de MATSUMOTO, 2018.	21
Figura 7. Representação esquemática de algumas formas de inclusões no produto lingotado e no produto laminado encontradas em aços. Fonte: adaptado de RIZZO, 2006.....	23
Figura 8. Morfologias da alumina observadas no aço de acordo com a atividade do oxigênio e da concentração de alumínio. Fonte: adaptado de TIEKINK, 2010.	24
Figura 9. Formação do mecanismo de inclusões do tipo espinélio. Fonte: adaptado de MATSUMOTO, 2018	24
Figura 10. Diagrama binário $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ com fases de cálcio-aluminatos formadas. Fonte: RIZZO, 2006.....	25
Figura 11. Configuração híbrida de pós de cobertura. Fonte: CARLI, 2008.....	29
Figura 12. Distribuição de clusters de alumina ao longo do tarugo para escórias de diferentes basicidades. Fonte: adaptado de BRESSHO, 1992.	31
Figura 13. Configuração do distribuidor com a prática de escória de distribuidor e cinza de casca de arroz. Fonte: adaptado de KIM, 2017.	34
Figura 14. Densidade de inclusões e fração de Al_2O_3 nas inclusões para diferentes valores de R' . Fonte: adaptado de KIM, 2017.	35
Figura 15. Densidade de inclusionária da amostra de aço antes dos	

experimentos e após os experimentos separadas pela faixa de diâmetro 0,5-2,5;2,5-5;5-15; $\geq 15 \mu\text{m}$. Fonte: adaptado de ALVES, 2018.....	36
Figura 16. Diagrama pseudoternário do sistema CaO-MgO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ . Fonte: adaptado de DA ROCHA, 2018.....	38
Figura 17. Dimensões da amostra de aço utilizada nos experimentos a) vista superior b) vista frontal.	40
Figura 18. Aspecto visual dos materiais utilizados. (a) escória sintética A (b) escória B (c) cinza de casca de arroz.	42
Figura 19. Imagem ilustrativa do forno resistivo com seus componentes. Fonte: BIELEFELDT, 2009.....	42
Figura 20. Dimensões do cadinho de MgO. (a) vista frontal (b) vista superior.	43
Figura 21. Imagem ilustrativa das configurações de experimentos adotadas.	45
Figura 22. Fluxograma da análise dos resultados para as amostras de aço e escória após os experimentos.....	46
Figura 23. Espectrômetro de Emissão Ótica Thermo, modelo ARL4460. Fonte: GERDAU Charqueadas, 2019.....	48
Figura 24. Espectrômetro de Emissão de Raios-X Philips, modelo PW-2600. Fonte: GERDAU Charqueadas, 2019.	48
Figura 25. Equipamento MEV/EDS ASPEX Explorer. Fonte: GERDAU Charqueadas, 2019.....	52
Figura 26. Representação esquemática da área de análise das amostras de aço (Parte Inferior) no ASPEX. Fonte: a AUTORA.	53
Figura 27. Conjunto experimental anterior ao experimento a) Experimento A b) Experimento A + RHA c) Experimento B d) Experimento B + RHA.....	55
Figura 28. Amostras de aço após os experimentos. a) Experimento A b) Experimento A + RHA.	56
Figura 29. Amostras de escória após os experimentos a) Experimento A b) Experimento A + RHA.	56
Figura 30. Amostras após os experimentos a) Experimento B b) Experimento B + RHA.....	57
Figura 31. Composição química das escórias no diagrama pseudo-ternário CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO com corte isotérmico de 1540°C e 1 atm com Al ₂ O ₃ fixado em 21,9%.	62
Figura 32. Fração sólida e fases formadas nas escórias (a) A Inicial, (b) – I, (c)	

A – II, (d) A + RHA – I e (e) A + RHA - II, em função do teor de MgO (% em massa).	64
Figura 33. Composição química das escórias no diagrama pseudo-ternário CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO com corte isotérmico de 1540°C e 1 atm com Al ₂ O ₃ fixado em 42,6% para a escória B.	68
Figura 34. Fração sólida e fases formadas nas escórias (a) B Inicial, (b) B – I, (c) B – II, (d) B + RHA – I e (e) B + RHA - II, em função do teor de MgO (% em massa).	69
Figura 35. Variação de sílicio, manganês, alumínio, titânio e nitrogênio nas amostras de aço para todos os experimentos.....	71
Figura 36. Porosidade nas amostras de aço após os experimentos.	73
Figura 37. Classificação da densidade de inclusões (/mm ²) por tipo.	76
Figura 38. Relação entre o Titânio no aço (ppm) e a densidade de inclusões de Titânio (/mm ²).	78
Figura 39. Densidade de inclusões por tipo e separadas por diâmetro para os experimentos com a escória A.	80
Figura 40. Densidade de inclusões por tipo e separadas por diâmetro para os experimentos com a escória B.	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Funções da escória ativa do distribuidor e a influência termodinâmica e cinética na remoção de inclusões. Fonte: adaptado de HOLAPPA, 2013.....	33
Tabela 2. Faixa de composição química do aço SAE 1055.	40
Tabela 3. Limites de composição química da escória sintética A.....	41
Tabela 4. Limites de composição química da escória sintética B.....	41
Tabela 5. Limites de composição química da cinza de casca de arroz.	41
Tabela 6. Informação técnica de operação do forno resistivo.	43
Tabela 7. Configuração e identificação dos experimentos.	45
Tabela 8. Regras de classificação de tipos de inclusões do equipamento ASPEX Explorer.....	54
Tabela 9. Dados de cada conjunto experimental.	57
Tabela 10. Composição química (% massa), basicidade binária (B_2) e razão CaO/Al_2O_3 (C/A) dos materiais antes dos experimentos.....	58
Tabela 11. Composição química da escória A (% massa), basicidade binária (B_2) e razão CaO/Al_2O_3 (C/A) para cada experimento.	58
Tabela 12. Composição química da escória B (% massa), basicidade binária (B_2) e razão CaO/Al_2O_3 (C/A) para cada experimento.....	60
Tabela 13. Fração líquida (%), fração sólida (%), viscosidade do líquido (Pa.s) e viscosidade efetiva de escória (Pa.s) para cada experimento com a escória A.	61
Tabela 14. Variação do teor de MgO (% em massa) e nas fases formadas nas escórias antes e após os experimentos calculada pelo FactSage na temperatura de 1540 °C para os experimentos com a escória A.	65
Tabela 15. Fração líquida (%), fração sólida (%), viscosidade do líquido (Pa.s) e viscosidade efetiva de escória (Pa.s) para cada experimento com a escória B.	67
Tabela 16. Variação do teor de MgO (% em massa) e nas fases formadas nas escórias antes e após os experimentos calculada pelo FactSage na temperatura de 1540 °C para os experimentos com a escória B.	69
Tabela 17. Composição química do aço inicial e após os experimentos.	71
Tabela 18. Valores de oxigênio total (ppm) antes e após os experimentos.	73
Tabela 19. Densidade de inclusões (n/mm^2), diâmetro médio (μm), desvio padrão	

antes e após os experimentos.....	74
Tabela 20. Tipo de inclusão formada antes e após os experimentos.....	76
Tabela 21. Densidade de inclusões pelos intervalos de diâmetros: 0,5-2,5 μm , 2,5-5 μm , 5-15 μm e acima de 15 μm antes e após os experimentos.....	79
Tabela 22. Composição química média das inclusões acima de 15 μm	82

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

()	Espécies dissolvidas na escória
[]	Espécies dissolvidas no aço
(SiO ₄)- ⁴	Silicato
<A>	MgO no software FactSage
µm	Micrômetro
Al	Alumínio
Al ₂ O ₃	Alumina
B ₂	Basicidade Binária
C ₁₂ A ₇	Cálcio-aluminato de baixo ponto de fusão
C ₃ A	Cálcio-Aluminato
CA	Cálcio-Aluminato
Ca ⁺²	Íon positivo do cálcio ou Cátion
CA ₂	Cálcio-Aluminato
CA ₆	Cálcio-Aluminato
CaF ₂	Fluorita
CaO	Óxido de Cálcio / Cal calcítica
CaO-Al ₂ O ₃	Cálcio-aluminato
CaS	Sulfeto de Cálcio
Cr ₂ O ₃	Óxido de Cromo (III)
EDS	Espectrômetro de Dispersão em Energia
FEA	Forno Elétrico a Arco
FeO	Óxido de Ferro
FP	Forno-Panela
inc	Inclusão
kV	Kilo V
LASID	Laboratório de Siderurgia
LC	Lingotamento Contínuo
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MgO	Óxido de Magnésio
MgO.Al ₂ O ₃	Espinélio
mm	Milímetro
Mn	Manganês
MnO	Óxido de Manganês
MnS	Sulfeto de Manganês
O	Oxigênio
O ⁻²	Íon negativo do oxigênio ou Ânion
P	Pressão
P ₂ O ₅	Pentóxido de Fósforo
pH	Potencial hidrogeniônico de uma solução
RHA	Cinza de Casca de Arroz
S	Enxofre
SAE	Society of Automotive Engineers
Si	Silício
SiO ₂	Sílica
T	Temperatura
Ti	Titânio
TiN	Nitreto de titânio

TiO ₂	Dióxido de Titânio
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
V	Volume
VD	Desgaseificador a vácuo / Vacuum Degassing
ZrO ₂	Dióxido de Zircônio
η	Viscosidade do líquido
θ	Fração líquida de escória
ρ	Parâmetro de interação sólida
η_e	Viscosidade efetiva de escória

RESUMO

A alta demanda pela melhoria de limpeza inclusionária nos aços especiais tem estimulado o estudo da influência das escórias siderúrgicas na formação, modificação e remoção de inclusões não-metálicas. Atualmente, as escórias de distribuidor de lingotamento contínuo devem atuar não somente na proteção térmica do aço, mas participar ativamente na remoção e absorção de inclusões. A prática industrial mais comum é adicionar a cinza de casca de arroz (RHA) sobre a escória de distribuidor para evitar perdas térmicas, mas essa prática pode favorecer a reoxidação do aço, gerando novas inclusões. O objetivo geral deste trabalho é estudar a influência de escórias de distribuidor de lingotamento contínuo, com e sem a adição da cinza de casca de arroz, na limpeza inclusionária do aço SAE 1055 através de experimentos em escala de laboratório e de simulações termodinâmicas. Duas escórias sintéticas: A (55CaO-5SiO₂-20Al₂O₃-17MgO e B (48CaO-48Al₂O₃), RHA (97SiO₂) e cadinhos de MgO foram selecionados como materiais de estudo. Quatro arranjos experimentais (A, A + RHA, B e B + RHA) foram avaliados em um forno resistivo na temperatura de 1540°C por 30 minutos em atmosfera inerte. A análise de inclusões foi realizada via MEV/EDS automatizado (ASPEX). Simulações termodinâmicas no *software* FactSage versão 7.3 também foram realizadas para entendimento dos resultados. Concluiu-se que os experimentos apenas com a escória B apresentaram os melhores resultados em diâmetro médio de inclusões não-metálicas, fração de escória líquida elevada, baixa densidade de Espinélios e menor tendência à emulsificação da escória.

Palavras-chave: Escória de Distribuidor, Pó de Cobertura, Inclusões não-Metálicas, Forno Resistivo e Termodinâmica Computacional.

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda por materiais com um maior ciclo de vida útil, menor peso e com impacto significativo na redução de emissões, além de transformações no padrão de consumo populacional nos últimos anos, tem alterado substancialmente os processos produtivos de matérias-primas e produtos convencionais e desafiado constantemente as indústrias de base e de bens de consumo.

No escopo da produção do aço, particularmente na produção de aços especiais – em que no Brasil é composta em sua maioria por Aciarias Elétricas - a exigência de um aço de alta qualidade está relacionada com um rigoroso controle em termos de defeitos, elementos residuais e de inclusões não-metálicas.

As inclusões não-metálicas, como óxidos e sulfetos, são inerentes ao processo de fabricação do aço, e são formadas pelas reações termodinamicamente estabelecidas entre a escória e o aço líquido nas operações de refino ou ainda, indesejavelmente, pela reoxidação do aço líquido e pela incorporação de materiais externos, como refratários e escórias para o banho. O último caso é o qual deve ser evitado, pois o aumento de inclusões não-metálicas de tamanho elevado e com morfologia irregular pode favorecer a propagação de trincas no material e conseqüentemente, a diminuição de vida em fadiga do componente.

Na etapa de solidificação do aço na máquina de lingotamento contínuo, o distribuidor é atualmente considerado o último estágio em que reações metalúrgicas podem ocorrer, como por exemplo, remoção e absorção das inclusões não-metálicas.

Nessa perspectiva, as escórias de distribuidor exibem importantes funções, atuando como barreira contra a reoxidação do aço líquido, evitando perdas térmicas e ainda, devem conter composição química e propriedades físicas adequadas para absorção de inclusões. No ambiente industrial, uma das principais práticas adotadas é utilizar a cinza de casca de arroz sobre a escória de distribuidor para manutenção da temperatura, mas que por sua composição química, pode ser uma fonte de reoxidação e formação de novas inclusões no

aço.

Como determinar a composição ideal e propriedades da escória de distribuidor é uma tarefa complexa, os experimentos em escala laboratorial são uma ótima opção para entender os fenômenos envolvidos e isolar apenas as variáveis de interesse. O conhecimento gerado é fundamental para orientar os posteriores testes em escala industrial.

Atualmente, no Laboratório de Siderurgia, experimentos em escala laboratorial e estudos termodinâmicos entre a interação escória e aço, bem como a influência nas inclusões não-metálicas dos aços têm sido realizados (ALVES, 2018; DA ROCHA, 2018). O objetivo é aumentar o conhecimento metalúrgico nas áreas de refino e de inclusões não-metálicas, as quais impactam diretamente nas melhorias de processos industriais e na sustentabilidade das indústrias siderúrgicas.

Considerando esses aspectos, este trabalho avaliou a influência de dois tipos de escórias de distribuidor, somado ainda, ao uso da cinza de casca de arroz, na limpeza inclusionária de um aço SAE 1055 através de experimentos em escala laboratorial e termodinâmica computacional.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é estudar a influência de escórias de distribuidor de lingotamento contínuo, com e sem a adição da cinza de casca de arroz, na limpeza inclusionária do aço SAE 1055 através de experimentos em escala de laboratório e de simulações termodinâmicas.

2.2 Objetivos Específicos

- Analisar a variação de composição química das escórias A e B antes e após os experimentos com e sem a cinza de casca de arroz.
- Analisar a variação de composição química das amostras de aço, antes e após os experimentos.
- Calcular a fração líquida e fração sólida das escórias após os experimentos via termodinâmica computacional.
- Calcular a viscosidade da fração líquida das escórias através da termodinâmica computacional e obter a viscosidade efetiva das escórias após os experimentos.
- Calcular as fases formadas e saturação de MgO para as composições de escórias após os experimentos com o uso da termodinâmica computacional.
- Análise das inclusões não-metálicas formadas a partir dos seguintes parâmetros: densidade de inclusões, diâmetro médio, tipo de inclusão formada, separação de tipo de inclusão formada por tamanho e composição química das inclusões de maior diâmetro.
- Selecionar o arranjo experimental adequado em parâmetros de limpeza inclusionária, condições experimentais e simulação termodinâmica.

3 REVISÃO DA LITERATURA

Na revisão da literatura, inicialmente, descreve-se brevemente o processo de produção de aços especiais, com foco no distribuidor devido a relevância para este trabalho. Em um segundo momento, uma discussão sobre inclusões não-metálicas nos aços será abordada em detalhes. Em um terceiro momento, abordam-se propriedades físico-químicas das escórias e o efeito das escórias de distribuidor na limpeza inclusionária dos aços. Para finalizar, descreve-se os métodos utilizados para medição de limpeza inclusionária nos aços e o uso de experimentos de laboratório no estudo da influência das escórias na limpeza dos aços.

3.1 O processo de produção do aço

O processo siderúrgico é composto de três etapas principais: redução, refino e conformação. Por isso, as usinas siderúrgicas atuais podem ser divididas em usinas integradas, usinas semi-integradas e usinas não-integradas. Usina integrada é aquela que apresenta as três etapas do processo siderúrgico. O aço é obtido a partir do minério de ferro e transformado em ferro-gusa nos altos-fornos e posteriormente, transformado em aço na aciaria. E finalmente sendo transformado em produtos laminados, forjados ou trefilados. Usina semi-integrada é aquela que possui duas das etapas do processo siderúrgico. Pode ser redução e refino, ou refino e conformação. No Brasil, são em maior número as aciarias elétricas, cujo aço é obtido a partir do ferro secundário, ou seja, a partir de sucata metálica que é transformada novamente em aço através do uso de forno elétrico a arco. Usinas não-integradas operam apenas uma parte do processo, como por exemplo redução ou laminação (MOURÃO, 2007; MOURÃO, 2013).

O processo siderúrgico pode ser dividido nas etapas de redução, refino e conformação mecânica. A etapa de redução tem como objetivo a redução do minério de ferro e a eliminação de elementos presentes no minério, tais como o silício, manganês e fósforo. Nesta etapa a energia necessária para se obter o ferro-gusa, ferro combinado a um elevado teor de carbono (3,5-5%) obtido a partir do seu óxido, é fornecida pelo carvão mineral ou carvão vegetal. Na etapa

de refino o ferro-gusa é encaminhado para a aciaria à oxigênio em estado líquido para ser transformado em aço através da redução do teor de carbono e de elementos químicos que atuam como impurezas. Uma outra possibilidade ao uso do ferro-gusa líquido é a rota de refino com a utilização do ferro-gusa sólido e/ou refusão de sucata em aciarias elétricas. O objetivo do refino é a adição de elementos químicos adequados para se obter as propriedades desejadas dos aços. Em seguida, o aço é solidificado em formas pré-determinadas de produtos semi-acabados, sendo o lingotamento contínuo o processo de solidificação mais utilizado atualmente. Por fim, a etapa de conformação transforma os produtos semi-acabados obtidos por lingotamento contínuo (placas, blocos, pré formas e tarugos) em produtos siderúrgicos acabados como barras, perfis e chapas finas (RIZZO, 2005; MOURÃO, 2007). As etapas do processo siderúrgico com os principais equipamentos e matérias-primas estão sumarizadas na figura 1.

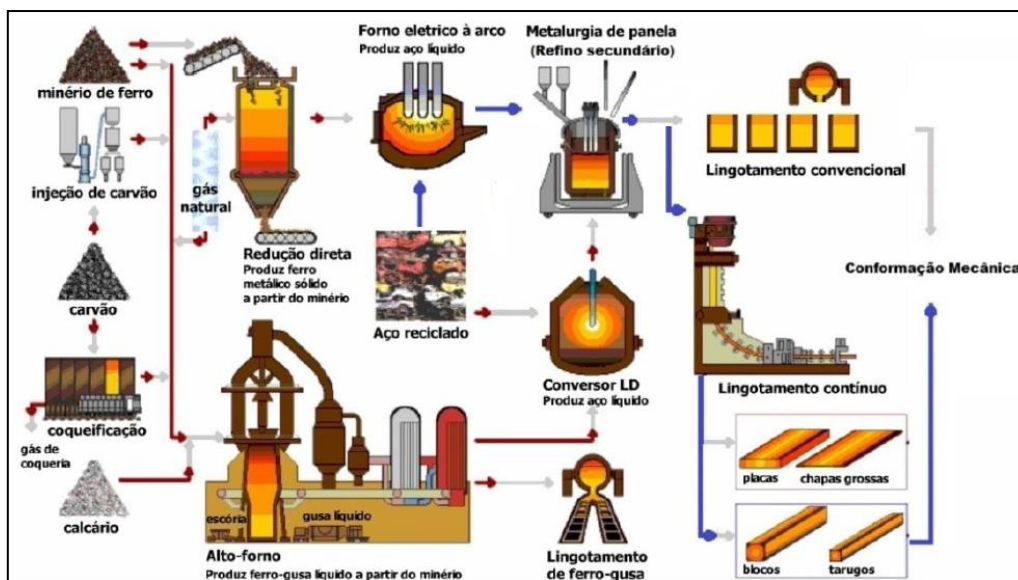


Figura 1. Etapas do processo siderúrgico de redução, refino e conformação mecânica. Fonte: adaptado de MOUREIRA, 2012.

3.2 Aciaria elétrica

A produção de aço via aciaria elétrica é uma rota que utiliza o calor gerado por uma arco elétrico como fonte energética para fundir e refinar o aço. Introduzida desde os anos 40 do século XX, compõe um percentual crescente na rota de produção de aço no cenário mundial. Os equipamentos empregados na rota de

produção de aço via aciaria elétrica são o forno elétrico a arco (FEA), o forno-panela (FP), o desgaseificador à vácuo (VD) e o lingotamento contínuo (LC). O seu fluxo em etapas de produção está esquematizado na figura 2 (RIZZO, 2005; MOURÃO, 2007).

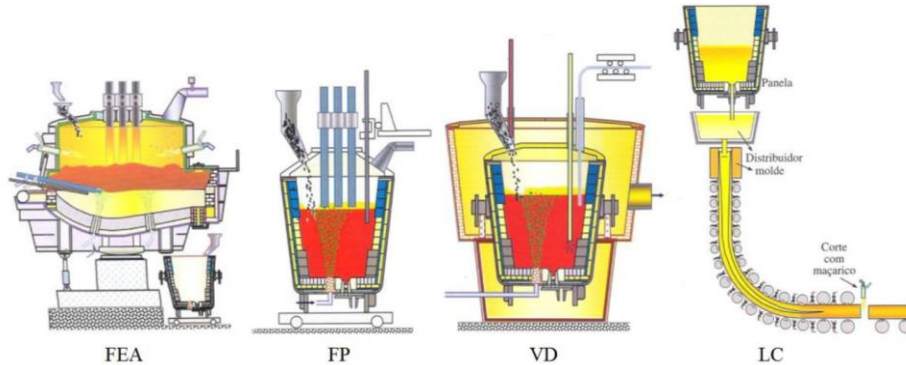


Figura 2. Etapas de produção do aço via aciaria elétrica. Fonte: adaptado de RIZZO, 2005.

3.2.1 Forno elétrico a arco (FEA)

O forno elétrico a arco é um meio de obtenção do aço em que a matéria-prima empregada é a sucata de aço submetida a elevadas temperaturas, formando o aço líquido que em seguida será refinado. Os principais componentes do forno elétrico a arco são o transformador, a carcaça, a abóboda e os eletrodos de grafite. O processo pode ser dividido em 4 etapas: carregamento da carga metálica e dos fundentes, fusão, refino e vazamento do aço. Primeiramente, as matérias-primas sólidas são carregadas – sucata metálica, carburantes e fundentes – em seguida, o forno é ligado e o calor gerado pelo arco elétrico é transmitido para a carga metálica sólida promovendo a sua fusão. Após a fusão e obtenção do aço líquido, o refino primário ou oxidante é iniciado através de injeção de oxigênio. Os principais objetivos do refino oxidante no forno elétrico a arco são a desfosforação e a descarburização do banho líquido. Finalmente, ocorre o vazamento do aço líquido para a panela que será destinada para o processamento no forno-panela (RIZZO, 2005; MOURÃO, 2007; MOURÃO, 2013).

3.2.2 Forno-panela (FP)

O forno-panela é a etapa de produção do aço que corresponde a metalurgia secundária ou refino secundário. O forno-panela é constituído da panela, abóboda refrigerada e três eletrodos de grafita. Os principais objetivos durante a operação de forno-panela são o ajuste de composição química do aço, ajuste da temperatura, homogeneização do banho pelo borbulhamento de gás inerte, a desoxidação, a dessulfuração e o controle de morfologia de inclusões no aço. A desoxidação é uma das principais etapas para a remoção de inclusões nos aços e está relacionada com o uso de escórias de refino apropriadas em termos de composição química e propriedades físicas. Após o processamento no forno-panela, a panela com o aço líquido é encaminhada para o desgaseificador a vácuo (RIZZO, 2006; MOURÃO, 2007; HOLAPPA, 2013).

3.2.3 Desgaseificador a vácuo (VD)

No processo VD (*Vaccum Degassing*) a panela de aço é inserida em um recipiente hermeticamente fechado, dando-se início ao processo de desgaseificação pelo acionamento do sistema de vácuo. Os principais objetivos da operação do desgaseificador à vácuo são redução dos teores de hidrogênio e nitrogênio dissolvidos nos aços, a dessulfuração, a desoxidação, a descarburagem e o ajuste fino de composição química dos aços por adições de ligas em fios e arames. A agitação do banho metálico através da injeção de gases inertes é necessária para a remoção de inclusões nos aços através flotação e também pelo aumento da interação com a escória em uma atmosfera inerte. Após a finalização do processo no desgaseificador à vácuo, a panela é encaminhada para a torre de lingotamento contínuo para iniciar o processo de solidificação (RIZZO, 2006; MOURÃO, 2007; SILVA, 2006).

3.2.4 Lingotamento Contínuo (LC) e o Distribuidor

O processo de lingotamento contínuo é o responsável pela solidificação do aço. Os principais componentes da máquina de lingotamento contínuo são a torre de panela, o tubo longo, o distribuidor, a válvula submersa, o molde, os *sprays* de

água e os rolos extratores. A operação de lingotamento contínuo é iniciada pela transferência do aço líquido localizado na torre de panela para o distribuidor através de um tubo longo que em seguida é transferido para o molde pela válvula submersa conectada a cada um dos veios. No molde, o processo de solidificação se dá pelas paredes refrigeradas à água, formando uma pele solidificada inicial. Os rolos extratores são responsáveis pela remoção contínua das peças do molde na mesma taxa em que mais material é inserido no mesmo, criando um processo contínuo. Após, ocorre a finalização da formação da pele solidificada com o uso dos chuveiros de água (*sprays*) que resfriam a superfície e estão localizados ao longo da máquina juntamente com os rolos extratores. Após a solidificação completa, a peça é cortada em dimensões especificadas (MOURÃO, 2007). A figura 3 é uma visão esquemática do processo de lingotamento contínuo com seus principais componentes.

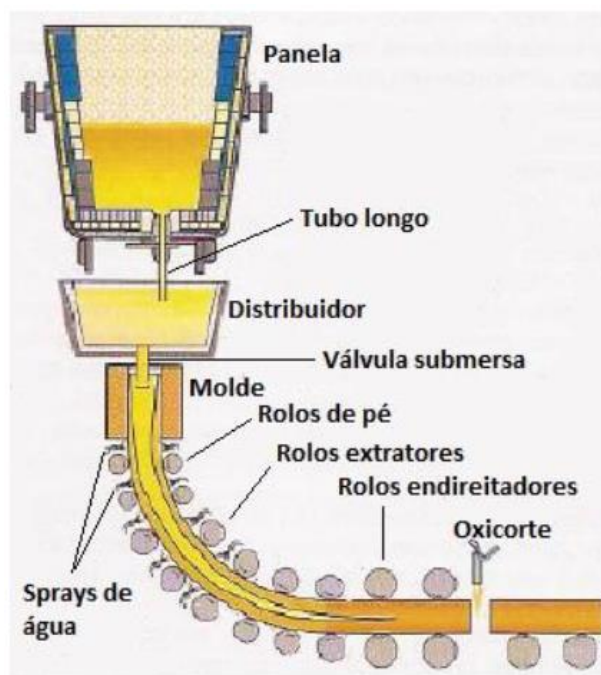


Figura 3. Visão esquemática da máquina de lingotamento contínuo. Fonte: adaptado de RIZZO, 2005.

O distribuidor é um componente integrante da máquina de lingotamento contínuo revestido por material refratário que atua como um reservatório do aço líquido entre a panela siderúrgica e o molde, sendo capaz de alimentar o molde durante as trocas de panela, momento em que não há entrada de aço no distribuidor e

permitindo a produção de um elevado número de corridas de aço nas aciarias (MOURÃO, 2007). A figura 4 mostra uma ilustração do distribuidor e com as suas possibilidades de modificadores de fluxo de escoamento e de mobiliários para favorecer a remoção de inclusões não-metálicas, tais como: barreiras, barreiras com furos, diques, tubo longo, injeção de gases inertes no tubo longo, inibidores de turbulência, inibidores de vórtice e soleiras (MACHADO, 2014).

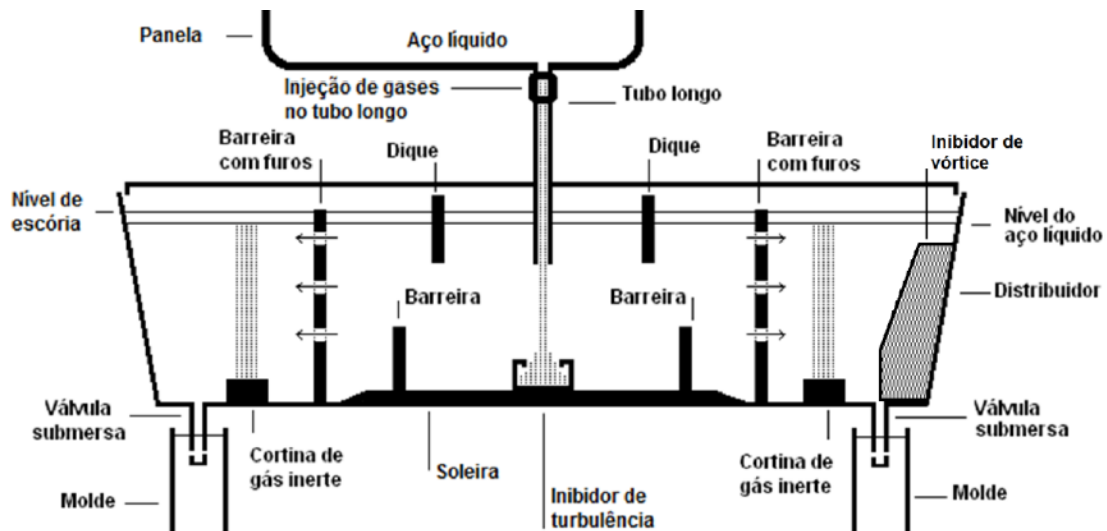


Figura 4. Ilustração do distribuidor com modificadores de fluxo e mobiliários. Fonte: MACHADO, 2014.

Durante as últimas décadas, a metalurgia do distribuidor apresentou grandes avanços nas suas principais funções. A função inicial de atuar apenas como reservatório do aço líquido foi estendida para a possibilidade de remoção e flotação de inclusões do aço líquido e para prevenir a formação de novas inclusões de tamanhos maiores pelas reações de reoxidação, as quais são extremamente prejudiciais para qualidade do aço produzido (HOLAPPA, 2013; NAKANISHI, 1996).

Os fenômenos de reoxidação são ocasionados principalmente devido ao contato do aço com o oxigênio presente no ar atmosférico, pelo arraste de escória do forno-panela para o distribuidor, pelo arraste do pó de molde para o aço, pela emulsificação da escória e também pela erosão dos refratários. A formação de inclusões de tamanhos maiores que 100 μm pode ser aumentada por até um fator de 2.5 devido às reações de reoxidação entre a panela e o distribuidor (SAHAI, 2016).

A prática atual adotada nas operações do distribuidor é de minimizar uma contaminação prejudicial decorrente das interações do aço com a atmosfera, com a escória e com os os materiais refratários presentes na panela, no distribuidor e no molde. Nesse sentido, algumas práticas durante o processo como a minimização do volume morto no distribuidor, otimização do fluxo de troca de painéis, homogeneização da temperatura, uso de inibidores de turbulência e vazão de gás inerte podem ser adotadas para melhorar a qualidade do aço produzido e reduzir a ocorrência de *clogging* (HOLAPPA, 2013; BADR, 2011; SAHAI, 2016). Segundo (ZHANG, 2003), a presença de *clogging* está relacionada com a acumulação de inclusões sólidas de alumina ou de sulfetos de cálcio nas válvulas do distribuidor. A figura 5 mostra a representação do distribuidor com os fenômenos que podem impactar na qualidade e limpeza do aço produzido.

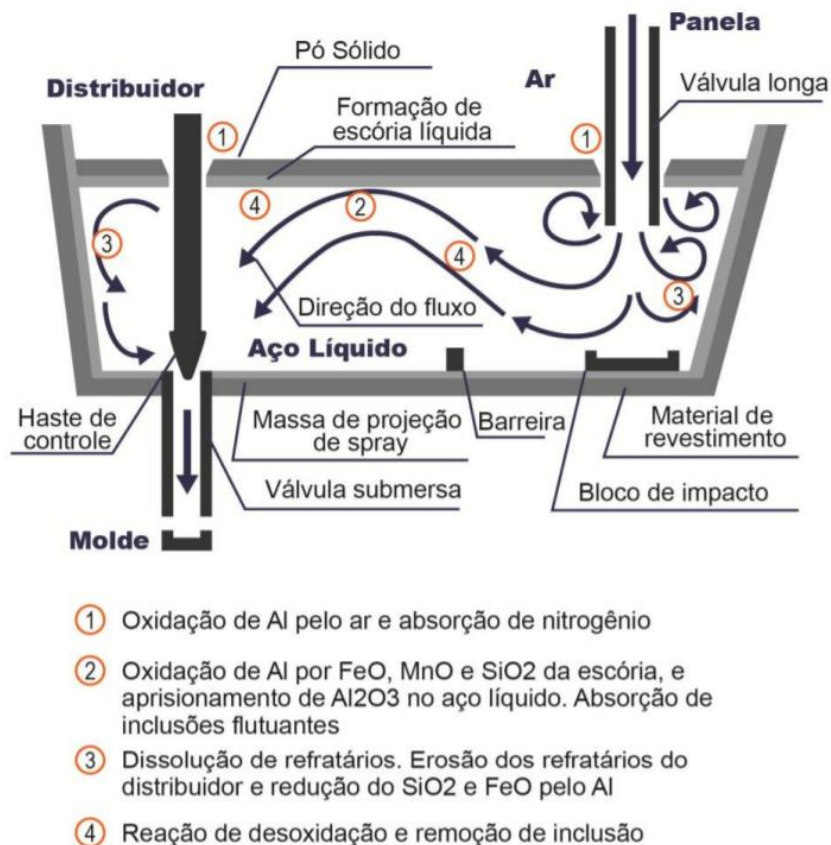


Figura 5. Fenômenos no distribuidor durante o lingotamento contínuo que afetam a limpeza inclusionária dos aços. Fonte: adaptado de ZHANG, 2003.

A revisão elaborada por SAHAI (2016) apresentou os últimos progressos em

questões de materiais e processos no distribuidor. Destaca-se o uso de sensores e tecnologia que evitam a passagem de escória, dispositivos para melhorar o fluxo de aço, adição de ligas de cálcio para melhorar a modificação de inclusões e uso de distribuidores de maior comprimento e profundidade com a atmosfera inerte. Já HOLAPPA (2013) complementa a importância do desenvolvimento de uma escória de distribuidor adequada para promover um compromisso entre a proteção térmica, prevenção da reoxidação e capacidade de absorção de inclusões. A influência da escória de distribuidor e pó de cobertura na formação de inclusões nos aços será abordada em detalhes adiante devido a relevância para este trabalho.

3.3 Inclusões não-metálicas nos aços

Inclusões no aço podem ser definidas como fases não-metálicas ou intermetálicas dispersas em uma matriz metálica (GHOSH, 2001). O controle de inclusões não metálicas no aço está conectado com o conceito de aços limpos, ou *clean steels*. Aços limpos podem ser considerados aços com um rigoroso controle de composição química, um baixo teor de elementos que são prejudiciais (oxigênio, fósforo, enxofre, nitrogênio e hidrogênio), da quantidade e/ou forma de inclusões não-metálicas presentes no aço após sua solidificação sendo, principalmente, inclusões de óxidos e sulfetos (RIZZO, 2006).

As dimensões das inclusões nos aços podem existir em tamanhos variados, de alguns milímetros até menores que um micrão (0,001 mm). O surgimento das inclusões pode ser originado a partir das escórias, do desgaste do refratário e dos produtos de adição para a elaboração dos aços.

As inclusões quanto a sua composição, morfologia, tipo, tamanho e distribuição podem afetar as propriedades do aço como resistência ao impacto e ductilidade, e ser ponto de propagação de defeitos que levam a uma falha de vida em fadiga em rolamentos, engrenagens, molas e outros componentes, em que um alto limite de vida em fadiga é exigido. Os defeitos são propagados pela concentração de tensão no local em que a inclusão está localizada durante o processo de conformação mecânica ou durante a utilização de peças. A nocividade dos pontos de maior tensionamento depende da aptidão das inclusões à deformação plástica durante a laminação, forjamento e trefilação

(HOLAPPA, 1995; U, 2019; RIZZO, 2006). Na figura 6 é observado um exemplo de falha em um rolamento devido a presença de uma inclusão encontrada no ponto de propagação da falha. Comumente, pode-se adotar a classificação de inclusões quanto a sua origem, tipo de inclusão e momento de formação.

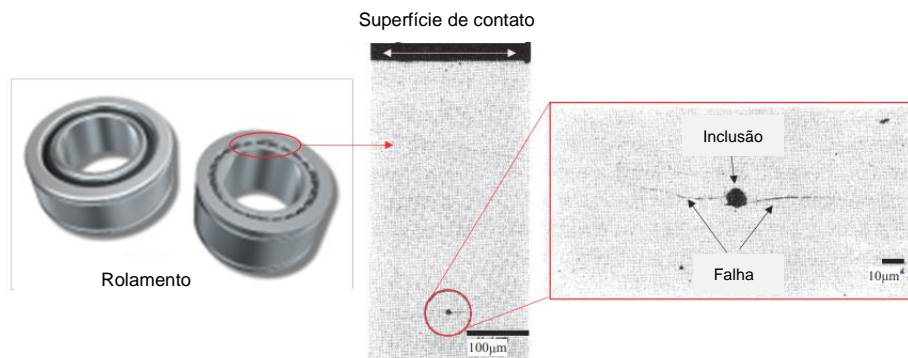


Figura 6. Inclusões na superfície de contato em aços rolamentos. Fonte: adaptado de MATSUMOTO, 2018.

3.3.1 Classificação das inclusões quanto às origens

Segundo KIESSLING (1978) as inclusões não-metálicas nos aços podem ser divididas em inclusões endógenas e exógenas.

- a) Inclusões endógenas: formadas durante as reações de refino, como a desoxidação e dessulfuração, e pela precipitação como um resultado das reações homogêneas no aço durante o resfriamento. Geralmente são menores que 50 µm em diâmetro e são menos nocivas, desde que não formem aglomerados (KIESSLING, 1978; SAHAI, 2016).
- b) Inclusões exógenas: resultados da incorporação de escórias, refratários, pó de molde, pó de cobertura e outros materiais em contato com o aço líquido. São geralmente de tamanho elevado, formato irregular, estrutura complexa e compostas geralmente por óxidos (KIESSLING, 1978).

3.3.2 Classificação das inclusões quanto ao momento de formação

Para entender os fenômenos quanto o momento da formação e remoção de

inclusões, pode-se adotar a classificação de inclusões primárias e secundárias.

- a) Inclusões primárias: são formadas no aço líquido e seguem a termodinâmica do processo. A nucleação das inclusões, como no momento da adição de desoxidantes, e sua morfologia são dois aspectos importantes considerados (SILVA, 2018).
- b) Inclusões secundárias: inclusões formadas na solidificação do aço devido a diminuição da solubilidade de óxidos e sulfetos e segregação pela diminuição da temperatura (SILVA, 2018).

3.3.3 Classificação das inclusões quanto ao tipo de inclusão formada

As inclusões não-metálicas podem ser classificadas como óxidos, sulfetos e nitretos. As inclusões de óxidos mais comuns são alumina, cálcio-aluminatos, silicato de manganês e alumínio, espinélio, óxido de ferro, óxido de manganês e óxidos mistos. As inclusões de sulfetos são comumente encontradas na forma de sulfeto de manganês e sulfeto de cálcio (BARTOSIAKI, 2016). As inclusões de nitretos são formadas, principalmente, por nitreto de titânio (TiN) com morfologia facetada (MAPELLI, 2008). Na figura 7 é mostrada uma representação esquemática da morfologia de alguns tipos de inclusões no produto lingotado e após da laminação.

Tipo de inclusão	Forma característica no produto lingotado	Forma característica no produto laminado
Sulfetos MnS		
Alumina Al ₂ O ₃		
Aluminato de cálcio C ₁₂ A ₇ ou 12CaO·7Al ₂ O ₃		
Aluminato de cálcio CA ₂ ou CaO·2Al ₂ O ₃		
Aluminato de cálcio C ₁₂ A ₇ com anel de sulfeto		

Figura 7. Representação esquemática de algumas formas de inclusões no produto lingotado e no produto laminado encontradas em aços. Fonte: adaptado de RIZZO, 2006.

- a) Inclusões de alumina (Al₂O₃): são inclusões sólidas e não deformáveis a qualquer temperatura. Ocorrem pelo resultado da reação de desoxidação do aço através da adição do alumínio durante o refino secundário ou como produto de reoxidação da reação do alumínio no aço com óxidos instáveis presentes na escória. A morfologia das inclusões de alumina depende da condição da sua formação (supersaturação de alumínio – Al – ou oxigênio – O – no momento da precipitação), podendo ser pequenas partículas quase esféricas, poligonais ou dendríticas (ZHANG, 2003; TIEKINK, 2010). A figura 8 mostra as morfologias observadas na alumina para variações na concentração do alumínio e na atividade do oxigênio.

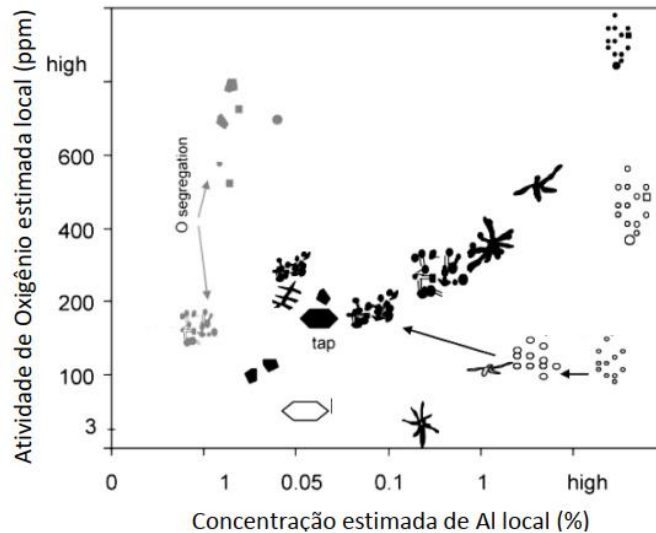


Figura 8. Morfologias da alumina observadas no aço de acordo com a atividade do oxigênio e da concentração de alumínio. Fonte: adaptado de TIEKINK, 2010.

b) Inclusões de espinélio ($MgO \cdot Al_2O_3$): são inclusões de alta dureza, alto ponto de fusão e de morfologia irregular. Podem causar problemas de lingotabilidade nos aços (*clogging*), defeitos superficiais ou trincas no produto final durante a conformação. A origem da sua formação é devido a reação do alumínio dissolvido no aço com o óxido de magnésio (MgO) do refratário ou da escória, como também pela reação com inclusões de alumina principalmente pela reação entre o aço e a escória na panela do que pela reação entre o aço e o refratário. A sílica na escória pode estabilizar a existência das inclusões de espinélio, por isso seu teor deve ser controlado o mais baixo possível (MATSUMOTO, 2018; PEREIRA, 2015). O mecanismo de formação das inclusões de espinélio é esquematizado na figura 9.

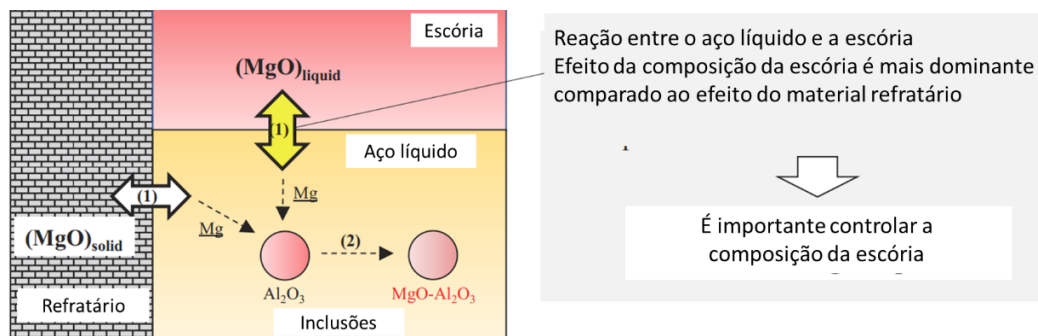


Figura 9. Formação do mecanismo de inclusões do tipo espinélio. Fonte: adaptado de MATSUMOTO, 2018

problemas de obstrução de válvulas submersas no lingotamento contínuo (*clogging*), assim como ocorre com inclusões de alumina e espinélio. Geralmente, são inclusões formadas pelo excesso de adição de cálcio para modificação de inclusões de alumina em aços com teores significativos de alumínio e enxofre, sendo precipitada no metal líquido ou durante a solidificação (GERDAU, 2016).

3.3.4 Remoção de inclusões não-metálicas

Inclusões não-metálicas são geralmente removidas pela sua absorção na escória. Na produção do aço, a diminuição de inclusões pode ocorrer no forno-panela, no distribuidor e no molde do lingotamento contínuo. O processo de remoção das inclusões não-metálicas envolve três etapas: (1) flotação da inclusão no aço líquido para a interface aço/escória, (2) separação da inclusão no aço líquido pelo movimento até a interface com o rompimento da tensão superficial com o aço e (3) dissolução da inclusão na escória (VALDEZ, 2006). Uma inclusão pode apenas ser considerada totalmente eliminada do aço, quando está completamente dissolvida na escória. As inclusões também podem retornar para o banho de aço líquido, caso alguma das três etapas não ocorra totalmente e que dependem da fluidodinâmica no forno-panela e no distribuidor. Para se obter aços de maior controle em inclusões não-metálicas, as escórias exercem um papel fundamental e devem exibir alta molhabilidade com as inclusões e altas taxas de dissolução das mesmas (REIS, 2014).

3.4 Propriedades físico-químicas das escórias e o efeito das escórias de distribuidor na limpeza inclusionária dos aços

3.4.1 Basicidade

A basicidade da escória é uma das principais variáveis de controle acompanhadas durante o processo de produção do aço, sendo um parâmetro similar ao controle do índice de pH aplicado para as soluções aquosas (PRETORIUS, 1998).

Os óxidos formadores de escória podem ser divididos em três categorias: óxidos

básicos (CaO, MgO), óxidos ácidos (SiO₂, P₂O₅) e óxidos anfóteros (Al₂O₃, Cr₂O₃) em que seu comportamento depende do ambiente. A alumina em escórias básicas se comporta como ácida e na casca de arroz no distribuidor se comporta como básica. De modo geral, os óxidos básicos fornecem oxigênio ao fundir, enquanto que óxidos ácidos absorvem oxigênio ao fundir e quando predominantes nas escórias, formam cadeias ou anéis de silicatos que proporcionam o aumento da viscosidade a uma dada temperatura (GERDAU, 2010).

O conceito de basicidade da escória é uma tentativa de definir o equilíbrio entre óxidos básicos e óxidos ácidos para determinar a característica predominante da escória. A proporção mais utilizada é a razão B2 ou basicidade binária, que é a proporção em massa de CaO e SiO₂ na escória (%CaO / %SiO₂). Além do mais, outros índices utilizados para expressar a basicidade da escória são: B3 = CaO / (SiO₂+Al₂O₃); B4 = (CaO+MgO) / (SiO₂+Al₂O₃) e B5 = (CaO+MgO) / (SiO₂+Al₂O₃+CaF₂) (PRETORIUS, 1998).

Os principais objetivos em controlar rigorosamente a basicidade no processo de obtenção do aço são: assegurar a compatibilidade com o refratário, atender as especificações do aço e melhorar a sua limpidez. Geralmente, as escórias predominantemente básicas reduzem a atividade da sílica e o oxigênio dissolvido durante o processo de desoxidação (GERDAU, 2010).

3.4.2 Viscosidade

A viscosidade das escórias é uma das principais propriedades físicas a qual é influenciada diretamente pela temperatura e pela composição química das escórias. As escórias são comumente compostas pelos sistemas CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO(-CaF₂) e CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO, formando estruturas complexas com viscosidades que variam em uma ampla faixa de valor (MILLS, 1999).

A maior parte das escórias é composta por duas frações: uma fração líquida e uma fração sólida. Para uma escória básica, a fluidez é controlada pelas frações líquidas e sólidas. O aumento da fração sólida, como pela adição de CaO em excesso, diminui a fluidez e aumenta a viscosidade das escórias. Escórias com um alto teor de CaO necessitam de adição de fluidificantes, tais como o SiO₂, a Al₂O₃ e a adição de fluorita (PRETORIUS, 1998)

Comumente, quanto maior for a basicidade da escória fundida menor é a sua viscosidade. Isto pode ser esclarecido pelo fato de que a sílica é formada por longas cadeias moleculares de silicatos $(\text{SiO}_4)^{-4}$ e a presença de CaO promove a quebra dessas cadeias através da formação de íons Ca^{+2} e O^{-2} , resultando no aumento da fluidez da escória, com o MgO atuando do mesmo modo que o CaO (RIZZO, 2006).

Do ponto de vista de controle de processos industriais, é altamente vantajoso ter um método aplicável para controlar a viscosidade das escórias, quando a composição química e temperatura se alteram ao longo das operações. Nesse sentido, a aplicação de métodos termodinâmicos e computacionais para a determinação da viscosidade das escórias mostram-se bastante promissores (MILLS, 1999).

3.4.3 Escória de distribuidor

O distribuidor tem sido considerado o último reator ativo, em que reações metalúrgicas ainda podem ser realizadas, sobretudo com a demanda atual de aços com controle rigoroso em inclusões não-metálicas. Nessa perspectiva, as escórias de distribuidor têm como principais objetivos: desempenhar a função de barreira contra a reoxidação, perdas térmicas e ainda, ter capacidade de absorver inclusões não-metálicas presentes no aço líquido (HOLAPPA, 2013).

Os critérios para a seleção de uma escória de distribuidor adequada são: fundir em uma temperatura baixa para se obter uma escória líquida rapidamente para possibilitar a interação com o aço líquido, possuir elevada estabilidade, viscosidade ideal, assegurar a compatibilidade com o refratário e ter uma alta tensão interfacial para não ser arrastada pelo fluxo do aço (HOLAPPA, 2009; KEKKONEN, 2017; HOLAPPA; 2013).

Em alguns casos, o termo pó de cobertura pode ser a nomenclatura mais correta a ser utilizada, já que pode não haver escória líquida na temperatura de trabalho (HOLAPPA, 2013). No entanto, as escórias líquidas são as mais adequadas para a absorção de inclusões, enquanto que um sistema de baixa densidade satisfaz a função de isolante térmico.

Os materiais mais utilizados para escória de distribuidor podem ser classificados em produtos isolantes, pós de cobertura ativos e de configuração em multi-

camadas. A cinza de casca de arroz é um dos produtos mais utilizados como barreira térmica nas operações de distribuidor e sua influência na limpeza inclusionária dos aços será abordada em detalhes. Outros produtos isolantes utilizados são produtos granulados de composição química similar a cinza de casca de arroz, pós de cobertura a base de MgO de alto ponto de fusão (2000-2400 °C) e pós de cobertura com um teor médio de sílica como a cinza volante (*fly ash*), proveniente da queima do carvão mineral em usinas termoelétricas.

Os pós de cobertura ativos comumente utilizados são a base de CaO e de cálcio-aluminatos. Os produtos a base de CaO são formulados para evitar a formação de fases de alto ponto de fusão, para maximizar a absorção de inclusões não-metálicas e para prevenir a ressulfuração e reoxidação do aço líquido. Os cálcio-aluminatos proporcionam uma escória metalurgicamente ativa, prevenindo o aumento de enxofre para o aço líquido e permitindo a absorção de inclusões não-metálicas.

Por fim, a configuração multi-camadas ou híbrida é assegurar a absorção de inclusões não-metálicas e ser barreira contra as perdas térmicas (CARLI, 2008).

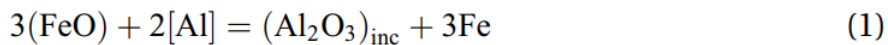
Na figura 11 é mostrada um exemplo de uma configuração híbrida que pode ser encontrada na metalurgia do distribuidor.



Figura 11. Configuração híbrida de pós de cobertura. Fonte: CARLI, 2008.

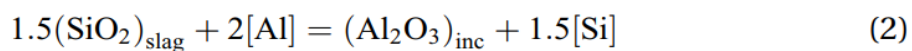
A composição química da escória de distribuidor pode conter alguns óxidos instáveis que podem ser reduzidos por alguns elementos dissolvidos no aço, o que caracteriza a ocorrência de reações de reoxidação e resulta na formação de

novas inclusões, como por exemplo, de óxidos. Pode-se citar como exemplos de óxidos instáveis: o óxido de ferro (FeO) que pode ser reduzido pelo alumínio, titânio ou silício no dissolvidos no aço, o óxido de manganês (MnO) e até mesmo a sílica (SiO₂) que atuam como principal fonte de oxigênio para reações de reoxidação (HOLAPPA, 2013).



A reação (1) pode ocorrer mesmo com um percentual baixo de FeO. A formação de óxidos, como Al₂O₃, podem ser removidos pela escória ou permanecer no aço como inclusões de alumina (HOLAPPA, 2013).

A composição de escórias de distribuidor pode conter de 30-40% de SiO₂ favorecendo a reoxidação do aço, já que pode ser facilmente reduzida pelo alumínio dissolvido no aço líquido. A reação do alumínio com a sílica favorece um aumento do teor de silício da escória para o aço e a formação de alumina como produto da reação, conforme a equação (2) (PARK, 2014).



O conceito de escória ativa do distribuidor foi introduzida por HOLAPPA (2013), mostrando que a otimização da interação da escória de distribuidor com o aço líquido pode manter e até mesmo melhorar a qualidade do aço durante as operações de distribuidor. Nesse sentido, seu trabalho selecionou escórias de distribuidor e pós de cobertura para cálculos termodinâmicos e testes experimentais. Os resultados dos cálculos termodinâmicos mostraram que as escórias ácidas de menores basicidades estavam na região líquida à 1500 °C do diagrama de fase do sistema CaO-Al₂O₃-SiO₂-13%MgO e CaO-MgO-SiO₂-20%Al₂O₃, enquanto que parte das escórias básicas estavam inseridas na parte sólida nos diagramas. Entretanto, quando as escórias ácidas com basicidades binárias de 0,55 e 0,90 reagiram com o aço contendo alumínio na sua composição química, a formação de escória líquida foi suprimida e formação de compostos sólidos foi observada. Por outro lado, escórias básicas com

basicidades binárias de 2 e 7 formaram um número reduzido de compostos sólidos, podendo dissolver a alumina formada pela redução da sílica devido ao alumínio no aço e assim, ter uma maior capacidade de absorção de inclusões de alumina pela escória. Já as escórias ácidas apresentaram uma limitação de absorção de inclusões de alumina e de espinélio através dos testes experimentais realizados.

Anteriormente, a influência da escória do distribuidor na limpeza inclusionária dos aços foi objetivo de estudo de BESSHO (1992). Os resultados obtidos através de testes industriais mostraram que escórias de distribuidor com uma basicidade mais elevada, apresentaram menores resultados de oxigênio total. No estudo, duas escórias com basicidades de $B_2=11$ e $B_2=0,83$ foram avaliadas em uma planta industrial. A escória de maior basicidade apresentou o menor teor de oxigênio total. O oxigênio total é um método indireto de medição de limpeza do aço e muito utilizado industrialmente (ZHANG, 2003).

A figura 12 apresenta uma comparação entre o teor de clusters de Al_2O_3 com a escória de maior basicidade (11) e a de menor basicidade (0,83) encontrados ao longo da distância até a superfície do tarugo. Observa-se um menor teor de clusters de Al_2O_3 para a escória de maior basicidade, o que está de acordo com o menor teor de oxigênio total encontrado para essa escória.

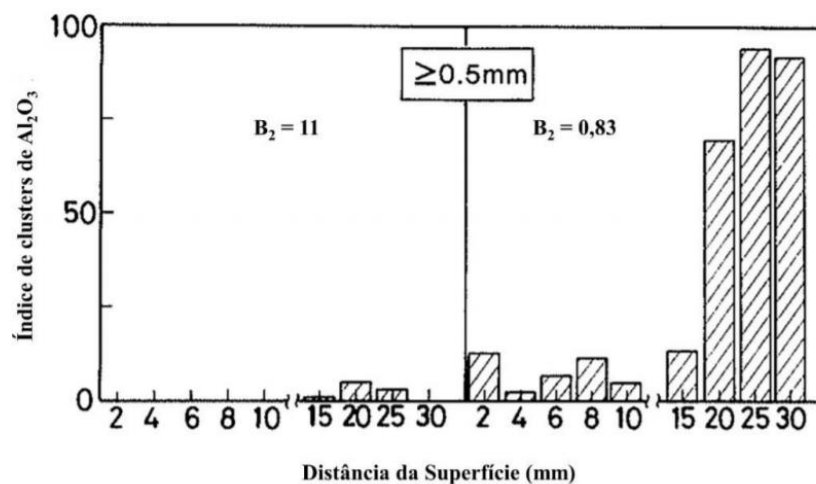


Figura 12. Distribuição de clusters de alumina ao longo do tarugo para escórias de diferentes basicidades. Fonte: adaptado de BRESSHO, 1992.

Determinar a composição ideal de uma escória de distribuidor que será efetivamente capaz de absorver inclusões durante as operações no distribuidor é uma tarefa complexa e depende, por exemplo, da composição química do aço. O trabalho de KEKKONEN (2017) apresentou um estudo de caso para o aço DIN 16MnCrS5, em que uma composição ótima de escória de distribuidor foi escolhida em termos de melhores resultados de limpeza inclusionária. Primeiramente, cálculos utilizando termodinâmica computacional compararam escórias de distribuidor classificadas como básicas para selecionar a escória com composição química ideal para absorção de inclusões. Além disso, testes industriais foram realizados a fim de verificar a funcionalidade em longas sequências de produção. Os resultados mostraram que a escória de composição 60% CaO; 10% MgO; 20% Al₂O₃ e 10% CaF₂ apresentou os melhores resultados em limpeza inclusionária no aço e com suficiente solubilidade em inclusões de alumina e espinélio.

O trabalho de HOLAPPA (2013) apresentou uma revisão sobre as composições químicas da escória, viscosidade das escórias e tensão interfacial entre aço líquido e escória no efeito da capacidade de absorção de inclusões. A partir disso, a tabela 1 foi sumarizada e resume as principais influências em termos termodinâmicos e cinéticos aplicados a escória de distribuidor.

Tabela 1. Funções da escória ativa do distribuidor e a influência termodinâmica e cinética na remoção de inclusões. Fonte: adaptado de HOLAPPA, 2013.

Função da Escória	Termodinâmica	Influência	Cinética	Influência
Não apresentar interação negativa com o aço	Baixa atividade de óxidos instáveis: FeO, MnO e de SiO ₂	Baixa quantidade de óxidos instáveis	Evitar interações fortes	Evitar emulsificação da escória
Capacidade de absorver inclusões	Escória líquida e não saturada em elementos a serem dissolvidos	Composição química e propriedades interfaciais adequadas	Promover o transporte de inclusões até a interface metal/escória	Controle e design do fluxo do aço
Baixa interação com o material refratário	Compatibilidade química e basicidade	Escória saturada (MgO)	Fluxo nas paredes	Diminuir fluxo Marangoni
Proteção contra a atmosfera	Barreira uniforme de escória. Borbulhamento de gás inerte.	Estrutura sólida + líquida	Evitar contato com o ar e abertura de olho	Evitar fluxo intenso
Isolante térmico	Propriedades térmicas adequadas	Estrutura sólida + líquida	Gradiente térmico na espessura	Evitar fluxo intenso

3.4.4 Cinza de casca de arroz

A cinza de casca de arroz é um material muito utilizado durante a operação do distribuidor em plantas industriais por ser um excelente isolante térmico associado a um custo baixo, atuando como pó de cobertura ou como a camada

acima da escória de lingotamento para evitar as perdas térmicas. A sua composição química é majoritariamente sílica, acima dos 90%, podendo conter outras impurezas e também percentuais de carbono. A influência do teor elevado de sílica está no fato de aumentar a sua composição na escória, aumentar a corrosão do refratário magnésiano em sequências de produção longas e favorecer as reações de reoxidação, podendo ser prejudicial a limpeza do aço (KIM, 2017; ZHANG, 2003). A figura 13 esquematiza a configuração do distribuidor contendo a escória de lingotamento e a casca de arroz como camada superior.

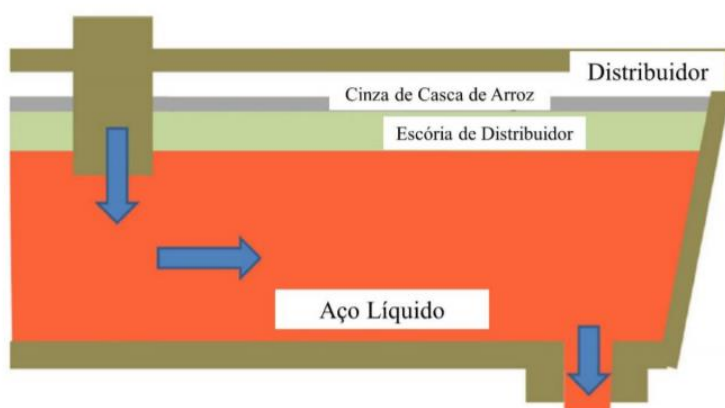


Figura 13. Configuração do distribuidor com a prática de escória de distribuidor e cinza de casca de arroz. Fonte: adaptado de KIM, 2017.

Por ser uma prática vigente nas operações de lingotamento contínuo, KIM (2017) estudou recentemente a influência do uso da cinza de casca de arroz na reoxidação do distribuidor em escala de laboratório. O estudo avaliou o efeito do aumento da razão R' na reoxidação do aço. A Razão R' é dada como $R' = \frac{\text{cinza de casca de arroz}}{\text{escória de distribuidor} + \text{cinza de casca de arroz}}$. Os resultados mostraram que o aumento da Razão R' aumentaram a atividade da sílica na escória promovendo a redução da sílica para o aço líquido ($\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si} + 2\text{O}$), o que aumentou o silito e o oxigênio total no aço favorecendo a reoxidação do banho. A figura 14 apresenta a densidade de inclusões e a fração de inclusões de Al_2O_3 para a faixa de R' que foram utilizados nos experimentos.

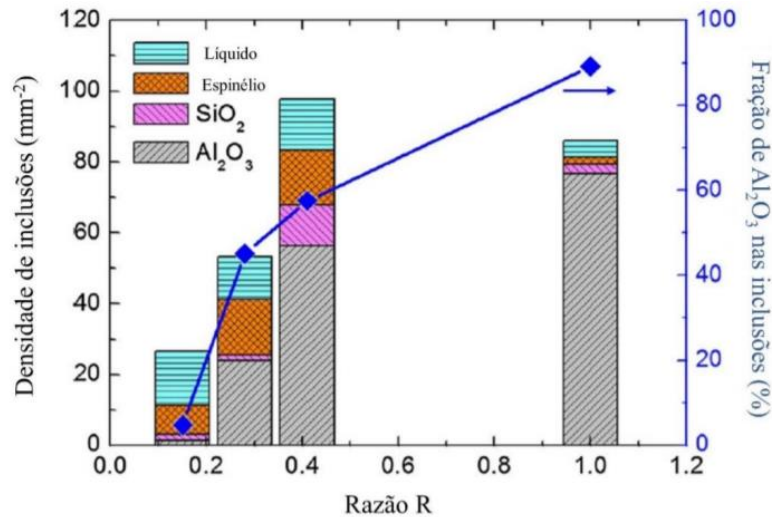


Figura 14. Densidade de inclusões e fração de Al_2O_3 nas inclusões para diferentes valores de R' . Fonte: adaptado de KIM, 2017.

O aumento da Razão R' aumentou a densidade de inclusões e a fração de Al_2O_3 na população total de inclusões. A melhor condição em termos de limpeza inclusionária do aço foi utilizando a Razão R' de 0,16, a menor proporção de cinza de casca de arroz na escória.

Para entender a formação de novas inclusões formadas após a reoxidação do aço no distribuidor, ALVES (2018) avaliou através de experimentos de laboratório a influência de escória de lingotamento contínuo e o uso da cinza de casca de arroz na limpidez de um aço médio carbono. A escória de distribuidor de cálcio-aluminato com basicidade binária ($\% \text{CaO} / \% \text{SiO}_2$) de 16 e cinza de casca de arroz com aproximadamente 95% de sílica foram inseridas em um cadinho de Al_2O_3 em 1580°C por 90 minutos com Razão R' (KIM, 2017) de 0,2. Após os experimentos, observou-se a formação de um elevado número de inclusões de alumina e o aumento do teor desse elemento na escória, causadas pela reação entre a escória e a parede do cadinho de Al_2O_3 . A figura 15 mostra a densidade de inclusões por faixa de diâmetro na amostra de aço antes e após os experimentos.

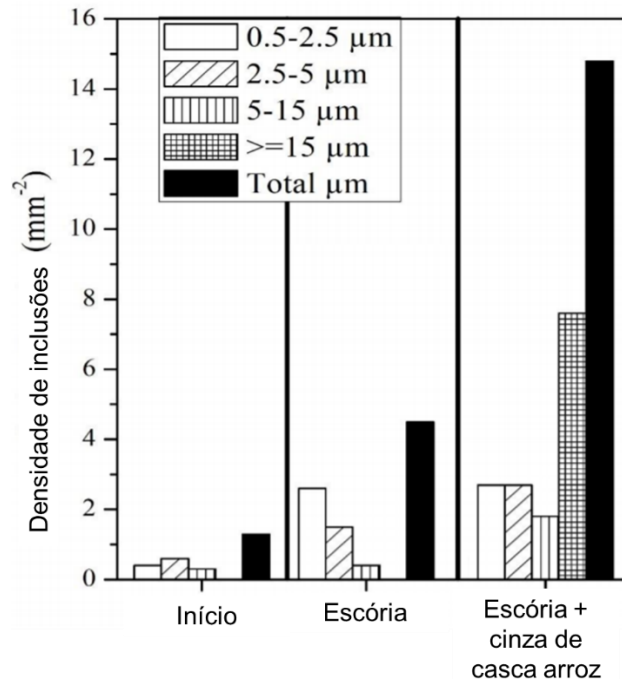


Figura 15. Densidade de inclusionária da amostra de aço antes dos experimentos e após os experimentos separadas pela faixa de diâmetro 0,5-2,5;2,5-5;5-15; ≥ 15 μm . Fonte: adaptado de ALVES, 2018.

Observa-se que o experimento utilizando a cinza de casca de arroz foi o único que apresentou inclusões de maior diâmetro e ainda, apresentou uma maior densidade inclusionária. Nesse caso, a utilização de apenas a escória de cálcio-aluminato é ideal para se obter uma melhor limpeza do aço.

3.5 Métodos para avaliar a limpeza dos aços

A quantidade, distribuição, forma e composição das inclusões devem ser medidas em todas as etapas da produção do aço. De acordo com ZHANG (2003) métodos adequados são necessários para o estudo e controle da limpeza do aço. Uma abordagem das técnicas pertinentes a esse trabalho serão abordadas a seguir.

3.5.1 Oxigênio total

O oxigênio total no aço é definido como a soma do oxigênio dissolvido no banho, que é controlado pelo equilíbrio termodinâmico com os elementos desoxidantes, e com o oxigênio que está combinado em inclusões não metálicas. É uma

determinação indireta da limpeza do aço usada em plantas industriais e sua medição consegue representar o teor de inclusões de óxidos pequenas que estão presentes na amostra (ZHANG, 2003).

3.5.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrômetro de dispersão em energia (EDS)

Método que possibilita a detecção de inclusões menores, sua composição química, morfologia e a sua forma tridimensional (ZHANG, 2003). Recentemente, a incorporação de programas de análises de imagem permitiram automatizar o mapeamento das inclusões e agilizar o processo de avaliação (CICUTTI, 2016).

A análise automatizada SEM/EDS caracteriza a densidade de inclusões em função do tamanho, distribuição e composição em uma superfície de amostra. Com os dados de composição, pode-se classificar as inclusões em óxidos, sulfetos, nitretos e obter a composição das mesmas (CICUTTI, 2016; HARRIS, 2015).

3.5.3 Composição química das escórias

A análise de composição química das escórias antes e após as operações metalúrgicas pode ser interpretada para avaliar o grau de absorção de inclusões pela escória. Além do mais, a composição da escória pode ser correlacionada com a composição das inclusões para se obter informações sobre as suas origens. No entanto, são métodos complexos devido às dificuldades em se obter uma amostragem e às mudanças durante o equilíbrio termodinâmico (ZHANG, 2003).

Os diagramas de fase são uma das ferramentas disponíveis para interpretação dos resultados experimentais e teóricos. Vários diagramas de fases com os sistemas formados pelas escórias ($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$) podem ser consultados no Slag Atlas (1995). Para entender as propriedades das escórias e a influência da composição na capacidade de absorção de inclusões, o uso da termodinâmica computacional tem sido uma excelente ferramenta utilizada para cálculos de fração líquida de escória, viscosidade da fração líquida, bem como fases líquidas e sólidas formadas na composição de escória resultante.

(BIELEFELDT, 2014; DA ROCHA, 2018). A figura 16 é um exemplo de um diagrama ternário obtido por simulações termodinâmicas.

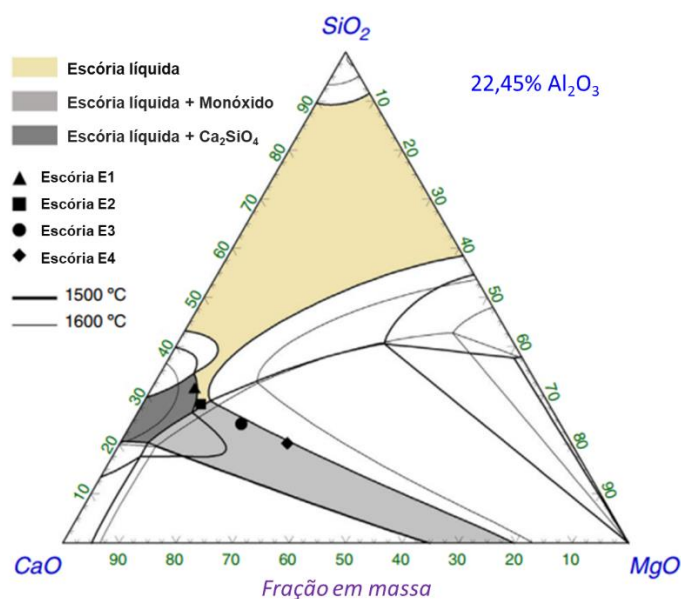


Figura 16. Diagrama pseudoternário do sistema CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃. Fonte: adaptado de DA ROCHA, 2018.

A figura 16 mostra um corte isotérmico em 1500 °C e em 1600 °C do diagrama pseudoternário do sistema CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ calculada pelo software FactSage™ 7.1 com alumina fixada em 22,45 % (DA ROCHA, 2018). O diagrama mostra as regiões líquidas e as regiões que coexistem fases líquidas e sólidas para as composições de escórias utilizadas no estudo nas temperaturas de 1500 °C e 1600 °C.

3.6 Experimentos com escória e aço em fornos de laboratório

Uma possibilidade para compreender os processos industriais de fabricação do aço e buscar por melhorias é executar experimentos com aço e escória em escala laboratorial. Pode-se estudar o efeito das propriedades das escórias e composição no controle de inclusões nos aços, sendo uma forma de obter o conhecimento sobre o fenômeno estudado e após, validá-lo em escala industrial (ALVES, 2018).

A revisão da literatura sobre o uso de experimentos em fornos de laboratório

elaborada por ALVES (2018) selecionou trabalhos de vários autores e resumiu parâmetros importantes, como: tipo de forno, gás protetivo, tipo de cadinho, massa de aço, massa de escória, momento de adição de escória, temperatura e método de resfriamento.

Obsevou-se que desde 2008, há vários trabalhos em que fornos resistivos e indutivos são utilizados para estudo das escórias e propriedades, bem como para entendimento de inclusões não-metálicas nos aços. O tipo de refratário mais comumente encontrado nos trabalhos é do tipo MgO e em alguns casos, cadinhos com refratário de ZrO_2 . O gás protetivo normalmente utilizado é o Argônio. Já para a razão entre escória e aço encontrada na literatura, verificou-se trabalhos com uma razão de 0,05 até a razão de 0,5.

O objetivo do trabalho de ALVES (2018) foi selecionar um arranjo experimental adequado para desenvolvimento de trabalhos no Laboratório de Siderurgia (LASID) na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) através de dois experimentos realizados. Após a seleção do um arranjo experimental, dois experimentos foram conduzidos para validá-lo. Um forno resistivo de alta temperatura com passagem de gás protetivo com Argônio e água para resfriamento do sistema foi selecionado. Observou-se que o teor de oxigênio total no aço diminuiu para ambos os experimentos, validando que o sistema de passagem de gás argônio foi efetivo para fornecer uma baixa pressão parcial de oxigênio e evitar a possível contaminação.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, será detalhado os materiais utilizados neste trabalho, o arranjo experimental adotado e os equipamentos utilizados para a análise dos resultados.

4.1 Aço SAE 1055

O aço empregado nos experimentos que englobam este trabalho é um aço médio carbono de classificação internacional SAE 1055. Na tabela 2 é mostrada a faixa de composição química mínima e máxima geral de um aço SAE 1055 encontrada na norma J403. A rota de obtenção do aço é via aciaria elétrica de aços especiais. As dimensões das amostras de aço laminadas no diâmetro de 60,3 mm utilizadas neste trabalho estão esquematizadas na figura 17.

Tabela 2. Faixa de composição química do aço SAE 1055.

Elemento	%C	%Mn	%P	%S
Mínimo	0,50	0,60	-	-
Máximo	0,60	0,90	0,030	0,050

Fonte: norma SAE J403.

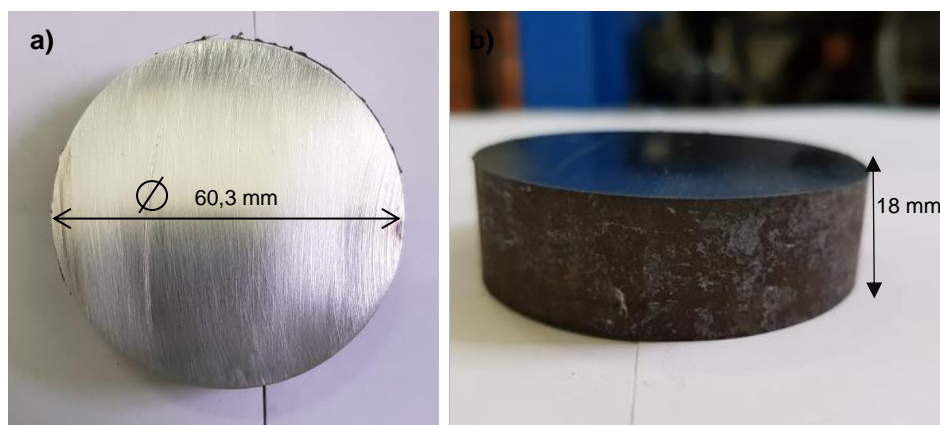


Figura 17. Dimensões da amostra de aço utilizada nos experimentos a) vista superior b) vista frontal.

4.2 Escória sintética e cinza de casca de arroz

Duas escórias sintéticas e cinza de casca de arroz foram utilizados nos arranjos experimentais que englobam este trabalho. A faixa de composição química mínima e máxima para a escória A é mostrada na tabela 3 e para a escória B, na tabela 4. O limite de composição da cinza de casca de arroz é mostrada na tabela 5.

Tabela 3. Limites de composição química da escória sintética A.

Limites	%SiO ₂	%CaO	%Al ₂ O ₃	%MgO
Mínimo	3,0	40,0	18,0	10,0
Máximo	7,0	52,0	26,0	16,0

Tabela 4. Limites de composição química da escória sintética B

Limites	%SiO ₂	%CaO	%Al ₂ O ₃	%MgO
Mínimo	-	45	46	-
Máximo	1,5	51	52	2

Tabela 5. Limites de composição química da cinza de casca de arroz.

Limites	%C	%SiO ₂	%CaO	%Al ₂ O ₃	%MgO
Mínimo	-	-	-	-	-
Máximo	-	99	-	-	-

A figura 18 apresenta os três materiais dispostos e o aspecto visual da escória sintética A, escória sintética B e cinza de casca de arroz respectivamente.

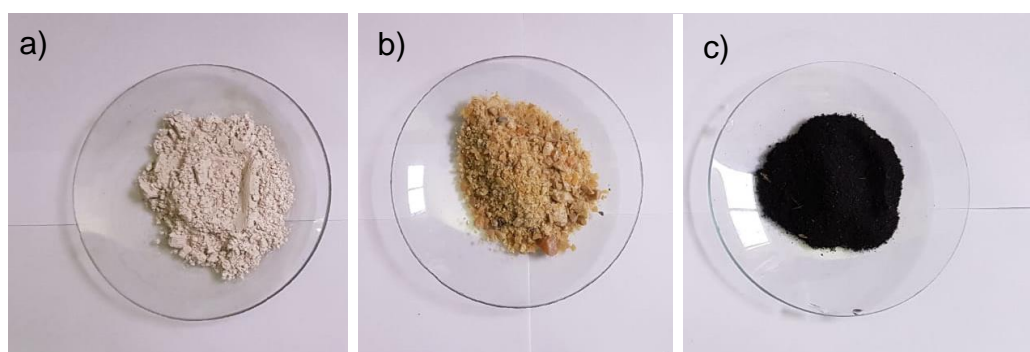


Figura 18. Aspecto visual dos materiais utilizados. (a) escória sintética A (b) escória B (c) cinza de casca de arroz.

4.3 Arranjo Experimental

Os experimentos foram realizados no forno resistivo de alta temperatura, modelo HT-2100 Vac Spezial do fabricante Linn High Therm, localizado no Laboratório de Siderurgia. A figura 19 mostra de forma ilustrativa a configuração e aparatos do forno. Os experimentos foram realizados na temperatura de 1540°C. A taxa de aquecimento adotada foi de 5°C por minuto e com um tempo de patamar de 30 minutos em 1540°C. As amostras foram resfriadas dentro do forno para evitar uma possível reoxidação com o ar atmosférico. Além disso, adotou-se a passagem de um gás inerte, Argônio com 99,999% de pureza, que é responsável por manter uma atmosfera controlada no interior do forno. A tabela 6 mostra as informações técnicas do forno resistivo utilizadas no trabalho.

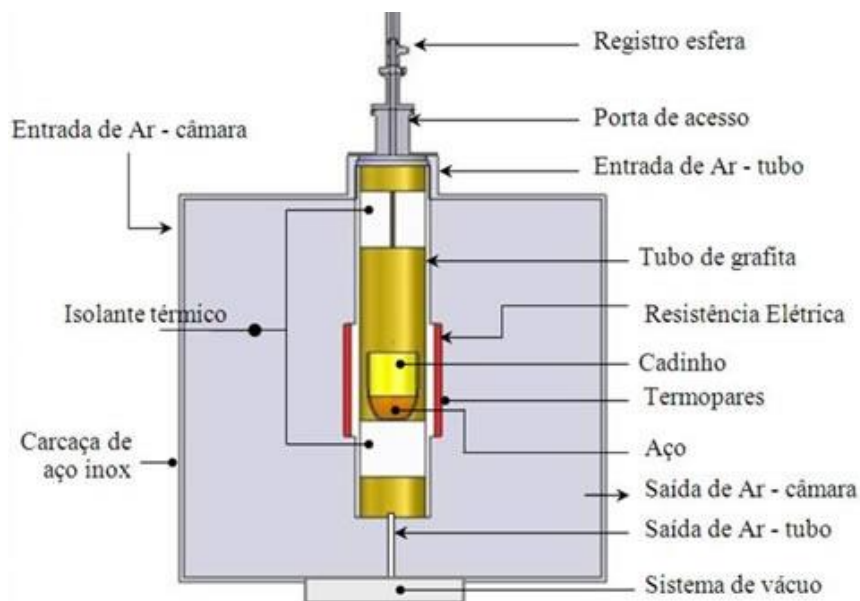


Figura 19. Imagem ilustrativa do forno resistivo com seus componentes. Fonte: BIELEFELDT, 2009.

Tabela 6. Informação técnica de operação do forno resistivo.

Ficha Técnica – forno resistivo HT-2100 Vac Spezial	
	Diâmetro: 150 mm
	Altura: 470 mm
Dimensão do tubo de grafite protetivo	Altura de trabalho (com o sistema de isolamento acoplado): 350 mm
Volume do tubo de grafite protetivo	4,4 L
Temperatura máxima de operação	2100°C
Taxa de aquecimento	5°C/min (para T > 25°C)
Atmosfera	Inerte (Argônio ou Nitrogênio)
Medição de temperatura	Termopar WRe 6/25
Sistema de resfriamento	Água (entrada ~ 13°C/ saída ~ 37°C)
Voltagem	3 x 380V / 50-60HZ

Os experimentos foram realizados utilizando cadinhos de MgO. Optou-se por cadinhos de MgO, devido a similaridade com o tipo material refratário utilizado em painéis no refino secundário e no distribuidor (ALVES, 2018; POIRIER, 2015). A figura 20 mostra as dimensões do cadinho utilizado para os experimentos.

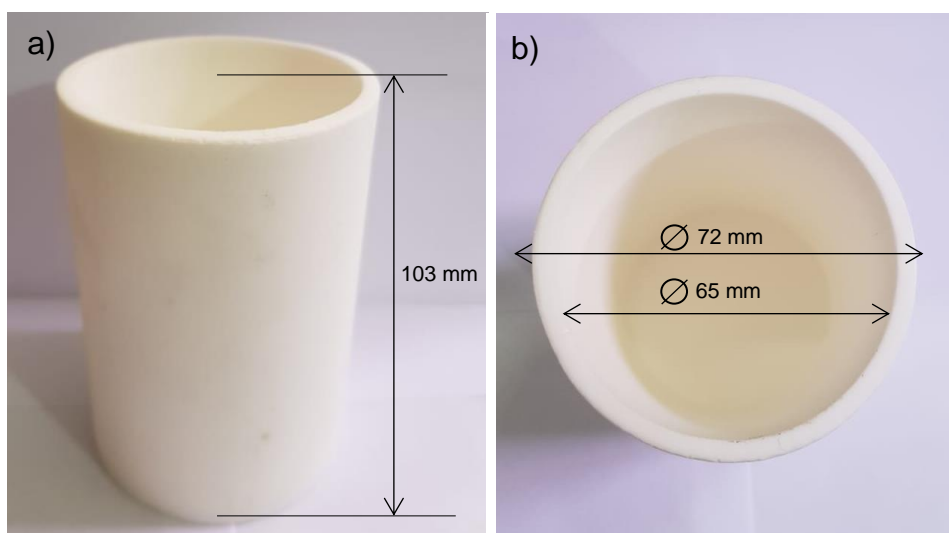


Figura 20. Dimensões do cadinho de MgO. (a) vista frontal (b) vista superior.

Para a realização deste trabalho, quatro configurações experimentais foram adotadas. A escória A e B foram inseridas sobre a amostra de aço no interior do cadinho refratário para duas das configurações. A cinza de casca de arroz foi adicionada sobre a escória A e B para as duas configurações restantes. Os experimentos foram realizados em duplicidade, totalizando 8 amostras, que serão discutidas em sua totalidade. O conjunto de cada configuração foi pesado antes e após os experimentos.

Adotou-se a razão (R) de 0,1 entre escória e o aço nos experimentos deste trabalho, descrita conforme a equação 1. O trabalho de HE (2014) também adotou a razão de escória e aço de 0,1 nos experimentos em escala de laboratório em que um forno resistivo foi utilizado. A proporção utilizada foi suficiente para cobrir a superfície do aço com as escórias A e B. Industrialmente, a proporção pode ser cerca de 10 vezes menor, devido à configuração do distribuidor.

Para os experimentos com o uso de casca de arroz sobre a escória, a razão (R') de 0,2 foi adotada. O trabalho de ALVES (2018) também considerou a razão R' de 0,2 entre escória de distribuidor e a cinza de casca de arroz. A equação 2 ilustra como a massa de cinza de casca de arroz foi determinada para os experimentos. O trabalho de KIM (2017) adotou o mesmo procedimento de cálculo.

$$R = \frac{\text{massa de escória}}{\text{massa de aço}} \quad (1)$$

$$R' = \frac{\text{massa de casca de arroz}}{\text{massa de escória} + \text{massa de casca de arroz}} \quad (2)$$

As configurações e identificação dos experimentos que englobam este trabalho estão sumarizadas na tabela 7. Na ilustração da figura 21, é esquematizada o desenho de cada arranjo experimental, para melhor visualização.

Tabela 7. Configuração e identificação dos experimentos.

Materiais	Identificação	Duplicatas
Escória A	A	I e II
Escória A e cinza de casca de arroz	A + RHA	I e II
Escória B	B	I e II
Escória B e cinza de casca de arroz	B + RHA	I e II

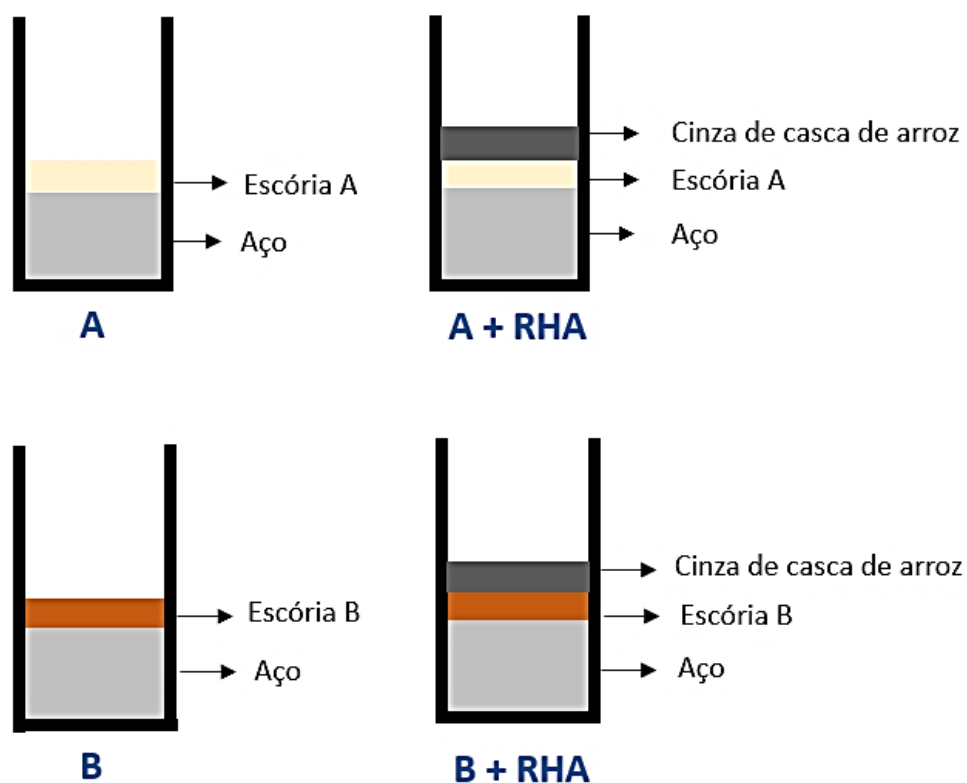


Figura 21. Imagem ilustrativa das configurações de experimentos adotadas.

A figura 22, ilustra esquematicamente, o fluxograma de análise dos resultados para amostras de aço e escória após os experimentos.

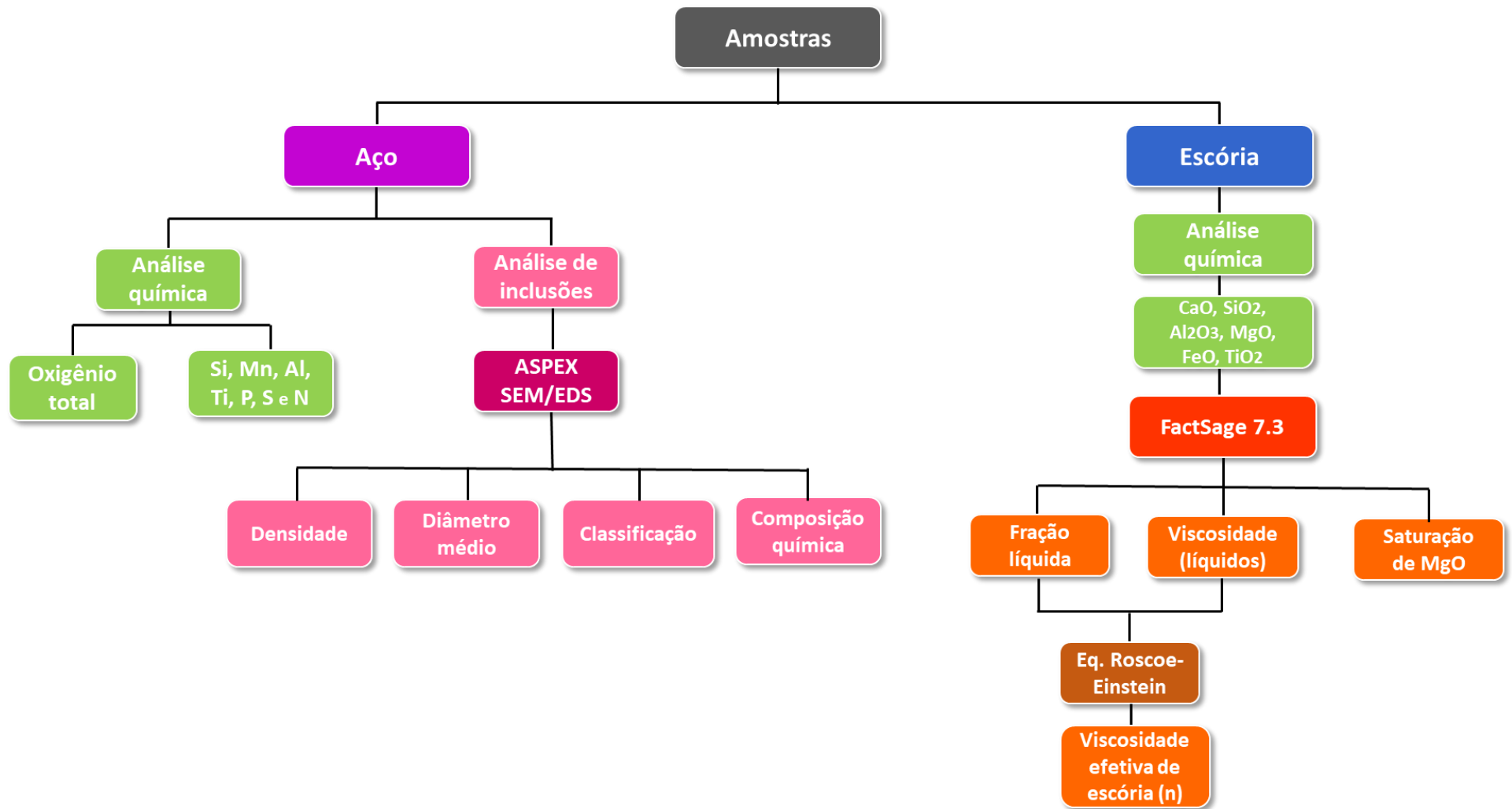


Figura 22. Fluxograma da análise dos resultados para as amostras de aço e escória após os experimentos.

4.4 Equipamentos para a determinação de composição química

Para determinar a influência da escória de distribuidor e cinza de casca de arroz na limpeza inclusionária do aço SAE 1055, é importante determinar a composição química das amostras de aço e de escória antes e após os experimentos. As análises químicas foram realizadas em uma Indústria Siderúrgica de Aços Especiais. A preparação de amostras e calibração dos equipamentos foi realizada conforme os procedimentos internos. Os equipamentos utilizados estão descritos mais detalhadamente nos capítulos 4.4.1 e 4.4.2.

4.4.1 Composição química do aço

A composição química do elementos químicos dissolvidos nos aços foi terminada pelo Espectrômetro de Emissão Ótica, Thermo modelo ARL4460 conforme figura 23. A análise de oxigênio e nitrogênio foi determinada pelo equipamento LECO, modelo TC-436, enquanto que o teor de enxofre e carbono foi determinado pelo equipamento LECO, modelo CS-444LS.

No Espectrômetro de Emissão Ótica uma centelha elétrica entre o eletrodo e a amostra fornece energia necessária para que os elétrons presentes na amostra sejam excitados para níveis mais elevados de energia. Quando os elétrons retornam para a camada energética inicial, acabam emitindo energia recebida com um comprimento de onda específico. O elemento é identificado através do comprimento de onda, e a quantidade do elemento presente na amostra é medida pela intensidade da linha do espectro emitido (BREHM, 1999).



Figura 23. Espectrômetro de Emissão Ótica Thermo, modelo ARL4460. Fonte: GERDAU Charqueadas, 2019.

4.4.2 Composição química da escória

A composição química das amostras de escória antes e após os experimentos foi determinada pela técnica de Espectroscopia por Fluorescência de Raios-X. O equipamento utilizado foi um Espectrômetro de Emissão de Raio-X da marca Philips, modelo PW-2600, mostrado na figura 24. Os dados de composição química da escória foram utilizados para verificar a influência das inclusões não-metálicas e também como dados de entrada para os cálculos termodinâmicos.

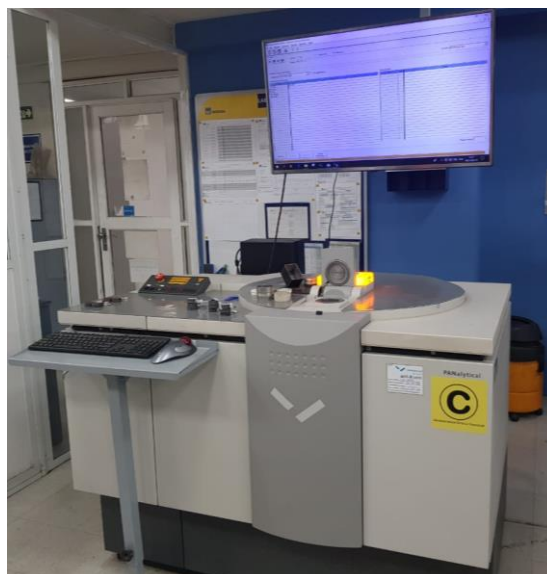


Figura 24. Espectrômetro de Emissão de Raios-X Philips, modelo PW-2600.

Fonte: GERDAU Charqueadas, 2019.

O princípio de funcionamento da Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X é baseado na emissão de radiações características dos elementos químicos que se deseja analisar através da excitação de seus átomos por uma fonte externa de elevada energia.

O átomo no seu estado fundamental absorve a descarga de raios-X, promovendo seus elétrons para camadas mais externas e mais energéticas. No momento em que ocorre o decaimento dos elétrons do estado excitado para o retorno ao seu estado fundamental, ocorre a emissão de energia com comprimento de onda característico dos elementos químicos presentes na amostra (OLIVEIRA, 2011).

4.5 Cálculos termodinâmicos

Os cálculos termodinâmicos foram realizados com uso do *software* FactSage, versão 7.3, disponível no Laboratório de Siderurgia da UFRGS. Os bancos de dados disponíveis e que foram utilizados para os cálculos neste trabalho foram o *FactPS*, para substâncias puras estequiométricas, e o *Ftoxid*, para óxidos e enxofre. A composição química das escórias foi empregada como dado de entrada no *software* e com a seleção dos bancos de dados, a fração líquida de escória, a viscosidade e os diagramas ternários foram determinadas.

Os módulos aplicados neste trabalho foram: *Equilib* para obtenção da fração líquida, *Viscosity* para cálculo de viscosidade dos líquidos e *Phase Diagram* para criação dos diagramas pseudoternários.

O *software* FactSage apresenta atualizações constantes pelos seus desenvolvedores. O trabalho de BALE (2016) apresentou os desenvolvimentos mais recentes das novas possibilidades incrementadas ao *software*, como também nas suas bases de dados.

4.5.1 Fração líquida de escória e composição química

Para obter a fração líquida de escória e a respectiva composição química, o módulo *Equilib* foi selecionado. O módulo *Equilib* calcula as condições para os equilíbrios multifásicos através da minimização da energia de Gibbs (BALE,

2016). Após, os resultados de composição química da escória que foram obtidos através da Espectroscopia por Fluorescência de Raios-X foram inseridos como dados de entrada. É importante ressaltar que os resultados de composição química da escória foram normalizados para os seus principais óxidos constituintes: CaO, MgO, Al₂O₃ e SiO₂. A composição química da fase líquida obtida como resultado do módulo *Equilib* é inserida como dado de entrada no módulo *Viscosity* para determinação da viscosidade.

4.5.2 Viscosidade do líquido e Viscosidade efetiva das escórias

O módulo de *Viscosity* foi selecionado para determinar a viscosidade da escória totalmente líquida através do banco de dados *melts* com o uso da composição química da fase líquida da escória como dado de entrada. É necessário ressaltar que a concepção dos modelos de escória é aplicada para os sistemas com escórias totalmente líquidas (BIELEFELDT, 2014). No entanto, a maior parte dos sistemas contém partículas sólidas suspensas em uma segunda fase, o que afeta diretamente a viscosidade das escórias.

Para relacionar a quantidade de partículas sólidas de segunda fase com a viscosidade, o termo de viscosidade efetiva foi introduzido (PRETORIUS, 1998). A equação de *Roscoe-Einsten* (ROSCOE, 1952) pode ser empregada para determinar a viscosidade efetiva das escórias. A equação, então, foi utilizada neste estudo e está descrita conforme a equação 3, onde η representa a viscosidade do líquido, θ representa a fração líquida de escória e ρ representa o parâmetro de interação sólida.

$$\eta_e = \eta (1 - \rho\theta)^{-5/2} \quad (3)$$

A viscosidade do líquido e a fração líquida de escória são obtidas via o *software* FactSage, enquanto o parâmetro de interação sólida empregada neste estudo assume o valor de 1. Esse valor é o considerado para concentrações diluídas de partículas esféricas em diferentes tamanhos (BIELEFELDT, 2014).

4.5.3 Diagramas pseudo-ternários

O módulo *Phase Diagram* do FactSage é empregado para calcular, plotar e editar diagramas de fase unitários, binários, ternários e com multicomponentes. É possível estabelecer um elevado número de combinações de temperatura (T), pressão (P), volume (V), composição, atividade e potencial químico (BALE, 2009).

Diagramas pseudo-ternários são usados quando se necessita plotar um diagrama ternário, que contém três componentes, considerando um quarto componente como fixo (DA ROCHA, 2016).

Neste estudo, o módulo *Phase Diagram* foi utilizado para a calcular e plotar diagramas pseudo-ternários do sistema CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃ em corte isotérmico de 1540 °C. Os diagramas pseudo-ternários com teor de Al₂O₃ fixo (% em massa) foram aplicados para determinar as fases das escórias presentes nas amostras antes e após os experimentos.

4.5.4 Saturação de MgO

O módulo Equilib do *FactSage* é empregado para determinar o ponto de saturação de MgO nas escórias. O grau de saturação é determinado com a inserção de dados no *software*, em que o teor de MgO é plotado em função de <A>, variando em função do teor de MgO. Os teores de CaO e SiO₂ são sempre inseridos em função de <A>, enquanto que o teor de Al₂O₃ é o quantidade deste material na escória. É relevante ressaltar que a soma de todos os componentes para cada escória deve ser igual a 100. A partir da base de dados inserida no *software*, pode-se determinar as fases sólidas formadas para diferentes composições de escória nas condições de equilíbrio termodinâmico (DA ROCHA, 2018). Neste trabalho, o ponto de saturação do MgO foi determinada para teores de MgO de 0-35 (% em massa).

4.6 Análise de inclusões não-metálicas por MEV/EDS (ASPEX)

As inclusões não-metálicas presentes nas amostras de aço antes e após os experimentos foram determinadas através do equipamento *Aspex Explorer*, do

fabricante FEI, conforme figura 25.

O equipamento é equipado com a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Dispersão em Energia e contém um acoplamento que permite a análise automatizada dos elementos químicos presentes em inclusões não-metálicas. A preparação das amostras e calibração do equipamento foi seguida a partir dos procedimentos internos da indústria.



Figura 25. Equipamento MEV/EDS ASPEX Explorer. Fonte: GERDAU Charqueadas, 2019.

Para quantificar as inclusões não-metálicas no equipamento *Aspex Explorer*, primeiramente as amostras são inseridas em um suporte. A amostra padrão que contém cobre, alumínio e aço é inserida conjuntamente. O cobre e o aço são utilizados para a verificação da composição química, enquanto que a interface do alumínio com o aço é necessária para fins de ajuste e de brilho e contraste da imagem. Em seguida, parâmetros de análise são setados como a energia do feixe de elétrons em 20 kV, foco entre 16 e 18 mm, corrente passante no filamento e área de análise de amostra de aproximadamente 100 mm². Após, o sistema de vácuo é acionado e a análise é iniciada. O feixe de elétrons incide sobre as amostra, realizando a varredura e a coleta dos sinais dos elétrons secundários ou retroespalhados. As partículas identificadas são classificadas em termos de composição química e são categorizadas em tipos de inclusões não-metálicas e diâmetro de acordo com regras internas pré-determinadas (YOSHIOKA, 2016).

Para analisar as inclusões não-metálicas nas amostras de aço após os experimentos, um corte transversal foi realizado e a parte inferior da amostra, conforme a figura 26, foi selecionada. O objetivo de analisar a parte inferior e portanto, a área de amostra que não esteve em contato direto com as escórias durante os experimentos, é obter uma condição de maior homogeneidade de inclusões não-metálicas nas amostras de aço para a análise.

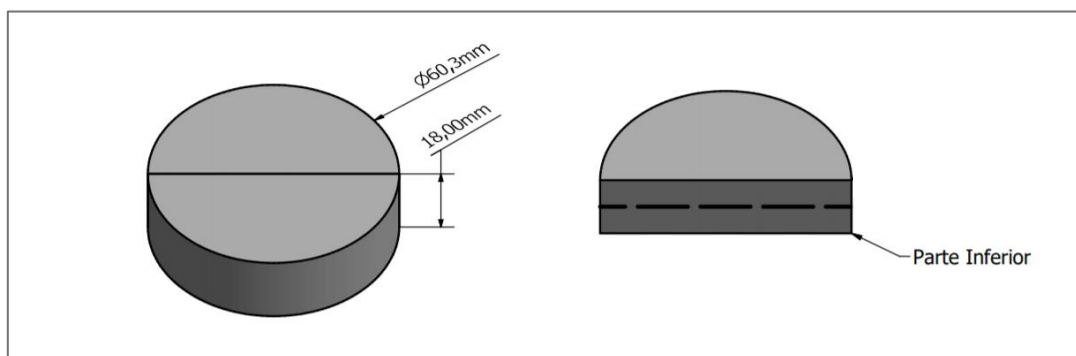


Figura 26. Representação esquemática da área de análise das amostras de aço (Parte Inferior) no ASPEX. Fonte: a AUTORA.

4.6.1 Classificação dos óxidos

Neste trabalho, as inclusões não-metálicas foram classificadas em: Cálcio-aluminatos, Espinélio, MgO, Óxidos ($\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$), Ti, CaS e Alumina. A classificação das inclusões pelo equipamento ASPEX em grupos de compostos está baseada nos critérios descritos conforme a tabela 8. As inclusões CA, CA_2 , CA_6 , C_3A e C_{12}A_7 foram agrupadas na classe de Cálcio-Aluminatos. As inclusões Spinel Rich, Spinel Pure e Spinel Light foram reunidas na classe Espinélio. Já as inclusões de MgO over 25 e MgO over 75 foram agrupadas na classe MgO. As inclusões Ca Si Al over 5 foram categorizadas como inclusões de Óxido.

Para a inserir distribuição da composição das inclusões, separadas por intervalo de diâmetro e por tipo de inclusão não-metálica, em diagramas pseudo-ternários e composição química das inclusões, uma planilha em *MS Excel* desenvolvida no Laboratório de Siderurgia foi utilizada.

Tabela 8. Regras de classificação de tipos de inclusões do equipamento *ASPEX Explorer*.

CLASSE	REGRAS
{Unclassified}	Counts<1000
{Unclassified}	Cl>=10
{Unclassified}	K>=10 and Al<10
{Unclassified}	Na>=20
REJECT	Si>=75 and Nb<10
Mg Ovr 75	Mg>=75
{Unclassified}	Ti>=30 and Mn<10 and S>=5 and Al<20
{Unclassified}	Ti>=20 and Mn>=10 and S>=5 and Al<20
{Unclassified}	Ti>=65 and Mn<15 and S<10
{Unclassified}	Ti>=10 and Al>=10 and Ca>=10
{Unclassified}	Ti>=10 and Ca>=10 and Al<10
TiAlMg	Ti>=10 and Al>=10 and Mg>=5 and (Ti+Al)>=65
{Unclassified}	Ti>=10 and Al>=10
Alumina	Al>=90 and Ca<3 and Mg<3
Spinel Pure	Al>=35 and Mg/(Al+Mg+Ca)>=0.15 and (Al+Mg)>=70 AND (100*S/(Ca+Al+S))<10 and Mn<10 and Si<8 and Ca<5
Spinel Rich	Al>=30 and Mg/(Al+Mg+Ca)>=0.10 and Ca<20
MgO 25	Mg>=25
Mn Si Al	Mn>=10 and Si>=10 and Al>=10 and S<5
Mn Si Al	Mn>=20 and Si>=10 and Al>=10
Low Mg Spinel	Al>=35 and Mg/(Al+Mg+Ca)>=0.15 and (Al+Mg)>=70
Spinel light	Al>=35 and Mg/(Al+Mg+Ca)>=0.15 and (Al+Mg)>=70 and Mg>=2
CaS	Ca>=20 and S>=20 and Si<5 and (Mn+Al+Mg)<15
CaS MnS	Ca>=20 and S>=20 and Mn>=20 and Al<20
CaS Other	Ca>=20 and S>=20
C3A	(Ca+Al)>=50 and Al/Ca>=0.2 and Al/Ca<0.4 and Si<20
C12A7	(Ca+Al)>=50 and Al/Ca>=0.4 and Al/Ca<0.8 and Si<20
CA	(Ca+Al)>=45 and Al/Ca>=0.8 and Al/Ca<1.5 and Si<20
CA2	(Ca+Al)>=45 and Al/Ca>=1.5 and Al/Ca<3 and Si<20
CA6	(Ca+Al)>=45 and Ca>2.5 and Al/Ca>=3 and Si<20
Ca Si Al Over 5	Si>=5 and Ca>=5 and Al>=5
Mn Si	Mn>=20 and Si>=10 and S<10 and Al<3
Mn Si S	Mn>=20 and Si>=10 and S>=10 and Al<3
Alumina	Al>=65
Al Si	Al>=10 and Si>=10 and (Al+Si)>=70 and Ca<10
CaSiAlMg	Ca>=10 and Si>=5 and Al>=10 and Mg>=5
CaSiAl	Ca>=10 and Si>=5 and Al>=10
CaSi	Ca>=10 and Si>=5
{Unclassified}	Mn>=10 and S>=10 and (Mn+S)>=50+A13A1A15:C39

Fonte: Equipamento *ASPEX Explorer*.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo será abordado, em um primeiro momento, os resultados de composição química das escórias, composição química das amostras de aço e oxigênio total, antes e após os experimentos. Em seguida, os resultados obtidos pela simulação termodinâmica através do *software* FactSage 7.3 serão discutidos. Por fim, a análise e discussão dos resultados das análises de inclusões não-metálicas será realizada.

5.1 Aspecto visual do conjunto experimental

Na figura 27 são mostradas fotos do conjunto experimental anteriormente aos procedimentos no interior do forno resistivo de alta temperatura.

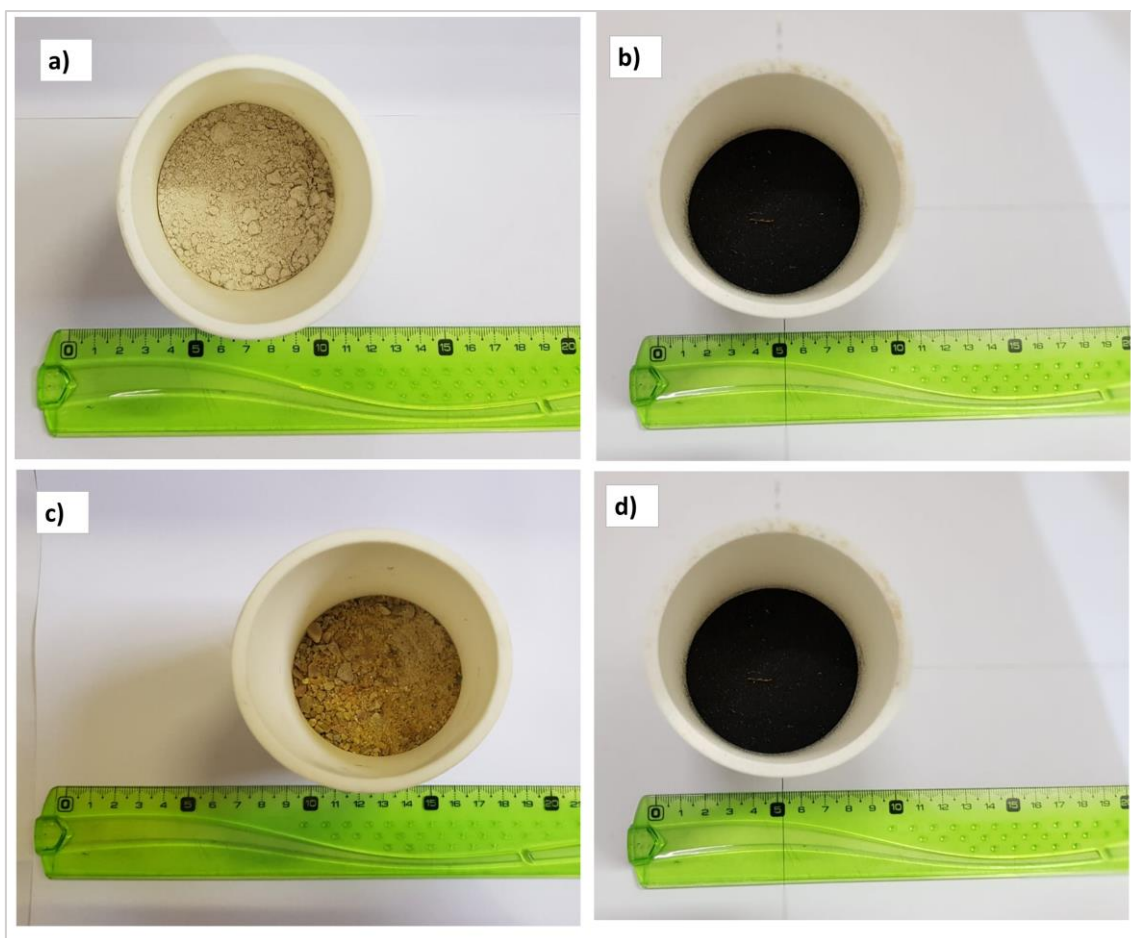


Figura 27. Conjunto experimental anterior ao experimento a) Experimento A b) Experimento A + RHA c) Experimento B d) Experimento B + RHA.

Nas figuras 28 e 29 são mostradas as amostras de aço e escória após os experimentos em que a escória A foi utilizada (A e A + RHA'), respectivamente. Salienta-se que na figura 28, as amostras foram cortadas previamente ao meio e as partes 1 e 2 foram identificadas apenas para a organização durante as análises industriais. Já na figura 30, pode-se visualizar as amostras de aço e escória após os experimentos em que a escória B foi utilizada (B e B + RHA).



Figura 28. Amostras de aço após os experimentos. a) Experimento A b) Experimento A + RHA.

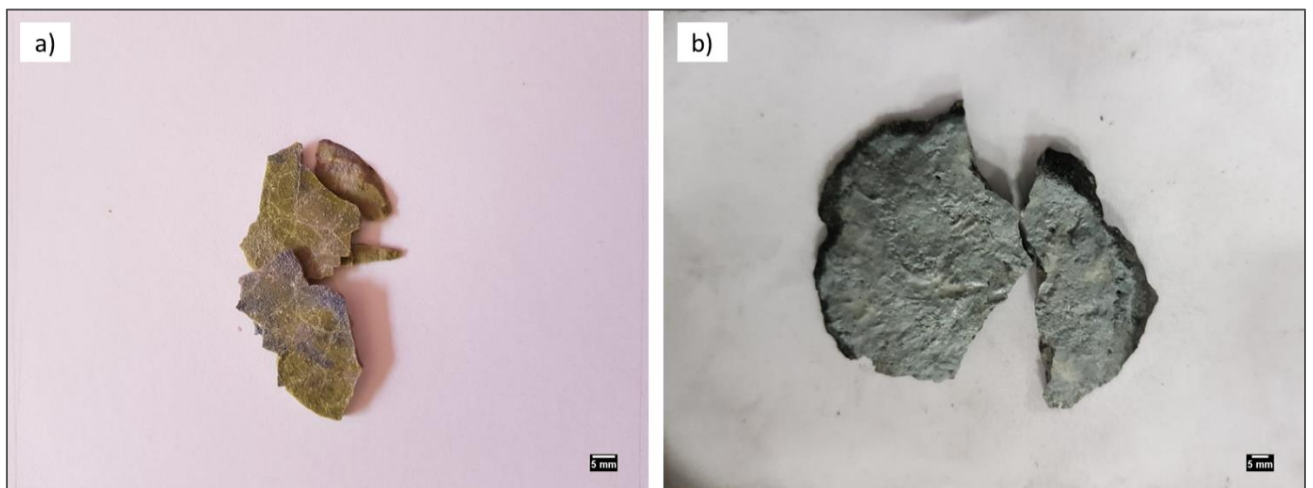


Figura 29. Amostras de escória após os experimentos a) Experimento A b) Experimento A + RHA.

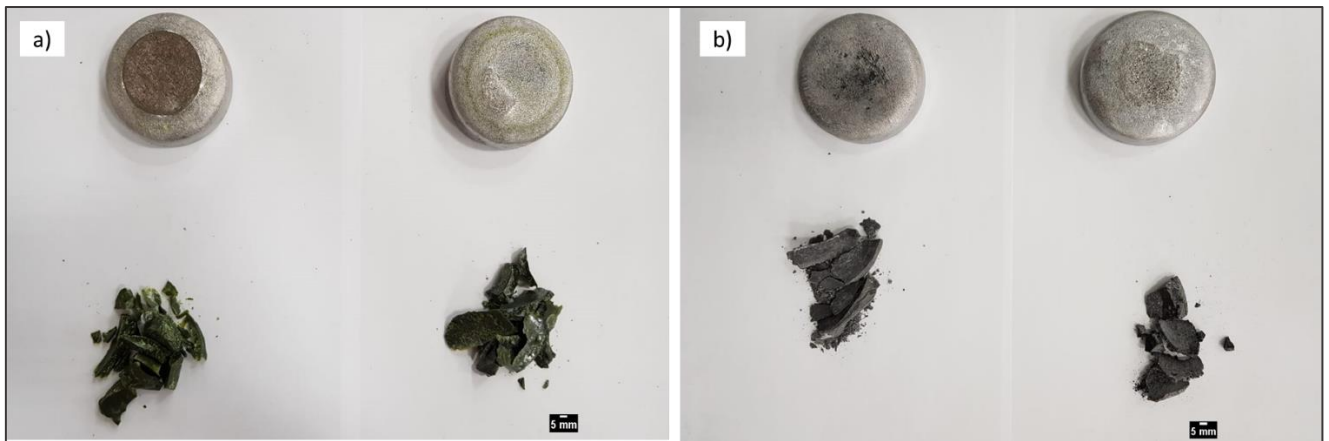


Figura 30. Amostras após os experimentos a) Experimento B b) Experimento B + RHA.

Observa-se que para os experimentos em que a cinza de casca de arroz foi utilizada, as escórias apresentaram uma tonalidade mais escura. Isto pode estar relacionado com a composição química da cinza de casca de arroz e uma tendência de sua dissolução para as escórias.

Tabela 9. Dados de cada conjunto experimental.

Experimento	Amostra	Massa de aço (g)	Massa de escória (g)	Razão R	Massa de casca de arroz (g)	Razão R'	Massa do cadinho (g)
A	I	424	42,4	0,1	-	-	330
	II	424	42,4	0,1	-	-	328
A + RHA	I	412	41,2	0,1	10,3	0,2	324
	II	408	40,8	0,1	10,2	0,2	324
B	I	414	41,4	0,1	-	-	328
	II	418	41,4	0,1	-	-	332
B + RHA	I	392	39,2	0,1	9,80	0,2	328
	II	386	38,6	0,1	9,65	0,2	324

5.2 Composição química das escórias

A análise de composição química das escórias e da cinza de casca de arroz foi determinada por Fluorescência de Raios-X. Na tabela 10 é mostrada a composição química das escórias A e B, bem como da cinza de casca de arroz (RHA) antes dos experimentos. A composição química das escórias após os experimentos será discutida em detalhes na seção 5.2.1 e 5.2.2.

Tabela 10. Composição química (% massa), basicidade binária (B_2) e razão $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (C/A) dos materiais antes dos experimentos.

Materiais	%CaO	%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%MgO	%FeO	%TiO ₂	B ₂	C/A
A inicial	55,67	5,32	20,71	17,22	1,03	0,06	10,47	2,69
B inicial	48,45	0,65	48,56	1,75	0,47	0,11	74,29	1,00
RHA	0,61	97,44	0,09	1,83	0,015	0,015	0,0063	6,78

5.2.1 Escória A

Na tabela 11 é mostrada a composição química inicial e final, basicidade binária (B_2), razão $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (C/A) para os experimentos com a escória A com e sem a utilização de cinza de casca de arroz (RHA).

Tabela 11. Composição química da escória A (% massa), basicidade binária (B_2) e razão $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (C/A) para cada experimento.

Materiais	Amostra	%CaO	%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%MgO	%FeO	%TiO ₂	B ₂	C/A
A	Inicial	55,67	5,32	20,71	17,22	1,03	0,06	10,47	2,69
A	I	48,14	9,18	23,22	18,57	0,80	0,08	5,24	2,07
	II	48,54	8,84	24,05	17,92	0,56	0,08	5,49	2,02
A + RHA	I	43,37	18,79	22,01	14,84	0,93	0,06	2,31	1,97
	II	39,86	28,16	18,14	13,41	0,38	0,06	1,42	2,20

Os resultados sumarizados na tabela 11 mostram que a composição de CaO

diminuiu para todos os experimentos, comparativamente à composição inicial da escória A.

Observa-se que o teor de SiO_2 aumentou para todos os experimentos, sobretudo para os experimentos com a utilização de cinza de casca de arroz (RHA). Este aumento já era esperado e pode ser explicado pelo teor acima de 97% de SiO_2 na cinza de casca de arroz, que promove dissolução de SiO_2 para a escória e que pode favorecer a reoxidação do aço líquido e a formação de inclusões não-metálicas (KIM, 2017). Nota-se ainda, que o teor de SiO_2 na amostra II é aproximadamente 10% maior que na amostra I para o experimento A + RHA. Isto pode esclarecido pela dificuldade de separação da escória A e da cinza de casca arroz após os experimentos, indicando uma tendência de dissolução da cinza de casca de arroz para a escória.

O teor de Al_2O_3 aumentou para a maioria dos experimentos, exceto para o último com a escória A + RHA, o qual apresentou uma pequena diminuição, possivelmente devido a normalização da composição de escória com teores mais elevados em SiO_2 (28,16%).

Observa-se que o teor de MgO aumentou sutilmente para os experimentos com a escória A. Isto pode ser uma evidência que a composição de escória inicial da escória A se encontra já saturada em MgO . Para os experimentos com a cinza de casca de arroz, o teor de MgO diminuiu.

Verifica-se que o teor de FeO diminuiu para todos os experimentos. Por ser um óxido instável, pode favorecer a oxidação do aço líquido pela sua reversão e transferência de oxigênio para o banho durante os experimentos.

A basicidade binária (B_2) diminuiu para os experimentos com a cinza de casca de arroz devido ao aumento do teor de SiO_2 na escória.

5.2.2 Escória B

Na tabela 12 é sumarizada a composição química inicial e final, basicidade binária (B_2), razão $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (C/A) para os experimentos com as duplicatas para a escória B com e sem a utilização de cinza de casca de arroz (RHA).

Tabela 12. Composição química da escória B (% massa), basicidade binária (B_2) e razão $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (C/A) para cada experimento.

Materiais	Amostra	%CaO	%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%MgO	%FeO	%TiO ₂	B ₂	C/A
B	Inicial	48,45	0,65	48,56	1,75	0,47	0,11	74,29	1,00
	I	45,48	0,98	43,17	9,37	0,45	0,15	46,91	1,06
B	II	46,25	1,02	43,13	9,29	0,16	0,14	45,30	1,07
	I	41,24	10,19	37,71	10,56	0,15	0,15	4,05	1,09
B + RHA	II	42,31	10,01	39,62	7,77	0,15	0,13	4,23	1,07

A composição inicial da escória B é aproximadamente binária em termos de CaO e Al₂O₃, diferentemente da escória A.

Constata-se que os experimentos em duplicata I e II para cada arranjo apresentaram resultados equivalentes.

O teor de CaO e de Al₂O₃ diminuiu para todos os experimentos. No entanto, a razão $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentou valores similares, indicando que a diminuição dos teores destes óxidos observada é justificada pelo aumento do teor de MgO e de SiO₂ verificado nas amostras finais.

Assim como nos arranjos com a escória A e cinza de casca de arroz, verificou-se um aumento significativo do teor de SiO₂ nas amostras finais da escória B com a cinza de casca de arroz, indicando uma dissolução deste material para a escória.

Observa-se um aumento significativo do teor de MgO após todos os experimentos. Isto é um forte indicativo que a escória reagiu com as paredes do material refratário de MgO, dissolvendo e incorporando o óxido para a escória. O mecanismo será confirmado através dos cálculos termodinâmicos, a seguir. Para o óxido instável FeO, observou-se também uma redução, sendo uma possível fonte de oxidação para os experimentos.

A basicidade final da escória B é mais elevada do que a basicidade final da escória A, devido ao seu teor reduzido de SiO₂ nas amostras finais. A basicidade

da escória B com a cinza de casca de arroz diminuiu devido ao maior teor de SiO₂ nas amostras finais.

5.3 Cálculos termodinâmicos

Os resultados obtidos a partir dos cálculos termodinâmicos no *software* FactSage serão discutidos em detalhes na seção 5.3.1 e 5.3.2 para a escória A e para a escória B, respectivamente.

5.3.1 Escória A

Na tabela 13 é mostrada a fração líquida e sólida de escória, viscosidade do líquido e viscosidade efetiva de escória para os experimentos com as duplicatas relativos a escória A com e sem cinza de casca de arroz.

Tabela 13. Fração líquida (%), fração sólida (%), viscosidade do líquido (Pa.s) e viscosidade efetiva de escória (Pa.s) para cada experimento com a escória A.

Materiais	Amostra	Fração líquida (%)	Fração sólida (%)	Viscosidade do líquido (Pa.s)	Viscosidade efetiva (Pa.s)
A	Inicial	65,85	34,15	0,118	0,335
A	I	84,87	15,13	0,116	0,175
	II	84,55	15,45	0,115	0,175
A + RHA	I	93,26	6,74	0,145	0,173
	II	99,21	0,79	0,162	0,165

A composição química da escória A apresentou uma fração líquida de 65,85%, viscosidade do líquido de 0,118 Pa.s e viscosidade efetiva de 0,335 Pa.s. Observa-se que a fração líquida, viscosidade do líquido e viscosidade efetiva apresentaram resultados similares para as duplicatas da escória A.

O aumento da fração líquida de escória para os experimentos com a cinza de casca de arroz pode ser explicado pelo aumento do teor de SiO₂ na escória, que atua como fluidificante.

A diminuição do teor de MgO para os experimentos com a cinza de casca de arroz pode estar relacionada com a maior solubilidade do óxido em uma escória

de fração líquida mais elevada.

A viscosidade da fração líquida de escória aumentou para os experimentos com a cinza de casca de arroz, devido ao aumento do teor de SiO_2 na escória. Isto pode ser explicado pelo fato de que a sílica é formada por longas cadeias moleculares de silicatos $(\text{SiO}_4)^{-4}$ que promovem o aumento da viscosidade (PRETORIUS, 1998). A maior viscosidade do líquido é verificada para a amostra com maior fração líquida de escória (99,21%), indicando que apesar da sílica apresentar caráter fluidificante, também é responsável por aumentar a viscosidade do líquido. A viscosidade efetiva das escórias apresentaram valores similares para todos os experimentos, devido a influência das fases sólidas formadas.

O diagrama pseudo-ternário do sistema $\text{SiO}_2\text{-MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3$ com Al_2O_3 fixado em 21,9 % e com corte isotérmico em 1540°C é ilustrado na figura 31. As fases formadas para a composição antes e após os experimentos podem ser visualizadas no diagrama.

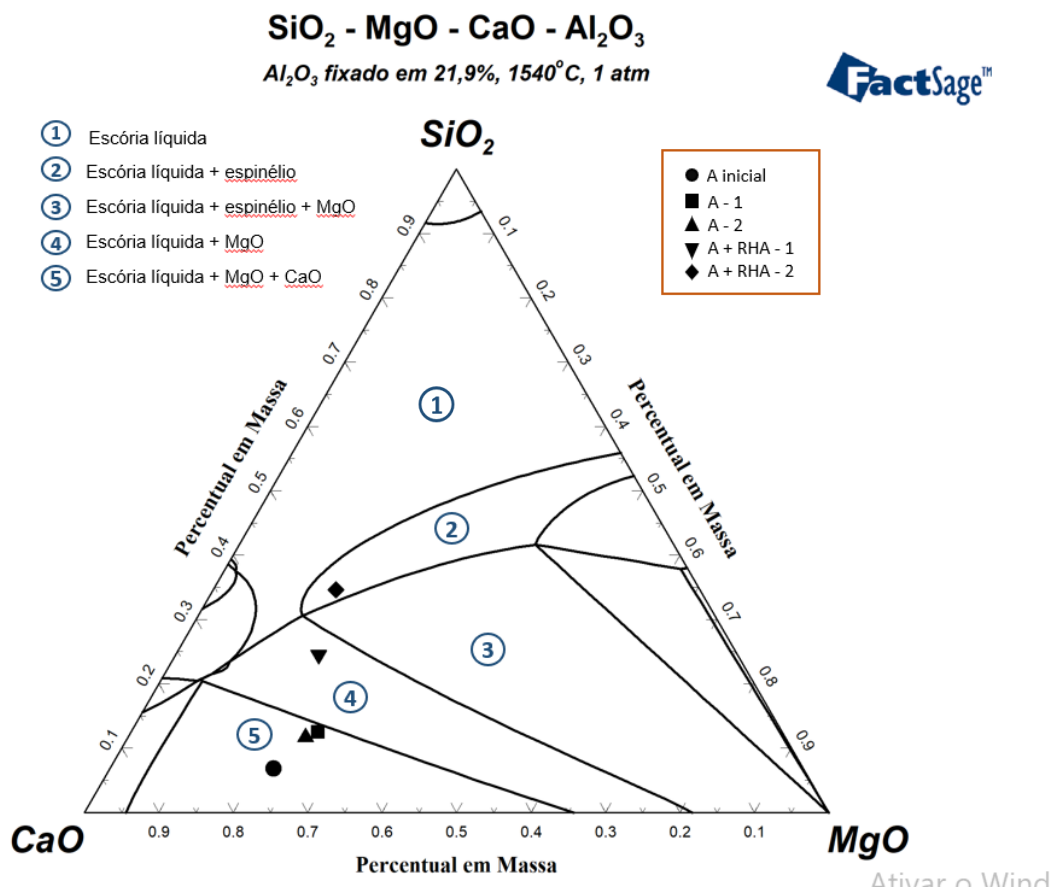


Figura 31. Composição química das escórias no diagrama pseudo-ternário $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ com corte isotérmico de 1540°C e 1 atm com Al_2O_3 fixado em

21,9%.

A composição da escória inicial está na região de dupla saturação dos óxidos CaO e MgO. Para os experimentos com somente a escória A, é verificado uma trajetória em direção a fase saturada em MgO. Isto indica que apesar do teor de MgO na escória inicial, a escória A reage com as paredes do cadinho refratário de MgO, o que pode favorecer o aumento de inclusões ricas em MgO no aço.

A amostra I do experimento A + RHA está na fase saturada em Espinélio e MgO, enquanto a amostra II está localizada na porção da fase de saturação em espinélio no diagrama pseudo-ternário.

O ponto de saturação de MgO para os experimentos com a escória A, obtido através dos cálculos termodinâmicos, pode ser visualizado nos gráficos na figura 32, plotados em função do teor de MgO (% em massa) e da fração sólida das escórias. Para a verificação mais exata das fases formadas para cada teor de MgO, a tabela 14 é apresentada, em que todas as informações são compiladas.

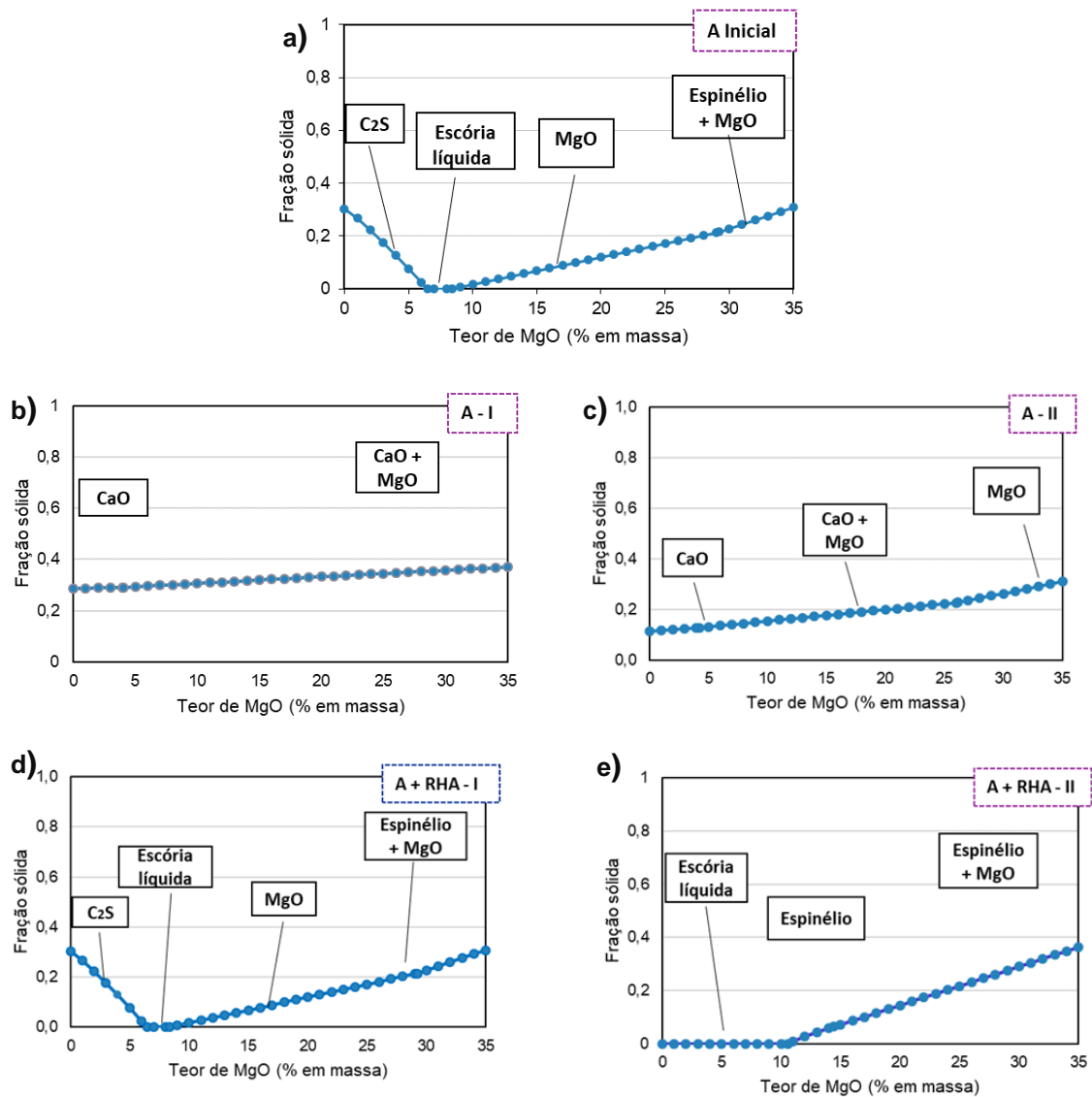


Figura 32. Fração sólida e fases formadas nas escórias (a) A Inicial, (b) – I, (c) A – II, (d) A + RHA – I e (e) A + RHA - II, em função do teor de MgO (% em massa).

Tabela 14. Variação do teor de MgO (% em massa) e nas fases formadas nas escórias antes e após os experimentos calculada pelo FactSage na temperatura de 1540 °C para os experimentos com a escória A.

Materiais	Amostra	C ₂ S (2CaO.SiO ₂)	Escória líquida	CaO	CaO + MgO	MgO	Espinélio	Espinélio + MgO	MgO na escória (%massa)
A	Inicial	0 – 6,49	6,49 – 8,36	-	-	8,36 – 29,23	-	> 29,23	17,22
A	I	-	-	0 – 4,07	> 4,07	-	-	-	18,57
	II	-	-	0 – 4,23	4,23 – 26,15	> 26,15	-	-	17,92
A + RHA	I	0 – 6,49	6,49 – 8,36	-	-	8,36 – 29,23	-	> 29,23	14,84
	II		0 – 10,56	-	-		10,56 – 14,44	> 14,44	13,41

As fases formadas para a escória A inicial são: C_2S ($2CaO.SiO_2$), $CaO + MgO$, MgO e Espinélio, além da formação de uma escória totalmente líquida para determinados teores de MgO (6,49 – 8,36 % em massa). Observa-se que o ponto de saturação de MgO , ou seja, ponto em que o primeiro sólido de MgO é formado, é em 8,36%. Isto indica que a composição de escória inicial A está supersaturada em MgO (17,22%).

Os experimentos com o material A, amostra I e II, apresentaram saturação em MgO em pontos próximos (4,07 e 4,23, respectivamente) na fase de dupla saturação de CaO e MgO . A composição das escórias nas fases de dupla saturação presentes no diagrama pseudo-ternário (figura 31) corroboram com este resultado. Observa-se a ausência de formação de uma escória 100% líquida.

Para os experimentos com a cinza de casca de arroz (RHA), é verificada a ausência de fases saturadas em CaO , formação de escória líquida e da fase Espinélio. A amostra II do experimento A + RHA está saturada na fase Espinélio e próxima da região de dupla saturação em Espinélio + MgO . Isto pode ser explicado pela reação da escória para atingir a saturação em MgO , o que tende a aumentar a dissolução do refratário.

5.3.2 Escória B

Na tabela 15 é mostrada a fração líquida e sólida de escória, viscosidade do líquido e viscosidade efetiva de escória para os experimentos com as duplicatas relativos a escória B com e sem cinza de casca de arroz.

Tabela 15. Fração líquida (%), fração sólida (%), viscosidade do líquido (Pa.s) e viscosidade efetiva de escória (Pa.s) para cada experimento com a escória B.

Material	Amostra	Fração líquida (%)	Fração sólida (%)	Viscosidade do líquido (Pa.s)	Viscosidade efetiva (Pa.s)
B	Inicial	100	0	0,190	0,190
B	I	98,29	1,71	0,146	0,152
	II	98,32	1,68	0,145	0,151
B + RHA	I	98,97	1,03	0,173	0,178
	II	100	0	0,187	0,187

A composição química inicial da escória B apresenta uma fração líquida escória de 100% e viscosidade efetiva de 0,190 Pa.s, indicando a ausência de fases sólidas formadas pelas simulações obtidas pelo *software* FactSage na temperatura de 1540°C. No trabalho de KEKKONEN (2017), uma escória de composição binária de CaO-Al₂O₃, análoga à escória B, apresentou um ponto de fusão de 1400°C e líquida nas temperaturas de trabalho durante as operações de lingotamento contínuo. Isto é uma indicação que este tipo de escória pode fundir rapidamente, sendo benéfica para a remoção de inclusões devido a maior interação entre o aço e a escória.

Observa-se que a fração líquida, viscosidade do líquido e viscosidade efetiva de escória com apenas o material B apresentou valores análogos para a amostra I e II, enquanto que para as amostras I e II do experimento B + RHA apresentaram pequenas variações. O maior valor de viscosidade efetiva encontrado na amostra inicial pode ser explicado pelo alto teor de Al₂O₃ na escória inicial (48,53%). O trabalho de PARK (2004) verificou que a influência da alumina no aumento da viscosidade das escórias está relacionada com o grau de polimerização estrutural do tetraedro de [Al₂O₄]-. A viscosidade efetiva da condição B + RHA aumentou em relação a condição B.

O diagrama pseudo-ternário do sistema SiO₂-MgO-CaO-Al₂O₃ com Al₂O₃ fixado em 42,6 % e corte isotérmico em 1540 °C é ilustrado na figura 35.

SiO₂ - MgO - CaO - Al₂O₃

Al₂O₃ fixado em 42,6%, 1540 °C, 1 atm

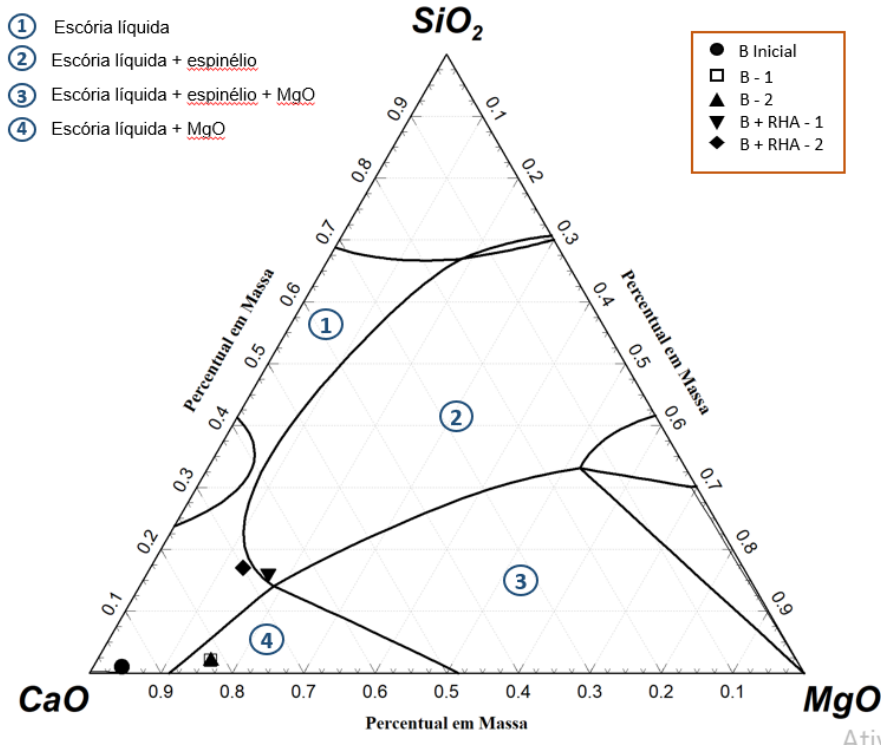


Figura 33. Composição química das escórias no diagrama pseudo-ternário CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO com corte isotérmico de 1540°C e 1 atm com Al₂O₃ fixado em 42,6% para a escória B.

Nota-se que a amostra B inicial e a amostra II (B + RHA) estão localizadas na área de escória 100% líquida. As amostras I e II do experimento apenas com a escória B estão localizadas na região de saturação de MgO. A amostra I do experimento B + RHA é a única situada na fase de saturação em espinélio. Comparativamente ao diagrama pseudo-ternário da escória A, área de escória totalmente líquida (figura 31) é superior à escória B (figura 33). Uma das justificativas é o aumento da fase Espinélio, que aumenta a estabilidade da fase sobre a região líquida no sistema. Outro ponto é o aumento da solubilidade de CaO para a escória B, devido ao maior teor de Al₂O₃ na escória (PRETORIUS, 1998).

O ponto de saturação de MgO para os experimentos com a escória B, pode ser visualizado nos gráficos na figura 34, plotados em função do teor de MgO (% em massa) e da fração sólida das escórias. Na tabela 16, todas as informações sobre as fases formadas estão sumarizadas.

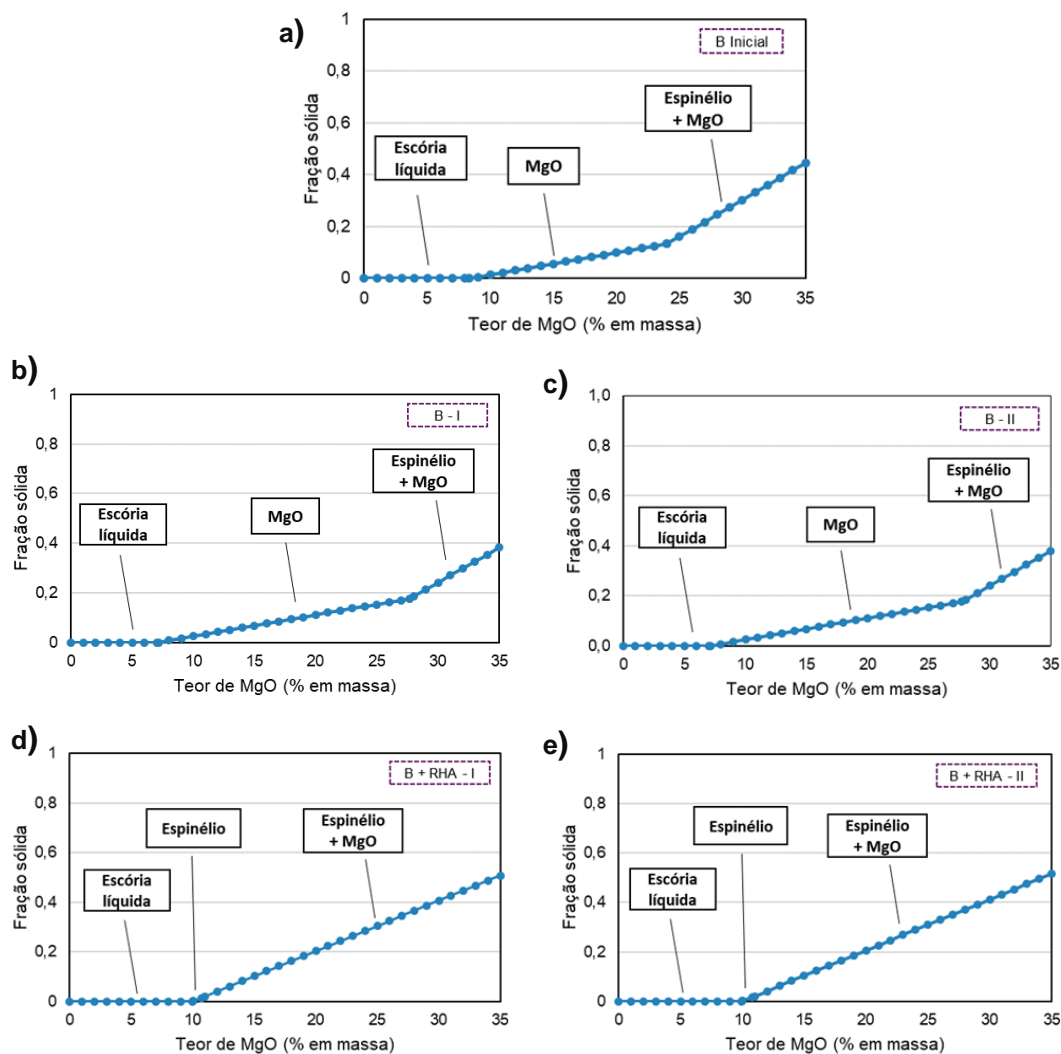


Figura 34. Fração sólida e fases formadas nas escórias (a) B Inicial, (b) B – I, (c) B – II, (d) B + RHA – I e (e) B + RHA - II, em função do teor de MgO (% em massa).

Tabela 16. Variação do teor de MgO (% em massa) e nas fases formadas nas escórias antes e após os experimentos calculada pelo FactSage na temperatura de 1540 °C para os experimentos com a escória B.

Materiais	Amostra	Escória líquida	MgO	Espinélio	Espinélio + MgO	MgO na escória (%massa)
B	Inicial	0 - 8,35	8,35 – 24,02	-	> 24,02	1,75
B	I	0 – 7,18	7,18 – 27,64	-	> 27,64	9,37
B	II	0 – 7,16	7,16 – 27,72	-	> 27,72	9,29
B + RHA	I	0 – 9,97	-	9,97 – 10,68	>10,68	10,56
B + RHA	II	0 – 9,94	-	9,94 – 10,82	>10,82	7,77

A escória B inicial apresenta fases de MgO, Espinélio e Espinélio + MgO, além de uma região de fase líquida. O teor de MgO na escória B (1,75% em massa) está abaixo do ponto de saturação de MgO (8,35% em massa), indicando possivelmente uma tendência de consumo de refratário durante os experimentos e formação de inclusões ricas em MgO.

Diferentemente da escória A (tabela 15), o material B apresenta para todas as amostras a formação de uma escória líquida para determinado teor de MgO e não apresenta região de saturação em CaO.

Para o experimento com a escórias B, amostra I e II, é verificada uma saturação da fase MgO, o que está de acordo com o diagrama pseudo-ternário discutido anteriormente (figura 33). A formação da fase de dupla saturação em Espinélio + MgO só é verificada para altos teores de MgO.

Com a adição da cinza de casca de arroz, observa-se a formação apenas da fase Espinélio e da fase duplamente saturada em Espinélio + MgO. A amostra I do experimento B + RHA está na faixa restrita de saturação em Espinélio, enquanto que a amostra II está na faixa de MgO em que a janela de escória líquida está presente. Comparativamente aos experimentos com a cinza de casca de arroz para a escória A, nota-se que a fase Espinélio + MgO também pode ser formada. Isto simboliza que a adição de cinza de casca de arroz, ou seja, o aumento do teor de SiO₂ na escória, pode favorecer o surgimento dessa fase.

5.4 Composição química do aço

Na tabela 17 é sumarizada a composição química do aço inicial e após todos os experimentos. Para melhor visualização dos resultados, o gráfico de barras na figura 35 foi plotado em função da variação percentual nas amostras de aço finais com a teor na amostra inicial para os seguintes elementos: silício, manganês, alumínio, titânio e nitrogênio.

Tabela 17. Composição química do aço inicial e após os experimentos.

Arranjo	Amostra	Si (%)	Mn (%)	Al (ppm)	Ti (ppm)	S (%)	N (ppm)
Aço	Inicial	0,267	0,865	50	20	0,006	60
A	I	0,228	0,855	70	10	0,001	46
	II	0,230	0,874	80	12	0,001	26
A + RHA	I	0,272	0,860	80	14	0,001	52
	II	0,270	0,861	70	12	0,001	55
B	I	0,250	0,890	200	43	0,001	29
	II	0,230	0,880	190	33	0,001	36
B + RHA	I	0,303	0,870	90	21	0,001	43
	II	0,290	0,890	210	35	0,001	45

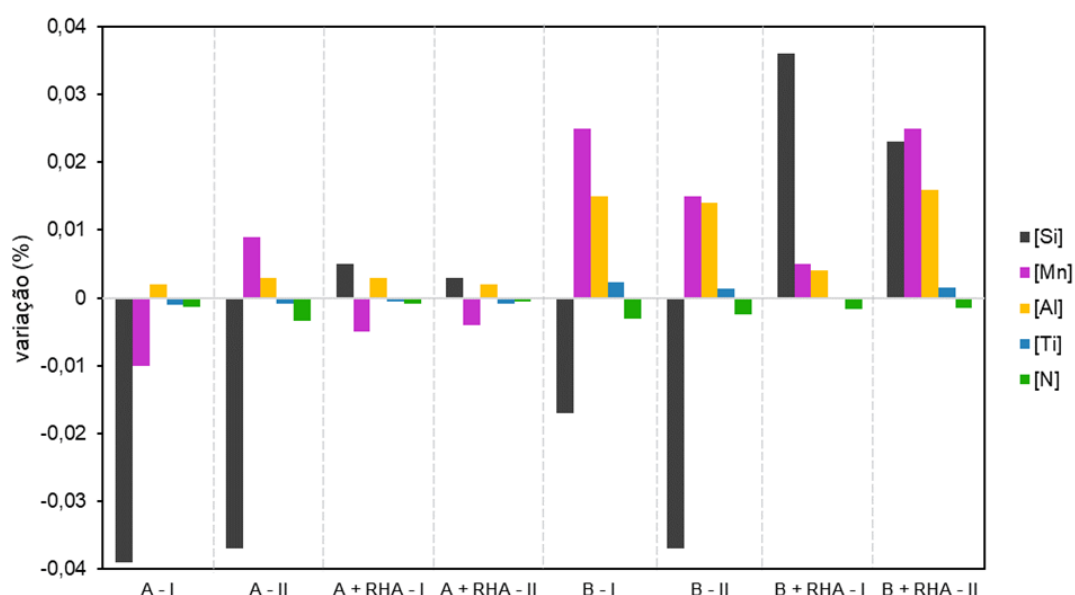


Figura 35. Variação de silício, manganês, alumínio, titânio e nitrogênio nas amostras de aço para todos os experimentos.

Os resultados mostram que os experimentos com a escória A apresentaram uma tênue diminuição do teor de silício e titânio, comparativamente à amostra de aço inicial. O manganês aumentou para a amostra de aço II do arranjo A. O teor de alumínio apresentou pequenas variações. Com a adição da cinza de casca de arroz, as amostras I e II do arranjo A + RHA, aumentaram sutilmente o silício no aço, podendo ser algum indicativo de reoxidação do aço. O trabalho de ALVES (2018) verificou um aumento do teor de silício para os experimentos com o uso

de uma escória de distribuidor a base de cálcio-aluminato e com a cinza de casca de arroz.

Para as amostras de aço em que a escória B foi utilizada, verifica-se uma branda diminuição do silício. Já para as amostras do arranjo B + RHA, o aumento do teor de silício é verificado. Segundo KIM (2017), o aumento do teor de silício no aço pode estar relacionado com a dissociação da sílica da escória, em silício e oxigênio, para o banho de aço líquido.

Observa-se que o teor de alumínio aumentou significativamente para os experimentos com a escória B. Um aumento mais brando foi verificado para a amostra I do experimento B + RHA. Isto possivelmente é explicado pela interação entre a escória B, com altos teores de Al_2O_3 , com o aço líquido durante os experimentos. O trabalho de HE (2014) verificou que o teor de alumínio no aço aumenta com o aumento do teor de Al_2O_3 na escória.

O teor de titânio aumentou após todos os experimentos com a escória B, diferentemente para os experimentos com a escória A os quais apresentaram uma diminuição neste elemento. Isto deve estar relacionado com a interação dos residuais de TiO_2 na escória B com o aço líquido durante os experimentos.

Verifica-se que o nitrogênio diminuiu para todos os experimentos neste trabalho. A diminuição é desejada, já que o nitrogênio é incorporado no aço devido a reoxidação atmosférica ALVES (2018) e o uso de uma atmosfera protetiva com Argônio foi utilizada para os experimentos.

Por fim, identifica-se que todos os experimentos diminuíram o enxofre para o mesmo teor nas amostras finais de aço. Isto indica uma boa capacidade de dessulfuração para as escórias A e B.

5.5 Oxigênio total

O valor de oxigênio total é uma determinação indireta da limpeza aço e pode representar o teor de inclusões de óxidos pequenas na amostra ZHANG (2003). Na tabela 18 é mostrada os valores, média e desvio padrão amostral para todas as amostras de aço, inicial e após os experimentos.

Tabela 18. Valores de oxigênio total (ppm) antes e após os experimentos.

Materiais	Amostra	Medição 1	Medição 2	Medição 3	Média	Desvio padrão
Inicial	-	4	3	3	3,33	0,58
A	I	3	5	0	2,67	2,52
	II	6	16	0	7,33	8,08
A + RHA	I	7	4	2	4,33	2,52
	II	1	1	11	4,33	5,77
B	I	4	5	8	5,67	2,08
	II	10	2	1	4,33	4,93
B + RHA	I	13	4	9	8,67	4,51
	II	2	1	0,3	1,10	0,85

Observa-se uma elevada variabilidade entre as medições de oxigênio total para todas as amostras após os experimentos. A amostra com o menor desvio padrão (0,58) corresponde à amostra de aço inicial laminada. A elevada variabilidade nos resultados pode estar atribuída à porosidade nas amostras de aço após os experimentos no forno resistivo, comprometendo a correlação com a análise de inclusões não-metálicas. O trabalho de BARTOSIAKI (2015) destaca que amostras industriais podem exibir uma variação significativa nos resultados de oxigênio total, sendo a escolha e preparação das amostras fatores importantes para correlacionar os resultados com o processo. Na figura 36 é exemplificada, a porosidade encontrada nas amostras após os experimentos.

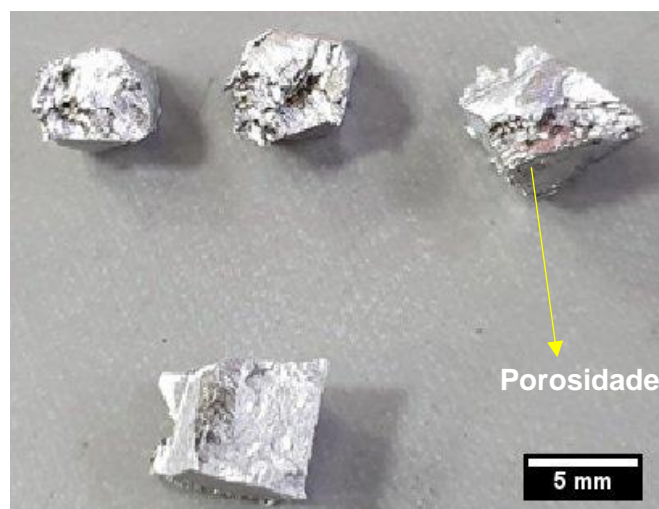


Figura 36. Porosidade nas amostras de aço após os experimentos.

5.6 Análise de inclusões não-metálicas

A análise de inclusões não-metálicas por MEV/EDS, realizada no equipamento Aspex Explorer com sistema de análise automatizada, para a escória A, para a escória B e com a adição de cinza de casca de arroz será discutida em detalhes.

5.6.1 Densidade de Inclusões e diâmetro médio

Na tabela 19 é mostrada a densidade de inclusões (/mm²) e o diâmetro médio das inclusões (µm) e respectivo desvio padrão para a amostra de aço antes dos experimentos e para amostras após os experimentos com a escória A e B, com e sem a cinza de casca de arroz.

Tabela 19. Densidade de inclusões (n/mm²), diâmetro médio (µm), desvio padrão antes e após os experimentos.

Arranjo	Amostra	Densidade de inclusões (/mm ²)	Diâmetro médio (µm)	Desvio padrão
Aço	Inicial	2,00	2,75	1,42
A	I	3,97	23,34	35,14
	II	3,20	8,92	11,82
A + RHA	I	5,26	38,90	35,21
	II	2,73	21,15	27,11
B	I	4,05	3,36	1,79
	II	3,71	3,12	1,97
B + RHA	I	4,78	3,57	2,14
	II	4,22	4,80	6,96

A amostra de aço inicial apresenta densidade inclusionária de 2 inclusões/mm², e o menor diâmetro médio de inclusões, indicando que a amostra inicial de aço laminado já apresenta um bom nível de limpeza inclusionária.

A densidade de inclusões aumentou após todos os experimentos comparativamente à amostra inicial, podendo ser um indicativo de uma elevada interação entre o aço e as escórias.

Os experimentos com a escória A apresentaram densidade de inclusões, 3,97

inclusões/mm² para a amostra I e 3,20 inclusões/mm² para a amostra II. O arranjo com a escória A + RHA apresentou densidade de 5,26 inclusões/mm² para a amostra I e 2,73 inclusões/mm² para a amostra II. Uma variação significativa na densidade de inclusões na amostra I e II não é esperada e pode estar relacionada com o tipo de inclusão durante os experimentos.

Os experimentos com a escória B apresentaram resultados aproximados para a amostra I e II, 4,05 inclusões/mm² e 3,71 inclusões/mm². A densidade inclusionária aumentou para o experimento com a escória B + RHA (4,78 inclusões/mm² e 4,22 inclusões/mm²), quando comparado ao uso de apenas a escória B.

Exceto para a amostra II do experimento com a escória A + RHA, observa-se que os experimentos com a cinza de casca de arroz (RHA) aumentaram a densidade de inclusões nas amostras de aço, quando comparada ao uso de apenas a escória A ou B no arranjo experimental.

Observa-se que o diâmetro médio das inclusões aumentou para todos os experimentos, comparativamente ao diâmetro médio inicial (2,75 µm).

De modo geral, nos experimentos em que a escória A foi utilizada o diâmetro médio das inclusões aumentou significativamente, com o diâmetro máximo de 38,9 µm na amostra I do experimento A + RHA, a qual a maior densidade inclusionária também foi encontrada (5,26 inclusões/mm²). O desvio padrão elevado para os experimentos com a escória A corroboram com este resultado. Uma análise mais aprofundada da distribuição de tamanhos de inclusões será abordada neste trabalho.

Os experimentos com a escória B apresentaram os menores valores de diâmetro médio de inclusões e mais próximos do diâmetro médio inicial, enquanto que para o experimento B + RHA o diâmetro médio aumentou comparado apenas a escória B. No trabalho de ALVES (2018), um aumento geral no diâmetro médio de inclusões também foi verificado quando a cinza de casca de arroz (RHA) foi utilizada.

A escória B apresentou uma menor variação de diâmetro médio inicial, comparativamente a escória A. Inclusões menores em tamanho são preferíveis para aumentar a vida em fadiga (JIANG, 2010).

5.6.2 Tipos de inclusões não-metálicas formadas

A densidade de inclusões também pode ser analisada quanto ao tipo de inclusão formada. Neste trabalho, as inclusões foram classificadas em: Cálcio-aluminato, Espinélio, MgO, CaS, Ti, Alumina e Óxidos (CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO). Os resultados estão sumarizadas na tabela 20 e no gráfico de colunas na figura 37, para melhor visualização, antes e após todos os experimentos.

Tabela 20. Tipo de inclusão formada antes e após os experimentos.

Arranjo	Amostra	Densidade de inclusões (/mm ²)							
		Densidade total (/mm ²)	Cálcio-aluminato	Espinélio	MgO	CaS	Ti	Alumina	Óxidos
Aço	Inicial	2,00	0,02	1,61	0	0	0,04	0	0,33
A	I	3,97	0,17	0	1,26	0,2	0,04	0,02	2,28
	II	3,20	0,08	0	1,24	0,11	0	0,02	1,75
A + RHA	I	5,26	0,05	0,01	0,95	0,06	0,04	0,01	4,14
	II	2,73	0,02	0	0,94	0,13	0,02	0,01	1,61
B	I	4,05	0,1	0,05	1,75	0,13	1,69	0,01	0,34
	II	3,71	0,53	0,21	1,50	0,05	1,30	0	0,12
B + RHA	I	4,78	0,08	4,21	0,07	0	0,08	0,02	0,32
	II	4,22	0,7	0,33	1,42	0,02	1,31	0	0,44

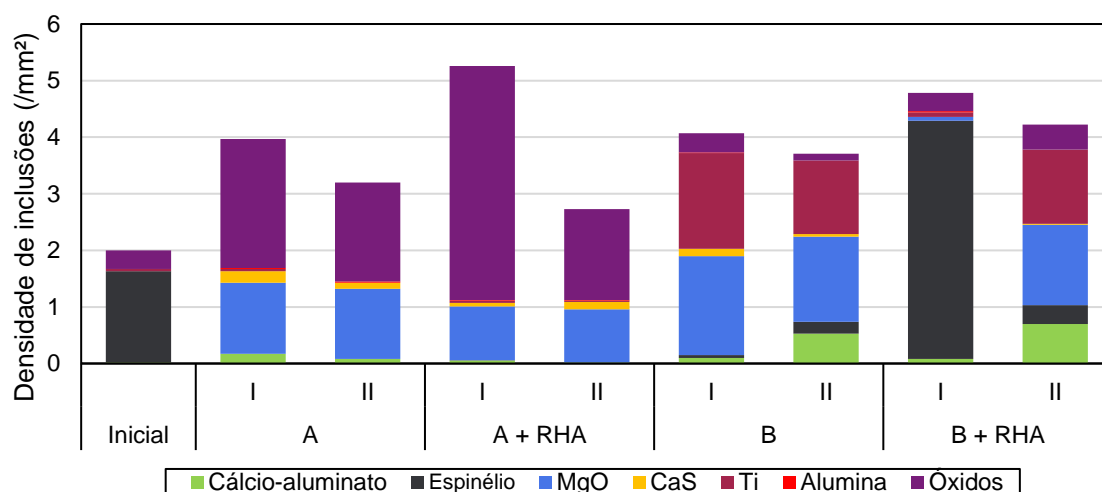


Figura 37. Classificação da densidade de inclusões (/mm²) por tipo.

Os tipos de inclusões mais presentes na amostra original são inclusões do tipo Espinélio e de Óxidos, do sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$.

Nos experimentos A e A + RHA, a supressão de inclusões do tipo espinélio foi verificada. Observa-se, ainda, que ocorreu um aumento expressivo de inclusões do tipo Óxido para todas as amostras com a escória A, podendo ser uma justificativa do aumento de diâmetro médio (8,9-38,9 μm) quando comparada à amostra inicial. Segundo KIESSLING (1978), as inclusões exógenas são geralmente de tamanho elevado e composta geralmente por óxidos. Já SAHAI (2016), complementa que um dos principais fatores de formação de inclusões e contaminação de aço líquido é a entrada e emulsificação da escória de distribuidor para o aço líquido.

Pode-se destacar, então, que o aumento da formação de inclusões do tipo Óxido está relacionado com a emulsificação ou arraste da escória durante os experimentos, sobretudo na amostra A e A + RHA. O favorecimento da emulsificação para os arranjos com a escória A, em detrimento da escória B, pode estar associado com a maior fração sólida de escória para a amostra A inicial (34,15%). Soma-se ainda, a maior viscosidade efetiva das escórias para o experimento A, comparativamente ao experimento B, pode ter minimizado a capacidade de absorção de inclusões.

O surgimento expressivo de inclusões de MgO também foi observada para todas as amostras do experimento A e A + RHA. A reação entre as paredes do refratário de MgO e a escória pode ser uma fonte das inclusões de MgO. Um estudo recente no LASID, também detectou esse tipo de inclusão quando cadinhos de MgO-C foram utilizados (DA ROCHA, 2019). As inclusões do tipo Cálcio-aluminato, CaS e Alumina apresentaram quantidades superiores à amostra inicial, mas com pequenos valores de densidade inclusionária.

Para os experimentos com apenas o uso da escória B, o surgimento expressivo de inclusões de MgO foi detectada, assim como em todos os experimentos com a escória A. Inclusões do tipo espinélio surgiram no experimento B para as amostras I e II, apesar de densidade reduzida de 0,05 inclusões/ mm^2 e 0,21 inclusões/ mm^2 .

Observa-se um aumento significativo de inclusões do tipo Espinélio para a amostra I do experimento B + RHA, diferentemente da amostra II. A formação expressiva de Espinélios pode estar relacionada com a composição de escória

estar situada faixa estreita de saturação na fase Espinélio, determinada pelos cálculos termodinâmicos. A amostra I também apresentou o menor do teor de alumínio no aço (90 ppm), enquanto que o aumento deste elemento foi mais elevado para o restante das amostras com a escória B. Como a formação de Espinélios ocorre pela reação do alumínio dissolvido no aço e o MgO (MATSUMOTO, 2018) o teor de alumínio reduzido no aço e o MgO proveniente do material do refratário podem ter condicionado o incremento destas inclusões, que são essencialmente compostas por alumínio e magnésio.

A densidade de inclusões do tipo Óxido para a escória B é menor quando comparada à escória A. O favorecimento da emulsificação para os arranjos com a escória A, em detrimento da escória B, pode estar associado com a maior fração sólida de escória para a amostra A inicial (34,15%), enquanto que há ausência de fração sólida inicial para a amostra B.

Exceto para a amostra I do experimento com a escória B + RHA, verifica-se um aumento expressivo de inclusões de Ti para o restante de todas as amostras com a escória B. A formação pode estar relacionada com a interação o aumento do teor de titânio para as amostras de aço, discutidas anteriormente. Na figura 38 é mostrada a relação entre o Ti (ppm) no aço e o a densidade de inclusões de para todos os experimentos.

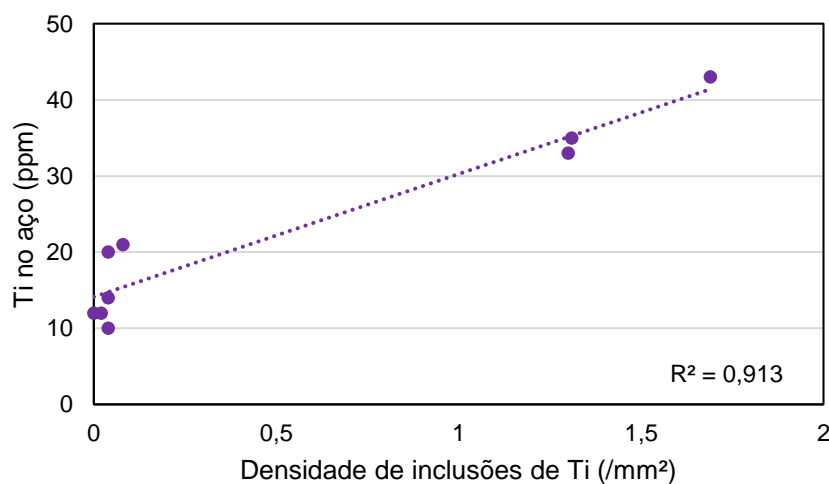


Figura 38. Relação entre o Titânio no aço (ppm) e a densidade de inclusões de Titânio (/mm²).

5.6.3 Distribuições de inclusões por diâmetro

A densidade de inclusões pode ser separada entre os seguintes intervalos de diâmetro de inclusões: 0,5-2,5 μm , 2,5-5 μm , 5-15 μm e acima de 15 μm . Os resultados para todos os experimentos podem ser visualizados na tabela 21.

Tabela 21. Densidade de inclusões pelos intervalos de diâmetros: 0,5-2,5 μm , 2,5-5 μm , 5-15 μm e acima de 15 μm antes e após os experimentos.

Arranjo	Amostra	Densidade de inclusões (n/mm ²)				
		Densidade total	0,5-2,5 (μm)	2,5-5 (μm)	5-15 (μm)	≥ 15 (μm)
Aço	Inicial	2,00	1,21	0,64	0,15	0
A	I	3,97	1,22	1,02	0,49	1,24
	II	3,20	1,12	1,03	0,46	0,59
A + RHA	I	5,26	0,73	0,86	0,43	3,25
	II	2,73	0,95	0,61	0,15	1,02
B	I	4,05	1,37	2,23	0,44	0,01
	II	3,71	1,60	1,79	0,29	0,03
B + RHA	I	4,78	1,40	2,77	0,58	0,03
	II	4,22	1,77	1,90	0,25	0,30

A amostra de aço inicial contém a maior densidade de inclusões na faixa de diâmetro de 0,5-2,5 μm e sem a presença de inclusões maiores, acima de 15 μm .

Os experimentos com a escória A com e sem a cinza de casca de arroz apresentaram densidade de inclusões acima de 15 μm superior a todos os experimentos em que a escória B foi utilizada. Isto pode estar relacionado com a interação entre escória e metal, interação da escória com o material refratário e com a fração sólida de escória elevada para a escória A inicialmente (34,15%). A amostra I do experimento A + RHA apresentou a maior densidade de inclusões acima 15 μm , de acordo com o diâmetro médio encontrado de 38,9 μm . Verifica-se que a maior densidade de inclusões para a escória B está situada na faixa de diâmetro de 2,5-5 μm .

Nas figuras 39 e 40 são mostradas as densidades de inclusões por tipo com separação pelos diâmetros 0,5-2,5 μm , 2,5-5 μm , 5-15 μm e acima de 15 μm para a escória A e para a escória B, respectivamente.

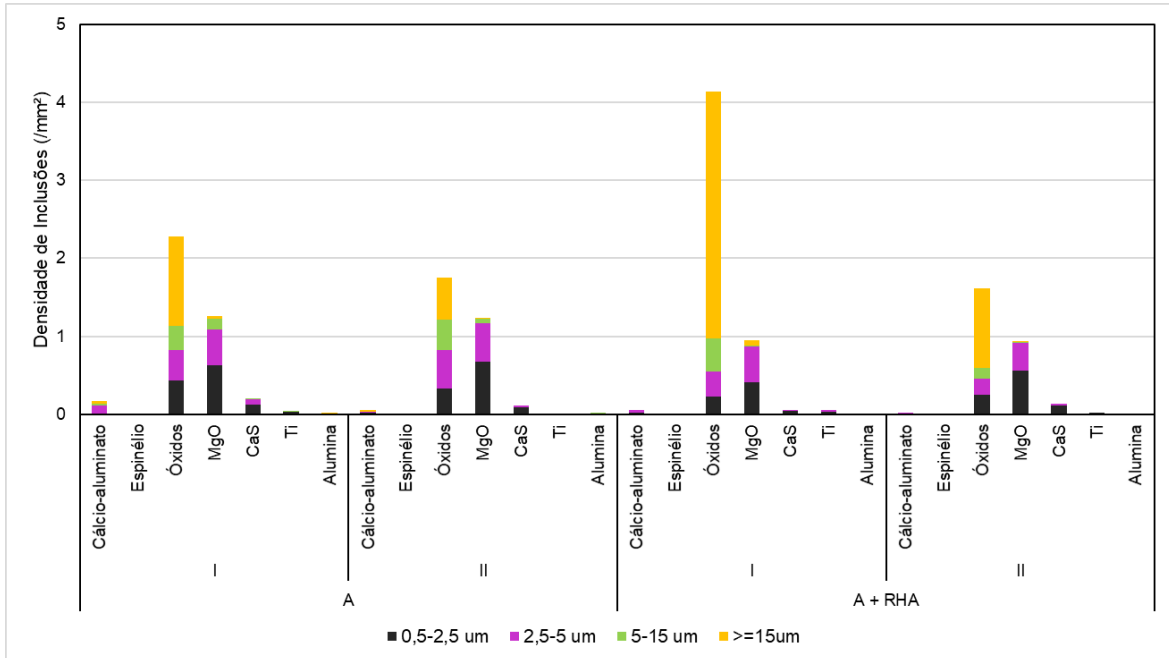


Figura 39. Densidade de inclusões por tipo e separadas por diâmetro para os experimentos com a escória A.

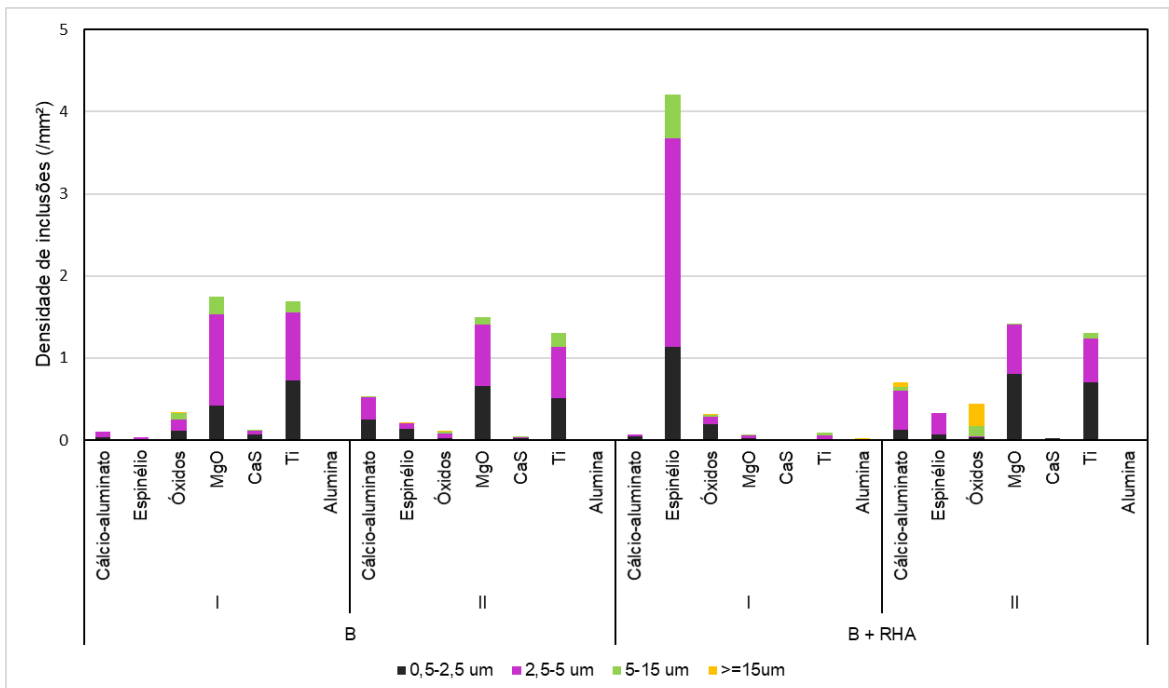


Figura 40. Densidade de inclusões por tipo e separadas por diâmetro para os experimentos com a escória B.

Observa-se que para os experimentos com a escória A, o tipo de inclusão formada com a maior densidade de inclusões acima do diâmetro de 15 μm é a do tipo Óxido ($\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$), sendo a densidade mais elevada para a amostra I do experimento A + RHA. Isto mostra que a inclusão do tipo Óxido ocasionou um aumento significativo no diâmetro médio das inclusões, proporcionando um desvio padrão elevado, conforme discussão prévia na tabela 20.

As inclusões do tipo MgO, apesar do número expressivo, apresentaram a maior parte da densidade inclusionária situada na faixa de diâmetros menores (0,5-2,5 μm , 2,5-5 μm). Verifica-se um número reduzido de inclusões de MgO maiores que 15 μm .

Os experimentos com a escória B apresentaram a maior parte da densidade de inclusões situada na faixa de menores diâmetros (0,5-2,5 μm , 2,5-5 μm). O diâmetro médio menor, comparativamente aos experimentos com a escória A, discutidos na tabela 20 corroboram com este resultado. A amostra II do experimento B + RHA, apresentou inclusões do tipo Óxido acima de 15 μm . Isto pode ser um indicativo que a adição da cinza de casca de arroz pode favorecer o aumento do diâmetro das inclusões.

Novamente, as inclusões do tipo MgO apresentaram a maior densidade de inclusões na faixa de menores diâmetros. Isto indica que apesar da escória inicialmente não se encontrar saturada em MgO, a reação com as paredes do refratário não ocasionou a formação e aglomeração de um elevado número de inclusões exógenas com maior diâmetro.

5.6.4 Composição química das inclusões não-metálicas acima de 15 μm

Na tabela 22 é mostrada a composição química média das inclusões acima de 15 μm para as amostras após os experimentos.

Tabela 22. Composição química média das inclusões acima de 15 μm .

Materiais		Amostra	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
A	Média	I	43,53	19,00	32,24	5,22
	Desvio		0,23	18,12	2,13	4,40
	Média	II	40,18	37,89	15,78	6,14
	Desvio		26,38	19,74	12,40	6,99
A + RHA	Média	I	44,63	25,98	19,71	9,68
	Desvio		4,60	4,73	3,40	5,99
	Média	II	36,73	23,30	17,90	22,07
	Desvio		5,20	4,28	3,80	6,50
B	Média	I	87,95	0,00	0,00	12,05
	Desvio		0,00	0,00	0,00	0,00
	Média	II	34,53	10,54	39,90	15,03
	Desvio		10,34	25,50	27,03	4,57
B + RHA	Média	I	36,49	4,48	56,82	2,21
	Desvio		28,34	5,90	36,54	2,52
	Média	II	41,74	8,15	42,86	7,25
	Desvio		4,59	1,93	8,41	4,31

Nota-se que os experimentos A e A + RHA apresentaram a composição química das inclusões acima de 15 μm no sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO, o mesmo sistema da composição química da escória A. Surpreendentemente, não foram detectados incrementos significativos no teor de SiO₂ nas inclusões não-metálicas para os experimentos que a cinza de casca de arroz foi adicionada. Observa-se ainda, que a amostra I e II do experimento A + RHA apresentaram teores de SiO₂ similares.

Apesar do número reduzido de inclusões acima 15 μm para os experimentos com a escória B, uma análise mais aprofundada deve ser realizada. A amostra I do experimento B apresentou uma única inclusão acima de 15 μm , rica em CaO. Já a amostra II, apresentou composição do tipo Óxido. Verifica-se que para os experimentos B + RHA, também não foram detectados aumentos significativos de SiO₂ nas escórias nas inclusões. A composição das inclusões acima de 15 μm são ricas em CaO e Al₂O₃, de composição química similar a escória B.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

- Como esperado, o teor de SiO_2 na escória aumentou significativamente após os experimentos em que a cinza de casca de arroz foi adicionada (A + RHA e B + RHA). Os experimentos com a escória A apresentaram menores variações do teor de MgO após os experimentos, entre 0,7 e 3,81% em massa. Já para os experimentos com a escória B uma variação significativa de MgO, entre 6,02 e 8,81% em massa de MgO, após os experimentos foi observada.
- A composição inicial da escória A contém uma fração líquida de 65,85%, enquanto que a escória B apresenta uma fração de escória 100% líquida. A escória A está localizada na fase duplamente saturada em CaO e MgO, enquanto que a escória B não está saturada em MgO. A viscosidade efetiva da escória é aproximadamente 15% maior após os experimentos com a escória A, do que para a escória B. Com adição da cinza de casca de arroz, um aumento da fração líquida de escória e viscosidade do líquido é observada para as escórias A e B. Soma-se ainda, que o aumento do teor de SiO_2 na escórias favoreceu a formação de fases do tipo Espinélio pelos cálculos termodinâmicos para ambas as escórias.
- A composição final das amostras de aço para os experimentos em que a cinza de casca de arroz foi adicionada aumentaram sutilmente o teor de silício, em menos de 2% para a escória A e entre 8-13% para a escória B, indicando uma tendência a reoxidação. Para os experimentos com a escória B, um aumento de alumínio de ao menos 80% e de titânio foi observado. O teor de nitrogênio diminuiu após todos os experimentos, ao menos 8,33%, indicando uma efetividade na passagem de gás Argônio no forno resistivo.
- As amostras finais de aço apresentaram uma excessiva porosidade, impactando diretamente na análise de oxigênio total, a qual apresentou elevada variabilidade.
- O diâmetro médio das inclusões para os experimentos com a escória A (A e A + RHA) foi significativamente maior do que o diâmetro médio de inclusões para a escória B (B e B + RHA), com aumento médio de 521%. A elevada densidade de inclusões do tipo Óxido acima de 15 μm é a

responsável por esse incremento para os arranjos com a escória A. Observa-se o aparecimento de inclusões do tipo MgO após os experimentos com diâmetros menores que 15 μm na sua maioria. Para a amostra I do arranjo B + RHA, uma densidade de inclusões do tipo Espinélio elevada foi detectada. Inclusões maiores que 15 μm do tipo Óxido foram observadas para o experimento B + RHA. O aumento do teor de Titânio no aço parece ter favorecido a formação de inclusões de Ti para os experimentos com a escória B.

- Diferentemente do esperado, não foi observado um incremento significativo de SiO_2 na composição das inclusões acima de 15 μm para os experimentos em que a cinza de casca de arroz foi utilizada.
- Verifica-se uma tendência superior de emulsificação e/ou arraste de escória para os experimentos em que a escória A foi utilizada, comparativamente a escória B. Isto pode estar relacionado com a fração sólida de 34,15% para a composição de escória A inicial e viscosidade efetiva de 0,335 Pa.s, podendo ter ocasionado a diminuição da reatividade e capacidade de absorção de inclusões não-metálicas pela escória.

7 CONCLUSÃO

Como conclusão para este trabalho, a partir dos resultados obtidos após os experimentos e simulações termodinâmicas pelo *software* FactSage, o arranjo experimental mais adequado em termos de menor diâmetro médio de inclusões não-metálicas encontrado, baixa densidade de inclusões do tipo Espinélio formada, fração líquida de escória elevada favorecendo a absorção de inclusões e menor tendência a emulsificação e/ou arraste de escória foi o experimento em que apenas a escória B foi utilizada, sem adição da cinza de casca de arroz que favoreceu a formação de fases Espinélio nos arranjos experimentais.

8 TRABALHOS FUTUROS

- Realizar um estudo estatístico para todos os arranjos experimentais com a escória A e a com a escória B, com e sem adição da cinza de casca de arroz.
- Utilizar um processo de conformação mecânica nas amostras de aço após os experimentos, para possibilitar a diminuição da porosidade e medição de oxigênio total com menor variabilidade.
- Repetir os experimentos com amostras de aço retiradas após o processo VD.
- Utilizar tempos de patamares menores nos experimentos para verificar a influência da interação entre o aço e escória (5, 10 e 15 minutos).
- Analisar a interface escória e aço em um Microscópio Eletrônico de Varredura.
- Analisar as fases formadas na interface das paredes do material refratário de MgO.
- Realizar testes no ambiente industrial para validação dos resultados obtidos em escala laboratorial.

9 REFERÊNCIAS

ALVES, P. C. et al. Review and planning of experiments with steel and slag in laboratory furnace. **Journal of Materials Research and Technology**, 2018.

ALVES, P. C. et al. Steel Reoxidation in the Tundish: An Experimental and Thermodynamic Analysis. **10th International Conference on Clean Steel**, Budapest, August 2018.

BADR, K.; KIRSCHEN, M. Refractory solutions to improve steel cleanliness. **RHI Bulletin**, v. 1, p. 43-50, 2011.

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

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

BARTOSIAKI, B. G. **Estudo de Inclusões Não-Metálicas de Óxidos no Aço SAE 52100 Durante Processo de Aciaria Elétrica**. Dissertação de mestrado - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de pós-graduação em engenharia de minas, metalúrgica e materiais. Porto Alegre, p. 139. 2016.

BARTOSIAKI, B. G.; PEREIRA, J. A. M.; BIELEFELDT, W. V. Assessment of inclusion analysis via manual and automated SEM and total oxygen content of steel. **Journal of Materials Research and Technology**, March 2015.

BESSHO, N. et al. Removal of Inclusion from Molten Steel in Continuous Casting Tundish. **ISIJ International**, 32, 1992. 157-163.

BIELEFELDT, W. V. **Estudo do Tratamento de Inclusões com Cálcio na Fabricação do Aço SAE 8620**. Dissertação de mestrado - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de pós-graduação em engenharia de minas, metalúrgica e materiais. Porto Alegre, p. 134. 2005.

BIELEFELDT, W. V. **Tratamento de Inclusões Não-metálicas com Cálcio nos Aços SAE 1141 e SAE 8620**. Tese de doutorado - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de pós-graduação em engenharia de minas, metalúrgica e materiais. Porto Alegre, p. 168. 2009.

BIELEFELDT, W. V.; VILELA, A. C. F.; HECK, N. C. Thermodynamic Evaluation of the Slag System CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃, January 2014.

BREHM, F. A. **Produção de padrões para análise espectrométrica por emissão óptica de uma liga de aço AISI/SAE 1020**. Dissertação de mestrado - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de pós-graduação em engenharia de minas, metalúrgica e materiais, 1999.

CARLI, R.; DEL MORO, A.; RIGHI, C. Tundish Covering Materials Manufacturing: Real Technology In Tundish Metallurgy. **6th ECCC**, Riccione, v. III, June.

CICUTTI, C.; CAPURRO, C. Steel Cleanliness Evaluation Techniques Review. Application to Different Industrial Cases. **21st IAS Steel Conference**, Santa Fe, 2016. 1-25.

DA ROCHA, V. C. **Viscosidade efetiva de escórias e parâmetro cinético de agitação aplicados na limpeza inclusionária de aços especiais durante desgaseificação a vácuo**. Dissertação de mestrado - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de pós-graduação em engenharia de minas, metalúrgica e materiais. Porto Alegre, p. 113. 2016.

DA ROCHA, V. C. et al. Experimental and thermodynamic analysis of MgO saturation in the CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO slag system melted in a laboratory resistive furnace. **Journal of Materials Research and Technology**, 2018.

DA ROCHA, V. C. et al. Slag capacity on inclusion removal: an experimental and thermodynamic. **AISTech 2019 Proceeding**, 2019.

GERDAU. **AC-028 Escórias em Forno Panela.**: Escola Técnica – Aciaria, 2010.

GERDAU. **AC-554 Aço Limpo I.**: Escola Técnica - Aciaria, 2016.

GHOSH, A. **Secondary Steelmaking - Principles and Applications**. New York: CRC Press LCL, 2001.

HARRIS, M. et al. Improved Methodology for Automated SEM/EDS Non-Metallic Inclusion Analysis of Mini-Mill and Foundry Steels. **AISTech Proceedings**, 2015. 3315-3325.

HE, X. F. et al. Inclusion composition control in tyre cord steel by top slag refining. **Ironmaking and Steelmaking**, n. 41, 2014.

HOLAPPA, ; NURMI, S.; LOUHENKILPI,. Role of slags in steel refining: is it really understood and fully exploited. **La Revue de Métallurgie** , p. 9-20, Janvier 2009.

HOLAPPA, L. E. K.; HELLE,. Inclusion Control in High-Performance Steels. **Journal of Materials Processing Technology**, Espoo, n. 53, 1995. 177-186.

HOLAPPA, L. et al. Active Tundish Slag. **Steel Research International**, 84, 2013. 638-648.

JIANG, M. et al. Laboratory Study on Evolution Mechanisms of Non-metallic Inclusions in High Strength Alloyed Steel Refined by High Basicity Slag. **ISIJ International**, 2010. 95-104.

KEKKONEN, M.; LEUVERINK, D.; HOLAPPA, L. Improving Cleanliness of 16MnCrS5 Case Hardening Steels by Optimized Active Tundish Flux, n. 87, 2017. 1-7.

KIESSLING, R. **Non-metallic inclusions in steel Part I-IV**. 2^a. ed. London: The Metals Society , 1978.

KIM, T. S. et al. Effect of rice husk ash insulation powder on the reoxidation behavior of molten steel in continuous casting tundish. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 48, p. 1736-1747, 2017.

MACHADO, F. D. D. **Modelagem Física da Remoção de Inclusões em Distribuidor de Lingotamento Contínuo de Tarugos**. Dissertação de mestrado - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de pós-graduação em engenharia de minas, metalúrgica e materiais. Porto Alegre, p. 118. 2014.

MAPELLI, C. Non-metallic inclusions and clean steel. **La Metallurgia Italiana**, June 2008. 43-52.

MATSUMOTO, T.; WATANABE, Y.; YAMAUCHI, T. Recent Development to Decrease Spinel-Typle Inclusions by Modification of Slag Composition at Ladle Furnace. **AISTech Proceedings**, 2018. 1273-1283.

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

MOURÃO, M. B. **Introdução à Siderurgia**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, 2007.

MOURÃO, M. B. **Fundamentos da Siderurgia**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, 2013.

MOUREIRA, M. F. **Apostila de Siderurgia**. Rio de Janeiro, 2012.

NAKANISHI, K. Japanese State of the Art Continuous Casting Process. **ISIJ International**, 36, 1996. 14-17.

OLIVEIRA, E. A. D. **Confiabilidade metrológica na determinação de espécies químicas em materiais siderúrgicos por espectrometria de fluorescência de raios-X**. Dissertação de mestrado - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, p. 114. 2011.

PARK, J. H. Amphoteric Behavior of Alumina in Viscous Flow and Structure of CaO-SiO₂(-MgO)-Al₂O₃ Slags. **METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS B**, April 2004. 269-275.

PARK, J.; SRIDHAR, S.; FRUEHAN, R. J. Kinetics of Reduction of SiO₂ in SiO₂-Al₂O₃-CaO Slags by Al in Fe-Al(-Si) Melts. **METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS B**, 2014.

PEREIRA, J. A. M.; BIELEFELDT, W. V.; VILELA, A. C. F. Alguns aspectos sobre a formação de inclusões de espinélio nos aços. **70º Congresso Anual da ABM - Internacional e ao 15º ENEMET**, Rio de Janeiro, Agosto 2015. 1848-1859.

POIRIER, J. A review: influence of refractories on steel quality. **Metallurgical Research & Technology**, n. 410, p. 1-20, 2015.

PRETORIUS, E. **Fundamentals of EAF and Ladle Slags and Ladle Refining Principles**: Baker Refractories, 1998.

REIS, B. H.; BIELEFELDT, W. V.; VILELA, A. C. F. Absorption of non-metallic inclusions by steelmaking slags - a review. **Journal of Materials Research and Technology**, 2004, 3. 179-185.

RIZZO, E. M. D. S. **Introdução aos Processos Siderúrgicos**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, 2005.

RIZZO, E. M. D. S. **Introdução aos Processos de Refino Secundário dos Aços**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, 2006.

ROSCOE, E. The viscosity of suspensions of rigid spheres. **British Journal of**

Applied Physics, v. 3, p. 267-269, 1952.

SAHAI, Y. Tundish Technology for Casting Clean Steel: A review. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 47, n. 4, p. 2095-2106, 2016.

SILVA, A. L. V. D. C. E. Non-metallic inclusions in steel - origin and control. **Journal of Materials Research and Technology**, 2018. 283-299.

SILVA, A. L. V. D. C. E.; MEI, P. R. **Aços e Ligas Especiais**. 2ª. ed. Editora Edgard Blücher, 2006.

SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS. **SAE J403: Chemical Compositions of SAE Carbon Steels**.. 2014.

STAHLEISEN, V.; EISENHÜTTENLEUTE, V. D. **Slag Atlas**. 2ª. ed.: Dusseldorf : Verlag Stahleisen GmbH, 1995.

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

U., Z. et al. Defects as a root cause of fatigue failure of metallic components. II: Non-metallic inclusions - a review. **Engineering Failure Analysis**, 2019.

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

YOSHIOKA, A. **Estudo de Escórias e Inclusões do Aço DIN 38MnSiVS6**. Dissertação de mestrado - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de pós-graduação em engenharia de minas, metalúrgica e materiais. Porto Alegre, p. 89. 2016.

ZHANG, L.; THOMAS, B. G. State of the Art in Evaluation and Control of Steel Cleanliness. **ISIJ International**, 43, n. 3, 2003. 271-291.