

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGE3M

LIMPEZA INCLUSIONÁRIA EM ACIARIA COM VISTAS A INTERAÇÃO DE
REVESTIMENTOS REFRACTÁRIOS E ESCÓRIAS DE DISTRIBUIDOR

Felipe Buboltz Ferreira

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em
Engenharia

Porto Alegre

2022

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGE3M

LIMPEZA INCLUSIONÁRIA EM ACIARIA COM VISTAS A INTERAÇÃO DE
REVESTIMENTOS REFRAATÓRIOS E ESCÓRIAS DE DISTRIBUIDOR

Felipe Buboltz Ferreira

Engenheiro de Materiais, Mestre em Engenharia Metalúrgica

Trabalho realizado no Centro de Tecnologia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGE3M, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia.

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

Orientador: Prof. Dr. Wagner Viana Bielefeldt

Porto Alegre

2022

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Engenharia - área de concentração Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa, e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Wagner Viana Bielefeldt

Banca Examinadora:

Prof. Dr. André Luiz Vasconcelos da Costa e Silva - UFF/RJ

Prof. Dr. Jeferson Leandro Klug - UFC/CE

Dr. Daniel dos Reis Silva - UFRGS/RS

Prof. Dr. Afonso Reguly

Coordenador do PPGE3M

Dedico este trabalho ao meu filho
Samuel de Melo Buboltz.

“Feliz aquele que transfere o que
sabe e aprende o que ensina.”

Cora Coralina

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais: Elisabeth Buboltz Ferreira e José Olímpio de Toledo Ferreira; além de minha irmã Cláudia Buboltz Ferreira e meu cunhado Alexandre Leindecker, pelo apoio fundamental para a produção desta tese.

Ao Prof. Dr. Eng. Wagner Viana Bielefeldt, pela confiança depositada no meu rendimento; e ao Prof. Dr.-Ing. Antônio Cezar Faria Vilela, pelos valiosos ensinamentos e paciência pelas entregas.

À Laura Villegas Leal, Josiane Candido e Polliana Melo, obrigado pelo apoio e incentivo.

À Gerdau, especialmente em nome das Engenheiras de Materiais: Kareline Bueno e Gabriela Dall Agnol. Além de meu amigo Medina, o meu muito obrigado por tudo.

À equipe de iniciação científica e às trocas de ideias com o Dr. Eng. Julio Morales Pereira.

À equipe do NAE (Núcleo de Assessoria Estatística) da UFRGS.

À banca examinadora: professores André Costa e Silva, Jeferson L. Klug e Daniel Reis.

Às demais pessoas que fizeram este trabalho ser possível: Gustavo de Lima Ottoni, Cleber Gibon Ratto, Andrea Coutinho, entre outros, um agradecimento especial.

Ao colega Paulo Fernandes, amigo e consultor na área. Além da prof. Magda, importante na discussão sobre este trabalho.

Aos órgãos financiadores desta pesquisa: CNPq e Fundação Luiz Englert.

Ao ITM - Universität Duisburg-Essen, em nome do Prof.-Dr.-Ing. Rüdiger Deike e Ana Rosa de Lima, pelo primeiro ano de doutorado na Alemanha e ao prof. Eduardo Osório, por conduzir estudos de reciclagem de resíduos siderúrgicos, com interface em aciaria e embasar esta tese.

À Deus, que sempre me guiou nos momentos difíceis e aos meus amigos. Estes, fonte de descontração e também apoio, pelos intensos anos de aprendizado para a vida.

RESUMO

O distribuidor de lingotamento contínuo de uma aciaria de aços especiais é peça fundamental no que se refere ao nível de inclusões contidas no aço a ser lingotado. Para obter um produto semiacabado com boa qualidade, inúmeras variáveis no processo devem ser controladas e otimizadas no intuito de mitigar a presença das macroinclusões. Inclusões não-metálicas causam danos catastróficos na estrutura do aço após a laminação e processos posteriores. Duas das variáveis de maior importância na formação/modificação e remoção de inclusões são estudadas a fundo nesta tese: a interação aço/escória com os revestimentos refratários do distribuidor e a interação do material de cobertura utilizado com a escória do processo. Neste trabalho são conduzidos diversos experimentos em forno resistivo laboratorial, simulando as condições do distribuidor da aciaria em questão (1540 °C e dois diferentes tempos de patamar) com vistas a um melhor entendimento dos fenômenos envolvidos. Foram analisados diferentes revestimentos refratários (um à base de massa seca e outro uma massa de projeção) e três materiais de cobertura, empregados no arranjo experimental. Resultados obtidos através de microscopia eletrônica do tipo *ASPEX* e cálculos termodinâmicos via software computacional *FactSage* versão 7.3 indicam a preferência por uso da massa refratária do tipo spray e o material de cobertura do tipo cálcio-aluminato como menos prejudiciais quando se pensa em limpeza inclusionária. Isso tendo como base a comparação dos resultados de densidade e diâmetro médio das inclusões e cálculos termodinâmicos via *FactSage* (principalmente viscosidade das escórias e o desvio de saturação da Al_2O_3).

Palavras-chave: lingotamento contínuo de aços; distribuidor; limpeza inclusionária; revestimentos refratários; escórias.

ABSTRACT

The special melt shop continuous casting tundish reservoir is a key factor when referring to impurities level in steel to be casted. In order to a semi-finished product be obtained with good quality, several process variables must be controlled and optimized aiming mitigate macroinclusions appearance. Non-metallic inclusions cause catastrophic losses to steel structure, after rolling mill and further processes. Two of the most important variables in rising/modifying and removing inclusions are studied deeply in this thesis: the interaction steel/slag with refractory lining from the tundish, as well as the interaction of the covering material used in combination with the process slag. In this work, many experiments are conducted in a resistive laboratorial furnace, simulating the steel shop tundish conditions (1540 °C and two different plateau times) with the view to a better understanding of the phenomena involved. It was analyzed different refractory linings (one made of dry mass and the other based on spray) and three covering materials employed in the experimental arrangement. The results obtained via electronic microscopy ASPEX and thermodynamic calculations via computational software FactSage version 7.3, indicate the preference of use of the refractory spray type and the covering material calcium-aluminate type as the least harmful when considering steel cleanliness. This is based on the comparison of the outcomes (mainly density and mean diameter of inclusions) and thermodynamic calculations via FactSage (mainly viscosity of slags and alumina thermodynamic driving force).

Keywords: continuous casting; tundish; steel cleanliness; refractory linings; slags.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fenômenos e variáveis que influenciam na limpeza do aço no distribuidor (Adaptado de AVILLETZ, 2006; KUBOTA ET AL., 1991)	27
Figura 2. Forma da inclusão com aumento da atividade de oxigênio à esquerda e aumento da atividade de desoxidante à direita (COSTA E SILVA, 2018).....	28
Figura 3. Número de inclusões em um cubo de aço de 1 cm ³ em função do teor de oxigênio total e tamanho da inclusão.	30
Figura 4. Representação esquemática de algumas formas de inclusões no produto lingotado e no produto laminado encontradas em aços. Fonte: Adaptado de RIZZO, 2006.	31
Figura 5. Diagrama binário CaO-Al ₂ O ₃ com fases de cálcio-aluminatos formadas. Fonte: RIZZO, 2006.	32
Figura 6. Tensão interfacial ($\times 10^{-3} \text{ Nm}^{-1}$), com composições ternárias em percentual mássico.	35
Figura 7. Mecanismos de corrosão óxido-carbono (LEE E ZHANG, 2004).	37
Figura 8. Inclusões de escória extraídas pelo <i>Slime Method</i> (ZHANG E THOMAS, 2003).	38
Figura 9. Diagrama ternário ilustrando a composição do revestimento, escória e <i>clogging</i>	43
Figura 10. <i>Clogging</i> de alumina em uma válvula submersa. Fonte: POIRIER, 2015....	43
Figura 11. Barreiras de DT novas (à esquerda) e usadas (à direita).	47
Figura 12. Inibidor. a) Localização do modificador de fluxo. b) tipo 1 c) tipo 2.....	48
Figura 13. Ilustração esquemática da configuração experimental.....	49
Figura 14. Perda de massa do refratário Al ₂ O ₃ -C durante aquecimento e a 1570 °C por duas horas.	49
Figura 15. <i>Finger Test</i> rotativo.....	50

Figura 16. Variáveis do processo de surgimento de macroinclusões representadas no distribuidor e arredores: 1) lingotabilidade; 2) tempo de flotação na torre e velocidade de lingotamento; 3) abertura da panela; 4) pressão de gás inerte no tubo longo; 5) inertização do distribuidor; 6) temperatura do aço; 7) basicidade da escória; 8) variação da válvula tampão; 9) centragem dos veios e profundidade das válvulas submersas; 10) altura do <i>pool</i> líquido e variação da corrente <i>MEMS</i> . Fonte: o autor.	51
Figura 17. Correlação entre a soma das variáveis de processo e o índice de sucateamento.	53
Figura 18. Correlação entre o diagrama Al_2O_3 -CaO com a lingotabilidade.	56
Figura 19. Efeito do oxigênio total na janela líquida com 100 ou 250 ppm de enxofre.	57
Figura 20. Evolução da limpeza inclusionária nos produtos semiacabados, com uso de distribuidor normal e pré-inertizado.	60
Figura 21. Esquema de posição da tampa do distribuidor, com jatos de argônio.	61
Figura 22. Relação entre a atividade do cálcio e a basicidade binária.	63
Figura 23. Curva de variações dos tampões para três veios.	65
Figura 24. Regiões de interesse do escoamento, através do uso da <i>SEN</i>	66
Figura 25. Diversos mecanismos causadores de turbulência e geração de inclusões no molde.	67
Figura 26. Cubo de roda automotivo.	68
Figura 27. Ciclo da ferramenta DMAIC.	69
Figura 28. Materiais refratários utilizados para o estudo. a) Massa <i>spray</i> , de projeção b) Massa seca.	72
Figura 29. Forno elétrico <i>HT 2100 Vac Spezial Linn High Therm GmbH</i> , Alemanha. Fonte: ufrgs.br/lasid	75
Figura 30. Forno elétrico resistivo utilizado e seus componentes.	76
Figura 31. a) Cadinho de MgO-C, com b) amostras, utilizado em experimentos com uso de revestimentos refratários.	77

Figura 32. Distribuição do cadinho com o RR.	77
Figura 33. Cadinho a base de MgO utilizado nos experimentos com materiais de cobertura e suas dimensões.....	78
Figura 34. Amostra de aço utilizada nos experimentos com materiais de cobertura e suas medidas.....	78
Figura 35. Distribuição de materiais no cadinho para experimentos com materiais de cobertura.....	79
Figura 36. Cadinhos de MgO ($h = 100$ mm, $d_{ext} = 40$ mm e $d_{int} = 35$ mm) utilizados nos experimentos para comparação da limpidez com uso de aço na forma de barra usinada/serrada ou <i>lollipop</i>	79
Figura 37. Microscópio ASPEX empregado na análise inclusionária deste trabalho.	81
Figura 38. Tela inicial do <i>FactSage 7.3</i>	83
Figura 39. Fluxograma de análise de resultados, para as amostras de aço e escória.....	86
Figura 40. Densidade de inclusões por faixas de diâmetros para cada experimento.....	96
Figura 41. Inclusões formadas por reoxidação calculadas em <i>FactSage</i> a 1540 °C para MC1.....	102
Figura 42. Inclusões formadas por reoxidação calculadas em <i>FactSage</i> a 1540 °C para MC2.....	102
Figura 43. Inclusões formadas por reoxidação calculadas em <i>FactSage</i> a 1540 °C para MC3.....	103
Figura 44. Diagramas ternários para (a) amostra inicial, (b) MC1, (c) MC2 e (d) MC3.	105
Figura 45. Aspecto visual das amostras MC1 (acima e à esquerda) e MC3 (abaixo e à esquerda).....	106
Figura 46. Fração sólida e fases encontradas para saturação em MgO, para a composição inicial de MC1.	110

Figura 47. Fração sólida e fases encontradas para saturação em MgO, para a composição inicial de MC3.....	111
Figura 48. Delta C da alumina para MC1.....	112
Figura 49. Delta C da alumina para MC2.....	114
Figura 50. Delta C da alumina para MC3.....	115
Figura 51. Gráfico envelope para os dados da variável densidade de inclusões.	120
Figura 52. Gráfico envelope para os dados da variável diâmetro médio.	123
Figura 53. Amostras após os experimentos. a) MC3 e b) MC3 + RHA.....	144
Figura 54. Banco de dados <i>FToxid</i> selecionado no <i>FactSage</i>	145
Figura 55. Módulo <i>Equilib</i> do <i>FactSage</i>	146
Figura 56. Resultados dos cálculos de saturação em MgO.	147
Figura 57. Método de conversão dos resultados de software para planilha de Excel. .	148
Figura 58. Módulo <i>Viscosity</i> do <i>FactSage</i> 7.3.	149
Figura 59. Exemplo de cálculo detalhado para %MgO, em massa, com teor de Al ₂ O ₃ fixo.	150
Figura 60. Fração sólida x viscosidade efetiva.....	151

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comparativo entre as tecnologias de emprego de revestimento refratário no DT (CORRÊA ET AL., 2017).....	42
Tabela 2. Resultados dos cálculos obtidos com o modelo de inclusão. Fonte: NEVES E VIANA (2105).....	46
Tabela 3. Levantamento bibliográfico sobre estudo envolvendo as variáveis de processo	52
Tabela 4. Propriedades de cálcio aluminatos, CaO e sulfetos.	55
Tabela 5. Composição química (em percentual mássico) da amostra de aço SAE 1055 modificado.....	70
Tabela 6. Composição química do RR1 (massa seca).....	71
Tabela 7. Composição química do RR2 (massa de projeção).	71
Tabela 8. Composição química (% em massa), basicidade binária (B_2) e razão CaO/Al_2O_3 (C/A) dos materiais antes dos experimentos, normalizados.....	72
Tabela 9. Organização do arranjo experimental da tese.....	74
Tabela 10. Amostras empregadas com uso do cadinho de MgO e MC3.....	80
Tabela 11. Critérios/filtros para classificação de inclusões no <i>ASPEX</i>	82
Tabela 12. Composição química do RR1 (massa seca).....	88
Tabela 13. Composição química do RR2 (massa de projeção).	88
Tabela 14. Densidade total (n/mm^2), diâmetro médio (μm) e desvio padrão, antes e após os experimentos.	89
Tabela 15. Densidade de inclusões em mm^2 por faixa de diâmetro, antes e após os experimentos.....	90
Tabela 16. Tipos de inclusões formadas antes e após os experimentos.	91
Tabela 17. Percentual mássico das fases líquida e sólida após interação.....	92

Tabela 18. Composição química inicial do aço e após o experimento em % mássico e/ou ppm.	93
Tabela 19. Composição química (% em massa), basicidade binária (B_2) e razão CaO/Al_2O_3 (C/A) dos materiais, antes dos experimentos.	94
Tabela 20. Densidade de inclusões (n/mm^2), diâmetro médio (μm), desvio padrão antes e após os experimentos.....	95
Tabela 21. Tipos de inclusões formadas antes e após os experimentos.	98
Tabela 22. Composição química do aço inicial e após os experimentos.....	100
Tabela 23. Valores de oxigênio total (ppm) antes e após os experimentos (MC1 e MC3).	104
Tabela 24. Composição química (% em massa) e basicidade binária (após os experimentos) de MC1.	107
Tabela 25. Composição química (% em massa) e basicidade binária (após os experimentos) de MC3.	107
Tabela 26. Fração líquida, fração sólida, viscosidade do líquido (Pa.s) e viscosidade efetiva da escória (Pa.s) para cada material.....	109
Tabela 27. Densidade de inclusões em mm^2 por faixa de diâmetro, antes e após os experimentos.....	116
Tabela 28. Densidade, diâmetro e médias destes parâmetros.....	117
Tabela 29. Tipos de inclusões formadas antes e após os experimentos.	119
Tabela 30. Medidas descritivas da variável densidade de inclusões.	121
Tabela 31. Comparação múltipla de médias de densidade das inclusões.....	122
Tabela 32. Medidas descritivas da variável diâmetro médio.....	123
Tabela 33. Comparação múltipla de médias de diâmetro médio.....	125
Tabela 34. Dados do arranjo experimental para os materiais de cobertura MC1 e MC3.	144
Tabela 35. Fases formadas (coluna da esquerda) e teor de MgO estudado.....	148

Tabela 36. Tabela de valores para cálculo de viscosidade.	150
Tabela 37. <i>Input e output</i> de dados para determinação da viscosidade líquida.....	151
Tabela 38. P-valor para densidade de inclusões.	152

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA - Análise de variância

ASTM - *American Society for Testing and Materials*

B₂ - basicidade binária

c - fração sólida

C/A - CaO/Al₂O₃

CQ - Composição Química

DIN - *Deutsches Institut für Normung*

DT - Distribuidor

EDS - *Energy Dispersive Spectrometry*

EEO - Espectrômetro de Emissão Ótica

FEA - Forno Elétrico a Arco

FRX - Fluorescência de Raios X

HV - dureza *Vickers*

IF - *Interstitial Free*

INM - Inclusão Não-Metálica

LaSid - Laboratório de Siderurgia

LC - Lingotamento Contínuo

MC - Material de cobertura

MEMS - *Mould Electromagnetic Stirring*

MEV - Microscópio Eletrônico de Varredura

η - viscosidade

NBR - Norma Brasileira

O.T. - Oxigênio Total

R^2 - coeficiente de correlação

RHA - Rice Husk Ash

RR - Revestimento refratário

SAE - Society of Automotive Engineers

SEN - Scanning Electron Microscopy

SEN - Submerged Entry Nozzles

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	21
2. OBJETIVOS.....	24
2.1 Objetivo geral.....	24
2.2 Objetivos específicos.....	24
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	25
3.1 Lingotamento contínuo e distribuidor.....	25
3.2 Limpeza inclusionária.....	28
3.2.1 Origem e classificação de inclusões não-metálicas.....	29
3.2.2 Remoção de INMs.....	33
3.2.3 Viscosidade e tensão interfacial.....	33
3.2.4 Termodinâmica computacional aplicada.....	35
3.3 Revestimentos refratários para o distribuidor.....	36
3.3.1 Interações entre refratários e aço no lingotamento, com foco no distribuidor.....	38
3.4 Materiais de cobertura para o DT.....	44
3.5 Estudo de caso: a influência da escória na degradação das linhas de trabalho e componentes refratários do distribuidor.....	48
3.6 Outras variáveis importantes do processo de limpeza inclusionária no lingotamento (distribuidor).....	51
3.6.1 Lingotabilidade.....	54
3.6.2 Tempo de flotação do aço na torre e velocidade de lingotamento.....	57
3.6.3 Forma de abertura da panela.....	58
3.6.4 Pressão de gás inerte no tubo longo.....	59
3.6.5 Utilização de gás inerte no distribuidor (inertização).....	59

3.6.6	Temperatura do aço.....	61
3.6.7	Influência da basicidade da escória.....	62
3.6.8	Variação do tampão.....	64
3.6.9	Posicionamento central dos veios e profundidade das válvulas submersas (<i>SEN - Submerged Entry Nozzles</i>).....	65
3.6.10	Altura da piscina líquida no molde e variação na corrente MEMS (<i>Mould Electromagnetic Stirring</i>).....	66
3.7	Aplicações de aços especiais.....	68
3.8	Estatística aplicada à engenharia.....	69
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	70
4.1	Amostragem e composições químicas dos materiais.....	70
4.2	Aparato experimental.....	75
4.3	Equipamentos utilizados na determinação da composição química.....	80
4.4	Termodinâmica computacional e estudo estatístico.....	83
4.5	Fluxograma geral.....	86
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	87
5.1	Revestimentos refratários e sua interação com o aço SAE 1055 modificado... 88	
5.1.1	Resultados da análise de inclusões via <i>ASPEX</i>	88
5.1.2	Resultados de cálculos termodinâmicos via <i>FactSage</i>	92
5.2	Materiais de cobertura e sua interação com o aço SAE 1055 modificado.....	94
5.2.1	Resultados da análise de inclusões via <i>ASPEX</i>	94
5.2.2	Comparação entre os materiais MC1 x MC3.....	106
5.2.3	Resultados de cálculos termodinâmicos via <i>FactSage</i>	109
	<i>Saturação em MgO</i>	110
	<i>Força motriz de dissolução (Δc) de Al_2O_3</i>	112
		19

5.3 Experimentos com uso da amostra do tipo <i>lollipop</i>	116
5.4 Estudo estatístico.....	120
<i>Modelo 1: densidade de inclusões</i>	120
<i>Modelo 2: diâmetro médio</i>	122
6. CONCLUSÕES	126
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	128
REFERÊNCIAS.....	129
8. APÊNDICE	144

1. INTRODUÇÃO

A idade do ferro se iniciou em 1200 A.C. e é considerada o último estágio tecnológico e cultural da pré-história. Seu descobrimento promoveu grandes mudanças na sociedade e, aos poucos, novas técnicas foram descobertas, tornando o ferro mais duro e resistente à corrosão. A adição de calcário à mistura de ferro e carvão possibilitou uma melhor absorção das impurezas do minério. A grande mudança ocorreu em 1856, quando se descobriu como produzir aço em escala industrial. O aço é um material mais resistente que o ferro fundido e também pode ser produzido em grandes quantidades, servindo de matéria-prima para a indústria (HISTÓRIA DO AÇO - acobrasil.org.br, 2021).

Após este período, a tecnologia aliada à siderurgia não parou de se desenvolver, assim como nos demais segmentos da engenharia. Neste contexto, a etapa de redução é a responsável pela produção do ferro-gusa, que serve como matéria-prima essencial para a produção de aços. Na etapa seguinte, a aciaria, este ferro-gusa é adicionado na forma líquida (conversores a oxigênio) ou sólida (especificamente tratando de aciarias elétricas) juntamente com sucata metálica no forno, além das cales e ferroligas para dar, após a fusão em temperaturas acima de 1600 °C, origem ao aço líquido. Nunca se esquecendo de um fator primordial em qualquer indústria, a questão ambiental. Neste caso, envolvendo a reciclagem de poeiras, carepas e escórias, que podem retornar ao processo de diversas formas.

Em uma aciaria elétrica de aços especiais, as principais ligas são adicionadas na etapa do refino secundário (forno-panela e desgaseificador à vácuo). Depois o aço líquido é direcionado à célula do lingotamento contínuo (LC). É nesta etapa que o metal flui pelo distribuidor (DT), sendo então solidificado nos moldes resfriados por água e encaminhado à conformação mecânica na forma de produtos semiacabados. Após esse processo (laminação ou forjaria) o aço é inspecionado quanto à defeitos superficiais e internos em barras.

Estas barras, que podem ser do tipo laminadas ou forjadas, assim como os tarugos oriundos da aciaria, precisam estar o máximo possível isentos de impurezas no que se refere a qualidade interna do material, passando pela mitigação de inclusões não-metálicas (INMs). INMs podem ser de origem endógena ou exógena, para finalmente produzir aços mais limpos, ou *clean steels*. Estes aços necessitam ter, basicamente, o oxigênio total dissolvido na matriz metálica, próximo ou tendendo à zero, dependendo do processo empregado.

Aços limpos têm aplicação na indústria automotiva, daí a necessidade de extrema limpidez, já que fazem parte de componentes importantes dos veículos automotores. Podem ser aplicados em eixos, engrenagens, bielas, rolamentos e cubos de roda, entre outros.

Mais a fundo, dentro do processo da aciaria, onde o LC deve funcionar de maneira harmônica às outras células, existe a torre destinada a suportar as painéis e fazer com que o aço vaze por força da gravidade para o DT. Antes disso, o tempo de vácuo e flotação devem ser controlados, assim como o volume de gás injetado e a condição do *plug* da panela, sem esquecer os teores de FeO+MnO ao longo da escória analisada.

Focando no DT e seus arredores, variáveis como o revestimento refratário de trabalho deste, além da condição da escória do reservatório (composta pela areia de vedação, pó de cobertura e material isolante) precisam passar por um estudo aprofundado. O pó de cobertura, por exemplo, demanda a interação entre três fatores essenciais para a qualidade do metal líquido: o isolamento térmico necessário, a capacidade de formação de uma escória que capte as inclusões e que previna a reoxidação, além de precisar ter, preferencialmente, um baixo custo.

Outros fatores importantes no surgimento/remoção de INMs são: o tempo de flotação na torre; a forma de abertura da panela, que pode ser responsável, se for com vara de oxigênio, pela passagem de material oxidado para dentro do DT; a pressão e vazão do tubo longo, que conecta a panela ao DT, também alvo de controle. Isso sem mencionar a inertização do DT em primeiras corridas de sequência, essencial para prevenir a reoxidação do aço e a formação de INMs. Ainda há a variação dos tampões, que irá indicar a presença ou não de aglutinações das INMs na passagem ao molde; e a centragem das válvulas submersas, que irá definir o fluxo dentro deste molde; entre outros fatores. Há ainda formas de modificar o formato das inclusões, através do tratamento com cálcio.

O cruzamento destas variáveis, com algumas outras originadas de outros processos, pode ser obtido através de uma média ponderada das somas dos fatores e correlacionada com o refugo de material, na indústria. A utilização de microscópios do tipo *ASPEX*, aliados à termodinâmica computacional e estudos estatísticos, juntamente com os recursos humanos oriundos da academia, pode levar à achados únicos dentro do contexto de *clean steels*, agindo nas causas raízes dos problemas relacionados à formação/modificação/remoção de inclusões não-metálicas em aços.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Desenvolver um estudo laboratorial, com interface industrial, de avaliação da limpeza inclusionária em distribuidor de lingotamento contínuo de uma aciaria de aços especiais, no intuito de um melhor entendimento das interações entre revestimentos refratários e escória com o aço; além do estudo da influência de outras importantes variáveis do processo na formação de inclusões não-metálicas.

2.2 Objetivos específicos

- Realizar uma revisão da literatura sobre as seguintes variáveis do processo: lingotabilidade, tempo de flotação na torre de lingotamento, velocidade de lingotamento, forma de abertura da panela, pressão de argônio no tubo longo, inertização, temperatura, basicidade, variação do tampão, posicionamento das válvulas submersas, altura da piscina líquida e variação do MEMS;
- Analisar experimentos de laboratório antes e após fusão quanto a interação de revestimentos refratários com o aço;
- Analisar experimentos de laboratório antes e após fusão quanto a interação dos materiais de cobertura com o aço;
- Complementar as análises com uso da ferramenta de termodinâmica computacional *FactSage 7.3*;
- Correlacionar os resultados dos experimentos via estudo estatístico.

3. REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo são abordados os seguintes assuntos relacionados à *clean steels*, com foco no lingotamento contínuo (LC): breve história da etapa e importância do distribuidor (DT) frente a limpeza inclusionária: origem e classificação das inclusões não-metálicas, além de sua remoção. Ainda, viscosidade e tensão superficial são abordadas brevemente, enquanto que o uso da termodinâmica computacional também é revisado. Então, os temas chave: revestimentos refratários e materiais de cobertura para o DT são descritos. Por fim, um levantamento da literatura sobre as principais variáveis de LC é feito e como fechamento, as aplicações dos aços especiais e uma breve revisão sobre estudos estatísticos é realizada.

3.1 Lingotamento contínuo e distribuidor

O vazamento de metais líquidos para dentro de componentes e produtos de perfil é uma tecnologia utilizada pelo povo chinês desde a antiguidade, quando criavam artefatos fundidos a partir de bronze e ferro líquido, há aproximadamente 1000 anos A.C..

No século XIX apareceram as primeiras ideias envolvendo o lingotamento contínuo (LC) de metais e, especialmente com a revolução industrial, o lingotamento de aços. As vantagens do processo em termos de ganho no rendimento, eliminação de etapas da produção, como o pesado e custoso laminador desbastador e uniformidade da qualidade do produto, motivaram os tecnólogos durante décadas a desenvolverem o processo de LC (CHEVRAND, 2013).

Foram necessários cerca de 80 anos após estas primeiras ideias para que um processo técnica e industrialmente viável de lingotamento fosse verdadeiramente desenvolvido, especialmente com relação à produção de aço. Posteriormente, o processo de LC foi também aplicado para alumínio e cobre. Devido às diferenças significativas destes três metais (aço, alumínio e cobre) em termos de propriedades termofísicas (especialmente ponto de fusão, condutividade térmica e difusibilidade) a taxa de crescimento da frente de solidificação apresenta-se de forma bastante diferente.

A produção mundial de aço (STEEL STATISTICAL YEARBOOK, 2020), se situa em torno de 1,87 bilhões de toneladas, das quais mais de 90% são produzidas via lingotamento contínuo e o restante é aplicado ao lingotamento convencional. Os lingotes são usados, principalmente, para a produção de grandes peças, como eixos de turbina, que são muito grandes para serem lingotadas continuamente.

O processo de LC pode ser definido pelas seguintes características: o lingotamento é executado para um molde de extremidades abertas, as peças lingotadas são substancialmente mais compridas que o molde e os tamanhos das secções transversais permitem uma redução mínima em processos subsequentes, como laminação, forjaria ou extrusão.

O distribuidor (DT) é o último reator metalúrgico, dentro do contexto do lingotamento, através do qual o metal fundido flui com maior volume antes de solidificar no molde. Portanto, o papel do DT tem mudado progressivamente ao longo dos anos, desempenhando desde a distribuição do aço líquido oriundo da panela para os veios até importantes implicações na qualidade do metal.

Dentre estudos na área, OHNO ET AL. (1975) concluíram que a reoxidação, um problema relacionado ao surgimento das impurezas no aço - inclusões não-metálicas (INMs) - aumenta a quantidade de macroinclusões (com diâmetro maior ou igual a 50 micrômetros) por um fator de 2,5 entre a panela e o DT. Os componentes oxidantes FeO, MnO e SiO₂, em uma escória de panela, transportada para o distribuidor, reagem com o alumínio do aço formando clusters no produto final. Parte da escória transferida da panela para o distribuidor acaba no molde onde pode ser aprisionada, levando à formação das macroinclusões (SAHAI, 2016).

O escoamento do metal líquido promove uniformidade de temperatura e auxilia na remoção de inclusões, evitando, ao mesmo tempo, problemas de escoamento como turbulências e formação de vórtices. A Figura 1 mostra, de forma esquemática, o fenômeno de escoamento no distribuidor e alguns fatores que causam o surgimento/remoção de INMs.

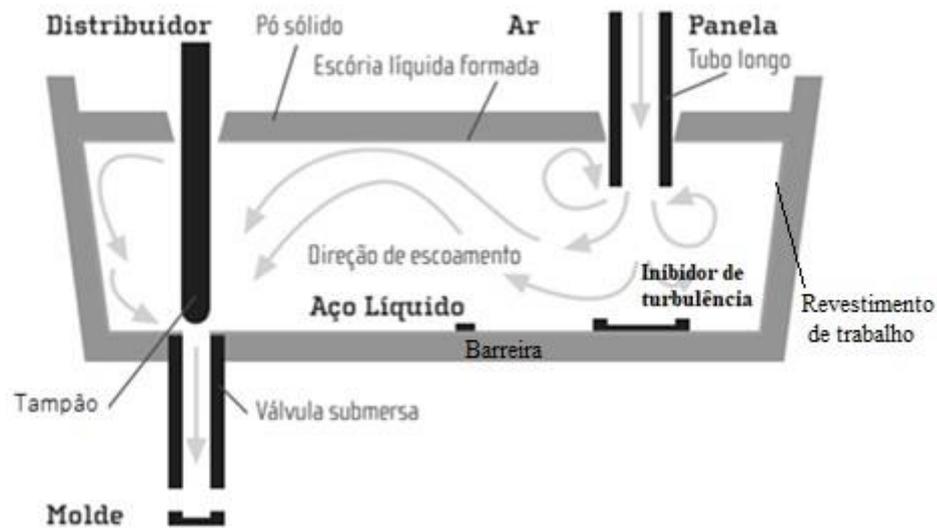


Figura 1. Fenômenos e variáveis que influenciam na limpeza do aço no distribuidor (Adaptado de AVILLENZ, 2006; KUBOTA ET AL., 1991)

O escoamento no DT deve conduzir as inclusões à superfície do aço e transportá-las ao longo da camada de cobertura com um nível adequado de turbulência, de modo a permitir que as impurezas cheguem à escória, evitando emulsificação e arraste de novas inclusões. A análise dos processos visando os diagnósticos de problemas operacionais, o seu aprimoramento e otimização, exigem a utilização de modelos matemáticos e/ou físicos dos processos em questão. O LaSid/UFRGS tem realizado trabalhos na área de modelagem de processos visando a melhoria do escoamento em reatores siderúrgicos. Os trabalhos de MACHADO, 2014; DAOUD, 2006; BORDIN, 2001; WOLLMANN, 1999, são alguns exemplos do que tem sido feito.

3.2 Limpeza inclusionária

A demanda por aços limpos cresce a cada ano. Além de reduzir a concentração de inclusões não-metálicas e controlar a distribuição do tamanho, o DT tem fator essencial na qualidade do aço. Impurezas de elementos metálicos, que são tradicionalmente apenas encontradas em quantidades traço, estão se tornando um problema crescente devido à sua acumulação. Estes elementos causam segregação intergranular levando a trincas e outros problemas, que são geralmente manifestados como falhas no produto final. Estes elementos também podem ser difíceis de remover no refino do aço, tendo de ser adequadamente manipulados no processo (ZHANG E THOMAS, 2003).

Até 50 anos atrás era comum ser dito, entre metalurgistas, que INMs nos aços eram originadas, principalmente, a partir da erosão de refratários e escória arrastada para o banho. Embora as inclusões fossem foco de estudos naquele tempo, o conhecimento da sua importância no comportamento dos aços, certamente não era tão difundido quanto hoje (COSTA E SILVA, 2018).

A Figura 2 apresenta a forma de crescimento dos óxidos como função das atividades locais de oxigênio e alumínio.

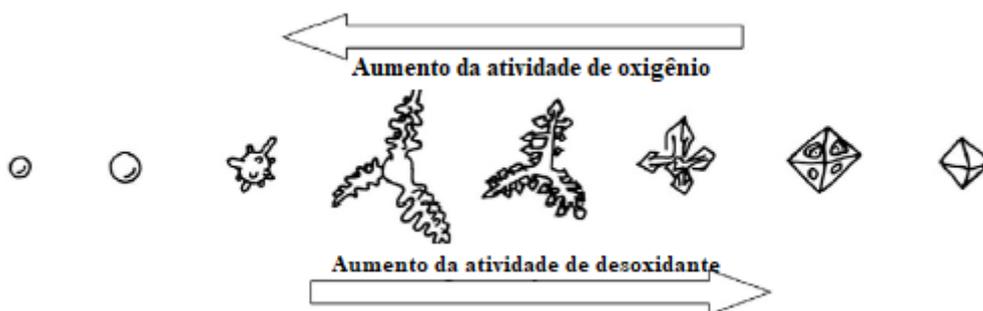


Figura 2. Forma da inclusão com aumento da atividade de oxigênio à esquerda e aumento da atividade de desoxidante à direita (COSTA E SILVA, 2018).

À medida que a atividade de oxigênio aumenta, as inclusões se tornam mais globulares, ou seja, menos prejudiciais ao aço. O contrário acontece para o aumento na atividade do desoxidante.

3.2.1 Origem e classificação de inclusões não-metálicas

Além da divisão em função do tamanho, as inclusões não-metálicas (INMs) costumam ser divididas quanto à sua origem (GHOSH, 2001; MORAES, 2009). Elas podem ser classificadas em endógenas ou exógenas.

Inclusões endógenas são formadas como produtos de reação de desoxidação durante o processo de produção do aço. Enquanto as exógenas são inclusões originadas de interações químicas ou mecânicas indesejadas do metal líquido com refratários, escória ou ainda a atmosfera (FINARDI, 1989).

De acordo com COSTA E SILVA (2018), em relação à formação de inclusões, dois fatores importantes devem ser considerados: a nucleação e a morfologia da inclusão. Na prática, há um processo de nucleação rápido, a partir da adição do elemento desoxidante. Quanto maior o teor de oxigênio dissolvido no aço líquido, maior será a quantidade de óxidos formados pela reação com o elemento desoxidante.

A quantidade e distribuição de inclusões não-metálicas são importantes quando a limpeza inclusionária é discutida em lingotamento contínuo. Inclusões macroscópicas maiores que 50 μm em tamanho são livremente móveis no aço líquido e são assunto para escoamento e flotação (WÜNNENBERG ET AL., 2004). Inclusões pequenas ($< 4 \mu\text{m}$) uniformemente distribuídas pelo aço normalmente não representam um problema, no entanto inclusões que se aglomeram para formar *clusters* afetam a qualidade do aço (PRETORIUS ET AL., 2012)

Em relação à sua composição química, as inclusões podem ser classificadas como óxidos, sulfetos, nitretos ou fosfetos. Os óxidos abrangem as inclusões de alumina, sílica, aluminatos de cálcio, espinélios, silicatos de manganês e alumínio, óxidos de ferro e manganês, além de óxidos mistos.

A distribuição do tamanho das inclusões também é muito importante, uma vez que macroinclusões são muito prejudiciais às propriedades mecânicas do aço. Um quilograma de um típico aço baixo carbono acalmado ao alumínio contém $10^7 - 10^9$ inclusões, incluindo somente 400 inclusões de 80 - 130 μm , 10 inclusões de 130 - 200 μm e menos de uma inclusão de 200 - 270 μm (BIELEFELDT, 2005).

O número de inclusões depende diretamente dos teores de oxigênio do aço, como pode ser notado na Figura 3.

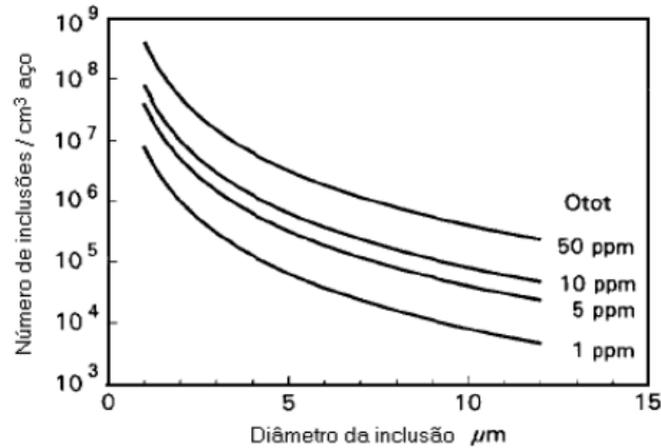


Figura 3. Número de inclusões em um cubo de aço de 1 cm³ em função do teor de oxigênio total e tamanho da inclusão.

Fonte: HOLAPPA E HELLE (1995)

Os autores HOLAPPA E HELLE (1995) apresentam o conceito de que, embora sua limpeza interna tenha aumentado muito durante as últimas décadas, o aço pode ser considerado um material com características de um compósito, pois a presença de inclusões é inevitável.

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 nitretos de titânio (TiN) com morfologia facetada (MAPELLI, 2008). Na Figura 4 é mostrada uma representação esquemática da morfologia de alguns tipos de inclusões no produto lingotado e após a 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 4. Representação esquemática de algumas formas de inclusões no produto lingotado e no produto laminado encontradas em aços. Fonte: Adaptado de RIZZO, 2006.

Inclusões de alumina (Al₂O₃): são inclusões sólidas e não deformáveis. Ocorrem pelo resultado da reação de desoxidação do aço através da adição de alumínio durante o refino secundário ou como produto de reoxidação da reação do alumínio no aço com óxidos instáveis. A morfologia das inclusões de alumina depende da condição de sua formação, podendo ser pequenas partículas notoriamente esféricas, poligonais ou dendríticas (ZHANG, 2003; TIEKINK, 2010).

Inclusões de espinélio (MgO·Al₂O₃): são inclusões de alta dureza, ponto de fusão elevado e morfologia irregular. Podem causar problemas de lingotabilidade nos aços (*clogging*), que é o entupimento da saída do distribuidor para o veio, que provoca uma dificuldade em lingotar o aço; 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 em um valor mais baixo possível (MATSUMOTO, 2018; PEREIRA, 2015).

Inclusões de cálcio-aluminatos: são inclusões que podem surgir do processo de modificação de inclusões de alumina e espinélio através do tratamento com cálcio. A adição de cálcio pode modificar a composição química de inclusões e formar inclusões com teor de CaO e Al_2O_3 variável. Os cálcio-aluminatos formados podem ser observados no diagrama binário (CaO- Al_2O_3) presente na Figura 5. O ponto de fusão dos cálcio-aluminatos diminui com o aumento do teor de CaO até atingir a composição $C_{12}A_7$ de menor ponto de fusão (BIELEFELDT, 2005).

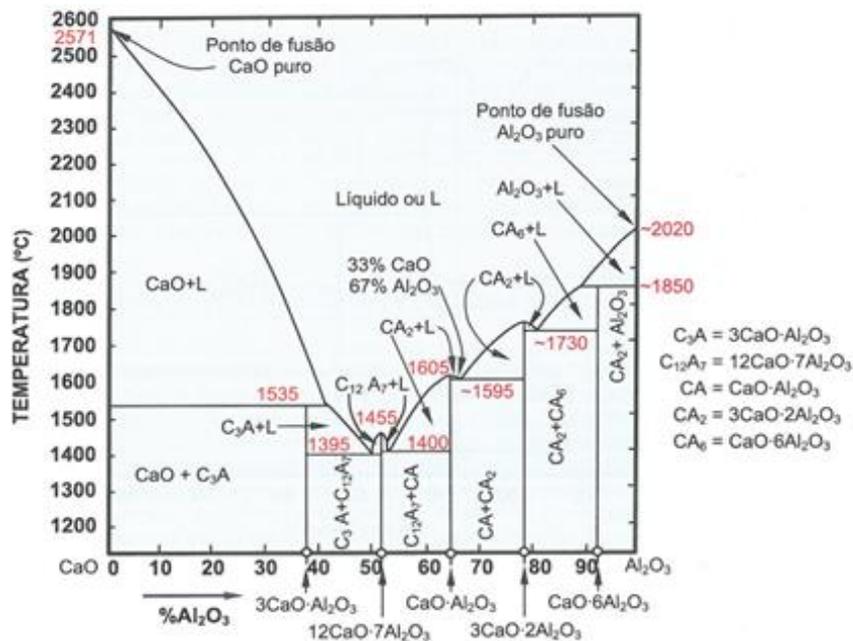


Figura 5. Diagrama binário CaO- Al_2O_3 com fases de cálcio-aluminatos formadas. Fonte: RIZZO, 2006.

Inclusões de sulfetos de cálcio (CaS): são inclusões que costumam ser observadas como um invólucro em torno de inclusões globulares de cálcio-aluminatos. Possuem deformabilidade menor quando comparadas a inclusões de sulfeto de manganês (MnS), que são mais comuns de serem encontrados em processos de aciaria. As inclusões de CaS podem causar problemas de obstrução de válvulas submersas no lingotamento contínuo, 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 precipitadas no metal líquido ou durante a solidificação.

3.2.2 Remoção de INMs

INMs 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 LC. O processo de remoção das INMs 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 na panela e no distribuidor. Para obter aços de maior controle em INMs, as escórias exercem um papel fundamental e devem exibir alta molhabilidade para com as inclusões e altas taxas de dissolução das mesmas (REIS, 2014).

3.2.3 Viscosidade e tensão interfacial

A viscosidade é uma das propriedades físicas mais importantes das escórias. De acordo com JIANG ET AL. (2012), uma mudança na composição da escória pode resultar também em uma alteração na viscosidade, que, por sua vez, afeta a capacidade da escória na remoção de INMs. Para as escórias de refino, esta propriedade pode ser tratada sobre uma condição onde há 100% de líquido ou considerando conjuntamente a presença de líquido (< 100%) com partículas sólidas (> 0%). Na prática, as escórias possuem uma fração líquida e uma fração sólida e, portanto, a viscosidade efetiva, que considera o efeito de ambas as frações, torna-se de grande importância.

No artigo de CHUNG e CRAMB (2000), os autores investigam exemplos do forte efeito do oxigênio na tensão interfacial em 1550 °C. A primeira relação empírica levando em conta o efeito de elementos de superfície ativa em líquidos foi desenvolvida em 1908, entretanto, o uso desta relação não se difundiu em metais líquidos até BELTON (1976) derivar uma relação similar combinando a isoterma de absorção de *Gibbs*.

Um crescente interesse em entender o escoamento e o comportamento inclusionário no fluxo de aço líquido e processos de reoxidação, assim como fenômenos interfaciais controlando a transferência de inclusões do aço para a escória tem encorajado pesquisadores fortemente neste tema (HOLAPPA ET AL., 2013).

A tensão interfacial entre aço e escória foi medida para vários sistemas aço/escória (HOLAPPA ET AL., 2013). O trabalho mostrou a complexidade e multidisciplinaridade em desenvolver escórias que possam absorver, eficientemente, macro e microinclusões de diferentes aços e que ao mesmo tempo possam atuar como uma cobertura protetiva contra reoxidação e perdas térmicas.

No estudo de CHOI E LEE (2003) o comportamento de molhabilidade da alumina sólida no sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ foi investigado. Um novo modelo foi desenvolvido para representar a dependência do tempo com o ângulo de contato, ou seja, o comportamento de espalhamento de uma gota líquida em um substrato sólido. O modelo levou em consideração interações químicas que continuamente acontecem na interface entre a alumina sólida e o sistema. O ângulo de contato de equilíbrio é muito afetado pela composição da escória e conclui-se que a tensão interfacial foi o fator governante do equilíbrio do ângulo de contato.

Na região de baixa sílica, a escória com maior teor de CaO exibiu um menor ângulo de contato, isto é, melhor molhabilidade com a alumina. Para a escória com uma dada razão CaO/SiO_2 , um aumento de alumina resultou num aumento do ângulo de contato, ou seja, diminuição da molhabilidade. Para uma dada razão $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$, a variação do ângulo de contato com o teor de sílica mostra um mínimo. O ângulo de contato diminui aumentando a rugosidade superficial do substrato de alumina.

Os autores representaram a relação de tensões interfaciais diretamente em diagrama ternário, através de uma análise de várias composições químicas de escórias a 1600 °C, conforme mostra a Figura 6.

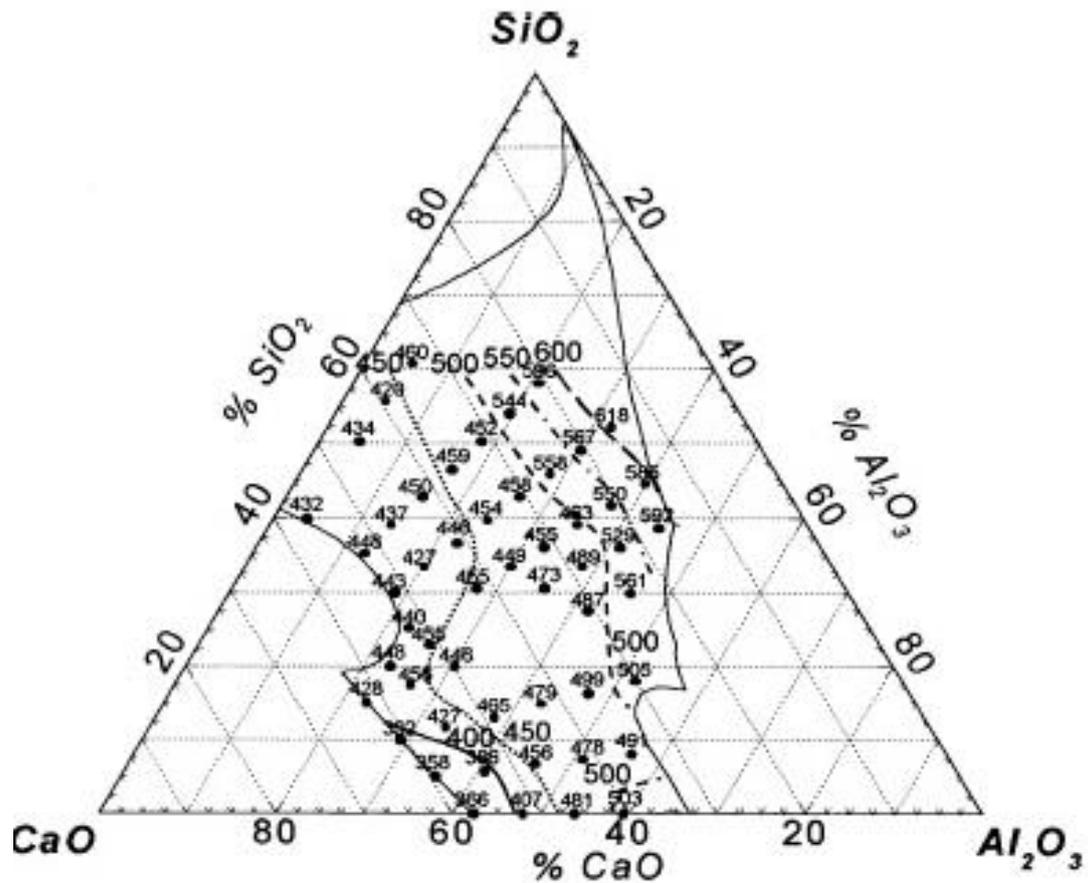


Figura 6. Tensão interfacial ($\times 10^{-3} \text{ Nm}^{-1}$), com composições ternárias em percentual mássico.

A maior molhabilidade da INM pela escória ocorre quando a tensão superficial for menor. De acordo com a Figura 6, a melhor condição de molhabilidade é encontrada na região de baixo teor de sílica, em escórias com alto teor de CaO.

3.2.4 Termodinâmica computacional aplicada

O software termodinâmico computacional *FactSage* tem sido utilizado pela equipe de pesquisa do Laboratório de Siderurgia (LaSid) em trabalhos relacionados às propriedades termodinâmicas do aço e escória (ROCHA ET AL., 2018; ROCHA ET AL., 2018; BIELEFELDT E VILELA, 2014; BIELEFELDT ET AL., 2014).

ALVES ET AL. (2018) realizaram uma análise laboratorial das inclusões formadas por reoxidação em distribuidor, utilizando termodinâmica computacional para obter suas conclusões. Os cálculos foram realizados utilizando o software *FactSage* 7.1, com funções e bases de dados melhor explicadas por BALE ET AL. (2016). O módulo de equilíbrio (*Equilib*) foi utilizado para calcular a composição química do aço após os experimentos.

A base de dados *FTmisc*, *FToxid* e *FactPS* foi selecionada para parte dos cálculos. Os valores experimentais de Al, Si e Mn foram comparados com os valores calculados a partir do *FactSage*.

Para esta determinação da base de dados (módulos) utilizados, assumiu-se que a composição inicial do aço reagiu com a composição química dos materiais do distribuidor antes dos experimentos em questão. Para calcular as fases líquidas e sólidas presentes nos materiais na temperatura de 1580 °C, o mesmo módulo foi utilizado. Para este cálculo, as composições químicas depois dos experimentos foram utilizadas e os bancos de dados utilizados foram *FToxid* e *FactPS*. Outro cálculo realizado com o programa foi o possível tipo de INM formada por reoxidação nas interações formadas. Primeiro, foi calculado o equilíbrio entre o aço líquido e os materiais a 1580 °C. Então, a nova composição de aço líquido foi salva para ser usada na próxima etapa. Assumiu-se o aço líquido como reagindo com diferentes valores de oxigênio dissolvido para analisar as inclusões que poderiam ser formadas. Os valores de oxigênio variaram de 0 a 80 ppm, uma vez que o aumento deste elemento indicou um acréscimo no nível de reoxidação.

3.3 Revestimentos refratários para o distribuidor

Refratários siderúrgicos utilizados em painéis e distribuidores estão sujeitos a ciclos térmicos, requerendo assim uma elevada resistência ao choque térmico e desgaste. Sob o ponto de vista teórico, pode-se manter a porosidade total, mas diminui-se o tamanho de poro (BRAGANÇA, 2012). Na prática, a conformação de tijolos refratários para painéis é dificultada pela presença dos agregados grandes.

A corrosão química dos refratários é definida como sendo o desgaste do material pela perda de massa e de espessura na face exposta ao revestimento, como consequência de um ataque químico por um fluido corrosivo (escória) (BRAGANÇA, 2012). No processo a escória e o refratário tendem ao equilíbrio químico na zona de contato (BROSNAN, 2004).

Os refratários magnesianos (MgO-C), utilizados em panelas de aciaria e eventualmente em cadinhos de laboratório, simulando a condição industrial, são materiais com alto ponto de fusão (superior a 2800°C) (REFRACTORIES HANDBOOK, 1998). Apresentam excelente resistência ao ataque de óxidos de ferro, alcalinos e fundentes ricos em cal. No entanto, a sua principal limitação é a expansão térmica elevada, que torna difícil produzir tijolos com elevada resistência ao choque térmico. Possuem elevada condutividade térmica e elevado calor específico, demandando muita energia para o aquecimento (ANDRADE, 2009).

A corrosão do material em contato com a escória é um mecanismo de desgaste em três estágios, como demonstra a Figura 7.

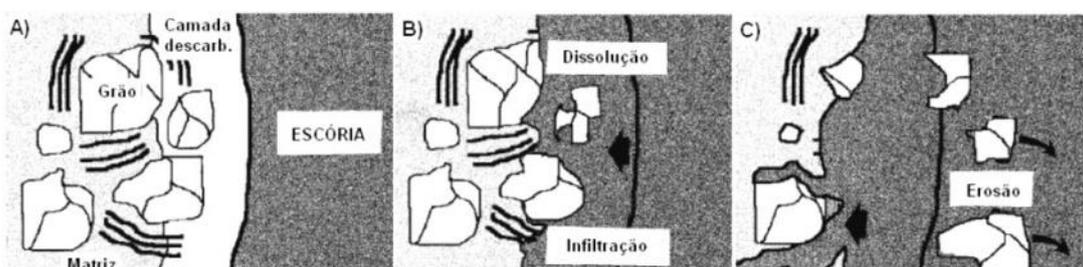


Figura 7. Mecanismos de corrosão óxido-carbono (LEE E ZHANG, 2004).

O primeiro é a oxidação do carbono amorfo ou grafite, formando uma camada descarbonizada, portanto de maior molhabilidade. Favorecendo assim a penetração ou infiltração da escória na porosidade do refratário, iniciando o processo de dissolução ou difusão (segunda etapa), processo químico em que o material refratário é dissolvido na escória líquida. A penetração da escória no refratário causa efeitos químicos e termomecânicos. O último estágio é a erosão, retirando os agregados e expondo novamente o material refratário ao ataque pelos gases e ao movimento da escória (LEE E ZHANG, 2004).

3.3.1 Interações entre refratários e aço no lingotamento, com foco no distribuidor

O controle químico e inclusionário são fatores chave para a produção de aços com qualidade. Os materiais refratários têm influência direta na qualidade em diferentes níveis: o controle de elementos como carbono, enxofre, nitrogênio, hidrogênio e oxigênio; além da prevenção de formação de INMs.

Um bom conhecimento da interface metal/escória/refratário e suas interações é consequentemente necessário para se ter controle de procedimentos de elaboração do aço. Alguns pontos que devem ser levados em consideração são o fenômeno de *clogging*, *pick-up* de carbono e reoxidação atmosférica (POIRIER, 2015).

A Figura 8 exemplifica inclusões obtidas pelo método descrito no trabalho de POIRER (2015), oriundas de aprisionamento de escória no aço. Elas podem ser originadas do material refratário, por exemplo.

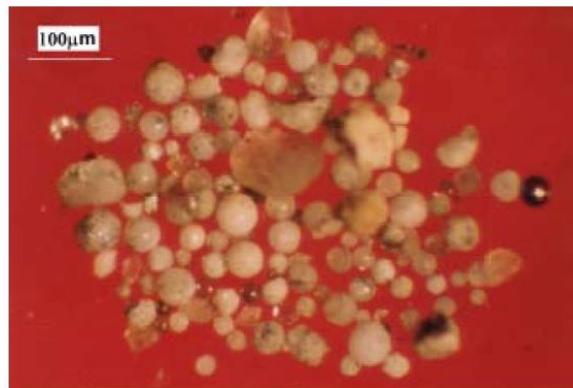


Figura 8. Inclusões de escória extraídas pelo *Slime Method* (ZHANG E THOMAS, 2003).

O *slime method* (eletrólise) consiste em uma amostra de aço relativamente grande (200g – 2kg) dissolvida através da aplicação de uma corrente elétrica pela amostra imersa em solução de FeCl_2 ou FeSO_4 . Este método é utilizado para detectar inclusões individuais intactas.

O depósito de quantidades de alumina ocorre na parte de fora das camadas refratárias. Sua espessura tende a variar de poucos milímetros a poucos centímetros e é fisicamente um compósito heterogêneo de alumina e nódulos metálicos, à temperatura ambiente. A fonte de deposição é sugerida pela oxidação do alumínio do aço pelo oxigênio devido ao refratário (permeabilidade e equilíbrio redox).

Atualmente, diversos tipos de produtos são usados como massa de trabalho do distribuidor, sendo possível a opção pelo material mais apropriado ao processo de cada aciaria. Os tipos de produtos existentes hoje são as massas úmidas aplicadas por *spray*, massas secas de pega quente e as massas secas de auto endurecimento. Sendo que as massas secas chegaram ao mercado com o intuito de minimizar o consumo de água e gás, embora o uso das massas do tipo *spray* continue a predominar na América do Sul (CORRÊA ET AL., 2017).

Massas spray

Durante a década de 1980 o uso da massa *spray* obteve um grande avanço como revestimento refratário de trabalho para distribuidores da máquina de lingotamento contínuo (HELMUS ET AL., 2013).

Esta tecnologia utiliza aditivos especiais que fazem o produto ter uma densidade muito baixa, além de baixa condutividade térmica (CORRÊA ET AL., 2017). Estas características, compactuadas a uma fácil aplicação, boa flexibilidade para a instalação dos mobiliários e baixo custo, tornaram a técnica muito produtiva.

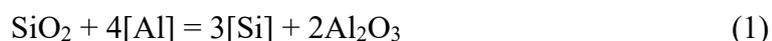
Apesar do grande consumo de massas do tipo *spray*, o fato de que aproximadamente 25% do material possui água em sua composição, preocupa os trabalhadores da aciaria. O primeiro problema relacionado à quantidade de água utilizada para aplicação da massa é a necessidade de secar o revestimento, o que gera um consumo de gás elevado. Outro ponto de preocupação com relação à quantidade de água é o *pick up* de hidrogênio, além de possíveis problemas de segurança. A presença deste elemento no aço é nociva e uma das causas de defeitos como trincas e fragilização (ZORZATO, 2013).

Há inúmeras fontes causadoras de hidrogênio nos aços. Dentre elas, acredita-se que o revestimento refratário possa ser uma delas (TASSOT ET AL., 2012). O vapor de água presente nos poros do material pode dissociar-se quando em contato com o aço líquido e o hidrogênio atômico formado pode ser facilmente incorporado no metal durante seu processo de produção. Isto ocorre devido à grande mobilidade do hidrogênio na rede cristalina ferrítica, já que seu raio atômico é aproximadamente oito vezes menor que o raio do ferro.

Se ocorrer a formação de carbonatos, a água de hidratação deste material, como o que ocorre com o cimento, pode não ser eliminada nas temperaturas de secagem (FERREIRA, 2016).

Há ainda a possibilidade de geração de inclusões do tipo alumina no aço, devido ao uso deste tipo de revestimento.

A Equação 1 mostra que a sílica livre contida na massa de trabalho é reduzida pelo alumínio dissolvido no metal, levando à formação de uma quantidade adicional de inclusões de alumina (BROSS ET AL., 2009).



Apesar da preocupação com a presença de sílica livre na massa *spray*, um estudo prévio mostrou que o aumento na quantidade de oxigênio pela redução de sílica é desprezível em comparação com a reoxidação devido ao contato com o ar atmosférico e ao oxigênio trazido pela redução de Fe_2O_3 presente no material refratário (CORRÊA ET AL., 2017).

Massas secas

Estes tipos de materiais surgiram objetivando a redução da necessidade de água e gás e também no intuito de aumentar a disponibilidade do distribuidor.

Embora não solicitem água em sua aplicação, as massas secas são compostas por resinas fenólicas, que possuem alto custo, como ligante, em sua composição. Além disso, há problemas relacionados ao *pick-up* de carbono no aço, deletérios à produção de *Ultra Low Carbon* (ULC). O aumento do teor deste elemento em materiais do tipo *Interstitial Free* (IF), por exemplo, não é desejado, uma vez que afeta a qualidade e características de conformabilidade do aço (PALAI ET AL., 2015; CORRÊA ET AL., 2017).

As massas secas possuem também maior densidade, comparadas a massas *spray*. O uso de massas secas, apesar do seu maior custo e consumo, é indicado em dois casos. Em um deles, quando não há disponibilidade de carcaças e o tempo de preparação do distribuidor tem um impacto considerável sobre a produção de aço. Em segundo lugar, quando o número de corridas em uma sequência de lingotamento é muito grande e tem conseqüentemente uma extensa duração. O maior grau de empacotamento das partículas que compõem a massa seca confere uma estrutura mais compactada e de maior densidade se comparada com as massas *spray* e isso inibe infiltrações, principalmente de escória, acarretando menores taxas de desgaste do revestimento de trabalho.

As massas secas de auto endurecimento foram desenvolvidas utilizando uma solução de silicato de sódio combinado com éster como ligante. Para a aplicação deste tipo de revestimento é necessária uma máquina mais complexa (em comparação com a de pega a quente). A água presente na solução do ligante é consumida durante a reação de endurecimento.

O estudo de CORRÊA ET AL. (2017) (Tabela 1) destaca-se por sua grande importância no ponto de vista de levar à tona o uso das diferentes formas de revestir o distribuidor sob o aspecto operacional e comparar o uso dos diferentes revestimentos, porém não considera a limpidez do aço no reservatório, quando o assunto em questão é a formação de INMs.

Tabela 1. Comparativo entre as tecnologias de emprego de revestimento refratário no DT (CORRÊA ET AL., 2017).

	Massas <i>spray</i>	Massa seca de pega quente	Massa seca de auto endurecimento
Aplicação	<i>Spray</i> com 25% de água	Aplicado completamente seco	Aplicado com 5% de ligantes líquidos
Secagem/Cura	3h x 550°C	1h x 300°C	1h x Temperatura ambiente
Consumo de gás	Alto	Médio	Nenhum
Densidade	Baixa	Alta	Alta
Isolamento térmico	Bom	Médio	Médio
Tempo de preparo (min)	240	170	110
Disponibilidade de distribuidor	Médio	Alta	Médio
Sequência de lingotamento	Até 30 horas	Mais de 30 horas	Mais de 30 horas
Investimento em equipamento	Baixo	Médio	Alto
Custo	Baixo	Médio	Alto
Consumo do produto	Baixo	Alto	Alto
Qualidade de aço	Possibilidade de <i>pick up</i> de [H]	Possibilidade de <i>pick up</i> de [C]	-

Concluiu-se que a massa do tipo *spray* foi a tecnologia com menor custo, investimento e consumo, sendo um produto com melhores propriedades de isolamento térmico, sendo as massas secas apropriadas para algumas plantas e processos específicos.

Em PACK (2000), a composição química da escória de distribuidor, como achado, foi influenciada pela absorção de material inclusionário e material de revestimento do reservatório. Um estudo mais aprofundado da interação do material refratário com distribuidor é discutido na dissertação (Figura 9).

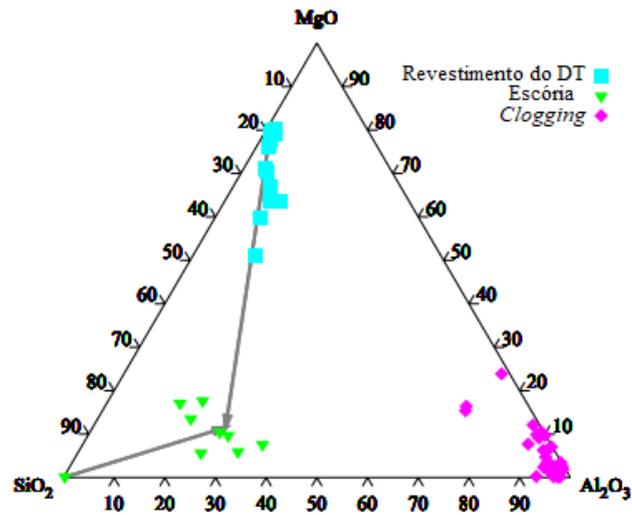


Figura 9. Diagrama ternário ilustrando a composição do revestimento, escória e *clogging*.

Fonte: PACK (2000).

A mudança na composição do revestimento refratário é claramente relacionada à interação com a escória. A contribuição das inclusões óxidas, representadas pelas análises de *clogging* (Figura 10), é muito pequena. A mudança na composição da escória de distribuidor, entretanto, pode ser relacionada à assimilação de partículas oxidas inclusionárias e em menor parte à erosão refratária do reservatório.



Figura 10. *Clogging* de alumina em uma válvula submersa. Fonte: POIRIER, 2015

3.4 Materiais de cobertura para o DT

Nas últimas décadas, os aciaristas têm cada vez mais sido instigados por colegas da área sobre a importância da aplicação dos materiais de cobertura no distribuidor e suas interações com o aço.

Levando em consideração os tempos de residência dos materiais de cobertura no distribuidor, é fácil de perceber que o reator é o local onde a flotação de inclusões não-metálicas ocorre e onde o engenheiro responsável tem a última chance de “limpar” o aço (CARLI, 2019).

O uso de materiais de cobertura no distribuidor costumava empregar a palha de arroz, devido ao baixo custo e propriedades de isolamento térmico. Porém este material não forma uma camada líquida, devido ao alto ponto de fusão. Assim, não há absorção de inclusões e nem ocorre a prevenção contra reoxidação (NEVES E VIANA, 2015; VALADARES ET AL., 2009).

O elevado ponto de fusão pode causar o surgimento de incrustações sólidas na superfície do DT, implicando em dificuldades na medição de temperatura, amostragem de aço e manuseio do tubo longo na troca de painéis.

Devido a esses problemas, entre outros, a palha de arroz está sendo substituída pela palha de arroz calcinada, que apresenta melhores resultados em relação à variação de carbono, oxigênio, nitrogênio e incorporação de silício pelo banho.

Busca-se, através da tecnologia de limpeza dos aços no distribuidor, um material que contenha a propriedade de isolamento térmico, além de formar uma camada líquida de escória que absorva as inclusões e também que tenha um custo adequado ao processo.

Outro tipo de material comumente utilizado como cobertura é a cinza de casca de arroz.

A cinza de casca de arroz (RHA - *Rice Husk Ash*) é um material pozolânico (NBR 5736), ou seja, possui um elevado teor de sílica e tem a propriedade de reagir na presença de água em temperatura ambiente, com hidróxido de cálcio (FERREIRA, 2016). A cinza, como aditivo mineral, é produzida pela queima da casca de arroz, que é obtida na indústria de moagem de arroz como resíduo orgânico durante seu processamento (CELIK ET AL., 2015). Quando este resíduo orgânico é produzido e queimado, RHA cristalina ou amorfa pode ser produzida, no que diz respeito à temperatura e tempo de queima. RHA cristalina é gerada em temperaturas acima de 800 °C. Portanto nesta situação a cinza mostra propriedades pozolânicas pobres (NAGATAKI, 1993). Por outro lado, RHA não cristalina pode ser gerada com um controle de temperaturas, onde a faixa vai de 500 a 800 °C. Uma grande parte da sílica amorfa é obtida da cinza não-cristalina (MEHTA, 2005). Para obter concretos com alto desempenho em resistência, RHA amorfa tem sido usada com sucesso (MAHMUD ET AL., 2004; ZHANG E MALHOTRA, 1996).

RHA é bastante utilizado na indústria siderúrgica, especificamente como material isolante nas panelas e distribuidor, onde contribui com a demanda de material residual gerado no estado do Rio Grande do Sul, por exemplo. Porém, seu uso pode aumentar os teores de Si no aço, na escória, e também a densidade e tamanho médio de inclusões (ALVES ET AL., 2018), podendo ter um efeito deletério à qualidade interna do aço.

No trabalho de NEVES E VIANA, (2015) para a avaliação da capacidade de remover inclusões, foi utilizado um modelo que correlaciona a viscosidade com a molhabilidade, sendo a viscosidade da escória obtida com o uso da termodinâmica computacional (*FactSage*) e a molhabilidade obtida através do cálculo de tensão superficial e interfacial.

A avaliação da capacidade de remoção de inclusão foi feita comparando o pó de cobertura específico com a palha calcinada e um material *in natura* de referência obtido na literatura. Os dados obtidos com o modelo se encontram na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados dos cálculos obtidos com o modelo de inclusão. Fonte: NEVES E VIANA (2105).

Material	visc(Pa.s)	σ_m (N/m)	σ_s (N/m)	σ_l (N/m)	ϕ_{MS}	ϕ_{SI}	σ_{IM}	σ_{MS}	σ_{SI}	$\cos\theta_{IMS}$
Teccob2504	0,085	1,50	0,383	0,609	-0,377	-0,660	1,251	2,449	1,629	-0,155
Palha	1,95E+10	1,50	0,262	0,609	-0,576	0,000	1,251	2,479	0,871	0,153
Material in natura	26,15	1,50	0,240	0,609	-0,447	-0,400	1,251	2,271	1,155	0,042

A Tabela 2 mostra que a viscosidade do material em questão é menor, ou seja, mais fácil pode ser a absorção de inclusões pela escória, além de possuir molhabilidade maior que a palha e o material *in natura*. Como o pó de cobertura se mantém fluido durante o lingotamento, ele contribui com a absorção de inclusões, com as práticas operacionais e atua na proteção contra a reoxidação. A camada líquida é impermeável ao ar atmosférico tornando este um material com melhor desempenho que os demais analisados.

Nas conclusões do trabalho de BUL'KO e DEMETER (2014) foi possível definir um número de fatores para a corrosão das linhas de trabalho na linha de escória. Isto se dá particularmente devido aos materiais de cobertura, mas também devido ao efeito da passagem de areia de vedação e escória da panela. Os componentes de todos estes elementos juntos contribuem para a formação da escória do distribuidor e assim definem o impacto na linha refratária. De uma maneira geral, a combinação do material de sílica, alumina e carbono foi a mais agressiva ao refratário, juntamente com o pó à base de CaO. Aproximadamente 50% da massa de escória do distribuidor consiste no material de preenchimento da panela final da sequência de 14 corridas. Importante salientar que as barreiras do distribuidor foram destruídas em grande parte dos experimentos, como pode ser visto na Figura 11.



Figura 11. Barreiras de DT novas (à esquerda) e usadas (à direita).

Dentro do DT existem os inibidores de turbulência, que atuam amortecendo o impacto do jato de aço inicial, oriundo do tubo longo, que faz a conexão entre o reservatório e a panela.

BOLGER E SAYLOR (1994) estudaram inibidores de turbulência de diferentes modelos. Estes amortecedores de vazamento são projetados para prevenir danos à operação e ao revestimento do distribuidor. Eles, ainda segundo MORALES ET AL. (1998), têm grande relevância no comportamento do fluxo de aço líquido no interior do distribuidor, criando vórtices e confinando o fluxo turbulento no interior do inibidor. Depois de algum tempo, este fluxo tende a subir em direção à escória, fazendo com que impurezas sejam capturadas.

Uma abordagem diferente seria, em determinado estudo, redirecionar o jato de entrada contra ele mesmo através de outro tipo de inibidor. Este inibidor dissiparia a energia de turbulência promovendo a recirculação do fluido. O fluxo contra a corrente angular saindo da boca do inibidor e encontrando o jato de entrada da panela reduziria mais a velocidade através de um efeito de “autocancelamento”. Isto minimizaria as altas velocidades e a turbulência dentro do DT (BORDIN, 2001).

Estudos de modelagem com água sobre o uso de inibidor mostram que as projeções na largada são consideravelmente reduzidas. O arraste de escória em baixos níveis de operação do DT, durante a troca de painéis assim como durante o estado estacionário é reduzido.

Na dissertação de BORDIN (2001) dois tipos de inibidores de turbulência (Figura 12) foram testados.

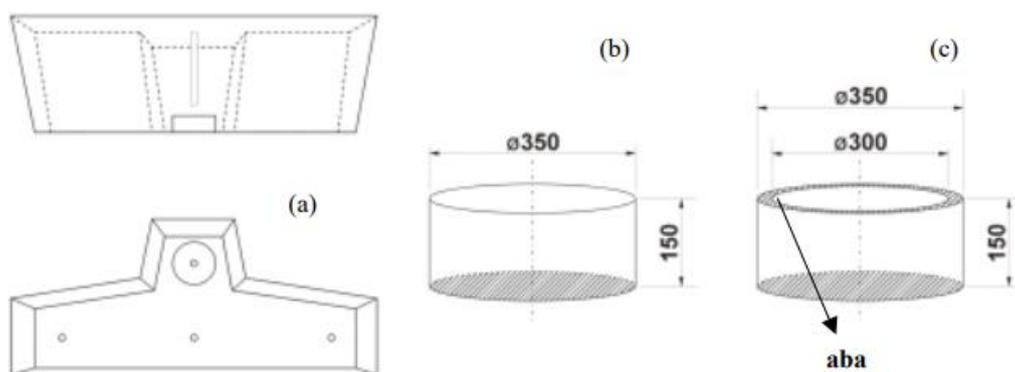


Figura 12. Inibidor. a) Localização do modificador de fluxo. b) tipo 1 c) tipo 2.

Fonte: BORDIN (2001).

Na validação do modelo matemático observou-se uma boa correlação entre a velocidade nas trajetórias do fluido obtidas via modelamento nas diferentes configurações testadas. O modelo térmico também foi considerado validado quando foram comparados os perfis de temperaturas medidos num distribuidor industrial com os resultados numéricos.

3.5 Estudo de caso: a influência da escória na degradação das linhas de trabalho e componentes refratários do distribuidor

A interação entre os materiais de cobertura utilizados no distribuidor e seu impacto na degradação das linhas refratárias e surgimento de inclusões foi estudada no trabalho de BUL'KO ET AL., 2014. Maiores detalhes sobre a influência da variação do nível de uma válvula tampão podem ser encontrados na próxima seção, que trata da influência de variáveis relevantes no processo de lingotamento e o impacto no surgimento de inclusões nos aços. Além do desgaste das linhas refratárias provocadas pelas escórias de distribuidor, a passagem de areia de vedação e escória da panela, discutidas como variáveis do processo que interferem no surgimento de inclusões nos aços na próxima seção, também foram consideradas.

A Figura 13 mostra o aparato experimental utilizado no trabalho de BUL'KO ET AL., 2014.

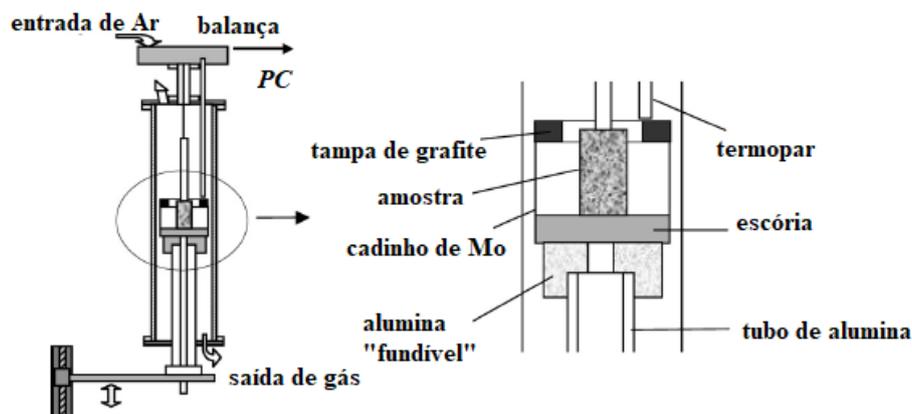


Figura 13. Ilustração esquemática da configuração experimental.

A Figura 14 mostra a curva de perda de massa do refratário à base de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$, durante o aquecimento em temperatura próxima à da estudada nesta tese ($1570\text{ }^\circ\text{C}$ - do artigo e $1540\text{ }^\circ\text{C}$ desta tese).

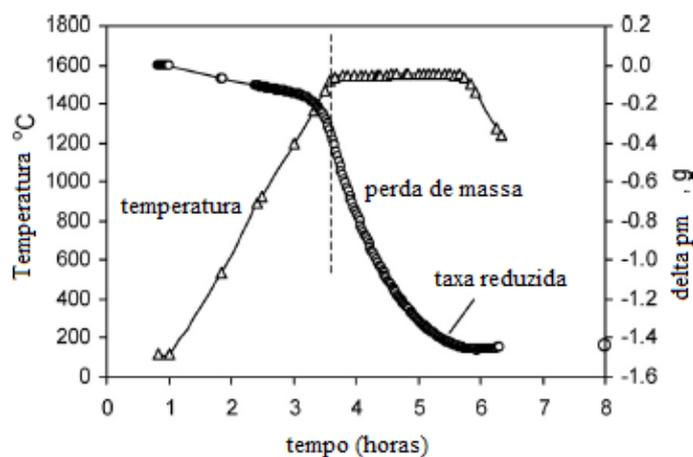


Figura 14. Perda de massa do refratário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ durante aquecimento e a $1570\text{ }^\circ\text{C}$ por duas horas.

Maiores detalhes sobre o uso de um aparato semelhante encontram-se no trabalho de FERREIRA ET AL., 2018.

No artigo em questão (BUL'KO ET AL., 2014), os teores de FeO , possuem um efeito deletério em relação à oxidação do carbono do refratário, causando reações severas de desgaste. Assim como os óxidos de ferro, os teores de MnO na escória também reagem com o carbono, porém com menos ênfase, enquanto o desgaste mais severo aconteceu somente quando a escória atacou os grãos refratários. O desgaste foi medido através de ensaios termogravimétricos.

Além da análise do desgaste dos diversos tipos de tampão, levando em conta os teores de FeO+MnO, outros fatores são primordiais no que se refere à limpeza inclusionária no distribuidor. Por exemplo, a referência de posição destes tampões, indicando ou não o acúmulo de impurezas no colo da válvula e a posição e profundidade das válvulas submersas são assuntos estudados pela engenharia de inclusões visando um melhor entendimento no que se refere à remoção de inclusões no aço (WÜNNENBERG ET AL., 2004; FERREIRA ET AL, 2020).

Um trabalho recente (YEHOROV ET AL., 2021), mostra como ocorre a interação entre os revestimentos, materiais de cobertura e aço. A interação da massa seca, de similar composição ao refratário encontrado no artigo de YEHOROV ET AL., 2021, com escória variando o teor de SiO₂ demonstrou aumento da viscosidade com o acréscimo no teor de sílica da escória, em temperaturas acima de 1550 °C. Isso pode explicar a dificuldade de absorção de inclusões por escórias do tipo sílica-alumina, quando feita uma inferência à interação do aço, refratário e material de cobertura.

Um método bastante utilizado em laboratório para avaliar o desgaste do material refratário é o *Finger Test* (Figura 15). Ele consiste na imersão de amostras refratárias na escória líquida em uma determinada profundidade e tempo. Após este teste as amostras são analisadas em microscópio, revelando se houve mudança na espessura da camada devido a infiltrações ou reações com a escória.

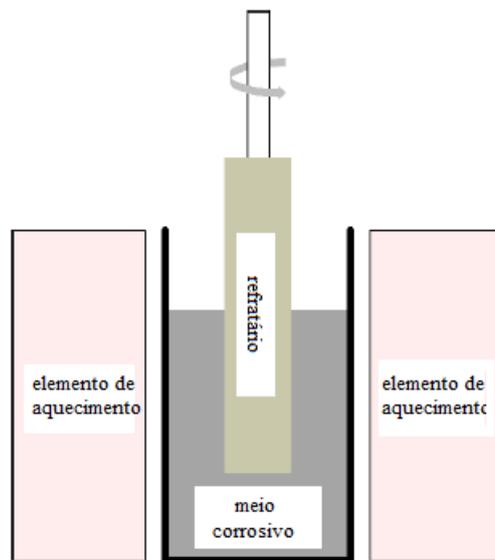


Figura 15. *Finger Test* rotativo.

Fonte: Adaptado de YEHOROV ET AL. (2021).

3.6 Outras variáveis importantes do processo de limpeza inclusionária no lingotamento (distribuidor)

A seguir seguem alguns dos principais fatores que ocasionam o surgimento de inclusões em aços, em seu processo de produção no LC (Figura 16). Ela retrata o perfil de uma panela em conexão, através do tubo longo, com o distribuidor e veios, de maneira simples.

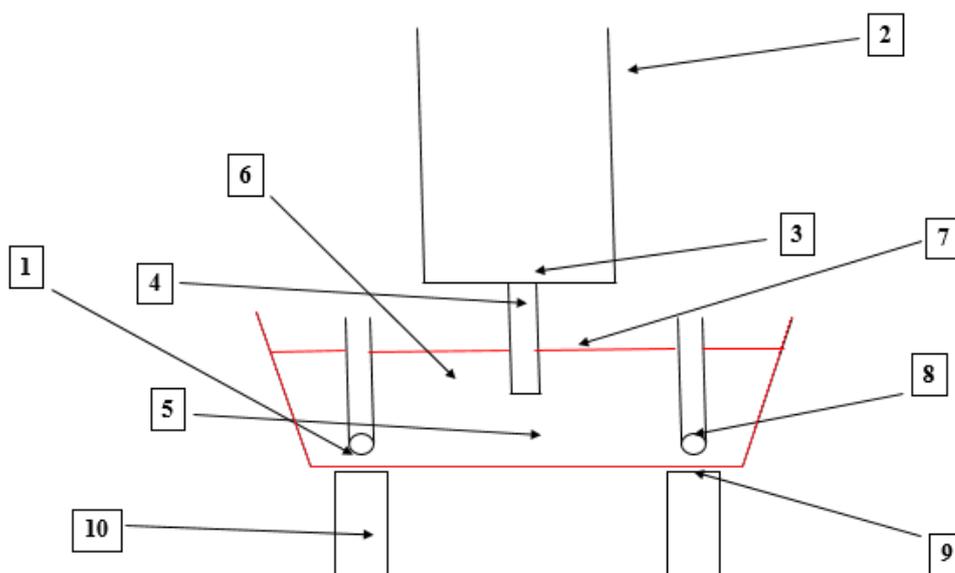


Figura 16. Variáveis do processo de surgimento de macroinclusões representadas no distribuidor e arredores: 1) lingotabilidade; 2) tempo de flotação na torre e velocidade de lingotamento; 3) abertura da panela; 4) pressão de gás inerte no tubo longo; 5) inertização do distribuidor; 6) temperatura do aço; 7) basicidade da escória; 8) variação da válvula tampão; 9) centragem dos veios e profundidade das válvulas submersas; 10) altura do *pool* líquido e variação da corrente *MEMS*. Fonte: o autor.

Na Tabela 3 se observa o levantamento de trabalhos feitos, ao longo de um período, sobre as variáveis de processo. Nela, os parâmetros analisados encontram-se distribuídos de forma cronológica, ordenados por ano. Com destaque para os autores WÜNNENBERG ET AL., do ano de 2004, que abordam vários dos parâmetros em seu texto, considerando o efeito da inertização ou não do distribuidor, o tempo de flotação na torre e pressão de gás inerte no tubo longo, como influentes nas causas do surgimento de macroinclusões nos aços.

Tabela 3. Levantamento bibliográfico sobre estudo envolvendo as variáveis de processo.

Autor(es)	Ano	Parâmetro de lingotamento (DT) estudado												
		Lingotabilidade	Tempo de flotação	Velocidade de LC	Abertura da panela	Pressão de Ar no tubo longo	Inertização do DT	Temperatura do aço	Basicidade da escória	Variação do tampão	Centragem dos veios	Profundidade das válvulas	Altura do <i>pool</i> líquido	Variação no MEMS
Braga e Tavares	2019													
Alves et al.	2018													
Lavinas	2018													
Rocha et al.	2018													
Maurya e Jha	2017													
Yang et al.	2017													
Cruz et al.	2016													
Cunha et al.	2015													
Carvalho et al.	2014													
Jarfors e Seifeddine	2014													
Machado	2014													
Ferraro	2014													
Madias	2012													
Sakashita et al.	2012													
Tseng et al.	2012													
Bielefeldt	2009													
Júnior	2009													
Tomba et al.	2005													
Wünnenberg et al.	2004													
Holappa et al.	2003													
Ikäheimonen et al.	2002													
Trindade	2002													
Holappa	2001													
Bai e Thomas	2000													
Ferreira	2000													
Holler et al.	1999													
Bannenber	1995													
Rackers e Thomas	1995													
Wilson et al.	1987													
Davies e Morgan	1985													
Singh	1974													

A Tabela 3 mostra ainda, que as variáveis - variação do tampão (7x), lingotabilidade (6x) e abertura de panela (5x) são as que possuem maior número de referências neste levantamento.

Através do estudo realizado por FERREIRA ET AL., 2020, com algumas das variáveis de processo de aciaria, com foco no lingotamento, como teores de FeO+MnO nas escórias e variação do tampão no DT (destacada nesta revisão), foi possível estipular uma correlação entre fatores que causam refugo de material e criar uma metodologia simples de como prever um sucateamento interno na usina e atuar preventivamente antes de o material chegar nas linhas de inspeção (Figura 17).

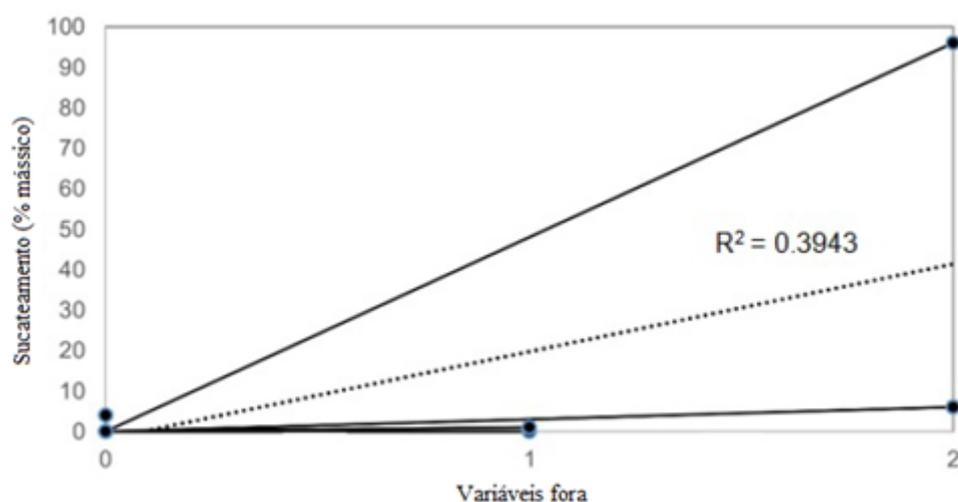


Figura 17. Correlação entre a soma das variáveis de processo e o índice de sucateamento.

Fonte: FERREIRA, 2020.

A Figura 17 mostra o gráfico final do artigo desenvolvido no intuito de se estabelecer uma metodologia para correlacionar o peso das variáveis fora dos limites de especificação determinadas pelo processo da aciaria em questão, com o índice de sucateamento do material (peso de material rejeitado pelo peso lingotado). Nas conclusões, chegou-se a uma correlação moderada, com $R = 0,63$. As linhas da Figura 17 indicam a ligação entre as variáveis (%FeO + %MnO e variação do tampão) com valores considerados fora do especificado no processo e o índice de sucateamento que cada uma das corridas teve.

Na sequência, as variáveis elencadas são detalhadas.

3.6.1 Lingotabilidade

A definição para lingotabilidade depende do tipo de metal e processo (JÚNIOR, 2009). Para processos de lingotamento contínuo dos aços, a lingotabilidade está relacionada com a fluidez do metal e com a tendência à formação de *clogging* (JANKE, 2000).

Vários fatores influenciam na lingotabilidade dos aços: materiais refratários, a composição da escória, a cobertura no distribuidor, o material da válvula e seu desenho, o controle de temperatura durante o processo, os tempos de espera, entre outros. O controle de inclusões é somente um dos fatores. Entretanto, ele é muito importante na tentativa de melhorar esta capacidade do aço lingotar “bem” (BIELEFELDT, 2009; HOLAPPA, 2001).

No tratamento com cálcio em aços, para modificação da forma das inclusões, o elemento pode ser adicionado na forma de ligas: CaSi, CaC₂ ou CaAl, dependendo da especificação de silício no aço, isto com vistas a uma melhor lingotabilidade. A forma mais utilizada de adição é através de tubos de aço recheados com CaSi em pó (BIELEFELDT, 2009).

Alguns autores (DAVIES E MORGAN, 1985) relatam que, após a realização de testes em planta, foi escolhida a adição de cálcio via CaSi em pó encapsulado na forma de tubo, preferencialmente à injeção de pó via lança no interior do banho. Esta técnica trouxe algumas vantagens, tais como: maior e mais consistente rendimento do cálcio; melhor controle da temperatura e do teor de enxofre; facilidade de utilização, sendo o equipamento compacto e de baixo custo.

Os cálcio-aluminatos se comportam de maneira muito diferente tanto no lingotamento, quanto na deformação a quente. Deve-se a isso suas diferentes propriedades, como podem ser observadas na Tabela 4.

Tabela 4. Propriedades de cálcio aluminatos, CaO e sulfetos.

Adaptado de BIELEFELDT (2009).

Inclusão	Densidade (g/cm ³)	T. Fusão (°C)	Dureza Vickers (HV)	Expansão Térmica (1x10 ⁻⁶ /°C)
Al ₂ O ₃	3,96	2050	3750	8
CA ₆	3,38	1850	2200	9
CA ₂	2,91	1750	1100	-
C ₃ A	3,04	1535	-	10
CA	2,98	1605	930	7
C ₁₂ A ₇	2,83	1455	-	8
CaO	3,34	2570	400	-
CaS	2,5	2450	-	15
MnS	3,99	1610	170	18

Nota: C = CaO e A = Al₂O₃. Fonte: CICUTTI ET AL (1997).

A lingotabilidade dos aços pode ainda ser relacionada com os tipos de inclusões formadas após o tratamento com cálcio (BIELEFELDT, 2009). As inclusões sólidas são reconhecidas por apresentar desafios durante o lingotamento (KUMAR E PISTORIUS, 2016). A Figura 18 mostra a relação entre o tipo de impureza formada, de acordo com a formação de cálcio aluminatos à lingotabilidade e à razão cálcio/oxigênio total.

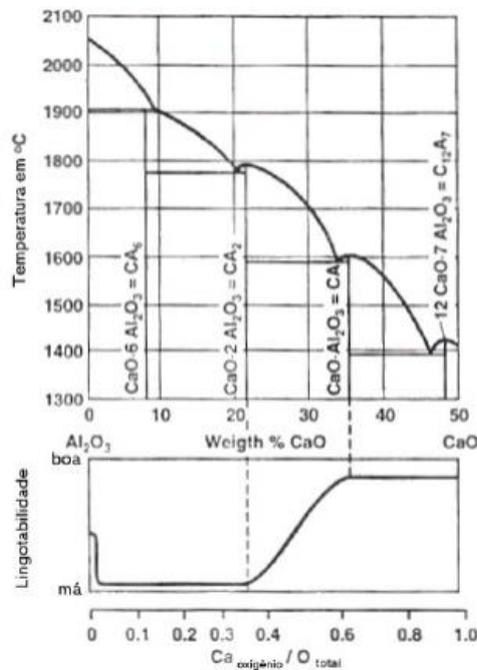


Figura 18. Correlação entre o diagrama Al₂O₃-CaO com a lingotabilidade.

Fonte: BANNENBERG (1995).

Observa-se que um tratamento pouco eficiente pode até mesmo piorar a lingotabilidade do aço entre 1-2% e 20% de CaO nas inclusões. A lingotabilidade melhora a partir de 20% de CaO. Ela atinge o seu máximo em 35% de CaO no estudo realizado por BANNENBERG (1995).

Na Figura 19 são demonstrados resultados para um teor de oxigênio total de 10, 20 e 40 ppm, combinado com um nível de enxofre de 250 ppm. Quando o teor de oxigênio é baixo a janela líquida é obtida com uma pequena quantidade de cálcio, além de ser estreita. Já quando o teor de oxigênio aumenta, a adição de cálcio também aumenta e a janela é ampliada. O efeito do enxofre pode ser notado na posição das linhas de saturação de CaS: um alto teor de enxofre faz com que a janela fique ainda mais afunilada.

Na prática, a dispersão do teor de oxigênio e a difícil predição do rendimento de cálcio podem trazer problemas no tratamento com metais (HOLAPPA ET AL., 2003).

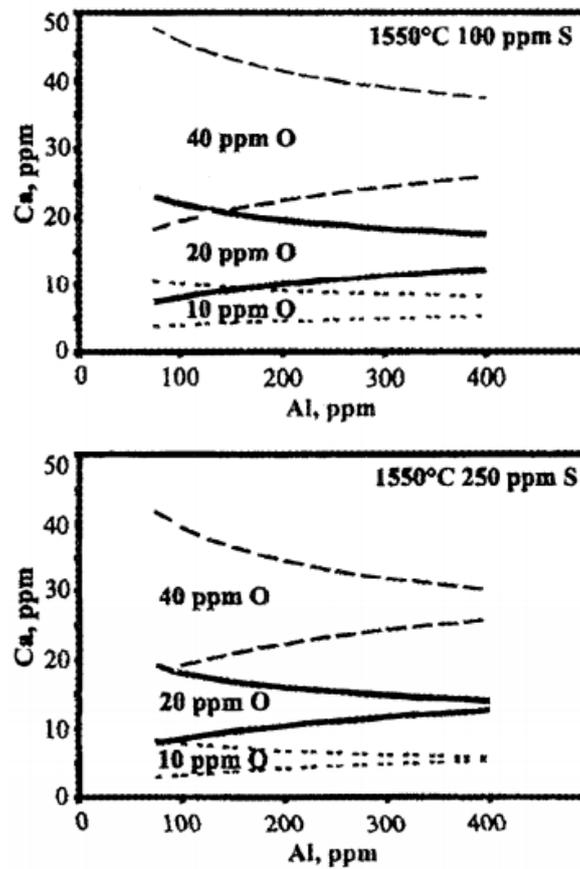


Figura 19. Efeito do oxigênio total na janela líquida com 100 ou 250 ppm de enxofre.

Fonte: HOLAPPA ET AL. (2003).

3.6.2 Tempo de flotação do aço na torre e velocidade de lingotamento

O tempo de flotação da panela na torre de lingotamento, antes de transferido o aço ao DT, deve ser o maior possível, compatível com as exigências da programação e relacionado à perda de temperatura (WÜNNENBERG ET AL., 2004) e a possível reoxidação do aço por exposição. O tempo de flotação deve ser suficiente para que a quantidade e o tamanho das inclusões se reduzam (CUNHA ET AL., 2015).

MACHADO (2014), concluiu em seu estudo que o aumento da velocidade de lingotamento, em média, aumentou o percentual de inclusões passantes para 17,45%. Quando há entupimento da válvula tampão (haste), por exemplo, devido ao acúmulo de inclusões, estas hastes normalmente devem subir para compensar a obstrução e manter a velocidade do LC.

3.6.3 Forma de abertura da panela

O momento da abertura da panela no LC é muito importante para a continuidade do processo. Qualquer falha no livre fluxo de aço impacta em prejuízo ao sincronismo, que pode variar desde o simples atraso na produção até a parada na máquina de lingotamento, sem mencionar os riscos de segurança envolvidos, além de deteriorar a qualidade do aço que irá para o distribuidor (LAVINAS, 2018).

Entre os inúmeros fatores conhecidos como causas da não abertura de painéis, estão os erros e imprecisões na operação de selagem da válvula-gaveta com o material granular refratário.

No intuito de evitar o contato entre o aço líquido e o sistema de válvula gaveta, o material refratário é utilizado na abertura da panela quando da passagem do metal para o distribuidor. Este material se chama areia de vedação (CRUZ ET AL., 2016). Diferentes tipos de areias podem ser empregados. Areias com cromita são amplamente utilizadas.

Algumas das importantes propriedades das areias de vedação são: refratariedade, distribuição do tamanho de partículas, densidade de empacotamento, fluência e além de tudo a capacidade de formar uma crosta sinterizada com apropriada espessura quando em contato com o metal (TSENG ET AL., 2012).

No trabalho de CARVALHO ET AL. (2014), foi realizada uma simulação computacional para se determinar as perdas de calor, que podem afetar a limpidez do aço. A areia de vedação, se incorporada ao banho de aço líquido, pode atuar como sítio para a nucleação de inclusões endógenas, podendo acarretar em inclusões agregadas de diferentes composições químicas.

Além disso, a vida do canal é um importante indicador que correlaciona a abertura normal ou com vara de oxigênio na panela.

3.6.4 Pressão de gás inerte no tubo longo

Durante o lingotamento, a reoxidação do aço pode acontecer no preenchimento do distribuidor, pela superfície exposta do líquido ao ser transferido da panela ao distribuidor, ou mesmo do distribuidor ao curso do molde.

Sob determinadas condições de intensidade de transferência do jato líquido da panela, se o sistema de vedação não é perfeitamente funcional, ar atmosférico pode entrar no tudo e gerar reoxidação (WÜNNENBERG ET AL., 2004). A sucção de ar pode ocorrer entre a válvula gaveta, que é responsável por permitir a passagem do aço entre a panela e o distribuidor através do encaixe com o tubo longo, enquanto que a quantidade de ar absorvido pelo anel poroso (onde é injetado o argônio) depende do nível de pressão de gás inerte que, se for muito alto pode aspirar oxigênio para dentro do refratário e, se for muito baixo, permitir o contato do aço líquido com a atmosfera (FERREIRA, 2011).

O tubo longo deve ser resistente ao choque térmico, à erosão/corrosão pelo aço e escória, além de ter elevada resistência mecânica (HOLLER ET AL., 1999).

3.6.5 Utilização de gás inerte no distribuidor (inertização)

Apesar dos custos envolvidos na produção e manutenção de tampas para distribuidores e devido à falta de visualização da superfície do banho pelos operadores, o uso das tampas indica uma série de vantagens, como a possibilidade de pré-inertização através da injeção de argônio, para prevenir a reoxidação do aço pelo ar atmosférico. Há também a possibilidade de pré-aquecimento do DT, com vistas à diminuição do teor de água dos refratários, já que a umidade pode causar reações com o banho em início de sequência, produzir captura de hidrogênio ou causar a formação de inclusões no contato com agentes desoxidantes (WÜNNENBERG ET AL., 2004).

Em uma siderúrgica sul-coreana, como exemplo, foram realizados experimentos na redução do oxigênio do aço e do teor de nitrogênio através da pré-inertização do distribuidor selado. O processo de início de sequência neste procedimento tratou do pré-aquecimento do distribuidor de 60 toneladas, início da injeção de argônio, ajuste do DT na posição de lingotamento, abertura da panela, preenchimento do reservatório e finalização da descarga de argônio (no qual menos de 1% de oxigênio ainda existe na atmosfera do DT no momento) e ainda, por fim, partida da máquina. Uma redução significativa foi observada no oxigênio total e teor de nitrogênio no aço, além da limpeza inclusionária, conforme Figura 20.

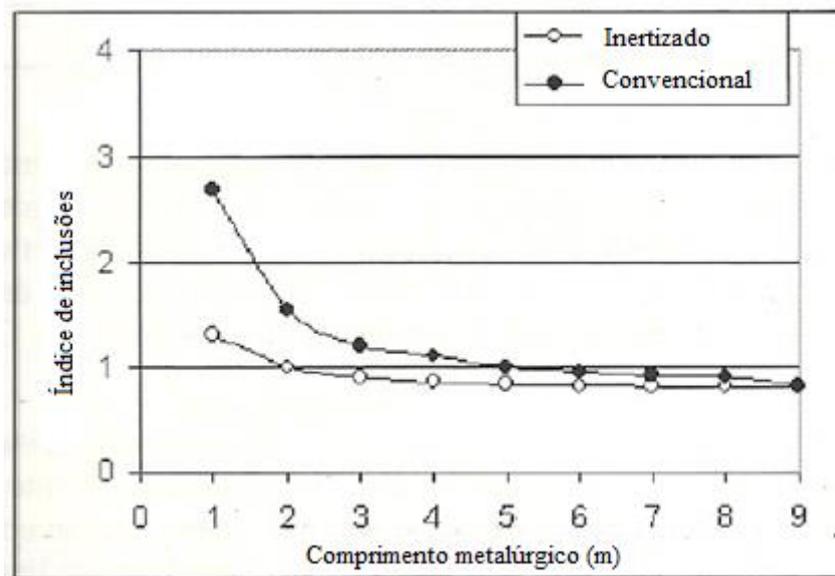


Figura 20. Evolução da limpeza inclusionária nos produtos semiacabados, com uso de distribuidor normal e pré-inertizado.

Fonte: WÜNNENBERG ET AL., 2004.

A Figura 20 mostra a eficiência do uso da injeção de gás inerte no distribuidor frente ao índice de inclusões (com grandeza adimensional para o teste em questão). Comprimento metalúrgico é definido como sendo o ponto onde termina a solidificação, região onde os últimos traços de aço líquido solidificam. No trabalho de BRAGA E TAVARES, 2019, concluiu-se que o desdobramento das variáveis tempo de inertização, vazão do procedimento e diâmetro dos orifícios por onde se injeta o gás inertizante, são muito importantes em corridas de primeira de sequência.

Na Figura 21, nota-se como funciona o uso da tampa do DT.

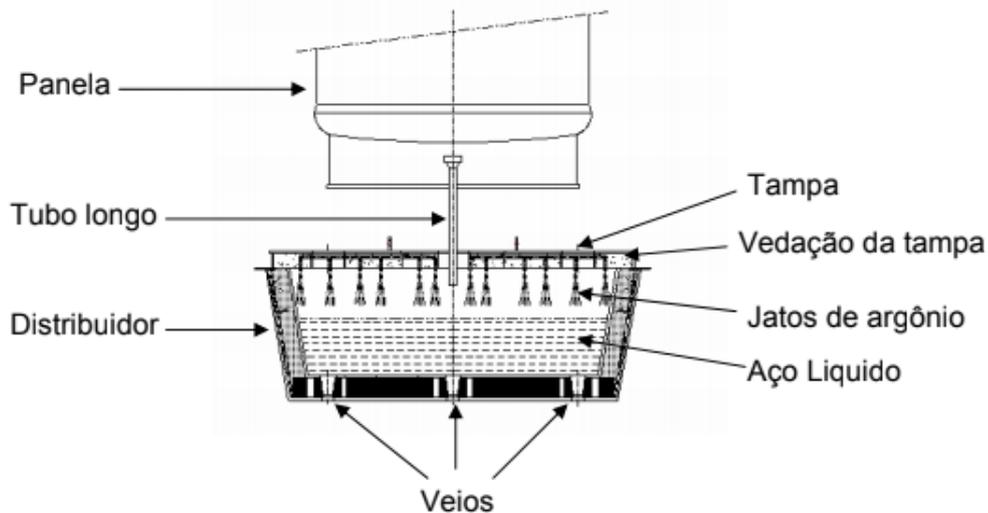


Figura 21. Esquema de posição da tampa do distribuidor, com jatos de argônio.

Fonte: FERNANDES ET AL., 2006.

O início da injeção de argônio para dentro do distribuidor é feito imediatamente após levantar os queimadores de aquecimento. Durante o enchimento é colocado o pó de cobertura para absorver eventuais inclusões e proteger o aço do contato com oxigênio do ar atmosférico. O término da injeção é feito logo após o DT atingir o seu nível de trabalho e o aço estar completamente coberto com o pó isolante (FERNANDES ET AL., 2006).

3.6.6 Temperatura do aço

Controlar a temperatura do aço no distribuidor é crucial para uma produção eficiente e estável (SAKASHITA ET AL., 2012). Por exemplo, trincas superficiais podem ocorrer, a qualidade do produto pode se deteriorar, ou *breakout* (rompimento da pele do tarugo) pode ser originado no pior dos casos, se a temperatura do aço líquido não for controlada precisamente no processo de lingotamento contínuo.

O aumento na qualidade de produtos na aciaria passa pelo controle da composição química do aço e pelo controle do sobreaquecimento do metal durante o lingotamento.

Temperaturas elevadas no distribuidor provocam alterações na estrutura formada durante a solidificação, favorecendo o aumento da zona colunar e a redução da zona equiaxial, causando segregações, porosidades e trincas. Estas altas temperaturas também aceleram a cinética de reação com os materiais refratários aumentando o desgaste dos mesmos e dificultando a limpeza do aço (FERREIRA, 2000).

Por sua vez temperaturas baixas podem ocasionar o aumento da viscosidade da escória, dificultando a flotação das inclusões e também prejudicando sua limpidez. Além disso, ocorre um aumento na deposição de inclusões na válvula (tampão) de passagem do distribuidor para o molde, podendo causar a contaminação do aço com macroinclusões, devido ao entupimento desta válvula.

3.6.7 Influência da basicidade da escória

Para a obtenção de um melhor entendimento e futuras melhorias no processo industrial, uma alternativa é executar experimentos com aço e escória em fornos laboratoriais. Nestes experimentos, é possível estudar as diferentes propriedades da escória, como a basicidade binária, teores de alumina (Al_2O_3), sílica (SiO_2) e magnésia (MgO) (ALVES ET AL., 2018). Com um melhor controle destas propriedades é mais fácil entender seus efeitos no controle das inclusões.

O termo basicidade é usualmente adotado como parâmetro de controle devido à sua facilidade de cálculo e poder informativo (FERRARO, 2014). Uma definição amplamente utilizada é a de que basicidade é a porcentagem mássica de óxidos básicos em relação à óxidos ácidos na escória. O índice de basicidade (Basicidade binária) é a relação mássica (Eq. 2):

$$B_2 = \%CaO/\%SiO_2 \quad (2)$$

No estudo de análise termodinâmica e experimental de ROCHA ET AL. (2018), concluiu-se que a basicidade binária teve um efeito de reduzir a solubilidade de MgO . Sendo que as composições foram determinadas para apresentar um aumento no teor de MgO na escória e também na basicidade binária (B_2). Nas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura a saturação foi confirmada pela presença de fases escuras e dendríticas de periclásio na microestrutura da escória.

Na Figura 22 é mostrada a relação entre a basicidade e a atividade do cálcio, portanto, a possibilidade de formação de inclusões globulares, que podem ocorrer por interações banho-escória (BARTOSIAKI, 2016).

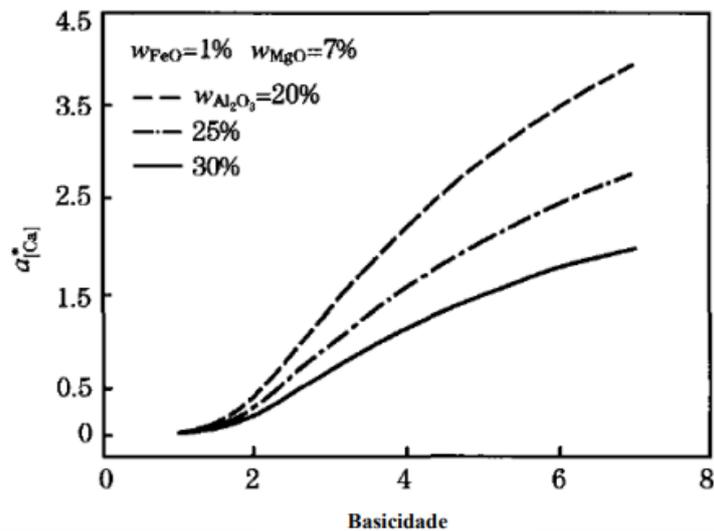


Figura 22. Relação entre a atividade do cálcio e a basicidade binária.

Fonte: DENG, 2013.

O índice de basicidade binária (B_2) é o principal parâmetro controlado industrialmente, uma vez que é facilmente regulado pela quantidade de cal adicionada.

Na Figura 22, à medida que a basicidade da escória é aumentada, a atividade do cálcio também aumenta, o que favorece a transferência de cálcio da escória para o banho. Maiores teores de alumina para uma mesma basicidade binária apresentam menor atividade de cálcio.

3.6.8 Variação do tampão

O controle de fluxo do aço do distribuidor para o molde pode ser feito por dois tipos de controladores, que são a válvula gaveta e o tampão. Em ambos, é frequente o acúmulo de inclusões nas regiões de estrangulamento do escoamento. Isto causa a interrupção do vazamento ou dificuldades em manter a velocidade de lingotamento (RACKERS E THOMAS, 1995; BAI E THOMAS, 2000).

A velocidade e a posição do tampão dão a indicação de *clogging*. Mas não podem, entretanto, responder à questão de quanto tempo o lingotamento pode continuar e quando a válvula deve ser trocada (IKÄHEIMONEN ET AL., 2002).

O *clogging* pode ser removido operacionalmente socando o tampão através de um movimento repentino na haste, desta maneira a dar continuidade à sequência de lingotamento sem mudar de tampão, porém podendo incorporar fragmentos refratários do material no aço.

Vários autores buscaram entender quais os mecanismos responsáveis por esse fenômeno. SINGH (1974) realizou estudos em uma planta piloto, utilizando aço com uma elevada quantidade de inclusões para amplificar a ocorrência de *clogging*. Ele observou que inclusões localizadas na região próxima à camada limite possuem baixa velocidade e com isso possuem tendência a ficarem agarradas nas paredes da válvula.

WILSON ET AL. (1987) realizaram testes em planta piloto e através de modelagem numérica computacional, para caracterizar o escoamento na região do tampão. Foi concluído que para inclusões com diâmetro acima de determinado valor, próximo de 35 μm , o principal mecanismo que faz com que as inclusões migrem até a parede da válvula é a força centrípeta que age sobre elas na região onde ocorre o estrangulamento do escoamento. Para inclusões com diâmetro abaixo deste valor, a causa primária da deposição seria a turbulência que ocorre devido ao estrangulamento.

Na Figura 23, notam-se as curvas de variação dos tampões em *software* de controle industrial (PIMS - Sistema de Gerenciamento de Informações de Planta).

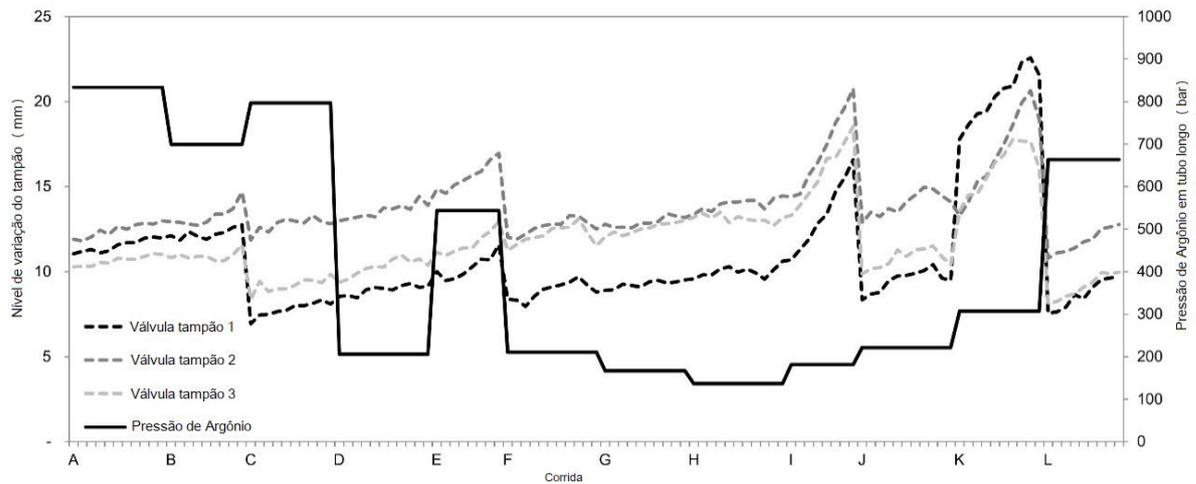


Figura 23. Curva de variações dos tampões para três veios.

Fonte: FERREIRA ET AL., 2020.

No eixo das abscissas estão representadas as corridas, enquanto que no eixo das ordenadas se observa o nível do tampão (à esquerda) em milímetros e na direita a pressão de argônio no tubo longo. Pode-se observar que, na corrida K, inicia-se uma elevação do nível dos tampões que indica a tendência de *clogging*. Quanto menor for a variação destas linhas relativas à variação do tampão, mais limpa será a corrida industrial.

BIELEFELDT (2009) e BANNENBERG (1995) explicam que o termo obstrução de válvulas está relacionado à acumulação de alumina ou compostos com alto teor de alumina, constringindo o fluxo da válvula submersa. Duas regiões são consideradas as mais afetadas: a área acima da abertura da válvula e a zona em que o aço sai para o molde. Este acúmulo de impurezas faz com que o aço perca sua limpidez e tenha, conseqüentemente, um aumento no número de inclusões.

3.6.9 Posicionamento central dos veios e profundidade das válvulas submersas (*SEN - Submerged Entry Nozzles*)

A centragem da válvula no molde é de extrema importância para que haja um bom fluxo de aço no mesmo, capacitando a flotação das inclusões para a escória (MADIAS, 2012).

Como um componente funcional refratário, a válvula submersa tem um papel fundamental na prevenção da reoxidação e espalhamento do aço líquido no processo de lingotamento contínuo (YANG ET AL., 2017; MERTKE E ANEZIRES, 2015; ROUNGOS E ANEZIRES, 2012). A Figura 24 mostra uma SEN.

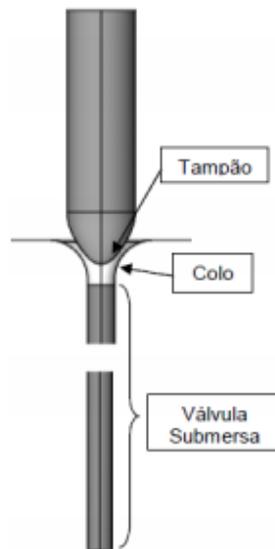


Figura 24. Regiões de interesse do escoamento, através do uso da SEN.

O tampão, quando fecha o veio (Figura 24), está em contato com o colo do distribuidor, que faz a conexão com a válvula submersa refratária, responsável por distribuir o aço ao molde.

3.6.10 Altura da piscina líquida no molde e variação na corrente MEMS (*Mould Electromagnetic Stirring*)

O molde é a última etapa no processo de lingotamento contínuo. Ele é responsável por dar a forma final ao aço que nele se solidifica. Variáveis relacionadas à transferência de calor e escoamento do aço líquido dentro do molde são muito importantes e estão ligadas à maneira com que o material irá se solidificar e são de uma enorme complexidade e não serão abordadas profundamente nesta tese (FERREIRA, 2011).

O molde (Figura 25) tem um movimento oscilatório na direção do lingotamento, evitando o agarramento do aço e facilitando a lubrificação. A lubrificação é realizada através do uso de pós fluxantes, que são escórias de baixo ponto de fusão e viscosidade, adicionados no topo do molde.

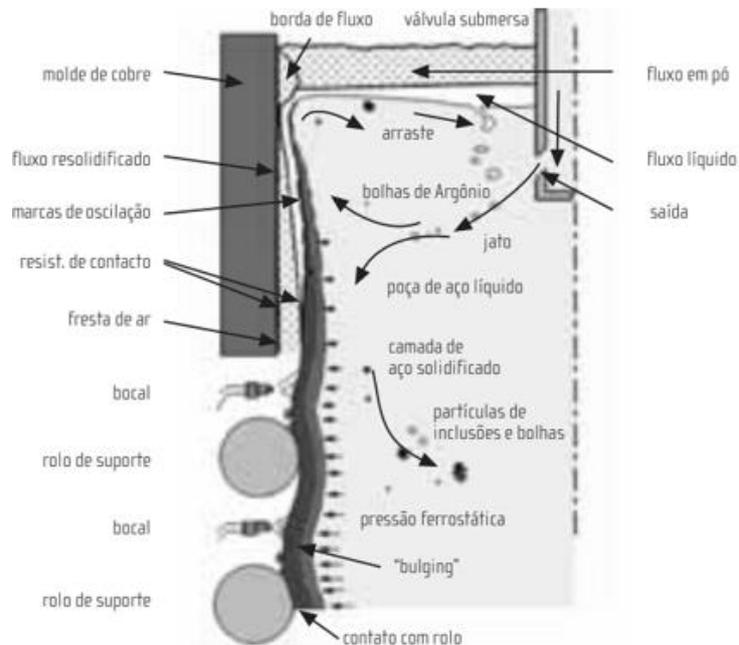


Figura 25. Diversos mecanismos causadores de turbulência e geração de inclusões no molde.

Fonte: AVILLEZ, 2006; KUBOTA ET AL., 1991

Quando a pele solidificada é formada devido ao fluxo térmico imposto pelas paredes do molde, ocorre a contração do material solidificado, gerando um *gap*, causando uma perda na capacidade de extração de calor do molde.

As estruturas formadas no produto semiacabado são basicamente as zonas coquilhada, colunar e equiaxial. Então, quando o metal entra em contato com o molde, ocorre a formação da zona coquilhada, que consiste de pequenos cristais não solidificados. Logo após, há a formação da zona colunar, que cresce na direção paralela à direção de extração de calor. Uma zona colunar muito espessa é indesejada, pois promove a segregação central das inclusões.

Fluxo e solidificação do aço líquido dentro do molde são chaves decisórias na qualidade do aço lingotado (MAURYA E JHA, 2017; JARFORS E SEIFEDDINE, 2014).

O agitador eletromagnético, que pode ser do tipo *MEMS*, quando ocorre na etapa do molde, propicia melhoras na qualidade superficial do produto, evitando também a formação de inclusões. TRINDADE (2002) cita que, no caso do lingotamento contínuo, o movimento rotacional provocado pelos agitadores eletromagnéticos faz com que as inclusões presentes no aço sejam removidas das posições externas do tarugo para a região central, já que estas possuem densidade inferior à do aço.

3.7 Aplicações de aços especiais

A tecnologia para reduzir a quantidade, tamanho e modificar a composição química das inclusões, tem também o intuito de aumentar a vida em fadiga, por exemplo, com baixos teores de Ti nos aços.

Esta linha de produtos com aços pensados para dar resposta aos requisitos cada vez mais restritos para rolamentos de cubo de roda (Figura 26), engrenagens e componentes que requeiram elevada vida em fadiga é desenvolvida por aciarias de aços especiais (GERDAU, 2021).



Figura 26. Cubo de roda automotivo.

Fonte: <http://carkparts.com>

Os aços especiais, que possuem um percentual acrescido de ligas, devem possuir estas e outras características. A tendência da redução do peso em automóveis é um motivador fundamental para a aplicação destes aços, aumentando a resistência do material.

Algumas equivalências de aplicações:

DIN 100Cr6, SAE 52100, DIN 25MoCr4, SAE 4122, C56E2, G55LS, S53C, SAE 9254 (DIN 54SiCr6).

Os rolamentos são uma aplicação muito crítica porque sofrem um esforço de fadiga de contato que tem as trincas iniciadas em inclusões sub-superficiais. Essa linha de produtos é composta por aços com microinclusões menores, em nível controlado e com composição química favorável para que o produto tenha elevada vida em fadiga para a aplicação em questão. Com essa combinação, consegue-se melhorar o desempenho e alcançar a propriedade mecânica desejada (GERDAU, 2021).

3.8 Estatística aplicada à engenharia

Em relação ao estudo estatístico, o uso de um método estruturado pode ser caracterizado pelo emprego do DMAIC (Figura 27), como ferramenta para melhoria de processos. DMAIC é o acrônimo em inglês para as cinco etapas: definir, medir, analisar, controlar e melhorar (*define, measure, analyze, control e improve*).



Figura 27. Ciclo da ferramenta DMAIC.

Ele tem como objetivo eliminar a fonte do problema e não seus sintomas, gerando resultados permanentes (MARZAGÃO E CARVALHO, 2016). De acordo com vários autores, o entendimento e a aplicação disciplinada desta rotina é fator crítico de sucesso para os projetos Seis Sigma.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho se divide em como é realizada a amostragem do aço, além dos resultados obtidos para avaliar a composição química dos materiais iniciais. A organização do arranjo é descrita, assim como o procedimento experimental, com uso do forno de fusão e determinados cadinhos. Ainda, os equipamentos utilizados nas análises, com foco no uso do microscópio *ASPEX*, são abordados. Uma tabela específica detalha os critérios de classificação das inclusões selecionadas para discussão dos resultados do próximo capítulo.

A utilização da termodinâmica computacional através do emprego do software *FactSage* versão 7.3 também é levada em consideração, assim como o estudo estatístico desenvolvido.

4.1 Amostragem e composições químicas dos materiais

Foram coletadas, inicialmente, amostras de corridas industriais da qualidade de aço SAE 1055 modificado (Tabela 5).

Tabela 5. Composição química (em percentual mássico) da amostra de aço SAE 1055 modificado.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Al	Ti	Mo	O.T. ^{a)}
0,57	0,27	0,87	0,01	0,005	0,22	0,02	0,03	0,005	0,002	0,01	3,33

^{a)} ppm

O aço utilizado é desoxidado com Si-Mn e não sofre tratamento com cálcio. Um Espectrômetro de Emissão Ótica (EEO) do tipo ARL 3560 foi utilizado para determinar a composição química (CQ) das amostras. O oxigênio total (O.T.) medido indicou uma boa limpeza, com valor de 3,33 ppm e foi medido através do equipamento LECO, modelo TC-436.

A amostragem foi realizada através da coleta de barras laminadas com diâmetro de 60 mm e, eventualmente usinadas na oficina mecânica do Centro de Tecnologia da universidade, para posteriormente serem adequadas a cada tipo de corpo-de-prova utilizado nos experimentos conduzidos no Laboratório de Siderurgia (LaSid), da UFRGS. Amostras do tipo *lollipop* também foram coletadas após a etapa de desgaseificação à vácuo no refino secundário e ensaiadas juntamente com um material de cobertura empregado no distribuidor.

O metal base é produzido em uma aciaria de aços especiais, localizada no Estado do Rio Grande do Sul. Nela as seguintes etapas são cumpridas para a elaboração do aço: seleção de matérias-primas no pátio de sucatas; fusão e refino primário no Forno Elétrico a Arco (FEA); ajuste da composição e temperatura no forno-panela e desgaseificação à vácuo. No LC-DT, a máquina solidifica o metal e produz tarugos de seção quadrada de 155 e 240 mm. A capacidade produtiva da aciaria em questão é de cerca de 480.000 toneladas de aço produzido por ano.

As amostras dos revestimentos refratários (RR) e materiais de cobertura (MC) foram coletadas na usina e analisadas por Fluorescência de Raios X (FRX). O resultado das composições está apresentado nas Tabelas 6, 7 e 8.

Tabela 6. Composição química do RR1 (massa seca).

Composto	MgO	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Outros óxidos
% mássico	77,8	15,6	4,2	1,1	1,0	0,3

Tabela 7. Composição química do RR2 (massa de projeção).

Composto	MgO	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Outros óxidos
% mássico	88,0	0,5	6,0	2,4	1,3	1,8

A Figura 28 mostra o aspecto visual das amostras de revestimentos refratários.



Figura 28. Materiais refratários utilizados para o estudo. a) Massa *spray*, de projeção b) Massa seca.

Fonte: Autor.

A etapa de preparação da massa úmida refratária de projeção (RR2) compreendeu a adequação do pó e foi adicionada ao fundo do cadinho, conforme procedimento descrito por OLIVEIRA, 2019. Foi utilizada uma proporção de 140g de massa refratária para 50g de água, misturando até ficar homogênea e por fim colocada em estufa para secar totalmente.

A Tabela 8 mostra a CQ dos materiais de cobertura (MC).

Tabela 8. Composição química (% em massa), basicidade binária (B_2) e razão CaO/Al_2O_3 (C/A) dos materiais antes dos experimentos, normalizados.

Materiais	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	FeO	TiO ₂	B ₂	C/A
MC1	55,7	5,3	20,7	17,2	1,0	0,1	10,51	2,69
MC2	2,1	63,8	26,7	2,0	4,2	1,2	0,03	0,08
MC3	48,4	0,7	48,6	1,8	0,5	0,1	69,14	1,00
RHA	0,7	97,4	0,1	1,8	0,0	0,0	-	-

Onde $B_2 = (\%CaO/\%SiO_2)$

Para a realização deste trabalho, a cinza de casca de arroz (RHA) foi adicionada sobre MC1, MC2 e MC3, em cada experimento. Os experimentos foram realizados em duplicata. Para os conjuntos de cada configuração foram medidas as massas antes e após os experimentos, como consta na Tabela 34 (Apêndice).

Adotou-se a razão (R) de 0,1; entre o material de cobertura e o aço nos experimentos desta tese, conforme descrito na equação 3.

$$R = \frac{\text{massa de MC}}{\text{massa de aço}} \quad (3)$$

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 os materiais de cobertura em questão. Industrialmente, a proporção pode ser cerca de 10 vezes menor, devido à configuração do distribuidor.

Para os experimentos com o uso de RHA sobre a escória, a razão (R') de 0,2 foi adotada. O trabalho de ALVES (2018), do periódico *Steel Research*, também considerou a razão R' de 0,2 entre a escória de distribuidor e a cinza de casca de arroz. A equação 4 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.

$$R' = \frac{\text{massa de RHA}}{\text{massa de MC} + \text{massa de RHA}} \quad (4)$$

As configurações e identificação dos experimentos que englobam este trabalho estão sumarizadas na Tabela 9.

Tabela 9. Organização do arranjo experimental da tese.

MATERIAIS	Tipo de cadinho	Tipo de amostra	Diâmetro da amostra (mm)	Tempo de patamar (min)
RR1	MgO-C	barra laminada	20	10 e 30
RR2	MgO-C	barra laminada	20	10 e 30
MC1	MgO	barra laminada	60	30
MC1 + RHA	MgO	barra laminada	60	30
MC2	MgO	barra laminada	60	30
MC2 + RHA	MgO	barra laminada	60	30
MC3	MgO	barra laminada e <i>lollipop</i>	60 e 30	30
MC3 + RHA	MgO	barra laminada	60	30

O número total de 22 experimentos foi obtido através da soma de todas as linhas da Tabela 9, em duplicata, portanto 16; mais RR1 e RR2 para dois tempos e MC3, em barra e *lollipop*.

Além de variar o tipo de cadinho utilizado e amostra inicial inserida neste, dois tempos de patamar foram levados em consideração nesta tese. Um simulando a condição industrial do distribuidor (10 minutos) e outro uma condição laboratorial otimizada (30 minutos), nos experimentos para avaliação da interação com RR.

4.2 Aparato experimental

O forno utilizado no experimental comparativo de massas refratárias e uso de diferentes materiais de cobertura, pode ser visualizado na Figura 29. O aparato foi fornecido pelo fabricante *Linn High Therm GmbH*, da Alemanha. O modelo é o *High Temperature Graphite Vac-Gas furnace / HT 2100 Vac Special*.



Figura 29. Forno elétrico *HT 2100 Vac Spezial Linn High Therm GmbH*, Alemanha. Fonte: ufrgs.br/lasid

A Figura 30 mostra o esquema do interior do forno.

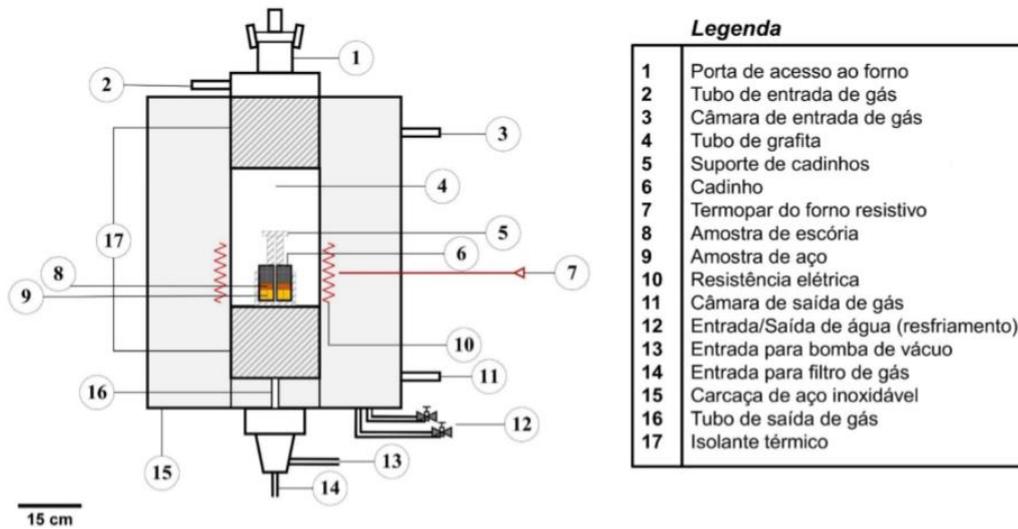


Figura 30. Forno elétrico resistivo utilizado e seus componentes.

O tubo de grafita (item 4, da Figura 30), possui um diâmetro de 150 mm e altura de 470 mm. A altura útil é de 350 mm. Nos experimentos, mantém-se o fluxo de gás constante e com valor de 82 l/h. No forno resistivo, a taxa de aquecimento, a partir de 25 °C é de 5 °C/minuto. A temperatura atingida foi de 1540 °C, simulando a temperatura objetivada no distribuidor. O forno possui seu próprio termopar (item 7), do tipo *Mantel-thermocouple WRe 6/25*.

O forno opera com atmosfera protetora, sem vácuo, para prevenir a contaminação devido à presença de oxigênio durante os experimentos. Neste estudo, gás argônio com 99,999% de pureza é usado na presença de $O_2 < 1\text{ppm}$. As amostras foram resfriadas dentro do forno, para evitar a reoxidação pelo ar.

O cadinho utilizado para os experimentos com revestimentos refratários (RR) é tipo MgO-C. Ele possui medidas de altura de 100 mm e diâmetro externo de 37 mm, enquanto o interno é de 20 mm (Figura 31). Os corpos-de-prova foram adequados para se ajustar ao interior do refratário, como mostra a Figura 32.

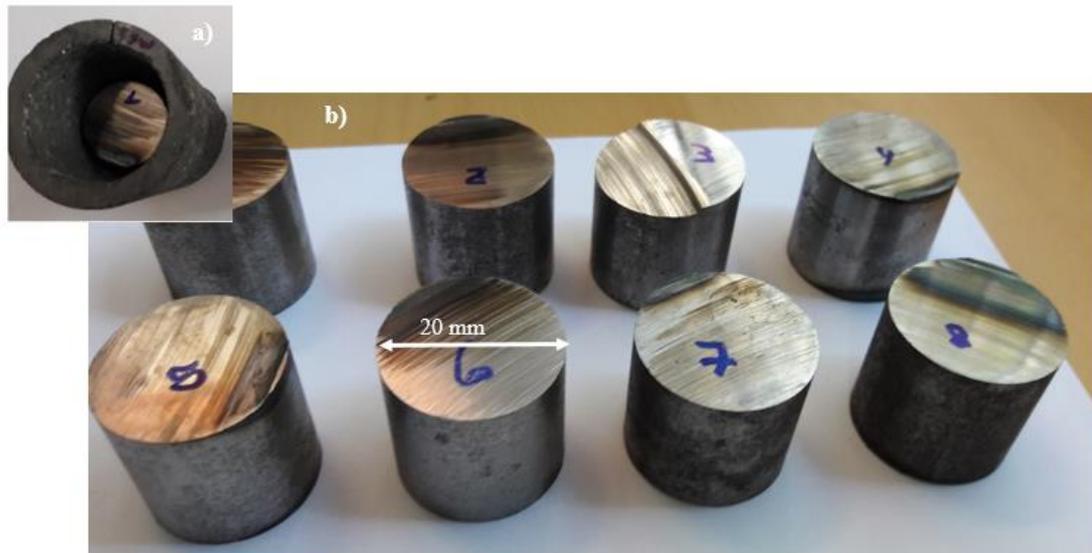


Figura 31. a) Cadinho de MgO-C, com b) amostras, utilizado em experimentos com uso de revestimentos refratários.

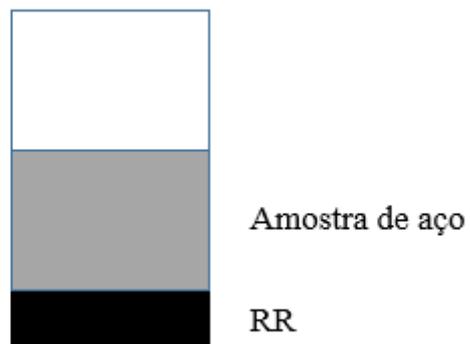


Figura 32. Distribuição do cadinho com o RR.

O cadinho usado nos experimentos com materiais de cobertura é do tipo MgO (Figura 33).

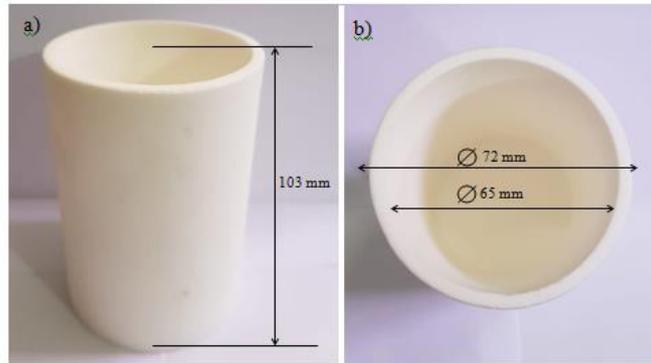


Figura 33. Cadinho a base de MgO utilizado nos experimentos com materiais de cobertura e suas dimensões.

As amostras de aço utilizadas nos experimentos de interação com os materiais de cobertura são representadas pelo corpo-de-prova destacado na Figura 34.

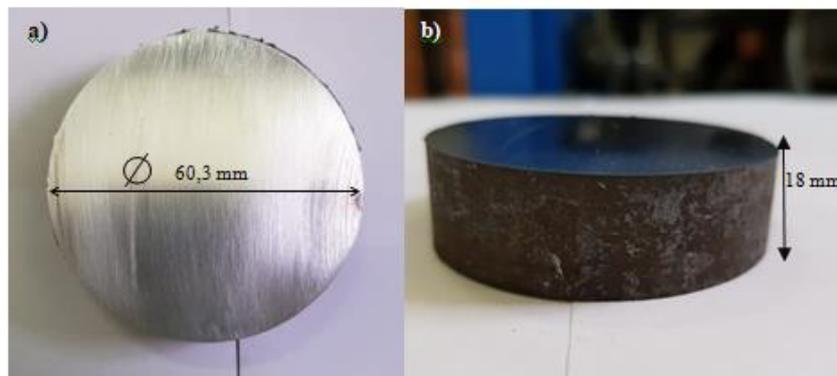


Figura 34. Amostra de aço utilizada nos experimentos com materiais de cobertura e suas medidas.

O arranjo da distribuição dos materiais no cadinho é demonstrado na Figura 35.

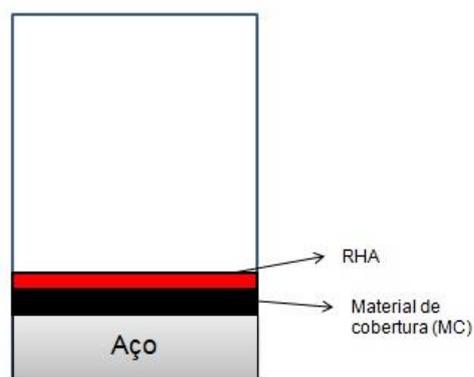


Figura 35. Distribuição de materiais no cadinho para experimentos com materiais de cobertura.

O arranjo de cadinhos para os experimentos envolvendo as amostras de *lollipop* e barras usinadas e serradas (barra $\frac{1}{4}$) é demonstrado na Figura 36, enquanto que a Tabela 10 detalha as massas medidas para cada amostra. O *lollipop* foi escolhido a partir de uma exigência do projeto de pesquisa relacionado com uma demanda industrial.



Figura 36. Cadinhos de MgO ($h = 100$ mm, $d_{\text{ext}} = 40$ mm e $d_{\text{int}} = 35$ mm) utilizados nos experimentos para comparação da limpeza com uso de aço na forma de barra usinada/serrada ou *lollipop*.

O *lollipop* compreende a amostra retirada, ainda em aciaria, após a etapa da degaseificação. A Tabela 10 mostra o procedimento de medição das massas dos ensaios com cadinhos de MgO de diâmetro interno de 35 mm.

Tabela 10. Amostras empregadas com uso do cadinho de MgO e MC3.

Amostra	m aço (g)	m MC3 (g)	m cadinho (g)	m TOTAL (g)
<i>lollipop</i> I	82,0	8,2	220,0	310,2
<i>lollipop</i> II	80,0	8,0	222,0	310,0
barra usinada I	86,0	8,6	220,0	314,6
barra usinada II	86,0	8,6	220,0	314,6
barra 1/4 I	80,0	8,0	222,0	310,0
barra 1/4 II	80,0	8,0	222,0	310,0

As amostras ensaiadas (*lollipop*, barra usinada de diâmetro 30 mm e barra inicial ($\varnothing = 60$ mm) serrada em quatro partes, foram utilizadas no intuito de comparação entre a limpeza inclusionária para cada um dos casos. A barra usinada é a barra laminada com diâmetro reduzido (30 mm) e a barra ¼ seria a barra somente laminada, porém cortada em serra em quatro partes iguais para também ser acoplada no cadinho.

4.3 Equipamentos utilizados na determinação da composição química

A composição química das amostras dos materiais de cobertura 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 Raios X da marca *Philips*, modelo PW-2600.

Ainda, um equipamento *ASPEX Explorer* (Figura 37), com sistema MEV/EDS foi empregado para a análise inclusionária. A área abrangida foi de 100 mm² e esta análise foi realizada na região do aço em contato com o material estudado. Para a classificação das inclusões o *ASPEX* emprega filtros através de algoritmos de condição para determinar cada uma das partículas identificadas nas amostras de aço. Os filtros para classificação são mostrados na Tabela 11.



Figura 37. Microscópio *ASPEX* empregado na análise inclusionária deste trabalho.

Os resultados de *ASPEX* geram densidade de inclusões, diâmetro médio, tipo de inclusões formadas, além de diagramas ternários (gerados com o auxílio de uma planilha desenvolvida pelo Laboratório de Siderurgia).

A determinação do carbono e enxofre se deu através do equipamento *LECO CS 444*.

Tabela 11. Critérios/filtros para classificação de inclusões no *ASPEX*.

Espécie	Regra de classificação
{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 Ca>2.5 and Al/Ca>=3 and Si<20
CA6	(Ca+Al)>=45 and Al/Ca>=1.5 and Al/Ca<3 and Si<21
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+A13A1A15:39

OBS.: *Unclassified* = inclusões “Não Classificadas”

4.4 Termodinâmica computacional e estudo estatístico

A partir das análises químicas das escórias e também dos revestimentos de distribuidor, cálculos termodinâmicos foram realizados utilizando o *software FactSage*, na versão 7.3, para determinar a fração líquida e sólida, viscosidade, ponto de saturação em MgO, Δc , além de cálculos de composições dos materiais.

Tomando como base a composição química do aço e materiais, são estabelecidas relações entre os seguintes parâmetros (basicidade, razão $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, O_{total} , além da viscosidade efetiva) sobre as inclusões formadas e limpeza, apresentando o aspecto fundamental da capacidade dos materiais na geração de inclusões do aço líquido.

A abordagem termodinâmica é importante no estudo de produção de aços. É preciso mostrar que os cálculos termodinâmicos e a avaliação dos dados industriais são complementares e permitem uma análise mais completa. Todos os cálculos termodinâmicos aplicados neste estudo serão realizados através do *software* computacional *FactSage 7.3* (Figura 38).

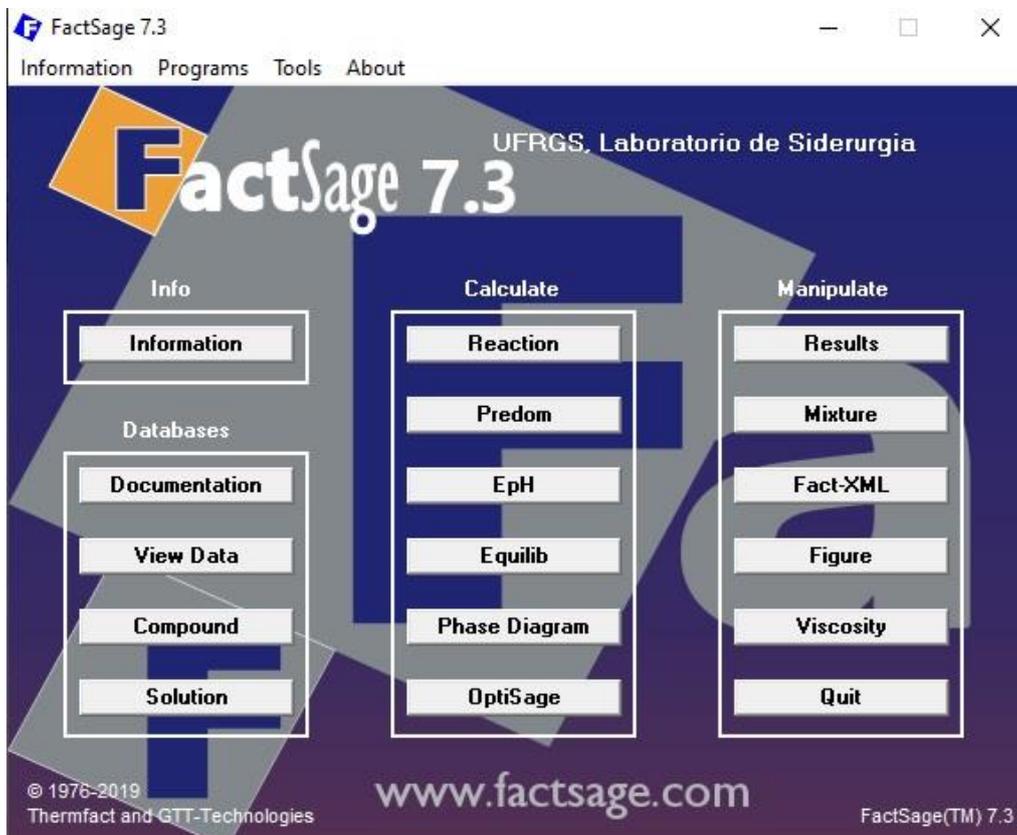


Figura 38. Tela inicial do *FactSage 7.3*.

No módulo *Equilib*, são inseridos os dados de composição química das escórias (*input*) e selecionam-se os bancos de dados (Figura 51 - Apêndice) a utilizar durante o cálculo termodinâmico, juntamente com a temperatura objetivada (1540 °C) e pressão (1 atm). Os bancos de dados para o estudo termodinâmico provêm da seleção inicial dos grupos *FToxid* (para óxidos e enxofre) e *FactPS* (para substâncias puras). Outros estudos utilizando a metodologia podem ser encontrados na literatura.

Ainda, para o cálculo da viscosidade líquida no software foi utilizado o módulo *Viscosity* e para determinar a viscosidade efetiva o modelo de *Roscoe-Einstein* (5) é proposto:

$$\eta_e = \eta(1 - c)^{-2,5} \quad (5)$$

Onde:

η_e : viscosidade efetiva da escória;

η : viscosidade do líquido;

c: fração sólida.

O módulo *Equilib* do *FactSage* é empregado para determinar o ponto de saturação de MgO dos materiais de cobertura. 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>, código para indicar variação de uma incógnita no software. Os teores de CaO e SiO₂ são sempre inseridos em função de <A>, enquanto que o teor de Al₂O₃ é a quantidade deste material na escória. A partir da base de dados inserida no *software*, podem-se determinar as fases sólidas formadas para diferentes composições de escória nas condições de equilíbrio termodinâmico. Neste trabalho, o ponto de saturação de MgO foi determinado para teores de MgO de 0-35 (% em massa) e maiores detalhes de operação do *software* quanto a este quesito e outros procedimentos de cálculos estão descritos no Apêndice desta tese.

Nesta tese são mostrados os modelos estatísticos (e suas complementações) utilizados na análise da pesquisa. Nos experimentos, existem os revestimentos refratários e os materiais de cobertura (denominados de tratamentos) que abrangem o distribuidor e assim, o objetivo é comparar esses tratamentos sobre o aço através de duas variáveis quantitativas: densidade das inclusões e diâmetro médio.

Para ambas as variáveis resposta (quantitativas), densidade das inclusões e diâmetro médio, são feitas tentativas de modelos. Como primeiro passo foi testado um modelo linear tradicional (na forma de uma Análise de Variância - ANOVA), isto é, se assume que a variação aleatória da variável resposta para qualquer valor fixo de “x” segue uma distribuição Normal. Se não for possível ajustar o modelo através da Normal, são testadas as distribuições que se adequam melhor aos dados.

Como se quer comparar as médias das variáveis resposta nos diferentes tratamentos é testada a hipótese nula (H_0), especificada como:

* H_0 : Não existe diferença entre as médias dos tratamentos, ou seja, $\mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_9$;

* H_1 : Existe diferença de média em, pelo menos, um tratamento.

Para a variável densidade das inclusões, utiliza-se a análise de variância (ANOVA). Já para modelar a variável diâmetro médio, trabalha-se com MLGs (Modelos Lineares Generalizados), que possibilitam utilizar outras distribuições (além da Normal) para os erros. Nesse caso, a distribuição Gama se ajustou melhor nos dados.

4.5 Fluxograma geral

Na Figura 39 é ilustrado, esquematicamente, um fluxograma de análise de resultados para as amostras de aço e escória após os experimentos.

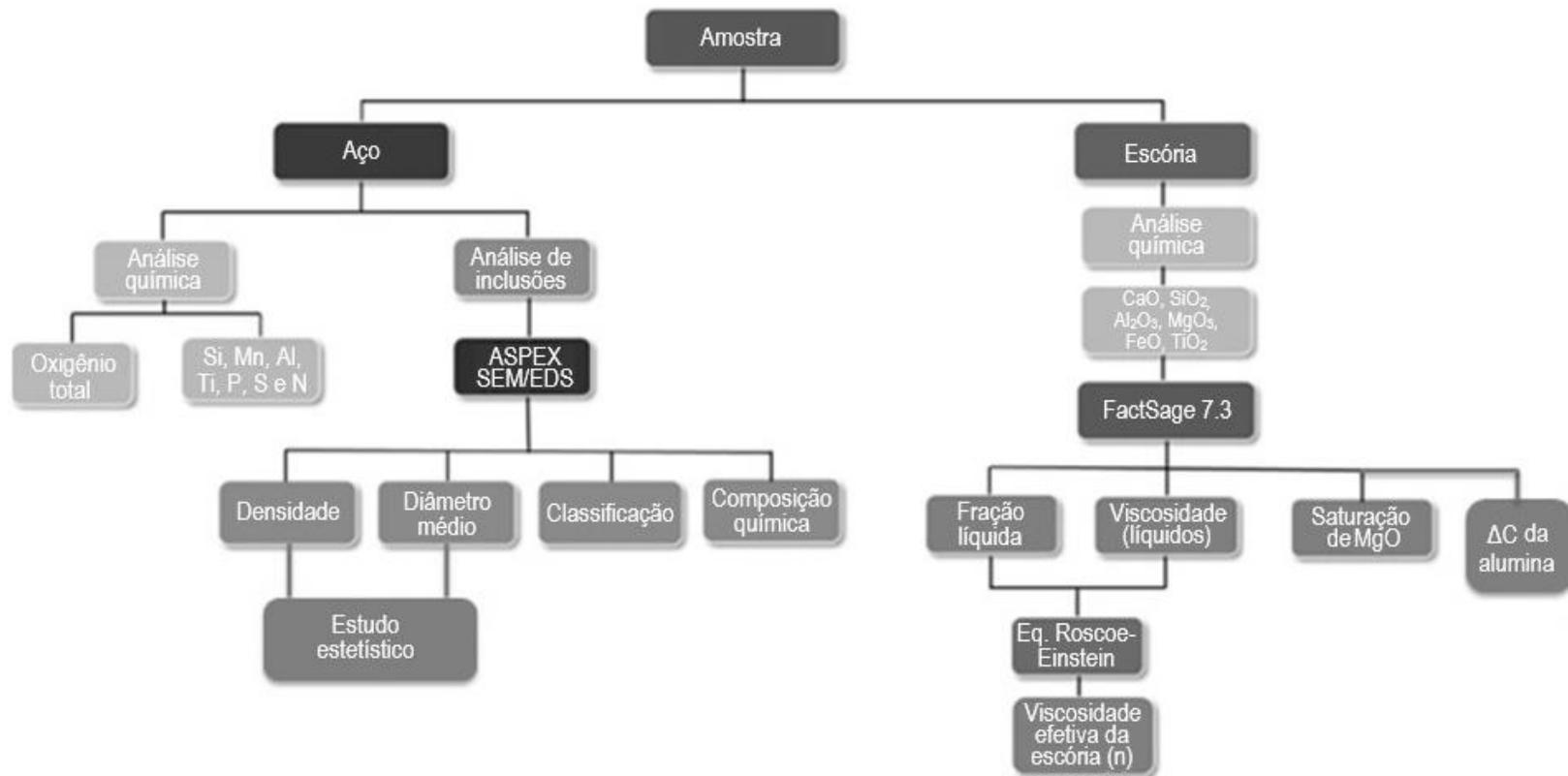


Figura 39. Fluxograma de análise de resultados, para as amostras de aço e escória.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são discutidos os resultados obtidos da interação dos revestimentos refratários e materiais de cobertura com o aço em questão.

Para as massas refratárias são discutidas as composições de cada material, densidade das inclusões e diâmetro médio (em dois distintos tempos de patamar - 10 minutos para uma simulação industrial e 30 minutos para uma condição de laboratório); além da densidade por faixa de diâmetros. Ainda, uma classificação por tipo de inclusão formada tanto na amostra inicial quanto nos arranjos pós-fusão é discutida. Simulações referentes a frações sólidas e líquidas das escórias formadas pelos materiais e composições do aço formado via *FactSage* são desenvolvidas.

Quando analisados os materiais de cobertura, discussões análogas às impostas para os revestimentos são descritas, com complementos (composição química final do aço e oxigênio total). Comparações visuais, com foco em dois materiais, são demonstradas através de imagens. Diagramas ternários obtidos via *ASPEX* servem como referência para avaliar a evolução da composição química das escórias em questão. O estudo relativo à saturação em MgO é utilizado para correlacionar os resultados para os materiais de cobertura testados. Além disso, a termodinâmica computacional ainda prediz as frações sólida e líquida, para depois ser determinada a viscosidade efetiva. Ainda, o desvio de saturação - força motriz de dissolução de Al_2O_3 - é calculado.

Para finalizar a densidade por faixa de diâmetro, tipos de inclusões formadas e diâmetro médio, serão levados em conta para amostras do processo do tipo *lollipop*; comparando assim os resultados com a barra laminada inicial.

Como fechamento do capítulo, densidade inclusionária e diâmetro médio são as variáveis quantitativas avaliadas frente ao estudo estatístico.

5.1 Revestimentos refratários e sua interação com o aço SAE 1055 modificado

Nas Tabelas 12 e 13 seguem as composições químicas dos revestimentos refratários utilizados, novamente apresentadas.

Tabela 12. Composição química do RR1 (massa seca).

Composto	MgO	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Outros óxidos
% mássico	77,8	15,6	4,2	1,1	1,0	0,3

Tabela 13. Composição química do RR2 (massa de projeção).

Composto	MgO	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Outros óxidos
% mássico	88,0	0,5	6,0	2,4	1,3	1,8

Os revestimentos apresentam teor predominante de MgO, enquanto que em RR1 (revestimento do tipo massa seca) há um percentual de cerca de 16%, em massa, de óxido de cálcio (CaO). Os outros óxidos presentes possuem teores similares.

5.1.1 Resultados da análise de inclusões via *ASPEX*

Na Tabela 14 observa-se a densidade inclusionária (em partículas encontradas por mm²) além do diâmetro médio, antes (amostra inicial) e após os experimentos.

Tabela 14. Densidade total (n/mm^2), diâmetro médio (μm) e desvio padrão, antes e após os experimentos.

Arranjo e tempo de patamar	Amostra	Densidade total (n/mm^2)	Diâmetro médio (μm)	Desvio padrão (μm)
Aço	Inicial	2,00	2,75	1,42
RR1 + aço (10 min)	I	27,49	3,91	5,02
	II	29,20	4,47	4,94
RR1 + aço (30 min)	I	37,13	3,55	2,43
	II	35,37	3,64	3,64
RR2 + aço (10 min)	I	8,03	6,73	7,03
	II	6,01	5,89	7,51
RR2 + aço (30 min)	I	14,55	3,62	4,52
	II	17,44	3,95	7,14

Observando-se inicialmente, a densidade inclusionária aumentou para todos os casos, com menor ênfase para RR2 em 10 minutos de tempo de patamar. Quando elevado o tempo, maior é a densidade, enquanto que para o diâmetro médio o comportamento é inverso. Ainda, o diâmetro médio é semelhante nas duplicatas às amostras originais, comprovando a correta condução dos testes em laboratório. Já o desvio padrão é mais elevado para as amostras de massa refratária do tipo RR2, mostrando que os dados para estes revestimentos podem estar mais dispersos.

A Tabela 15 mostra a distribuição da densidade em faixa de diâmetros.

Tabela 15. Densidade de inclusões em mm² por faixa de diâmetro, antes e após os experimentos.

Arranjo e tempo de patamar	Amostra	Densidade total (n/mm ²)	0,5-2,5	2,5-5	5-15 (µm)	>=15
			(µm)	(µm)		(µm)
Aço	Inicial	2,00	1,21	0,64	0,15	0,01
RR1 + aço (10 min)	I	27,49	9,64	14,05	3,17	0,63
	II	29,20	9,40	14,43	4,20	1,17
RR1 + aço (30 min)	I	37,13	10,06	22,20	4,75	0,12
	II	35,37	12,03	18,83	4,08	0,43
RR2 + aço (10 min)	I	8,03	2,63	3,14	1,36	0,90
	II	6,01	2,30	2,12	1,03	0,56
RR2 + aço (30 min)	I	14,55	7,26	5,67	1,28	0,34
	II	17,44	7,97	6,77	2,21	0,49

A densidade total para a amostra inicial é de 2,00 partículas/mm², isso para uma área total varrida no *ASPEX* de 100 mm². É importante observar, inicialmente, uma maior densidade inclusionária para a massa seca e uma elevação nestes valores quando o tempo de patamar passa de 10 para 30 minutos, em ambos os arranjos. Isto se deve, particularmente à nucleação de novas inclusões que precipitam devido a um elevado tempo de interação dos materiais com o aço líquido e o refratário do cadinho (FERREIRA, 2011). Segundo critérios industriais avaliados no trabalho citado, o tempo de patamar não pode ser muito baixo (menor que 10 minutos), nem muito elevado (maior que 25 minutos).

As inclusões mais deletérias ao produto final (de diâmetro maior ou igual a 15 µm) são mais pronunciadas nos experimentos com tempo de patamar de 10 minutos. Enquanto que a elevação no tempo de patamar causa um aumento na densidade total, as partículas formadas têm tamanho menor.

Outro ponto importante a se observar é que a densidade de inclusões no aço aumentou para todos os experimentos, em relação à amostra da barra inicial. Isso demonstra que, levando em consideração a densidade, o processo da usina está bem aferido para este aço, uma vez que em aciaria este quesito pode sofrer influências em processos após a etapa do distribuidor, como no molde ou até mesmo na conformação.

Na Tabela 16, os tipos de inclusões formadas são apresentados.

Tabela 16. Tipos de inclusões formadas antes e após os experimentos.

Arranjo e tempo de patamar	Amostra	Densidade total (n/mm ²)	Cálcio-aluminatos	Densidade de inclusões (n/mm ²)						Não classificadas
				Espinélio	MgO	CaS	Ti	Alumina	Óxidos	
Aço	Inicial	2,00	0,01	1,62	0,00	0,00	0,02	0,00	0,33	0,02
RR1 + aço (10 min)	I	27,49	0,01	0,02	19,73	3,98	0,00	0,05	0,44	3,26
	II	29,20	0,04	0,03	21,14	2,54	0,00	0,28	1,05	4,12
RR1 + aço (30 min)	I	37,13	0,00	0,01	26,84	6,71	0,00	0,00	0,45	3,12
	II	35,37	0,02	0,02	25,78	5,23	0,00	0,05	0,75	3,52
RR2 + aço (10 min)	I	8,03	0,00	0,03	3,83	0,15	0,01	0,06	1,49	2,46
	II	6,01	0,02	0,07	2,84	0,01	0,01	0,03	0,51	2,52
RR2 + aço (30 min)	I	14,55	0,02	0,01	10,70	0,34	0,00	0,38	0,29	2,81
	II	17,44	0,05	0,03	13,71	0,51	0,00	0,10	0,52	1,62

A primeira análise da tabela mostra que as inclusões do tipo espinélio (considerando como sendo um óxido complexo do tipo $MgO \cdot Al_2O_3$) foram suprimidas para todos os experimentos. Na sequência, inclusões do tipo MgO puro surgem em todos os arranjos, com maior ênfase no material RR1 - massa seca -, que possui maior densidade de inclusões deste óxido. A densidade das inclusões do tipo MgO aumenta quando o tempo de experimento aumenta também, provavelmente devido ao mesmo motivo observado por FERREIRA (2011), vinculado a nucleação das partículas.

O aumento na densidade deste tipo de inclusão pode ser explicado através de duas fontes: interação química ou erosão/desgaste físico do refratário do cadinho de MgO-C utilizado, conforme descrito por LEE E ZHANG (2004). Além do cadinho, ambos revestimentos possuem elevada concentração de MgO em sua formulação.

A quantidade mais pronunciada na densidade de inclusões do tipo CaS leva a inferir que o aço reage com o CaO da massa refratária, nos experimentos com RR1.

Outra observação importante é que a densidade de inclusões do tipo MgO aumenta também com o aumento no tempo de patamar, explicando o fato de que o possível desprendimento desta fase oriunda do cadinho envolve ainda um fator cinético.

Outro tipo de classe de inclusões que praticamente aumentou para todos os experimentos foi a do tipo óxidos, que envolve basicamente fases envolvendo Ca-Si-Al, provavelmente devido à presença destes elementos em fases dispersas nos revestimentos. Outras impurezas, descritas como “não classificadas” pelo *ASPEX* complementam o somatório da densidade total e podem envolver a presença de titânio, por exemplo (vide Tabela 11).

5.1.2 Resultados de cálculos termodinâmicos via *FactSage*

A Tabela 17 mostra o resultado de obtenção da fase líquida e da fase sólida, através da simulação termodinâmica computacional, para cada uma das amostras das massas, simulando a condição mais severa de exposição experimental.

Tabela 17. Percentual mássico das fases líquida e sólida após interação.

Amostra	Fração líquida (% em massa)	Fração sólida (% em massa)
RR1 + aço	2,3	97,7 (82,7% MgO + 13,6% Olivina + 1,4% Espinélio)
RR2 + aço	4,6	95,4 (78,3% MgO + 11,6% C ₂ S + 5,5% CaO)

As duas massas refratárias apresentaram uma fase sólida majoritária, como esperado. A massa RR1 apresentou fase líquida de 2,3%, enquanto a massa de projeção RR2 apresentou 4,6% de fase líquida. Uma explicação plausível para justificar a presença de fase líquida nestes materiais é de que as massas refratárias possuem SiO₂ em suas composições, composto fluxante que pode favorecer o surgimento da fase líquida nas massas refratárias.

Na Tabela 18 foi inserida a CQ inicial e após a interação do aço com as massas refratárias através de cálculos termodinâmicos realizados pelo *FactSage* (T = 1540 °C).

Tabela 18. Composição química inicial do aço e após o experimento em % mássico e/ou ppm.

Arranjo	Si (%)	Mn (%)	Al (ppm)	Ti (ppm)	P (%)	S (ppm)	O _T (ppm)
Aço	0,27	0,87	50,00	20,00	0,01	50,00	3,33
RR1 + aço	0,02	0,17	0,80	0,01	0,01	49,00	-
RR2 + aço	0,02	0,74	21,00	0,04	0,01	2,25	-

A partir dos resultados da composição química obtida via termodinâmica computacional, é possível perceber uma tendência a formação de novas inclusões. Na amostra RR1 o Si, Mn, Al e Ti tiveram em seus valores uma redução nos teores em relação à barra inicial, indicando possíveis fontes de formação de novas inclusões. A amostra RR2 apresentou pouca redução no teor de Mn, mostrando assim uma baixa preferência para formação de inclusões desse tipo.

5.2 Materiais de cobertura e sua interação com o aço SAE 1055 modificado

Para desenvolver a abordagem referente ao uso dos materiais de cobertura, primeiramente é apresentada a composição dos materiais em questão (Tabela 19).

Tabela 19. Composição química (% em massa), basicidade binária (B_2) e razão CaO/Al_2O_3 (C/A) dos materiais, antes dos experimentos.

Materiais	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	FeO	TiO ₂	B ₂	C/A
MC1	55,7	5,3	20,7	17,2	1,00	0,1	10,51	2,69
MC2	2,1	63,8	26,7	2,0	4,2	1,2	0,03	0,08
MC3	48,4	0,7	48,6	1,8	0,5	0,1	69,14	1,00
RHA	0,7	97,4	0,1	1,8	0,0	0,0	-	-

Onde $B_2 = (\%CaO/\%SiO_2)$

O material MC1 se trata de CaO, com alumina e MgO, basicamente; enquanto que MC2 é uma escória baseada em sílica e alumina. Sendo MC3 um cálcio-aluminato e RHA basicamente composta por SiO₂.

5.2.1 Resultados da análise de inclusões via *ASPEX*

A Tabela 20 mostra a densidade e diâmetro médio das inclusões não-metálicas para cada arranjo.

Tabela 20. Densidade de inclusões (n/mm²), diâmetro médio (μm), desvio padrão antes e após os experimentos.

Arranjo	Amostra	Densidade de inclusões (n/mm ²)	Diâmetro médio (μm)	Desvio padrão
Aço	Inicial	2,00	2,75	1,42
Aço + MC1	I	3,97	23,34	35,14
	II	3,20	8,92	11,82
Aço + MC1 + RHA	I	5,27	38,90	35,21
	II	2,73	21,15	27,11
Aço + MC2	I	4,15	6,05	2,98
	II	4,73	7,34	5,55
Aço + MC2 + RHA	I	1,66	6,23	2,57
	II	4,00	5,41	2,22
Aço + MC3	I	4,05	3,36	1,79
	II	3,71	3,12	1,97
Aço + MC3 + RHA	I	4,78	3,57	2,14
	II	4,22	4,80	6,96

A densidade de inclusões da amostra inicial é de 2,00 inclusões/mm², indicando uma relativa limpidez na amostra de aço laminado inicial. Somente na amostra com MC2 mais cinza de casca de arroz (experimento I) a densidade diminuiu, porém em sua duplicata ela voltou a aumentar.

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

Nos experimentos em que o material de cobertura MC1 foi utilizado o diâmetro médio das inclusões aumentou significativamente, com o diâmetro máximo de 38,9 μm atingido na amostra I do experimento MC1 + RHA e, onde a maior densidade inclusionária também foi encontrada (5,27 inclusões/ mm^2). Os experimentos com o material MC2 mostram resultados para densidade de inclusões muito próximos ao do material MC3, (excetuando o caso de 1,66 inclusões/ mm^2 para MC2 + RHA).

No experimento MC3 mais cinza de casca de arroz o diâmetro médio aumentou comparativamente ao uso do próprio material, sem adição. No trabalho de ALVES (2018), um aumento geral no diâmetro médio de inclusões também foi verificado quando a cinza de casca de arroz foi utilizada. O material MC3 apresentou uma menor variação de diâmetro médio inicial, comparativamente às outras escórias. Segundo a literatura, inclusões menores são preferíveis por aumentar a vida em fadiga dos materiais (JIANG, 2010).

A Figura 40 mostra a densidade de inclusões por faixa, antes e após os experimentos.

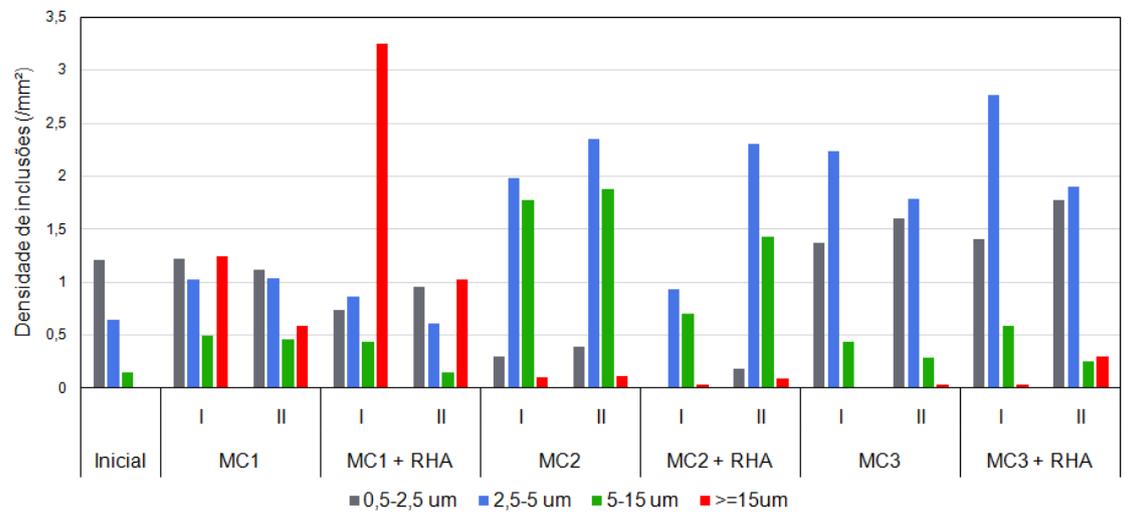


Figura 40. Densidade de inclusões por faixas de diâmetros para cada experimento.

Os experimentos com o material MC1 com e sem a presença da cinza de casca de arroz apresentaram densidade de inclusões acima de 15 μm superior a todos os experimentos em que MC2 e MC3 foram empregados. Isto pode estar relacionado com a interação entre a escória e o metal, interação da escória com o material refratário e com uma fração sólida de escória mais elevada para o material de cobertura MC1.

As amostras de MC1 e MC3 são as que mais apresentam densidade inclusionária entre 0,5-2,5 μm ; enquanto que entre 5 e 15 μm se encontram o MC2 e o MC3, com maior densidade de inclusões.

A amostra I do experimento MC1 + RHA apresentou a maior densidade de inclusões acima de 15 μm , com um valor de 3,25 inclusões/ mm^2 .

A densidade de inclusões pode ainda ser analisada quanto ao tipo de inclusão formada. Nesta tese, as inclusões foram classificadas em cálcio-aluminatos, espinélios, MgO, CaS, Ti, alumina e óxidos (CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO). Os resultados encontram-se na Tabela 21, antes e após os experimentos.

Tabela 21. Tipos de inclusões formadas antes e após os experimentos.

Arranjo	Amostra	Densidade de inclusões (/mm ²)								Não classificadas
		Densidade total (/mm ²)	Cálcio-aluminato	Espinélio	MgO	CaS	Ti	Alumina	Óxidos	
Aço	Inicial	2,00	0,01	1,62	0,00	0,00	0,02	0,00	0,33	0,02
Aço + MC1	I	3,97	0,17	0,00	1,26	0,20	0,04	0,02	2,28	0,00
	II	3,20	0,08	0,00	1,24	0,11	0,00	0,02	1,75	0,00
Aço + MC1 + RHA	I	5,27	0,05	0,01	0,95	0,06	0,04	0,01	4,14	0,01
	II	2,73	0,02	0,00	0,94	0,13	0,02	0,01	1,61	0,00
Aço + MC2	I	4,15	0,01	1,70	0,10	0,01	0,00	0,01	0,80	1,52
	II	4,73	0,00	1,60	0,04	0,02	0,00	0,02	0,50	2,55
Aço + MC2 + RHA	I	1,66	0,03	0,05	0,01	0,00	0,01	0,11	0,01	1,44
	II	4,00	0,00	0,17	0,03	0,00	0,00	0,00	0,51	3,29
Aço + MC3	I	4,05	0,10	0,05	1,75	0,13	1,69	0,01	0,34	0,00
	II	3,71	0,53	0,21	1,50	0,05	1,30	0,00	0,12	0,00
Aço + MC3 + RHA	I	4,78	0,08	4,21	0,07	0,00	0,08	0,02	0,32	0,00
	II	4,22	0,70	0,33	1,42	0,02	1,31	0,00	0,44	0,00

Os tipos de inclusões mais presentes na amostra inicial são inclusões do tipo espinélio e óxidos, do sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO.

Na amostra MC1, as inclusões do tipo espinélio foram suprimidas. Observa-se ainda que ocorreu um aumento expressivo de inclusões do tipo óxido para todas as amostras com o uso do MC1. Segundo KIESSLING (1978), as inclusões exógenas são geralmente de tamanho elevado e compostas por óxidos.

SAHAI (2016) complementa que um dos principais fatores de formação de inclusões e contaminação de aço líquido é a entrada e emulsificação de escória do distribuidor para o aço líquido, o que pode ter ocorrido nos experimentos de laboratório, porém com menor intensidade.

O surgimento expressivo de inclusões de MgO também foi observado para todas as amostras dos experimentos com MC1 e sua interação com e sem RHA. A reação entre as paredes do refratário de MgO e a escória pode ser uma fonte de MgO.

Inclusões do tipo cálcio-aluminato, CaS e alumina também apresentaram densidades superiores à amostra inicial, embora com pequenos valores neste tipo de análise.

Observa-se um aumento significativo de inclusões do tipo espinélio para a amostra I do experimento MC3 + RHA, diferentemente da amostra II, onde a quantidade de MgO e Ti é maior.

A Tabela 22 mostra a composição química inicial e após os experimentos da amostra de aço.

Tabela 22. 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
Aço + MC1	I	0,228	0,855	70	10	0,001	46
	II	0,230	0,874	80	12	0,001	26
Aço + MC1 + RHA	I	0,272	0,860	80	14	0,001	52
	II	0,270	0,861	70	12	0,001	55
Aço + MC3	I	0,250	0,890	200	43	0,001	29
	II	0,230	0,880	190	33	0,001	36
Aço + MC3 + RHA	I	0,303	0,870	90	21	0,001	43
	II	0,290	0,890	210	35	0,001	45

Os resultados mostram que os experimentos com MC1 apresentaram uma leve diminuição no teor de silício e titânio, comparativamente à amostra inicial. O manganês aumentou para a amostra de aço II do arranjo MC1, além de em MC3 (com e sem o uso da cinza de casca de arroz). Com a adição da cinza de casca de arroz, as amostras I e II do arranjo MC1 + RHA, aumentaram sutilmente o silício no aço, podendo ser algum indicativo de reoxidação. 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 MC3 foi utilizado, verifica-se uma pequena diminuição do silício. Já para as amostras do arranjo MC3 + 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 ainda que o teor de alumínio aumentou significativamente para os experimentos com a escória MC3. Um aumento menor foi verificado para a amostra I do experimento MC3 + RHA. Isto possivelmente é explicado pela interação entre a escória MC3, 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 MC3, diferentemente para os experimentos com MC1, os quais apresentaram uma diminuição neste elemento.

Verifica-se ainda que o nitrogênio diminuiu para todos os experimentos envolvendo estes dois materiais de cobertura. 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 em todos os experimentos o enxofre diminuiu para o mesmo teor nas amostras finais de aço. Isto indica uma boa capacidade de dessulfuração para os materiais MC1 e MC3.

Avaliando as inclusões frente a reoxidação, o equilíbrio termodinâmico das inclusões com o aço líquido, a 1540 °C, foi calculado através do *FactSage* e é mostrado nas Figura 41, 42 e 43.

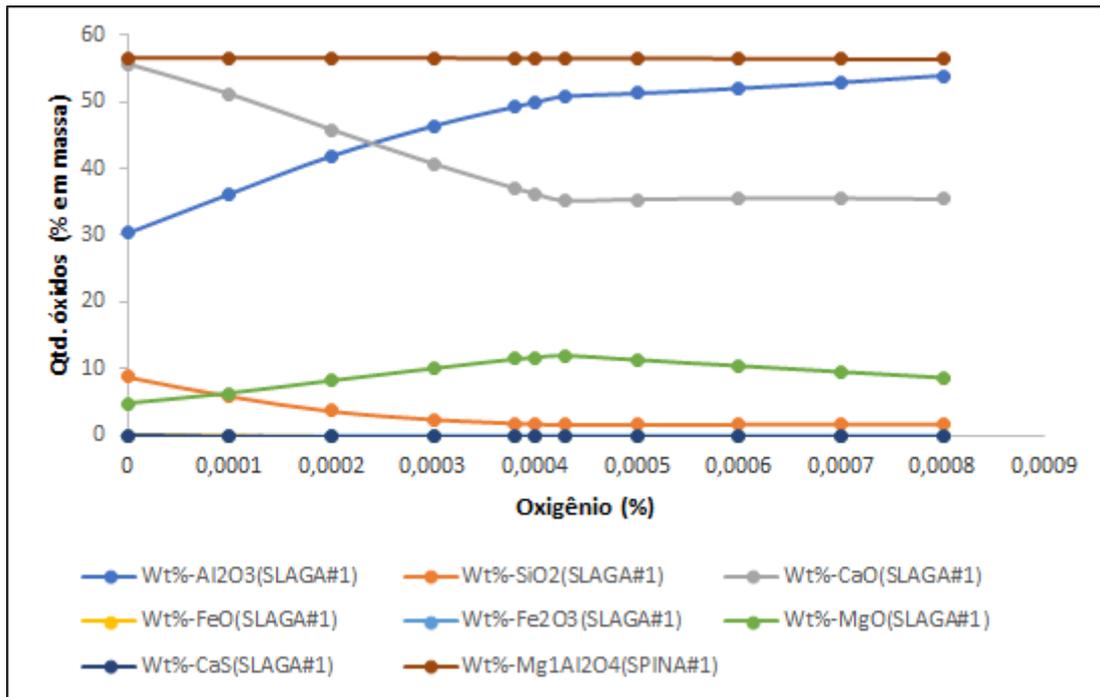


Figura 41. Inclusões formadas por reoxidação calculadas em *FactSage* a 1540 °C para MC1.

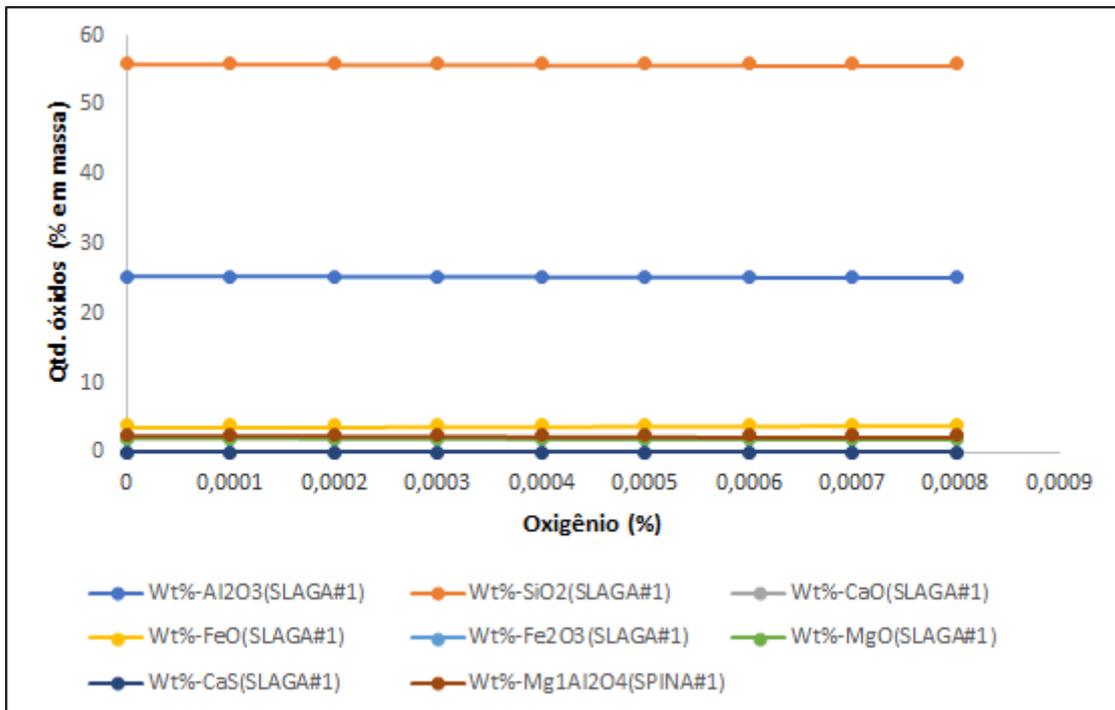


Figura 42. Inclusões formadas por reoxidação calculadas em *FactSage* a 1540 °C para MC2.

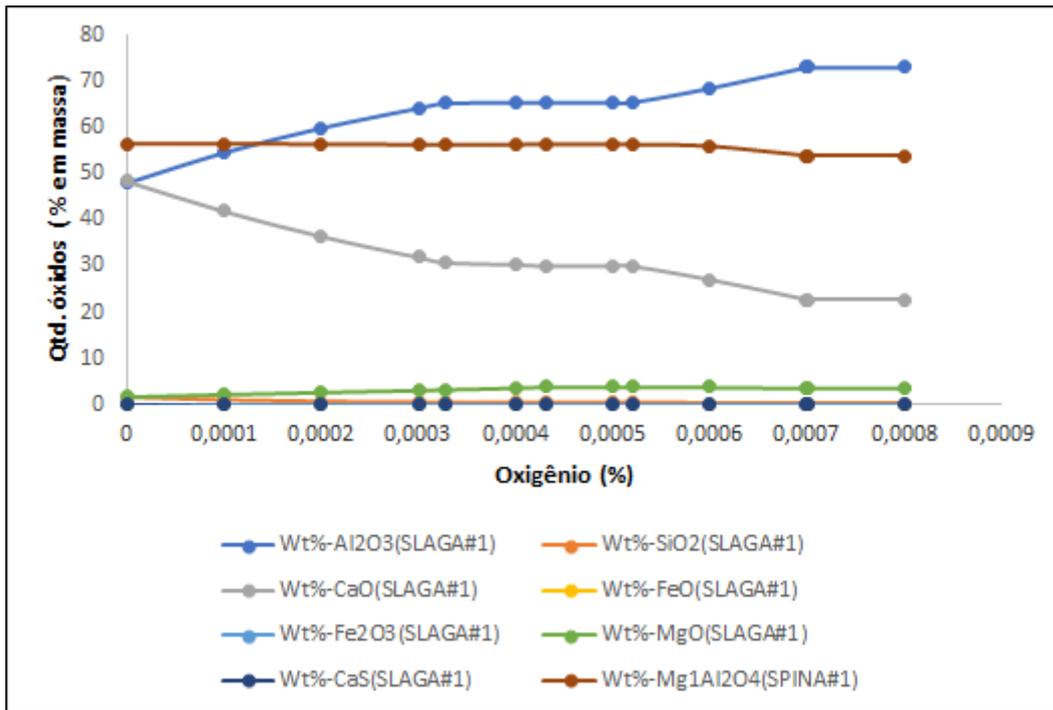


Figura 43. Inclusões formadas por reoxidação calculadas em *FactSage* a 1540 °C para MC3.

As Figuras 41, 42 e 43 mostram a evolução da reoxidação em cada caso, representada pelo aumento do oxigênio dissolvido, que pode vir a causar a formação de novas inclusões (ALVES, 2018), em *Steel Research*.

Levando em consideração o aumento no teor de Al₂O₃ nas três figuras: em MC1 ele aumenta de 30 para aproximadamente 54%, em massa; enquanto que em MC2 ele basicamente se mantém constante, indicando uma baixa reoxidação para este material de cobertura, em sua composição inicial. Já para MC3 o teor de óxidos de alumina passa de 48 para cerca de 73%, com uma variação praticamente idêntica à de MC1.

Em relação a fase SPINA#1, ela até decresce para MC3 à medida que o teor de oxigênio dissolvido aumenta neste material. Enquanto que para os outros (MC1 e MC2) basicamente se mantém constante.

Portanto, quando analisadas as influências do teor de inclusões do tipo Al₂O₃ e espinélio, não se pode constatar grandes diferenças entre os diferentes materiais (MC1 e MC3) frente à formação destas novas inclusões.

Oxigênio total

O valor de oxigênio total é uma determinação indireta da limpeza do aço e pode representar o teor de inclusões de óxidos pequenas na amostra ZHANG (2003).

Na Tabela 23 são evidenciados os valores, média e desvio padrão amostral para as amostras de aço inicial e após os experimentos, para MC1 e MC3.

Tabela 23. Valores de oxigênio total (ppm) antes e após os experimentos (MC1 e MC3).

Materiais	Amostra	Medição 1	Medição 2	Medição 3	Média	Desvio padrão
Inicial	-	4	3	3	3,33	0,58
Aço + MC1	I	3	5	0	2,67	2,52
	II	6	16	0	7,33	8,08
Aço + MC1 + RHA	I	7	4	2	4,33	2,52
	II	1	1	11	4,33	5,77
Aço + MC3	I	4	5	8	5,67	2,08
	II	10	2	1	4,33	4,93
Aço + MC3 + 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.

A Figura 44 mostra a distribuição de inclusões ao longo dos diagramas ternários, obtidos através de uma planilha do LaSid, após obtenção de dados por *ASPEX*.

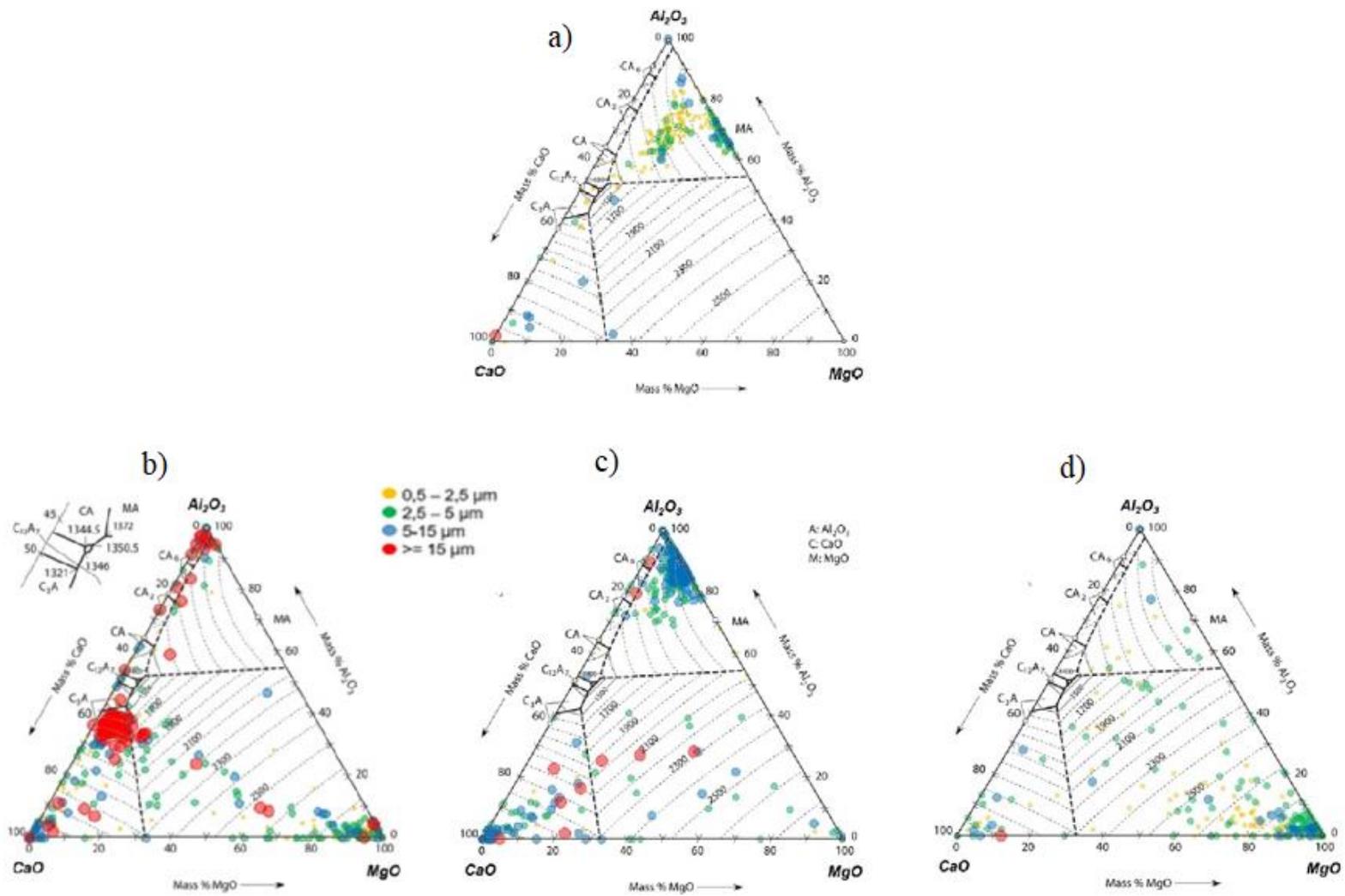


Figura 44. Diagramas ternários para (a) amostra inicial, (b) MC1, (c) MC2 e (d) MC3.

A amostra inicial apresenta uma distribuição de inclusões menores, concentradas entre os vértices da alumina e MgO, ou seja, inclusões do tipo espinélio. Enquanto isso, o ternário (b) mostra para MC1, partículas de tamanho maior ou igual a 15 μm , distribuídas ao longo da área do diagrama.

Para o material MC2 (c) as inclusões estão concentradas no vértice da alumina, porém não possuem tamanho muito elevado, sendo que o mesmo ocorre na distribuição inclusionária do ternário (d), que embora tenha as impurezas concentradas no vértice do MgO, também apresenta uma área mais limpa e com inclusões menores, comparativamente aos outros materiais. Uma possibilidade de inclusões do tipo MgO para este material seria a interação com o cadinho utilizado nos experimentos, feito deste mesmo material.

5.2.2 Comparação entre os materiais MC1 x MC3

Levando em conta o material de cobertura com pior resultado (MC1) com o material de cobertura (MC3) com o melhor resultado no que se refere ao diâmetro médio e focando nestes pós de cobertura empregados no distribuidor, foram realizados alguns estudos, que servem para comparação.

Os materiais MC1 (acima) e MC3 (abaixo) são apresentados à esquerda, enquanto seu arranjo com RHA é visível nos cadinhos da direita.

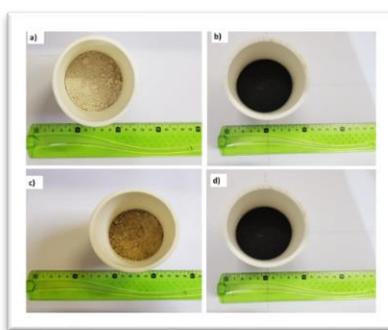


Figura 45. Aspecto visual das amostras MC1 (acima e à esquerda) e MC3 (abaixo e à esquerda).

A composição do material de cobertura MC1 e sua basicidade, após os experimentos, segue na Tabela 24.

Tabela 24. Composição química (% em massa) e basicidade binária (após os experimentos) de MC1.

Arranjo	Amostra	%CaO	%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%MgO	B ₂
MC1	“como recebido”	55,7	5,3	20,7	17,2	10,51
Aço + MC1	I	48,1	9,2	23,2	18,6	5,23
	II	48,5	8,8	24,1	17,9	5,51
Aço + MC1 + RHA	I	43,4	18,8	22,0	14,8	2,31
	II	39,9	28,2	18,1	13,4	1,41

A Tabela 25 mostra a composição química e basicidade do material de cobertura MC3.

Tabela 25. Composição química (% em massa) e basicidade binária (após os experimentos) de MC3.

Arranjo	Amostra	%CaO	%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%MgO	B ₂
MC3	“como recebido”	48,4	0,7	48,6	1,8	69,14
Aço + MC3	I	45,5	1,0	43,2	9,4	45,5
	II	46,3	1,0	43,1	9,3	46,3
Aço + MC3 + RHA	I	41,2	10,2	37,7	10,6	4,46
	II	42,3	10,0	39,6	7,8	4,23

A Tabela 25 mostra que o percentual de sílica também aumentou significativamente para as escórias de MC3, devido à absorção da SiO₂ pela cinza de casca de arroz, como aconteceu no caso de MC1. Entretanto, para MC3 o percentual de MgO aumentou muito para as combinações “aço + MC3” e “aço + MC3 + RHA”. Isto pode ser explicado considerando que o material MC3 “como recebido” não estava saturado em MgO, sendo que uma grande quantidade deste óxido foi dissolvida na escória à partir do cadinho utilizado.

Em um trabalho anterior as mudanças na composição de um cálcio-aluminato (como o material MC3) foram analisadas (PEREIRA ET AL., 2016). Foi concluído que a composição das amostras do material de cobertura eram bem diferentes da composição do material recebido, devido à absorção de SiO₂ da camada superficial de cinza de casca de arroz.

A composição original era 58,0% de CaO, 30,2% de Al₂O₃, 3,3% de SiO₂ e 1,5% de MgO (em % mássico). As amostras do material foram coletadas de seis corridas. O teor de sílica aumentou, alcançando altos índices (22,7 – 41,0%) e conseqüentemente os teores de CaO e Al₂O₃ diminuíram para todas as corridas, como nos resultados com MC3 do presente trabalho. Com estas informações de composição, cálculos termodinâmicos foram realizados com uso do software *FactSage*. Foi concluído que, apesar da mudança de composição, a escória permaneceu completamente líquida. A atividade da alumina aumentou de 0,01 para 0,17. Assim, chegou-se à conclusão, no trabalho de PEREIRA ET AL (2016), que a capacidade da escória em absorver e remover as inclusões não-metálicas de alumina prejudiciais do aço líquido era elevada, mesmo com esta mudança de composição que ocorre durante o lingotamento contínuo do aço.

Comparando os resultados industriais de PEREIRA ET AL. (2016) com os resultados obtidos em laboratório do presente trabalho, a mesma tendência é observada, isto é, possivelmente a SiO₂ da cinza de casca de arroz foi absorvida pela escória líquida do tipo cálcio-aluminato (aço + MC3 + RHA), mudando a composição do material de cobertura (escória) e aumentando a atividade da alumina, que por sua vez prejudicou a capacidade da escória em absorver inclusões. Sem RHA, para a configuração “aço + MC3”, a limpeza inclusionária é melhor, pois a densidade e diâmetro médio de inclusões têm os melhores índices.

5.2.3 Resultados de cálculos termodinâmicos via *FactSage*

Os resultados obtidos a partir dos cálculos termodinâmicos são demonstrados na Tabela 26 (para a composição química inicial dos materiais antes dos experimentos).

Tabela 26. Fração líquida, fração sólida, viscosidade do líquido (Pa.s) e viscosidade efetiva da escória (Pa.s) para cada material.

Materiais	Fração líquida	Fração sólida	Viscosidade do líquido (Pa.s)	Viscosidade efetiva (Pa.s)
MC1	0,6585	0,3415	0,118	0,335
MC2	0,9285	0,7140	86,69	104,34
MC3	1,0000	0,0000	0,186	0,186

Na Tabela 26 a composição química da escória MC1 apresentou uma fração líquida de 65,85%, viscosidade do líquido de 0,118 Pa.s e viscosidade efetiva de 0,335 Pa.s. O aumento da fração líquida para as amostras de MC2 e MC3 resulta em um maior potencial de absorção de inclusões para estes tipos de escórias. No entanto, a viscosidade da fase líquida escória MC2 é muito alta e dificulta a absorção de inclusões.

Valores de viscosidade para diferentes escórias de distribuidor podem ser experimentalmente medidos com um viscosímetro rotacional (HOLAPPA ET AL., 2013; YEHOROV ET AL., 2021). Nestes trabalhos foi concluído que as escórias com alta taxa de dissolução para as partículas de Al_2O_3 e $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (espinélio) têm baixa viscosidade. A viscosidade trata-se de um importante parâmetro cinético para o processo de dissolução, devido ao transporte de massa por difusão e convecção.

Saturação em MgO

Para o Material de Cobertura 1 (MC1):

Como visto na Tabela 24, o teor de CaO (percentual em massa), apresentou valores mais baixos após os experimentos.

Além disso, o teor de MgO praticamente se manteve o mesmo. Esta estabilidade pode ser explicada por sua saturação na escória, como pode ser vista na Figura 46.

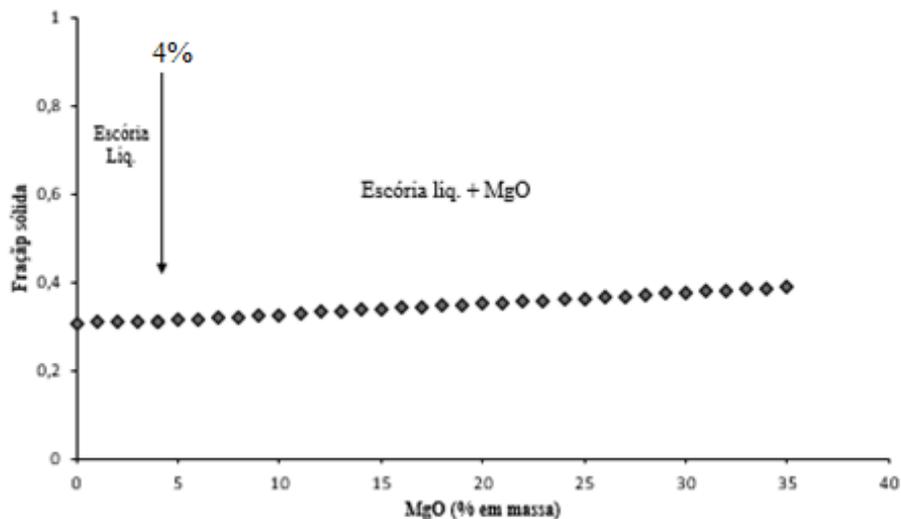


Figura 46. Fração sólida e fases encontradas para saturação em MgO, para a composição inicial de MC1.

Pode ser concluído que o material inicial MC1 já estava saturado nesta fase, de acordo com o ângulo de inclinação dos pontos coletados no gráfico praticamente não variar.

De acordo com a simulação, os primeiros sólidos de MgO aparecem após uma sutil inflexão em aproximadamente 4% em massa.

Para MC3:

A Figura 47 mostra o gráfico gerado, após cálculos termodinâmicos realizados no *FactSage*, evidenciando a saturação em MgO do material de cobertura MC3 e suas fases obtidas após o uso da matemática computacional.

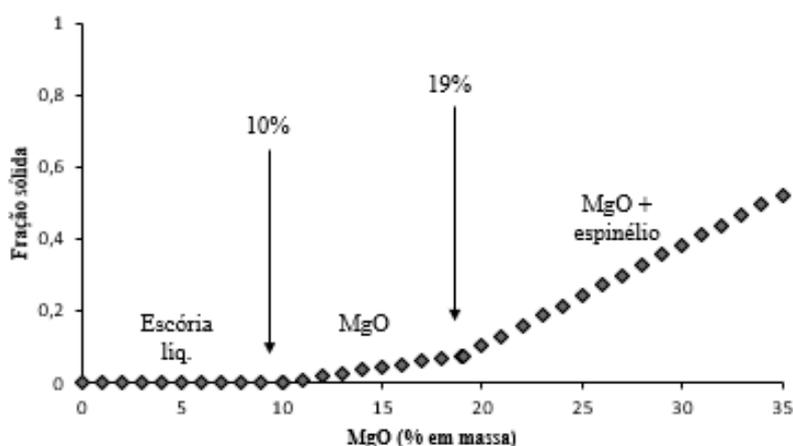


Figura 47. Fração sólida e fases encontradas para saturação em MgO, para a composição inicial de MC3.

De acordo com a Figura 47, o material MC3 “como recebido” não estava saturado neste composto (MgO) e, uma possível fonte de absorção de magnésia pela escória líquida surge como sendo o refratário do cadinho utilizado nos experimentos. O primeiro ponto de inflexão correspondente aos cálculos de *FactSage* gira em torno de 10%, em massa; onde os primeiros sólidos de MgO aparecem e após aproximadamente 19%, sólidos mais complexos do tipo espinélio também surgem.

Força motriz de dissolução (Δc) de Al_2O_3

Para MC1:

MILLMAN (2004) diferenciou o comportamento das inclusões sólidas e líquidas no fenômeno de separação como função do ângulo de contato. Inclusões sólidas têm um alto ângulo de contato na interface aço/inclusão. Assim, ao se aproximar da interface aço/escória, uma força motriz (Δc) permite que estas inclusões se separem do aço e previnam que entrem novamente em sua matriz. Para inclusões líquidas, entretanto, este mecanismo é dificultado devido ao baixo ângulo de contato entre estas inclusões e o aço.

A Figura 48 mostra, no diagrama pseudo-ternário CaO-SiO₂-Al₂O₃, este delta para a composição inicial de MC1, com MgO fixo em 17,2%, em massa.

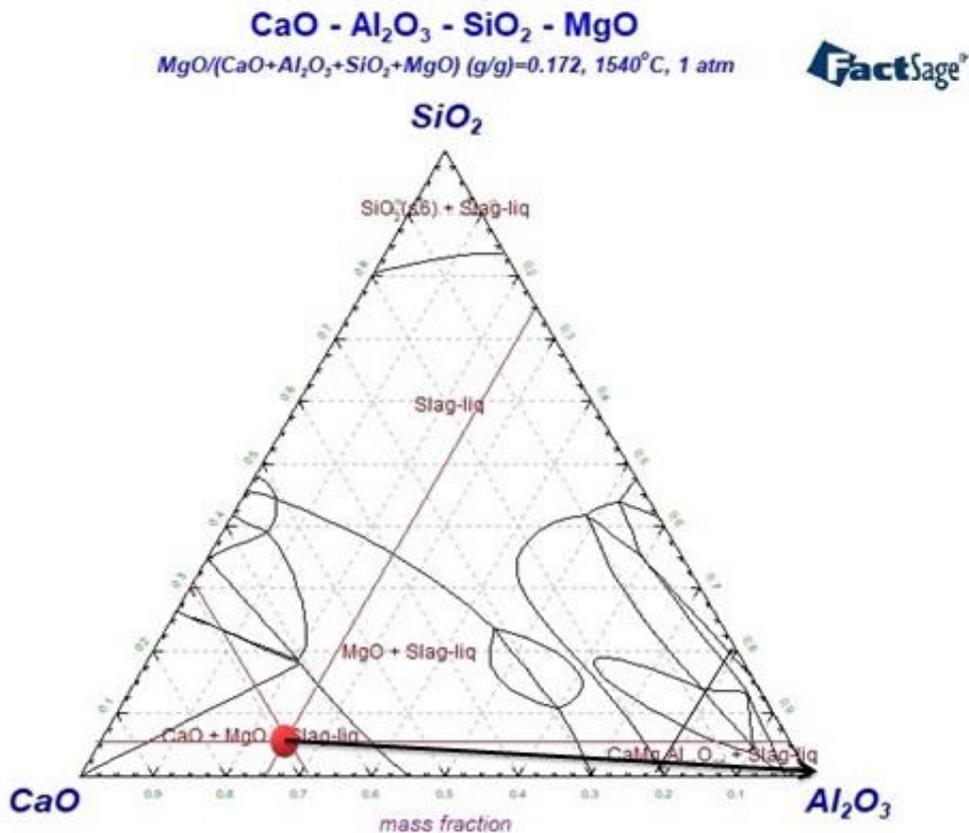


Figura 48. Delta C da alumina para MC1.

O ponto em vermelho destacado no diagrama gerado no software computacional representa os valores para a composição inicial de MC1 e o delta entre ele e o vértice de alumina está representado pela seta em negrito.

O valor do Δc em questão é a diferença entre o ponto e a primeira fase com geração de um sólido composto por Al_2O_3 , no caso $72,5-21,75 = 50,75\%$, em massa.

Este valor de 50,75% é a representação da capacidade da escória em absorver inclusões do tipo Al_2O_3 , uma das mais deletérias no processo de limpeza do aço e que devem ser evitadas (ALVES ET AL., 2018). Outras maneiras de calcular este delta podem ser encontradas nos trabalhos de ALVES ET AL. (2021); REIS ET AL. (2014); HOLAPPA ET AL. (2013) e VALDEZ ET AL. (2006).

Portanto, o Δc de Al_2O_3 para os materiais MC2* e MC3 são calculados de maneira análoga a partir dos diagramas construídos nas Figuras 49 e 50.

* MC2 incluído nesta análise devido à disponibilidade da composição química inicial do material.

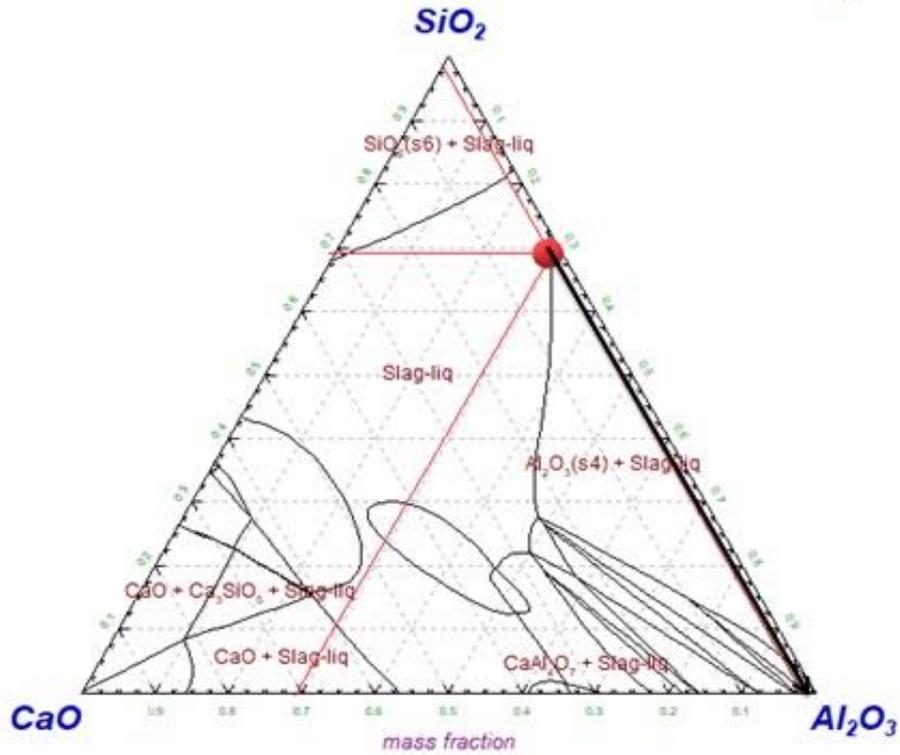


Figura 49. Delta C da alumina para MC2.

Como pode ser visto na Figura 49 (com MgO fixo em 2,0% em massa) inicialmente, o Δc da alumina é praticamente zero (levando em conta a composição química deste material inicialmente), ou seja, a fase formada logo após a construção da reta até o vértice de Al₂O₃ envolve a formação de uma escória líquida com a presença de sólidos de alumina.

Portanto o *gap* existente entre o ponto em destaque e a fase mais próxima contendo alumina indica que a absorção de inclusões deste tipo no material MC2 é praticamente inexistente.

MC3

A Figura 50 mostra o ponto de composição química inicial do material MC3, plotado no diagrama em questão, com MgO fixado em 1,8% em massa.

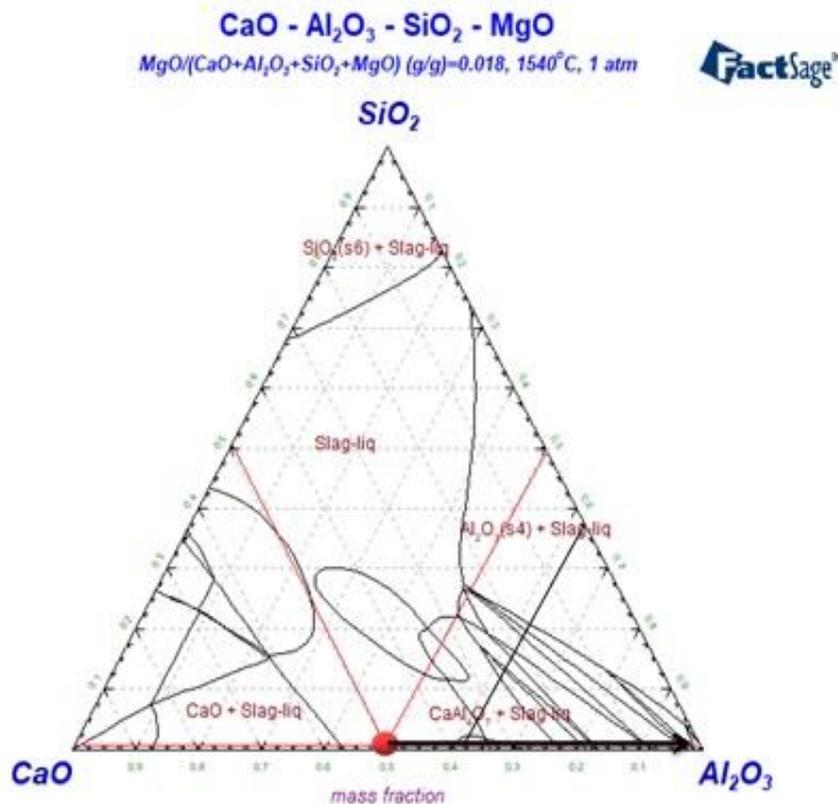


Figura 50. Delta C da alumina para MC3.

Através da leitura do diagrama, conclui-se que o Δc da alumina (força motriz em questão) (VALDEZ ET AL., 2006) é calculado como a diferença entre os seguintes valores: $50,0 - 37,5 = 12,5\%$. Ou seja, a capacidade deste material, nas condições iniciais, de absorver inclusões do tipo Al₂O₃ é maior que MC2, porém menor que MC1 (50,75%). Isso para cada percentual de MgO fixado em cada caso.

Nota-se que a magnésia fixada nos materiais MC2 e MC3 é muito próxima, em massa, refinando uma melhor comparação entre estas duas escórias analisadas.

5.3 Experimentos com uso da amostra do tipo *lollipop*

Considerando MC3 como o melhor material de cobertura no que se refere à limpeza inclusionária no distribuidor (apresenta uma área no ternário - Fig. 44d - com poucas e menores inclusões, partículas com menor diâmetro médio, além de apresentar um valor percentual de fração sólida menor entre os três tipos de escórias – obtida pela termodinâmica computacional) e focando neste material na condução do experimental, foi estudada a comparação deste pó empregado na interação com dois tipos diferentes de amostras de aço. A barra laminada (já abordada na tese) e a outra, foco de estudo desta seção, o *lollipop*.

Foi escolhido este tipo de amostra por representar a etapa do processo no qual as inclusões ainda podem ser tratadas no distribuidor, o que já não pode ser realizado na amostra laminada.

A Tabela 27 mostra a densidade por faixa de diâmetro comparativamente aos arranjos.

Tabela 27. Densidade de inclusões em mm² por faixa de diâmetro, antes e após os experimentos.

Arranjo	Amostra	Densidade				
		total	0,5-2,5 (μm)	2,5-5 (μm)	5-15 (μm)	≥ 15 (μm)
Aço (barra laminada original)						
	Inicial	2,00	1,21	0,64	0,15	0,01
<i>lollipop</i> + MC3						
	I	6,15	0,71	3,13	2,29	0,02
	II	3,05	0,25	1,28	1,41	0,11
barra (usinada) + MC3						
	I	3,04	1,74	1,07	0,21	0,02
	II	4,40	2,28	1,84	0,27	0,01
barra (1/4) + MC3						
	I	1,99	0,16	1,17	0,29	0,37
	II	10,29	3,34	4,50	2,11	0,34

As amostras utilizando o *lollipop* apresentaram uma média de densidade de inclusões maior em relação à barra laminada e usinada, com um valor de 4,6 μm , comparado a 3,88 μm .

As amostras ensaiadas com a barra usinada, nestes experimentos, também apresentaram um resultado bastante semelhante ao obtido no comparativo dos materiais de cobertura, quando levado em consideração a MC3. O que comprova a reprodutibilidade dos testes em laboratório.

Já em relação à barra ¼ (cortada), não se pôde chegar a nenhuma observação conclusiva, por tratar-se de um resultado que, em teoria, deveria ser bastante semelhante ao da barra usinada, por tratar-se de um mesmo material.

Densidade e Diâmetro médio das inclusões

Outros parâmetros definidos para comparação dos materiais foram a densidade e o diâmetro médio das inclusões, obtidos via *ASPEX*, gerando a Tabela 28.

Tabela 28. Densidade, diâmetro e médias destes parâmetros.

Material	Amostra	Densidade de inclusões (n/mm ²)	Diâmetro médio (µm)	Desvio padrão (µm)	Média de Densidade	Média de Diâmetro
Aço	Inicial	2,00	2,75	1,42	2,00	2,75
Aço inicial + MC3	I	4,05	3,36	1,79	3,88	3,24
	II	3,71	3,12	1,97		
barra usinada + MC3	I	3,04	2,99	3,26	3,72	2,99
	II	4,40	2,99	1,98		
barra (1/4) + MC3	I	1,99	9,58	13,82	6,14	7,04
	II	10,29	4,50	4,23		
<i>lollipop</i> + MC3	I	6,15	4,82	2,62	4,60	5,62
	II	3,05	6,42	6,44		

Comparando-se os dois materiais (*lollipop* e barra), a amostra obtida após a degaseificação apresentou um diâmetro médio de 5,62 µm para as inclusões formadas, enquanto que a média para a barra usinada foi de 2,99 µm.

Vale ressaltar que os maiores valores de densidade e diâmetro se encontram nos resultados para a barra laminada inicial dividida em quatro partes (barra $\frac{1}{4}$), ou seja, embora apresente valores discrepantes (com alto desvio padrão) ainda assim pode-se inferir que as inclusões estejam concentradas em uma determinada região da barra, muito provavelmente na região mais central.

Ainda, em relação à amostra do tipo *lollipop*, os valores de densidade e diâmetro, conforme esperado foram maiores do que em relação à barra laminada inicial e mesmo em relação à barra usinada.

Tipos de inclusões formadas

A Tabela 29 sumariza o resultado da quantidade de inclusões por tipo encontrado em cada configuração. Seu total foi separado em inclusões do tipo MgO, CaS, Alumina, Espinélio, Cálcio-aluminato, Ti e Óxidos.

* Foram contabilizadas na densidade total das amostras também as inclusões do tipo “não classificadas”.

Tabela 29. Tipos de inclusões formadas antes e após os experimentos.

Arranjo	Amostra	Densidade de inclusões (/mm ²)								Não classificadas
		Densidade total *(/mm ²)	Cálcio-aluminatos	Espinélio	MgO	CaS	Ti	Alumina	Óxidos	
Aço	Inicial	2,00	0,01	1,62	0,00	0,00	0,02	0,00	0,33	0,02
<i>lollipop</i> + MC3	I	6,15	0,97	0,23	0,77	2,39	0,00	0,02	0,69	1,08
	II	3,05	0,38	0,03	0,60	0,83	0,00	0,01	0,30	0,90
barra usinada + MC3	I	3,04	0,19	0,02	0,68	0,05	0,00	0,02	0,45	1,63
	II	4,40	0,22	0,09	0,78	0,06	0,00	0,01	0,51	2,73
barra (1/4) + MC3	I	1,99	0,39	0,01	0,19	0,02	0,00	0,00	0,14	1,38
	II	10,29	0,11	0,28	1,78	0,36	0,00	0,15	4,14	3,47

As inclusões formadas na amostra de *lollipop* foram basicamente do tipo cálcio-aluminatos e MgO, além de óxidos e inclusões do tipo CaS. Isso comparando com a barra, que também apresentou inclusões do tipo MgO, provavelmente devido à interação do material com o cadinho utilizado e material de cobertura em questão.

5.4 Estudo estatístico

Nesta seção de resultados são mostrados os modelos estatísticos (e suas complementações) utilizados na análise desta pesquisa, em conjunto com o Núcleo de Assessoria da universidade em questão. São comparados os tratamentos sobre o aço utilizado, através de duas variáveis quantitativas a fim de determinar a confiabilidade estatística de cada variável nas respostas.

Para ambas as variáveis resposta (densidade de inclusões e diâmetro médio) foram feitas tentativas de modelos. Como primeiro passo, foi testado um modelo linear tradicional (na forma de uma análise de variância - ANOVA), assumindo assim que a variação aleatória da variável resposta para qualquer valor de X segue uma distribuição Normal. Não sendo possível ajustar um modelo através da Normal, foram testadas distribuições que se adequam melhor aos dados.

Modelo 1: densidade de inclusões

Para a variável densidade de inclusões, utilizou-se a análise de variância (ANOVA). Através da análise do gráfico envelope da Figura 51, nota-se que basicamente todos os pontos ficaram dentro da banda de confiança.

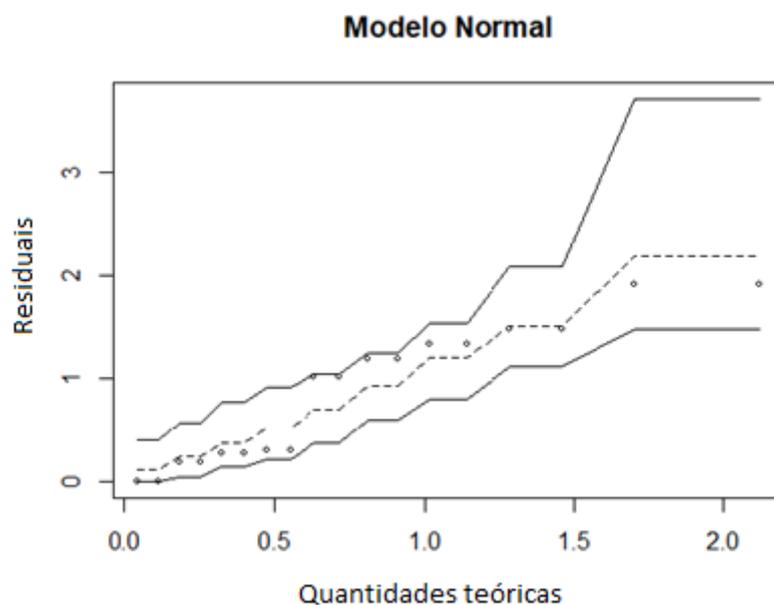


Figura 51. Gráfico envelope para os dados da variável densidade de inclusões.

Quando se analisa o gráfico de residuais, nota-se que estes também se adequaram bem, então nesse caso, não houve necessidade de usar outra distribuição.

Quando se olha para as médias verdadeiras do banco de dados da variável densidade de inclusões (Tabela 30), fica claro que existe uma diferença razoável entre as médias de alguns tratamentos.

Tabela 30. Medidas descritivas da variável densidade de inclusões.

TRATAMENTO	MÉDIAS (DENSIDADE DE INCLUSÕES)	DESVIO PADRÃO
(barra)	(30 min)	
1 - Amostra inicial	2,00*	0,00
2 - RR1	36,25	1,24
3 - RR2	15,99	2,04
4 - MC1	3,60	1,55
5 - MC1 + RHA	4,00	1,69
6 - MC2	4,44	0,35
7 - MC2 + RHA	2,80	1,41
8 - MC3	3,90	0,24
9 - MC3 + RHA	4,50	0,39

* para a amostra inicial nenhuma repetição foi feita.

As próximas interpretações seguiram a mesma linha da variável resposta densidade de inclusões. Desta vez o teste realizado foi o F (porque é distribuição normal), em que se nota o p-valor significativo = 169,99 (Tabela 40 - Apêndice).

Os coeficientes beta estimados para esse modelo encontram-se na Tabela 41 (Apêndice). Na parametrização do modelo, o tratamento 1 foi utilizado como categoria de referência.

Para essa primeira variável, conseguiu-se notar através dos sistemas de letras, que as grandes diferenças entre as médias dos tratamentos foram todas detectadas.

Tabela 31. Comparação múltipla de médias de densidade das inclusões.

Tratamento	Médias (Densidade de inclusões)	
2	36,25	a
3	15,99	b
9	4,50	c
6	4,44	c
5	4,00	c
8	3,90	c
4	3,60	c
7	2,80	c
1	2,00	c

Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si, de acordo com o Teste de Tukey ($p \leq 0,05$)

* Função *TukeyHSD* do pacote *stats* (versão 4.0.3).

Modelo 2: diâmetro médio

Neste caso e no anterior é importante salientar que foram utilizadas apenas duas repetições por tratamento, o que pode acarretar na falta de poder estatístico para detectar diferenças grandes entre as médias como significativas.

O gráfico envelope (Figura 52), tem como objetivo resumir a ideia da análise de resíduos como um todo, então o que se pode perceber com ele é que o modelo linear generalizado ajustado se adequou bem aos dados, visto que os pontos estão todos dentro da banda de confiança.

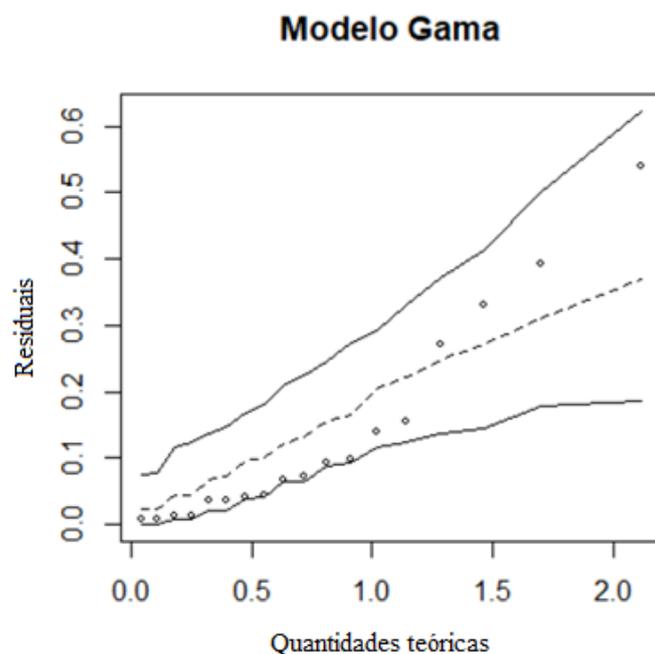


Figura 52. Gráfico envelope para os dados da variável diâmetro médio.

Quando se observa as médias amostrais (Tabela 32), fica claro que existe uma diferença razoável entre as médias de alguns tratamentos (experimentos) e também diferenças nas variabilidades entre eles.

Tabela 32. Medidas descritivas da variável diâmetro médio.

TRATAMENTO (barra)	MÉDIAS (DIÂMETRO MÉDIO) (30 min)	DESVIO PADRÃO
1 - Amostra inicial	2,75*	0,00
2 - RR1	3,59	0,06
3 - RR2	3,78	0,23
4 - MC1	16,13	10,20
5 - MC1 + RHA	30,02	12,55
6 - MC2	6,69	0,91
7 - MC2 + RHA	5,82	0,58
8 - MC3	3,29	0,17
9 - MC3 + RHA	4,18	0,87

* para a amostra inicial nenhuma repetição foi feita.

Foi feito o ajuste de um modelo e o efeito desse modelo foi testado por uma análise estatística que segue a distribuição Qui-Quadrado. Desse modo, o resultado do teste trouxe evidências estatísticas para responder a pergunta feita em torno do objetivo principal da pesquisa. Então, nesse caso, como o p-valor foi significativo, há evidências para se dizer que existe diferença de média em, pelo menos, um tratamento (detalhes no Apêndice desta tese).

Os coeficientes beta estimados para esse modelo encontram-se na Tabela 42 (Apêndice). Na parametrização do modelo, o tratamento 1 foi utilizado como categoria de referência.

Rejeitada a hipótese nula de que as médias dos nove tratamentos são iguais (valor $p < 2.2e-16$), no entanto, não se sabe exatamente quais deles têm médias diferentes entre si. Para avaliar isso, foi montada, a partir do Teste de *Tukey* (PORTALACTION.COM.BR/ANOVA/31-TESTE-DE-TUKEY), uma tabela com um sistema de letras, que mostra quais tratamentos (par-a-par) diferem significativamente. Então, coloca-se as médias em ordem decrescente e são feitas todas as comparações possíveis. Por exemplo, o tratamento 5 não difere significativamente do 4. É importante entender essas limitações e melhor discuti-las na área de interesse do estudo. Assim, médias seguidas da mesma letra não diferem entre si, de acordo com o Teste de *Tukey* ($p \leq 0,05$).

Tabela 33. Comparação múltipla de médias de diâmetro médio.

Tratamento	Médias (Diâmetro médio)	
5	30,02	a
4	16,13	ab
6	6,69	bc
7	5,82	c
9	4,18	c
3	3,78	c
2	3,59	c
8	3,29	c
1	2,75	c

Para realizar essas e outras análises desse relatório foi utilizado o *software* livre R. A função específica do teste de *Tukey* para o Modelo Gama utilizada foi a Função *glht* do pacote *multcomp* (versão 1.4-16).

As informações desta seção foram obtidas nas seguintes literaturas (BRETZ ET AL., 2010; SEARLE, 1971; HSU, 1996; HOTHORN ET AL., 2008; MILLER, RG; YANDELL, BS, 1997), contando com o auxílio do grupo de pesquisas do NAE, da mesma universidade onde foram realizados todos os experimentos.

6. CONCLUSÕES

Após a realização dos diversos testes laboratoriais, análises industriais e simulações computacionais termodinâmicas, além de um breve estudo estatístico, pôde-se chegar a algumas conclusões a respeito do trabalho conduzido nesta pesquisa. A primeira delas refere-se à revisão da literatura sobre as variáveis de processo consideradas neste trabalho. Em artigo do próprio autor, conclui-se que existe uma correlação entre elas e o peso de material sucateado na indústria, ou seja, os parâmetros elencados são de suma importância para o controle do surgimento de inclusões em uma aciaria de aços especiais, com foco no distribuidor de lingotamento contínuo.

A segunda conclusão é oriunda do objetivo específico no qual o revestimento refratário preferível para a limpeza inclusionária do aço em questão é o revestimento do tipo de massa de projeção (RR2), uma vez que a formação de inclusões com a presença dos elementos Si, Mn, Al e Ti é favorecida para a massa seca analisada, segundo a termodinâmica. Ainda, os valores de densidade total de inclusões em partículas por mm² são muito maiores nos experimentos (após fusão) com o uso da massa seca (próximos de 30 partículas por área, comparados à valores próximos de 10 partículas, para a massa de projeção), tanto para o tempo de patamar otimizado industrial (10 min) quanto para o tempo laboratorial (30 min).

No que tange os materiais de cobertura e sua interação com o aço SAE 1055 modificado, pôde-se concluir, analisando o diâmetro médio, em um primeiro momento: a interação do aço composto pela barra laminada apresentou as médias de valores mais elevadas, tanto com e sem o uso da cinza de casca de arroz no topo do arranjo, para MC1. Na sequência, MC2 apresentou valores intermediários, enquanto MC3 (escória do tipo cálcio-aluminato) teve as menores médias, portanto menos prejudiciais ao aço. Outro ponto importante é o fato de que a combinação do aço com MC1 e mais a cinza de casca de arroz apresentou a maior densidade inclusionária para partículas com tamanho médio maior ou igual a 15 µm, ou seja, extremamente deletérias ao processo.

Embora os teores de oxigênio total sejam de grande valia, principalmente em práticas industriais) para comparação com os demais resultados, nesta tese eles foram analisados, porém não foram levados em consideração devido ao fato de haver uma grande variabilidade nos valores, possivelmente devido à elevada porosidade das amostras, que interferem nesta técnica, conforme descrito na literatura.

Focando em MC1 e MC3, para a análise dos extremos de influência na qualidade de limpeza inclusionária: nota-se que a fração líquida, já entrando no tópico das simulações termodinâmicas via *FactSage*, é maior para MC3 (1,0000) e menor para MC1 (0,6585), ou seja, a capacidade de absorção de inclusões pela escória formada pelo material do tipo cálcio-aluminato é maior, já que as escórias líquidas possuem esta particularidade em relação a escórias com elevadas frações sólidas.

Ainda, observando os diagramas gerados pelo software e comprando os valores da força motriz termodinâmica (Δc) da dissolução de Al_2O_3 , pôde-se afirmar que embora o material MC1 tenha tido o maior delta (50,75%) para absorção destas inclusões prejudiciais, o material MC3 também apresentou um delta considerável, de 12,5 (% em massa). Sendo que MC2 teve o pior resultado, com o delta próximo de zero.

O estudo complementar com o uso do *lollipop* (amostra de aciaria, após o processo de desgaseificação) também gerou resultados interessantes: comparando-se a amostra inicial com a mesma em presença de MC3 (material escolhido por já apresentar uma preferência prévia em relação à limpeza, uma vez comparados todos os resultados anteriores já discutidos); além dos resultados gerados via *ASPEX* para a barra reduzida em diâmetro (usinada) e a barra original cortada em quatro partes iguais pôde-se chegar ao achado: as inclusões se encontram concentradas em uma determinada região da barra, neste caso, a região central, com base na revisão da literatura.

Em relação ao estudo estatístico realizado, foi aplicado o modelo linear tradicional ANOVA para a variável densidade de inclusões, apresentando grandes diferenças entre as médias dos tratamentos (experimentos). De acordo com as análises, RR1 (massa seca) apresentou resultados experimentais com maior significância estatística, ou seja, uma maior confiabilidade em relação a seus valores obtidos. Para a variável diâmetro médio os tratamentos com o uso da interação do aço com MC3 interagindo com e sem cinza de casca de arroz (RHA) foram os que apresentaram maior confiabilidade estatística.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com o andamento e conclusão desta tese foram idealizadas diversas sugestões para trabalhos futuros relacionados ao tema, conforme seguem:

- Listar mais variáveis do processo, obtendo-as na literatura e abrangendo a revisão;
- Confeccionar ferramenta computacional que controle a evolução das variáveis ao longo do processo, correlacionando os dados de input com o sucateamento por macroinclusões;
- Dar seguimento a um projeto de estudo com foco na inertização do distribuidor e seu impacto na formação de inclusões;
- Classificar os tipos de inclusões para aquelas com diâmetro maior ou igual a 15 μm ;
- Criar processo de compactação à quente de amostras, visando obter resultados mais confiáveis de oxigênio total;
- Interpretar os diagramas ternários via *ASPEX*, com vértice em SiO_2 ;
- Aplicar técnica de MEV na parede dos cadinhos e na interface aço/escória;
- Estudar com mais profundidade o aumento no teor de Ti em MC3;
- Calcular a força motriz de dissolução de Al_2O_3 para todas as configurações experimentais;
- Realizar estudo estatístico para as demais variáveis;
- Conduzir experimentos com a interação dos três componentes simultaneamente no arranjo: revestimento refratário, barra ou *lollipop* e material de cobertura;
- Padronizar experimentos no intuito de utilizar o mesmo cadinho em todos os testes;
- Fazer estudo análogo para outros tipos de aços.

REFERÊNCIAS

- 1 - AÇOBRASIL.ORG.BR. Acessado em 03/2021.
- 2 - ALVES, JG. Melhoria no padrão de escoamento do aço líquido no distribuidor do lingotamento contínuo 01 da Aperam Inox América do Sul. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais. 2014.
- 3 - ALVES, PC; PEREIRA, JAM; ROCHA, VC; BILEFELDT, WV; VILELA, ACF. Laboratorial analysis of inclusions formed by reoxidation in tundish steelmaking. Steel Research. 1800248. 2018.
- 4 - ALVES, PC; ROCHA, VC; PEREIRA, JAM; BIELEFELDT, WV; VILELA; ACF. Review and planning of experiments with steel and slag in laboratory furnace. Journal of Materials Research and Technology. V. 7. P. 387-394. 2018.
- 5 - ANDRADE, F. Comparativo entre tijolos MgO-C e dolomítico para aplicação no revestimento refratário da panela para a fabricação de aços de construção mecânica. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2009.
- 6 - AVILLEZ, RR. Inclusões em aços, cresce a importância de controlar as inclusões endógenas. Metallurgy and Materials. P. 573. V. 62. 2006.
- 7 - BAI, H; THOMAS, BG. Effects of clogging, argon injection and casting conditions on flow rate and air aspiration in submerged entry nozzle. Steelmaking Conference Proceedings. P. 1983-97. Pittsburg, EUA. 2000.
- 8 - BALE, CW; BÉLISLE, E; CHARTRAND, P; DECTEROV, SA; ERIKSSON, G; GHERIBI, AE; HACK, K; JUNG, IH; KANG, YB; MELANÇON, J; PELTON, AD; PETERSEN, S; ROBELIN, C; SANGSTER, J; SPENCER, P; ENDE, MAD. Calphad. 54. 35-53. 2016.

- 9 - BANNENBERG, N. Inclusion modification to prevent nozzle clogging. Steelmaking Conference Proceedings. P. 457-463. Nashville, EUA. 1995.
- 10 - BARTOSIAKI, BG. Estudos de inclusões não-metálicas de óxidos no aço SAE 52100 durante processo em aciaria elétrica. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2016.
- 11 - BARTOSIAKI, BG; PEREIRA, JAM; BIELEFELDT, WV. Assessment of inclusion analysis via manual and automated SEM and total oxygen content of steel. Journal of Materials Research and Technology, 2015.
- 12 - BELTON, GR. Metallurgical and Materials Transactions B. V. 3. P. 1465-1469. 1972.
- 13 - BIELEFELDT, WV. Estudo do tratamento de inclusões com cálcio na fabricação do aço SAE 8620. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2005.
- 14 - BIELEFELDT, WV. Tratamento de inclusões não-metálicas com cálcio nos aços SAE 1141 e SAE 8620. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2009.
- 15 - BIELEFELDT, WV; VILELA, ACF. Study of inclusions in high sulfur, Al-killed Ca-treated steel via experiments and thermodynamic calculations. Steel Research International. 85. P. 1-11. 9999. 2014.
- 16 - BIELEFELDT, WV; VILELA, ACF; HECK, NC. Thermodynamic evaluation of the slag system CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃. AISTech 2014.
- 17 - BLAZEK, J. Computational fluid dynamics: principles and applications. Elsevier, 2001.

- 18 - BOLGER, D; SAYLOR, K. Development of a turbulent inhibiting pouring pad/flow control device for the tundish. *Steelmaking Conference Proceedings*. V. 77. P. 225-233. 1994.
- 19 - BORDIN, F. Modelamento matemático do escoamento do aço num distribuidor de lingotamento contínuo. *Dissertação de Mestrado*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2001.
- 20 - BRAGA, BM; TAVARES, RP. Similarity Criteria for the Study of Removal of Spherical Non-metallic Inclusions in Physical Models of Continuous Casting Tundishes: A More Fundamental Approach. *Metallurgical and Materials Transaction B*. V. 49B. 2019.
- 21 - BRAGANÇA, SR. Corrosão de refratários utilizados na siderurgia: parte II. *Cerâmica* 58. 2012.
- 22 - BREHM, FA. 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.
- 23 - BRETZ, F; HOTHORN, T; WESTFALL, P. *Multiple Comparisons Using R*, CRC Press, Boca Raton. 2010.
- 24 - BROSNAN, DA. Corrosion of refractories. *Refractories Handbook*. Nova Iorque. 2004.
- 25 - BROSS, R; FECHNER R; GOEDECKE, M. PAWLING, O; RATTO, G; BRAB, HG; NIGGEMEIER; M. Dry vibrating mixes versus wet gunning mixes. *New material concepts and lining technologies with respect to clean steel*. 2009.

26 - BUL'KO, B; DEMETER, P. Physical Modeling of Different Configurations of a Tundish for Casting Grades of Steel that Must Satisfy Stringent Requirements on Quality. Metallurgist. 2014.

27 - CAPURRO, C; CERRUTI, G; CICUTTI, C. influence of vacuum degassing on steel cleanliness. Tenaris R&D. Argentina. 2015

28 - CARKPARTS.COM, 2021.

29 - CARLI, R. Tundish covering materials manufacturing: real technology in tundish metallurgy. Itália. Acessado em 2019.

30 - CARVALHO, MC; OLIVEIRA, DR; RUSKY, GC; PINHEIRO, BC; SOUZA, JAS; BRAGA, EM. Simulação computacional das painéis de aciaria da siderúrgica Sinobras. TMM. P. 138-145. V. 11. São Paulo. 2014.

31 - CELIK, F; CANAKCI, H. An investigation and rheological properties of cement based grout mixed with rice husk ash (RHA). Construction and Building Materials. P. 188. 2015.

32 - CHEVRAND, LJS. Apostila do Curso de Lingotamento Contínuo de Blocos e Tarugos. ABM. São Paulo. 2013

33 - CHOI, JY; LEE, HG. Wetting of solid Al_2O_3 with molten $CaO-Al_2O_3-SiO_2$. ISIJ International. V. 43. P. 1348-1355. 2003.

34 - CHUNG, Y; CRAMB, AW. Dynamic and equilibrium interfacial phenomena in liquid steel-slag systems. Metallurgical and Materials Transactions B. 31B. P. 957-971. 2000.

35 - CICUTTI, C; MADIAS, J; GONZALEZ, J. Control of microinclusions in calcium treated aluminium killed steels. Ironmaking and Steelmaking. V. 24. P. 155-159. 1997.

- 36 - CORRÊA, AM; COSTA, EA; RESENDE, RF; NORGES, RN; NASCIMENTO, RAD. Revestimento de trabalho de distribuidores: qual a melhor opção? ABM Week. São Paulo. 2017.
- 37 - COSTA E SILVA, ALV. Non-metallic inclusions in steels - origin and control. Journal of Materials Research and Technology. V. 7. P. 203-402. 2018.
- 38 - CRUZ, RT; PELISSER, GF; BIELEFELDT, WV; BRAGANÇA, SR. Free opening performance of steel ladle as a function of filler sand properties. Materials Research. V. 19 (2). P. 408-412. 2016.
- 39 - CUNHA, MN; ALVARENGA, VP; ALVES, HJB; SANTOS, DB. Análises de inclusões no aço inoxidável ferrítico 409. 46º Seminário de Aciaria ABM. Rio de Janeiro. 2015.
- 40 - DALL AGNOL, GB. Avaliação da influência da escória de distribuidor de lingotamento contínuo na limpeza inclusionária do aço SAE 1055. Trabalho de diplomação. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2019.
- 41 - DAOUD, ILA. Estudo numérico do escoamento e do comportamento de inclusões não-metálicas em distribuidores de lingotamento contínuo de aços. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2006.
- 42 - DAVIES, IG; MORGAN, PC. Secondary steelmaking developments on engineering steels at Stocksbridge Works. Ironmaking and Steelmaking. V. 12. P. 176-184. 1985.
- 43 - DENG, Z; ZHU, M; ZHONG, B; DAI, Y. Effect of basicity on deoxidation capability of refining slag. Journal of Iron and Steel Research, International, 20(2), P.21-26, 2013.
- 44 - FERNANDES, PC; CELIBERTO, AM; BOSCHETTI, JL. Implantação do sistema de purga de gás inerte no distribuidor da Gerdau aços especiais Piratini. 16a Conferência de Aciaria do IAS - Rosario - Argentina. 2006.

45 - FERRARO, BB. Estudo das propriedades termofísicas de escória metalúrgica e escórias sintéticas de CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO. Trabalho de conclusão de curso. São Paulo. 2014.

46 - FERREIRA, FB. Análise e verificação de variáveis do processo como causas para o sucateamento por macroinclusões em uma aciaria de aços especiais. Trabalho de diplomação. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2011.

47 - FERREIRA, FB. Obtenção de pelotas autorredutoras com poeira de aciaria elétrica para uso em fornos elétricos a arco. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2016.

48 - FERREIRA, FB; ROCHA, VC; BIELEFELDT, WV; VILELA, ACF. Analysis and verification of process variables as causes for macroinclusions and scrapping in a special steel melt shop. TMM ABM. 17 (3), 1-7. 2020.

49 - FERREIRA, NF. Controle da temperatura do aço líquido em uma aciaria elétrica. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2000.

50 - FINARDI, J. Inclusões em aço: seu efeito e seu controle. Congresso de Engenharia Metalúrgica da Universidade Mackenzie. São Paulo. 1989.

51 - GHOSH, A. Secondary steelmaking: principles and applications. CRC Press. P. 322. 2001.

52 - HANDBOOK OF REAFRACTORIES PRACTICE. The Technical Association of Refractories. Editora Arte e Ciência. Japão. 1998.

53 - HE, XF. Inclusion composition control in tyre cord steel by top slag refining. Ironmaking and Steelmaking, n. 41, 2014.

54 - HELMUS, D; BROSS, R; FECHNER, R; RATTO, JG. Tundish wear lining: Taylor made dry vibratable materials concepts and lining installation technologies. Refractory Materials Seminar, IAS. 2013.

55 - HOLAPPA, L. Inclusion control for castability of resulphurized steels. Proceeding of 60 the Ironmaking Conference. P. 1023-1035. Baltimore, EUA. 2001.

56 - HOLAPPA, L; HAMALAINEN, M; LUIKKONEN, M; LIND, M. Thermodynamic examination on inclusion modification and precipitation from calcium treatment to solidified steel. Ironmaking and Steelmaking. V. 30. P. 111-115. 2003.

57 - HOLAPPA, L; HELLE, A. Inclusion control in high-performance steels. Journal of Materials Processing Technology. P. 177-186. V. 53. 1995.

58 - HOLAPPA, L; KEKKONEN, M; LOUHENKILPI, S; HAGEMANN, R; SCHRÖDER, C; SCHELLER, P. Active tundish slag. Steel Research. 84. 7. 2013.

59 - HOLLER, W; LUHSREN, E; WIESEL, M. Refractory components for control and shrouding of steel flow. V.6. CN-Refractories. 1999.

60 - HOTHORN, T; BRETZ, F; WESTFALL, P. Simultaneous Inference in General Parametric Models. Biometrical Journal, 50(3), 346–363; See vignette ("generalsiminf", package = "multcomp"). 2008.

61 - HSU, JC. Multiple Comparisons. Chapman & Hall, London. 1996.

62 - IKÄHEIMONEN, J; LEIVISKÄ, K; RUUSKA, J; MATKALA, J. Nozzle clogging prediction in continuous casting of steel. IFAC Publications. 2002.

63 - JANKE, D. Improvement of castability and quality of continuously cast steel. ISIJ International. V. 40. P. 31-39. 2000.

64 - JARFORS, AEW; SEIFEDDINE, S. Metal Casting. Handbook of manufacturing engineering and technology. P. 309-410. 2014.

65 - JIANG, M; WANG, XH, WANG, WJ. Study on refining slags targeting high cleanliness and lower melting temperature inclusions in Al-killed steel. Ironmaking and Steelmaking. V. 39. P. 20-25. 2012.

66 - JÚNIOR, VGS. Verificação do efeito de injeção de gás através de válvulas submersas multiporos sobre a lingotabilidade e limpeza do aço. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2009.

67 - KIM, TS; CHUNG, Y; HOLAPPA L. Steel Research Int. 2017.

68 - KUBOTA, J; OKIMOTO, K; SHIRAYAMA, A; MURAKAMI, H. Meniscus flow control in the mold by travelling magnetic field for high speed slab caster. Iron and Steel Society. 1991.

69 - KUMAR, D; PISTORIUS, PC. A study on calcium transfer from slag to steel and its effect on modification of alumina and spinel inclusions. Advances in Molten Slags, Fluxes, and Salts: Proceedings of The 10th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts - MOLTEN16. 2016.

70 - LAVINAS, A; VRONEZE, R; PEREIRA, O. LOPES, JÁ; VALADARES, CAG. Mecanização personalizada do método de adição de areia refratária às panelas de aço em aciaria. ABM Week. São Paulo. 2018.

71 - LEE, WE; ZHANG, V. II International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts. The South African Institute of Mining and Metallurgy. P. 309-319. 2004.

72 - MACHADO, FD. Modelagem física de remoção de inclusões em distribuidor de lingotamento contínuo de tarugos. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2014.

73 - MADIAS, J. Uma revisão do problema de romboidade no lingotamento contínuo de tarugos. 43º Seminário de Aciaria ABM. Belo Horizonte. 2012.

74 - MAHMUD, HB; MAJUAR, E; ZAIN, MFM; HAMID, NBAA. Mechanical properties and durability of high strength concrete containing rice husk ash. Proceedings of the eighth CANMET/ACI international conference on fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete. P. 751-65. Las Vegas. 2004.

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

76 - MARZAGÃO, DSL; CARVALHO, MM. Critical success factors for Six Sigma projects. International Journal of Project Management. P. 1505-1518. V. 34. 2016.

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

78 - MAURYA, A; JHA, PK. Influence of electromagnetic stirrer position on fluid flow and solidification in continuous casting mold. Applied Mathematical Modelling. V. 48. P. 736-748. 2017.

79 - MEHTA, PK; MONTEIRO, PJM. Concrete: microstructure, properties and materials. Nova Iorque. 2005.

80 - MERTKE, A; ANEZIRIS, CG. The influence of nanoparticles and functional metallic additions on the thermal shock resistance of carbon bonded alumina refractories. Ceramics International. V. 41. P. 1541-1552. 2015.

81 - MILLER, RG. Simultaneous Statistical Inference. Springer. 1981.

82 - MILLMAN, S. Clean Steel - basic features and operation practices. ISIJ. P. 39-60. 2004.

83 - MORAES, LAB. Caracterização de macro e micro-inclusões em aços acalmados ao alumínio produzidos por lingotamento contínuo. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo. São Paulo. 2009.

84 - MORALES, RD; PALAFOX-RAMOS, J; LÓPEZ-RAMIREZ, S; DOMINGUEZ-CRESPO, MA; RINCON, C; SALAZAR, D; DANTON, A. influence of a turbulence inhibitor on steel cleanliness processed in a bloom caster. *Steelmaking Conference Proceedings*. P. 325-333. 1998.

85 - NAGATAKI, S. Mineral admixtures in concrete: state of the art and trends. University of California. P. 447-82. 1993.

86 - NEVES, EG; MOTTA, MN; VIANA, JF. Previsão da Limpeza do Aço a partir da Composição Química da Escória. In: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração. *Anais do 45º Seminário de Aciaria Internacional; 2014; Porto Alegre, RS, Brasil. ABM; 2014. P. 1-6*

87 - NEVES, EG; VIANA, JF. Aplicação do TECCOB 2504 no distribuidor como isolante térmico e para controle de inclusões. *ABM Week*. Rio de Janeiro. 2015.

88 - OHNO, T; OHASHI H, MATSUNAGA. *ISIJ*, 1975.

89 - OLIVEIRA, J. Interações entre revestimentos refratários com vistas em limpeza inclusória do aço sae 1055 modificado. Trabalho de conclusão. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2019.

90 - PACK, A. Tracing the origin of oxide inclusions in continuously casted steel using stable oxygen isotopes - an interdisciplinary approach. Dissertação de mestrado. Alemanha. Bonn. 2000.

91 - PANDOFELLI, VC; FADEL, MT. *Cerâmica* 35. 1989.

92 - PEREIRA, JAM; BIELEFELDT, WV; VILELA, ACF. 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.

93 - PEREIRA, JAM; ROCHA, VC; ALVES, PC; BIELEFELDT, WV; VILELA, ACF. Analysis of Spinel Based Inclusions During the Last Stage of The Steelmaking Process of SAE 52100. Materials Research. 2020.

94 - PEREIRA, MMSM; KLUG, J; HECK, N; FILHO, CCM; FREITAS, S; FERREIRA, M; JUNG, D. Tundish flux practice: comparison between rice hull ash and fly-ash based tundish flux considering some relevant thermodynamic properties. 20th IAS Steel Conference. Rosario, Argentina. 2014.

95 - PEREIRA, MMSM; LIMA, MT; FERREIRA, GT; TAVERNIER, H; KLUG, JL; HECK, NC; JUNG, D. Tundish slag capacity to absorb inclusions when using calcium aluminate based covering material combined with rice hull ash*. Rio de Janeiro. ABM Week 2016.

96 - POIRIER, J. A review: influence of refractories in steel quality. Metallurgical Research and Technology. 112. 410. 2015.

97 - PORTALACTION.COM.BR/ANOVA/31-TESTE-DE-TUKEY. 2019.

98 - PRETORIUS, EB; OLTMANN, HG; SCHAT, BT. Na Overview of steel cleanliness from an industry perspective. Nucor Steel Berkeley. 2012.

99 - RACKERS, KG; THOMAS, BG. Clogging in continuous casting nozzles. 78 th Steelmaking Conference Proceedings. Iron and Steel Society. V. 8. P. 723-734. 1995.

100 - REIS, BH; BIELEFELDT, WV; VILELA, ACF. Absorption of non-metallic inclusions by steelmaking slags – a review. Journal of Materials Research and Technology. 3.2. P. 179-185. 2014.

- 101 - REIS, BH; BIELEFELDT, WV; VILELA, ACF. Efficiency of inclusion absorption by slags during secondary refining of steel. ISIJ International. V. 54. Number 7. P. 1584-1591. 2014.
- 102 - RIBEIRO, JLD; TEN CATEN, CS. Projetos de experimentos. Série Monográfica Qualidade. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2011.
- 103 - RIZZO, EMS. Introdução aos processos de lingotamento dos aços. ABM, 2006.
- 104 - ROCHA, VC; ALVES, PC; PEREIRA, JAM; LEAL, LP; BIELEFELDT, WV; VILELA, ACF. 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.
- 105 - ROCHA, VC; SILVA, ML; BIELEFELDT, WV; VILELA, ACF. REM International Engineering. 2018.
- 106 - ROUNGOS, V. ANERIZIS, CG. Improved thermal shock performance of Al₂O₃-C refractories due to nanoscaled additives. Ceramics International. V. 38. P. 919-927. 2012.
- 107 - SAHAI, Y. Tundish technology for casting clean steel: a review. The Minerals, Metals and Materials Society. P. 2016-2095. V. 47B. 2016.
- 108 - SAHAI, Y; EMI, T. Tundish technology for clean steel production. 2008.
- 109 - SAKASHITA, S; OKURA, T, AHMAD, I; KITADA, H; MURATA, N. Gray-box model to control molten steel temperature in tundish. IFAC Proceedings Volumes. V. 45. P. 268-269. 2012.
- 110 - SEARLE, MSR. Linear Models. John Wiley & Sons, New York. 1971.
- 111 - SINGH, SN. Mechanism of alumina buildup in tundish nozzles during continuous casting of aluminum-killed steels. Metallurgical Transactions. V. 5. 1974.

112 - STEEL STATISTICAL YEARBOOK. WorldSteel Association.
www.worldsteel.org

113 - STEINMETZ E; LINDENDERG H-U. Arch. Eisenhüttenwes. 1976, vol. 47 (4), pp. 199–204.

114 - TASSOT, P; REICHERT, N; WILLOUGHBY, C; TURREL, C. The tundish as a metallurgical reactor. Stahl und Eisen. 2012.

115 - TIEKINK, W; BOOM, R; OVERBOSCH, A; KOOTER, R; SRIDHAR, S. Some aspects of alumina created by deoxidation and reoxidation in steel. Ironmaking & Steelmaking. V. 37. Issue 7. 2010.

116 - TRINDADE, LB. Modelo matemático de um agitador eletromagnético. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2002.

117 - TSENG, TT; WU, HM; CHEN, CN; UAN, JY; WU, W. Refractory filler sands with core-shell composite structure for the tap hole nozzle in slide-gate system of steel ladles. Ceramics International. P. 967-971. 2012.

118 - UFRGS.BR/LASID, 2020.

119 - VALADARES, CAG; BEZERRA, MCC; SÁ, MLS; SILVA, ALVC. Uma avaliação dos aspectos termodinâmicos relevantes para o desempenho de um material de cobertura de distribuidor para aços de ultra-baixo carbono. Seminário de Aciaria Internacional, São Paulo. 2009.

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

121 - WILSON, FG; HEEMSON, MJ; NICHOLSON, A; HILLS, AWD. Effect of fluid flow characteristics on nozzles blockage in aluminum-killed steels. Ironmaking and Steelmaking. V. 14. 1987.

122 - WOLLMANN, AM. Estudos de fluxo em um distribuidor de lingotamento contínuo. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 1999.

123 - WÜNNENBERG, K. Measures to Improve Oxide Cleanness in Continuous Casting. Duisburg.

124 - WÜNNENBERG, K; MILLMAN, S; NADIF, M; MARIQUE, C; SUMIDA, M; WEDDIGE, J. ISII Study on Clean Steel. International Iron and Steel Institute. 2004.

125 - XIE D, GARLICK, C. The Wear of Tundish Stopper Refractories by Inclusion Slags. ISIJ International. 2005.

126 - YANDELL, BS. Practical Data Analysis for Designed Experiments. Chapman & Hall. 1997.

127 - YANG, X; YU, J; LIU, Z; MA, B. The charged characteristics of the submerged entry nozzle used for continuous casting. Ceramics International. V. 43. P. 2881-2883. 2017.

128 - ZHANG, L; TANIGUSHI, S; CAI, K. Fluid flow and inclusion removal in continuous casting tundish. Metallurgical and Materials Transactions B. P. 2000-253. V. 31B. 2000.

129 - ZHANG, L; THOMAS, B. Inclusions in continuous casting of steel. XXIV National Steelmaking Symposium. Mexico. P. 138-183. 2003.

130 - ZHANG, L; THOMAS, B. State of the art in the evaluation and control of steel cleanliness. ISIJ International. P. 271-291. V. 43. 2003.

131 - ZHANG, MH; MALHOTRA, VM. High performance concrete incorporating rice husk ash as a supplementary cementing material. ACI Mater J. P. 629-36. 1996.

132 - ZORZATO, M. Análise termodinâmica da incorporação de hidrogênio pelo aço líquido através da escória de refino secundário. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2013.

133 - YEHOROV, A; MA, G; VOLKOVA, O. Interaction between MgO–C-bricks and ladle slag with a 1:1 CaO/Al₂O₃ ratio and varying SiO₂ content. Ceramics International. 2021.

8. APÊNDICE

Nesta seção são apresentadas Tabelas e Figuras complementares ao trabalho, como as Figuras 52 à 59, que tratam do passo a passo de como calcular a saturação em MgO das escórias, além da viscosidade destas.

As Tabelas 38 e 40 são complementares ao estudo estatístico.

Na Tabela 34 são mostradas as massas de cada configuração de arranjo de experimento (com foco em MC1 e MC3) para a elaboração dos testes.

Tabela 34. Dados do arranjo experimental para os materiais de cobertura MC1 e MC3.

Experimento	Amostra	Massa de aço (g)	Massa de escória (g)	Razão R	Massa de casca de arroz (g)	Razão R'	Massa do cadinho (g)
MC1	I	424	42,4	0,1	-	-	330
	II	424	42,4	0,1	-	-	328
MC1+ RHA	I	412	41,2	0,1	10,3	0,2	324
	II	408	40,8	0,1	10,2	0,2	324
MC3	I	414	41,4	0,1	-	-	328
	II	418	41,4	0,1	-	-	332
MC3 + RHA	I	392	39,2	0,1	9,80	0,2	328
	II	386	38,6	0,1	9,65	0,2	324

A Figura 53 mostra o aspecto visual das amostras de MC3 (em duplicata), após os experimentos.

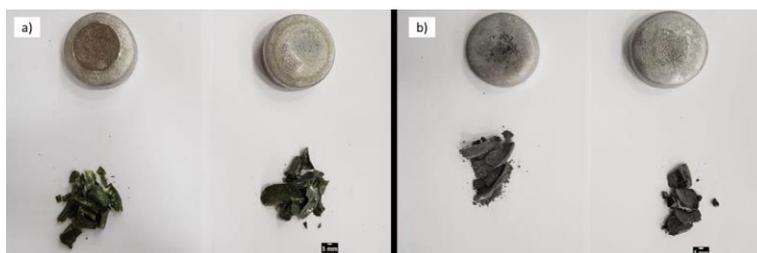


Figura 53. Amostras após os experimentos. a) MC3 e b) MC3 + RHA.

No módulo *Equilib*, se adiciona a quantidade dos reagentes para fins de cálculo de saturação em MgO, por exemplo.

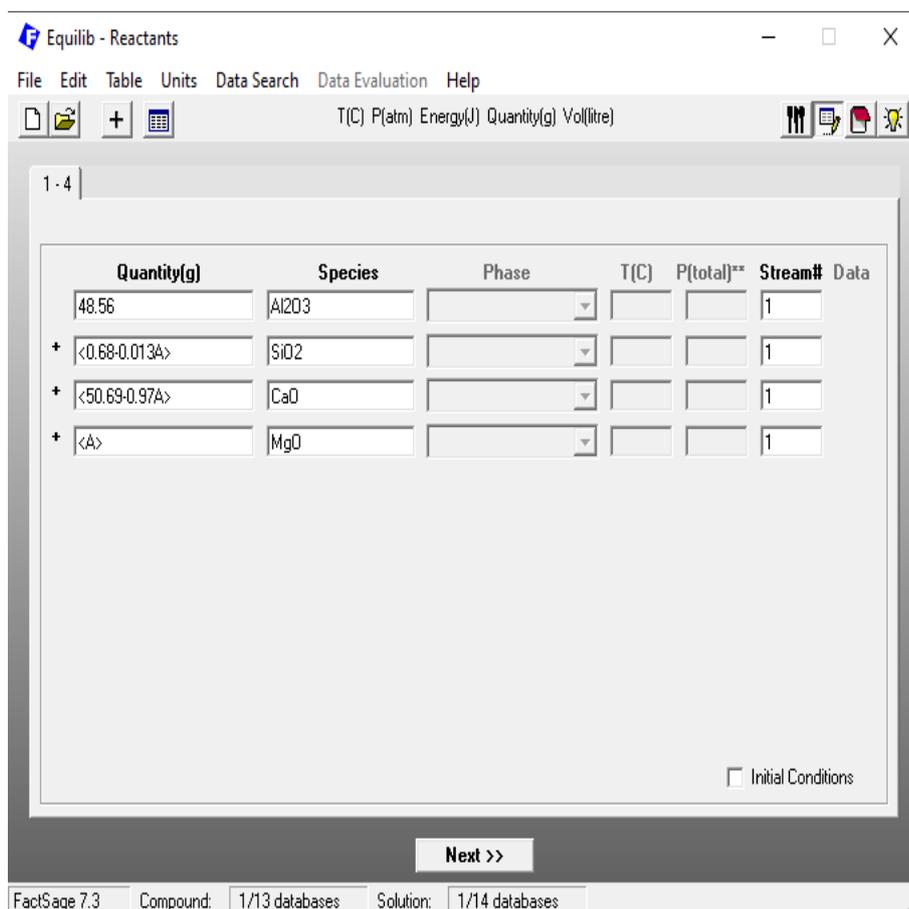


Figura 55. Módulo *Equilib* do *FactSage*.

A Figura 56 resulta nas condições finais, em software, para produzir a Tabela 38, que irá gerar os valores que fazem parte dos gráficos de saturação em magnésia demonstrados na seção de resultados desta tese.

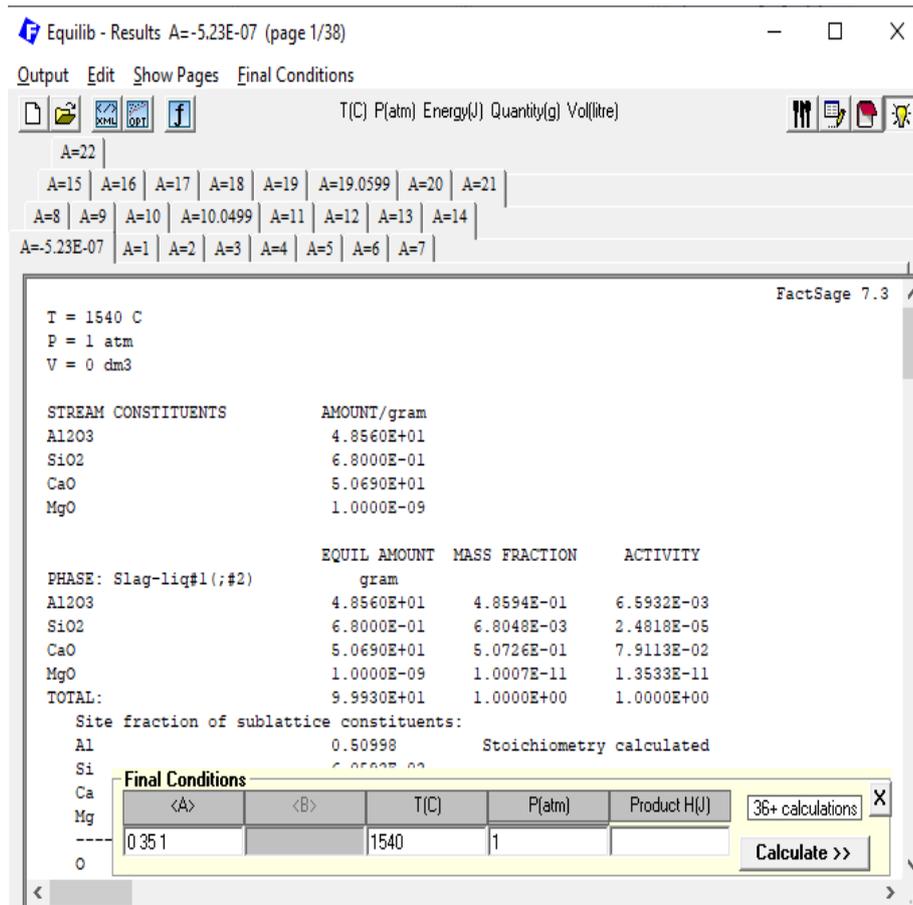


Figura 56. Resultados dos cálculos de saturação em MgO.

Após a geração dos resultados no intervalo de 1 à 40% em massa de MgO, se obtém o que é demonstrado na Figura 57.

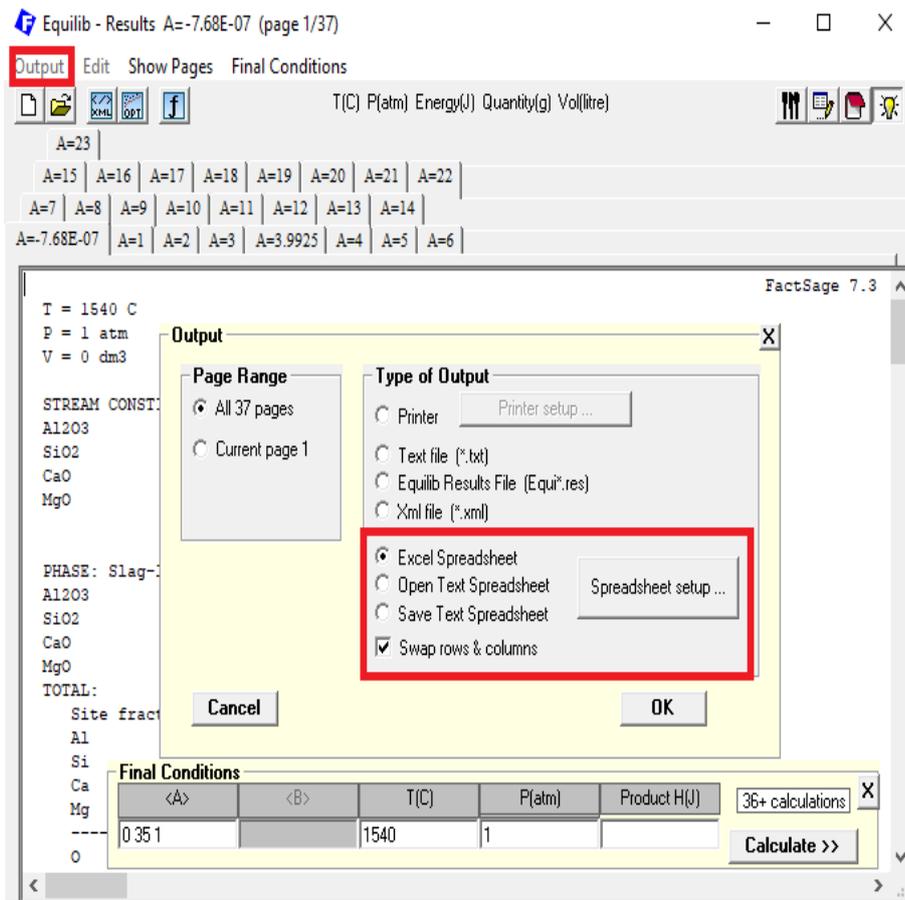


Figura 57. Método de conversão dos resultados de software para planilha de Excel.

Na Tabela 35 são plotados os resultados obtidos no software.

Tabela 35. Fases formadas (coluna da esquerda) e teor de MgO estudado.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V	W	X	Y	Z	AA	AB		
1	Al ₂ O ₃	5505.07	1	0	0	4	5	6	7	8	9	10	10.05	11	12	13	14	15	16	17	18	19	19.9999	20	21	22	23	24		
2	g-AL ₂ O ₃ (SLAGAB)	48.56	48.56	48.56	48.56	48.56	48.56	48.56	48.56	48.56	48.56	48.56	48.56	48.56	48.56	48.56	48.56	48.56	48.56	48.56	48.56	48.56	48.56	48.56	48.56	48.56	48.56	48.56	48.56	
3	g-AL ₂ O ₃ (SLAGAB)	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	
4	g-SiO ₂ (SLAGAB)	50.05	49.12	49.12	49.12	49.12	49.12	49.12	49.12	49.12	49.12	49.12	49.12	49.12	49.12	49.12	49.12	49.12	49.12	49.12	49.12	49.12	49.12	49.12	49.12	49.12	49.12	49.12	49.12	
5	g-MgO(SLAGAB)	1E-08	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	10.05	11	12	13	14	15	16	17	18	19	19.9999	20	21	22	23	24		
6	g-AL ₂ O ₃ (SPHNA)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
7	g-SiO ₂ (SPHNA)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
8	g-MgO(SPHNA)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
9	g-MgO(SLASH)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
10	g-SiO ₂ (MOL)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
11	g-SiO ₂ (MOL)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
12	g-SiO ₂ (MOL)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
13	g-SiO ₂ (MOL)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
14	g-SiO ₂ (MOL)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
15	g-SiO ₂ (SLAGAB)	39.35	39.347	39.364	39.381	39.398	100.015	100.022	100.049	100.066	100.083	100.1	100.1	100.1	39.30278	39.4551	39.60751	39.76086	39.91523	35.14814	34.52001	33.51744	32.71133	32.66334	30.02523	27.20380	24.44447	21.64307	18.85566	
16	g-SiO ₂ (SLAGAB)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
17	g-SiO ₂ (SPHNA)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
18	g-SiO ₂ (MOL)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
19	g-CL ₂ FT ₂ (SLAGAB)	36.22760	35.5344	34.8412	34.1479	33.4547	32.7614	32.0682	31.3749	30.6817	29.9884	29.2952	28.6021	27.9089	27.2157	26.5226	25.8294	25.1363	24.4431	23.7500	23.0568	22.3637	21.6705	20.9774	20.2842	19.5911	18.8979	18.2048	17.5117	
20	g-CL ₂ FT ₂ (SLAGAB)	0.07185	0.3718	0.7057	0.2395	0.28147	0.2014	0.27522	0.26304	0.26317	0.27001	0.295	0.32013	0.34526	0.37039	0.39552	0.42065	0.44578	0.47091	0.49604	0.52117	0.54630	0.57143	0.59656	0.62169	0.64682	0.67195	0.69708	0.72221	
21	g-CL ₂ FT ₂ (SLAGAB)	25.70041	25.7004	25.7004	25.7004	25.7004	25.7004	25.7004	25.7004	25.7004	25.7004	25.7004	25.7004	25.7004	25.7004	25.7004	25.7004	25.7004	25.7004	25.7004	25.7004	25.7004	25.7004	25.7004	25.7004	25.7004	25.7004	25.7004	25.7004	25.7004
22	g-Mg ₂ FT ₂ (SLAGAB)	6.03E-10	0.00004	1.00E-07	1.00E-11	2.4214	1.0718	3.63822	4.2125	4.82423	5.42732	6.02036	6.6065	7.18487	7.75622	8.32177	8.88143	9.43528	9.98332	10.52555	11.06197	11.59252	12.11721	12.63604	13.14901	13.65612	14.15737	14.65274	15.14221	15.62578
23	g-CL ₂ FT ₂ (SLAGAB)	37.64466	37.1073	37.056	36.9223	36.7112	36.5255	36.3638	36.2171	36.0854	35.9677	35.8631	35.7705	35.6899	35.6203	35.5617	35.5141	35.4775	35.4519	35.4373	35.4337	35.4401	35.4465	35.4529	35.4593	35.4657	35.4721	35.4785	35.4849	35.4913
24	g-CL ₂ FT ₂ (SPHNA)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
25	g-Mg ₂ FT ₂ (SPHNA)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
26	g-CL ₂ FT ₂ (MOL)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
27	g-CL ₂ FT ₂ (MOL)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
28	g-Mg ₂ FT ₂ (MOL)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
29	g-CL ₂ FT ₂ (MOL)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
30	g-CL ₂ FT ₂ (MOL)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
31																														
32	Tema massa líquida	99.33	99.347	99.364	99.381	99.398	100.02	100.03	100.05	100.07	100.08	100.1	100.1	100.1	99.349	99.465	99.63	99.795	99.91	95.148	94.33	93.518	92.711	92.663	90.935	87.24	84.44	81.648	78.854	
33	Tema massa sólida	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
34	Total	99.33	99.347	99.364	99.381	99.398	100.02	100.03	100.05	100.07	100.08	100.1	100.1	100.1	100.1	100.1	100.1	100.1	100.1	100.1	100.2	100.2	100.2	100.2	100.2	100.2	100.3	100.3	100.3	100.3
35	Fração lig	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
36	Fração sól	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
37	Total	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	

Através dos resultados vistos na Figura 54 e procedimento executado na Figura 55, são obtidos todos os valores de interesse para cálculo da saturação em MgO necessários para interpretação dos valores de saturação, além de frações sólida e líquida das escórias.

A Figura 58 mostra a tela inicial do software com destaque para o módulo *Viscosity*, usado para calcular tanto a viscosidade líquida quanto a efetiva de uma escória.



Figura 58. Módulo *Viscosity* do *FactSage 7.3*.

Na Figura 59 é detalhado o procedimento usado para metodologia de cálculo das fases presentes no estudo e suas incógnitas.

- Dados de Entrada:
 - Escória de Refino Secundário (Sistema CMAS - CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂) e temperatura (1550°C)
 - Normalização (Soma de todos os componentes → 100%)

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Somatório (%)
52,02	16,83	18,23	9,24	96,32
54,01	17,47	18,93	9,59	100

- Determinação de Equações em função da basicidade binária (B2) e o conteúdo variável de MgO <A>

$$\text{CaO} + \text{SiO}_2 + \langle A \rangle + \text{Al}_2\text{O}_3 = 100$$

$$\text{BASICIDADE (CaO/SiO}_2) = 3,09 \quad \text{CaO} = 3,09 \quad \text{SiO}_2$$

→

$$\text{SiO}_2 = 19,8180 - 0,2444 \langle A \rangle$$

$$\text{CaO} = 61,2555 - 0,7556 \langle A \rangle$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 18,93$$

Figura 59. Exemplo de cálculo detalhado para %MgO, em massa, com teor de Al₂O₃ fixo.

A Tabela 36 mostra os mesmos valores obtidos como na Tabela 38, porém com vistas ao cálculo da viscosidade líquida e, portanto, efetiva (Eq. 5) também.

Tabela 36. Tabela de valores para cálculo de viscosidade.

Alfa	1E-09	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
g-AD3(SLAGA)	18.53	18.53	18.53	18.53	18.53	18.53	18.529664	18.529253	18.528819	18.528362	18.527882	18.527379	18.526852
g-SiO2(SLAGA)	10.126066	11.052452	12.14392	13.305495	14.66963	14.855824	14.856127	14.862458	14.875222	14.894424	14.920067	14.952152	15.032529
g-CaO(SLAGA)	43.284047	44.842864	46.6437	48.637805	50.76861	51.048559	50.788027	50.488406	50.191581	49.914321	49.648299	49.394385	49.151649
g-MgO(SLAGA)	8.776E-10	0.9072838	1.8620965	2.8525513	3.8698825	4.0137988	4.0564805	4.1073308	4.1595995	4.2132174	4.2681583	4.3243994	4.381921
g-CaO(MgO_Alt)	0	0	0	0	0	0	0.0042252	0.0088898	0.0133015	0.0174729	0.0214163	0.0251435	0.0286228
g-MgO(MgO_Alt)	0	0	0	0	0	0	0.8222779	1.777264	2.7313512	3.6845264	4.6370088	5.5886608	6.5395751
g-AD3(MgO_Alt)	0	0	0	0	0	0	0.000136	0.0007473	0.0011811	0.0016379	0.0021179	0.0026213	0.0031484
g-MgSiO4(aC2S)	2.137E-10	0.1618251	0.2406942	0.2572542	0.2270873	0.2198264	0.2116827	0.2014262	0.1903326	0.1783731	0.1655195	0.1517439	0.1370192
g-Ca2SiO4(aC2S)	28.063489	24.509176	20.583189	16.360395	11.95838	11.305569	10.742021	10.035826	9.3122132	8.5712065	7.8128321	7.0371171	6.2440887
g-SLAGA	71.940112	75.3326	79.179717	83.382852	87.818133	88.468178	88.223058	87.979487	87.755221	87.550325	87.364706	87.198315	87.051104
g-d-MgO_Alt	0	0	0	0	0	0	0.8268391	1.7869011	2.7458339	3.7036962	4.660543	5.6164251	6.5713893
g-d-aC2S	28.063489	24.671001	20.823883	16.617789	12.185467	11.555427	10.953704	10.237252	9.5025458	8.7495796	7.9783516	7.1888611	6.3811079
Soma Massa Líquida	71.9401	75.3326	79.1797	83.3859	87.8181	88.4482	88.2231	87.9794	87.7552	87.5503	87.3647	87.1983	87.0511
Soma Massa Sólida	28.0635	24.6710	20.8239	16.6177	12.1855	11.5554	11.7805	12.0242	12.2484	12.4533	12.6389	12.8053	12.9525
Total	100.0036	100.0036	100.0036	100.0036	100.0036	100.0036	100.0036	100.0036	100.0036	100.0036	100.0036	100.0036	100.0036
Fração Líquida	0.7194	0.7533	0.7918	0.8338	0.8781	0.8844	0.8822	0.8798	0.8775	0.8755	0.8736	0.8720	0.8705
Fração Sólida	0.2806	0.2467	0.2082	0.1662	0.1219	0.1156	0.1178	0.1202	0.1225	0.1245	0.1268	0.1280	0.1295
Total	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
Fração Líquida Normalizada													
AD3(SLAGA)	0.2576	0.2460	0.2340	0.2222	0.2110	0.2095	0.2100	0.2106	0.2111	0.2116	0.2121	0.2125	0.2128
SiO2(SLAGA)	0.1408	0.1467	0.1534	0.1603	0.1670	0.1680	0.1684	0.1689	0.1695	0.1701	0.1708	0.1715	0.1722
CaO(SLAGA)	0.6017	0.5953	0.5891	0.5833	0.5779	0.5772	0.5765	0.5758	0.5751	0.5743	0.5736	0.5728	0.5723
MgO(SLAGA)	0.0000	0.0120	0.0235	0.0342	0.0441	0.0458	0.0460	0.0467	0.0474	0.0481	0.0489	0.0496	0.0503

Dados de entrada para o cálculo de viscosidade

A Tabela 37 mostra os dados de *input* e *output* para se determinar a viscosidade das escórias.

Tabela 37. *Input e output* de dados para determinação da viscosidade líquida.

	SiO2	Al2O3	CaO	MgO	MnO	FeO	Fe2O3	NiO	PbO	ZnO	Na2O	K2O	B2O3	TiO2	TiO3	CaF2	MgF2	AlF3	NaF	KF	MnF2	FeF2	FeF3	NiF2	PbF2	ZnF2	Temperature	viscos	
1	65543	25762	195232	9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.5079	87420000
2	0	101961	112154	120913	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.6619	86700000

Após obtenção da viscosidade líquida pode-se calcular a viscosidade efetiva, através de aplicação da fórmula descrita na equação de *Roscoe-Einstein*.

E para fins visuais, se constrói o gráfico gerado na Figura 60.

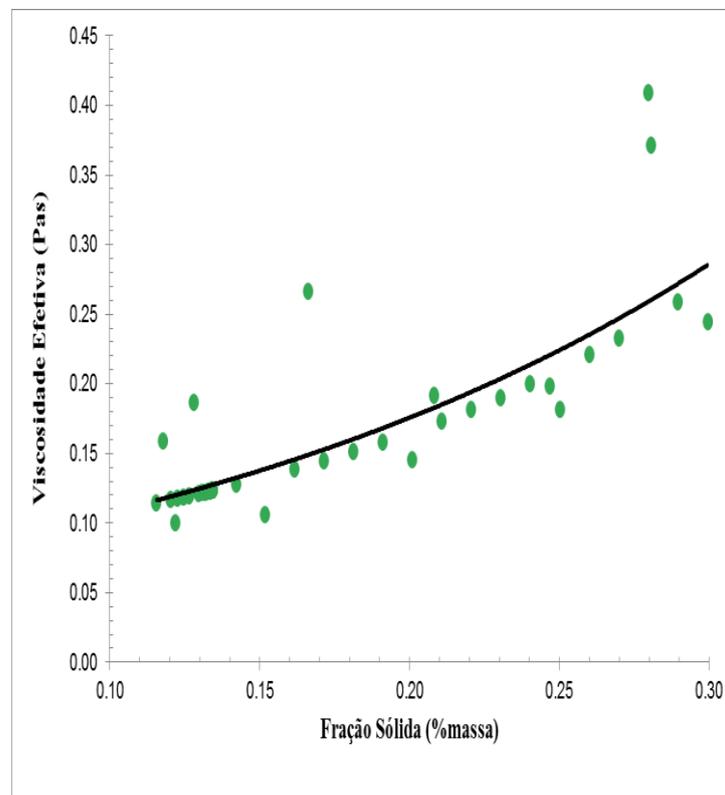


Figura 60. Fração sólida x viscosidade efetiva.

As Tabelas 38 e 40 mostram, respectivamente, o p-valor obtido para os tratamentos de cada variável estudada.

Tabela 38. P-valor para densidade de inclusões.

	Sum Sq	Df	F value	Pr(> F)
Tratamento	2019.36538	8	169.9872	6.662e-09

Tabela 39. Estimativa dos coeficientes do modelo de ANOVA ajustado aos dados de densidade de inclusões.

	Estimativa	Erro padrão	t valor	Pr (> t)
	2,000	0,8616667	2,3210832	0,0545405
Tratamento2	1,200	1,2185807	0,9847522	0,3504772
Tratamento3	1,950	1,2185807	1,6000222	0,1440135
Tratamento4	1,880	1,2185807	1,5427784	0,1572781
Tratamento5	2,000	1,2185807	1,6412537	0,1351628
Tratamento6	0,600	1,2185807	0,4923761	0,6342411
Tratamento7	2,500	1,2185807	2,0515671	0,0704349
Tratamento8	34,250	1,2185807	28,1064688	0,0000000
Tratamento9	13,995	1,2185807	11,4846724	0,0000011

Então, nesse caso, como o p-valor foi significativo, há evidências para se dizer que existe diferença de média em, pelo menos, um tratamento.

Tabela 40. P-valor para diâmetro médio inclusionário.

	LR Chisq	Df	Pr(> Chisq)
Tratamento	173.5061	8	< 2.2e-16

Agora o teste realizado é o F (porque é distribuição normal), em que se nota o p-valor significativo.

Tabela 41. Estimativa dos coeficientes do modelo linear generalizado ajustado aos dados de diâmetro médio.

	Estimativa	Erro padrão	t valor	Pr (> t)
	0,3603604	0,0683940	5,2500506	0,0005277
Tratamento2	-0,2983641	0,0696478	-4,2838993	0,0020382
Tratamento3	-0,2109952	0,0743020	-2,8396977	0,0194127
Tratamento4	-0,0517184	0,0903739	-0,5722712	0,5811493
Tratamento5	-0,3270548	0,0689319	-4,7446041	0,0010521
Tratamento6	-0,1885391	0,0760425	-2,4793907	0,0350264
Tratamento7	-0,1214117	0,0823581	-1,4741932	0,1745272
Tratamento8	-0,0821962	0,0867097	-0,9479470	0,3679130
Tratamento9	-0,0961596	0,0851106	-1,1298185	0,2877638