

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Dissertação de Mestrado

**DESENVOLVIMENTO DE ESCÓRIAS
DE REFINO SECUNDÁRIO
PARA O FORNO PANELA DA V&M DO BRASIL**

Autor: Hudson Guerra Asth
Orientador: Roberto Parreiras Tavares

Fevereiro – 2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Hudson Guerra Asth

DESENVOLVIMENTO DE ESCÓRIAS DE REFINO SECUNDÁRIO PARA O
FORNO PANELA DA V&M DO BRASIL

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais

Área de concentração: Metalurgia Extrativa

Orientador: Roberto Parreiras Tavares

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG

2011

À Deus por todas as graças recebidas,
Aos meus pais Joacir (in memoriam) e Valquíria,
Ao meu filho Miguel,
À Nathalia.

AGRADECIMENTOS

O autor agradece a todas as pessoas que colaboraram diretas ou indiretamente na elaboração deste trabalho, e em particular.

À V&M do BRASIL pela oportunidade gerada no desenvolvimento deste trabalho.

Ao gerente Fabrício Batista por ter sido o mentor de toda esta história e acreditar no meu desenvolvimento profissional.

Ao consultor e amigo Ronaldo Sampaio por ser o tutor nos estudos e gestor de mudanças em todas as fases da minha carreira.

Ao Sérgio Costa pela imensa ajuda prestada através de aulas e orientações de metalurgia ao longo de todo este mestrado.

Ao professor e orientador Roberto Parreiras pela sua dedicação, orientação e incentivo no trabalho desenvolvido.

Aos engenheiros e colegas da aciaria da V&M do BRASIL que ajudaram e incentivaram o desenvolvimento deste trabalho sempre mantendo este clima de família em nosso dia a dia.

Aos colegas da área de produção da V&M do BRASIL que contribuíram e muito no desenvolvimento de todas as experiências realizadas ao longo deste trabalho, principalmente aos colegas do forno panela pelos ensinamentos fornecidos ao longo destes anos.

Aos colegas da qualidade da V&M do BRASIL, que contribuíram muito ao longo deste trabalho.

Ao Eng^o Rafael Giacomini que iniciou este trabalho comigo e estagiários do Ronaldo Sampaio: Lucas Bicalho e Lucas Moraes pela ajuda nas análises na realização deste trabalho.

Ao Carmanini e colaboradores do laboratório químico da V&M do BRASIL pelas análises realizadas durante este desenvolvimento.

Ao laboratório de pesquisa e desenvolvimento da V&M do BRASIL, principalmente nas pessoas dos Srs. Leonardo e César Olea por todas as análises realizadas.

A empresa Solvi que forneceu a matéria prima necessária para o desenvolvimento das experiências na aciaria, na pessoa dos Sr. Weber e Frederico.

Ao professor André Costa e Silva que contribuiu muito com as aulas dadas sobre o software Thermocalc, além das contribuições das referências bibliográficas.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE NOTAÇÕES	x
RESUMO	xiv
ABSTRACT	xv
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. Propriedades Gerais de Escórias de Refino Secundário	4
3.1.1 Basicidade ótica	6
3.1.2 Viscosidade	8
3.2. Classificação de Escórias	15
3.3. Proteção Refratária	17
3.3.1. Massa de escória e índice de desgaste refratário	19
3.3.2. Índice de desgaste refratário	22
3.3.3. Espumação de escórias	23
3.3.4. Efeito da utilização de Al_2O_3 na proteção refratária	24
3.3.5. Utilização de fluorita	26
3.4. Dessulfuração	28
3.4.1. Capacidade de sulfeto	29
3.5. Capacidade de Absorção de Inclusões	36
3.5.1. Tensão superficial	37
3.5.2. Eliminação de inclusões	40
3.6. Fatores Operacionais e Práticas Metalúrgicas que Influenciam na Formação de Inclusões	54
3.6.1. Passagem de escória do refino primário	55
3.6.2. Oxidação do aço líquido no convertedor LD	56
3.6.3. Utilização de cal no vazamento do convertedor LD	57
3.6.4. Mudança nos valores de CaO/Al_2O_3	59
3.7. Incorporação de Hidrogênio	60

4. METODOLOGIA	64
4.1. Aço Objeto de Estudo – Aço VM2011	64
4.2. Rota de Produção do aço VM2011	65
4.3. Proposição das Novas Escórias.....	65
4.4. Avaliações das Propriedades de Escória.....	66
4.5. Testes Industriais	66
4.5.1. Condições de experimento.....	66
4.5.2. Cálculos desenvolvidos, medições e amostragens.....	69
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	72
5.1. Desenvolvimento do Insumo de Al_2O_3	73
5.2. Quantidade de Micro inclusões no Produto Laminado Final	75
5.3. Capacidade de Absorção de Inclusões e Tensão Interfacial	77
5.3.1. Ângulo de contato inclusão e escória	78
5.3.2. Tensão interfacial inclusão e escória	79
5.3.3. Taxa de dissolução de Al_2O_3 na escória	80
5.3.4. Força motriz ou diferença de concentração de Al_2O_3	80
5.4. Viscosidade, Fração de Líquidos e Temperatura Liquidus da Escória.....	82
5.4.1. Viscosidade.....	83
5.4.2. Avaliação da temperatura liquidus e fração de líquidos da escória.....	84
5.5. Proteção Refratária	90
5.6. Dessulfuração.....	93
5.7. Absorção de Hidrogênio	98
5.8. Avaliações de Qualidade de Processo e Produto Final.....	100
5.8.1. Avaliação dos gráficos de lingotabilidade no lingotamento contínuo..	101
5.8.2. Medições de oxigênio dissolvido no convertedor LD e Medições de Oxigênio total	102
5.8.3. Avaliação do índice de indicações defeitos no ultrasom e teste de NACE	103
5.8.4. Avaliação através de Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) de composição química das inclusões formadas, tamanho e morfologia	104
5.8.5. Redução de ruído e melhoria na condição operacional do forno panela	109

5.9.	Seleção da Escória para Tratamento do aço VM2011	109
5.10.	Variabilidade das composições químicas de Escórias e Modelo de Ajuste de Escória para o Forno Panela.....	110
5.11.	Viabilidade financeira da utilização de Al_2O_3 na escória de forno panela.....	113
6.	CONCLUSÃO	116
7.	TRABALHOS FUTUROS	117
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	118
9.	BIBLIOGRAFIA	123

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Rede cristalina de tetraedros de sílica (Geiger e Poirier, 1980).	5
Figura 3.2. Rede cristalina de sílica fundida (Geiger e Poirier, 1980).	6
Figura 3.3. Efeito do teor de CaO na viscosidade de escórias para temperaturas entre 1500 a 1700°C (Pretorius, 2002).	10
Figura 3.4. Dependência da viscosidade com o percentual de sólidos presente na escória para o sistema CaO-SiO ₂ -MgO-FeO (Seok et al, 2007).	11
Figura 3.5. Diagrama de isoviscosidade (Poise) do sistema CaO-MgO-SiO ₂ a 1500°C (Pretorius, 2002).	14
Figura 3.6. Viscosidades para o sistema Al ₂ O ₃ -CaO-MgO-SiO ₂ a 1500°C com (a) 35% de SiO ₂ e (b) 40% de SiO ₂ (Pretorius, 2002).	14
Figura 3.7. Equilíbrio entre os óxidos formadores de escória (Pretorius, 2002).	16
Figura 3.8. Incorporação de MgO em escórias de refino secundário (Schwerdtfeger, 2007).	18
Figura 3.9. Diagrama ternário do sistema CaO-SiO ₂ -MgO-Al ₂ O ₃ com Al ₂ O ₃ constante (Schwerdtfeger, 2007).	19
Figura 3.10. Curva característica do forno panela da V&M do BRASIL para o <i>tap</i> 5. .	20
Figura 3.11. Representação da distância <i>d</i> entre o ponto médio da coluna do arco e o revestimento (Ribeiro et al, 2007).	22
Figura 3.12. Solubilidade do MgO e CaO na escória em função do teor de Al ₂ O ₃ no sistema CaO-MgO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ a 1600°C (Pretorius, 2002).	25
Figura 3.13. Efeito da Al ₂ O ₃ na tensão superficial para uma concentração de CaO constante a 1600°C (Choi et al, 2002).	26
Figura 3.14. Saturação de MgO em escórias no sistema CaO-MgO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ a 1600°C (Pretorius, 2002).	27
Figura 3.15. Diagrama ternário Al ₂ O ₃ -CaO-SiO ₂ a 1650°C mostrando isocapacidade de sulfeto (Gaye, 1989).	31
Figura 3.16. Coeficiente de partição de enxofre escória aço (Gaye, 1989).	32
Figura 3.17. Seção isotérmica do sistema CaO-MgO-SiO ₂ a 1600°C (Pretorius, 2002).	33
Figura 3.18. Partição do enxofre em função da atividade henriana de oxigênio no aço (Holappa, 1980).	34

Figura 3.19. Diagrama ternário sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ 10%MgO a 1600°C (Cavalier, 1960).	35
Figura 3.20. Capacidade de sulfeto como função do teor de Al_2O_3 na escória e temperatura (Anderson et al, 2000).	36
Figura 3.21. Equilíbrio de forças moleculares devido a tensões superficiais (www.profanderson.net/files/fisicanoyoutube/fluidos/tensao_superficial.php, acessado em 06/02/2011).	38
Figura 3.22: Relação de equilíbrio de forças entre superfícies, tensões interfaciais e ângulo de contato (Keene, 1990).	39
Figura 3.23. Esquema da separação da inclusão do metal. (Riboud et al, 1972).	41
Figura 3.24. Ângulo de contato entre inclusão de Al_2O_3 e escória em função da composição química de escória no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ a 1600°C (Choi et al, 2003).	43
Figura 3.25. Tensão interfacial ($\times 10^{-3}$ N/m) entre o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ e inclusão de Al_2O_3 (Choi et al, 2003).	44
Figura 3.26. Taxa de dissolução de Al_2O_3 na escória (Choi et al, 2002).	45
Figura 3.27. Diagrama de fases isotérmico do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ indicando as primeiras fases a serem formadas quando escórias líquidas estão em contato com Al_2O_3 sólida (Choi et al, 2002).	46
Figura 3.28. Efeito combinado da diferença de concentração e propriedades físicas da escória (viscosidade em poise) na taxa de dissolução da alumina (Choi et al, 2002).	47
Figura 3.29. Gráfico dos perfis de concentração para os controles por difusão e por reação química (Valdez et al, 2006).	49
Figura 3.30. Curvas de separação de inclusão/metá para diferentes tamanhos, em função da diferença de tensão superficial metal/escória (Valdez et al, 2006).	51
Figura 3.31. Curvas de separação de inclusão/metá para diferentes tamanhos em função da diferença de viscosidade da escória (Valdez et al, 2006).	52
Figura 3.32. Tempo total de dissolução da inclusão em função da relação (diferença de concentração/viscosidade) (Valdez et al, 2006).	53
Figura 3.33. Figura esquemática de $\Delta C / \eta$ na região de escória líquida a 1600°C para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ (Valdez et al, 2006).	54

Figura 3.34. Efeito da basicidade e do teor de SiO ₂ na escória e da atividade do Si sobre a estabilidade da SiO ₂ (Yoon et al, 2002).....	56
Figura 3.35. Equilíbrio de desoxidação com alumínio e aluminato de cálcio a 1600°C (Turkdogan, 1975).	58
Figura 3.36. Diagrama de fases binário do sistema CaO-Al ₂ O ₃ (Costa e Silva, 2002) .	59
Figura 3.37. Representação esquemática da transferência do hidrogênio da atmosfera para o aço através da camada de escória básica (Lingras, 1984).....	61
Figura 3.38. Efeito da pressão parcial de vapor de água na atmosfera e da concentração de óxido de ferro na escória, na concentração de hidrogênio no banho (Lingras, 1984).	62
Figura 4.1. Figura esquemática da rota de produção do aço VM2011.	65
Figura 5.1. Embalagem de Al ₂ O ₃ fornecida pela empresa Solvi em bags de 1,0 tonelada.	74
Figura 5.2. Insumo de Al ₂ O ₃ fornecida pela empresa Solvi.	74
Figura 5.3. Comparação da quantidade de micro inclusões presentes no produto laminado final com o uso das escórias dos grupos A, B e C.	75
Figura 5.4. Comparação de densidade de inclusões entre as escórias dos grupos A, B e C.....	76
Figura 5.5. Ângulo de contato entre inclusão de Al ₂ O ₃ e escória em função da composição química de escória no sistema CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ a 1600°C (Choi et al, 2003).	78
Figura 5.6. Tensão interfacial ($\times 10^{-3}$ N/m) entre o sistema CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ e inclusão de Al ₂ O ₃ (Choi et al, 2003).	79
Figura 5.7. Taxa de dissolução de inclusões de Al ₂ O ₃ na escória (Choi et al, 2002).	80
Figura 5.8. Diagrama de fases isotérmico do sistema CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ indicando as primeiras fases a serem formadas quando escórias líquidas estão em contato com Al ₂ O ₃ sólida (Choi et al, 2002).....	81
Figura 5.9. Figura esquemática de $\Delta C / \eta$ na região de escória líquida a 1600°C para o sistema CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (Valdez, 2006).....	82
Figura 5.10. Variação da viscosidade de escórias versus temperatura.	83
Figura 5.11. Variação da fração de sólidos em função da temperatura de trabalho para a escória do grupo A.	84

Figura 5.12. Fração de sólidos em função da temperatura de trabalho da escória do grupo B.	85
Figura 5.13. Fração de sólidos em função da temperatura de trabalho da escória do grupo C.	86
Figura 5.14. Localização da escória do grupo A no diagrama ternário no sistema CaO-SiO ₂ -MgO-Al ₂ O ₃ . (Slag Atlas, 1981).....	87
Figura 5.15. Localização da escória do grupo B no diagrama ternário no sistema CaO-SiO ₂ -MgO-Al ₂ O ₃	88
Figura 5.16. Localização da escória do grupo C no diagrama ternário no sistema CaO-SiO ₂ -MgO-Al ₂ O ₃	89
Figura 5.17. Determinação do teor de saturação da escória do grupo A em MgO através do software Thermocalc a 1600°C.....	91
Figura 5.18. Determinação do teor de saturação da escória do grupo B em MgO através do software Thermocalc a 1600°C.....	92
Figura 5.19. Determinação do teor de saturação da escória do grupo C em MgO através do software Thermocalc a 1600°C.....	93
Figura 5.20. Avaliação das escórias dos grupos A, B e C no diagrama ternário CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ a 1650°C mostrando capacidade de sulfeto (Gaye, 1989).....	94
Figura 5.21. Avaliação do coeficiente de partição de enxofre para as escórias A, B e C	95
Figura 5.22. Variação do teor de enxofre no aço com o uso da escória A.	96
Figura 5.23. Avaliação da taxa de dessulfuração para a escória B.....	97
Figura 5.24. Avaliação da taxa de dessulfuração para a escória C.....	98
Figura 5.25. Comparação entre <i>pickup</i> de hidrogênio entre as escórias A, B e C.....	99
Figura 5.26. Gráfico de controle de nível de aço no molde para uma corrida utilizando a escória B.	101
Figura 5.27. Gráfico de controle de nível de aço no molde para uma corrida utilizando a escória C.	102
Figura 5.28. Avaliação dos teores de oxigênio total no produto final e avaliação dos teores iniciais dos teores de oxigênio dissolvido no convertedor LD.....	103
Figura 5.29. Inclusão 01 - Análise de tamanho e forma de micro inclusões no microscópio eletrônico de varredura (MEV).	104

Figura 5.30. Inclusão 01 - Análise química de micro inclusões no microscópio eletrônico de varredura (MEV).....	105
Figura 5.31. Inclusão 02 - Análise de tamanho e forma de micro inclusões no microscópio eletrônico de varredura (MEV).....	105
Figura 5.32. Inclusão 02 - Análise química de micro inclusões no microscópio eletrônico de varredura.	106
Figura 5.33. Inclusão 03 - Análise de tamanho e forma de micro inclusões no microscópio eletrônico de varredura (MEV).....	106
Figura 5.34. Inclusão 03 - Análise química de micro inclusões no microscópio eletrônico de varredura.	107
Figura 5.35. Inclusão 04 - Análise de tamanho e forma de micro inclusões no microscópio eletrônico de varredura (MEV).....	107
Figura 5.36. Inclusão 04 - Análise química de micro inclusões no microscópio eletrônico de varredura.	108
Figura 5.37. Variabilidade do teor de CaO (%) na escória RS99 (Retirada ao fim da estação de rinsagem) do aço VM2011 no ano de 2010.	110
Figura 5.38. Variabilidade do teor de SiO ₂ (%) na escória final do aço VM2011 no ano de 2010.....	110
Figura 5.39. Variabilidade do teor de Al ₂ O ₃ (%) na escória retirada ao fim de processo na estação de rinsagem VM2011 no ano de 2010.	111
Figura 5.40. Variabilidade do teor de MgO (%) na escória final do aço VM2011 no ano de 2010.....	111
Figura 5.41. Modelo de ajuste de escória no forno panela.	112

LISTA DE TABELAS

Tabela III.1. Basicidade ótica dos principais constituintes de escórias (Nakamura, 1986).	7
Tabela III.2. Eletronegatividade dos principais cátions encontrados em escórias (Nakamura, 1986).	8
Tabela III.3. Equações para os parâmetros B no modelo de Urbain para viscosidade (Urbain, 1987).	13
Tabela III.4. Escórias saturadas em CaO e MgO que são fluidas no sistema CaO-MgO- SiO ₂ -Al ₂ O ₃ a 1600°C (Pretorius, 2002).	25
Tabela III.5. Equações de mecanismos de reação e de camada limite de dissolução (Sridhar, 2005).	48
Tabela IV.1. Escória objetivada para o aço VM2011	66
Tabela IV.2. Plano de experimentos e avaliações para as corridas com nova escória objetivada para o aço VM2011.	68
Tabela IV.3. Comparação ente método convencional e proposto para desenvolvimento da nova escória para o aço VM2011	69
Tabela V.1. Análise química das escórias os grupos A, B e C.	72
Tabela V.2. Análise química do insumo de Al ₂ O ₃ fornecido pela empresa Solvi.	73
Tabela V.3. Resumo de ângulo de contato, tensões interfaciais metal/escória e energia de Gibbs para absorção de inclusão pela escória.	77
Tabela V.4. Valores de Basicidade ótica e COH para as as escórias A, B e C.	99
Tabela V.5. Melhor escória para o aço VM2011	109
Tabela V.6. Benefícios da utilização de Al ₂ O ₃ na aciaria	115

LISTA DE NOTAÇÕES

$a_{S^{2-}}$ – atividade de enxofre na fase escória

$a_{O^{2-}}$ – atividade de oxigênio na fase escória

a – diâmetro iônico, μm

a – inverso do máximo de fração de partículas sólidas

x_i – fração equivalente do cátion

C_s – capacidade de sulfeto

E – energia de ativação, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$;

R – Constante universal dos gases, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$;

D – difusividade de massa, m^2/s ;

f – fração de sólidos no líquido

K – constante de Boltzmann, J/K

n – constante relacionada à geometria da partícula

P_{S_2} – pressão parcial do enxofre no estado gasoso, atm

P_{O_2} – pressão parcial do oxigênio no estado gasoso, atm

R – raio instantâneo; μm

R_0 – raio inicial; μm

t – tempo de dissolução instantâneo; s

T – temperatura, K

$\mu_{S^{2-}}$ – coeficiente henriano de atividade do enxofre na fase escória

(%S) escória – teor de enxofre na escória, % massa

Λ – basicidade ótica

% Al_2O_3 – teor de alumina na escória, % massa

% SiO_2 – teor de sílica na escória, % massa

% \underline{S} – teor de enxofre no aço, % massa

ΔC – força motriz para dissolução, Kg/m³

μ – viscosidade da escória com partículas sólidas; Pa.s

μ_o – viscosidade sem partículas sólidas; Pa.s

τ – tempo de dissolução total; segundos

ρ – densidade da partícula dissolvida; g/m³

k_1 – constante de reação de equilíbrio químico

$C^P - C^S$ – diferença de concentração entre partícula e escória, %;

O_i – número de átomos de oxigênio no óxido i

h_E – Altura de escória, cm

L_{arc} – comprimento de arco, cm

P_E – massa de escória, kg

V_E – volume de escória, dm³

I_R – índice de desgaste refratário, kW.V/cm²

P_{arc} = potencia do arco, kW;

E_{arc} = distribuição de energia, V/cm;

σ = tensão superficial, N/m;

dG = energia livre de Gibbs, J;

dA = área da superfície, m;

σ_L - tensão superficial do líquido, N/m;

σ_S - tensão superficial do sólido, N/m;

σ_{SL} – tensão interfacial líquido-sólido, N/m;

θ = ângulo de contato entre duas superfícies, °;

σ_{SG} – tensão interfacial sólido-gás, N/m;

σ_{LG} – tensão interfacial líquido-gás, N/m;

σ_i – tensão superficial da inclusão, N/m;

σ_M – tensão superficial do metal, N/m;

$\sigma_{i/M}$ – tensão interfacial inclusão/metal, N/m;

$\sigma_{i/E}$ – tensão interfacial inclusão/escória, N/m;

$\sigma_{M/E}$ – tensão interfacial metal/escoria, N/m;

R_d – taxa de dissolução, m/s;

k – coeficiente de transferência de massa, m/s;

$\rho_{\text{escória}}$ – densidade de escória, kg/m³

$\rho_{Al_2O_3}$ - densidade de alumina, kg/m³;

$(\%Al_2O_3)_s$ - porcentagem mássica de Al_2O_3 na interface metal/escória,%;

$(\%Al_2O_3)_b$ - porcentagem mássica de Al_2O_3 na escória,%;

C_{OH} - capacidade de água;

$\%H_2O$ - porcentagem em massa de água na escória,%;

P_{H_2O} - pressão de vapor na fase gasosa em equilíbrio com a escória, Pa

P^o - pressão atmosférica, Pa;

RESUMO

Para atender a crescente demanda de aços de altos graus de limpidez a preços competitivos, a empresa V&M do BRASIL tem investido em estudos sobre escórias de refino secundário.

Na V& M do BRASIL, o refino secundário é constituído por um forno panela, uma estação de desgaseificação à vácuo e uma estação de borbulhamento de argônio. Nestes equipamentos a presença de uma escória adequada ao processo favorece a melhoria da qualidade do aço produzido garantindo baixos níveis de inclusões presentes.

Neste trabalho foi desenvolvido um estudo sobre as escórias usadas no refino secundário buscando adequá-las ao processamento do aço VM2011, objetivando redução de micro inclusões no produto final, garantindo características da escória como capacidade de dessulfuração, proteção refratária, viscosidade e redução da absorção de hidrogênio pelo aço.

Neste estudo foi objetivado um aumento do teor de Al_2O_3 para 25% e uma redução da SiO_2 para 10%. Foi alterada a adição de silício no vazamento do convertedor LD para acerto no forno panela, além do controle de vazão de argônio na estação de rinsagem a fim de evitar olho aberto na escória causando reoxidação do aço.

O desenvolvimento teve como resultado uma redução do nível micro inclusões no aço VM2011, reduzindo a densidade de inclusões no produto final de 0,82 inclusões/ mm^2 para 0,27 inclusões/ mm^2 para inclusões de série fina e tamanho 0,5, conforme a norma ASTM E45 método D, reduzindo assim as chances de sucateamento do produto devido a não atendimento nos ensaios de NACE.

ABSTRACT

In order to attend the growing demand for steel with high cleanliness at competitive prices, the V&M do BRASIL company invested in development of knowledge related to the slags used in the secondary refining.

At V&M do BRASIL, the secondary refining consists of a ladle furnace, a vacuum degasser and a gas bubbling station. In these stages a proper slag can improve the quality of the steel ensuring low levels of inclusions.

In the present investigation, the slags used in the refining of the VM2011 steel were studied. Based on these studies, including simulations of computational thermodynamics with the Thermocalc software, new slags were proposed and tested in the processes.

The main change in the slag composition was an increase in the Al_2O_3 content up to 25% and a reduction of SiO_2 to 10%. The adjustment of SiO_2 at the BOF tapping to was also changed. The argon flow rate used in the stirring station was also controlled to prevent reoxidation of steel.

The proposed slags and the procedure in this work lead to the reduction of micro inclusions level in the VM2011 steel, reducing the density of inclusion from 0,82 inclusions/ mm^2 to 0,27 inclusions/ mm^2 for the thin inclusions serie of size 0,5, according to ASTM E45 method D, without affecting the other quality indexes. These results also reduced the probability of scrapping the steel, based on the NACE test.

1. INTRODUÇÃO

A V&M do BRASIL é usina siderúrgica integrada com uma aciaria com capacidade de produção de 700.000 ton/ano. A aciaria possui um convertedor LD para 82 toneladas de carga metálica e 75 toneladas de aço líquido, um forno panela de 75 toneladas, desgaseificador a vácuo, estação de rinsagem e um lingotamento contínuo de barras redondas de 04 veios com 03 diferentes bitolas: 180mm, 194mm e 230mm. A empresa produz tubos de aço sem costura para as mais diversas aplicações. Os três principais mercados nacionais e internacionais: são tubos petrolíferos (*casing, tubing, linepipe*), tubos industriais (calderaria, cilindros de gases, tubos para condução de gases) e tubos automotivos (eixos, tubos de condução para motores a combustão e diesel, juntas homocinéticas, tubos para rolamento).

Atualmente o mercado de aço para tubos sem costura passa por um período onde o preço do produto importado é cada vez mais atrativo sob o ponto de vista financeiro. Desta forma a V&M do BRASIL objetiva a comercialização de aços com maior valor agregado e tecnologia em sua produção, o que torna mais difícil a concorrência internacional. Diante deste cenário se faz necessário o aumento da produção em relação a produtos mais nobres e a redução da produção em relação a produtos de menor tecnologia industrial.

Diante do cenário acima exposto, está a relevância do estudo de variáveis operacionais importantes para a produção do aço em estudo neste trabalho, VM2011, com destaque para o estudo de escórias de refino secundário.

A fim de atender as rígidas restrições de qualidade no produto final para o aço VM2011, se faz necessário um bom controle de processo na produção de uma aciaria, bem como a otimização do ajuste químico da escória que garanta bons níveis de limpidez no aço, contribuindo com o desenvolvimento de produtos mais nobres em relação ao nível de micropureza, bem como possibilitando o desenvolvimento de futuros aços, nesta linha de produtos, com propriedades mecânicas mais exigentes.

Neste trabalho foi feito um ajuste de escória de refino secundário para o aço VM2011 objetivando-se uma maior limpidez através da redução da quantidade de micro inclusões. Este ajuste foi obtido através de mudanças de análise química na escória como aumento do teor de Al_2O_3 , redução do teor de SiO_2 e controle de vazão durante a flotação de inclusões na estação de rinsagem. As mudanças propostas se basearam em análises das características das escórias e em testes industriais.

2. OBJETIVOS

Os objetivos do presente trabalho são:

a) Avaliação da escória atual utilizada no aço VM2011, estudando a sua capacidade de:

- Capacidade de absorção de inclusões;
- Viscosidade ao longo do processo na aciaria;
- Capacidade de dessulfuração;
- Proteção refratária;
- Redução da incorporação de hidrogênio.

b) Propor novas escórias que visem aperfeiçoar as capacidades descritas acima;

c) Avaliar as escórias propostas através de análises teóricas e testes industriais;

d) Selecionar as escórias mais adequadas ao aço VM2011.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O processo do forno panela consiste, basicamente, no acerto de composição química e temperatura do aço líquido que será enviado ao lingotamento contínuo para ser solidificado. Neste item será apresentada uma revisão bibliográfica das principais propriedades de escórias de refino secundário. A seguir, serão apresentados e discutidos os fundamentos, incluindo os aspectos termodinâmicos, relevantes na definição de uma escória ideal para a produção do aço VM2011.

3.1. Propriedades Gerais de Escórias de Refino Secundário

Escórias são essenciais para o refino do aço, pois estas são responsáveis pela absorção das inclusões não metálicas produzidas durante a fabricação do aço, a fim de otimizar as propriedades mecânicas desejadas para cada tipo de aço. No forno panela, as escórias têm participação no aquecimento do aço líquido, através do armazenamento da energia fornecida pelo arco elétrico e, posteriormente transmitida ao aço líquido. Também exercem a função de proteção contra perda térmica e proteção contra a reoxidação do aço já processado.

A escória de refino secundário é formada por: escória de passagem do refino primário, produtos da desoxidação no refino primário, escória restante da corrida anterior não removida na etapa de preparação da panela, adição de cal calcítica, cal dolomítica, fluorita ou escória sintética e material refratário proveniente da linha de escória.

Entre as principais funções da escória estão: captar inclusões não-metálicas indesejáveis às propriedades mecânicas do aço, proteger o aço líquido contra a reoxidação, evitar a absorção de hidrogênio e nitrogênio pelo contato com a atmosfera, minimizar as perdas térmicas, captar elementos indesejáveis contidos no aço, como o enxofre, impedir a exposição do arco elétrico, otimizando o aquecimento do aço e evitando desgastes excessivos do refratário da panela de aço e abóbada específicos do forno panela.

Escórias são constituídas principalmente por óxidos. São conhecidas por possuir propriedades elétricas. Nelas estão presentes íons simples e complexos iônicos. A sílica é um constituinte usual das escórias de refino dos aços. A unidade fundamental para a estrutura da sílica e todos os silicatos é o silicato tetraédrico. Análises do cristal sólido de sílica mostram que o silício ocupa o centro do tetraedro com quatro oxigênios ao redor, um para cada canto da estrutura (Figura 3.1).

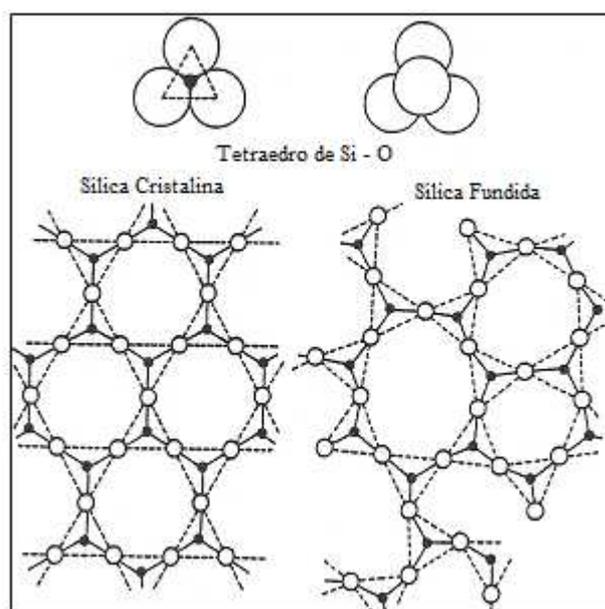
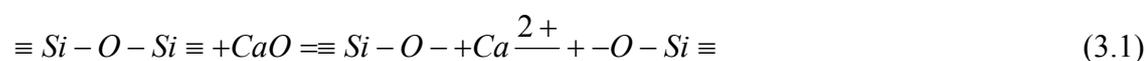


Figura 3.1. Rede cristalina de tetraedros de sílica (Geiger e Poirier, 1980).

Estes tetraedros compartilham os átomos de oxigênio. A substância toma a forma estequiométrica de SiO_2 . No estado cristalino, o tetraedro forma um arranjo como representado pela Figura 3.1. Na sílica fundida, a estrutura torna-se distorcida, mas os vértices dos tetraedros continuam compartilhados.

Quando se adiciona CaO ou MgO à escória, os oxigênios dos óxidos adicionados unem-se aos silicatos tetraédricos e, então, a longa cadeia de tetraedros é rompida e então é formada uma cadeia tri-dimensional representada pela Figura 3.2, com ligações em todas as direções. Este mecanismo pode ser descrito pela equação 3.1.



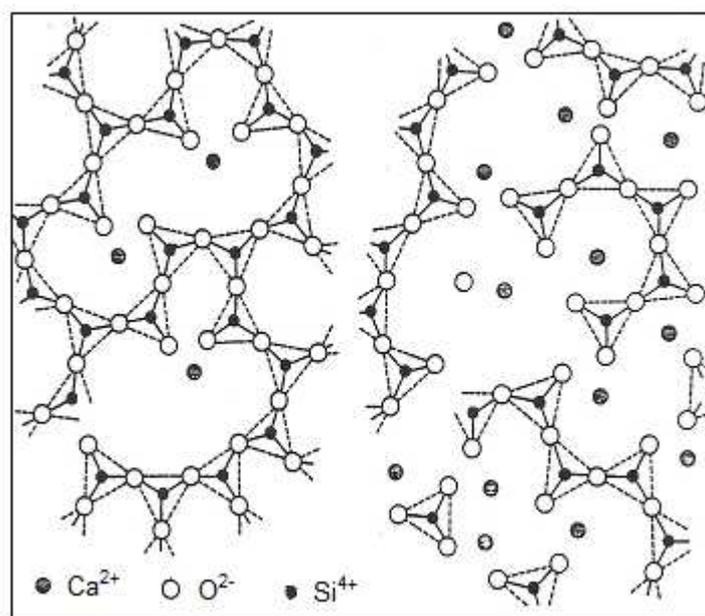


Figura 3.2. Rede cristalina de sílica fundida (Geiger e Poirier, 1980).

3.1.1 Basicidade ótica

O conceito de basicidade ótica foi desenvolvido na indústria de vidro por Duffy e Ingram (1971). Basicidade ótica é a medida do poder de doação de elétrons dos cátions para o oxigênio presente na escória. A basicidade ótica de um óxido, λ , está relacionada com a eletronegatividade de Pauling, χ , do cátion. A basicidade ótica pode ser estimada através da equação 3.2.

$$\Lambda = \sum_i x_i \Lambda_i \quad (3.2)$$

Onde:

Λ = basicidade ótica;

x_i = fração equivalente do cátion;

Λ_i = basicidade ótica do óxido.

$$\chi_i = (X_i \cdot O_i) / (\sum (X_i \cdot O_i)) \quad (3.3)$$

Onde:

X_i = fração molar de i;

O_i = números de átomos de oxigênio no óxido i.

Valores de basicidade ótica de alguns óxidos podem ser encontrados Tabela III.1.

Tabela III.1. Basicidade ótica dos principais constituintes de escórias (Nakamura, 1986).

Classificação do Óxido	Óxido/Composto	Λ_i
Básicos	Na ₂ O	1,11
	BaO	1,08
	CaO	1,0
Intermediários	MnO	0,95
	FeO	0,94
	ZnO	0,91
	MgO	0,92
	Cr ₂ O ₃	0,77
	Al ₂ O ₃	0,66
	Fe ₂ O ₃	0,72
Ácidos	TiO ₂	0,65
	B ₂ O ₃	0,42
	SiO ₂	0,47
	P ₂ O ₅	0,38
Fluoretos	CaF ₂	0,67
	MgF ₂	0,51
	NaCl	0,68
	BaF ₂	0,78

Os valores de eletronegatividade de Pauling podem ser obtidos da Tabela III.2.

Tabela III.2. Eletronegatividade dos principais cátions encontrados em escórias (Nakamura, 1986).

Classificação do Óxido	Óxido/Composto	Eletronegatividade do Cátion
Básicos	Na ₂ O	0,9
	BaO	0,9
	CaO	1,0
Intermediários	MnO	1,4
	FeO	1,7
	ZnO	1,5
	MgO	1,2
	Cr ₂ O ₃	1,6
	Al ₂ O ₃	1,5
Ácidos	Fe ₂ O ₃	1,8
	TiO ₂	1,6
	B ₂ O ₃	2,0
	SiO ₂	1,8
	P ₂ O ₅	2,1

A basicidade ótica será utilizada neste trabalho para avaliação da incorporação de hidrogênio ao aço de acordo com os valores de basicidade ótica e capacidade de água.

3.1.2 Viscosidade

Viscosidade é a medida da habilidade de uma camada de moléculas se mover sobre uma camada adjacente de moléculas (Mills, 1981). Considerando que silicatos fundidos contêm diversas estruturas tridimensionais baseadas em tetraedros de SiO₄⁻⁴, a viscosidade é considerada em função da estrutura ou grau de polimerização da escória.

A viscosidade diminui com o aumento de temperatura e para escórias líquidas a relação entre a viscosidade e a temperatura pode ser representada pela relação clássica de

Arrhenius (Mills, 1981) apresentada na equação 3.4.

$$\mu = \mu_o \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (3.4)$$

Onde:

μ = viscosidade, poise

μ_o - constante de Arrhenius

E = energia de ativação, J/mol

R = constante dos gases, J.mol⁻¹K⁻¹

T = temperatura, K

Entretanto, esta relação não representa bem o comportamento para líquidos poliméricos, provavelmente porque há uma mudança na estrutura interna de uma escória de silicato em uma determinada faixa de temperatura. A presença de pequenos sólidos pode aumentar muito a viscosidade de uma escória.

Além da temperatura, a adição de óxido básico pode quebrar a cadeia de SiO₂, mas pode aumentar a temperatura liquidus da escória. A Figura 3.3 ilustra o efeito do CaO na viscosidade de uma escória. Existem óxidos (Al, Ti, Zr, B e P) que possuem uma atração metal-oxigênio comparável à da sílica. Consequentemente, eles não podem agir como rompedores da cadeia de silicato. Ao invés disso, eles se tornam parte da cadeia, aumentando a viscosidade. Outros óxidos de metais, como Li, K, Ba, Sr, Mg e Mn podem doar oxigênio para a cadeia. Estes elementos ficam como cátions livres nos vazios da cadeia rompida.

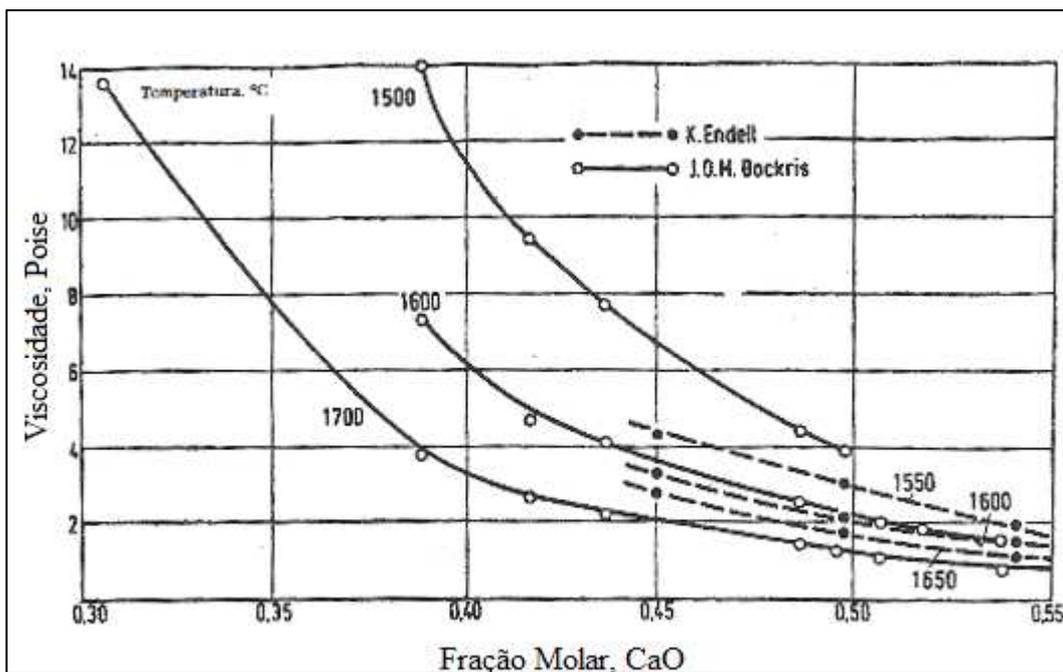


Figura 3.3. Efeito do teor de CaO na viscosidade de escórias para temperaturas entre 1500 a 1700°C (Pretorius, 2002).

A escória de refino secundário possui geralmente uma fração de sólidos. O efeito da presença dos sólidos pode ser expresso pela equação de Einstein-Roscoe (equação 3.5), que considera a parcela de fração de sólidos no valor final de viscosidade (Roscoe, 1952).

$$\mu = \mu_l \times (1 - af)^{-n} \quad (3.5)$$

Onde:

μ = viscosidade do líquido com partículas sólidas;

μ_l = viscosidade sem partículas sólidas;

f = fração de sólidos no líquido (indicado por software de termodinâmica, por exemplo);

n = constante relacionada com a geometria da partícula (2,5 p/ partículas esféricas);

a = inverso do máximo de fração de partículas sólidas para o caso de silicatos.

A Figura 3.4 mostra a influência da fração de sólidos na viscosidade de escórias.

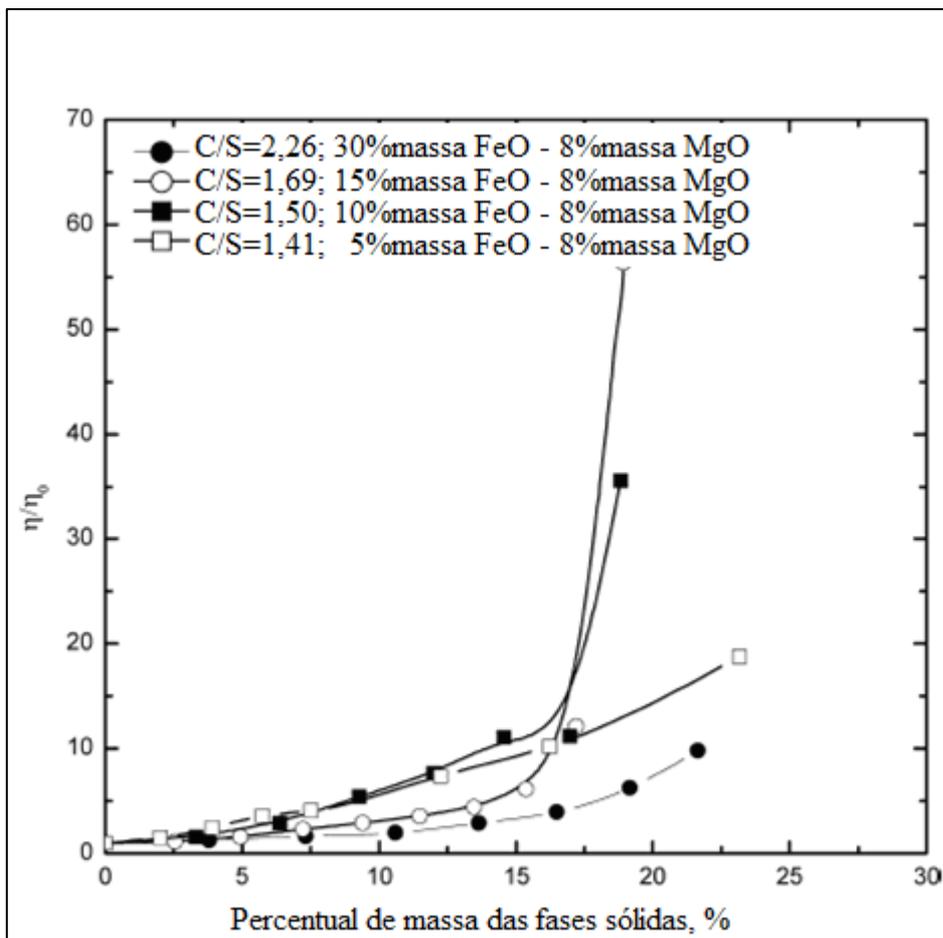


Figura 3.4. Dependência da viscosidade com o percentual de sólidos presente na escória para o sistema CaO-SiO₂-MgO-FeO (Seok et al, 2007).

No sistema CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃, a solubilidade do MgO é alta (>15% MgO), e assim o MgO adicionado até alcançar a saturação fica em solução. Entretanto, quando o nível de MgO excede a saturação, a viscosidade da escória cresce rapidamente por causa da precipitação de sólidos de MgO (Pretorius, 2002).

Uma escória ideal para o refino do aço líquido é uma escória com fluidez adequada nas temperaturas de processamento do aço, a fim de otimizar reações metal-escória, sem atacar o refratário.

A literatura fornece alguns modelos para cálculo de viscosidade desenvolvidos por alguns autores, dentre eles destacam-se: Riboud, Urbain, Mills, Koyama, Kim Gupta,

Lida, Tanaka (Seetharaman et al, 2005).

A seguir será apresentado o modelo de Urbain.

Modelo de viscosidade de Urbain (Urbain, 1987)

A dependência da viscosidade pela temperatura normalmente é expressa pelas equações 3.6 a 3.8.

$$\mu = A_A \exp(E_A / RT) \quad (3.6)$$

$$\log \mu = \log A_A + (E_A / RT) \quad (3.7)$$

$$\log \mu = \log A_A + (B_A / T) \quad (3.8)$$

Este modelo é baseado no sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃. Neste modelo, os parâmetros A e B são calculados dividindo os constituintes da escória em três categorias:

1) Formadores vítreos

$$X_G = X_{SiO_2} + X_{P_2O_5} \quad (3.9)$$

2) Modificadores

$$X_M = X_{CaO} + X_{MgO} + X_{Na_2O} + X_{K_2O} + 3X_{CaF_2} + X_{FeO} + X_{MnO} + 2X_{TiO_2} + X_{B_2O_5} \quad (3.10)$$

3) Anfóteros

$$X_A = X_{Al_2O_3} + X_{Fe_2O_3} + X_{B_2O_5} \quad (3.11)$$

Os valores normalizados X_G^* , X_M^* e X_A^* são obtidos dividindo as frações molares X_A ,

X_G e X_M pelo termo $(1 + X_{CaF_2} + 0,5X_{FeO_{1,5}} + X_{TiO_2} + X_{ZrO_2})$.

O valor de B é, então, calculado pela equação 3.12.

$$B = B_0 + B_1 X_G^* + B_2 (X_G^*)^2 + B_3 (X_G^*)^3 \quad (3.12)$$

B_0 , B_1 , B_2 e B_3 podem ser calculados pelas equações da Tabela III.3 e estes parâmetros introduzidos na equação 3.12 para cálculo de B. O parâmetro A é determinado através da equação 3.14. A viscosidade da escória (em Poise) é calculada pela equação 3.15.

Tabela III.3. Equações para os parâmetros B no modelo de Urbain para viscosidade (Urbain, 1987).

$B_0 = 13,8 + 39,9355\alpha - 44,049\alpha^2$
$B_1 = 30,481 + 117,1505\alpha - 139,9978\alpha^2$
$B_2 = -40,9429 + 234,0486\alpha - 300,04\alpha^2$
$B_3 = 60,7619 - 153,9276\alpha - 211,1616\alpha^2$

$$\alpha = X_M^* / (X_M^* + X_A^*) \quad (3.13)$$

$$-\ln A = 0,2693B + 11,6725 \quad (3.14)$$

$$\mu = AT \exp(10^3 B / T) \quad (3.15)$$

Influência da adição de MgO na viscosidade de escórias

As figuras 3.5 e 3.6 mostram o diagrama de isoviscosidade para os sistemas CaO-MgO-SiO₂ e CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃, respectivamente. Estas figuras mostram que substituir o CaO pelo MgO quase não tem efeito na viscosidade de escórias. A adição de MgO para uma escória com CaO e SiO₂ (60% de SiO₂ e 40% de CaO) resultará numa significativa redução da viscosidade.

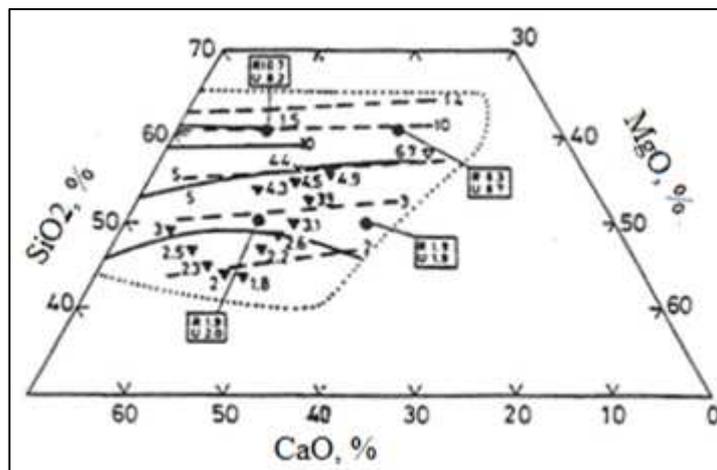


Figura 3.5. Diagrama de isoviscosidade (Poise) do sistema CaO-MgO-SiO₂ a 1500°C (Pretorius, 2002).

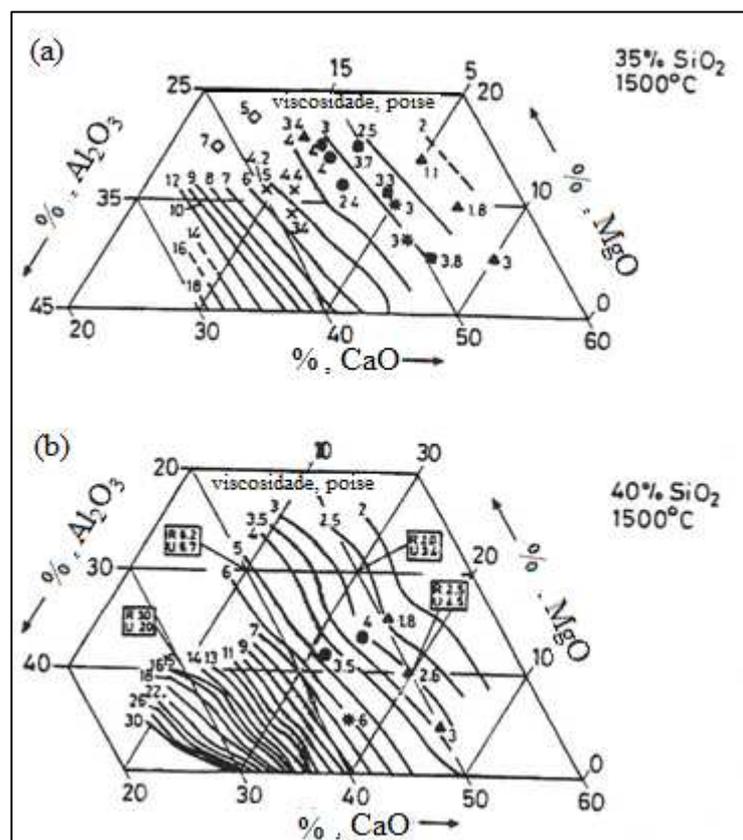


Figura 3.6. Viscosidades para o sistema Al₂O₃-CaO-MgO-SiO₂ a 1500°C com (a) 35% de SiO₂ e (b) 40% de SiO₂ (Pretorius, 2002).

Nestas escórias, a solubilidade de MgO é alta (>15%), então qualquer adição de MgO irá ficar em solução. Entretanto, quando o nível de saturação é atingido, a viscosidade da escória aumenta rapidamente (Pretorius, 2002).

3.2. Classificação de Escórias

As escórias são classificadas como (Pretorius, 2002):

- Encrustrada (*Crusty*) – Escória com alto teor de CaO e/ou MgO. Apresenta-se com alta fração de sólidos. Não é ideal para o refino do aço e absorção de inclusões;
- Esponjosa (*Fluffy*) – Escória saturada em MgO e CaO. Escória ideal para proteção dos refratários, mas não ideal para dessulfuração devido a redução de contato entre escória e aço devido a presença de partículas sólidas;
- Cremosa (*Creamy*) – Linha limite de saturação em CaO e MgO. Escória ideal para proteção dos refratários e limpidez do aço líquido.
- Líquida (*Watery*) – Escória muito líquida sem saturação de sólidos. Muito agressiva ao refratário.

Para se ter uma escória adequada é importante que haja um equilíbrio entre os óxidos formadores da escória. Óxidos refratários: CaO e MgO e óxidos fluxantes: SiO₂, Al₂O₃ e CaF₂, conforme ilustrado na Figura 3.7.

Um excesso de óxidos refratários pode aumentar a viscosidade de escória de forma a ter um excesso de sólidos, prejudicando a incorporação de inclusões não metálicas. Um excesso de óxidos fluxantes pode causar um ataque ao refratário de panela de aço através da redução da viscosidade de escória.

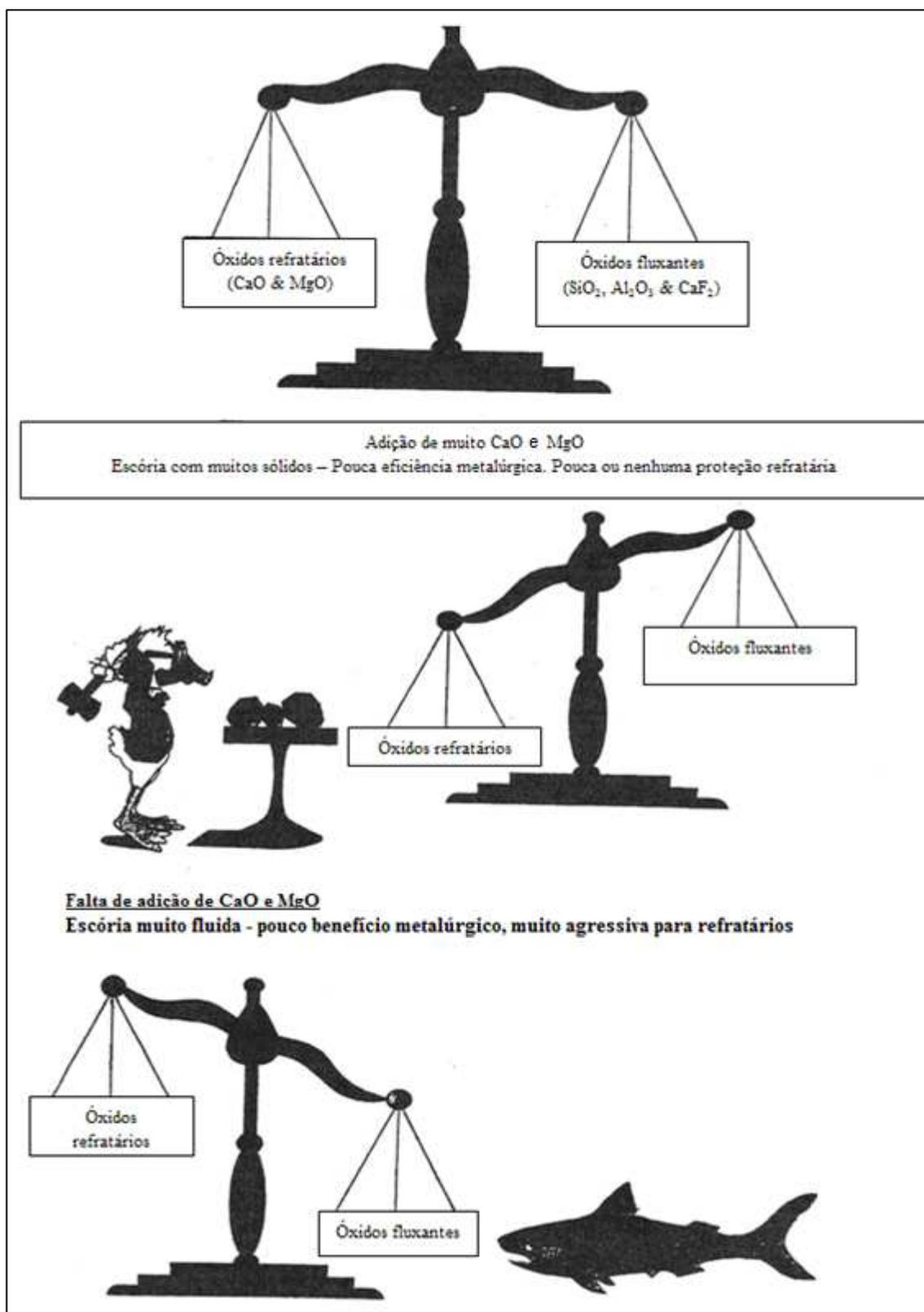


Figura 3.7. Equilíbrio entre os óxidos formadores de escória (Pretorius, 2002).

3.3. Proteção Refratária

Refratários representam cerca de 20% dos custos de produção de uma aciaria, além de ser um dos itens mais importantes sob a ótica da segurança. Desta forma, se faz necessário o estudo de escórias visando à proteção refratária.

Para a operação do forno panela, é importante trabalhar com um revestimento básico na linha de escória, devido às altas temperaturas de trabalho nesta região. No caso da V&M do BRASIL, todo revestimento refratário da panela de aço é a base de MgO-C, tanto na linha de escória quanto na região de metal.

A fim de diminuir o ataque ao refratário pela escória, deseja-se trabalhar com uma escória saturada em MgO. Esta saturação pode ser alcançada através da adição de MgO na escória, objetivando a formação do primeiro sólido, evitando excesso de MgO, o que poderia vir a prejudicar a boa viscosidade desta escória, além do risco de ser uma fonte de inclusões de espinélio ($MgO \cdot Al_2O_3$). Outra forma de controlar o ataque ao refratário é atuar sobre a basicidade da escória. Escórias mais ácidas têm maior tendência de ataque ao refratário, devido à diminuição da tensão superficial e, conseqüentemente, uma maior molhabilidade do refratário aumentando a área de contato entre escória e refratário além da redução de temperatura liquidus da escória. A Figura 3.8 ilustra o efeito da basicidade sobre o ataque ao refratário.

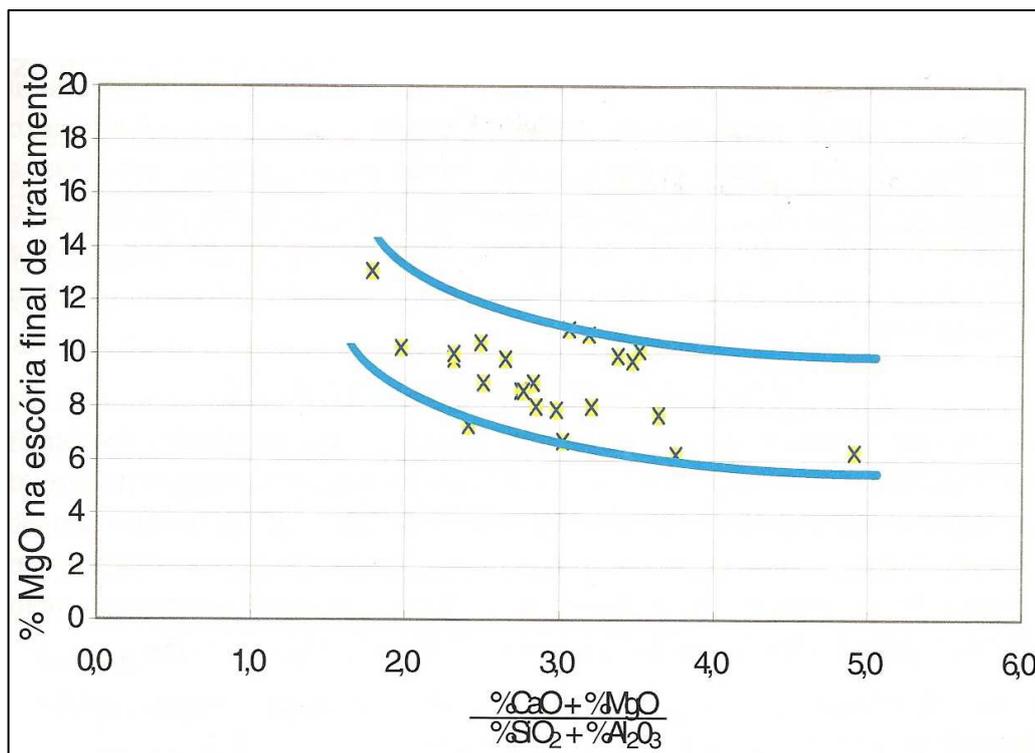


Figura 3.8. Incorporação de MgO em escórias de refino secundário (Schwerdtfeger, 2007).

O limite de solubilidade de MgO no sistema $CaO-MgO-SiO_2-Al_2O_3$ pode ser determinado através de diagrama de fase, como visto na Figura 3.9. O campo de líquido da escória a $1600^\circ C$ é indicado na Figura 3.9. A linha de saturação em MgO está na linha de divisão do periclásio com as fases cal, região do líquido e espinélio. A linha de divisão entre os campos CaO e periclásio representa o campo de menor solubilidade de MgO na escória.

A isoterma do campo do periclásio a $1600^\circ C$ termina na interseção com o espinélio. O campo periclásio representa uma região de saturação em MgO e, portanto, deve-se objetivar trabalhar neste campo, a fim de obter uma boa proteção refratária, sem ataque ao tijolo de MgO-C.

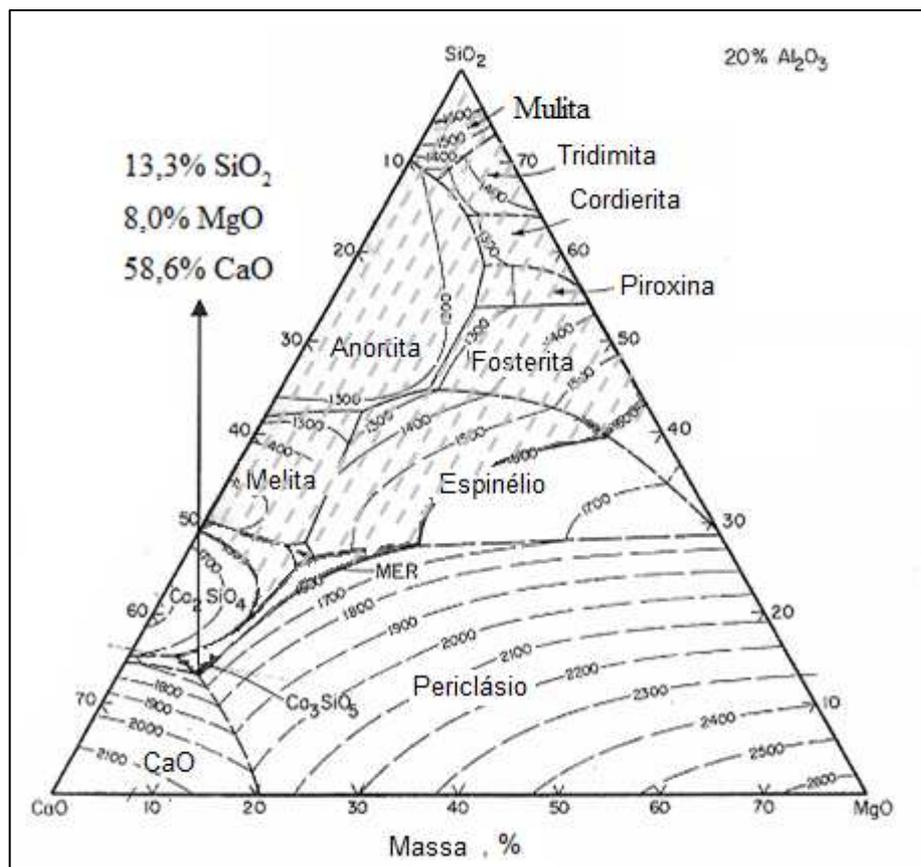


Figura 3.9. Diagrama ternário do sistema CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃ com Al₂O₃ constante (Schwerdtfeger, 2007).

A saturação nas escórias de refino secundário em CaO ou MgO garante a proteção refratária também através do aumento da tensão superficial, diminuindo a molhabilidade do refratário. Desta forma, objetiva-se trabalhar com uma fração de sólidos na escória a fim de buscar uma maior proteção refratária. O teor de sólidos pode variar de 5 a 10%, desde que garanta um bom refino no aço em relação à absorção de inclusões e dessulfuração.

3.3.1. Massa de escória e índice de desgaste refratário

Sob o ponto de vista de proteção refratária, não basta apenas ter uma escória equilibrada quimicamente a fim de reduzir o desgaste refratário excessivo. Faz-se necessário uma avaliação do comprimento de arco de cada forno panela e, conseqüentemente, a massa

de escória ideal a fim de proteger o refratário da exposição ao arco elétrico, que poderia vir a causar desgaste localizado na linha de escória.

O comprimento de arco de um forno panela é obtido em função de seus parâmetros elétricos através da medição de resistências elétricas e reatâncias obtidas através do teste de curto circuito. Em função da curva característica, conforme visto na figura 3.10, é interessante trabalhar na região ótima da curva que ofereça um maior rendimento energético bem como um baixo I_R (Índice de desgaste refratário), que será definido posteriormente.

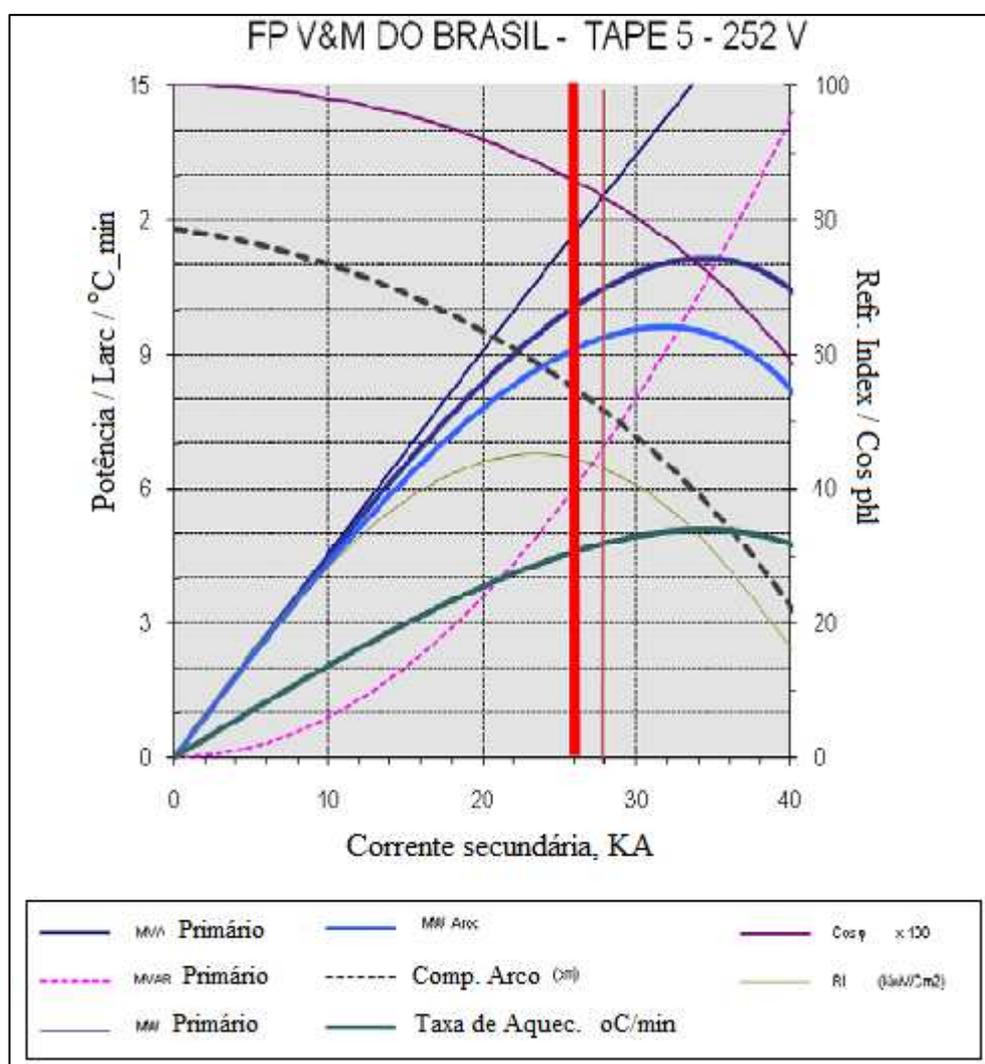


Figura 3.10. Curva característica do forno panela da V&M do BRASIL para o *tap* 5. (Forconsult)

Uma vez determinado o comprimento de arco na faixa operacional ideal para cada forno panela, é fundamental estabelecer o volume de escória ideal a fim de cobrir o arco elétrico. Normalmente utiliza-se uma espessura de escória com valor de 10% maior que o comprimento de arco escolhido para operação. Assim,

$$h_E = 1,1 \times L_{arc} \quad (3.16)$$

Onde:

h_E = Altura de escória, cm;

L_{arc} = Comprimento de arco, cm.

A massa de escória é o produto do volume requerido pela densidade:

$$P_E = V_E \times \rho \quad (3.17)$$

Onde:

P_E = massa de escória, kg;

V_E = volume de escória, dm³;

ρ = densidade da escória, kg/dm³.

Considerando o diâmetro da panela na linha de escória, D_p em dm, tem-se:

$$V_E = \pi \cdot \frac{D_p^2}{4} \cdot h_E \quad (3.18)$$

Finalmente, obtém-se:

$$P_E = \pi \cdot \frac{D_p^2}{4} \cdot 1,1 \cdot L_{arc} \cdot \rho \quad (3.19)$$

Através da definição da quantidade adequada de escória a ser adicionada, pode-se

manter uma boa cobertura do arco elétrico na operação do forno panela.

3.3.2. Índice de desgaste refratário

O índice de desgaste refratário (I_R) relaciona a potência do arco elétrico e o seu comprimento para indicar a erosão do refratário. Índice de desgaste refratário é empregado como uma medida da exposição ao calor a que o refratário da panela está sujeito. Ele indica uma tendência da erosão do refratário na linha de escória.

I_R é inversamente proporcional ao quadrado da distância d entre o ponto médio da coluna do arco e o ponto mais próximo do revestimento novo. Para o cálculo de d , leve-se em conta que o diâmetro da extremidade gasta do eletrodo é aproximadamente igual a 70% do diâmetro original do eletrodo, conforme visto na Figura 3.11.

Desta forma mede-se a distância do eletrodo novo à parede da panela e acrescenta-se 30% do valor do diâmetro do eletrodo novo para determinar o valor de d .

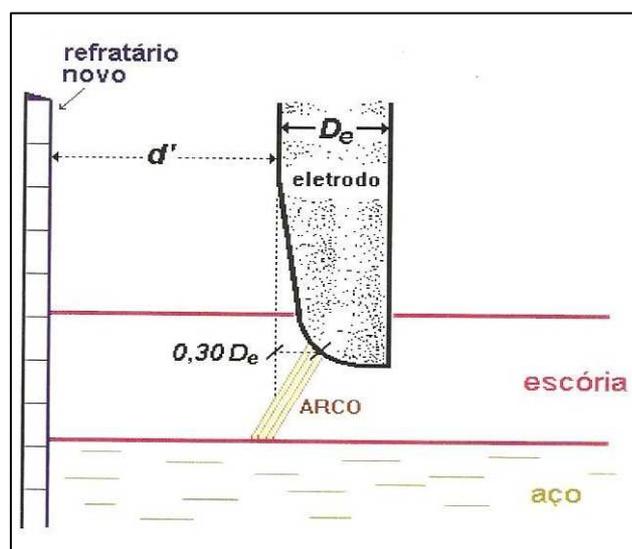


Figura 3.11. Representação da distância d entre o ponto médio da coluna do arco e o revestimento (Ribeiro et al, 2007).

Para o cálculo de I_R (Equação 3.20), admite-se ainda que somente a tensão da coluna de

arco, representada pelo produto da distribuição de energia no arco pelo comprimento do arco, causaria os efeitos de radiação e de convecção sobre as paredes do refratário.

Desta forma:

$$I_R = \frac{P_{arc} \cdot E_{arc} \cdot L_{arc}}{d^2} \quad (3.20)$$

Onde:

I_R = índice de desgaste refratário, kW.V/cm²;

P_{arc} = potência do arco, kW;

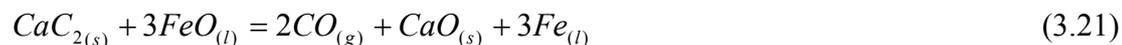
E_{arc} = distribuição de energia no arco, 5 a 15 V/cm;

L_{arc} = comprimento do arco, cm.

3.3.3. Espumação de escórias

A espumação de escórias no forno panela é importante a fim de cobrir e evitar a exposição do arco elétrico sobre a linha de escória no refratário de painéis de aço.

A utilização de carbureto de cálcio (CaC₂) no forno panela garante uma espumação da escória, o que auxilia na cobertura do arco elétrico através da seguinte reação de formação do gás CO (Equação 3.21):



O volume de escória pode ser aumentado através de uma escória espumosa, gerada através de reações químicas, que irão formar bolhas de gás que ficam aprisionadas na escória, aumentando o seu volume e propiciando uma maior proteção refratária para a linha de escória de painéis de aço no forno panela.

Quando a viscosidade aumenta, o tempo de residência das bolhas de gás na escória é prolongado, estendendo a estabilidade, e conseqüentemente, o tempo da escória espumosa. Entretanto, existe uma quantidade máxima das partículas de segunda fase que são benéficas para a estabilidade da espuma na escória (escória ótima). Quando este ponto é ultrapassado, a escória torna-se supersaturada (encrustada) e o índice de espumação decresce.

O fator essencial para a formação de escória é a geração de bolhas de gás e a retenção destas bolhas na escória. A espécie predominante na fase gasosa é o CO, com pequenas quantidades de CO₂ (Faulring, 1988).

O CO₂ é usualmente formado da calcinação de resíduos de carbonatos na cal calcítica ou cal dolomítica que são adicionadas no forno panela. O CO é geralmente produzido de acordo com as duas seguintes reações:



3.3.4. Efeito da utilização de Al₂O₃ na proteção refratária

O aumento do teor de Al₂O₃ na escória de forno panela reduz a solubilidade de MgO, conforme visto na Figura 3.12, e aumenta a tensão superficial da escória, conforme mostrado na Figura 3.13, reduzindo a molhabilidade do refratário pela escória.

A Tabela III.4 mostra características de uma escória duplamente saturada em CaO e MgO em função da variação de Al₂O₃ no sistema CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ a 1600°C.

Percebe-se um aumento da solubilidade de CaO e da capacidade de sulfeto destas escórias com o aumento do teor de Al₂O₃ na escória até o ponto máximo de 25%. O aumento de Al₂O₃ na escória reduz a solubilidade de MgO, favorecendo a proteção

refratária, necessitando assim um menor teor de MgO nas escórias para proteger o refratário, conforme mostrado na Figura 3.12.

Tabela III.4. Escórias saturadas em CaO e MgO que são fluidas no sistema CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ a 1600°C (Pretorius, 2002).

%Al ₂ O ₃	%MgO	%CaO	%SiO ₂	%CaO/%SiO ₂	Basicidade ótica	-log Cs
0	17,3	44,2	38,5	1,15	0,696	3,051
5	15,3	45,2	34,5	1,31	0,703	2,95
10	13,1	47,4	29,5	1,61	0,715	2,768
15	10,9	51,3	22,8	2,25	0,737	2,446
20	9	55,3	15,7	3,53	0,763	2,08
25	7,7	57,2	10,1	5,66	0,779	1,842
30	7,5	56,2	6,3	8,86	0,783	1,785
35	8,9	53,8	2,3	22,89	0,786	1,75

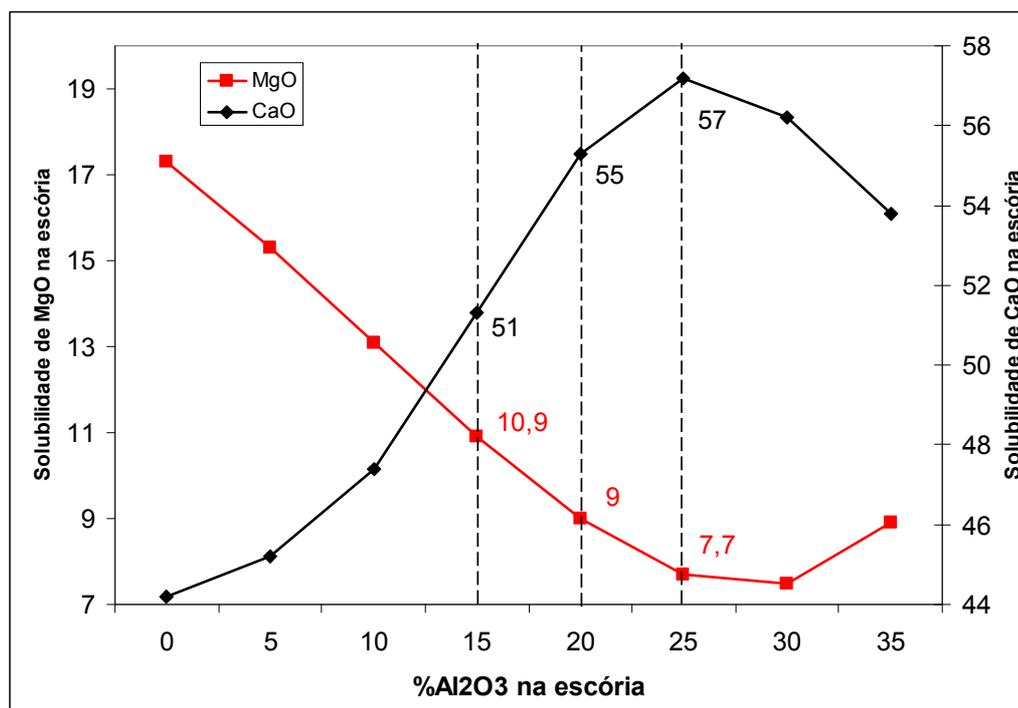


Figura 3.12. Solubilidade do MgO e CaO na escória em função do teor de Al₂O₃ no sistema CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ a 1600°C (Pretorius, 2002).

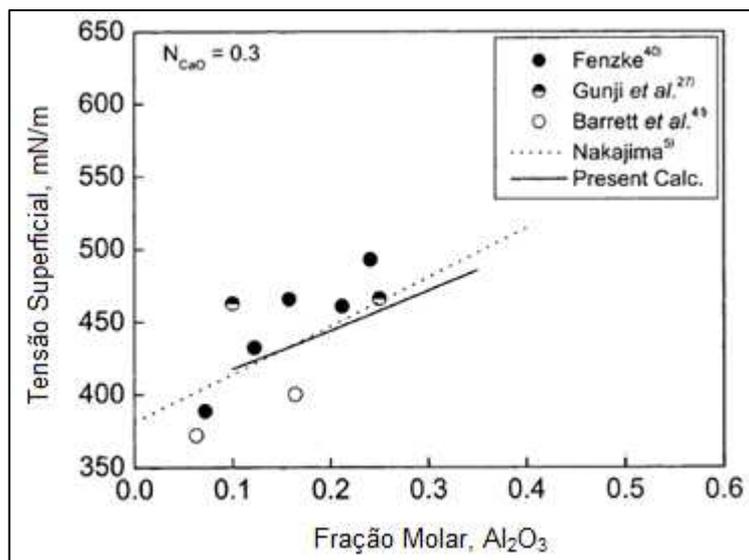


Figura 3.13. Efeito da Al₂O₃ na tensão superficial para uma concentração de CaO constante a 1600°C (Choi et al, 2002).

A solubilidade de MgO é menor no ponto de saturação de CaO e aumenta quando a basicidade ótica diminui, conforme visto na Figura 3.14. Para basicidade ótica menor do que 0,69, a equação 3.24 (Pretorius, 2002) pode ser utilizada para calcular a solubilidade de MgO em escórias do sistema CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ a 1600°C.

$$\%MgO = 1330,5\Lambda^2 - 2092\Lambda + 829,9 \quad (3.24)$$

3.3.5. Utilização de fluorita

A utilização de fluorita na escoria é similar à utilização de Al₂O₃, pois ambas funcionam como fluxante, mas uma importante diferença é que a utilização de fluorita aumenta a solubilidade de MgO enquanto que a utilização de Al₂O₃ diminui a solubilidade de MgO, considerando uma escória saturada em CaO.

A adição de Al₂O₃ ao sistema CaO-CaF₂ resulta no aumento da solubilidade de CaO nas escórias, mas uma adição de CaF₂ no sistema CaO-Al₂O₃ resulta na redução da solubilidade de CaO.

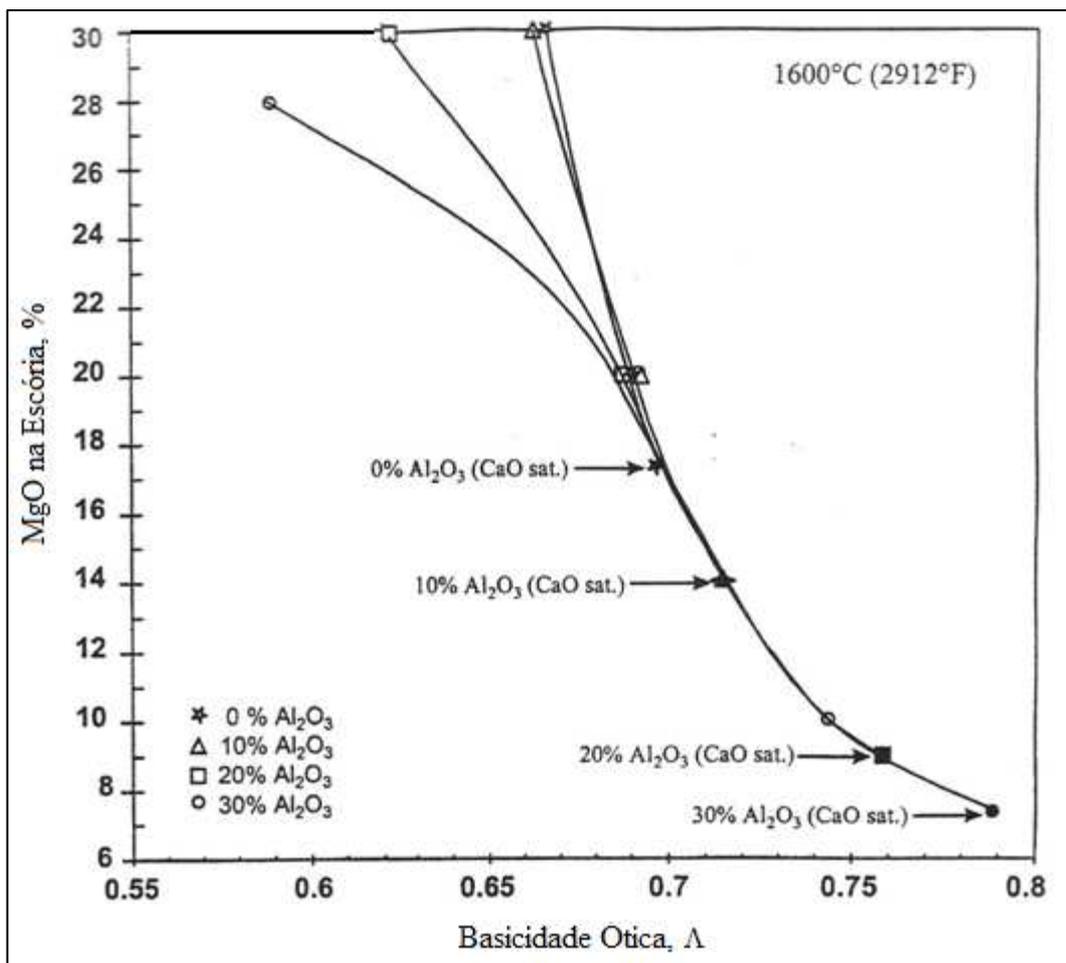


Figura 3.14. Saturação de MgO em escórias no sistema CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ a 1600°C (Pretorius, 2002).

A adição de CaF₂ ao sistema CaO-MgO-Al₂O₃ resulta num pequeno aumento da solubilidade de CaO, mas num grande aumento da solubilidade de MgO na escória. A utilização de Al₂O₃ com fluorita deve ser evitada a fim de evitar riscos de desgaste excessivo na linha escória de panela de aço, trazendo riscos de segurança para a aciaria, como a ocorrência de um furo na carcaça metálica em painéis de aço.

Para escórias com CaF₂ e Al₂O₃, o efeito de solubilidade de MgO na escória pode ser minimizado quando obtém-se a saturação de CaO, mas se a escória não é saturada em CaO e MgO, esta torna-se menos viscosa aumentando as chances de um alto desgaste refratário (Pretorius, 2002).

3.4. Dessulfuração

A dessulfuração é uma etapa importante no processo de refino do aço líquido, pois dependendo da aplicação do aço produzido, um elevado teor de enxofre tem efeito deletério para a qualidade do mesmo. Dentre estes problemas, um dos principais é o aparecimento de trincas durante a laminação. Desta forma, se faz necessário a redução do teor de enxofre no aço para níveis que não venham a influenciar as propriedades mecânicas requeridas para cada qualidade de aço.

O enxofre irá formar sulfetos no material durante a solidificação e para alguns tipos de aço para rolamentos automotivos, a presença de certo nível de enxofre é positivo para a qualidade do aço, favorecendo a sua usinabilidade.

Por outro lado, sulfetos causam anisotropia no material durante sua deformação, considerando que estes são facilmente deformados. Em situações onde existem cargas altas em diferentes direções sobre o material, os sulfetos podem agir como concentradores de tensão e gerar trincas no aço similar aos grandes aluminatos de cálcio.

Quando se discute o processo de refino secundário para a remoção do enxofre, duas importantes reações devem ser consideradas. A equação 3.25 descreve o equilíbrio entre a fase escória e a fase gasosa em relação ao enxofre e oxigênio a pressões parciais de oxigênio menores que 10^{-6} atm, que, geralmente é preenchida durante o tratamento do aço líquido no forno panela. A reação 3.26 descreve a correspondência entre a fase escória e a fase metal (Andersson et al, 1999).



A constante de equilíbrio para a reação 3.25 pode ser expressa por:

$$K_1 = \frac{a_{s^{2-}}}{a_{o^{2-}}} \times \sqrt{\frac{p_{o_2}}{p_{s^{2-}}}} = \frac{f_{s^{2-}} \times (\%S)_{escória}}{a_{o^{2-}}} \times \sqrt{\frac{p_{o_2}}{p_{s^{2-}}}} \quad (3.27)$$

Onde:

- $a_{s^{2-}}$ e $a_{o^{2-}}$ = atividades do enxofre e oxigênio na fase escória;
- p_{s^2} e p_{o_2} = pressões parciais do enxofre e oxigênio no estado gasoso;
- $f_{s^{2-}}$ = coeficiente henriano de atividade do enxofre na fase escória;
- $(\%S)_{escória}$ = teor de enxofre na escória em porcentagem de peso.

3.4.1. Capacidade de sulfeto

O termo capacidade de sulfeto é utilizado para descrever o potencial de uma escória líquida na remoção de enxofre. A capacidade de sulfeto foi definido por Richardson e Fincham (Finchman et al, 1954) usando a equação:

$$C_s = \frac{K_1 \times a_{o^{2-}}}{f_{s^{2-}}} = (\%S)_{escória} * \sqrt{\left(\frac{P_{O_2}}{P_{S_2}}\right)} \quad (3.28)$$

Onde P_{O_2} e P_{S_2} são as pressões parciais de oxigênio e enxofre, respectivamente, e $(\%S)$ é a concentração de enxofre na escória. A capacidade de sulfeto é uma propriedade da escória, que é dependente somente da temperatura e da sua composição química (Anderson et al, 1999).

O fato de uma escória ter um C_s elevado não significa que a dessulfuração do aço irá efetivamente ocorrer, significa apenas que a escória tem um potencial para remoção do enxofre do aço (Pretorius, 2002).

Vários modelos têm sido desenvolvidos a fim de estimar como a capacidade de sulfeto de escórias varia com a sua composição química e temperatura. O uso da basicidade

ótica para prever a capacidade de sulfeto tem uma grande vantagem devido ao método de cálculo não ser muito elaborado. Como consequência, esta aproximação tem sido utilizada por muitos metalurgistas.

Sosinsky e Sommerville (1986) obtiveram uma correlação entre a basicidade ótica, temperatura e capacidade de sulfeto de óxidos de escórias para temperaturas entre 1400 e 1700°C. Esta equação é dada por:

$$\log C_s = \left(\frac{22690 - 54640 \times \Lambda}{T} \right) + 43,6 \times \Lambda - 25,2 \quad (3.29)$$

Onde:

T = temperatura, Kelvin.

Posteriormente, Young et al (1992) observaram um aumento do desvio entre os valores medidos e os dados calculados em altos valores de capacidade de sulfeto. Eles modificaram a expressão 3.29 e sugeriram a seguinte relação:

$\Lambda < 0,8$:

$$\log C_s = -13,913 + 42,84 \times \Lambda - 23,82 \times \Lambda^2 - \left(\frac{11710}{T} \right) - 0,02223 \times (\%SiO_2) - 0,02275 \times (\%Al_2O_3) \quad (3.30)$$

Sendo os teores de SiO_2 e Al_2O_3 expressos em porcentagem em massa (Andersson et al, 1999). O termo Λ foi definido na seção 3.1.1, pág 6.

A figura 3.15 apresenta os valores da capacidade de sulfeto em função da composição química da escória.

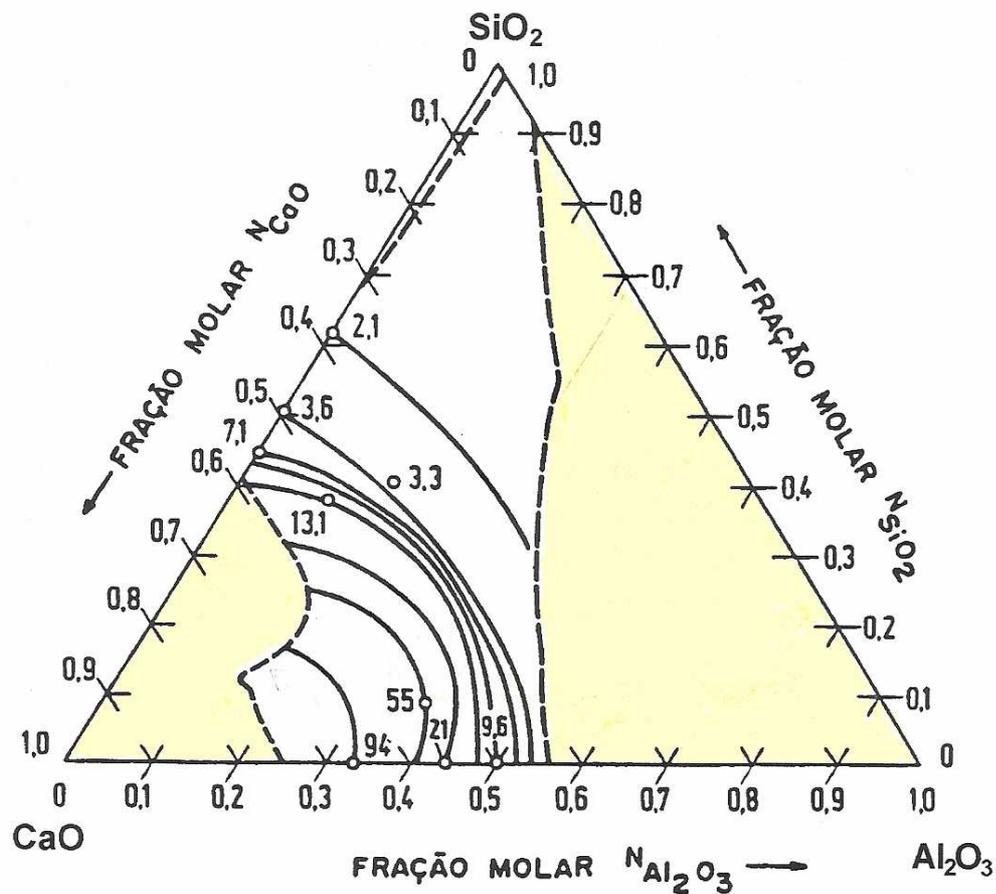


Figura 3.15. Diagrama ternário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ a 1650°C mostrando isocapacidade de sulfeto (Gaye, 1989).

O coeficiente de partição de enxofre entre metal e escória pode ser expresso por:

$$L_s = \frac{(\%S)}{\%S} = C_s \times \frac{f_s}{a_o} \quad (3.31)$$

Onde:

- C_s = capacidade de enxofre da escória;
- a_o = atividade do oxigênio no aço;
- $\%S$ = percentual de enxofre dissolvido no aço.

A equação 3.31 é que determina a distribuição de enxofre entre metal e escória (Oliveira, 2005). A Figura 3.16 mostra valores de partição de enxofre entre metal e

escória no sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 1600°C . A atividade do oxigênio é fixada pelo equilíbrio $[\text{Al}]/\text{Al}_2\text{O}_3$ com $a_{[\text{Al}]} = 0,03$.

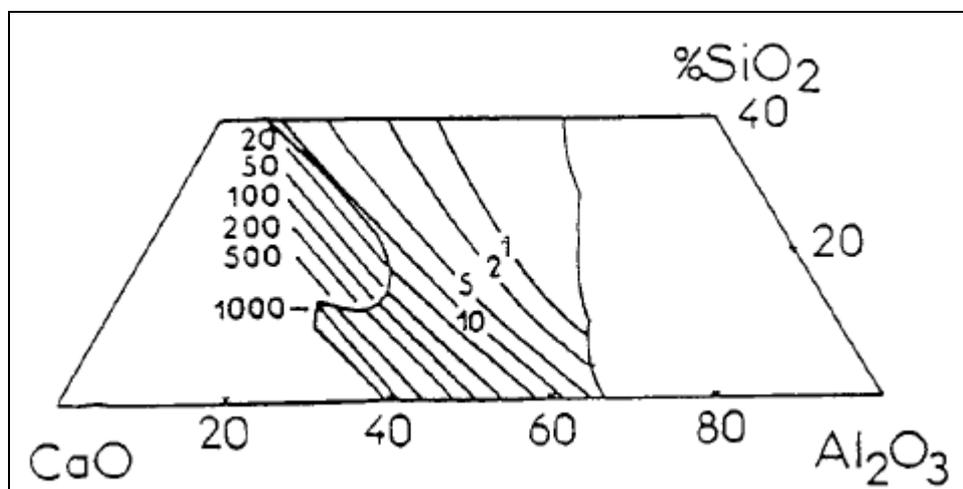


Figura 3.16. Coeficiente de partição de enxofre escória aço (Gaye, 1989).

Combinando as equações 3.25 e 3.26, obtém-se:

$$\underline{S}_{metal} + \frac{1}{2}O_2(g) = \underline{O}_{metal} + \frac{1}{2}S_2(g) \quad (3.32)$$

A constante de equilíbrio K é expressa como (Anderson et al, 1999):

$$\log K = -\frac{935}{T} + 1375 \quad (3.33)$$

Combinando as equações 3.27, 3.28 e 3.33, a seguinte expressão para a partição do enxofre no equilíbrio, L_S , entre escória e metal é obtida:

$$\log L_S = -\frac{935}{T} + 1375 + \log C_S + \log f_S - \log a_o \quad (3.34)$$

Alguns fatores interferem no teor de enxofre do aço: partição do enxofre, quantidade de escória, temperatura da escória, teor de oxigênio no aço, estado de oxidação da escória, viscosidade, basicidade de escória e agitação de argônio durante tratamento (Pretorius, 2002).

Um erro comum ao avaliar o poder de dessulfuração de uma escória é considerar a composição total da escória. Os CaO e MgO dissolvidos, na fração líquida é que realizam a dessulfuração do aço. O CaO sólido contido na escória não é capaz de realizar a dessulfuração do aço. De acordo com a Figura 3.17, a fração líquida da escória (ponto K) tem uma composição idêntica da escória do ponto O, que é 100% líquida. A adição de uma quantidade de CaO maior do que a requerida (Escória O para escória K), apenas resulta no decréscimo da fração de líquido disponível para dessulfuração (a composição do líquido permanece constante) e um aumento na viscosidade da escória. O aumento da temperatura da escória favorece a obtenção de uma maior fração de líquidos, favorecendo assim a dessulfuração, desde que a basicidade binária esteja otimizada (Pretorius, 2002).

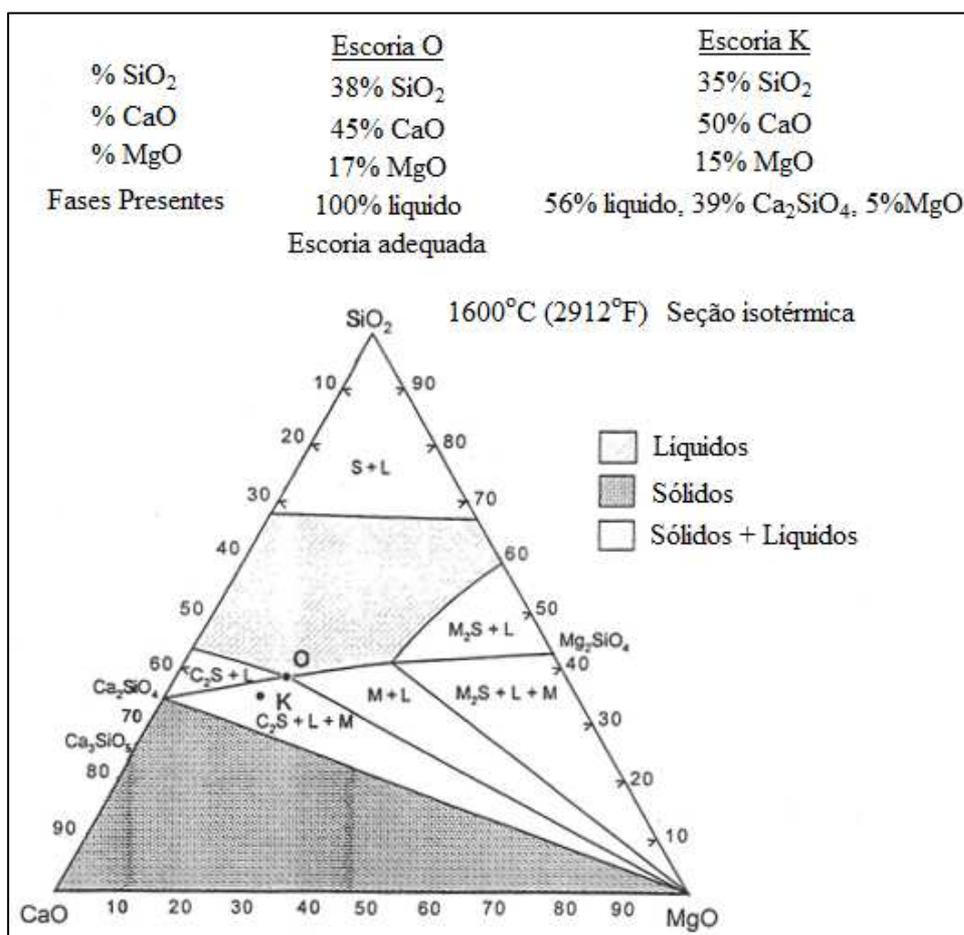


Figura 3.17. Seção isotérmica do sistema CaO-MgO-SiO₂ a 1600°C (Pretorius, 2002).

O aumento do teor de oxigênio no aço desfavorece uma boa dessulfuração, como se observa na figura 3.18. No início de tratamento, a taxa de dessulfuração pode ser baixa e a atividade do oxigênio, determinada pela reação de dissociação do FeO, pode ser muito alta. Conseqüentemente, a partição de enxofre, $(\%S) / [\%S]$ tem um valor muito baixo. Com a dissolução adequada do CaO na escória e a desoxidação do aço com Al, partições de enxofre de várias centenas podem ser obtidas (Holappa, 1980).

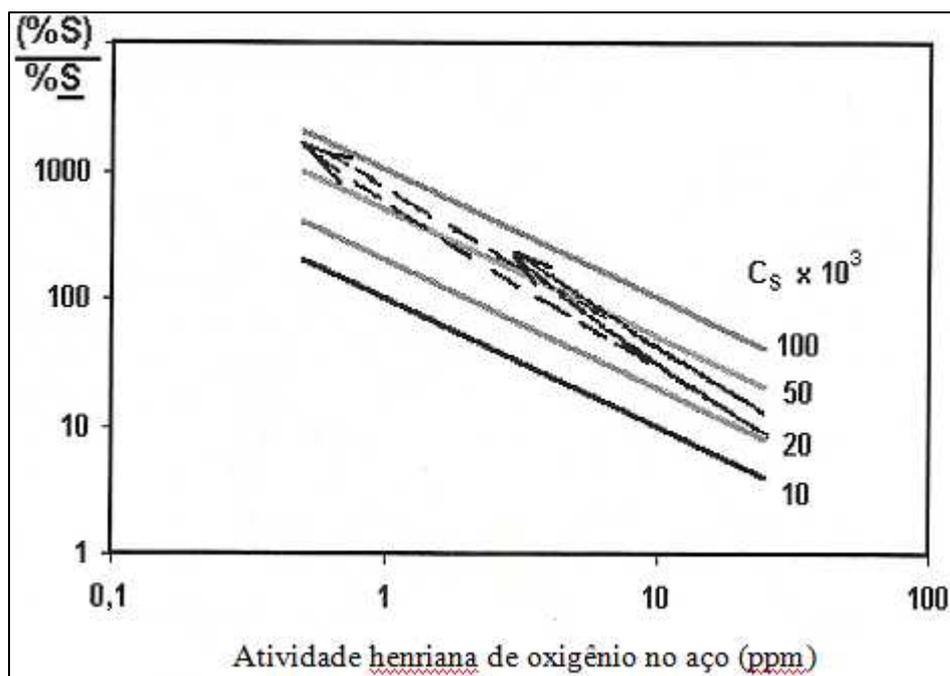


Figura 3.18. Partição do enxofre em função da atividade henriana de oxigênio no aço (Holappa, 1980).

Para uma boa dessulfuração é necessária uma fração de líquidos adequada para acelerar a reação na interface metal-escória. Isto pode ser obtido trabalhando-se sobre o teor de Al_2O_3 na escória. A figura 3.19 mostra que a elevação do teor de Al_2O_3 na escória, até um dado teor, eleva a fração de líquidos da escória, para uma mesma temperatura de trabalho.

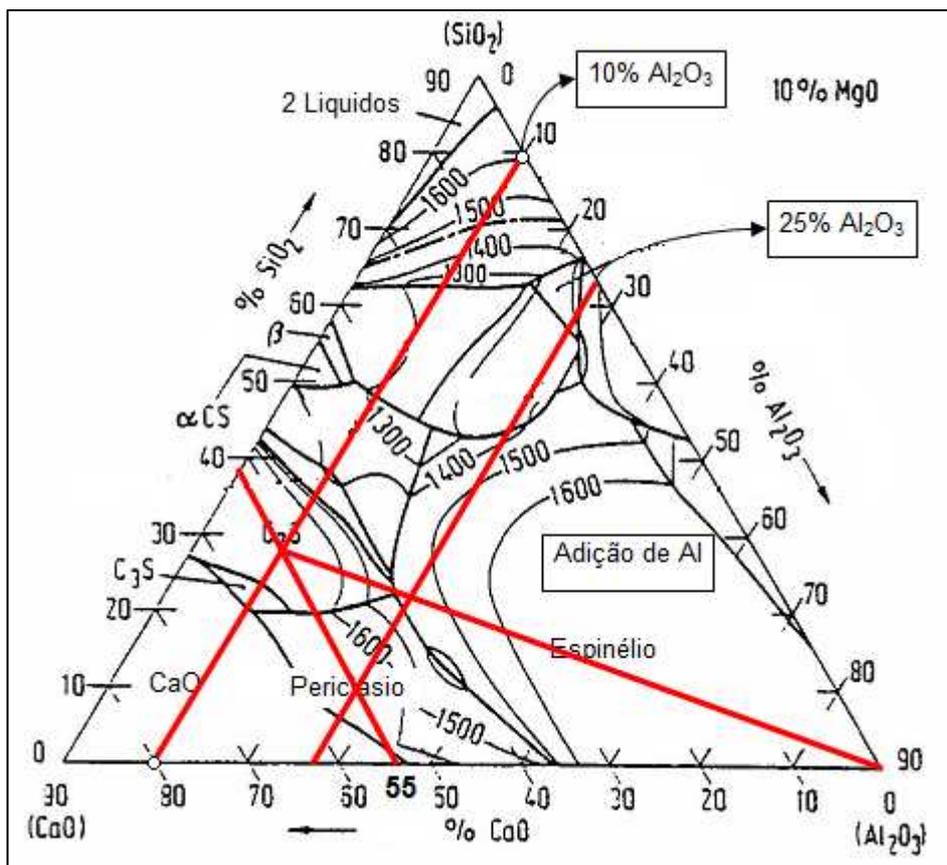


Figura 3.19. Diagrama ternário sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ 10% MgO a 1600°C (Cavalier, 1960).

A variação da capacidade de sulfeto para os sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ com 8% MgO e 7% SiO_2 é mostrada no gráfico da Figura 3.20 para diferentes temperaturas e faixas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$. A capacidade de sulfeto decresce com um aumento de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ na escória. Uma redução na temperatura também causa uma redução da capacidade de sulfeto. Consequentemente, se a temperatura aumenta ao mesmo tempo em que $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ aumenta. Haverá um efeito adicional na redução da capacidade de sulfeto. A Figura 3.20 também mostra que uma mudança na composição química e temperatura durante a desgaseificação a vácuo, ilustrada pela linha de conexão entre os pontos A e B, corresponde a um decréscimo de temperatura de 1600 para 1535°C e, ao mesmo tempo, um aumento do teor de Al_2O_3 de 27 para 32%. Neste caso, a capacidade de sulfeto caiu de 0,004 para 0,0015, que representa uma redução de 60% (Andersson et al, 2000).

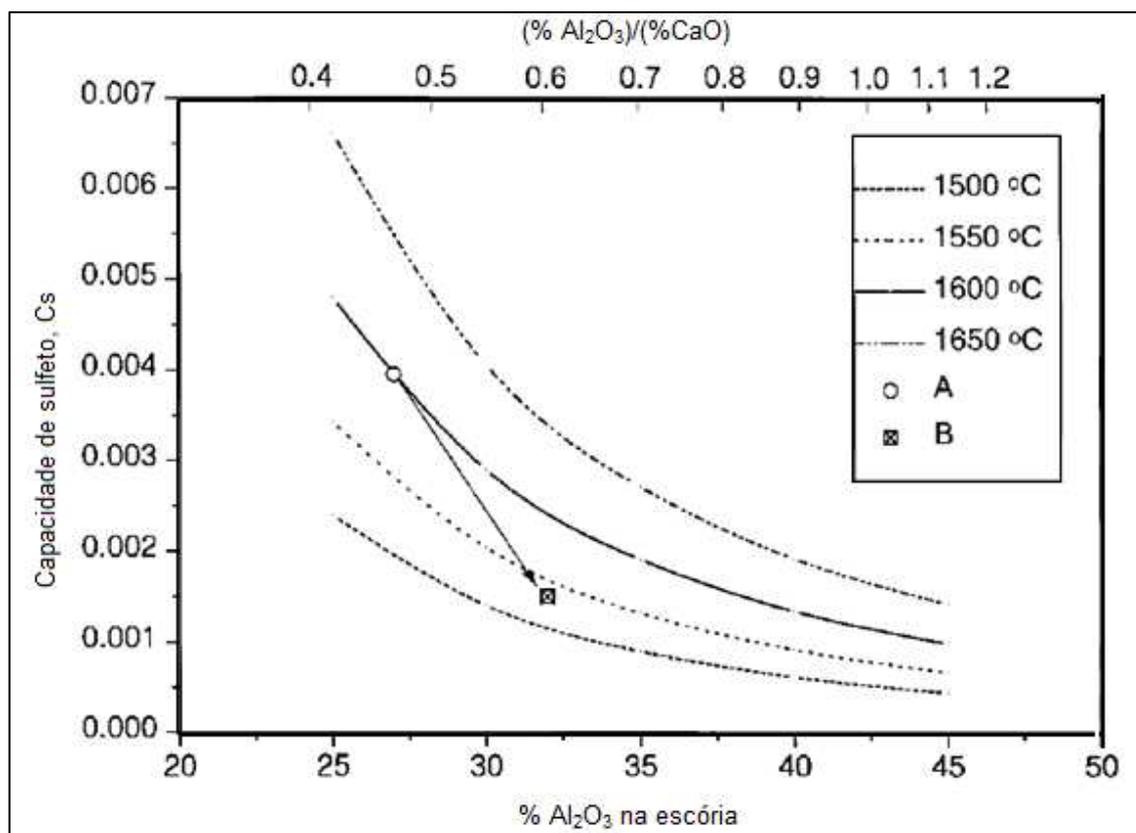


Figura 3.20. Capacidade de sulfeto como função do teor de Al_2O_3 na escória e temperatura (Anderson et al, 2000).

3.5. Capacidade de Absorção de Inclusões

Inclusões não metálicas são formadas principalmente no processo de desoxidação durante fabricação do aço. Sua presença no aço causa uma série de problemas durante produção do aço e no produto final, devendo portanto ser removidas o mais cedo possível antes do lingotamento contínuo.

A densidade das inclusões é menor que a do aço líquido, e então elas tendem a flotar na direção da interface metal/escória. Na maioria dos processos de refino do aço líquido ocorre a agitação a fim de proporcionar uma homogeneização química e térmica. Esta agitação também contribui na flotação das inclusões. Nas proximidades da interface metal/escória, o fluxo de aço tende a ser paralelo a esta interface e inclusões, particularmente pequenas, tendem a seguir o fluxo de aço caso não tenham sido

absorvidas pela escória, o que diminui a eficiência de sua remoção. Para uma remoção eficiente, é desejável que as inclusões sejam absorvidas rapidamente quando alcancem a escória.

A fim de produzir aços ultra limpos, a escória deve satisfazer dois requisitos básicos: alta molhabilidade pela a inclusão não metálica e alta taxa de dissolução das inclusões.

Uma das principais propriedades em escórias para a limpidez do aço é a tensão superficial da escória e tensões interfaciais entre escória e inclusão, como será descrito no item 3.5.1.

3.5.1. Tensão superficial

Contração espontânea na superfície de um líquido

A propriedade fundamental da superfície de líquidos é a tendência de contrair de modo a ter a menor área possível. Isto é evidente na forma arredondada das gotas de líquido, bolhas de sabão, etc.

Considere um sólido composto de moléculas esféricas densamente empacotadas. As moléculas estão ligadas entre si por uma energia coesiva E por mol e $\epsilon = E/N$ por molécula. Cada molécula encontra-se ligada a doze outras; a energia de ligação é $\epsilon/12$. Se a camada superficial também formar um empacotamento denso uma molécula da superfície estará ligada apenas a nove moléculas vizinhas. Então, a energia de ligação total da molécula na superfície é $9\epsilon/12 = 3/4 \epsilon$. Dessa ilustração pode-se concluir que a molécula na superfície possui uma energia de ligação iguala 75% da energia de ligação de uma molécula interior. Portanto, a energia de uma molécula na superfície é maior do que aquela de uma molécula que se localiza no interior do sólido, e deve-se fornecer energia a uma molécula interior quando a levamos até a superfície do sólido; isto é válido também para os líquidos (Castellan, 1972). Este fenômeno é ilustrado esquematicamente na figura 3.21.

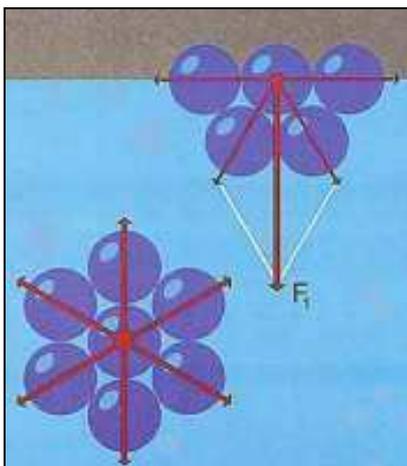


Figura 3.21. Equilíbrio de forças moleculares devido a tensões superficiais (www.profanderson.net/files/fisicanoyoutube/fluidos/tensao_superficial.php, acessado em 06/02/2011).

Em resumo, a energia livre superficial devido à atração para o interior das moléculas situadas na superfície é a propriedade fundamental de superfície. A tensão superficial de um líquido é a medida direta das forças intermoleculares atuando na superfície (Riboud et al, 1972).

A tensão superficial pode ser definida como:

$$\sigma = \frac{dG}{dA} \quad (3.35)$$

Onde:

σ = tensão superficial , N/m;

dG= energia livre de Gibbs, cal/mol;

dA= área da superfície, m².

Geralmente utiliza-se o termo tensão superficial quando uma das duas fases é um gás e tensão interfacial quando as duas fases são dois líquidos ou um sólido e um líquido.

Superfície entre um líquido e um sólido - Ângulo de contato

Para extrair um líquido L da superfície de um sólido, é consumida uma quantidade de energia denominada trabalho de adesão, que é expresso por:

$$W_{SL} = \sigma_L + \sigma_S - \sigma_{SL} \quad (3.36)$$

Onde:

σ_S = tensão superficial do líquido;

σ_L = tensão superficial do sólido;

σ_{SL} = tensão interfacial líquido – sólido.

Observa-se experimentalmente em muitos casos que um líquido colocado sobre um sólido não se espalha completamente, mas permanece como uma gota com um ângulo de contato definido entre o líquido e o sólido, conforme visto na figura 3.22.

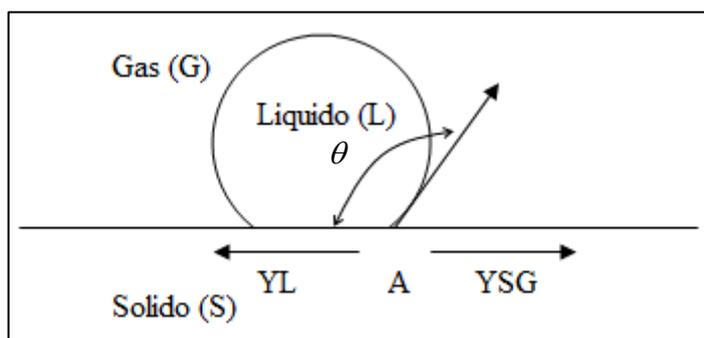


Figura 3.22: Relação de equilíbrio de forças entre superfícies, tensões interfaciais e ângulo de contato (Keene, 1990).

A figura 3.22 mostra uma gota de líquido em equilíbrio sobre uma superfície sólida. O perfil adotado pela gota de líquido é resultado do balanço entre forças de superfície, que tendem a minimizar a energia livre de superfície do sistema formando uma esfera e, a força gravitacional, que tende a achatá-la. O ângulo de contato θ pode ser definido como o ângulo entre a fase líquida que se encontra entre a superfície do sólido e a

tangente da superfície do líquido no ponto A. Quando $\theta > 90^\circ$ o sistema não molha a superfície. A molhabilidade do sólido pelo líquido acontece quando $\theta < 90^\circ$. A completa molhabilidade ocorre quando $\theta = 0^\circ$ (Keene, 1990).

O equilíbrio de forças no ponto A é descrito pela equação de Young (equação 3.37).

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{SG} - \sigma_{LS}}{\sigma_{LG}} \quad (3.37)$$

Onde:

θ = ângulo de contato entre duas superfícies;

σ_{SG} = tensão interfacial entre sólido e gás;

σ_{LS} = tensão interfacial entre líquido e sólido;

σ_{LG} = tensão superficial entre líquido e gás.

3.5.2. Eliminação de inclusões

Durante a permanência do metal líquido na panela, as inclusões podem ser trazidas para perto da superfície do metal, graças aos movimentos de flotação por diferença de densidade e de convecção.

A Figura 3.23 ilustra as etapas envolvidas na eliminação de uma inclusão contida no metal. Na situação 01 a inclusão é completamente imersa no metal. Em 02, o filme de metal que cobre a inclusão é removido. Em 03, a inclusão não está em contato como metal.

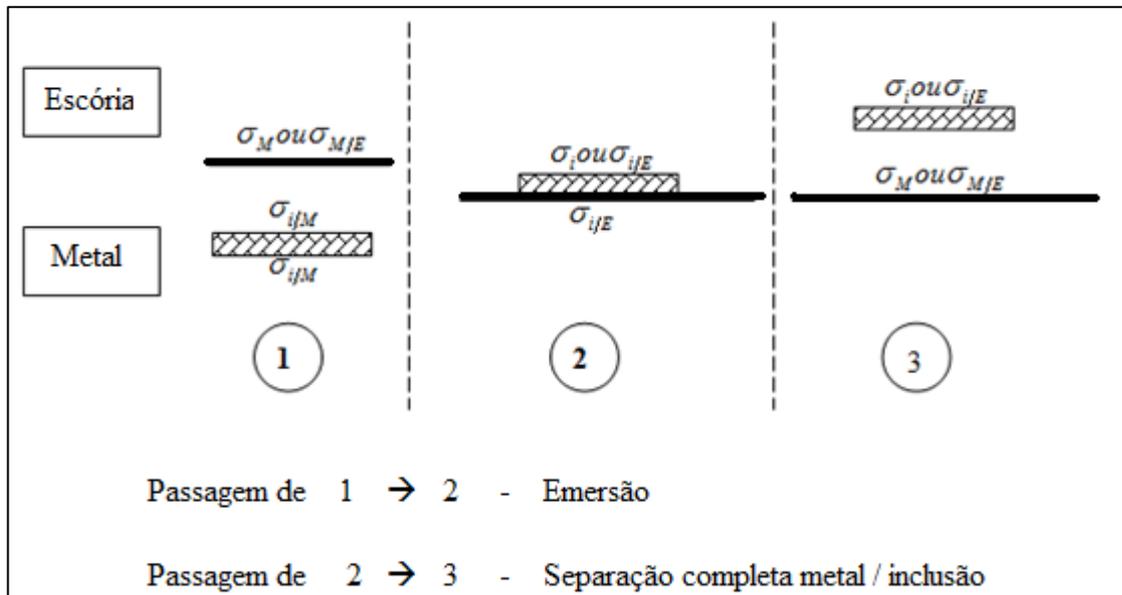


Figura 3.23. Esquema da separação da inclusão do metal. (Riboud et al, 1972)

Na Figura 3.23, tem-se:

σ_i = tensão superficial da inclusão, N/m;

σ_M = tensão superficial do metal, N/m;

$\sigma_{i/M}$ = tensão interfacial inclusão/metal, N/m;

$\sigma_{i/E}$ = tensão interfacial inclusão/escória, N/m;

$\sigma_{M/E}$ = tensão interfacial metal/escória, N/m.

A análise a ser desenvolvida será feita considerando inclusões bem pequenas e planas, com predomínio das forças superficiais.

Emersão

A emersão se refere à passagem do estado 1 ao estado 2. Para que este fenômeno seja termodinamicamente viável, é necessário que ocorra uma diminuição da energia livre do sistema. Desconsiderando a espessura da inclusão, tem-se que a variação de energia livre por unidade de área associada à emersão da inclusão é:

$$\Delta G_2 = \sigma_{i/E} - \sigma_{M/E} - \sigma_{i/M} < 0 \quad (3.38)$$

A emersão de uma inclusão é favorecida por:

- Uma alta tensão interfacial $\sigma_{i/M}$ inclusão/metalo;
- Uma alta tensão interfacial $\sigma_{M/E}$ metal/escória;
- Uma baixa tensão superficial $\sigma_{i/E}$ inclusão/escoria.

Separação completa Metal/Inclusão

Esta etapa é de grande importância, pois no caso de simples emersão, a inclusão pode ficar presa na superfície do metal durante a solidificação. Esta situação é bastante indesejável.

A condição necessária para passar da etapa 2 a 3 a fim de obter uma separação completa se escreve como:

$$\Delta G_4 = \sigma_{i/E} + \sigma_{M/E} - \sigma_{i/M} < 0 \quad (3.39)$$

na presença de escória

Na Figura 3.24 são mostrados valores de ângulos de contato entre escória e inclusão de Al_2O_3 em função da análise química da escória no sistema Al_2O_3 -CaO-SiO₂. Quanto menor o ângulo de contato entre escória/inclusão maior será a molhabilidade da inclusão pela escória e, portanto maior a chance de remoção da inclusão do banho metálico sendo incorporada pela escória.

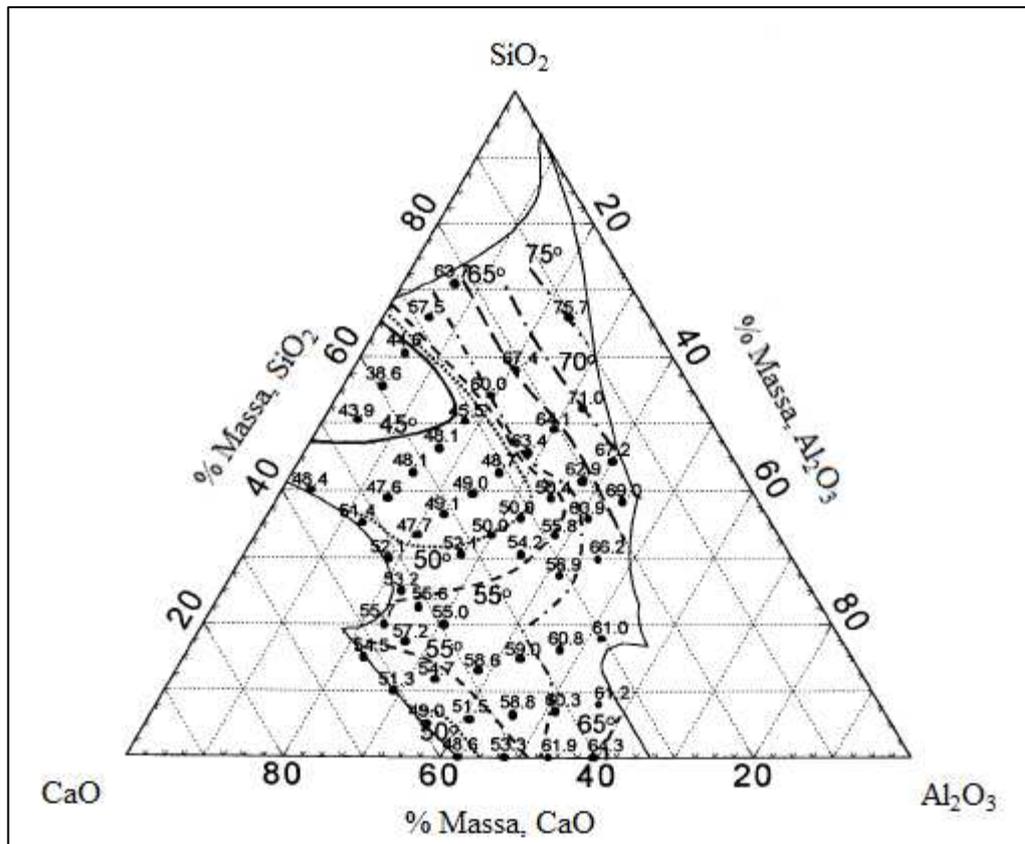


Figura 3.24. Ângulo de contato entre inclusão de Al_2O_3 e escória em função da composição química de escória no sistema Al_2O_3 - CaO - SiO_2 a 1600°C (Choi et al, 2003).

Através da Figura 3.24, pode ser verificado que:

- Na região de baixo teor de SiO_2 na escória, a escória com alto teor de CaO exibe um menor ângulo de contato, isto é, melhor molhabilidade com alumina;
- Para escórias com mesma faixa de CaO/SiO_2 , um aumento na Al_2O_3 resulta no aumento do ângulo de contato, reduzindo a molhabilidade (Choi et al, 2003).

A Figura 3.25 mostra a tensão interfacial do sistema Al_2O_3 - CaO - SiO_2 / inclusão de Al_2O_3 .

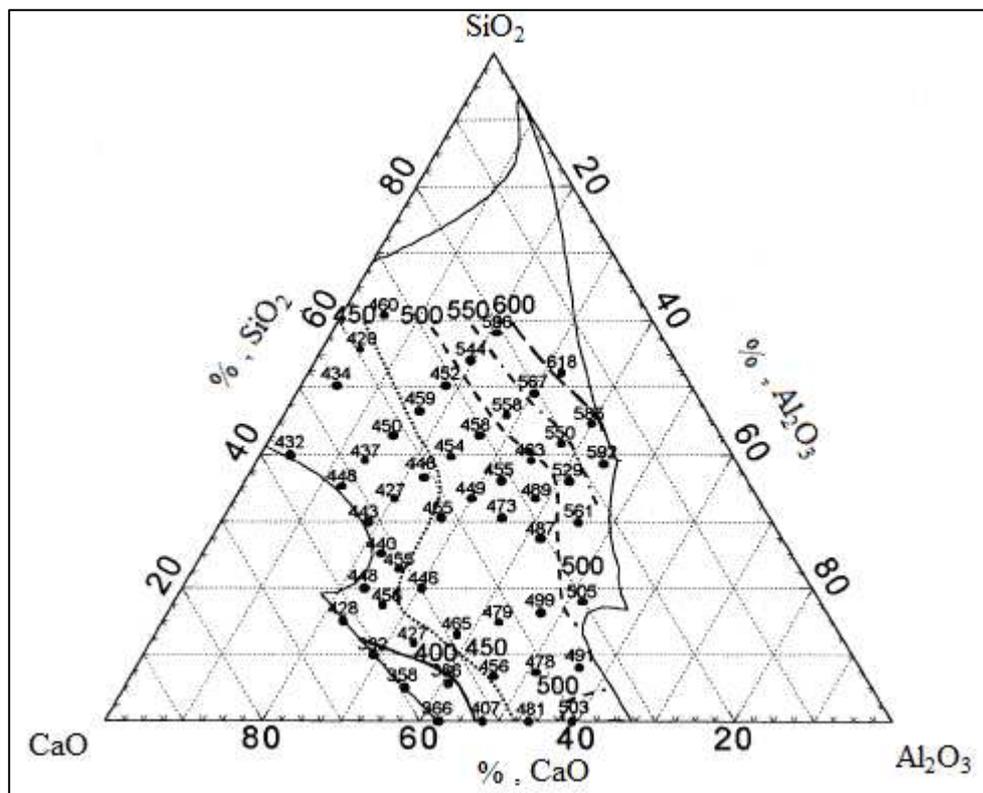


Figura 3.25. Tensão interfacial ($\times 10^{-3}$ N/m) entre o sistema Al_2O_3 -CaO- SiO_2 e inclusão de Al_2O_3 (Choi et al, 2003).

A tensão interfacial está diretamente relacionada com o ângulo de contato. Comparando as figuras 3.24 e 3.25 pode-se concluir que quanto menor a tensão superficial, menor o ângulo de contato e, portanto, maior a molhabilidade da inclusão pela escória.

Além da análise termodinâmica, é importante considerar a taxa de dissolução da Al_2O_3 na escória.

Choi et al (2002), demonstraram que a taxa de dissolução de Al_2O_3 na escória no sistema Al_2O_3 -CaO- SiO_2 a 1600°C pode ser expressa por:

$$R_d = k \left(\frac{\rho_{slag}}{100 \rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \right) x [(\% \text{Al}_2\text{O}_3)_s - (\% \text{Al}_2\text{O}_3)_b] \quad (3.40)$$

Onde:

R_d = taxa de dissolução, m/s

k = coeficiente de transferência de massa, m/s

ρ_{slag} = densidade de escória, kg/m³

$\rho_{Al_2O_3}$ = densidade da Al₂O₃, kg/m³

(%Al₂O₃)_s = porcentagem mássica de Al₂O₃ na interface metal/escória, %

(%Al₂O₃)_b = porcentagem mássica de Al₂O₃ na escória, %

A Figura 3.26 mostra a taxa de dissolução de Al₂O₃ em função da composição química da escória para o sistema Al₂O₃-CaO-SiO₂ a 1600°C.

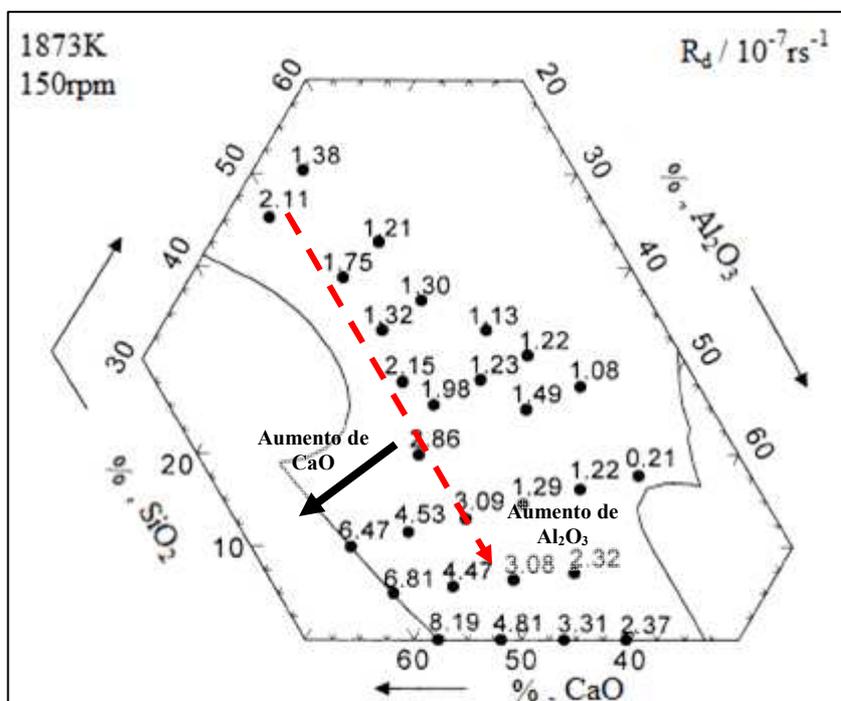


Figura 3.26. Taxa de dissolução de Al₂O₃ na escória (Choi et al, 2002)

Percebe-se no Figura 3.26 que a máxima taxa de dissolução de Al₂O₃ está no ponto de saturação de CaO no diagrama Al₂O₃-CaO-SiO₂ a 1600°C. A tendência é que a taxa de dissolução aumente com o aumento de CaO para a mesma faixa de SiO₂/Al₂O₃ e um aumento de Al₂O₃ para um teor fixo de CaO (Choi et al, 2002).

Quando uma escória entra em contato com uma inclusão sólida de Al_2O_3 , uma nova fase é formada na interface. A nova fase formada depende da composição da escória, conforme visto na figura 3.27. Por exemplo, quando uma escória líquida A na figura 3.27 é colocada em contato com Al_2O_3 , o diagrama de fase prediz que a fase sólida $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ será formada na interface devido a interação. Neste caso, a concentração na interface de Al_2O_3 , isto é, $(\% \text{Al}_2\text{O}_3)_s$ da equação 3.40 é dada pelo ponto B e, portanto, a força motriz para a dissolução, isto é, $[(\% \text{Al}_2\text{O}_3)_s - (\% \text{Al}_2\text{O}_3)_b]$ da equação 3.40, é representada pelo segmento AB.

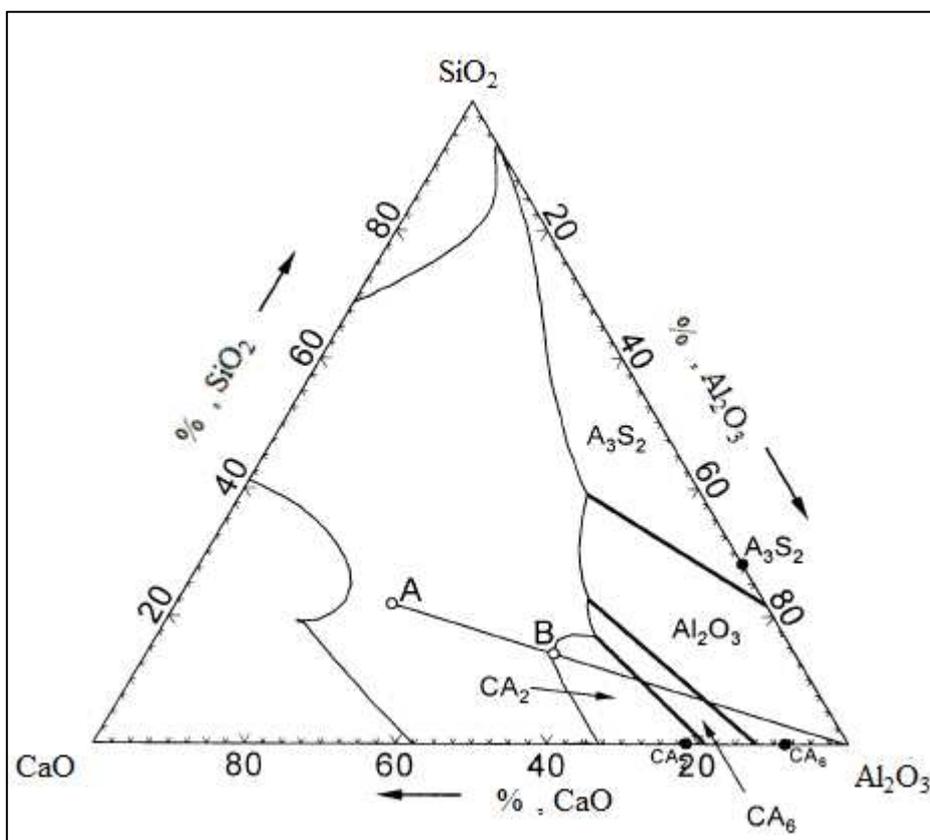


Figura 3.27. Diagrama de fases isotérmico do sistema Al_2O_3 - CaO - SiO_2 indicando as primeiras fases a serem formadas quando escórias líquidas estão em contato com Al_2O_3 sólida (Choi et al, 2002).

Quanto mais próxima a escória estiver do campo de saturação de Al_2O_3 no diagrama de fase da figura 3.27, menor será a taxa de dissolução devido à redução da força motriz (diferença de concentração) da escória em relação ao campo de saturação em Al_2O_3 , considerando também a relação de viscosidade da escória, conforme demonstrado na figura 3.28.

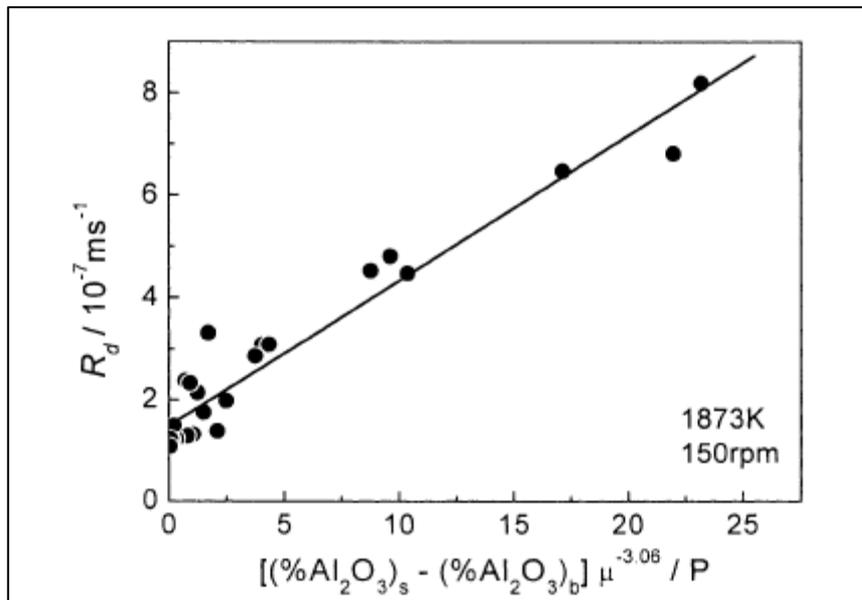


Figura 3.28. Efeito combinado da diferença de concentração e propriedades físicas da escória (viscosidade em poise) na taxa de dissolução da alumina (Choi et al, 2002).

Vários autores, tais como Nakajima et al (2005), Monaghan et al (2004), Cramb et al, (1980), Kozakevitch et al (1971), Nakashima et al (2006), Choi et al (2002), Rodrigues et al (2005), Setharaman et al (2005) concluem que, em resumo, as duas propriedades mais importantes na absorção de uma inclusão por uma escória é a tensão interfacial seguida da viscosidade.

Valdez et al (2006) também estudaram a remoção de inclusões não metálicas do aço, por uma escória. Esses autores propuseram que o processo envolve duas etapas:

- a) Transporte da inclusão até a interface aço-escória. Esta etapa depende, principalmente, da fluidodinâmica da agitação na panela, da diferença de densidade entre aço e inclusão e do tamanho das partículas. Para uma inclusão ser removida é necessário que seja levada até a interface metal/escória e para dentro da fase escória;
- b) Dissolução ou absorção da inclusão pela escória. Se a inclusão for completamente líquida e a inclusão tiver a mesma composição que a escória, praticamente não é necessário considerar uma etapa de dissolução, pois a inclusão é incorporada dependendo apenas da tensão superficial. No caso da inclusão com diferente

composição química da escória, deve ocorrer a dissolução da partícula especialmente se a inclusão for sólida. Neste caso, a força motriz para a dissolução é a diferença de composição química da escória atual e da escória saturada na composição da partícula. A dissolução dependerá apenas da diferença de concentração na escória em relação ao óxido de alumínio.

Normalmente inclusões têm maiores densidades do que as escórias metalúrgicas e, portanto ficarão na interface metal/escória, e por este motivo, podem facilmente ser reabsorvidas pelo aço se não houver um bom controle de agitação do banho metálico.

Uma vez que as inclusões permanecem na interface com a escória, a dissolução da inclusão na escória é a etapa final eliminando qualquer risco de ser reabsorvida pelo aço (Valdez et al, 2006).

A taxa de dissolução pode ser controlada pela reação na superfície ou pela difusão na camada limite. As equações que governam ambos os regimes são sumarizadas na Tabela III.5.

Tabela III.5. Equações de mecanismos de reação e de camada limite de dissolução (Sridhar, 2005).

Mecanismo	R VS.t	τ
Reação	$R/R_0 = 1 - (t/\tau)$	$\tau = \rho \cdot R_0 / [k_1 \cdot (C^{(p)} - C^{(s)})]$
Difusão	$R/R_0 = 1 - (t/\tau)^{1/2}$	$\tau = \rho \cdot R_0^2 / [2 \cdot D \cdot (C^{(p)} - C^{(s)})]$

Onde:

R = Raio instantâneo;

R_0 = Raio inicial;

t = Tempo de dissolução instantâneo;

τ = Tempo de dissolução total;

ρ = Densidade da partícula dissolvida;

k_1 = Constante de reação;

C^P = concentração na partícula;

C^S = concentração na escória

$C^P - C^S$ = Diferença de concentração entre partícula e escória

D = Difusividade de massa

As propriedades relevantes na determinação da taxa são: densidade da partícula, força motriz da dissolução da partícula e, dependendo do mecanismo de controle, o coeficiente de difusão das espécies que controlam o processo de dissolução ou a constante cinética da reação.

A Figura 3.29 mostra perfis de concentração do óxido da inclusão para as duas etapas controladoras do processo.

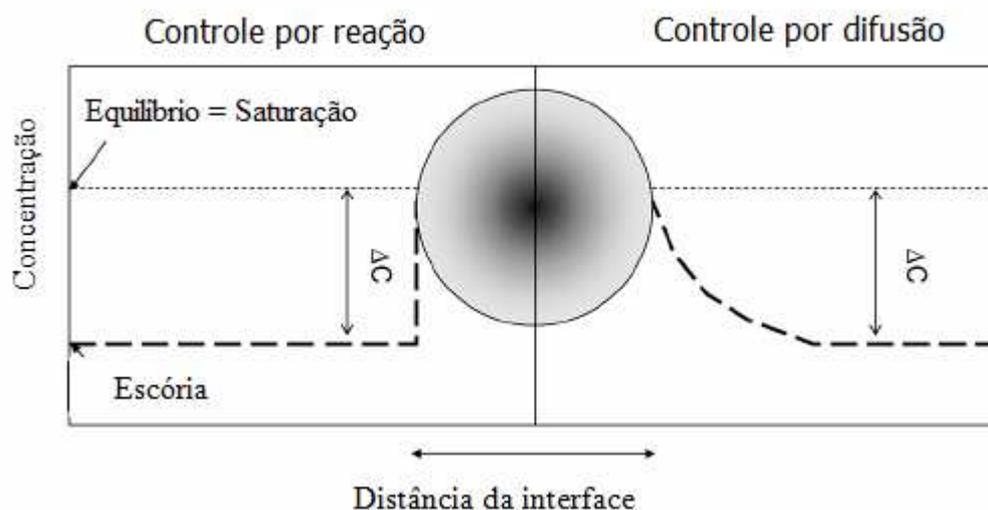


Figura 3.29. Gráfico dos perfis de concentração para os controles por difusão e por reação química (Valdez et al, 2006).

Quando o processo de dissolução é controlado por difusão, como é encontrada na maioria das situações, a relação de Eistein-Stokes é usada para estimar o coeficiente de difusão. Neste caso, o tempo total de dissolução será:

$$\tau = \frac{\rho \cdot R_o^2 \cdot 3\pi a \mu}{2kT\Delta C} \quad (3.41)$$

Para uma determinada temperatura e tamanho de partícula, tem-se:

$$\tau = \frac{\rho \cdot a \mu}{\Delta C} \quad (3.42)$$

Onde,

ρ = densidade da partícula;

D = coeficiente de difusão da espécie que controla o processo de dissolução;

ΔC = diferença de concentração do óxido formados da inclusão (força motriz para a dissolução);

k = constante de Boltzmann;

T = temperatura;

a = diâmetro iônico da partícula;

μ = viscosidade da escória.

A equação 3.41 permite analisar a influência de cada fator no tempo de dissolução total.

Maior tempo de dissolução ocorrerá quando se tiver maior:

- Densidade de partícula na inclusão;
- Raio da inclusão;
- Diâmetro iônico;
- Viscosidade da escória;

Um menor tempo de dissolução total ocorrerá para maior:

- Temperatura da escória;
- Diferença de concentração do óxido formador da inclusão;

Na Figura 3.30 é mostrado o tempo de dissolução de inclusões na interface com a escória em função do tamanho de partícula e da tensão interfacial metal/escória. Uma menor tensão interfacial inclusão/escória σ_{IS} acelera a dissolução da inclusão na escória.

Quanto maior a tensão interfacial inclusão/escória mais difícil torna-se a separação da inclusão do metal (Valdez et al, 2006).

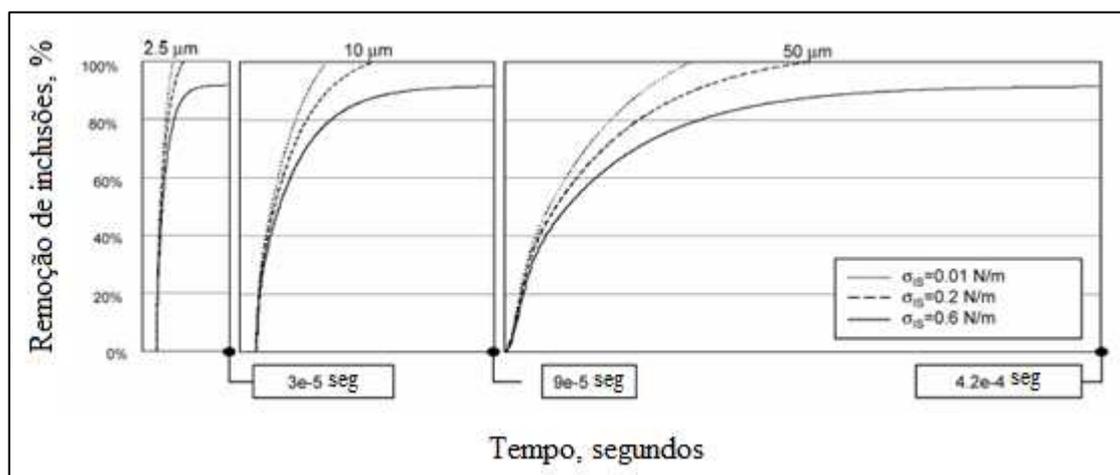


Figura 3.30. Curvas de separação de inclusão/metal para diferentes tamanhos, em função da diferença de tensão superficial metal/escória (Valdez et al, 2006).

Na Figura 3.31 é ilustrada a influência da viscosidade no tempo de dissolução da partícula. No exemplo considerado foi estimado o tempo de dissolução de uma inclusão com duas escórias diferentes em relação à viscosidade: escória de panela e escória de distribuidor. Constata-se que quanto maior a viscosidade, maior o tempo necessário para dissolução da inclusão (Valdez et al, 2006).

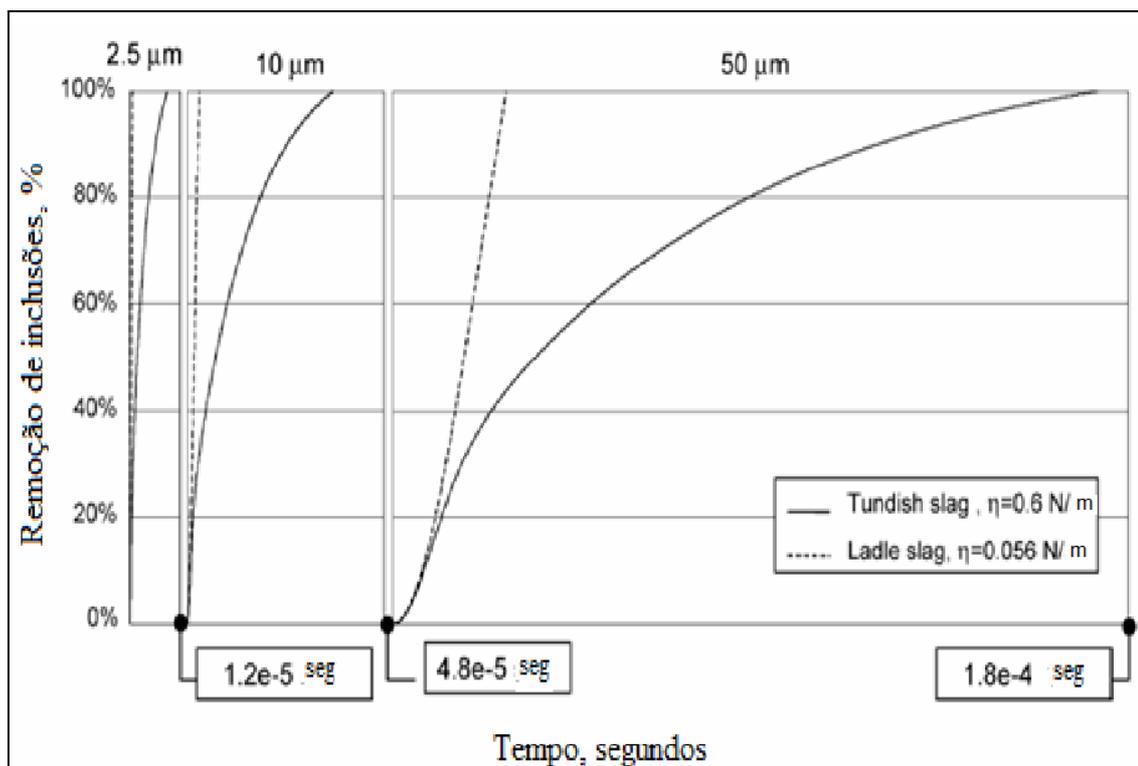


Figura 3.31. Curvas de separação de inclusão/metal para diferentes tamanhos em função da diferença de viscosidade da escória (Valdez et al, 2006).

O tempo total de dissolução da inclusão na escória pode ser estimado avaliando-se a diferença de concentração ΔC (kg/m^3) e viscosidade da escória (Pa.s). Na Figura 3.32 o tempo total de dissolução é avaliado em função de $\Delta C / \eta$ para diversas escórias de aciaria como escórias de panela de aço, escória de distribuidor e escória de pó fluxante. A Figura 3.32 mostra que o tempo total de dissolução reduz com o aumento da relação $\Delta C / \eta$ (Valdez et al, 2006).

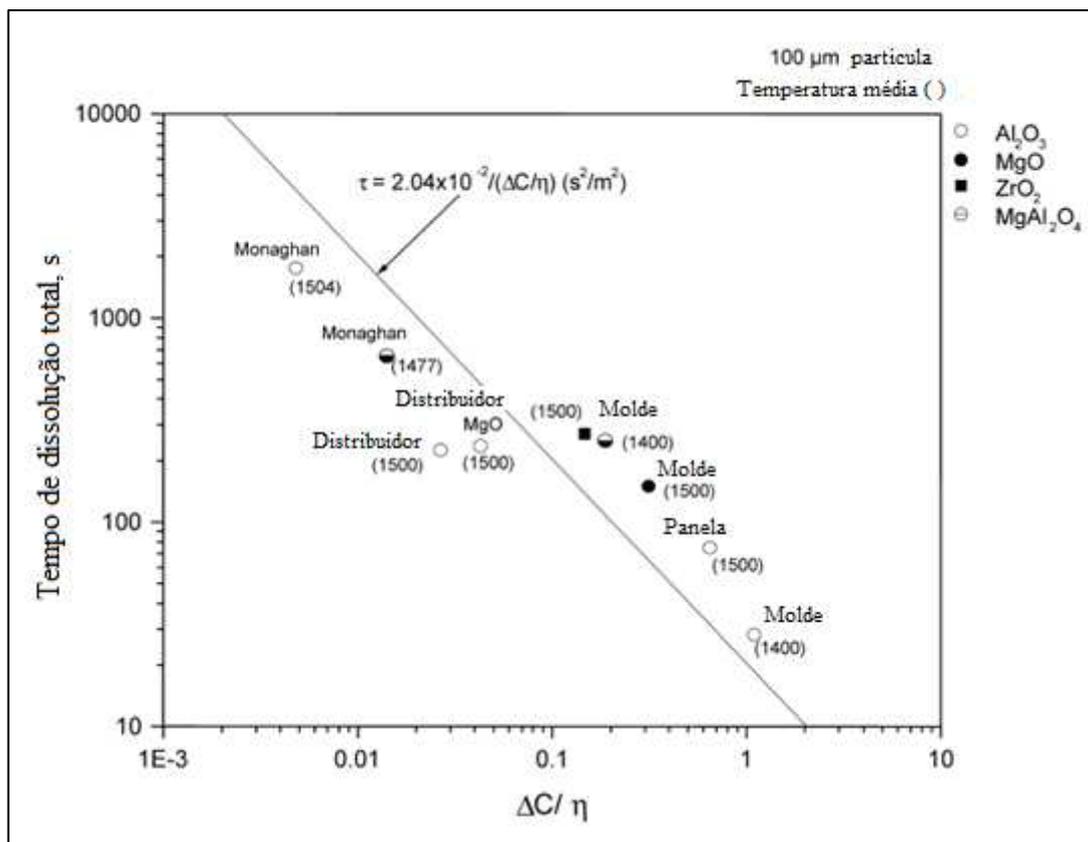


Figura 3.32. Tempo total de dissolução da inclusão em função da relação (diferença de concentração/viscosidade) (Valdez et al, 2006).

A Figura 3.33 mostra o parâmetro $\Delta C / \eta$ calculado para a região líquida do diagrama ternário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ a 1600°C . A maior taxa de dissolução de Al_2O_3 será próxima ao ponto de saturação de CaO onde o teor de SiO_2 é mínimo e, portanto, a viscosidade da escória e a diferença de concentração para saturação em Al_2O_3 as mais adequadas.

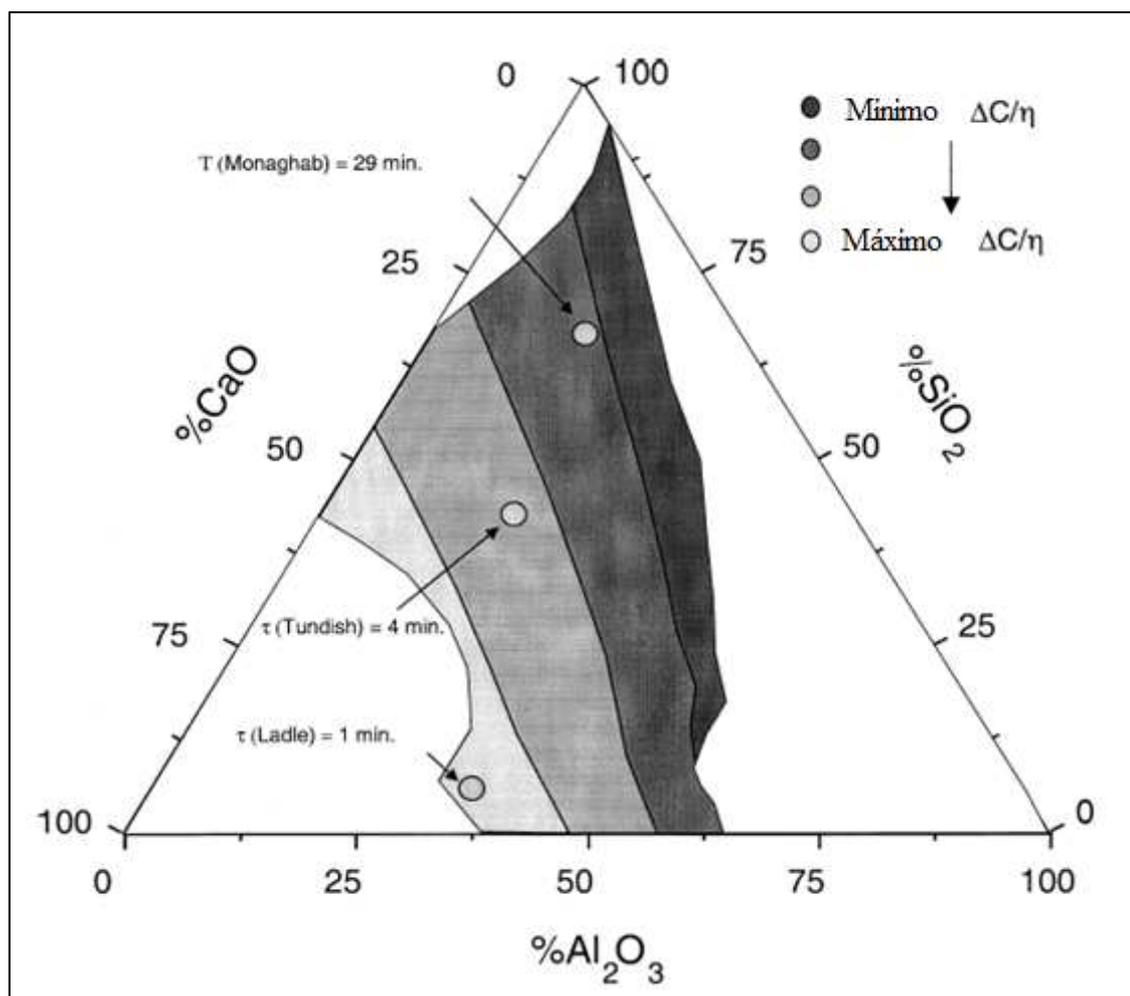


Figura 3.33. Figura esquemática de $\Delta C / \eta$ na região de escória líquida a 1600°C para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ (Valdez et al, 2006).

Além dos assuntos tratados anteriormente, alguns fatores operacionais e práticas metalúrgicas podem influenciar na formação de inclusões no aço líquido.

Estes aspectos serão tratados no próximo item.

3.6. Fatores Operacionais e Práticas Metalúrgicas que Influenciam na Formação de Inclusões

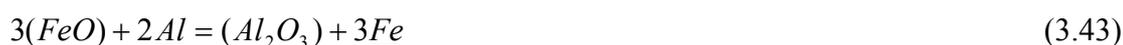
Neste item serão analisados alguns fatores operacionais e práticas metalúrgicas que podem afetar a formação de inclusões e a oxidação total no produto final.

3.6.1. Passagem de escória do refino primário

Um dos principais fatores a serem avaliados para a formação de uma escória adequada para o refino secundário é a quantidade de escória passada no vazamento do aço do refino primário e o nível de oxidação desta escória.

A passagem de escória do refino primário significa ter uma escória com alto teor de óxidos instáveis como FeO e MnO. Esta escória é prejudicial ao refino do aço, pois uma das funções da escória é absorção de impurezas presentes no aço na forma de inclusões. Uma escória com alto teor de óxidos instáveis em sua composição química terá uma menor capacidade de absorção de inclusões de Al_2O_3 e $CaO.Al_2O_3$ devido aos limites de saturação de Al_2O_3 , além de ser uma fonte de oxigênio para aço, acontecendo assim a reoxidação do mesmo. A desoxidação da escória na chegada no refino secundário significa melhores rendimentos das ligas a serem adicionadas e, portanto, redução de custo com matérias-primas (Yoon et al, 2002).

Como mostrado nas equações a seguir, alguns óxidos da escória reagem com o desoxidante Al no aço líquido adicionado durante vazamento do convertedor LD, produzindo inclusões não metálicas de Al_2O_3 :



Os teores de FeO e MnO na escória do convertedor são altos, inclusões não metálicas são produzidas, sendo, portanto, essencial reduzir os teores de FeO e MnO na escória de refino primário. No entanto, como mostrado na Figura 3.34, o comportamento de reoxidação pela SiO_2 é diferente do FeO e MnO, porque o silício é um desoxidante mais forte do que ferro e manganês. Consequentemente, se a basicidade da escória é controlada, a reoxidação do aço líquido pela sílica na escória não irá ocorrer (Yoon et al, 2002).

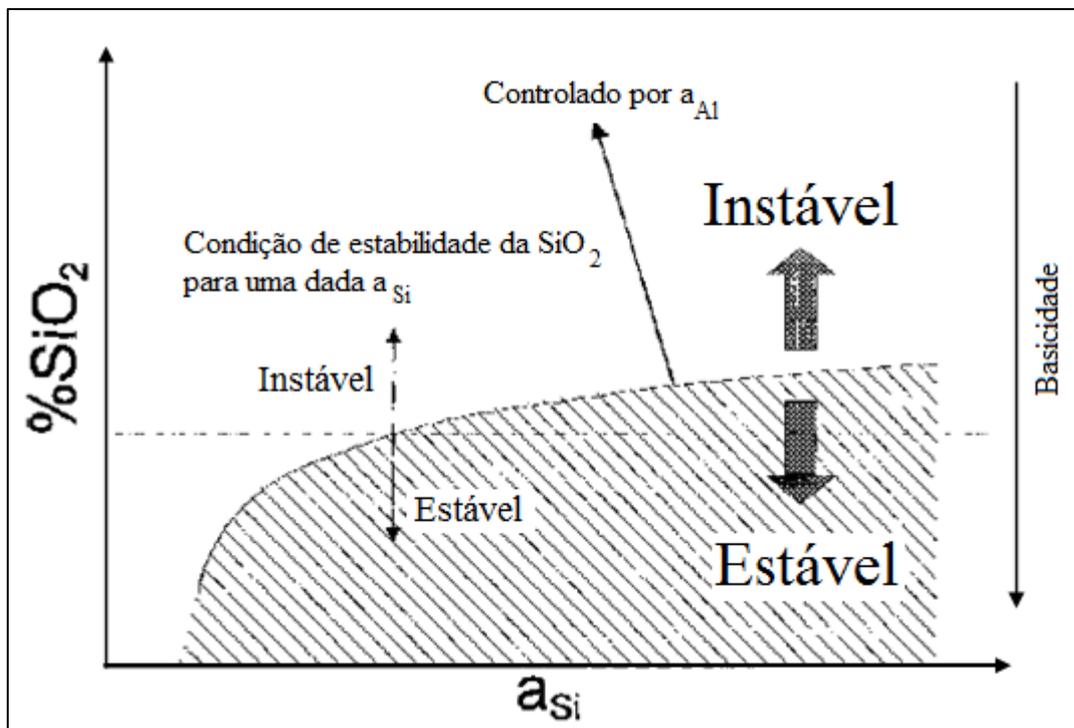


Figura 3.34. Efeito da basicidade e do teor de SiO_2 na escória e da atividade do Si sobre a estabilidade da SiO_2 (Yoon et al, 2002).

Um fator operacional importante para a quantidade de inclusões formada no aço é a quantidade de oxigênio dissolvido no banho metálico no convertedor LD, conforme descrito no item 3.6.2.

3.6.2. Oxidação do aço líquido no convertedor LD

O convertedor LD é um equipamento que utiliza o calor de reações exotérmicas para o aquecimento do aço processado, utilizando assim o oxigênio como elemento principal para a ocorrência destas reações. Desta forma, a fim de se obter uma maior temperatura no banho metálico deve-se objetivar uma maior quantidade de oxigênio a ser injetado no aço a fim de promover as reações exotérmicas dos elementos principais do ferro gusa com o oxigênio injetado pela lança. Este aumento da temperatura tem como consequência direta o aumento da oxidação do banho metálico (dissolução do oxigênio no ferro) bem como o aumento do teor de óxidos na escória como FeO e MnO . O

aumento destes óxidos na escórias aumenta a necessidade de adição de alumínio durante a desoxidação no vazamento do aço no convertedor LD, o que promove a formação de um número maior de inclusões de alumina no banho metálico. Portanto, uma maior limpidez do aço promovendo a formação de um número menor de inclusões de Al_2O_3 começa no processo do convertedor onde se deve buscar a menor oxidação possível.

Outro fator importante que afeta a formação de inclusões é a utilização ou não de cal no vazamento do convertedor LD, conforme descrito no item 3.6.3.

3.6.3. Utilização de cal no vazamento do convertedor LD

A adição de cal no vazamento do aço no convertedor LD favorece uma melhoria no rendimento do alumínio adicionado ao aço, podendo assim reduzir a quantidade de alumínio adicionado ao banho metálico e, conseqüentemente, uma redução do número de inclusões de alumina formadas, favorecendo a limpidez do aço produzido. Este fenômeno ocorre devido a um aumento na atividade de CaO, estabilização da SiO_2 e uma redução da atividade de FeO e MnO na escória (Deo, 1993).

A adição de cal no vazamento também favorece a conversão de inclusões de Al_2O_3 devido a formação de aluminato de cálcio, conforme a reação 3.46.



A Figura 3.35 mostra a variação do teor de oxigênio em equilíbrio com alumínio para diferentes teores de CaO. A presença de CaO favorece a obtenção de menores teores de oxigênio para um mesmo teor de Al no aço.

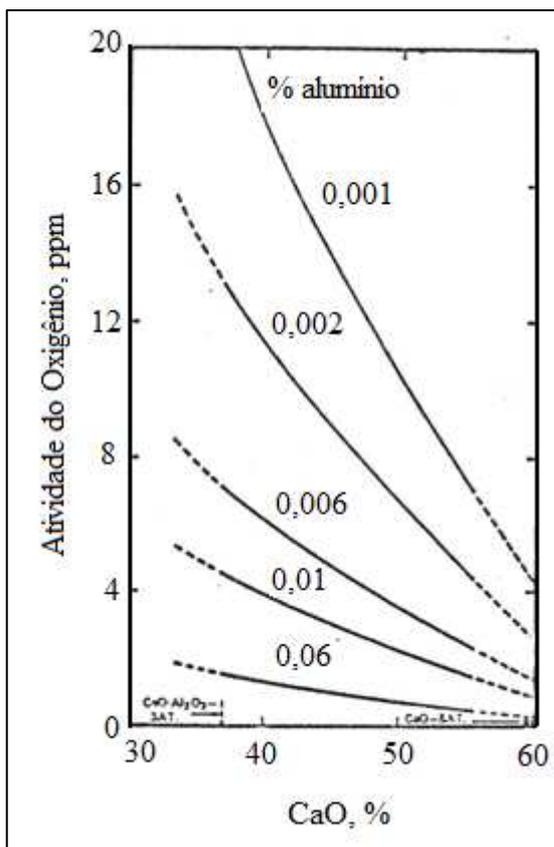


Figura 3.35. Equilíbrio de desoxidação com alumínio e aluminato de cálcio a 1600°C (Turkdogan, 1975).

A adição de cal também favorece a uma redução da temperatura liquidus da inclusão formada, uma vez que haverá a formação de aluminatos de cálcio provenientes da adição de cal e da Al_2O_3 proveniente da desoxidação, conforme mostrado na Figura 3.36.

Outro fator importante para a formação de uma escória adequada para a remoção de inclusões é a relação CaO/Al_2O_3 , conforme descrito no item 3.6.4.

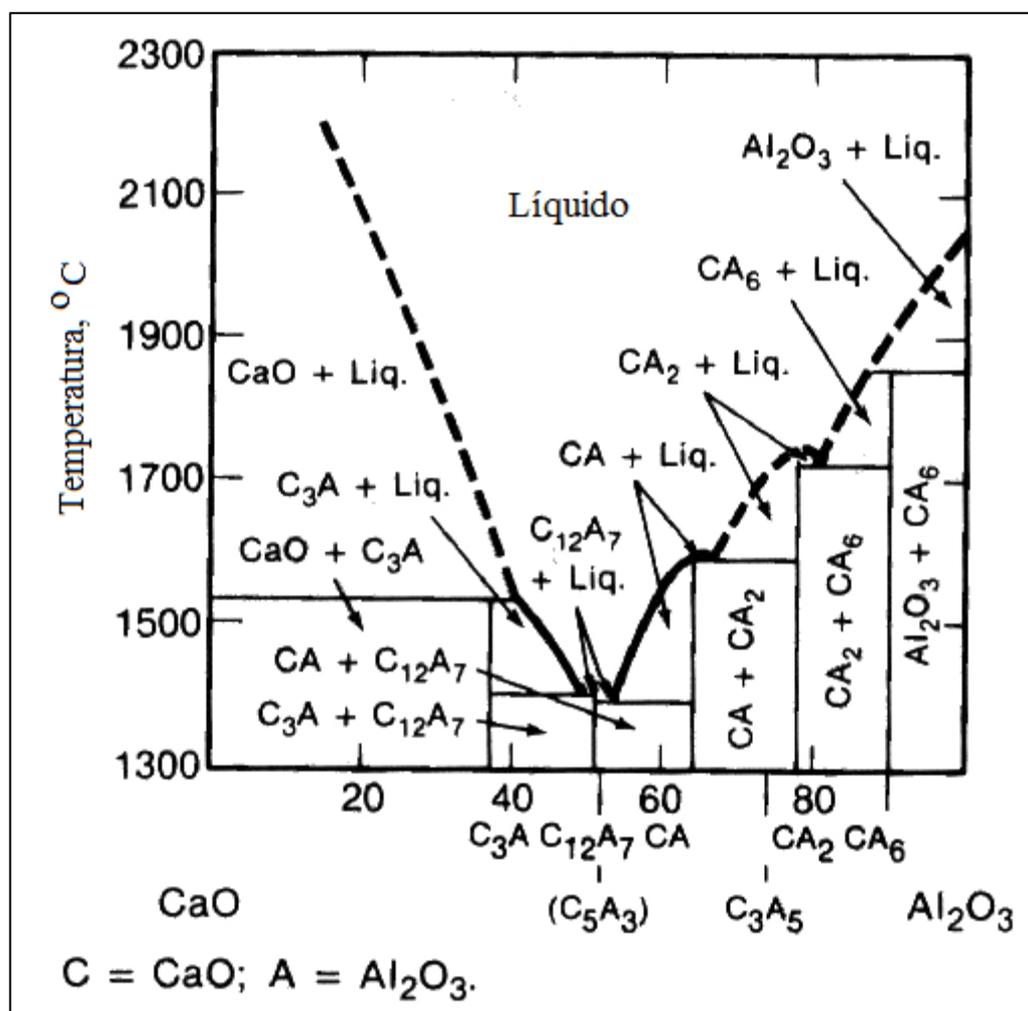


Figura 3.36. Diagrama de fases binário do sistema CaO-Al₂O₃ (Costa e Silva, 2002)

3.6.4. Mudança nos valores de CaO/Al₂O₃

A habilidade de absorção de Al₂O₃ pelas escórias de refino secundário varia de acordo com sua composição química. Se a análise química da escória encontra-se na região saturada de CaO, a atividade de Al₂O₃ torna-se baixa, melhorando as condições termodinâmicas. Entretanto, a absorção será menos efetiva devido à alta temperatura liquidus da escória. Quando a composição da escória está na região de baixa temperatura liquidus, a capacidade de absorção de Al₂O₃ na escória melhora. Uma adequada relação entre saturação de CaO e baixa temperatura liquidus da escória pode ser alcançada através de relação CaO/Al₂O₃ com valores próximos a 2,0 (Yoon et al, 2002). Este ajuste pode ser realizado através da adição de Al₂O₃ na escoria durante o vazamento do convertedor LD.

3.7. Incorporação de Hidrogênio

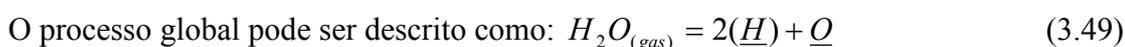
Nesta seção não serão abordadas as influências do hidrogênio na matriz ferrítica, mas o que pode ser feito na escória para reduzir o *pickup* de hidrogênio ao aço.

A concentração de hidrogênio no aço tem sido tópico de preocupação nas aciarias já por algum tempo. As fontes de hidrogênio no aço podem ser as matérias-primas, refratários e aos ambientes de trabalho durante o processo de fabricação do aço.

A solubilidade do hidrogênio nos aços varia com a temperatura e com as mudanças de fases do ferro. O excesso de hidrogênio no aço após a solidificação pode manifestar-se na forma de micro e macrotrincas, frequentemente associadas à porosidade no aço. O hidrogênio dissolvido exerce uma influência prejudicial nas propriedades físicas do aço como redução da resistência mecânica devido à formação de trincas.

A incorporação de hidrogênio na aciaria ocorre principalmente nos processos de refino primário e secundário, podendo vir do vapor de água dissolvido como íons hidroxila na escória. Escórias ácidas têm uma solubilidade mais baixa para o vapor de água do que escórias básicas. Escórias básicas agem como um meio para armazenamento do vapor de água, e quando em contato com aço, transferem o hidrogênio para este. Além disso, o teor de FeO da escória e/ou o teor de oxigênio no aço influenciam a concentração de equilíbrio de hidrogênio no aço, para uma determinada basicidade de escória.

O processo de transferência de H para o aço pode ser resumido pelas reações 3.47 a 3.50, conforme indicado na Figura 3.37 (Lingras, 1984).



Com a seguinte relação de equilíbrio: $(\underline{H}) = \left\{ \frac{k_1 P_{H_2O}}{(\%O)} \right\}^{\frac{1}{2}}$ (3.50)

Onde k_1 é a constante de equilíbrio na equação 3.49.

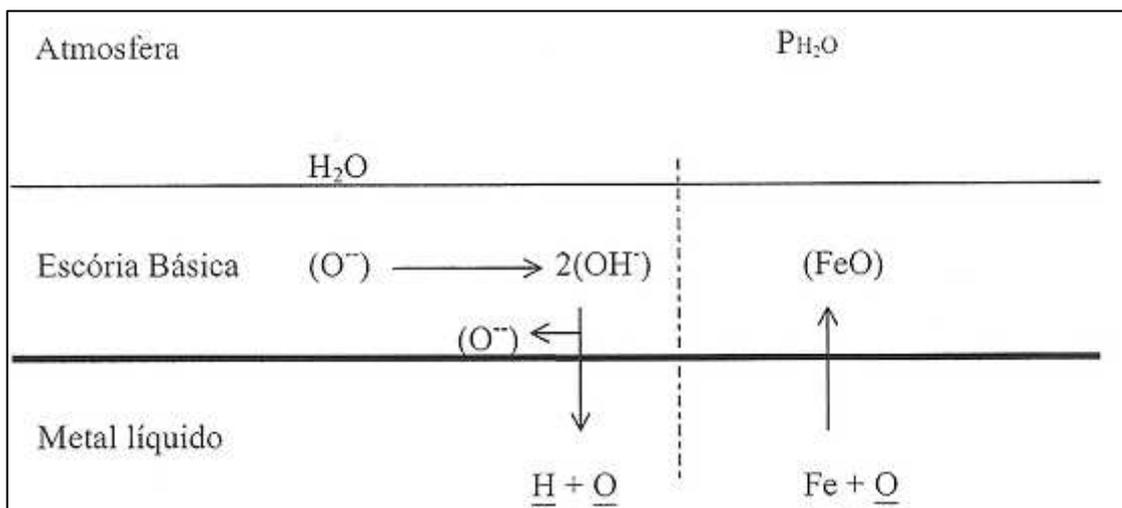


Figura 3.37. Representação esquemática da transferência do hidrogênio da atmosfera para o aço através da camada de escória básica (Lingras, 1984).

A Figura 3.38 apresenta o efeito da pressão de vapor d'água na atmosfera e da concentração de óxido de ferro na escória na concentração de hidrogênio em equilíbrio no banho.

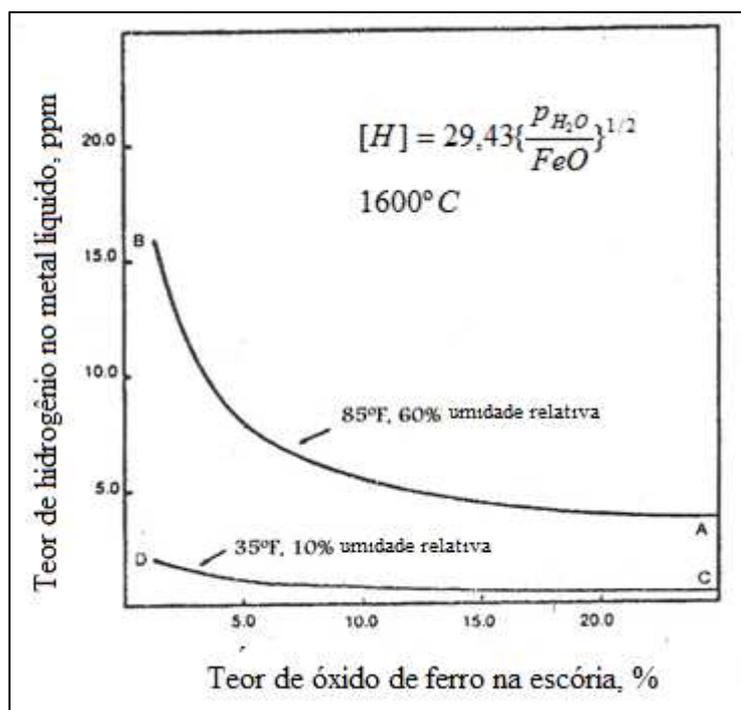


Figura 3.38. Efeito da pressão parcial de vapor de água na atmosfera e da concentração de óxido de ferro na escória, na concentração de hidrogênio no banho (Lingras, 1984).

Vapor de água da atmosfera é dissolvido na escória básica pela reação com o íon duplo de oxigênio para formar íons hidroxila. Quanto maior a basicidade de escória, maior a solubilidade de hidrogênio. Os íons hidroxila na interface metal/escória, quando dissociados formam o hidrogênio, oxigênio e os íons duplos de oxigênio. Os íons de hidrogênio e oxigênio são transferidos para o metal, enquanto os íons duplos de oxigênio são retidos na escória. A escória permanece saturada com vapor de água enquanto os íons de hidroxila agem como um veículo para a transferência do hidrogênio do vapor de água da atmosfera para o metal líquido. Escórias ricas em FeO diminuem a retenção de hidrogênio na mesma (Figura 3.38) Quanto maior a umidade relativa do ar, maior a chance de incorporação de hidrogênio.

Ban-ya et al (1993) demonstraram que a solubilidade de vapor de água é proporcional a raiz quadrada da pressão de vapor de água na fase gasosa. A chamada capacidade de água (*Hydroxyl capacity* C_{OH}), é função apenas da composição química da escória e temperatura, como mostra a equação 3.51:

$$C_{OH} = (\%H_2O)/(P_{H_2O} / P^o)^{1/2} \quad (3.51)$$

Onde % H₂O é a porcentagem em massa de água na escória, P_{H₂O} é a pressão de vapor na fase gasosa em equilíbrio com a escória (Pa) e P^o, a pressão atmosférica (em Pa).

O efeito de incorporação de água em função da C_{OH} da escória já foi estudado para vários sistemas de escórias. Como tendência principal se observa que C_{OH}, para o sistema binário CaO-SiO₂, tende a um valor mínimo para a basicidade unitária. As pesquisas mostraram que o vapor de água se comporta como um óxido anfótero e se dissolve nas escórias de acordo com a sua basicidade (Ban-ya et al, 1993).

Água na escória, refratários ou na atmosfera podem resultar na incorporação de hidrogênio no metal. Sosinsky e Sommerville (1986) demonstraram que há uma correlação da basicidade ótica com a C_{OH} da escória. Esta relação é expressa pela equação 3.52.

$$\text{Log}C_{OH} = 12,04 - 32,63\Lambda + 32,71\Lambda^2 - 6,62\Lambda^3 \quad (3.52)$$

Esta relação mostra que quanto maior a basicidade ótica, maior a capacidade de água da escória. Através desta equação conclui-se que quanto maior a basicidade da escória, como é o caso de escórias para dessulfuração, maior a chance de incorporação de hidrogênio no aço pela escória.

4. METODOLOGIA

Neste trabalho foi desenvolvido um ajuste na composição química da escória de refino secundário com o objetivo de reduzir de número de micro inclusões presentes no aço. Procurou-se também otimizar a escória em relação a capacidade de dessulfuração, proteção refratária e redução do *pickup* de hidrogênio.

A metodologia deste trabalho consiste em 05 etapas:

1ª – Seleção do aço objeto de estudo;

2ª – Análise da Rota de fabricação durante o processo na aciaria;

3ª – Proposição de novas escórias;

4ª – Avaliações das propriedades das escórias:

a – Capacidade de absorção de inclusões, tensão superficial e interfacial entre escória e inclusão;

b – Viscosidade, fração de líquidos e temperatura liquidus;

c – Capacidade de dessulfuração;

d – Capacidade de proteção refratária

e – Capacidade de absorção de Hidrogênio

5ª – Realização de teste industriais com as escórias propostas e análise dos resultados.

4.1. Aço Objeto de Estudo – Aço VM2011

O aço escolhido para o desenvolvimento de escórias de refino secundário será designado como aço VM2011.

Na composição química do aço VM2011 destacam-se os seguintes itens no produto final:

- Baixo teor de fósforo;
- Baixo teor de enxofre;
- Baixo teor de hidrogênio;
- Elementos de liga como Cr, Mo, Nb e Ti;

4.2. Rota de Produção do aço VM2011

O aço VM2011 possui o seguinte fluxo de produção na V&M do BRASIL: convertedor LD, forno panela, degaseificador a vácuo, estação de rinsagem e lingotamento contínuo, conforme visto na figura 4.1.

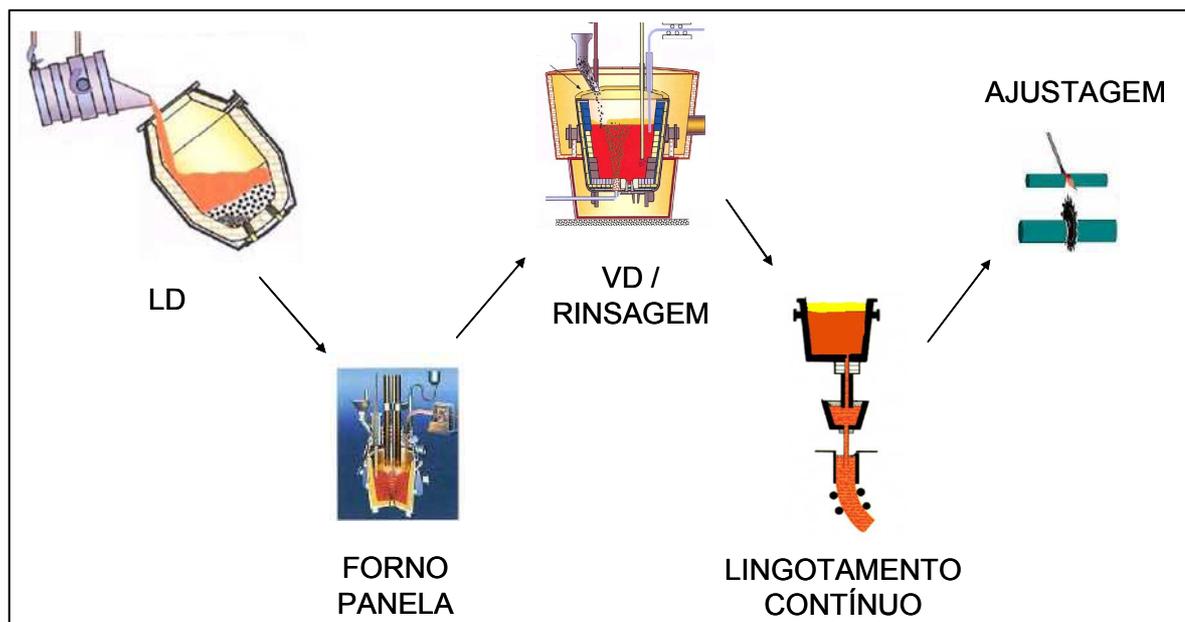


Figura 4.1. Figura esquemática da rota de produção do aço VM2011.

4.3. Proposição das Novas Escórias

Baseado nos estudos realizados na revisão bibliográfica realizada e após comparações através de diagramas ternários Al_2O_3 - CaO - MgO - SiO_2 a $1600^\circ C$ e avaliações do equilíbrio entre os óxidos na escória através do software Thermocalc, objetivou-se obter uma escória de refino secundário com a composição química indicada na Tabela IV.1.

Tabela IV.1. Escória objetivada para o aço VM2011

Escória	%CaO	%SiO₂	%Al₂O₃	%MgO
B	55 a 57	8 a 12%	23 a 25%	8%
C	55 a 57	12 a 16	20	8

4.4. Avaliações das Propriedades de Escória

As propriedades de escória foram avaliadas com base nas informações dos seguintes aspectos:

- Capacidade de absorção de inclusões, tensão superficial e interfacial entre escória e inclusão;
- Viscosidade, fração de líquidos e temperatura liquidus da escória;
- Dessulfuração;
- Proteção refratária;
- Absorção de Hidrogênio;

4.5. Testes Industriais

A seguir serão descritas as condições de experimentos das 06 corridas produzidas com as escórias objetivada na tabela IV.1 e as medições e avaliações realizadas.

4.5.1. Condições de experimento

Foram planejadas a produção de 06 corridas experimentais objetivando a análise química da escória mais adequada.

A Tabela IV.2 demonstra o plano de experimento e amostragens durante realização das corridas.

Plano de experimento

A fim de obter as composições químicas das escórias objetivados na Tabela IV.1, as seguintes alterações foram realizadas na produção do aço VM2011 para as corridas do programa de experiência:

- a) Acerto de silício no forno panela ao invés de acertar no vazamento do convertedor LD;
- b) Adição de Al_2O_3 durante vazamento do aço no convertedor LD, visando aumento de Al_2O_3 na escória;
- c) Adição de cal no vazamento do convertedor LD;
- d) Utilização de vazões de argônio na estação de rinsagem que evitem a ocorrência de olho aberto na escória;

A Tabela IV.2 mostra o plano de experimento e avaliações para as corridas com as novas escórias objetivadas para o aço VM2011.

Tabela IV.2. Plano de experimentos e avaliações para as corridas com nova escória objetivada para o aço VM2011.

Nº corridas	Amostragens		Vazão de gás	Análise de inclusões	Análise de hidrogênio	
6	Ferro-Gusa	GU01	Todos os tratamentos foram realizados com vazão constante de 150 L/min em cada plug no FP. As vazões praticadas no VD foram conforme padrão de 200L/min em cada plug		06 amostragens via Hydris	
		LD01				
		FP01				06 amostragens via Hydris
		RS01				06 amostragens via Hydris
	Aço (36 amostras)	FP99		06 análises para avaliação de inclusões na microscopia ótica e MEV (Quantidade, tamanho e tipo)		
		LC01		06 análises para avaliação de oxigênio total: - 06 análises de amostra de aço via LECO		
	Escória (12 amostras) (%CaO, SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , MgO, FeO, MnO e S)	FP01				
		RS99				

A Tabela IV.3 compara o método convencional de produção com o novo método proposto.

Tabela IV.3. Comparação ente método convencional e proposto para desenvolvimento da nova escória para o aço VM2011.

Processo	Convencional	Novo método
Vazamento		
1 Ordem de desoxidação	Carbono, CaC ₂ , Silício e Manganês, Alumínio, CaC ₂	Carbono, CaC ₂ , Manganês, Alumínio, CaC ₂
2 Formação de escória	Cal calcítica	Alumina, cal calcítica,
Forno Panela		
1 Ajuste de temperatura	-	-
2 Formação de escória	Cal calcítica	-
3 Acerto de ligas	Acerto de ligas	Silício, Acerto de ligas
Desgaseificador a Vácuo		
1 Vácuo profundo	15 min	15min
2 Adição de pó de cobertura	Fluxante Risaflux	Palha de arroz
Rinsagem		
1 Controle de vazão	150L/min (Evitar abertura de olho na escória)	150L/min (Evitar abertura de olho na escória)
Lingotamento Contínuo	Padrão vigente	Padrão vigente

4.5.2. Cálculos desenvolvidos, medições e amostragens

A metodologia utilizada neste trabalho envolveu o desenvolvimento das seis etapas a serem descritas a seguir:

a - Capacidade de absorção de inclusões pela escória e qualidade no produto final

- Avaliação da limpidez do aço em termos do número de micro inclusões através da contagem de inclusões utilizando a norma ASTM E45 método D, comparando situação antes e depois dos programas de experiência;
- Cálculo da energia livre de Gibbs para as situações de emersão e separação completa metal-inclusão para a situação atual e com método proposto Avaliação

da taxa de dissolução de inclusões comparando situação atual com método proposto;

- Avaliação dos diagramas de ângulo de contato, tensão interfacial entre escória e inclusão, taxa de dissolução de inclusões de Al_2O_3 na escória para as corridas experimentais, conforme bibliografia;
- Avaliação da diferença de força motriz (diferença de concentração) entre situação atual e novo método proposto;
- Avaliação da razão diferença de concentração e viscosidade ($\Delta C / \eta$) para a situação atual e novo método proposto.

b - Utilização de diagramas pseudo-ternários no sistema Al_2O_3 -CaO-MgO-SiO₂ a 1600°C e do software Thermocalc, para avaliação de:

- Viscosidade;
 - Avaliação da viscosidade de escórias através da utilização do modelo de Urbain para a fração líquida da escória;
 - Avaliação da viscosidade de escórias através da fórmula de Eistein-Roscoe, considerando fração de sólidos na escória.
- Fração de líquidos;
- Temperatura liquidus da escória;
- Fases formadas durante o experimento.
- Foi feita uma comparação das previsões através de diagramas ternários e com a utilização do software Thermocalc;

c - Proteção refratária

- Avaliação através do software Thermocalc do nível de saturação em MgO da escória do experimento;

d - Dessulfuração

- Avaliação gráfica da capacidade de sulfeto das escórias através de diagramas apresentados na revisão bibliográfica, objetivando melhorar a capacidade de sulfeto de forma a obter porcentagem de enxofre igual ou inferior a 20 ppm no produto final;

- Avaliação gráfica da partição de enxofre entre aço escória através da Figura 3.16, objetivando valores ideais de partição de forma a obter porcentagem de enxofre igual ou menor a 20 ppm no produto final;
- Avaliação de índices real de dessulfuração através de análises químicas do aço retiradas em cada etapa do processo.

e - Proteção para evitar incorporação de hidrogênio

- Avaliações de *pickup* de hidrogênio entre entrada e saída do forno panela via medições de Hydris;
- Cálculo de basicidade ótica e capacidade de água (COH) para as escórias atuais comparando com o método proposto.

f - Avaliações de qualidade

- Avaliação dos gráficos de lingotabilidade no lingotamento contínuo;
- Medições de oxigênio total, através do equipamento LECO TC500, de amostras de aço Lolypop no lingotamento contínuo;
- Avaliação do índice de indicações defeitos no ULTRASSOM após implementações das novas escórias no aços VM2011 a fim de verificar se foram alterados os indicadores de qualidade nas experiências realizadas;
- Avaliação via Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) de composição química das inclusões formadas, tamanho e morfologia.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item serão apresentados e discutidos os resultados dos testes industriais obtidos através dos experimentos objetivados para as novas escórias baseado nos estudos de revisão bibliográfica. Serão apresentados os resultados de quantidade de micro inclusões no produto final laminado e avaliações das escórias em relação a:

- Quantidade e densidade de inclusões;
- Tensão superficial e capacidade de absorção de inclusões;
- Viscosidade, fração de líquidos e temperatura liquidus da escória;
- Proteção refratária;
- Dessulfuração;
- Absorção de hidrogênio.

Os resultados serão apresentados considerando três diferentes grupos de escória:

- Grupo A - Escórias convencionais para o aço VM2011 anteriores ao desenvolvimento;
- Grupo B – Escórias com teores de Al_2O_3 na faixa de 25%;
- Grupo C – Escórias com teores de Al_2O_3 igual a 20%;

A análise química das escórias dos diferentes grupos são apresentadas na Tabela V.1:

Tabela V.1. Análise química das escórias os grupos A, B e C.

Oxidos / Corrida	Escória A	Escória B	Escória C
% Al_2O_3	15,85	24,17	21,13
%CaO	57,00	52,14	55,19
% SiO_2	18,02	11,24	16,94
%MgO	7,26	8,3	5,74
%FeO+MnO	1,28	3,7	0,98
TOTAL	99,41	99,55	99,98
Viscosidade (Poise)	0,41	0,26	0,39
Temp.liquidus (°C)	1619	1615	1515
Bas.Binaria (B2)	3,16	4,64	3,26
Bas. Quaternaria (B4)	1,90	1,71	1,60

A diferença no teor de Al_2O_3 obtido entre os grupos B e C justifica-se, pois decidiu-se avaliar a influência do teor de Al_2O_3 , entre 20 e 25% na escória, na redução da quantidade de micro inclusões presentes no aço.

O aumento de Al_2O_3 na escória foi obtido através da adição de Al_2O_3 , como será explicado no item 5.1.

5.1. Desenvolvimento do Insumo de Al_2O_3

A fim de obter um aumento no teor de Al_2O_3 na escória de refino secundário desenvolveu-se um novo insumo de Al_2O_3 junto ao mercado solicitando um teor de alumina mínimo de 80% a fim de obter um aumento de alumina sem muitos contaminantes de outros óxidos.

Foi feito um trabalho com a empresa Solvi que forneceu insumos de Al_2O_3 proveniente de refratários de lingotamento contínuo para a realização do mestrado com a seguinte composição química deste material é fornecida na Tabela V.2.

Tabela V.2. Análise química do insumo de Al_2O_3 fornecido pela empresa Solvi.

Análise Química Al_2O_3 Solvi	
% Al_2O_3	80,71
% SiO_2	6,28
% MgO	3,22
% CaO	1,79
% Fe_2O_3	4,86
TOTAL	96,86
Faixa Granulometrica	3 a 10 mm
Embalagens	Bag 1,0 ton

Nas figuras 5.1 e 5.2 são mostradas as embalagens de bags de 1,0 tonelada e a foto da característica física do material.

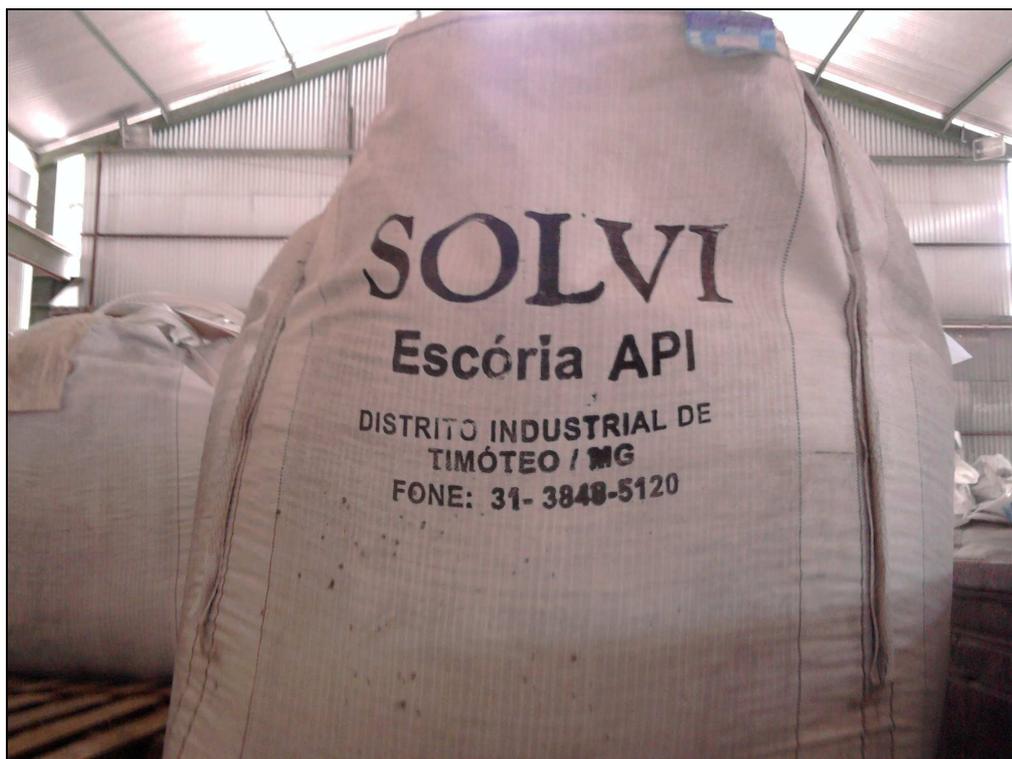


Figura 5.1. Embalagem de Al_2O_3 fornecida pela empresa Solvi em bags de 1,0 tonelada.



Figura 5.2. Insumo de Al_2O_3 fornecida pela empresa Solvi.

fina. Para inclusões de tamanho 1,0 série fina os resultados são similares entre os grupos A e B, havendo uma maior densidade de inclusões para escórias do grupo C.

A classificação de tamanho de inclusões descritos na figura 5.4 segue a norma ASTM E45 método D.

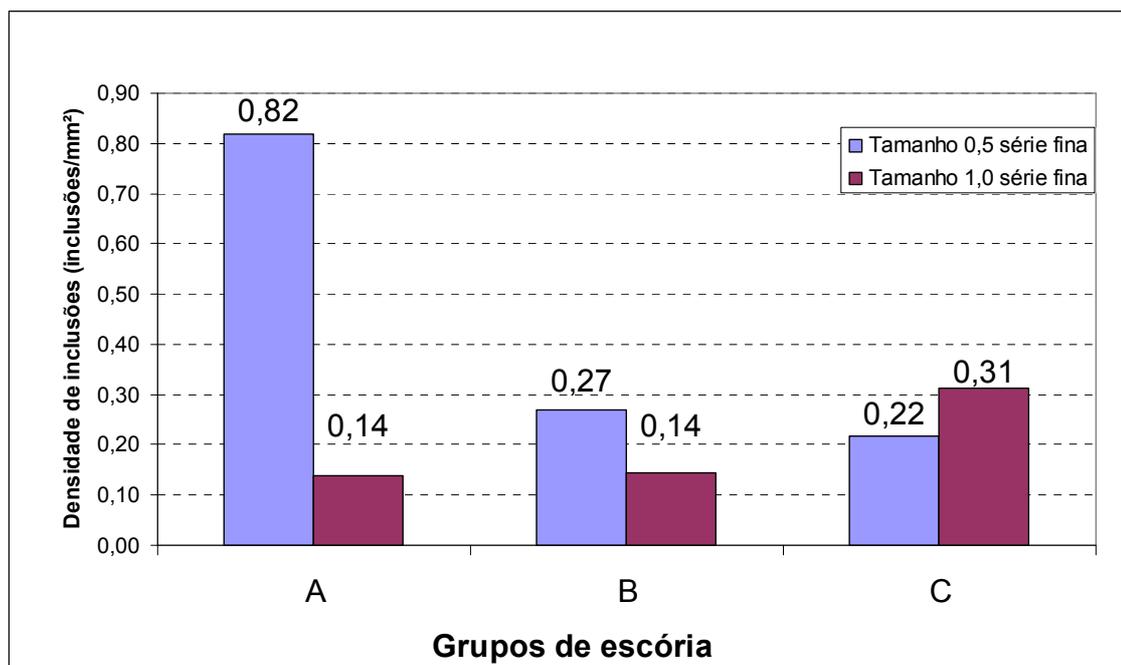


Figura 5.4. Comparação de densidade de inclusões entre as escórias dos grupos A, B e C.

Pelas avaliações das figuras Figura 5.3 e Figura 5.4, constata-se que as escórias do grupo B apresentaram os melhores resultados de quantidade e densidade de micro inclusões presentes no aço.

Os itens a seguir buscarão analisar as características das escórias dos grupos A, B e C em relação aos itens:

- Capacidade de absorção de inclusões;
- Viscosidade e fração de líquidos;
- Dessulfuração;
- Proteção refratária;
- Absorção de hidrogênio.

Esta avaliação e comparação entre os grupos de escória A, B e C em relação aos itens

anteriores será feita com o objetivo de verificar se houve alguma alteração em relação a estes itens, que possam ser prejudiciais para as propriedades da escória comprometendo o refino do aço provocando maior desgaste do refratário das panelas.

5.3. Capacidade de Absorção de Inclusões e Tensão Interfacial

As características de escória como ângulo de contato, tensão interfacial inclusão/escória foram avaliadas através dos diagramas ternários propostos por Choi et al (2002), no capítulo 3 (figuras 3.26 e 3.27), respectivamente.

Os valores de energia livre de Gibbs (ΔG) foram calculados pelo modelo proposto por Riboud, apresentado no capítulo 3 (equações 3.38 e 3.41). Estes cálculos e avaliações estão resumidos na Tabela V.3. A análise química das escórias foram ajustadas considerando apenas os óxidos CaO, SiO₂ e Al₂O₃.

Tabela V.3. Resumo de ângulo de contato, tensões interfaciais metal/escória e energia de Gibbs para absorção de inclusão pela escória.

Composição química ajustada			
	A	B	C
%CaO	62,64%	59,55%	59,18%
%SiO ₂	19,78%	12,84%	18,16%
%Al ₂ O ₃	17,58%	27,61%	22,66%
θ	55,0	52,0	54,4
$\sigma_{M/E}$ (N/m)	450	400	435
ΔG emersao (J)	-1590	-1540	-1575
ΔG separação completa (J)	-690	-740	-705

Apesar das diferenças não serem muito significativas, percebe-se na Tabela V.3 que a escória A tem a maior energia livre de Gibbs (-690), quando comparada às escórias B e C (-740 e -705). A melhor condição de absorção de inclusões de Al₂O₃ é explicada nos itens a seguir. O valor mais negativo deste parâmetro significa melhores condições de

captação de inclusões.

5.3.1. Ângulo de contato inclusão e escória

A Figura 5.5 mostra os resultados da avaliação do ângulo de contato entre escória e inclusão para as escórias A, B e C no sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 1600°C .

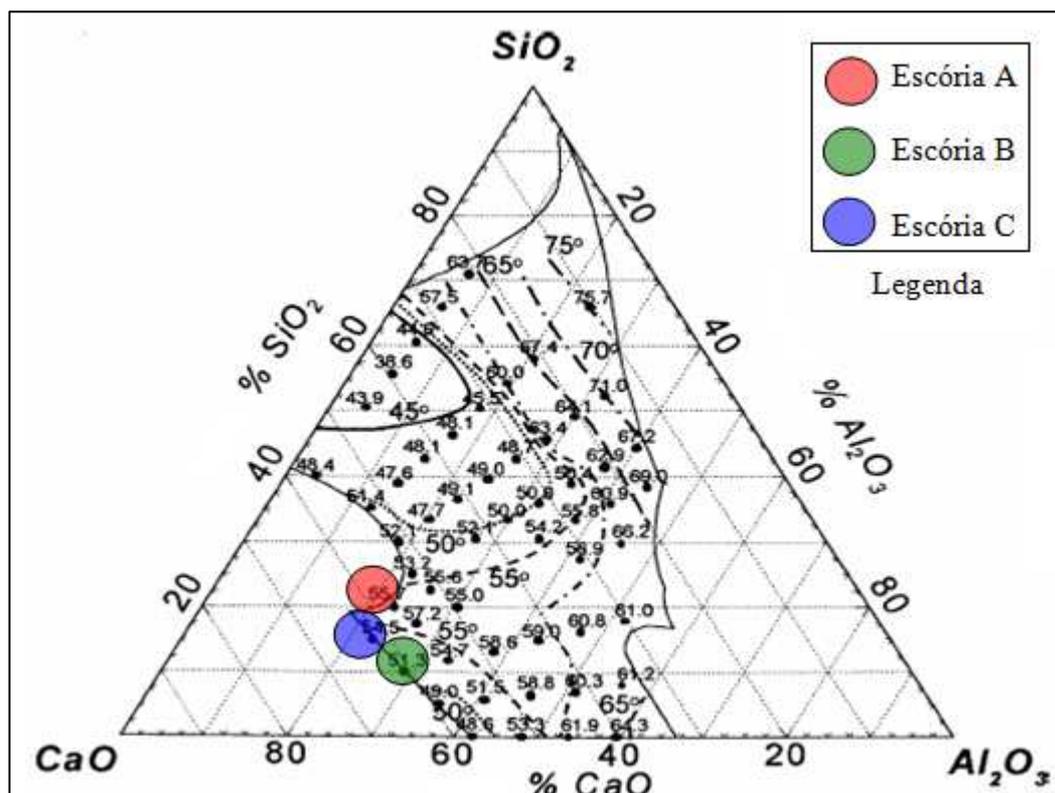


Figura 5.5. Ângulo de contato entre inclusão de Al_2O_3 e escória em função da composição química de escória no sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 1600°C (Choi et al, 2003).

A Figura 5.5 mostra que a escória B possui o menor ângulo de contato do que as escórias A e C. Um menor ângulo de contato favorece o aumento da molhabilidade da inclusão de Al_2O_3 pela escória. Um menor ângulo de contato reduzirá também a tensão interfacial entre inclusão e escória, observado na figura 5.6.

5.3.2. Tensão interfacial inclusão e escória

A Figura 5.6 mostra os resultados da avaliação da tensão interfacial entre escória e inclusão para as escórias A, B e C no sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃ a 1600°C.

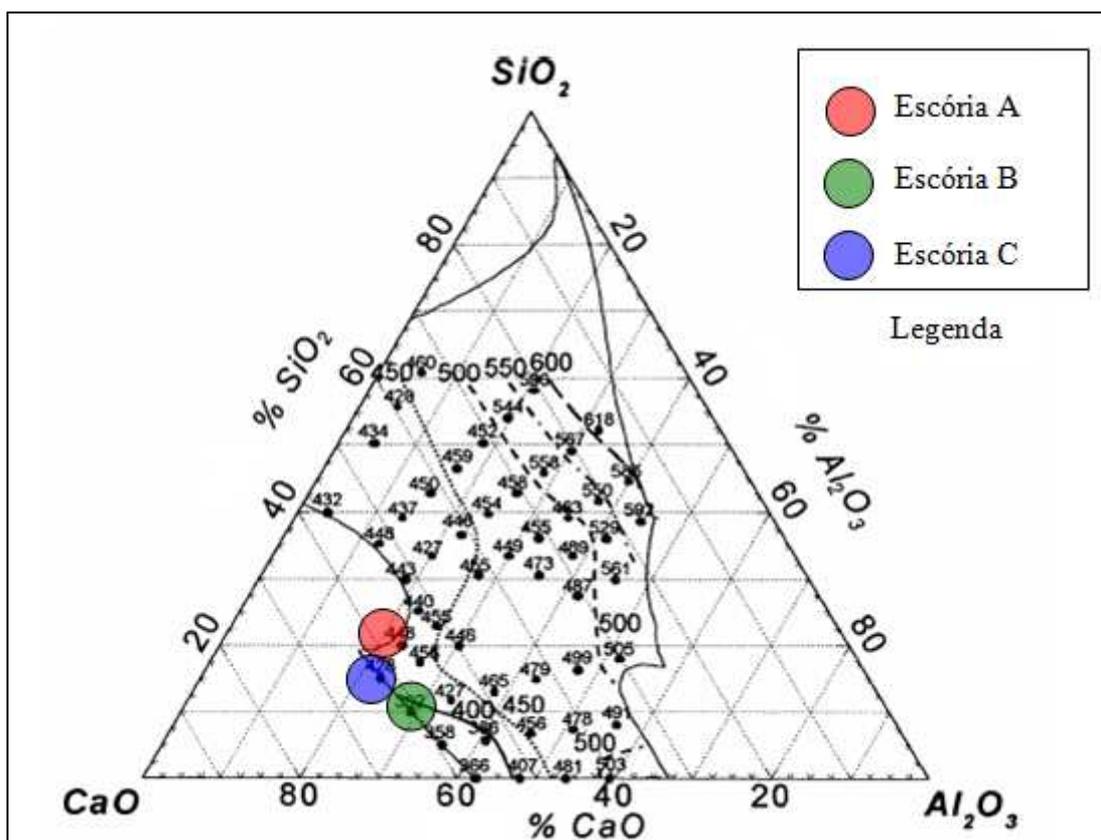


Figura 5.6. Tensão interfacial ($\times 10^{-3}$ N/m) entre o sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃ e inclusão de Al₂O₃ (Choi et al, 2003).

A Figura 5.6 mostra que a escória B possui uma menor tensão interfacial entre escória e inclusão do que as escórias A e C. Uma menor tensão interfacial entre inclusão e escória também favorece a molhabilidade da inclusão de Al₂O₃ pela escória, reduzindo a quantidade de micro inclusões presentes no aço.

5.3.3. Taxa de dissolução de Al_2O_3 na escória

A Figura 5.7 mostra a taxa de dissolução ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) inclusões de Al_2O_3 na escória.

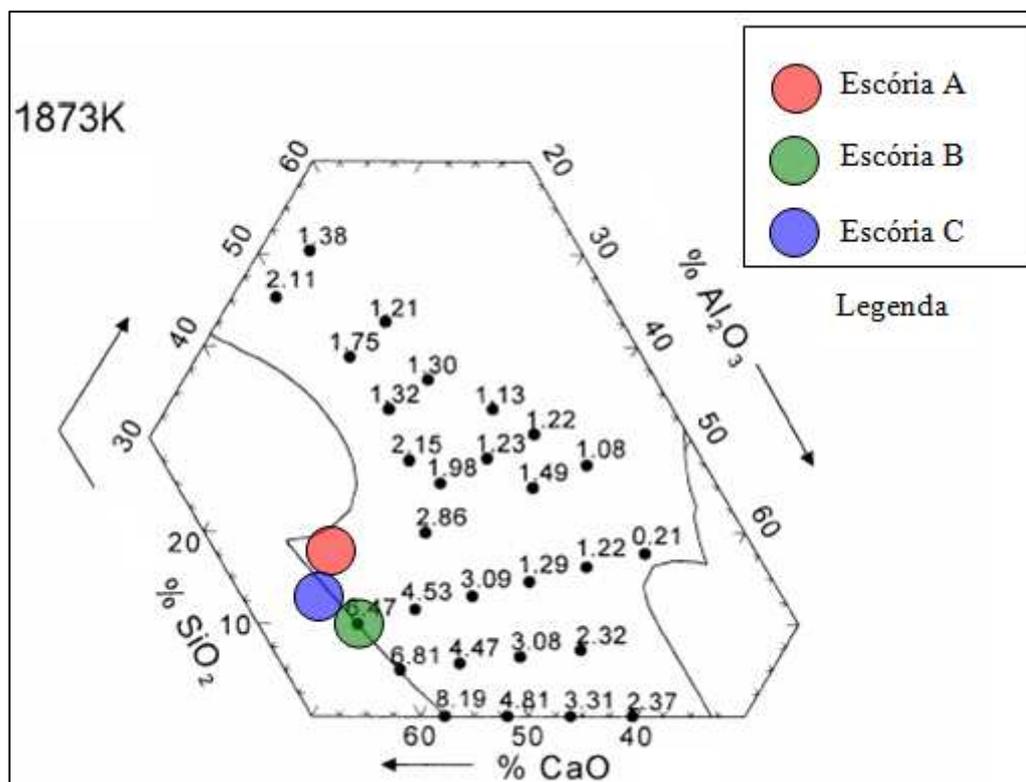


Figura 5.7. Taxa de dissolução de inclusões de Al_2O_3 na escória (Choi et al, 2002).

Percebe-se na Figura 5.7 que a escória B apresenta a maior taxa de dissolução de inclusões de Al_2O_3 quando comparada às escórias A e C. Este aumento na taxa de dissolução de inclusões significa um aumento na absorção de inclusões de Al_2O_3 pela escória, o que favorece uma maior limpidez do aço em tempos menores.

5.3.4. Força motriz ou diferença de concentração de Al_2O_3

A Figura 5.8 mostra a avaliação da força motriz ou diferença de concentração entre a quantidade de Al_2O_3 na escória e a concentração de saturação de Al_2O_3 na escória.

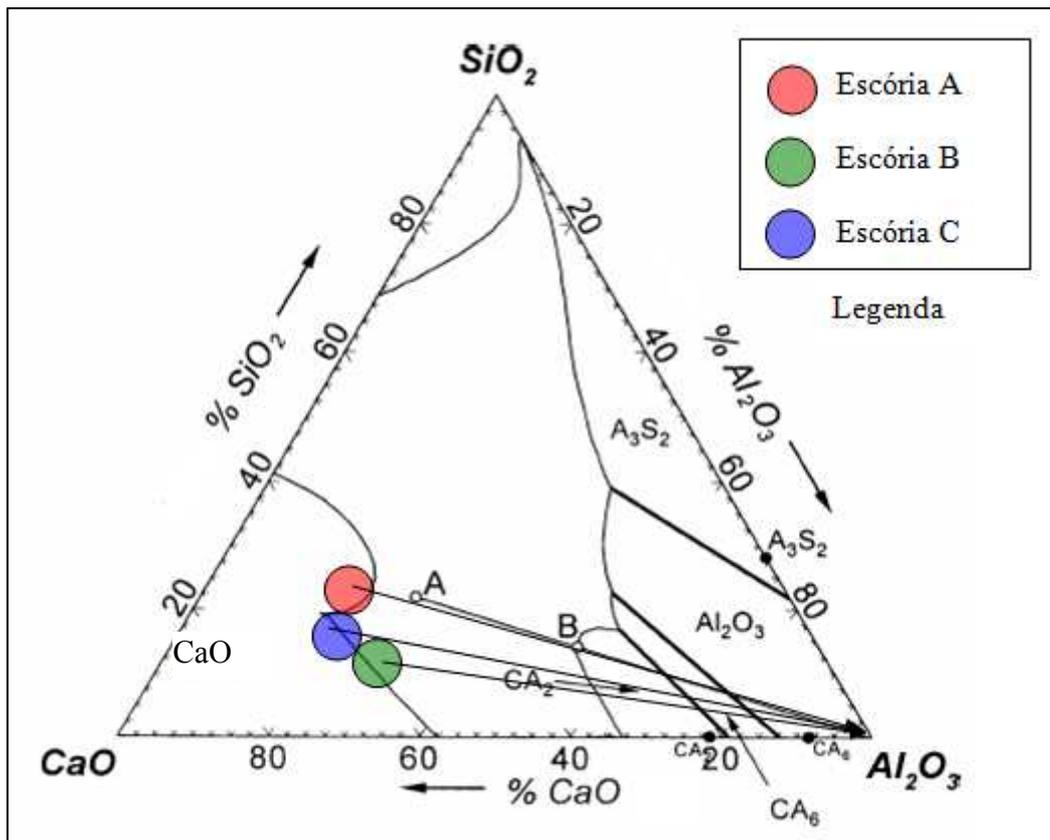


Figura 5.8. Diagrama de fases isotérmico do sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃ indicando as primeiras fases a serem formadas quando escórias líquidas estão em contato com Al₂O₃ sólida (Choi et al, 2002).

Percebe-se que as escórias A, B e C têm comportamentos similares em relação à diferença de concentração de Al₂O₃ na escória e seu ponto de saturação, mas é importante ressaltar que esta diferença é máxima para todas as escórias, sem situar-se no campo de saturação de CaO, o que prejudicaria propriedades como viscosidade. Este aspecto será discutido posteriormente.

A Figura 5.9 caracteriza as diferentes regiões do diagrama ternário CaO-SiO₂-Al₂O₃, em relação ao parâmetro $\Delta C / \eta$.

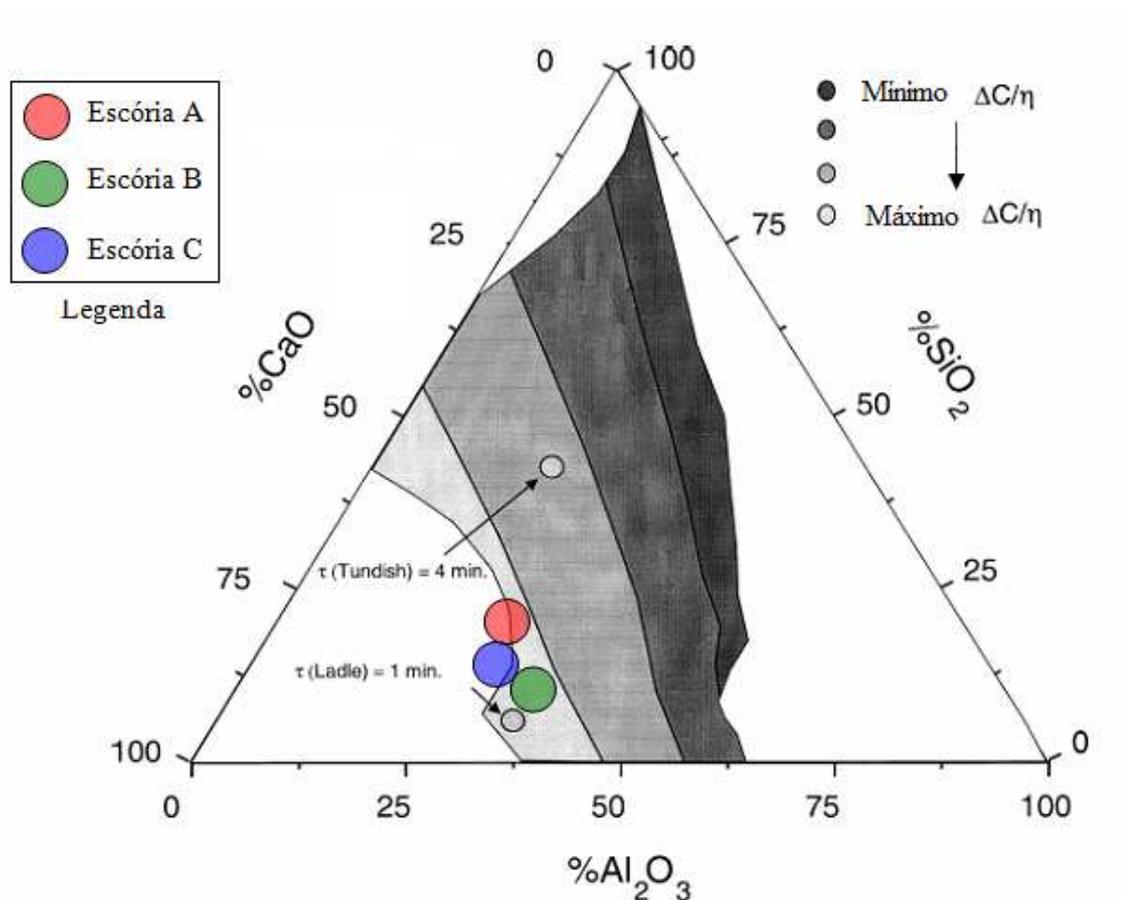


Figura 5.9. Figura esquemática de $\Delta C/\eta$ na região de escória líquida a 1600°C para o sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃ (Valdez, 2006).

A Figura 5.9 mostra que as 3 escórias estão situadas no melhor campo da razão $\Delta C/\eta$, o que favorece a remoção das inclusões presentes no aço pela escória.

5.4. Viscosidade, Fração de Líquidos e Temperatura Liquidus da Escória

Neste item serão avaliadas a viscosidade, fração de líquidos e temperatura liquidus das escórias A, B e C.

5.4.1. Viscosidade

Para o cálculo da viscosidade do líquido foi utilizado o modelo de Urbain descrito na seção 3.1.2. A viscosidade da escória foi avaliada através da equação proposta por Eistein-Roscoe no capítulo 3 (equação 3.19), que incorpora o efeito da fração de sólidos na escória.

A figura 5.10 mostra a variação das viscosidades das escórias em função da temperatura de trabalho em todas as etapas de processo da aciaria, que utilizam a escória de refino secundário para seus respectivos tratamentos: forno panela, desgaseificador à vácuo, estação de rinsagem e lingotamento contínuo.

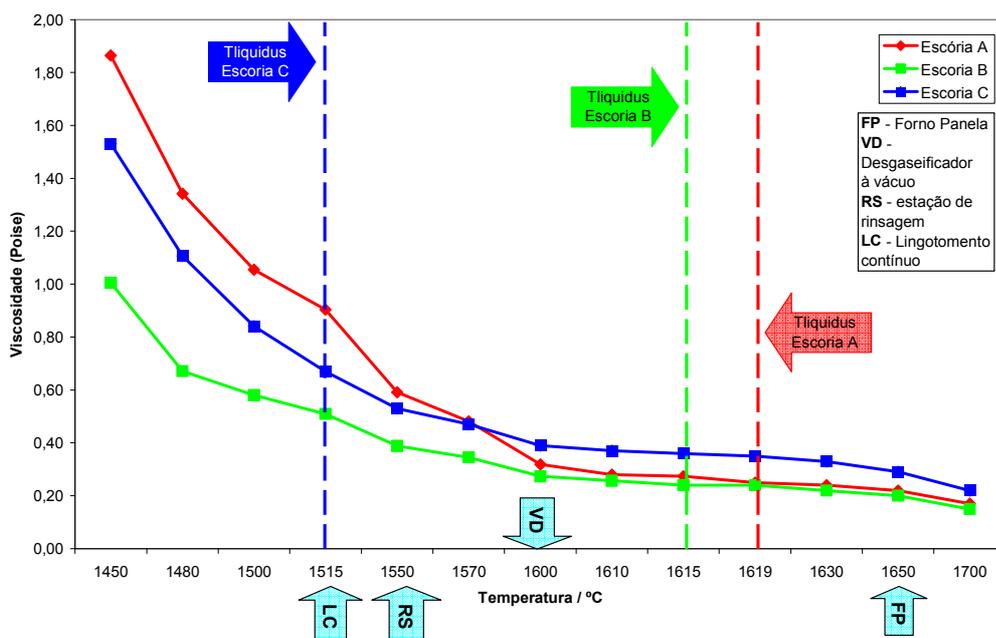


Figura 5.10. Variação da viscosidade de escórias versus temperatura.

A figura 5.10 mostra que a escória B apresenta a menor viscosidade quando comparada às escórias A e C para toda a faixa de temperatura de trabalho, o que significa uma melhor condição da escória para absorção de inclusões e também na promoção das reações de refino.

5.4.2. Avaliação da temperatura liquidus e fração de líquidos da escória

Foram avaliadas a fração de líquidos e temperatura liquidus da escória através do software Thermocalc.

Na Figura 5.11 são mostrados os resultados para a escória A, incluindo a temperatura liquidus, variação da fração de sólidos em função da redução de temperatura e a identificação das fases formadas durante o resfriamento.

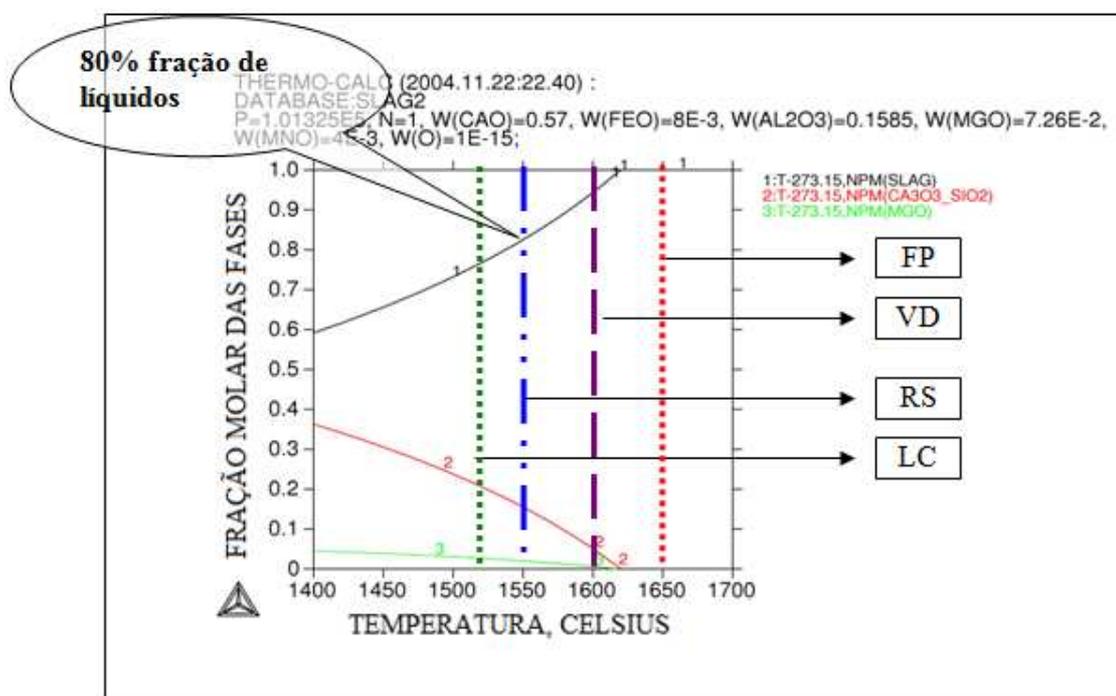


Figura 5.11. Variação da fração de sólidos em função da temperatura de trabalho para a escória do grupo A.

A temperatura liquidus da escória do grupo A é 1619°C. Para este grupo, o primeiro sólido formado é o composto $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$.

Através da Figura 5.11 é possível avaliar a fração de líquidos da escória em cada equipamento da aciaria. Para a escória do grupo A, a fração de liquidus no desgaseificador à vácuo é de 92% enquanto que na estação de rinsagem a fração de líquidos é de 80%.

Na Figura 5.12 são apresentadas a temperatura liquidus e a variação da fração de sólidos em função da redução de temperatura, com indicação das fases formadas durante o resfriamento de escórias do grupo B.

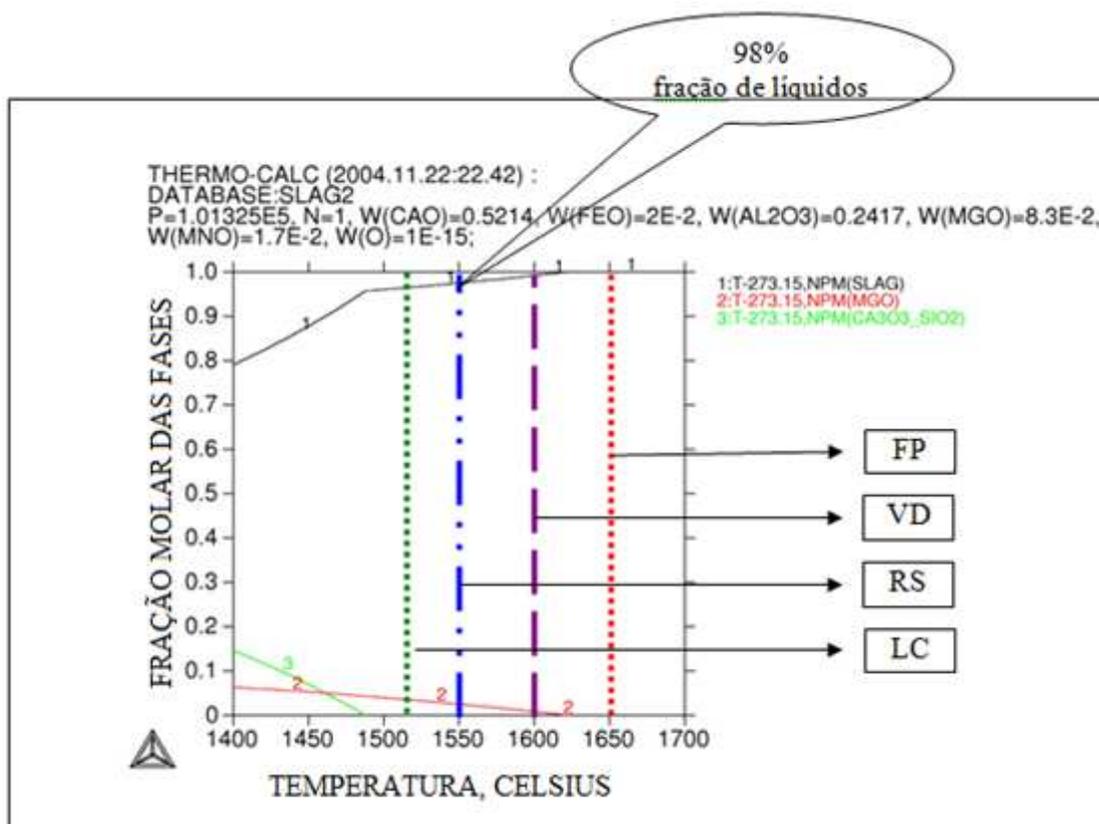


Figura 5.12. Fração de sólidos em função da temperatura de trabalho da escória do grupo B.

A temperatura liquidus da escória do grupo B é 1615°C. O primeiro sólido formado é o composto MgO.

Para a escória do grupo B, a fração de líquidos no degaseificador à vácuo é de 99% enquanto que na estação de rinsagem a fração de líquidos é de 98%, mostrando um incremento significativo na fração de líquidos na escória, em relação às escórias do grupo A, o que representa uma melhoria na absorção de inclusões. A variação da fração de sólidos com a temperatura é pequena até 1500°C onde começa se forma a fase $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ onde altera significativamente a fração de sólidos na escória.

A Figura 5.13 apresenta a temperatura liquidus e a variação da fração de sólidos em função da redução de temperatura. As fases formadas durante o resfriamento são também identificadas.

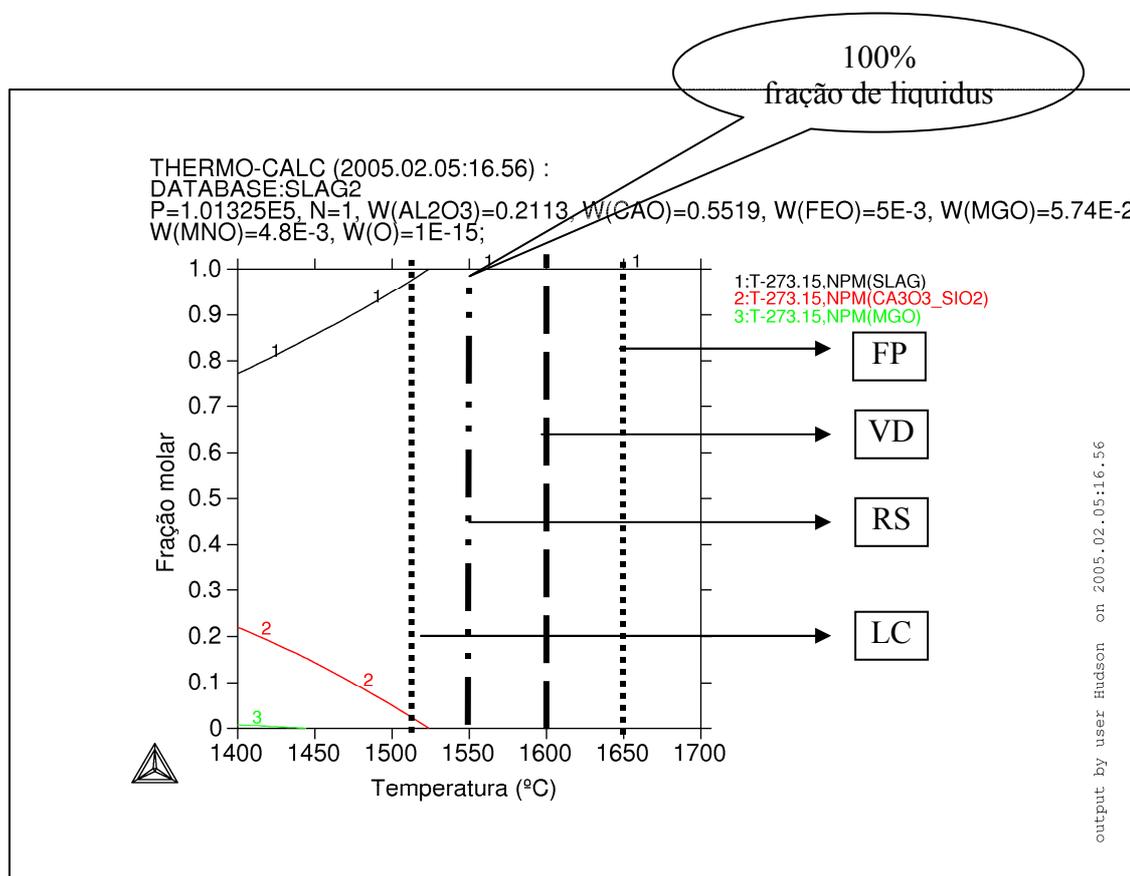


Figura 5.13. Fração de sólidos em função da temperatura de trabalho da escória do grupo C.

A temperatura liquidus da escória do grupo C é 1515°C. Para a escória do grupo C, o primeiro sólido formado é o composto $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. A saturação de MgO ocorre na temperatura de 1440°C, o que representa um risco para o desgaste refratário de painéis de aço. O teor de MgO é igual a 5,74%, o que está longe do ponto de saturação, que seria em torno de 8% de MgO, conforme avaliação realizada no Thermocalc.

Para a escória do grupo C, a fração de líquidos no desgaseificador à vácuo é de 100%, o mesmo acontecendo na estação de rinsagem. Esta escória apresenta-se com uma fração de líquidos muito alta (100%) e não há saturação em MgO, o que representa um risco de termos de desgaste refratário.

As escórias dos grupos A, B e C foram também avaliadas através de diagramas pseudo-quaternários no sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ a 1600°C para verificação da temperatura liquidus da escória e verificação das fases formadas no resfriamento. Serão realizadas comparações entre a avaliação pelo diagrama ternário e com o software Thermocalc.

A Figura 5.14 mostra a localização da escória do grupo “A” no diagrama ternário no sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$.

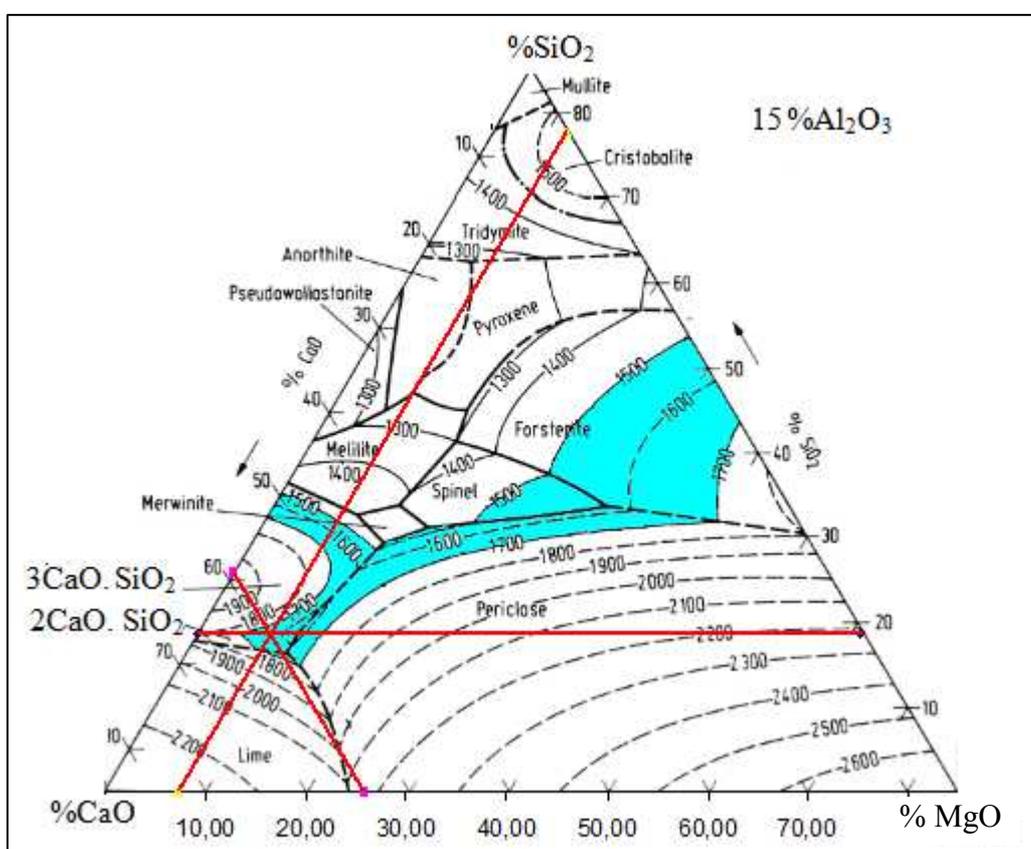


Figura 5.14. Localização da escória do grupo A no diagrama ternário no sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$. (Slag Atlas, 1981)

A avaliação da escória do grupo A através do diagrama ternário mostra que a temperatura liquidus está entre 1600°C e 1700°C . A escória encontra-se no campo de estabilidade da fase $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, que é a primeira fase formada durante a redução de

temperatura da escória. As avaliações da temperatura liquidus e da primeira fase formada estão de acordo com a avaliação realizada pelo Thermocalc (figura 5.12).

A localização da escória do grupo “B” no diagrama ternário no sistema CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃ a 1600°C é apresentada na Figura 5.15

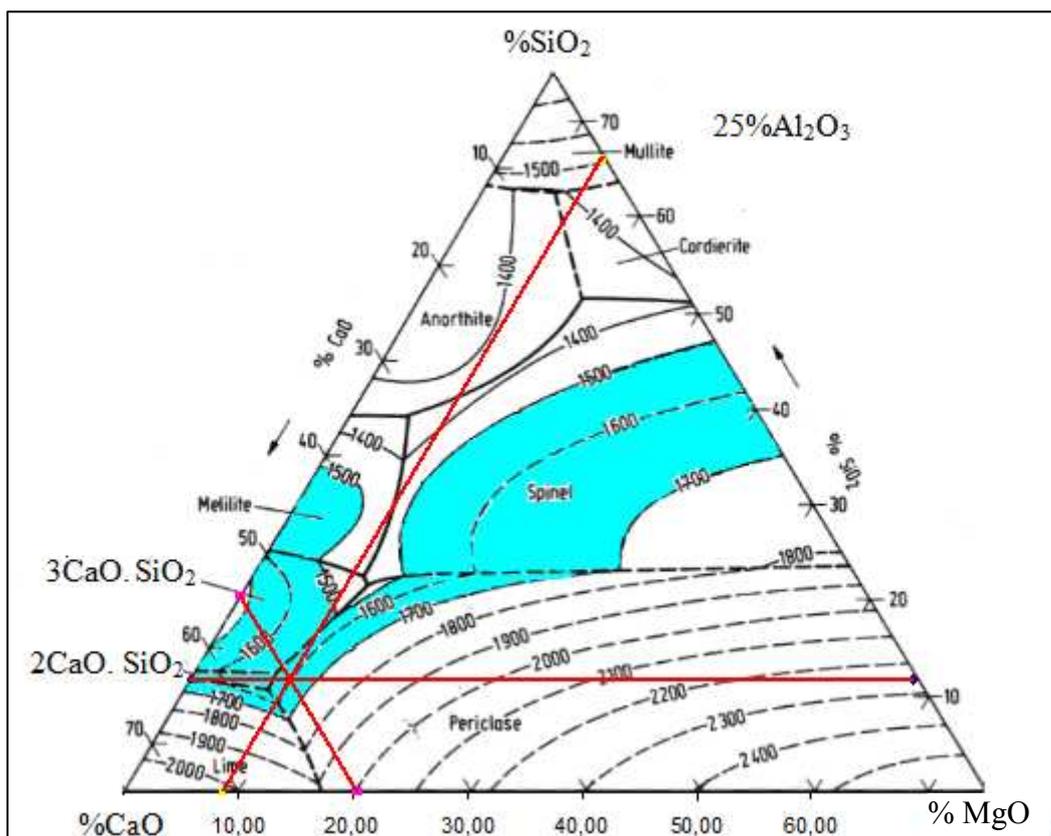


Figura 5.15. Localização da escória do grupo B no diagrama ternário no sistema CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃.

A temperatura liquidus da escória está em torno de 1600°C. A escória encontra-se no campo de estabilidade da fase periclasio, que é a primeira fase a cristalizar no resfriamento. A avaliação da temperatura liquidus e da primeira fase formada estão novamente de acordo com a avaliação realizada pelo Thermocalc (Figura 5.12).

A Figura 5.16 apresenta o diagrama ternário no sistema CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃, com indicação da localização da escória do grupo C.

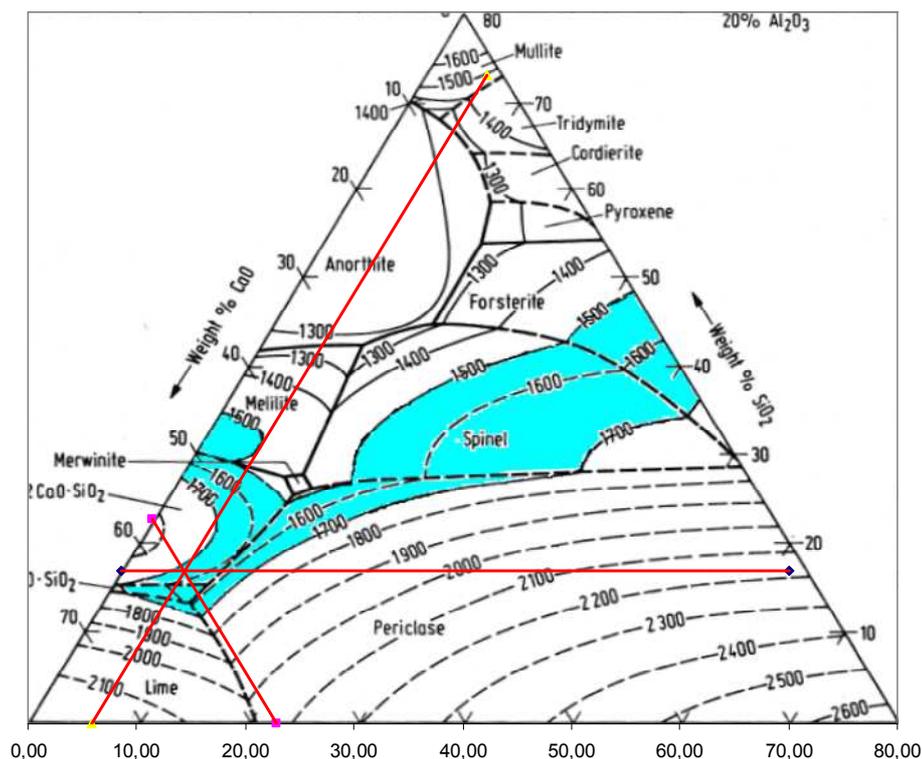


Figura 5.16. Localização da escória do grupo C no diagrama ternário no sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$.

A temperatura liquidus desta escória está entre 1600°C e 1700°C . O primeiro sólido a ser formado no resfriamento é o $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$.

A temperatura liquidus e a fase formada não estão de acordo com a avaliação realizada pelo Thermocalc (Figura 5.13). A temperatura liquidus prevista no Thermocalc para a escória do grupo C foi de 1524°C , bem diferente da informada no diagrama ternário. A primeira fase formada no Thermocalc foi a fase $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, enquanto que no diagrama ternário a primeira fase formada foi $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$.

Esta diferença pode estar associada ao fato de estar utilizando o diagrama com 20% de Al_2O_3 enquanto que o teor de Al_2O_3 na escória do grupo C foi de 21% de Al_2O_3 . Além disso, o campo de estabilidade do $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ é bem pequeno e qualquer desvio na composição da escória pode alterar a fase a ser formada.

O aumento do teor de Al_2O_3 na escória para 25% mostrou a melhor faixa de composição química sob o ponto de vista de viscosidade e quantidade de fração de sólidos na escória. De forma geral, as avaliações realizadas entre o software Thermocalc e o diagrama ternário foram coerentes na avaliação das escórias dos grupos A, B e C.

No próximo item será realizada uma avaliação das escórias em relação a proteção refratária.

5.5. Proteção Refratária

Neste item serão avaliados os teores de MgO de saturação das escórias dos grupos A, B e C. Para esta avaliação foi utilizado o software Thermocalc através da avaliação da fases formadas. A formação da primeira fase de MgO na escória indica o teor em que ocorre a saturação de MgO.

A Figura 5.17 mostra a escória do grupo “A” avaliada em termos de MgO de saturação na escória através do software Thermocalc a $1600^\circ C$ utilizando o banco de dados *slag*. Como dados de entrada foram utilizados as seguintes condições:

- Pressão de 1,0 atm;
- Temperatura de $1600^\circ C$;
- Massa de 1,0 mol;
- Análise química da escória do grupo A, permitindo a variação de SiO_2 no sistema;
- Remoção das fases gasosa e ferro líquido na escória para cálculo do equilíbrio.

As fases formadas no Thermocalc são identificadas nos gráficos de avaliação (figura 5.17) através de diferentes cores e números (1, 2, 3, 4, etc...) Cada uma destas fases formadas representam a fase estável no momento da redução do teor de MgO na escória. A fase “1” designada como slag representa a fase líquida da escória. O eixo “x” do gráfico representa a fração molar das fases.

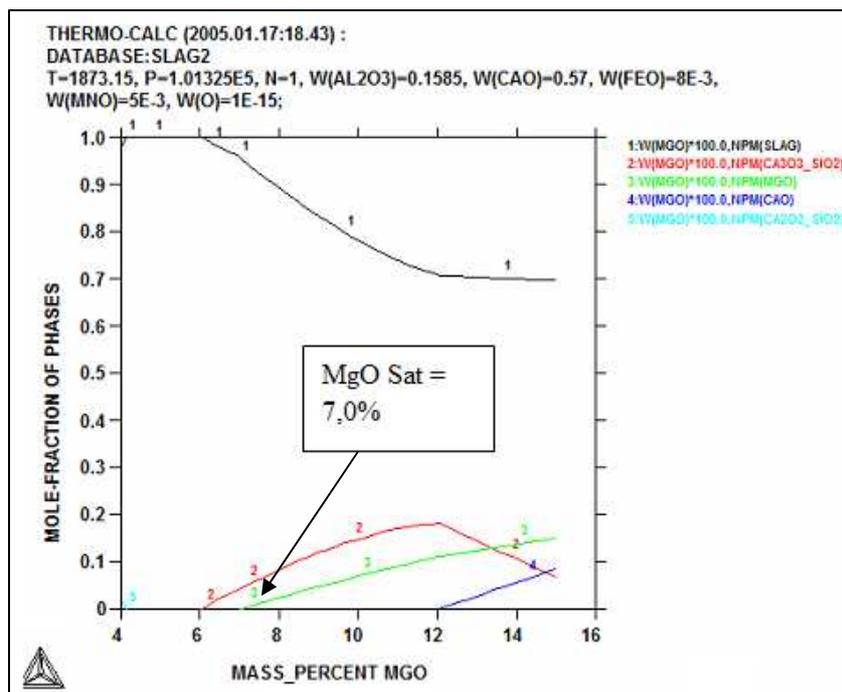


Figura 5.17. Determinação do teor de saturação da escória do grupo A em MgO através do software Thermocalc a 1600°C.

O teor de MgO de saturação na escória do grupo A é igual a 7,0%. O teor de MgO na escória do grupo A é igual a 7,26% o que mostra que a escória está saturada em MgO protegendo o refratário de painéis de aço garantindo a segurança operacional na aciaria.

A Figura 5.18 mostra a escória do grupo “B” avaliada em termos de MgO de saturação na escória através do software Thermocalc a 1600°C.

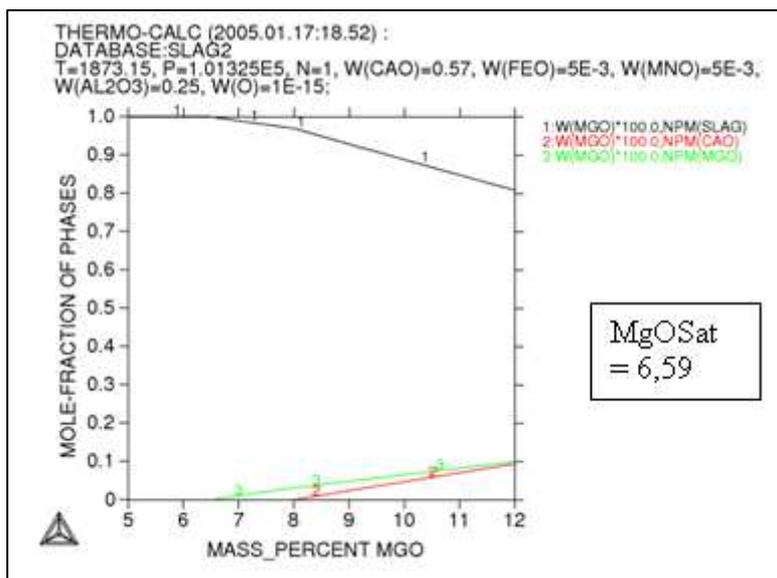


Figura 5.18. Determinação do teor de saturação da escória do grupo B em MgO através do software Thermocalc a 1600°C

O teor de MgO de saturação na escória do grupo B é igual a 6,59%, de acordo com a previsão do teor de MgO na escória do grupo B é igual a 8,3%, indicando que a escória está saturada em MgO, em uma temperatura de 1600°C.

A Figura 5.19 mostra a escória do grupo “C” avaliada em termos de MgO de saturação na escória através do software Thermocalc a 1600°C.

O teor de MgO de saturação na escória do grupo C é igual a 7,54%. O teor de MgO na escória do grupo C é igual a 5,74%. Desta forma, esta escória não está saturada em MgO.

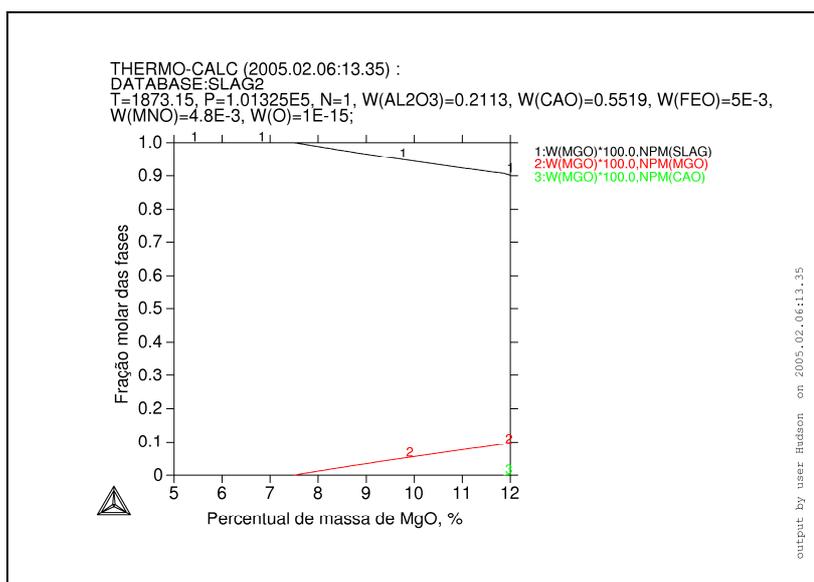


Figura 5.19. Determinação do teor de saturação da escória do grupo C em MgO através do software Thermocalc a 1600°C

A avaliação da proteção refratária entre as escória A e B mostrou que o aumento de Al_2O_3 na escória reduz o MgO de saturação necessário para uma proteção refratária, conforme figura 3.12, reduzindo de 7,0% de MgO na escória A e 6,59% na escória B.

Quando compara-se as escória B e C, conclui-se que o aumento de Al_2O_3 combinado com o aumento de SiO_2 na escória, aumenta a necessidade de MgO na escória para promover a proteção refratária.

No item 5.6 serão discutidos os resultados das escórias em relação a dessulfuração.

5.6. Dessulfuração

Neste item serão avaliadas as condições das escórias dos grupos A, B e C para realizar a dessulfuração do aço.

Serão avaliados: capacidade de sulfeto conforme gráfico 3.15, coeficiente de partição de enxofre conforme equação 3.28 e gráfico 3.16, índice real de dessulfuração através das análises químicas de aço para enxofre e coeficiente de partição de enxofre entre metal e

escória.

A Figura 5.20 mostra a capacidade de sulfetos (equação 3.28) dos grupos A, B e C em relação a capacidade de sulfeto. A escória do grupo “B” apresenta a melhor capacidade de sulfeto quando comparadas às escória A e C.

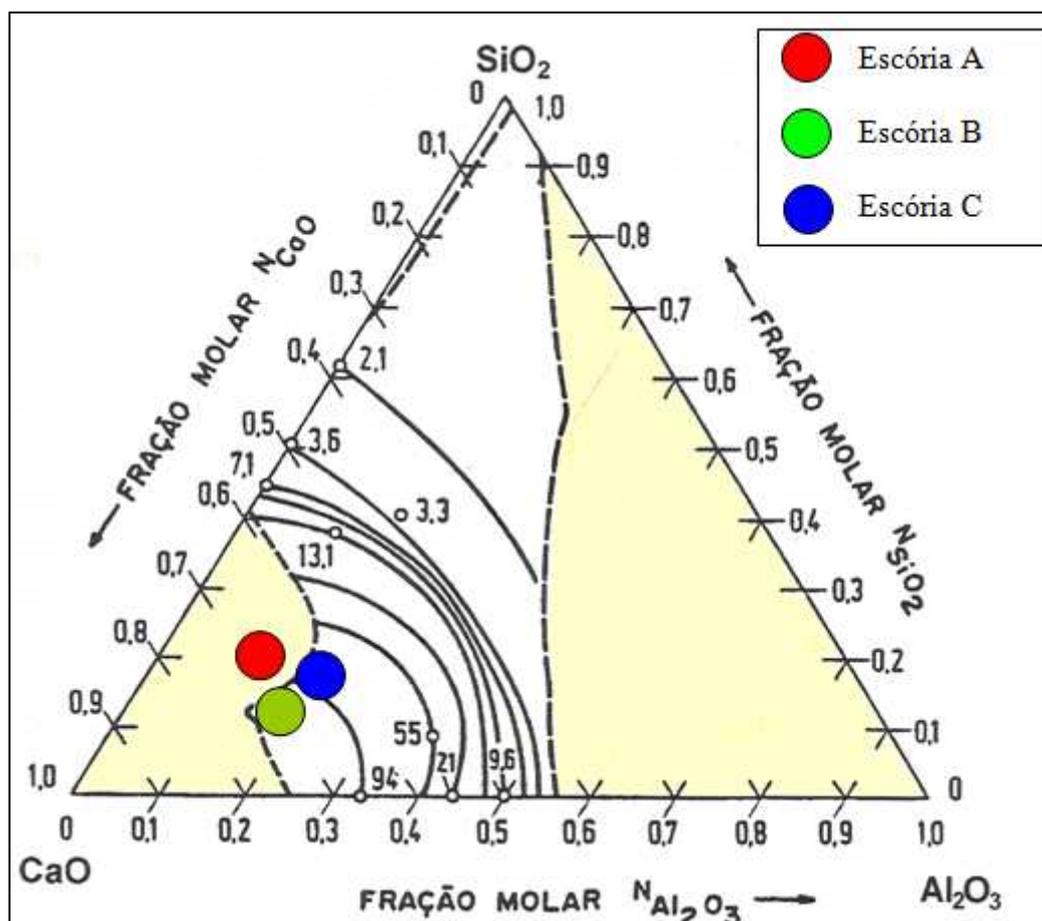


Figura 5.20. Avaliação das escórias dos grupos A, B e C no diagrama ternário CaO-SiO₂-Al₂O₃ a 1650°C mostrando capacidade de sulfeto (Gaye, 1989).

A Figura 5.21 mostra a avaliação da partição de enxofre para as escórias dos grupos A, B e C em relação a coeficiente de partição do enxofre de escória e aço e na chegada do forno panela (amostra FP01) e amostras de aço e escória na saída da estação de rinsagem (amostra RS99).

Não houve grandes diferenças entre a capacidade de enxofre das 03 escórias. A escória do grupo B apresentou uma pequena melhoria no valor de capacidade de sulfeto quando

comparada às escórias dos grupos A e C.

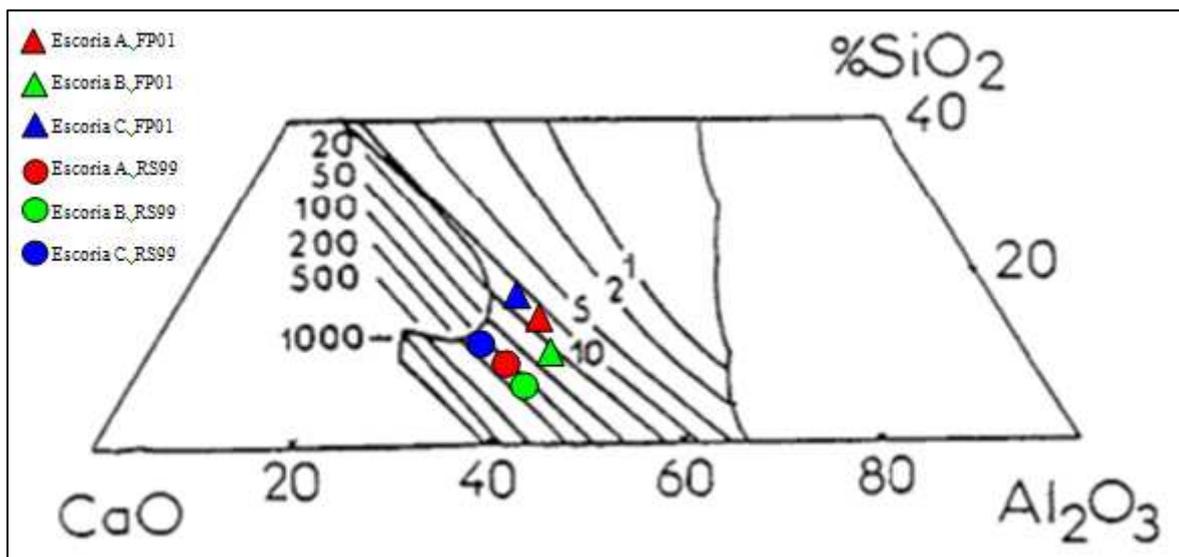


Figura 5.21. Avaliação do coeficiente de partição de enxofre para as escórias A, B e C (Gaye, 1989).

As figuras Figura 5.22, Figura 5.23 e Figura 5.24 apresentam as variações dos teores de enxofre ao longo do processo de produção do aço, usando as escórias dos grupos A, B e C, respectivamente. Nestas figuras tem a seguinte simbologia:

LD01 = amostra de aço retirada ao fim de corrida e antes do vazamento no convertedor LD;

FP01 = amostra de aço retirada no início de corrida do forno panela;

VD01 = amostra de aço retirada no fim de corrida do forno panela;

RS01 = amostra de aço retirada no fim de corrida no desgaseificador à vácuo;

FP99 = amostra de aço retirada no fim de corrida na estação de rinsagem;

A Figura 5.22 mostra a variação do teor de enxofre no aço com o uso da escória A. A maior queda do teor de enxofre ocorreu no equipamento FP, pois as condições para uma boa dessulfuração são favoráveis:

- Maior volume de escória;
- Temperatura adequada de escória;
- Agitação intensa através de argônio causando interação entre aço e escória;
- Basicidade binária (CaO/SiO_2) adequada;
- Alta fração de liquidus na escória;
- Tempo de processamento de 35 minutos.

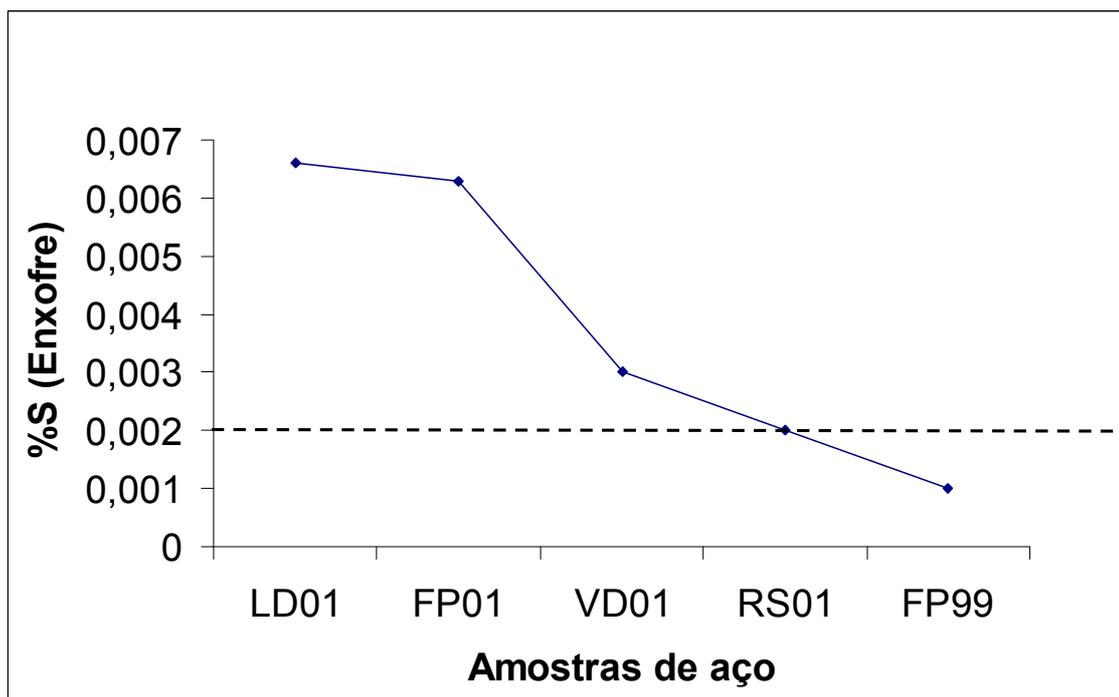


Figura 5.22. Variação do teor de enxofre no aço com o uso da escória A.

A Figura 5.23 mostra a variação do teor de enxofre no aço com o uso da escória B. Neste caso, a maior queda do teor de enxofre ocorreu entre o vazamento do convertedor LD e o forno panela. Este fato pode ser atribuído ao aumento de capacidade de sulfeto na escória B quando comparada às escórias A e C.

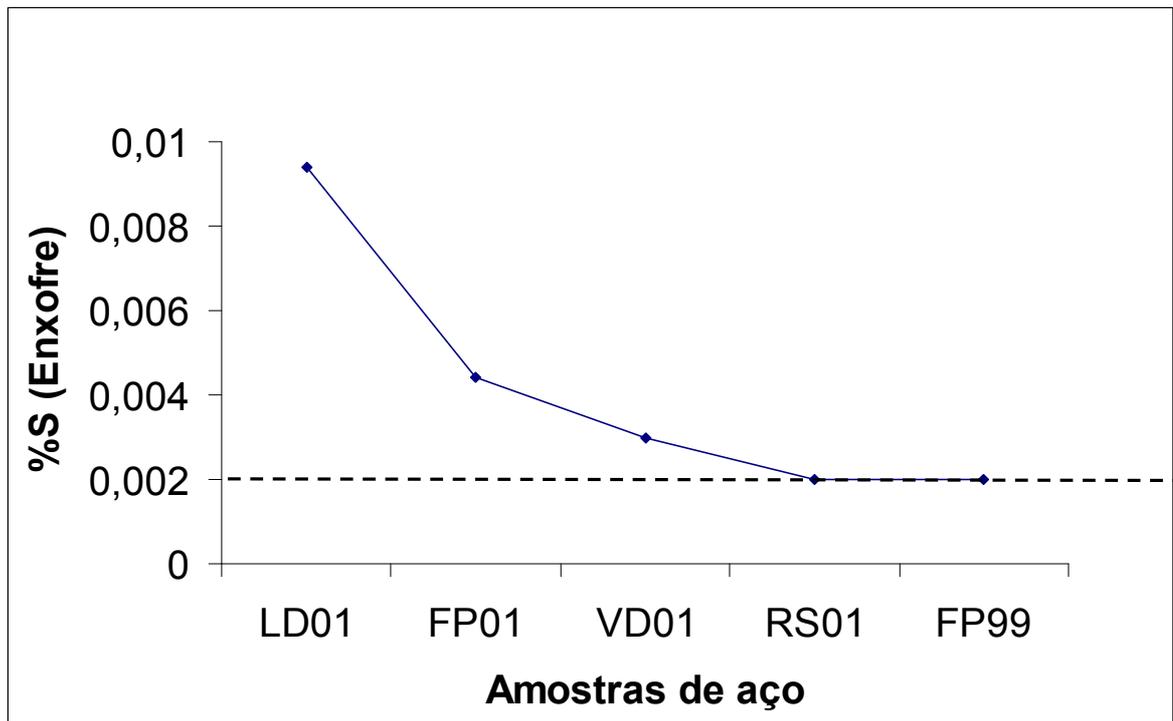


Figura 5.23. Avaliação da taxa de dessulfuração para a escória B.

A Figura 5.24 mostra a variação do teor de enxofre no aço com o uso da escória C. A redução do teor de enxofre ocorreu no equipamento VD, que assim como o forno panela tem as melhores condições de dessulfuração, como já citado anteriormente.

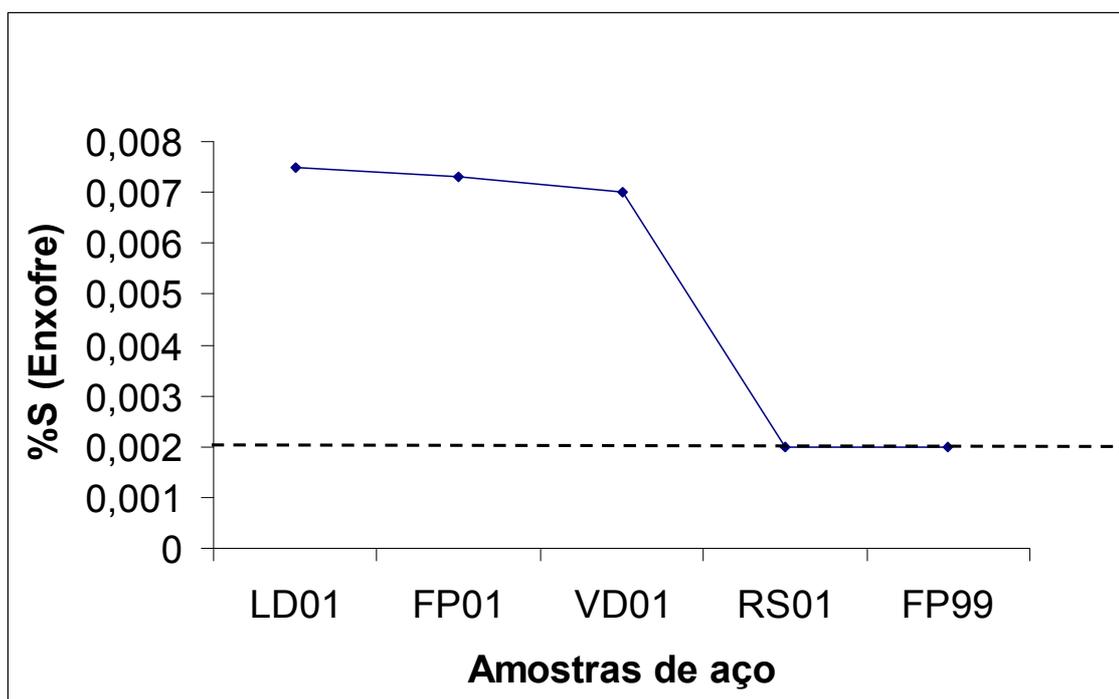


Figura 5.24. Avaliação da taxa de dessulfuração para a escória C.

As escórias propostas nos grupos B e C continuam atendendo a especificação química de enxofre para este aço, igual a escória A.

É importante perceber que a taxa de dessulfuração para cada uma das corridas está em função das condições do equipamento como, por exemplo, condições de funcionamento do plug.

No item 5.7 as escórias serão avaliadas em relação a absorção de hidrogênio.

5.7. Absorção de Hidrogênio

Segundo a de Lingras (1984) e Sosinsky e Sommerville (1986) quanto maior a basicidade ótica (BO) e capacidade de água de uma escória (COH) maior seria a incorporação de hidrogênio no aço através da escória.

A fim de avaliar se estas teorias estavam corretas quando informa que uma escória mais

básica incorpora mais hidrogênio ao aço do que uma escória ácida, mediu-se o *pickup* de hidrogênio entre a entrada e saída da corrida no forno panela.

Os valores de BO e COH para as escórias A, B e C são apresentadas na tabela V.4.

Tabela V.4. Valores de Basicidade ótica e COH para as as escórias A, B e C

Escória	A	B	C
BO	0,76	0,76	0,75
COH	1689,8	1711,9	1496

Pelos valores acima percebe-se que não há uma grande diferença entre os valores de BO e entre os valores de COH há um valor menor para a escória C e, portanto deveria ter um menor *pickup* de hidrogênio no aço sob a influência da escória.

As medições de hidrogênio foram realizadas através do equipamento Hydris fornecido pela empresa Eletrocnite. Segundo a empresa, o erro na medição é de 10%.

A Figura 5.25 mostra a variação do teor de hidrogênio no aço com o uso das escórias A, B e C na entrada e saída do forno panela.

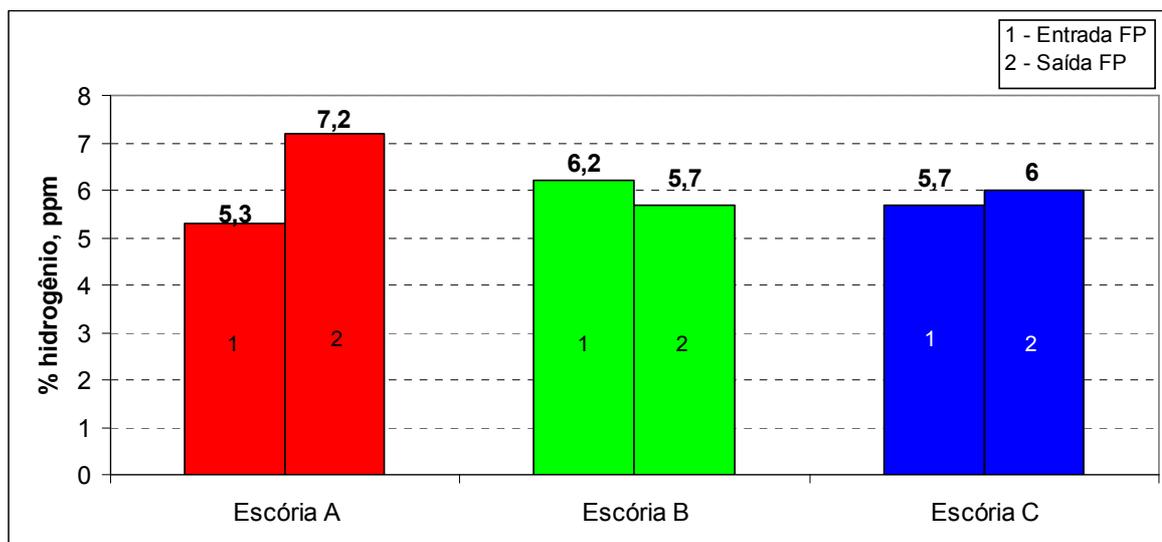


Figura 5.25. Comparação entre *pickup* de hidrogênio entre as escórias A, B e C.

Percebe-se que as escórias B e C têm *pickup* de hidrogênio menores que as escórias A. No caso da escória B não houve um *pickup* de hidrogênio, mas sim uma redução o que pode ser explicado pelo erro de medição do equipamento, conforme informado pelo fabricante.

Não percebe-se uma correlação direta dos valores de BO e COH com o *pickup* de hidrogênio no FP.

Devido a problemas técnicos na lança de medição e atrasos de produção no forno panela durante as medições de *pickup* de hidrogênio, os dados coletados ainda não são suficientes para afirmar que uma escória com maior fração de líquidos no forno panela seja eficaz para reduzir o *pickup* de hidrogênio, mas é um forte indício de que a teoria de Lingras esteja equivocada e que o principal fator para redução do *pickup* de hidrogênio no forno panela, considerando apenas a influência das escórias, seja a fração de líquidos na escória o que pode ser obtido através do aumento de Al_2O_3 na escória, conforme demonstrado neste trabalho. As escórias A, B e C possuem alta basicidade binária (CaO/SiO_2) para garantir uma boa dessulfuração no forno panela e, portanto, segundo Lingras, deveriam ter o mesmo *pickup* de hidrogênio, o que não aconteceu na prática.

Para a comprovação desta redução do *pickup* de hidrogênio devem-se coletar dados de mais corridas para verificar a real influência da fração de líquidos na escória, considerando principalmente outros fatores importantes como umidade de matéria prima, principalmente a cal e umidade relativa do ar.

5.8. Avaliações de Qualidade de Processo e Produto Final

Nesta seção serão analisados os gráficos de controle de nível no lingotamento contínuo, medições de oxigênio total nas amostras final no lingotamento contínuo e teor de oxigênio dissolvido no fim do convertedor LD, avaliação do índice de indicações defeitos no ultrassom e avaliação da composição química das inclusões, tamanho e

morfologia, durante as corridas com os diferentes grupos de escória.

5.8.1. Avaliação dos gráficos de lingotabilidade no lingotamento contínuo

Nesta seção, foi avaliado se as mudanças na escória de refino secundário interferiram no controle de nível de aço no molde no lingotamento contínuo.

Não serão apresentados aqui os gráficos de lingotamento contínuo para corridas que utilizam escórias convencionais do grupo A, pois a prática de lingotamento destas corridas são dominadas pelas equipes de qualidade e produção, não apresentando nenhum problema de controle de nível de aço no molde.

A Figura 5.26 apresenta o controle nível de aço no molde para uma corrida lingotada com a escória B. O gráfico de controle de nível é estável ao longo da corrida, não apresentando problemas de qualidade ligados ao desenvolvimento da escória proposta.

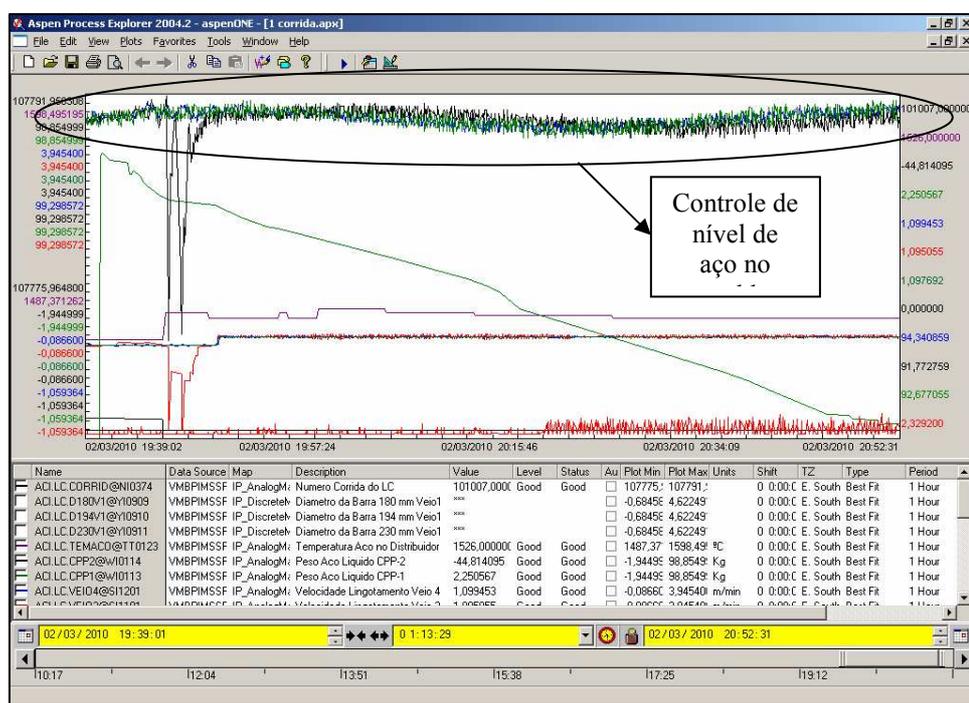


Figura 5.26. Gráfico de controle de nível de aço no molde para uma corrida utilizando a escória B.

A Figura 5.27 apresenta o controle nível de aço no molde para uma corrida lingotada com a escória C. Assim como para as escórias do grupo B, não houve nenhum problema

de controle de nível de aço no molde ligado a problemas relacionados à nova escória proposta.

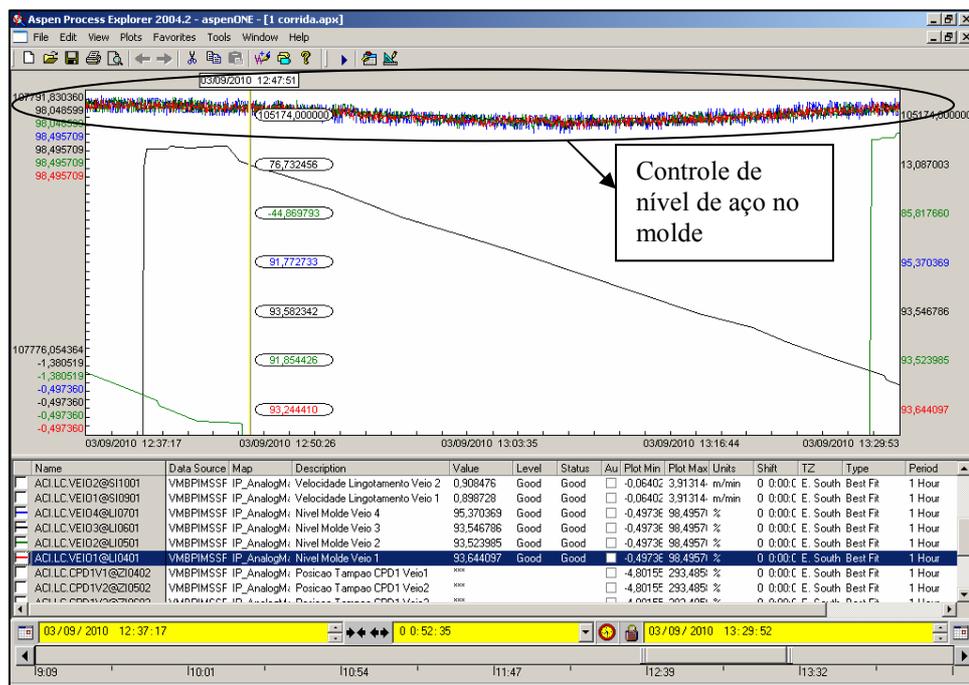


Figura 5.27. Gráfico de controle de nível de aço no molde para uma corrida utilizando a escória C.

5.8.2. Medições de oxigênio dissolvido no convertidor LD e Medições de Oxigênio total

Neste item serão apresentados resultados de oxigênio dissolvido no convertidor LD e valores de oxigênio total no produto final.

As medições de oxigênio total foram realizadas através de amostras retiradas no distribuidor após 20 minutos de lingotamento da corrida. As amostras foram analisadas no equipamento LECO TC500 no laboratório químico de aço da V&M do BRASIL.

A Figura 5.28 apresenta os resultados de oxigênio dissolvido no fim de corrida no convertidor LD e os valores de oxigênio total medidos através de amostras de aço no lingotamento contínuo.

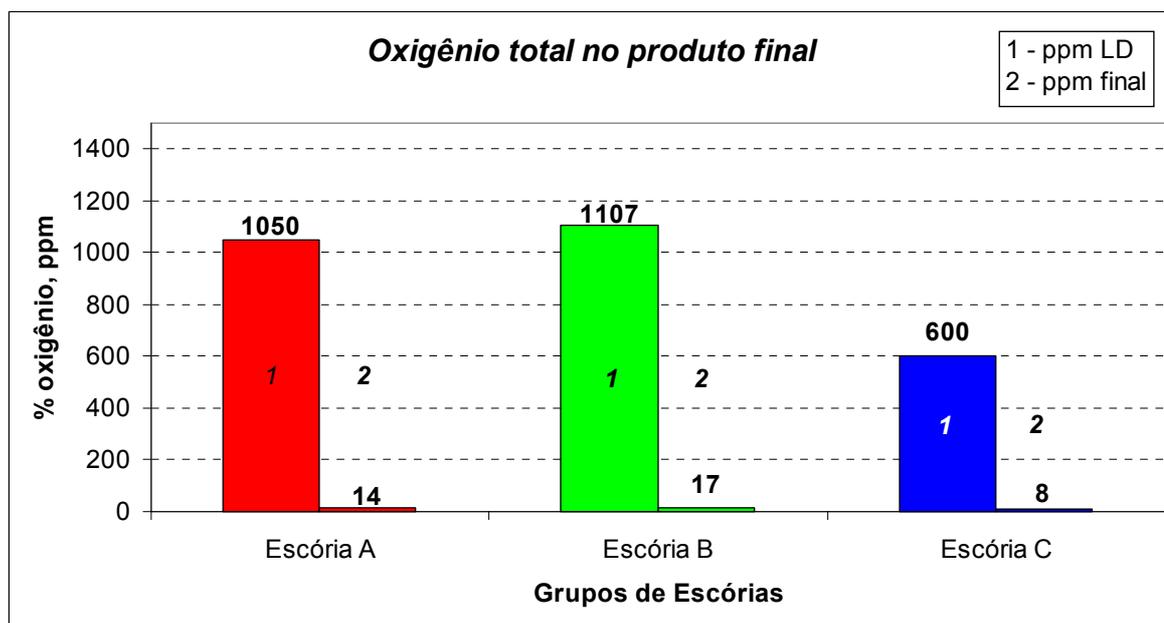


Figura 5.28. Avaliação dos teores de oxigênio total no produto final e avaliação dos teores iniciais dos teores de oxigênio dissolvido no convertedor LD.

As escórias propostas apresentaram um valor baixo de teor de oxigênio total no produto final, considerando valores padrões de 20 ppm, principalmente quando houve uma redução do teor inicial de oxigênio dissolvido no aço ao fim de corrida no convertedor LD.

5.8.3. Avaliação do índice de indicações defeitos no ultrassom e teste de NACE

Nenhuma das corridas com as escórias B e C apresentaram nenhuma ocorrência de inclusões no ultrassom da laminação automática. A ocorrência de inclusões no ultrassom é característica de macro inclusões, que não é objeto de estudo neste trabalho. O objetivo da avaliação de ocorrências de inclusões no ultrassom foi verificar se a mudança na escória poderia influenciar na formação de macro inclusões. A escória do grupo não apresenta ocorrências de macro inclusões proveniente de escórias.

O teste de NACE não apresentou nenhum rompimento de corpo de prova nas duas amostras que são avaliadas pelo período de 01 mês de teste de tração sob ambiente corrosivo, nos dois grupos de escória B e C.

5.8.4. Avaliação através de Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) de composição química das inclusões formadas, tamanho e morfologia

Neste item serão mostradas as análises realizadas no MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) para avaliação do tamanho e forma das inclusões formadas com as corridas utilizando as escórias B e C. Não houve diferenças para tamanho e forma para as inclusões formadas usando as escórias dos grupos B e C. As escórias do grupo apresentam inclusões arredondadas de aluminato de cálcio com tamanho de inclusões em torno de 5 μm .

As análises de MEV obtiveram os mesmos tipos e tamanhos de inclusões para escórias do grupo B e C e, portanto serão apresentadas aqui uma visão geral das inclusões formadas no produto final.

Nas figuras 5.29 a 5.36 são mostradas análises da morfologia das inclusões e análise química das inclusões.

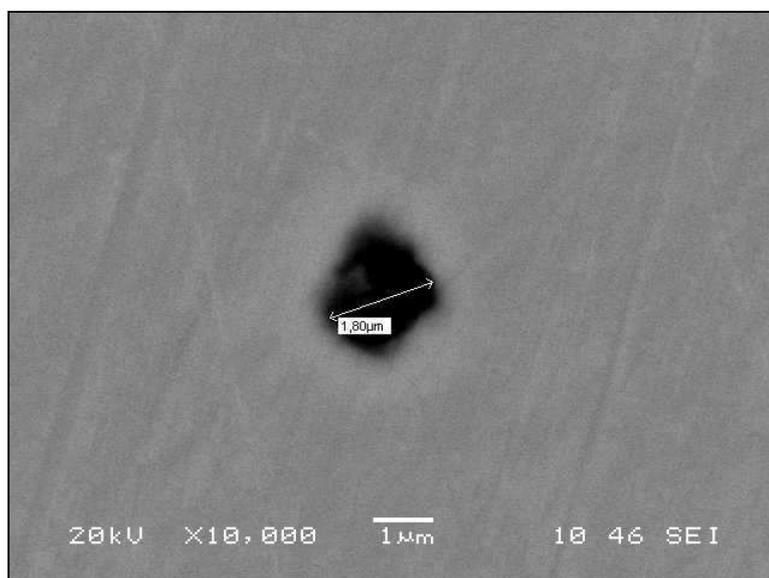


Figura 5.29. Inclusão 01 - Análise de tamanho e forma de micro inclusões no microscópio eletrônico de varredura (MEV).

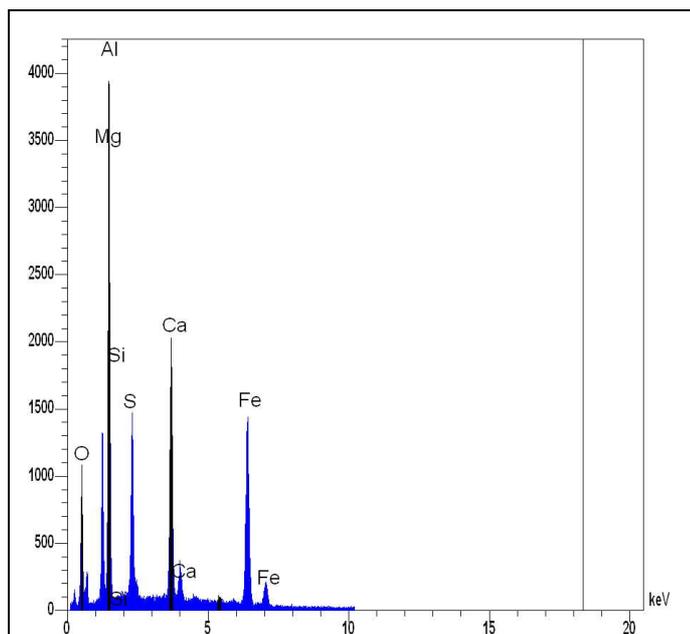


Figura 5.30. Inclusão 01 - Análise química de micro inclusões no microscópio eletrônico de varredura (MEV).

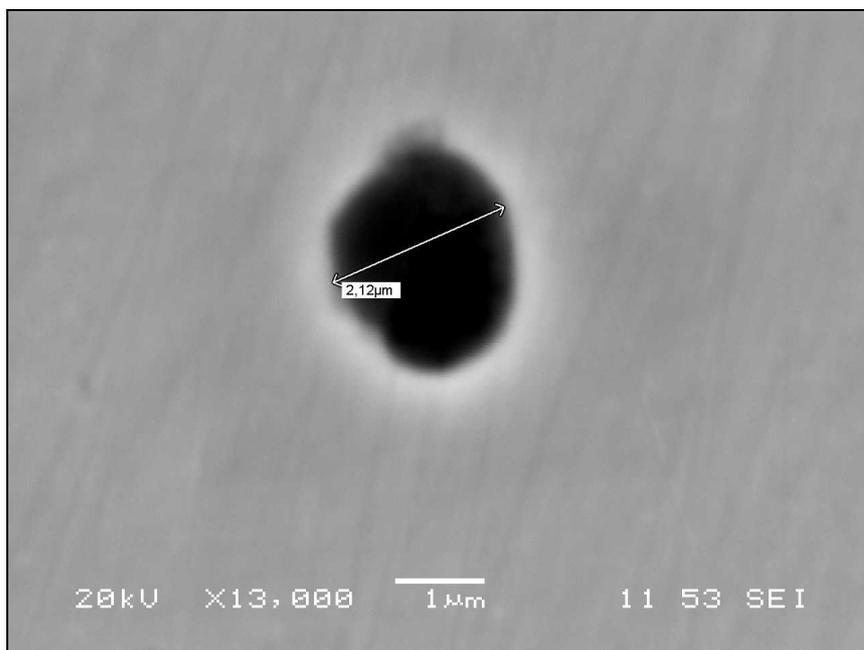


Figura 5.31. Inclusão 02 - Análise de tamanho e forma de micro inclusões no microscópio eletrônico de varredura (MEV).

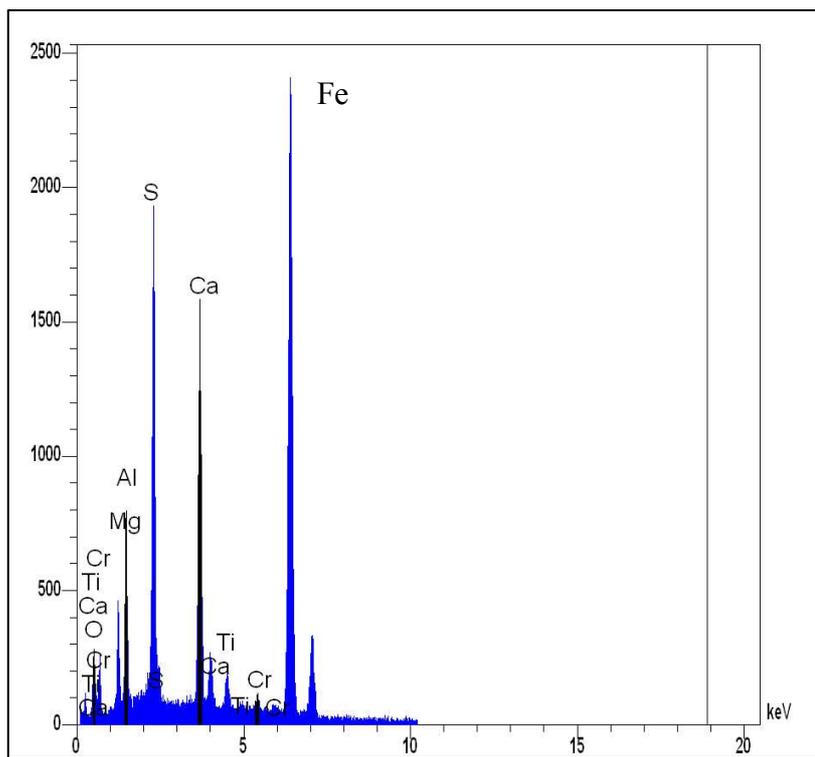


Figura 5.32. Inclusão 02 - Análise química de micro inclusões no microscópio eletrônico de varredura.

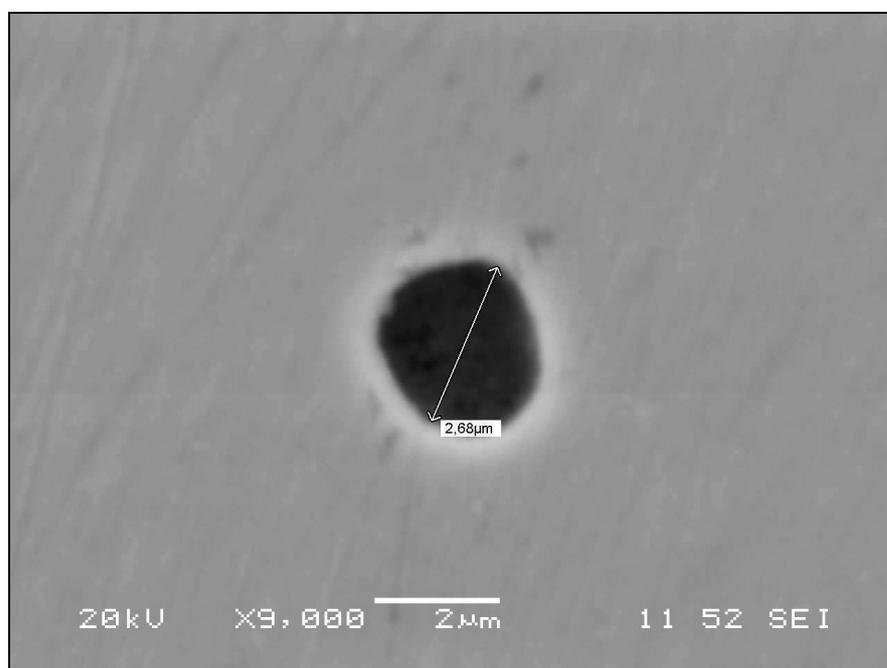


Figura 5.33. Inclusão 03 - Análise de tamanho e forma de micro inclusões no microscópio eletrônico de varredura (MEV).

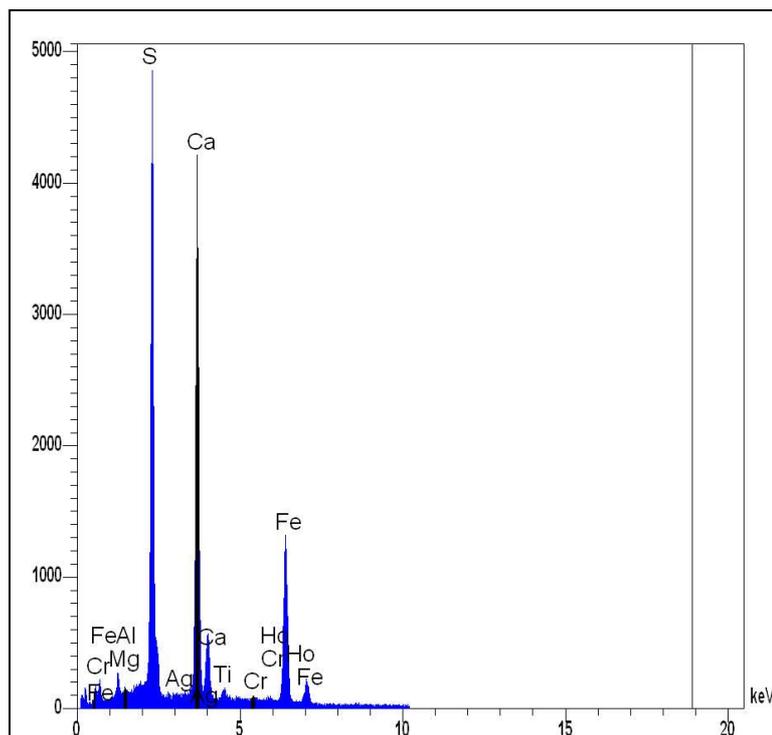


Figura 5.34. Inclusão 03 - Análise química de micro inclusões no microscópio eletrônico de varredura.

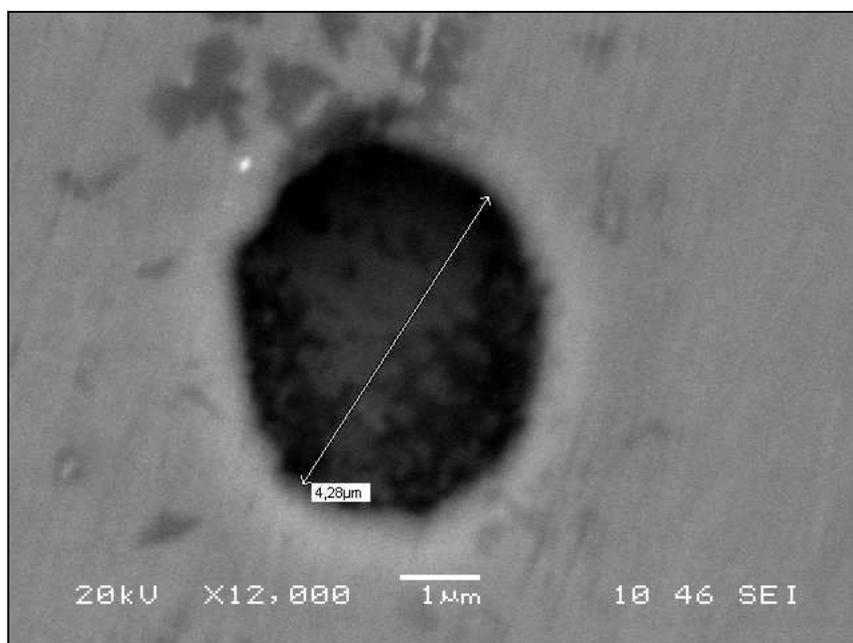


Figura 5.35. Inclusão 04 - Análise de tamanho e forma de micro inclusões no microscópio eletrônico de varredura (MEV).

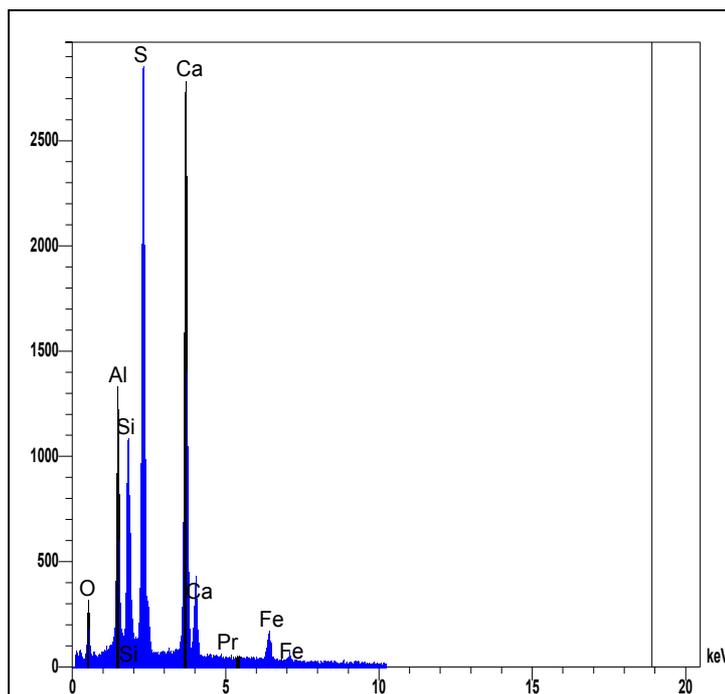


Figura 5.36. Inclusão 04 - Análise química de micro inclusões no microscópio eletrônico de varredura.

As figuras 5.29 a 5.36 indicam que as inclusões possuem tamanhos inferiores a 5 μm .

Em relação à análise química das inclusões, um ponto interessante durante análise no MEV foi que não foram encontradas muitas inclusões de aluminato de cálcio, como normalmente são encontradas quando se utiliza as escórias do grupo A. Foram encontradas inclusões de CaS, o que pode ser uma indicação da melhoria na eficácia para remoção das inclusões de alumina quando se utiliza escórias dos grupos B e C.

Em relação à forma todas as inclusões analisadas possuem forma arredondada como era esperado após tratamento com CaSi no forno panela.

5.8.5. Redução de ruído e melhoria na condição operacional do forno panela

A utilização de Al_2O_3 no forno panela permitiu a redução de ruído em 4 dB no forno panela através de medição realizada em duas corridas distintas, uma com utilização de Al_2O_3 (105 dB) e outra sem utilização de Al_2O_3 (109 dB). A redução de ruído explica-se pelo fato de que a Al_2O_3 promove uma redução da fração de sólidos na faixa de temperatura de trabalho deste aço. A escória, uma vez líquida, não traz tantas oscilações de corrente elétrica no forno panela o que leva a uma estabilidade de ruído operacional. Nestas situações considera-se que tem um volume de escória adequado ao tratamento da corrida no forno panela, conforme citado na revisão bibliográfica no item 3.3.1.

Além da redução de ruído a utilização de Al_2O_3 na escória traz benefícios operacionais ao forno panela, pois facilita o tratamento da corrida no forno panela e estação de rinsagem. Por várias situações a escória da corrida no forno panela não tem uma composição química ajustada o que leva ao operador necessitar um tempo de tratamento maior devido ao tempo de fusão necessário para esta escória, além de problemas de injeção de arames na estação de rinsagem.

5.9. Seleção da Escória para Tratamento do aço VM2011

Baseado nos resultados apresentados, a escória de melhor performance foram as do grupo B. Porém, a fim de otimizar todas as suas propriedades, foi realizado um pequeno aumento no teor de CaO , objetivando um aumento na capacidade de dessulfuração, mantendo todos os demais parâmetros de propriedades de escória.

Desta forma a melhor escória de refino secundário para o aço VM2011 está representada na Tabela V.5.

Tabela V.5. Melhor escória para o aço VM2011

%CaO	%SiO₂	%Al₂O₃	%MgO
57	10%	25%	8%

5.10. Variabilidade das composições químicas de Escórias e Modelo de Ajuste de Escória para o Forno Panela

As figuras 5.37 a 5.40 apresentam as variações na composição química das escórias usadas no refino do aço VM2011.

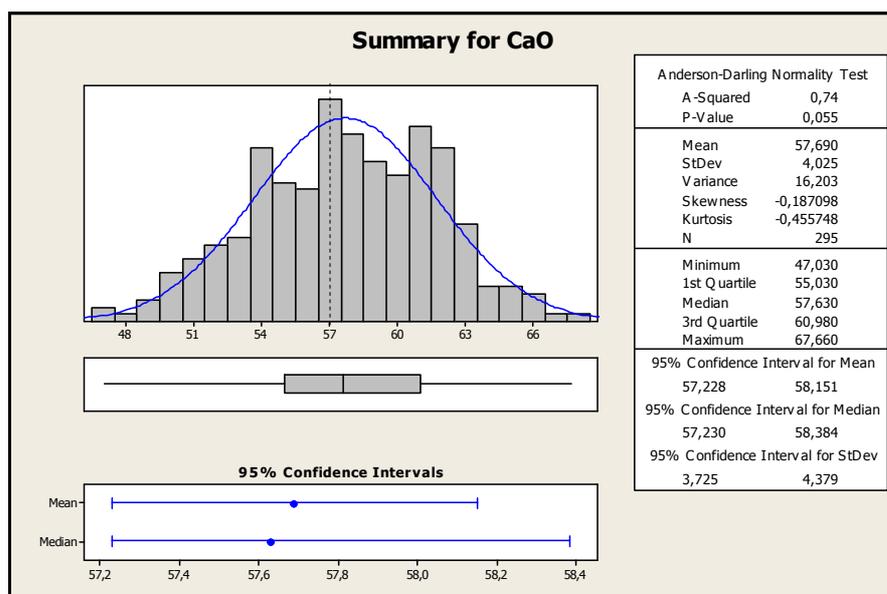


Figura 5.37. Variabilidade do teor de CaO (%) na escória RS99 (Retirada ao fim da estação de rinsagem) do aço VM2011 no ano de 2010.

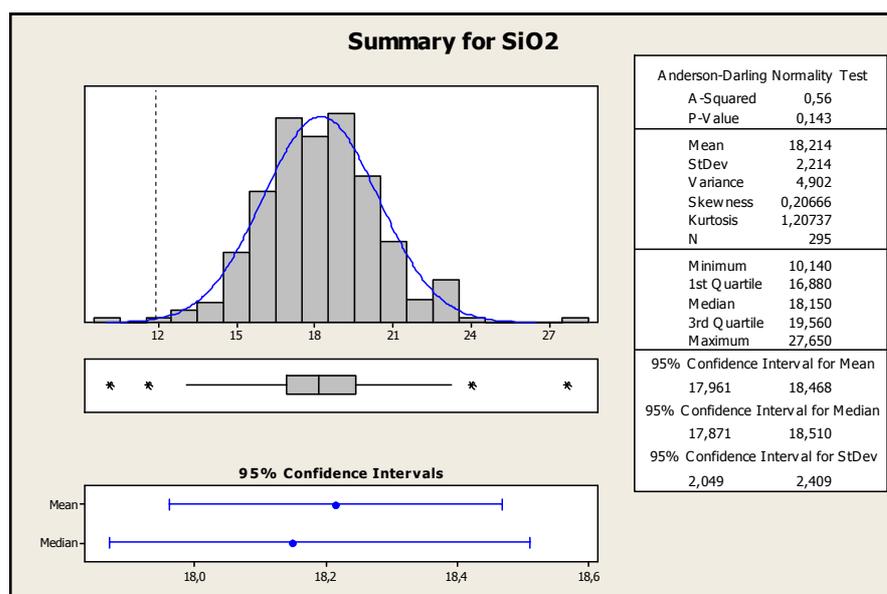


Figura 5.38. Variabilidade do teor de SiO₂ (%) na escória final do aço VM2011 no ano de 2010.

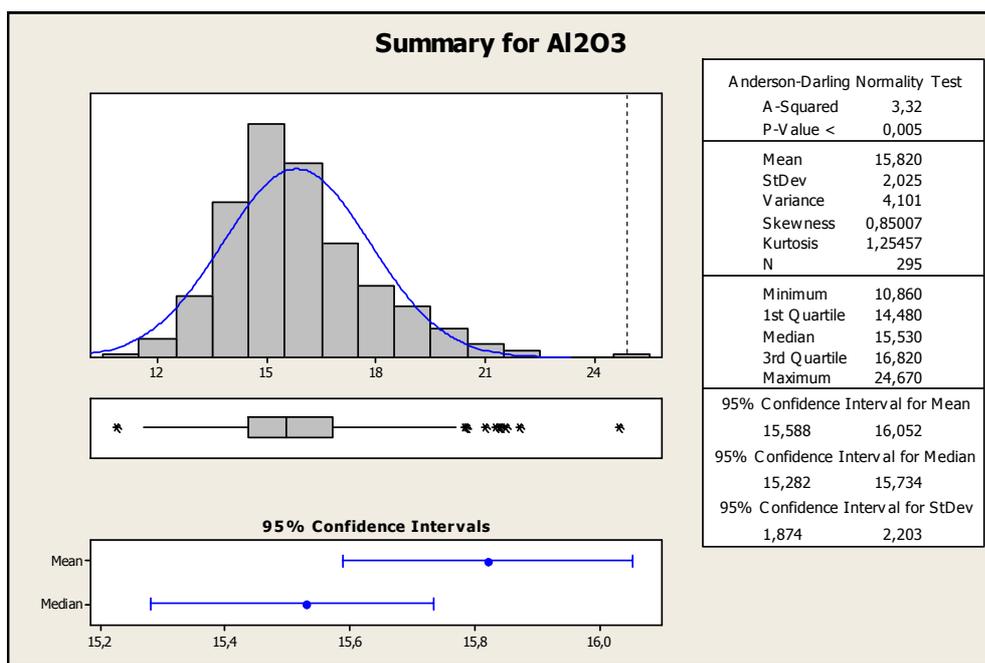


Figura 5.39. Variabilidade do teor de Al₂O₃ (%) na escória retirada ao fim de processo na estação de rinsagem VM2011 no ano de 2010.

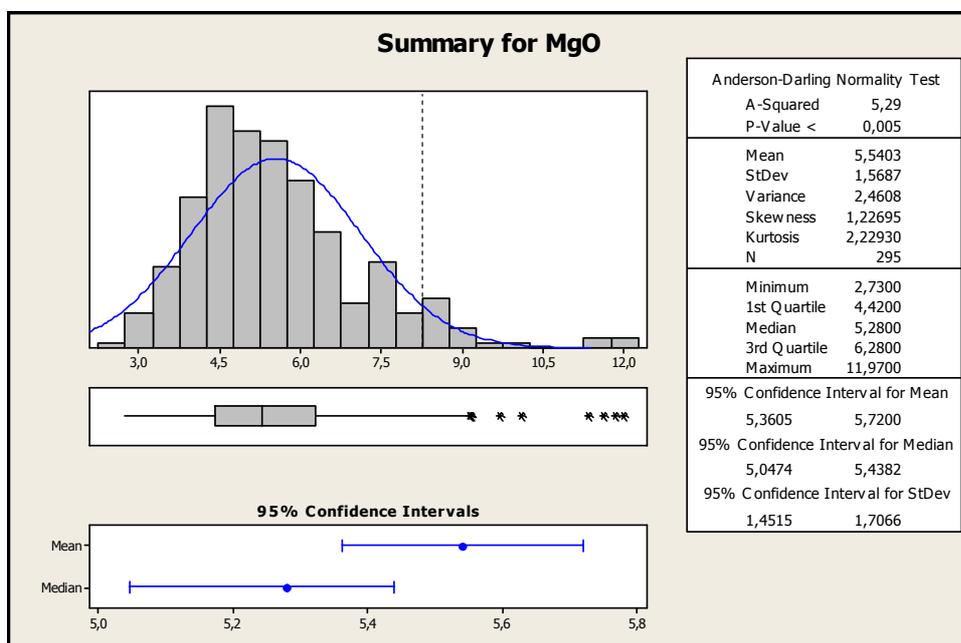


Figura 5.40. Variabilidade do teor de MgO (%) na escória final do aço VM2011 no ano de 2010.

Nota-se que há uma grande variabilidade na análise química. Este fato pode ser facilmente explicado, considerando que pois atualmente as adições de fundentes para o

aço VM2011 seguem um padrão de adições fixas sem avaliar a análise química da escória de chegada no forno panela que pode ser afetada por:

- Quantidade de passagem de escória no refino primário;
- Quantidade e análise química da escória da corrida anterior;
- Quantidade e rendimento dos desoxidantes adicionados no vazamento do convertedor LD;

Desta forma não adianta avaliar a escória atual e propor uma melhor escória para o aço VM2011 se não for resolvido o problema de variabilidade de escórias de refino secundário.

Para a resolução deste problema foi desenvolvido um modelo de ajuste de escória de refino secundário conforme figura 5.41.

Resultado de escória FP01		Nova escória calculada		Adições	
CaO (%)	57,0	CaO (%)	52,0	Calcítica (kg):	154
SiO2 (%)	19,0	SiO2 (%)	16,1	Al2O3 (kg):	179
Al2O3 (%)	15,0	Al2O3 (%)	19,0	MgO (kg):	75
MgO (%)	3,0	MgO (%)	7,0		
FeO (%)	1,0	FeO (%)	0,7		
MnO (%)	0,7	MnO (%)	0,5		

Figura 5.41. Modelo de ajuste de escória no forno panela.

O modelo proposto, cuja tela de entrada e saída de dados é apresentada na figura 5.42, tem como entrada a análise química na primeira retirada de escória no forno panela. O modelo possui a análise química de alguns insumos que são disponibilizados para acerto dos teores de CaO, Al₂O₃ e MgO na escória. O teor de SiO₂ na escória não é objetivado

para este acerto, uma vez que ao acertar os demais óxidos na escória, o teor de SiO_2 seria reduzido naturalmente por diluição.

Foram dadas faixas ideais de escória para valores mínimos e máximos para cada óxido e, também considerada uma faixa de basicidade binária mínima e máxima. O modelo foi desenvolvido no Excel e utiliza a ferramenta Solver para encontrar a quantidade de fundentes a ser adicionado para correção de escória..

Considerando que a remoção de inclusões ocorra principalmente nos equipamentos da aciaria, desgaseificador à vácuo e estação de rinsagem, o ajuste da escória no forno panela através deste modelo vem trazer uma redução da variabilidade de escórias, melhorando assim todas as propriedades de escória de refino secundário, conforme descrito neste trabalho.

Um fator importante para a redução de variabilidade de escórias no forno panela é a adição de palha de arroz antes do momento de enviar a panela de aço ao lingotamento contínuo, uma vez que a palha de arroz tem alto teor de SiO_2 o que aumenta o teor de sílica na escória desfavorecendo uma melhor qualidade no refino secundário. Portanto, deve-se evitar ao máximo a adição de palha de arroz sobre antes de terminar o refino do aço líquido na metalurgia secundária. Em dados levantados na V&M do BRASIL para o ano de 2010, em algumas situações o pickup de SiO_2 na escória de forno panela chegou a 6,0%.

5.11. Viabilidade financeira da utilização de Al_2O_3 na escória de forno panela

Através dos benefícios de qualidade obtidos neste trabalho, decidiu-se utilizar a Al_2O_3 para todos os aços especiais da V&M do BRASIL que não tivesse prática de escória especial já desenvolvida anteriormente.

A fim de avaliar se é economicamente viável a utilização da Al_2O_3 realizou-se um balanço financeiro do custo/benefício da utilização de Al_2O_3 no forno panela.

O custo de utilização da Al_2O_3 apresentado foi de 1,41 R\$/tonelada de aço considerando um cenário de produção de 600 corridas / mês.

Os benefícios de utilização da alumina após utilização no mês de dezembro de 2010 são apresentados na tabela V.6

Vários são os ganhos na utilização de Al_2O_3 no forno panela. A operação do forno panela se torna mais simples quando se tem uma escória ajustada quimicamente trazendo maior concentração ao operador de cabine do forno panela fazendo com que ela tenha maior foco no acerto de composição química do aço que, no caso de erros de composição química que não atenda ao cliente, geraria sucata do aço produzido trazendo grandes perdas financeiras para uma aciaria.

Através da tabela V.6 percebe-se que é viável financeiramente a utilização de Al_2O_3 no forno panela.

Tabela V.6. Benefícios da utilização de Al₂O₃ na aciaria

Justificativa da utilização de Al ₂ O ₃ na aciaria	
Item	Ganho (R\$/ton)
1) Não utilização de Fluorita na aciaria: Justificativa 1.1 Não utilização de fluorita no FP, pois a Al ₂ O ₃ já é um fluidificante de escória	
2) Redução do consumo de Alumínio arame no FP Justificativa A justificativa teórica é de que com o aumento de Al ₂ O ₃ na escória aumenta a atividade da Al ₂ O ₃ reduzindo a queima de Al a Al ₂ O ₃ , favorecendo o rendimento de alumínio nas adições de Al no FP através da utilização de arame.	
3) Redução do consumo de CaSi arame no FP Justificativa Um melhor rendimento de alumínio no aço implica em uma maior quantidade de alumínio no banho metálico reduzindo a quantidade necessária de CaSi a ser adicionada ao banho tanto para desoxidação quanto para formação de aluminato de cálcio	
4) Redução de 02 corridas sucata do aço 4133 no ano de 2010 A melhoria na micropureza do aço 4133 influencia diretamente na resistência das amostras de NACE durante o teste. Quando uma corrida é retratada termicamente na têmpera e após o 2º teste de NACE o corpo de prova é rompido novamente, há uma grande chance de	
5) Redução de 4 dB de ruído no FP, medido pelo GMC de ruído da aciaria quando na utilização de Al ₂ O ₃	
6) Melhoria de condições de trabalho no FP para líderes de produção	
7) Reduções de atraso de produção devido acerto de escória no FP e Problemas de injeção de arame	
Total	R\$ 2,84

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho constatou-se que havia uma chance de melhoria na escória usada no refino do aço VM2011, objetivando melhoria nos seguintes parâmetros:

- Capacidade de absorção de inclusões;
- Viscosidade ao longo do processo na aciaria;
- Capacidade de dessulfuração;
- Proteção refratária;
- Redução da incorporação de hidrogênio.

Foram propostas mudanças na escória atual com aumento do teor de Al_2O_3 e redução do teor de SiO_2 .

As escórias propostas apresentaram as seguintes características ao longo deste desenvolvimento:

- Melhor capacidade de absorção de inclusões reduzindo a densidade de inclusões no aço VM2011;
- Menor viscosidade ao longo de todo processo aumentando a fração de líquidos na escória;
- Maior capacidade de dessulfuração quando comparada às escórias convencionais;
- Maior proteção refratária quando comparada às escórias convencionais;
- Menor incorporação de hidrogênio no forno panela;
- Redução do ruído no forno panela;
- Melhor condição operacional aos operadores do forno panela;

A escória adequada ao aço VM2011 apresentou a seguinte composição química:

Tabela V.5. Melhor escória para o aço VM2011

%CaO	%SiO₂	%Al₂O₃	%MgO
57	10%	25%	8%

7. TRABALHOS FUTUROS

- Utilização da metodologia desenvolvida neste trabalho para melhoria de outras escórias de aços especiais na V&M do BRASIL objetivando melhoria na qualidade no produto final aumentando o seu valor agregado.
- Desenvolvimento no convertedor LD da melhor prática de sopro que objetive a menor quantidade de oxigênio dissolvido no banho metálico no final de sopro a fim de reduzir a quantidade de oxigênio total no produto final;
- Desenvolvimento no convertedor LD das vazões ideais e tempo de utilização de sopro submerso a fim de reduzir o teor de oxigênio dissolvido no fim de sopro;
- Desenvolvimento de novo insumo à base de MgO que substitua a adição de palha de arroz no fim de processo no forno panela;
- Estudo da prática de rinsagem na panela de aço após vazamento do convertedor LD antes de iniciar processo no forno panela.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDERSON T, JONSSON G, HALBERG M. Optimization of Ladle Slag Composition by Application of Sulphide Capacity Model. *Ironmaking and Steelmaking*. Vol 27 (2000), No 4, pp. 286 a 293

ANDERSON T, JONSSON G, HALBERG M. Slag Metal reactions During Ladle Treatment with Focus on Desulphurisation. *Ironmaking and Steelmaking*. Vol 29 (2002), No 3, pp. 224 a 232.

ANDERSON T, JONSSON G, MARGARETA A, NZOTTA M. Application of the Sulphide Capacity Concept on High-Basicity Ladle Slags used in Bearing-Steel Production. *ISIJ Internacional*, Vol 39 (1999), No. 11, pp. 1140-1149.

CASTELLAN, GILBERT W. *Físico química* por Gilbert W Castellan; tradução do prof. Luiz Carlos Guimarães. Rio de Janeiro. (1972)

CAVALIER G M, Sandreo-Dendon: *Revue de Metallurgie* 57 (1960) N° 12 pp 1143-1157

CHOI J, LEE H, KIM J. Dissolution Rate of Al₂O₃ into Molten CaO-SiO₂-Al₂O₃ Slags. *ISIJ Internacional*, Vol 42 (2002), No. 8, pp. 852-860.

CHOI Y, LEE G. Wetting of Solid Al₂O₃ with Molten CaO-Al₂O₃-SiO₂. *ISIJ Internacional*, Vol 43 (2003), No. 9, pp. 1348-1355

CRAMB A, JIMBO I. Calculation of the Interfacial Properties of Liquid Steel-Slag Systems. *Steel Research, International*, v.60, n.3, pp 157-165.

DEO B, BOOM R. Secondary Steelmaking Metallurgy. In: DEO B et Al. *Fundamentals of Steelmaking Metallurgy*. United Kingdom: 1993. cap.VII, 216-253.

DUFFY A, INGRAM D. The Behaviour of Basicity Indicator ions in Relation to Ideal Optical Basicity of Glasses. *Physics and Chemistry of Glasses*, 16 (1971)

FAULRING A. Effect of CaC₂ on Furnace Slag; 49th Electric Furnace Conference Proceedings, 1990.

FINCHMAN B, RICHARDSON D. The Behaviour of Sulphur in Silicate and Aluminate Melts. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*. Vol. 223, No. 1152 (Apr. 7, 1954), pp. 40-62

GEIGER, G.H., POIRIER, D.R. *Transport Phenomena in Metallurgy*. Addison-Wesley, 1980.

HINO M, KITAGAWA S, BAN-YA S. Sulphide Capacities of CaO-Al₂O₃-MgO and CaO-Al₂O₃-SiO₂. *ISIJ Internacional*, Vol 33 (1993), No. 1, pp. 36-42.

HOLAPPA K. Review of ladle metallurgy; *Scandinavian Journal of Metallurgy* 9 (1980).
Pag 261

KEENE B. Contact Angle and Work of Adhesion Between ferrous Melts and Non-Metallic solids. *Slag Atlas*. Second edition (1981), pp. 513-540

KEENE B. Interfacial Tension between ferrous Melts and molten Slags. *Slag Atlas*. Second edition (1981), pp. 463-512

KEENE B. Surface Tensions of Slag Systems. *Slag Atlas*. Second edition (1981), pp. 403-450

KOZAKEVICTH P, LUCAS D. Rôle des Phénomènes de Surface dans L'élimination D'inclusions Solides d'un Bain Métallique. *Revue de Metallurgie*, setembro, 1968, pp 589-598.

LINGRAS, A P. Hydrogen control in steelmaking. Coatesville, Pennsylvania. 1984. p.133-143.

MILLS, K Viscosities of molten Slags. Slag Atlas. Second edition (1981), pp. 349-400

MONAGHAN J, NIGHTINGALE S, CHEN L, BROOKS G. The Dissolution Behaviour of Selected Oxides in CaO-SiO₂-Al₂O₃ slags. *VII Internacional Conference on Molten Slags Fluxes and Salts*, 2004, pp 585-594.

NAKAJIMA K, STRANDH J, ERIKSSON R, JONSSON P. A Mathematical Model to Study Liquid Inclusions Behaviour at Steel-Slag Interface. *ISIJ Internacional*, Vol 45 (2005), No. 12, pp. 1838-1847.

NAKAMURA T, UEDA Y, TOGURI M. A New Development of the Optical Basicity. *ISIJ Internacional*, Vol 50 (1986), No 5 pp. 456-461.

NAKASHIMA K, SUN H, MORI K. Influence of Slag Composition on Slag-Iron Interfacial Tension. *ISIJ Internacional*, Vol 46 (2006), No. 3, pp. 407-412

OLIVEIRA, S P. Diagramas de fases aplicados à siderurgia. Belo Horizonte: Magnesita S.A., 2005. 110p

PRETORIUS, E. Slags and the relationship with the refractory life and steel production. Santos: LWB Refractories, 2002. 121p

RIBEIRO, D B. O refino do aço líquido. In: RIBEIRO, D B et Al. Refino Secundário dos aços. São Paulo: ABM, 2007. cap III.6, 188-248.

RIBOUD P, OLETTE M. Cours Théorique de Base Pour L'élaboration de la Fonte et de L'acier. IRSID, dezembro 1972.

RODRIGUES J, NETO P, GALLO J. Matérias Primas Alternativas para a Incorporação de Alumina em Escórias Sintéticas: Uma Revisão. XXXVI Seminário de Fusão, Refino e Solidificação nos Metais, 16 a 18 de Maio de 2005, Vitória-ES.

ROSCOE R: Br.J.Appl. Phys., 3 (1952), 267.

SCHWERDTFEGER, K. Design of slag Composition for ladle metallurgy. In: SCHWERDTFEGER, K. Metallurgical approach from ladle furnace to continuous casting for slabs, squares and rounds. Belo Horizonte: RS Consultants, 2007. cap. 2, 14-45.

SEETHARAMAN, S. MUKAI K, SICHEN D. Viscosities of Slags – An overview. *Steel Research, International*, v.76, n.4, p267s-278s, abril. 2005

SEOK, S. JUNG, S. LEE Y. MIN, D. Viscosity of High Basic Slags. *ISIJ Internacional*, Vol 47 (2007), No 8, pp. 1090-1096

SILVA A. Curso de Termodinâmica Aplicada a Aciaria. Universidade Federal Fluminense (2002).

SOSINSKY J AND SOMMERVILLE D. The composition and temperature dependence of the sulfide capacity of metallurgical slags. *Metallurgical and Materials Transactions B* Vol. 17, (1986) No 2, pp. 331-337.

TURKDOGAN T, Ladle Deoxidation, Desulphurisation, and inclusions in Steel – Fundamental and Observations in Practice. U.S.Steel Corporation, Research Laboratory, Monroeville, Pa. (1972) pp. 75-121

URBAIN G. Viscosity Estimation of Slags. *Steel Research* 58 (1987) No 3. pp 111-116
VALDEZ, M SHANNON, G. SRIDHAR, S. The Ability of Slags to Absorb Solid Oxide Inclusions. *ISIJ Internacional*, Vol 46 (2006), No. 3, pp. 450-457

YOON B , HEO K , KIM J , SOHN H . Improvement of Steel Cleanliness by Controlling Slag Composition. Ironmaking and Steelmaking. Vol 29 (2002), No 3, pp. 215 a 218

9. BIBLIOGRAFIA

BRANDBERG J. Solubility of Hydrogen in Slags and its Impact on Ladle Refining. School of industrial Engineering and Management Division of Micro Modeling Royal Institute Technology. Licentiate Thesis. (2006).

MISRA S, LI Y, SOHN I. Hydrogen and Nitrogen Control in Steelmaking at U. S. Steel. *Iron and Steel Technology* (2009) pp. 43 a 52.

WALSH J, CHIPMAN J, KING T, GRANT N. Hydrogen in Steelmaking Slags. *Journals of Metals* (1956) pp. 1568 a 1576.

SILVA A, Termodinâmica do Hidrogênio no Aço.. Rio de Janeiro, Penedo: V Workshop Hydrogen in Steel. (2007).

GAYE H, GATELLIER C, NADIF M, RIBOUD, SALEIL J, FARAL M. Réaction Metal-Laitier et Contrôle de la Composition des Inclusions résiduelles en Métallurgie Secondaire. *Revue de Metallurgie*, novembro, 1987, pp 759-772.

THUNMAN M, SICHEN D. Origins of Non-Metalic Inclusions and their Chemical Development During Ladle Treatment. *Steel Research, International*, v.79, n.2, pp. 124-131, 2008.

BJORKLUND J, ANDERSSON M, NZOTTA M, JONSSON P. The effect of Ladle Treatment on Inclusion Composition in Tool Steel Production. *Steel Research, International*, v.79, n.2, pp. 261-270, 2008.

JIANG M, WANG X, CHEN B, WANG W. Formation of MgO.Al₂O₃ Inclusions in High Strength Alloyed Structural Steel Refined by CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO Slag. *ISIJ Internacional*, Vol 48 (2008), No. 7, pp. 885-890.

ROCABOIS P, LEHMANN J, GATELLIER C, TERES J. Non-Metalic inclusion Entrapment by Slags: Laboratory Investigation. *Ironmaking and Steelmaking*. Vol 30 (2003), No 2, pp. 95 a 100.

PARK S. Inclusion control in Steels: Dissolution Behaviour of MgO and MgAl₂O₄ particles into the CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO Slags and Interfacial Tension Between Molten Iron and CaO-SiO₂-FeO-MgO Slag System. Department of Material Science and Metallurgical Engineering. Pohang University of Science and technology. (2008). Doctor Thesis.

BJORKLUND J, ANDERSSON M, NZOTTA M, JONSSON P, MIKI T. Effect of Temperature on Oxygen Activity during Ladle Treatment. *ISIJ Internacional*, Vol 48 (2008), No. 4, pp. 438-445.

SILVA A. Controle de Inclusões Não-Metálicas em Aços Passado, Presente e Futuro. Congresso Anual da ABM (2005): Belo Horizonte, MG.

BIELEFELDT W, MORAES C, VILELA A, KLUJSZO L, FERNANDES P. Caracterização e Estudo termodinâmico de Inclusões do Aço SAE 8620 Produzido via Aciaria Elétrica. *Estudos Tecnológicos – Vol. 2, nº 2: 78-90 (jul/dez. 2006)*

JAKOBSON A, NASU M, MANGWIRU J, MILLS K, SEETHARAMAN S. Interfacial Tension Effects on Slag-Metal Reactions. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* (1998), pp. 995-1001.

PARK J, JUNG I, LEE H. Dissolution Behaviour of Al₂O₃ and MgO Inclusions in the CaO-Al₂O₃-SiO₂ Slags: Formation of Ring-like Structure of MgAl₂O₄ and Ca₂SiO₄ around MgO Inclusions. *ISIJ Internacional*, Vol 48 (2006), No. 11, pp. 1626-1634.

BANNENBERG N, BERGMANN B, GAYE H. Combined Decrease of Sulphur, Nitrogen, Hydrogen and Total Oxygen in only one Secondary Steelmaking Operation. *Steel Research, International*, v.63, n.10, pp. 431-437, 1992.

FUJII T, MANETTA H, NETO O, CASTRO L. Estudo da Incorporação e Controle do Hidrogênio na Aciaria da V&M do BRASIL. XXXIV Seminário de Fusão, Refino e Solidificação dos Metais, Belo Horizonte, Maio de 2003.

SRIDHAR S, SICHEN D, SETHARAMAN S, MILLS K. Viscosity Estimation Models for Ternary Slags. *Steel Research, International*, v.72, n.01, pp. 3-10, 2001.

PARK, J.H., KIM, D.S., LEE, Y.D., SONG, H.S. and MIN, D.J. The viscosities and structures of calcium silicate slags containing MgO, CaF₂, and Al₂O₃. VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy, 2004.

WANG H, LI G. CAS-OB Refining Ladle Slag Modifying with CaO-CaF₂. 17th IAS Steelmaking Conference, 2009, Campana, Buenos Aires, Argentina.

BESKOW K, TRIPATHI N, NZOTTA M, SANDBERG A, SICHEN DU. Impact of slag refractory lining reactions on the formation of inclusions in steel. *VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts*, The South African Institute of Mining and Metallurgy, 2004.

GAYE, H. and LEHMANN, J. Modelling and prediction of reactions involving metals, slags and fluxes. *VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts*, The South African Institute of Mining and Metallurgy, 2004.

BARRIOS S, COSTA E. Interação Físico-Química de Escórias Sintéticas com o Refratário de Panelas de Aço. Contribuição Técnica Seminário sobre Refratários e Isolantes S.A. Cubatão, 1995.

VIANA J, SANTOS M. Características e Aplicações de Escórias Sintéticas Sinterizadas em Aciarias. 17th IAS Steelmaking Conference, 2009, Campana, Buenos Aires, Argentina.

BARRIOS S, COSTA E, FERREIRA M, AZEVEDO F. Considerações Metalúrgicas a Respeito da Utilização de Escórias Sintéticas em Forno Panela. Contribuição Técnica Seminário de Fusão, Refino e Solidificação – ABM, Salvador, 1994.