

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Dissertação de Mestrado

Otimização da escória
no refino secundário
do aço silício de grão orientado

Autor: Janeir Ribeiro Dutra
Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Andrade de Castro

Dezembro/2018.

Janeir Ribeiro Dutra

Otimização da escória no refino secundário do aço silício de grão orientado

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de Concentração: Metalurgia Extrativa.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Andrade de Castro.

Belo Horizonte
Universidade Federal de Minas Gerais
Escola de Engenharia

2018

D978o	<p>Dutra, Janeir Ribeiro. Otimização da escória no refino secundário do aço silício de grão orientado [manuscrito] / Janeir Ribeiro Dutra. – 2018. 91 f., enc.: il.</p> <p>Orientador: Luiz Fernando Andrade de Castro.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.</p> <p>Bibliografia: f. 89-91.</p> <p>1. Engenharia metalúrgica - Teses. 2. Metalurgia extrativa - Teses. 3. Escória - Teses. 4. Equilíbrio termodinâmico - Teses. I. Castro, Luiz Fernando Andrade de. II. Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia. III. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 669(043)</p>
-------	--

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho contou com o envolvimento e participação de inúmeras pessoas.

Em particular agradeço:

- à Aperam South America por me conceder essa oportunidade;
- aos gerentes Márcio Siqueira da Silva, Alessandro Martins Duarte, Hélio Braz Loss e Paulo Sergio de Sairre Bálsamo pelo incentivo e apoio;
- ao eng^o Pedro José Nolasco, ao eng^o Hércio de Araújo Quintão, pela proposição do tema e inúmeras sugestões;
- ao Prof. Dr. Luiz Fernando Andrade de Castro, pela orientação, acompanhamento e sugestões sobre o trabalho;
- ao Departamento de Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais.

Agradeço à Deus, aos meus pais, Sinval e Maria Aparecida, as minhas irmãs, Alessandra e Regiane, por tudo que sempre fizeram por mim.

À minha adorável esposa, Keyla, por estar sempre do meu lado, apoiando e dedicando seu cuidado a nossa família, meu muito obrigado.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 Aços Elétricos	5
3.1.1 Aços Elétricos de grão orientado	5
3.2 Fluxo de produção dos aços elétricos GO na Aperam	5
3.3 Escória de aciaria.....	7
3.3.1 Basicidade de escória	8
3.3.2 Formação da escória na metalurgia secundária	11
3.3.3 Escória Sintética	13
3.3.4 Diagrama de fases	14
3.3.5 Inclusões.....	16
3.4 Controle do teor de oxigênio	25
3.5 Desoxidação de aços acalmados ao alumínio	30
3.6 Influência da basicidade da escória no refino secundário	34
3.7 Equilíbrio termodinâmico metal-escória	42
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
4.1 Equipamentos utilizados.....	45
4.1.1 Painel de aço	45
4.1.2 VOD (Vacuum Oxygen Decarburization).....	46
4.1.3 Forno Painel	47
4.1.4 Lingotamento contínuo.....	48
4.2 Materiais utilizados.....	48
4.2.1 Aço silício GOBT	48
4.2.2 Materiais utilizados na formação da escória no refino secundário	49
4.2.3 Ligas utilizadas no aço silício GOBT.....	51

4.3	Metodologia.....	51
4.3.1	Revisão e análise termodinâmica.....	51
4.3.2	Produção de corridas experimentais no refino secundário da Aperam South America	53
4.3.3	Amostragem de escória e aço na panela	57
4.3.4	Preparação das amostras de escória para análise química	58
4.3.5	Preparação das amostras de aço para a análise química	59
4.3.6	Análises de composição química realizadas	61
4.3.7	– Coleta e análise estatística dos dados industriais	62
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	63
5.1	Influência da composição da escória no teor de alumínio dissolvido	63
5.2	Teor de oxigênio dissolvido.....	72
5.3	Obstrução química no lingotamento contínuo	78
5.4	Parâmetros físicos da escoria.....	82
6.	CONCLUSÕES	85
7.	RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS.....	87
8.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	88
9.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	89

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Fluxograma de elaboração aço GO na Aciaria da APERAM (CAMPOS, 2009).....	6
Figura 3.2 - Representação esquemática da dissolução de óxidos metálicos na sílica líquida (SLAG ATLAS,1981).....	8
Figura 3.3 - Caracterização dos óxidos presentes na escória (FRUEHAN, 1998).	8
Figura 3.4 - Evolução da basicidade ótica dos óxidos presentes na tabela III.1	11
Figura 3.5 - Figura ilustrativa do vazamento do aço de um convertedor para panela (CAMPOS, 2009).	12
Figura 3.6 - Fabricação de escória sintética em escala industrial (CAMPOS, 2009)....	14
Figura 3.7 - Diagrama de fases do sistema $\text{CaO-5\%MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (RIBEIRO, 2002).	15
Figura 3.8 - Diagrama de iso-atividade CaO , SiO_2 e Al_2O_3 . Fonte: (CHIPMAN 1965, <i>apud</i> CARVALHO et al.1985).....	16
Figura 3.9 - Fases presentes em equilíbrio com um aço contendo 0,02%Al, 0,02%S e 20ppm oxigênio dissolvido, em função do teor de cálcio e da temperatura (Avillez, 2006).....	17
Figura 3.10 - Exemplos das características de inclusões após o lingotamento e após a laminação (RIBEIRO, 2002).....	18
Figura 3.11 - Válvula submersa com incrustação de óxidos.	19
Figura 3.12 - Caracterização de inclusão de espinélio em EDS Fonte: (YAN, 2014)...	19
Figura 3.13 - Gráfico de estabilidade de fases $\text{MgO-MgO.Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (YAN, 2014)....	22
Figura 3.14 - Efeito da relação $\% \text{MgO}/\% \text{Al}_2\text{O}_3$ da escória na relação $\% \text{MgO}/\% \text{Al}_2\text{O}_3$ das inclusões (YAN, 2014).....	23
Figura 3.15 - Influência da basicidade binária da escória na atividade de MgO calculados pelo software de termodinâmica computacional Thermo-Calc (YAN, 2014).	24
Figura 3.16 - Efeito da relação $\% \text{CaO}/\% \text{SiO}_2$ da escória na relação $\% \text{MgO}/\% \text{Al}_2\text{O}_3$ das inclusões (YAN, 2014).....	25
Figura 3.17 - Dados de composição de escória de diferentes plantas industriais (ZHIYIN, 2014).	32
Figura 3.18 - Equilíbrio do sistema Al-O de diferentes aços considerando a atividade da alumina na escória igual a 0,05 (ZHIYIN, 2014).	33

Figura 3.19 - Diagrama de isobasicidade e isoatividade da sílica no sistema CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -5% MgO (ZHIYIN,2014).	35
Figura 3.20 - Influência da basicidade binária da escória na atividade da sílica (ZHIYIN,2014).	35
Figura 3.21 - Diagrama de isobasicidade e isoatividade da alumina no sistema CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -5% MgO (ZHIYIN,2014).	36
Figura 3.22 - Influência da basicidade binária da escória na atividade da alumina (ZHIYIN, 2014).	37
Figura 3.23 - Influência da basicidade binária da escória no parâmetro $a_{Al_2O_3}/a_{SiO_2}$ (ZHIYIN, 2014).	38
Figura 3.24 - Relação entre total de oxigênio dissolvido no aço em função da basicidade da escória para valores de alumina da escória próximos a 22% YU (2016).	39
Figura 3.25 - Efeito da basicidade da escória e %CaO/%Al ₂ O ₃ na atividade da sílica de uma escória do sistema CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -5% MgO YU (2016).	40
Figura 3.26 - Efeito da basicidade da escória e CaO/Al ₂ O ₃ da atividade da alumina de uma escória do sistema CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -5% MgO YU (2016).	40
Figura 3.27 - Influência da relação %Al ₂ O ₃ /SiO ₂ na escória no teor de oxigênio dissolvido em aço baixo carbono.....	42
Figura 3.28 - Equilíbrio termodinâmico entre %Al e %Si em função da composição química da escória.	44
Figura 4.1 - Panela de aço com revestimento monolítico (CAMPOS, 2007).	45
Figura 4.2 - Visão esquemática de um VOD (CAMPOS, 2008).	46
Figura 4.3 - Visão esquemática de um forno panela (SAMPAIO, 2006).	47
Figura 4.4 - Visão esquemática de lingotamento contínuo de perfil curvo (ARRUDA, 2015).	48
Figura 4.5 - VAMFLUX 5004 (Escória sintética) material formulada para utilização no refino do aço GOBT.	49
Figura 4.6 - VAMFLUX 4005 material utilizado como fonte de sílica, formulado para utilização no refino do aço GOBT.....	50
Figura 4.7 - VAMFLUX 13007 material utilizado como fonte de alumina, formulado para utilização no refino do aço GOBT.....	50
Figura 4.8 - Fluxograma de elaboração do aço GOBT na metalurgia secundária.....	54
Figura 4.9 - Figura ilustrativa do vazamento aço proveniente de um convertedor para painelas (CAMPOS, 2007).	55

Figura 4.10 - Amostrada de escória retirada ao final do processo do forno panela.	57
Figura 4.11 - Amostra de aço retirada durante processo de forno panela.	58
Figura 4.12 - Máquina de preparação de escória Herzog.	58
Figura 4.13 - Amostra de escória granulada e após preparação.	59
Figura 4.14 - Torno mecânico para polimento de amostras.	60
Figura 4.15 - Amostras de aço após polimento no torno mecânico.	60
Figura 4.16 - Padrão para descarte de amostras.	60
Figura 4.17 - Preparação da amostra para análise de carbono, enxofre e nitrogênio. .	61
Figura 4.18 - Preparação da amostra para análise de oxigênio.	61
Figura 4.19 - Aparelho LECO-CS844 de carbono, enxofre e nitrogênio.	62
Figura 5.1 - Atividade da sílica para sistema $\text{CaO-10\%MgO-SiO}_2\text{-20\%Al}_2\text{O}_3$ simulada no <i>software</i> Thermo-Calc (Banco de dados SLAG4) e no modelo de Björkval (2000). .	64
Figura 5.2 - Atividade da sílica para sistema $\text{CaO-10\%MgO-SiO}_2\text{-25\%Al}_2\text{O}_3$ simulada no <i>software</i> Thermo-Calc (Banco de dados SLAG4) e no modelo de Björkval (2000). .	64
Figura 5.3 - Atividade da alumina para sistema $\text{CaO-10\%MgO-SiO}_2\text{-25\%Al}_2\text{O}_3$ simulada no <i>software</i> Thermo-Calc (Banco de dados SLAG4) e no modelo de Björkval (2000).	65
Figura 5.4 - Atividade da alumina para sistema $\text{CaO-10\%MgO-SiO}_2\text{-25\%Al}_2\text{O}_3$ simulada no <i>software</i> Thermo-Calc (Banco de dados SLAG4) e no modelo de Björkval (2000).	65
Figura 5.5 - Teor de alumínio dissolvido em equilíbrio com escória para o sistema $\text{CaO-10\%MgO-SiO}_2\text{-20\%Al}_2\text{O}_3$ tendo as atividades de sílica e alumina simulada no <i>software</i> Thermo-Calc (Banco de dados SLAG4) e no modelo de Björkval (2000).	68
Figura 5.6 - Teor de alumínio dissolvido em equilíbrio com escória para o sistema $\text{CaO-10\%MgO-SiO}_2\text{-25\%Al}_2\text{O}_3$ tendo as atividades de sílica e alumina simulada no <i>software</i> Thermo-Calc (Banco de dados SLAG4) e no modelo de Björkval (2000).	68
Figura 5.7 - Teor de alumínio dissolvido em equilíbrio com escória para o sistema $45\%\text{CaO-10\%MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ simulada no <i>software</i> Thermo-Calc (Banco de dados SLAG4).	69
Figura 5.8 - Gráfico de médias do rendimento de alumínio em função da faixa de composição química da escória.	71
Figura 5.9 - Carta de controle do teor de alumínio dissolvido durante testes.	71
Figura 5.10 - Gráfico de médias do % Al dissolvido em função da faixa de composição química da escória.	72

Figura 5.11 - Oxigênio dissolvido no banho em equilíbrio com escória no sistema CaO-10%MgO-SiO ₂ -20%Al ₂ O ₃ tendo as atividades de sílica e alumina simuladas no modelo de Björkval (2000).	75
Figura 5.12 - Oxigênio dissolvido no banho em equilíbrio com escória no sistema CaO-10%MgO-SiO ₂ -25%Al ₂ O ₃ tendo as atividades de sílica e alumina simuladas no modelo de Björkval (2000).	76
Figura 5.13 - Teor de oxigênio dissolvido em equilíbrio com escória para o sistema 45%CaO-10%MgO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ simulada no <i>software</i> Thermo-Calc (Banco de dados SLAG4).	76
Figura 5.14 - Gráfico de médias do oxigênio dissolvido em função da faixa de composição química da escória.	77
Figura 5.15 - Carta de controle do teor de oxigênio dissolvido durante testes.	78
Figura 5.16 - Atividade de MgO da escória para o sistema CaO-10%MgO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ simulada no <i>software</i> Thermo-Calc (Banco de dados SLAG4).	78
Figura 5.17 - Carta gráfica do lingotamento contínuo nº1 da Aperam South America.	79
Figura 5.18 - Fotografia retirada do MEV do material aderido à válvula submersa.	79
Figura 5.19 - Análise MEV/EDS com espectros dos elementos do material aderido à válvula submersa.	80
Figura 5.20 - Comportamento do teor de MgO da escória em função do comportamento da corrida no lingotamento contínuo.	80
Figura 5.21 - Comportamento da relação (%MgO/%Al ₂ O ₃) na escória em função do comportamento da corrida no lingotamento contínuo.	81
Figura 5.22 - % MgO de saturação calculado pelo <i>software</i> FactSage 7.1 (base de dados: FToxid) em função da composição química de escória.	81
Figura 5.23 - Precipitação de fases simulada <i>software</i> Thermo-Calc (Banco de dados SLAG4).	82
Figura 5.24 - Temperatura de líquidos da escória para o sistema CaO-MgO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ calculada a partir do <i>software</i> FactSage 7.1 (base de dados: FToxid).....	83
Figura 5.25 - Fração de líquidos da escória para o sistema CaO-MgO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ calculada a partir do <i>software</i> FactSage 7.1 (base de dados: FToxid).....	84
Figura 5.26 - Viscosidade da escória [P] para o sistema CaO-MgO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ calculada a partir do <i>software</i> FactSage 7.1 (base de dados: FToxid).....	84

LISTA DE TABELAS

Tabela III.1 - Eletronegatividade do cátion (SILVA,1998)	10
Tabela III.2 - Composição química do aço em equilíbrio com as fases presentes no gráfico da figura 3.8 (YAN, 2014).	22
Tabela III.3 - Composição química do aço em estudo termodinâmicos realizados por Pretorius (2015)	28
Tabela III.4 - Efeito do agente desoxidante no oxigênio dissolvido a 1.600 °C – Estudos termodinâmicos realizados por Pretorius (2015)	28
Tabela III.5 - Influência da atividade da sílica no teor de oxigênio dissolvido no aço...41	
Tabela IV.1 - Especificação de aço GO para o produto processado.....	49
Tabela IV.2 - Especificação dos produtos desenvolvidos para refino do aço GOBT no forno panela	49
Tabela IV.3 - Composição química da escória utilizada nos cálculos termodinâmicos	52
Tabela IV.4 - Detalhamento das corridas experimentais em função da composição química da escória.	53
Tabela IV.5 - Tabela para ajuste da escória no Forno Panela	56
Tabela IV.6 - Definições da técnica e do aparelho utilizados nas análises de escória e aço	61
Tabela V.1 - Coeficientes de interação henrianos para a equação 3.31	67
Tabela V.2 - Coeficientes de interação henrianos para a equação 5.9	74
Tabela V.3 - Coeficientes de interação henrianos para a equação 5.12	75

NOTAÇÕES

GOAT – Aço elétrico de grão orientado de alta temperatura de reaquecimento de placas

GOBT – Aço elétrico de grão orientado de baixa temperatura de reaquecimento de placas

GO – Aço elétrico de grão orientado

GNO – Aço elétrico de grão não orientado

NH₃ – Amônia

MnS – Sulfeto de manganês

AlN – Nitreto de alumínio

Thermo-Calc – *Software* de termodinâmica computacional

FactSage – *Software* de termodinâmica computacional

PTG – Pré-tratamento de gusa

MRP-L – Metal refining process by lances

VOD – Vacuum oxygen decarburization

CaO – Óxido de cálcio

MgO – Óxido de magnésio

SiO₂ – Sílica

Al₂O₃ – Alumina

B_b – Basicidade binária

B_t - Basicidade ternária

B_q - Basicidade quaternária

TiO₂ – Dióxido de titânio

FeO – Óxido de ferro

MnO – Óxido de manganês

T – Tesla

FeS – Sulfeto de ferro

CaS – Sulfeto de cálcio

TiS – Sulfeto de titânio

a – Atividade raoultiana

h – Atividade henriana

f – coeficiente de atividade henriana

BOF – Basic Oxygen Furnance

RESUMO

A produção de aços elétricos de grão orientado representa um grande desafio para aciaria, em virtude dos rígidos controles de composição química, que influencia diretamente nas propriedades magnéticas do aço, que refletirá na eficiência de máquinas elétricas.

A abordagem deste trabalho é de grande relevância para a Aperam South America, pois houve a migração da produção do aço silício de grão orientado de alta temperatura de reaquecimento de placa (GOAT) para o aço silício de grão orientado de baixa temperatura de reaquecimento de placa (GOBT). O GOAT produzido na Aperam tem o sulfeto de manganês (MnS) como inibidor do crescimento de grão, já o GOBT tem como principal inibidor de crescimento de grão o nitreto de alumínio (AlN). Esta migração trouxe mudança na etapa de elaboração do aço de grão orientado na metalurgia secundária, principalmente na formação da escória de panela, antes desenvolvida para garantir maior estabilidade do enxofre do aço, e que agora terá como principal objetivo o controle do teor de alumínio dissolvido do aço, que irá formar o precipitado AlN nos processos subsequentes.

Este trabalho focou no estudo do comportamento do alumínio dissolvido no aço em função da composição química da escória, além da avaliação da influência da composição química da escória no teor de oxigênio dissolvido no aço, características físicas da escória e estabilidade do processo de lingotamento contínuo no que diz respeito à obstrução da válvula submersa.

Para o desenvolvimento do trabalho foram utilizados software de termodinâmica computacional (Thermo-Calc e FactSage) e cálculos de equilíbrio termodinâmico para realização de corridas experimentais na metalurgia secundária da Aperam South America.

Os resultados mostraram que a composição química da escória tem forte influência no rendimento de alumínio no processo de forno panela, nas características físicas da escória e estabilidade do processo de lingotamento contínuo. Nos testes realizados houve uma diferença significativa do teor de alumínio dissolvido no aço em função da composição química da escória.

ABSTRACT

Oriented Grain Steel production has been a challenge in Melt Shops due to narrow chemical composition control that affects the magnetic properties with impact on the electrical machines efficiency.

This work has great importance from Aperam South America because the replacement of the production of Oriented Grain Steel with high re-heating slab temperature (OGHT) by the Oriented Grain Steel with low re-heating slab temperature (OGLT). OGHT steel has Manganese Sulfide (MnS) to avoid the grain increasing and OGLT has Aluminum Nitrite (AlN) to avoid it.

This replacement brings some changes in the steps for production of the Oriented Grain Steel on Second Metallurgy process. Mainly in the slag forming in the ladle. Before, slag had the function to stabilize the sulfur content in the molten steel, now the slag has to keep the dissolved Aluminum in the molten steel necessary to form the Aluminum Nitrite (AlN) in the next process.

This work focused in the study of the behavior of the soluble Aluminum in the molten steel according to the chemical composition of the slag, to evaluate the effect of the slag chemical composition on the oxygen content in the molten steel, on slag physical characteristics and continuous casting performance in terms of clogging in the nozzle.

Thermodynamics software for calculations (Thermo-Calc e Fact sage) helped in the work development. Some equilibrium calculations were performed to produce the experimental heats in the Melt Shop from Aperam South America.

The results showed that the chemical composition of the slag affect strongly the aluminum yield in the Ladle Furnace process, the slag physical characteristics and the performance of the continuous casting. In the tests results, significant difference was observed between in the dissolved aluminum level and in the molten steel in function of the chemical composition of the slag.

1. INTRODUÇÃO

Os aços elétricos de grão orientado (GO) são aços contendo em torno de 3 % de silício, têm como características, propriedades magnéticas fortemente anisotrópicas, baixos valores de perda magnética e alta indução magnética na direção de laminação. A perda magnética típica demonstra a competitividade de uma empresa e reflete avanço tecnológico e o nível do controle do processo de cada produtor.

Os aços elétricos são utilizados na fabricação de núcleos de transformadores, motores, geradores e em outros equipamentos elétricos. A função do material ferromagnético do núcleo consiste em conduzir o fluxo magnético. Para que haja o bom desempenho são necessárias uma alta indução magnética e uma baixa perda de potência quando submetido à magnetização cíclica. Alguns fatores afetam as propriedades magnéticas do aço silício, tais como resistividade, tamanho de grão, espessura, pureza e textura, os quais podem ser controlados através da escolha apropriada da composição química e do processamento.

O aço silício de grão orientado tem uma orientação preferencial no sentido de laminação, a qual depende da inibição do crescimento do grão primário, depende do processo de laminação a quente, e em caso de material com baixa temperatura de reaquecimento, depende também do processo de formação do AlN após a decarbonetação (ALCÂNTARA,2012).

Por volta de 1940, nos Estados Unidos, a empresa Armco Steel Corporation, desenvolveu o processo de aço silício de grão orientado que utiliza sulfeto de manganês (MnS) como inibidor de crescimento de grão. Este aço apresenta um valor de indução magnética em torno de 1850 mT para um campo magnético de 800 A/m. O processo de fabricação requer uma temperatura de reaquecimento da placa de cerca de 1.400 °C, de modo a dissolver todo o MnS, e uma laminação a frio em duas etapas, com redução de 50% a 65% na segunda etapa, e um recozimento intermediário.

Em 1966 a Nippon Steel anunciou o desenvolvimento do aço silício de grão orientado que emprega como principal inibidor do crescimento do grão o nitreto de alumínio (AlN), neste processo é obtido o aço elétrico de alta indução conhecido como HGO. Este aço apresenta um valor de indução magnética superior a 1880 mT.

Na tecnologia de produção do aço silício de grão orientado com o AlN, este inibidor pode ser proveniente de dois processos distintos. No primeiro, chamado inibidor inerente, os elementos que formam os inibidores são adicionados na aciaria. Este método exige uma temperatura de reaquecimento de placa acima de 1.300 °C. No segundo, desenvolvido mais recentemente, chamado inibidor adquirido, a temperatura de reaquecimento de placa é menor, em torno de 1.100 °C – 1.200 °C, e os elementos que formam os inibidores são adicionados parte na aciaria e parte após a etapa de recozimento e descarbonetação, na qual se utiliza atmosfera de amônia, NH₃, para fazer a nitretação do aço. Em ambos os casos aplica-se apenas uma etapa de laminação a frio, com redução final de aproximadamente 85%.

A Aperam South America migrou a produção do aço silício GOAT, que utiliza o MnS como inibidor do crescimento do grão, para o aço silício de grão orientado de baixa temperatura de reaquecimento de placa (GOBT), tendo como o principal inibidor do crescimento de grão o AlN. Esta migração compreende uma mudança na etapa de elaboração do aço de grão orientado na aciaria, principalmente da escória de panela na metalurgia secundária, antes desenvolvida para garantir a estabilidade do enxofre do aço, agora terá como principal objetivo o controle do teor de alumínio dissolvido do aço, que irá formar o precipitado AlN nos processos subsequentes.

Este trabalho irá avaliar a influência da composição química da escória no controle do teor de alumínio dissolvido do aço silício de grão orientado de baixa temperatura de reaquecimento de placas, visando determinar a faixa de composição química ideal da escória da metalurgia secundária, conferir maior estabilidade no processo de elaboração deste aço no forno panela e lingotamento contínuo.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem por objetivos:

Realizar estudos de equilíbrio termodinâmico do teor de alumínio dissolvido no aço em faixas preestabelecidas de escória no refino secundário no processo de forno panela;

avaliar o comportamento do alumínio dissolvido nas faixas de escória estabelecidas para teste;

analisar o comportamento rendimento de alumínio no processo de forno panela nas faixas de escória estabelecidas para teste;

elaborar estudos de equilíbrio termodinâmico do oxigênio dissolvido no aço em faixas preestabelecidas de escória no refino secundário no processo de forno panela;

verificar o comportamento do teor de oxigênio dissolvido nas faixas de escória estabelecidas para teste;

realizar estudos das características físicas da escória nas faixas de escória estabelecidas para teste, por meio de *software* de termodinâmica computacional;

e por fim, definir a faixa de trabalho ideal de composição química da escória no processo de forno panela.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A Aperam South America foi fundada em 1944, com o nome Acesita (Aços Especiais de Itabira). A empresa está localizada na cidade de Timóteo (MG), na região conhecida como Vale do Aço.

Com capacidade de produção atual instalada de 850 mil toneladas/ ano de aço líquido, a Aperam passou por três grandes expansões. Nas duas primeiras, passou a produzir aços carbono comum, aço carbono ligado e aços elétricos. Em 1977, durante a terceira fase de expansão, iniciou a produção de aços inoxidáveis, tornando-se a única fabricante de aços planos inoxidáveis da América do Sul.

Desde janeiro de 2011, quando a Assembleia Geral Extraordinária de Acionistas da ArcelorMittal aprovou, em Luxemburgo o desmembramento do segmento inox do grupo Arcelor, surge oficialmente a Aperam South America. Uma empresa independente, voltada para os segmentos de aços inoxidáveis e especiais.

A empresa detém avançada tecnologia em três linhas de produção, a saber: aços inoxidáveis, aços elétricos e aços carbono especiais.

Os aços inoxidáveis são aços com aplicação no setor automotivo, óleo e gás, construção civil, transporte, linha branca, saúde, alimentação, bens de capital, utilidades domésticas, cutelaria, mobiliário urbano, agricultura de precisão, etc.

Os aços Elétricos são aços com aplicação nas indústrias de transformadores, motores elétricos, compressores herméticos, geradores de energia, reatores e reprocessadores. São formados pelas linhas GO (Grão Orientado) e GNO (Grão Não-Orientado).

Os aços carbono especiais são aços com aplicação nas indústrias de máquinas, automóveis, caminhões, implementos agrícolas, ferramentas e no setor de relaminação.

3.1 Aços Elétricos

Fabricante de aços para fins elétricos no país desde 1957, a Aperam South America é produtora exclusiva na América Latina dos aços elétricos de grão orientado (GO) e de grão não orientado (GNO).

A presença do silício na composição química desses aços, aliada ao rígido controle de processo em todas as etapas de produção, assegura excelentes propriedades magnéticas, capazes de garantir maior eficiência dos equipamentos elétricos e economia de energia.

3.1.1 Aços Elétricos de grão orientado

Os aços siliciosos de grão orientado, GO, são aços contendo em torno de 3 % de silício e baixíssimos teores de residuais utilizados na confecção de equipamentos elétricos. Têm como características: propriedades magnéticas fortemente anisotrópicas, baixos valores de perda magnética no núcleo e alta indução magnética. A perda magnética típica corresponde a um fator de comparação entre as empresas e reflete o avanço tecnológico e o controle do processo de cada produtor. É crescente a demanda por aços para fins elétricos com propriedades magnéticas cada vez melhor, levando os produtores a buscarem um processo de refino mais eficaz. As propriedades magnéticas do produto final são atribuídas à combinação de todas as etapas dos processos de fabricação. Neste aspecto, a aciaria representa uma das partes essenciais na produção deste aço, através da garantia das restritas faixas de composição química.

3.2 Fluxo de produção dos aços elétricos GO na Aperam

A produção do aço silício GO é um grande desafio para a aciaria devido ao alto nível de complexidade tecnológica envolvida na elaboração deste aço, exigindo um rigoroso controle das várias variáveis envolvidas em faixas muito estreitas de composição química.

A figura 3.1, exibe o fluxograma de elaboração do aço silício GOBT na aciaria da Aperam South America.

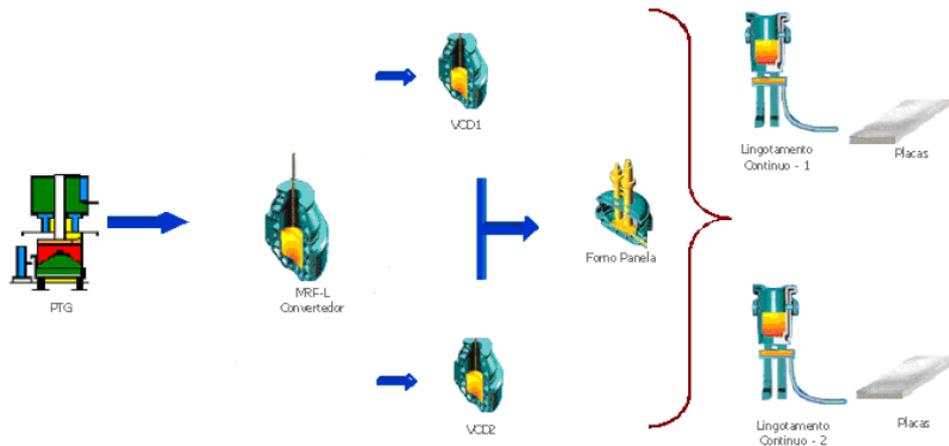


Figura 3.1 - Fluxograma de elaboração aço GO na Aciaria da APERAM (CAMPOS,2009).

PTG: estação de pré-tratamento de gusa. Realiza operações de dessiliciação, dessulfuração e desfosforação;

MRP-L (Metal Refining Process by Lances): convertedor utilizado para produção de aços carbono, siliciosos e inoxidáveis;

VOD (Vacuum Oxygen Decarburization): são fornos que realizam a desgaseificação e descaburação dos aços carbono, siliciosos e inoxidáveis;

Forno Panela: equipamento utilizado para ajustes finos de temperatura e composição química;

Lingotamento contínuo: são máquinas de lingotamento de placas de aços carbono, siliciosos e inoxidáveis.

Os equipamentos VOD e Forno Panela realizam o refino secundário do aço elétrico de grão orientado na Aperam South America.

3.3 Escória de aciaria

Segundo Schuhmami (2009), escórias de aciaria são soluções complexas de fase única no estado líquido e fases multicristalinas no estado sólido, que são separadas da fase metálica em virtude da diferença de densidade e de sua insolubilidade. A escória é uma parte importante da produção de aço, realizando o refino nas diversas etapas de elaboração.

No processo de refino secundário, a escória fornece uma cobertura para a proteção do aço, prevenindo a reoxidação, incorporação de elementos como nitrogênio e hidrogênio, minimiza o desgaste do revestimento refratário de panelas, reduz as perdas de calor, promove a remoção de inclusões e pode ser projetada para alta capacidade de remoção de enxofre.

A escória consiste basicamente de CaO, SiO₂, MgO, Al₂O₃, óxidos de ferro e outros elementos. De acordo com Silva (1998), para eficiência do processo de refino, onde inclusões são removidas do aço, as propriedades da escória devem ser controladas, tais como: composição química, viscosidade, ponto de fusão, densidade, tensão superficial e grau de oxidação.

Um dos exemplos de controle de propriedades das características da escória é dissolução de óxidos metálicos na sílica líquida, que em um primeiro momento reduz a viscosidade da escória, por quebrar as cadeias de sílicas (Figura 3.1.b). Em um segundo momento, a adição de óxidos como CaO e MgO acima do limite de saturação destes na escória, aumenta a viscosidade por precipitação de partículas sólidas (Pretorius,2015).

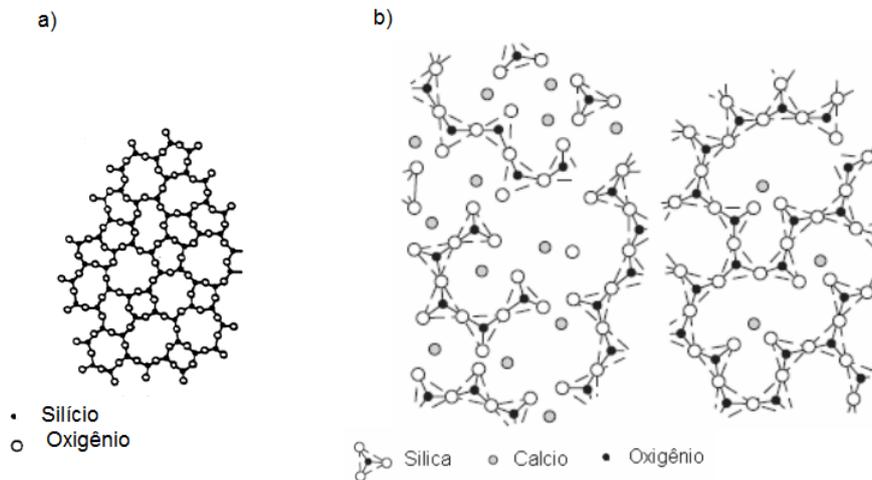


Figura 3.2 - Representação esquemática da dissolução de óxidos metálicos na sílica líquida (SLAG ATLAS,1981).

3.3.1 Basicidade de escória

O conceito de basicidade é uma ferramenta largamente utilizada pelos aciaristas para avaliar a extensão das reações químicas que ocorrem durante o processo de refino do aço. A escória no estado líquido pode ser considerada uma solução iônica.

Dentro do modelo iônico proposto por FRUEHAN (Nolasco,2000), os óxidos presentes na escória, podem ser representados por doadores e receptores de O_2^- . Os óxidos doadores são classificados como básico e os receptores como ácidos. Os óxidos classificados como intermediários podem ser básicos ou ácidos dependendo do grau de atividade de O_2^- conforme apresentado na figura 3.3.

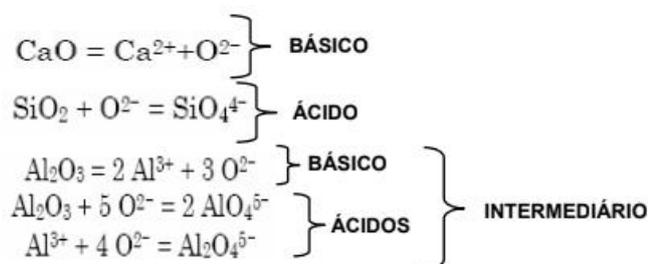


Figura 3.3 - Caracterização dos óxidos presentes na escória (FRUEHAN, 1998).

A formação dos óxidos básicos envolve a transferência de elétrons do metal para o oxigênio a fim de formar cátions de metal e ânions oxigênio, os quais são ligados no óxido por forças eletrostáticas. As cargas positivas dos cátions são rodeadas pelas cargas negativas dos ânions, e vice-versa, formando uma estrutura de cristal simples.

As formas encontradas para se avaliar o fenômeno referente à basicidade de uma escória e seu processo de dissolução variaram em função da evolução do estudo de seu comportamento físico-químico. As mais simples em concepção, porém de alta praticidade, são as relações que envolvem o percentual em massa dos óxidos básicos pelos ácidos.

Para a basicidade binária (B_b) de uma escória, usa-se a seguinte relação:

$$B_b = \frac{\%CaO}{\%SiO_2} \quad (3.1)$$

Para a basicidade ternária (B_t) de uma escória, usa-se a seguinte relação:

$$B_t = \frac{\%CaO + \%MgO}{\%SiO_2} \quad (3.2)$$

Para a basicidade quaternária (B_q) de uma escória, usa-se a seguinte relação:

$$B_q = \frac{\%CaO + \%MgO}{\%SiO_2 + \%Al_2O_3} \quad (3.3)$$

Onde:

$\% CaO$ = Óxido de cálcio contido na escória;

$\% MgO$ = Óxido de magnésio contido na escória;

$\% SiO_2$ = Óxido de silício (sílica) contido na escória;

$\% Al_2O_3$ = Óxido de alumínio (alumina) contido na escória.

No conceito de basicidade quaternária, tem-se o óxido de alumínio (Al_2O_3), que é um óxido de caráter anfótero, considerado como ácido, pode ser proveniente do refratário ou produto da desoxidação.

No entanto, uma deficiência encontrada nestes tipos de relações reside no fato de envolverem decisões arbitrárias quanto à natureza ácida ou básica de um óxido. Para os casos em que ocorre a adição de fluorita na formação de escória, ou com a presença de óxidos de caráter anfótero, como o Al_2O_3 , as relações acima não exprimem a realidade.

Buscando suprir estes problemas foi definido o conceito de basicidade ótica. Neste caso, a basicidade é determinada em termos da capacidade de doação de elétrons. Após uma série de ensaios foi determinado que a basicidade ótica de um óxido (Λ) é uma função da eletronegatividade de Pauling (X):

$$\frac{1}{\Lambda} = 1,36 * (X - 0,26) \quad (3.4)$$

Onde:

Λ : Basicidade ótica;

X: Eletronegatividade de Pauling.

Tabela III.1 - Eletronegatividade do cátion (SILVA,1998)

Caráter do óxido	Óxido	Eletronegatividade do cátion (X)
BÁSICO	K_2O	0,80
	Na_2O	0,90
	Li_2O	0,95
	BaO	0,90
	SrO	1,00
	CaO	1,00
ANFÓTERO	MnO	1,40
	FeO	1,70
	ZnO	1,50
	MgO	1,20
	BeO	1,50
	Cr_2O_3	1,60
	Fe_2O_3	1,80
	Al_2O_3	1,50
ÁCIDO	TiO_2	1,60
	GeO_2	1,80
	B_2O_3	2,00
	SiO_2	1,80
	P_2O_5	2,10

Calculando a basicidade ótica utilizando as informações da tabela III.1, é possível traçar uma tendência, na qual os óxidos ácidos com maior eletronegatividade, apresentam um menor valor de basicidade ótica.

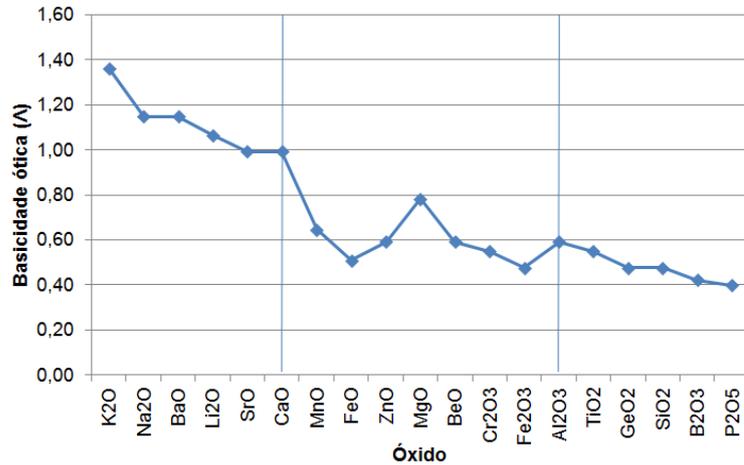


Figura 3.4 - Evolução da basicidade ótica dos óxidos presentes na tabela III.1

3.3.2 Formação da escória na metalurgia secundária

Após a elaboração do aço no refino primário (convertedor BOF), o aço elétrico de grão orientado é transferido do convertedor para panelas, onde será realizada a fase de refino secundário. Esta transferência é chamada de vazamento e nesta etapa ocorre a formação da escória de panela que ficará em equilíbrio com o aço elaborado durante o refino secundário.

Um aspecto relevante é que durante o vazamento no convertedor, a passagem de escória pelo furo de corrida (Figura 3.5) deve ser evitada ao máximo, para minimizar a incorporação de elementos como fósforo e titânio durante o processo de desoxidação do aço com ligas de silício e alumínio.

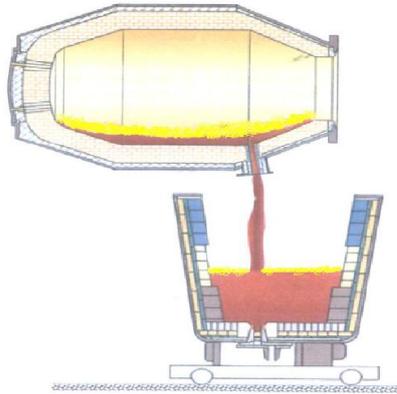


Figura 3.5 - Figura ilustrativa do vazamento do aço de um convertedor para panela (CAMPOS,2009).

A escória da metalurgia secundária é composta pelas seguintes parcelas:

- Escória remanescente de panelas do fluxo produtivo: escória residual que fica retida no revestimento refratário da panela ao final do processo de lingotamento contínuo;
- Escória passante do furo de corrida do convertedor: escória passante do convertedor oriundas do processo de refino primário do aço;
- Adição de escória sintética: material inorgânico, não metálico incorporado aos processos metalúrgicos. Dentre as principais funções pode-se citar a proteção do revestimento refratário de panelas, refino do aço e captação de inclusões (NOLASCO, 2000);
- Fundentes: elementos formadores de escória adicionados durante elaboração do aço na metalurgia secundária. São utilizados os seguintes fundentes: cal calcítica, cal dolomítica e fluorita;
- Óxidos formados durante processo de desoxidação do aço.

A estimativa da composição química da escória é feita por cálculos de balanço de massa.

3.3.3 Escória Sintética

Atualmente a siderurgia tem melhor compreensão da importância das composições de escória e seus efeitos no aço para economia e qualidade devido a mudanças nos processos e implantação de tecnologias e vantagens das operações de refino secundário. No entanto, as composições de escória devem ser controladas de perto. Composições inadequadas de escórias podem levar a baixas taxas de remoção de fósforo e enxofre, além da ineficiência do processo de remoção inclusões de óxidos. Além disso, existe a possibilidade de remover os elementos desejados no aço como Al, Si, Ti, Mn, V, Nb, Cr, etc.

Ao invés de deixar o processo de produção de aço determinar a composição da escória, é possível e prático projetar escórias sintéticas que tornem mais econômica a produção de aço e melhorem a qualidade deste. Ao entender a dinâmica da fusão e o sistema $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, pode-se fazer uma previsão de composições de escória benéfica para processos individuais de produção de aço. Escória sintética é uma ferramenta valiosa e necessária para que as siderúrgicas obtenham o máximo de benefícios minimizando ou eliminando efeitos negativos de composições de escória.

Como as escórias siderúrgicas são compostas principalmente por óxidos, fluoretos, aluminatos e silicatos, torna-se difícil encontrar diagramas de fases que caracterizem uma composição específica. Entretanto, na prática de produção de aço não é crucial que se conheça todos os compostos e complexos formados em escórias.

Em escórias de fabricação de aço, geralmente encontra-se CaO , MgO , SiO_2 , Al_2O_3 , FeO e MnO . Obviamente, existem numerosos outros componentes de menor proporção, os quais geralmente têm pouco efeito sobre as características da escória, por isso, podem ser desconsiderados. Um dos objetivos para elaboração de escórias sintéticas pretende estender a vida de refratários, portanto, fluoreto de cálcio é eliminado dos aditivos na fabricação de escória. Também é possível controlar a quantidade de FeO e MnO .



Figura 3.6 - Fabricação de escória sintética em escala industrial (CAMPOS, 2009).

3.3.4 Diagrama de fases

No que tange ao processo de refino secundário, a utilização de diagrama de fase para controle das propriedades da escória revela-se imperativa, pois é possível determinar através dos principais óxidos presente na escória, informações como atividade de óxidos, temperaturas de líquidos e tipos dos constituintes presentes na escória (CAMPOS, 2009).

Estes diagramas podem ser encontrados em atlas de escória e atualmente, com base nos bancos termodinâmicos disponíveis, serem contruídos por meio de *software* de termodinâmica computacional como FactSage e Thermo-Calc. São especificados nestes diagramas o sistema envolvido, a temperatura para o qual o diagrama foi desenvolvido, a unidade adotada e o estado padrão para a utilização em estudos termodinâmicos.

De acordo com Barrios (1993), para aços acalmados ao alumínio o diagrama de maior importância é desenvolvido através do sistema $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

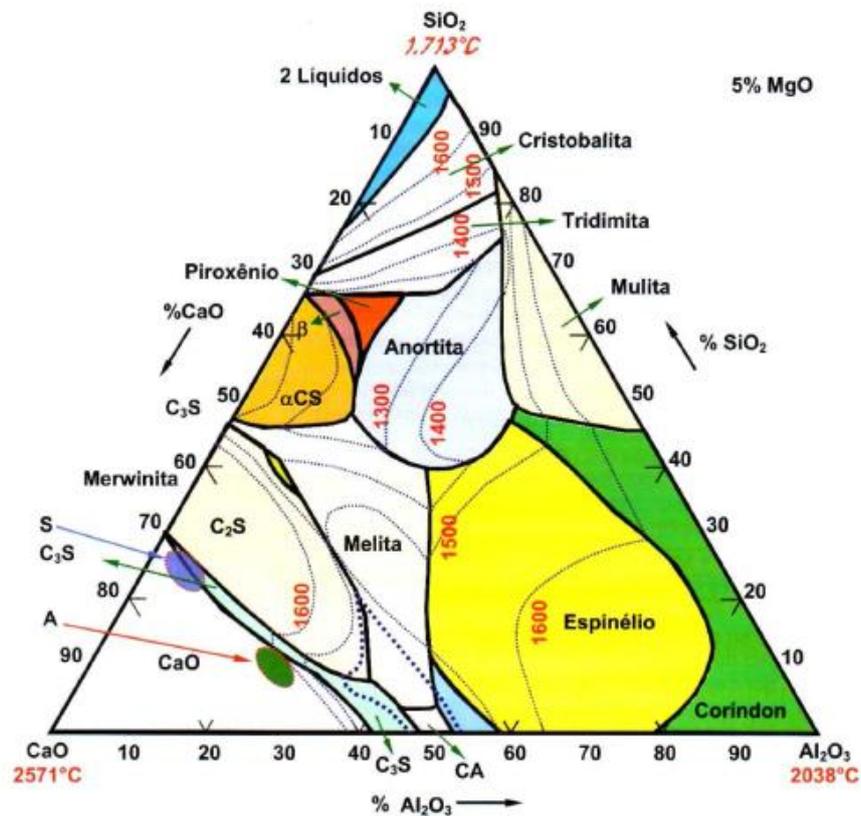


Figura 3.7 - Diagrama de fases do sistema CaO-5%MgO-SiO₂-Al₂O₃ (BARRIOS,1993).

A partir desses diagramas podem ser traçadas linhas de isoatividade, nas quais a atividade do composto é constante (CAMPOS, 2009). Em função das alterações de processo pertinentes às siderurgias, este diagrama pode ser interessante para definir a melhor composição da escória para as condições de contorno específicas como temperatura dos processos envolvidos, composição química do aço a ser elaborado, entre outras.

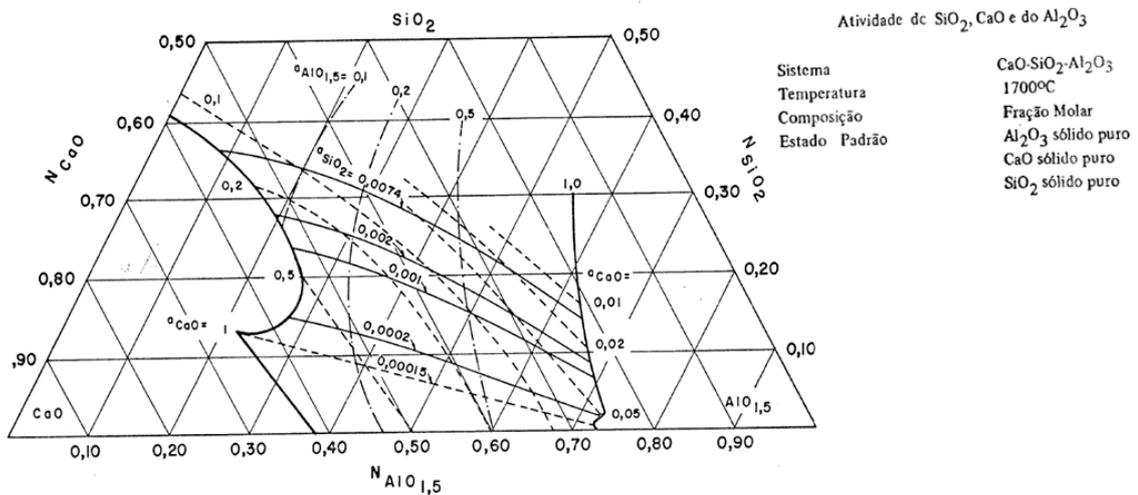


Figura 3.8 - Diagrama de isoatividade CaO, SiO₂ e Al₂O₃. Fonte: (CHIPMAN 1965, apud CARVALHO *et al.*, 1985).

3.3.5 Inclusões

De acordo com Silva (2009), inclusões são partículas presentes no aço líquido que durante a solidificação ficam retidas no sólido e, em função de suas características, como origem ou composição química, influenciam diferentemente as propriedades do aço.

As inclusões podem ser classificadas de diversas maneiras. No que diz respeito à origem, podem ser classificadas como endógenas e exógenas. Em relação à composição química, podem ser categorizadas como metálicas e não metálicas.

As inclusões endógenas são formadas pela precipitação de produtos resultantes das reações químicas decorrentes dos processos de elaboração do aço. Estas inclusões são compostas, sobretudo, por óxidos e sulfetos. As reações que as formam são induzidas pelas adições no aço ou pela mudança de solubilidade durante o resfriamento na etapa de solidificação.

No gráfico da figura 3.9, tem-se uma janela de lingotabilidade, onde as fases em equilíbrio com o aço são apresentadas em função da temperatura, as quais se fazem presentes como inclusão no aço líquido, portanto, o controle da composição química

da escória é fundamental para o controle do tipo e da morfologia das inclusões presentes no aço a ser produzido.

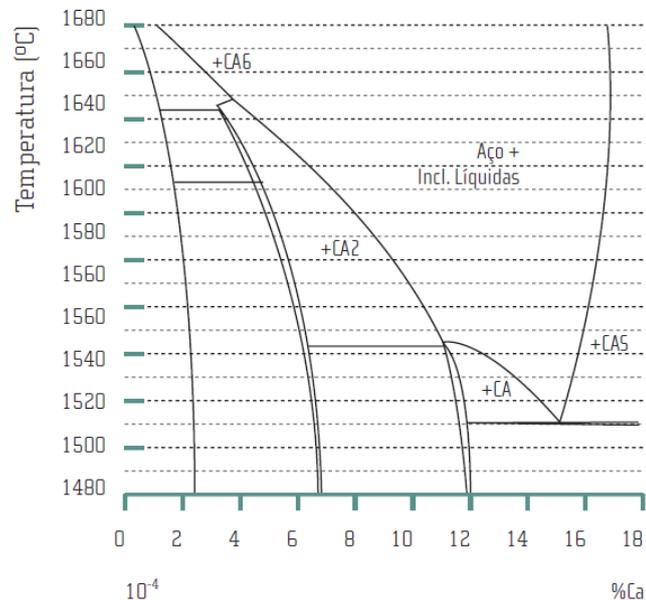


Figura 3.9 - Fases presentes em equilíbrio com um aço contendo 0,02%Al, 0,02%S e 20ppm oxigênio dissolvido, em função do teor de cálcio e da temperatura (Avillez, 2006).

Inclusões exógenas ocorrem em grande variedade, no entanto, a maior parte é facilmente distinguida das inclusões endógenas. Os aspectos característicos de inclusões exógenas incluem geralmente tamanhos maiores, ocorrência esporádica, localização preferencial, formas irregulares e estruturas complexas. Segundo Facó (2005), elas ocorrem como resultado de incorporações mecânicas de escória, refratários e outros materiais que entram em contato com o aço. Por surgirem acidentalmente durante o tratamento do aço líquido e solidificação, estas inclusões são esporádicas, flutuam facilmente e concentram-se em regiões do aço que se solidificam de modo mais rápido.

As inclusões de óxidos mais comuns são:

- alumina;
- aluminato de cálcio;
- silicato de manganês e alumínio;

- espinélio;
- óxido de ferro;
- óxido de manganês;
- óxidos mistos.

A maioria das inclusões do tipo sulfetos é dissolvida no aço líquido, porém a solubilidade no aço sólido é muito baixa. Isso faz com que os precipitados tenham forma de sulfetos metálicos durante a solidificação e o modelo de precipitação é influenciado por forte tendência à segregação. Os principais sulfetos encontrados em aços são:

- sulfeto de manganês (MnS);
- sulfeto de ferro (FeS);
- sulfeto de cálcio (CaS);
- sulfeto de titânio (TiS).

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

Figura 3.10 - Exemplos das características de inclusões após o lingotamento e após a laminação (BARRIOS, 1993).

De acordo com Doostmohammadi (2009) a nomenclatura desta inclusão é em função do mineral espinélio, principal composto encontrado nas inclusões contendo MgO e Al₂O₃. Teoricamente, a proporção em massa de MgO/Al₂O₃ no mineral é de 0,392,

em inclusões de espinélio, os teores de MgO variam de 6,5% a 39,0% e este composto exibe propriedades semelhantes ao mineral. Estas inclusões causam defeitos superficiais nas linhas de laminações a frio, por apresentarem alto ponto de fusão, são indeformáveis entre a temperatura ambiente a 1.200°C. Desse modo, tem-se uma diferença de capacidade de deformação entre a inclusão e o metal base, gerando defeitos superficiais nos produtos laminados, os quais além de gerarem custos adicionais de reprocesso para descarte, podem gerar o rompimento da tira nos laminadores. Em maiores quantidades, causam obstrução da válvula submersa durante o lingotamento do aço, conforme pode ser observado na figura 3.11. Convém ressaltar que o tratamento com cálcio não modifica inclusões do tipo espinélios.



Figura 3.11 - Válvula submersa com incrustação de óxidos.

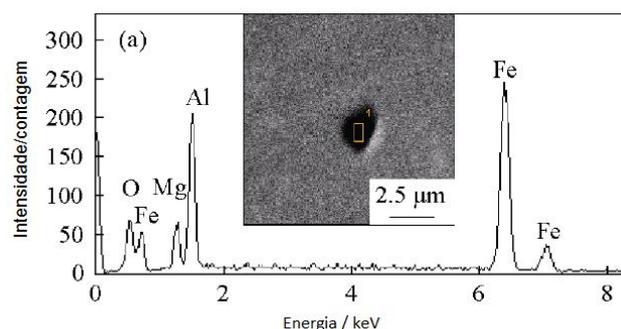
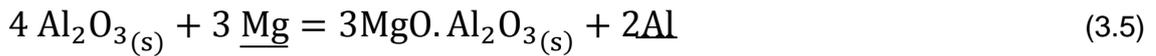


Figura 3.12 - Caracterização de inclusão de espinélio em EDS Fonte: (YAN, 2014).

Mediante estudos realizados por YU (2016), as inclusões de espinélio foram detalhadas por dois mecanismos de formação, conforme descritos nas equações 3.5 e

3.8. Em ambos os casos, estas são possíveis pelas interações metal/escória e modificações das inclusões presentes no aço.

Mecanismo 1: formação de espinélio a partir de inclusões de alumina provenientes do processo de desoxidação:



$$\log K_{(3.5)} = -34.37 + 46950/T \quad (3.6)$$

$$K_{(3.5)} = \frac{a^3 \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot h_{\text{Al}}^2}{a^4 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot h_{\text{Mg}}^3} \quad (3.7)$$

Onde:

$4 \text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$: alumina sólida presente no aço líquido;

$3 \underline{\text{Mg}}$: magnésio dissolvido no aço líquido;

$3\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$: inclusão de espinélio;

$2\underline{\text{Al}}$: alumínio dissolvido no aço líquido;

$K_{(3.5)}$: constante de equilíbrio da equação (3.5);

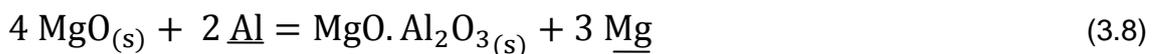
$a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^4$: atividade da inclusão de alumina;

h_{Al}^2 : atividade henriana do alumínio no aço líquido;

h_{Mg}^3 : atividade henriana do magnésio no aço líquido;

$a^3 \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$: atividade da inclusão de espinélio.

Mecanismo 2: formação de espinélio a partir de MgO proveniente do revestimento refratário, fundentes e escória de processo:



$$\log K_{(3.8)} = -33,09 + 50880/T \quad (3.9)$$

$$K_{(3.8)} = \frac{a_{\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3} \cdot h_{\text{Mg}}^3}{a^4_{\text{MgO}} \cdot h_{\text{Al}}^2} \quad (3.10)$$

Onde:

4 MgO: MgO sólido proveniente da escória e revestimento refratário;

2Al: alumínio dissolvido no aço líquido;

MgO. Al₂O_{3(s)} : inclusão de espinélio;

3 Mg : magnésio dissolvido no aço líquido;

K_(3.8) : constante de equilíbrio da equação (3.8);

a⁴MgO : atividade da inclusão de MgO;

h_{Al}² : atividade henriana do alumínio no aço líquido;

h_{Mg}³ : atividade henriana do magnésio no aço líquido;

a³MgO. Al₂O₃: atividade da inclusão de espinélio.

O gráfico da figura 3.13 representa a estabilidade de fase de MgO, MgO.Al₂O₃ e Al₂O₃ criado a partir da resolução das equações 3.7 e 3.10 em equilíbrio com aço da tabela III.2. Inclusões de alumina são transformadas em espinélio aumentando gradativamente a partir do incremento de alumínio e magnésio dissolvidos no banho. À medida que o teor de alumínio do aço aumenta é necessária uma elevação do teor de magnésio dissolvido no banho para a formação de inclusões de espinélio. Para YU (2016), o correto equacionamento da escória é fundamental para minimizar a formação de inclusões de espinélio durante a elaboração do aço no refino secundário. Para o aço em estudo, um teor de 0,3% de alumínio dissolvido, e valores superiores a 25ppm de Mg dissolvidos seriam suficientes para a formação de inúmeras inclusões de espinélio.

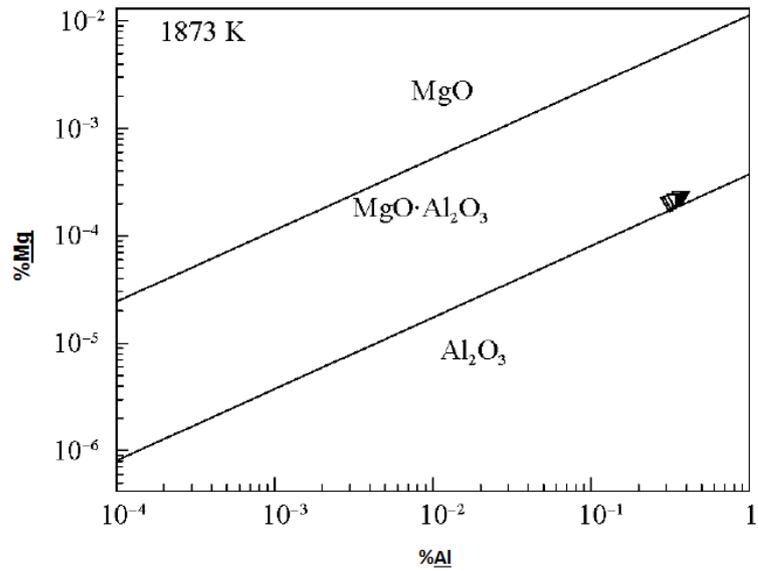


Figura 3.13 - Gráfico de estabilidade de fases MgO-MgO·Al₂O₃-Al₂O₃ (YAN, 2014).

Tabela III.2 - Composição química do aço em equilíbrio com as fases presentes no gráfico da figura 3.8 (YAN, 2014).

C	Si	Mn	P	S
0.001–0.003	1.5–1.7	0.1–0.2	0.03–0.05	0.002–0.003

Em face dos estudos realizados por YAN (2014), a interação metal/escória é fonte de inclusão para metal. No gráfico da figura 3.14, observa-se um incremento da relação MgO/Al_2O_3 nas inclusões quando esta relação é maior na escória, indicando a escória do refino secundário como fonte de inclusão.

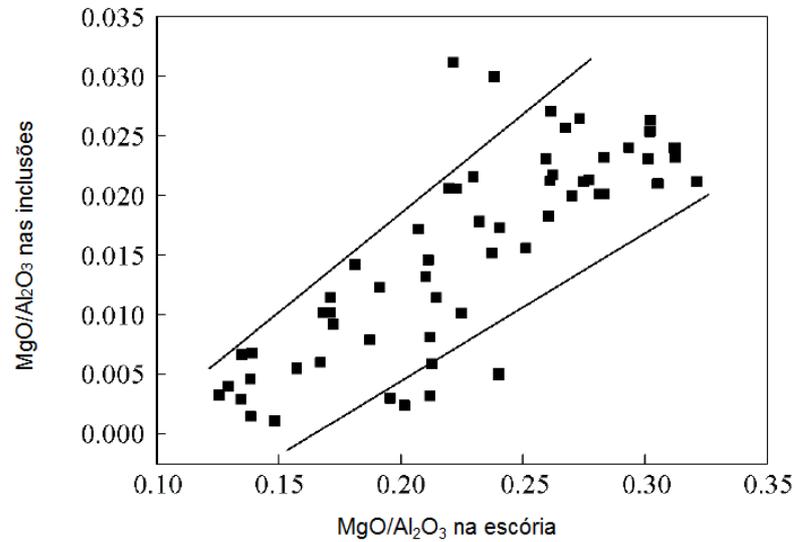


Figura 3.14 - Efeito da relação %MgO/%Al₂O₃ da escória na relação %MgO/%Al₂O₃ das inclusões (YAN, 2014).

Para a avaliação da influência da composição química da escória nas inclusões de espinélio, YAN (2014) realizou um estudo tendo em vista a redução do MgO presente na escória a magnésio dissolvido no aço, que seria uma fonte para a formação de espinélio na equação 3.5. A equação 3.11 foi adotada para a análise e o cálculo de atividade de óxidos obtido por meio de *software* de termodinâmica computacional. O referido autor avaliou a influência da composição química da escória na atividade do MgO da escória. O gráfico da figura 3.15 demonstra a influência da basicidade binária da escória na atividade do MgO.



$$K_{(3.11)} = \frac{a_{\text{MgO}}}{h_{\text{Mg}} \cdot h_{\text{O}}} \quad (3.12)$$

Onde:

$\underline{\text{Mg}}$: magnésio dissolvido no aço líquido;

$\underline{\text{O}}$: oxigênio dissolvido no aço líquido;

a_{MgO} : atividade do MgO presente na escória;

h_{Mg} : atividade henriana do magnésio no aço líquido;

h_O : atividade henriana do oxigênio no aço líquido.

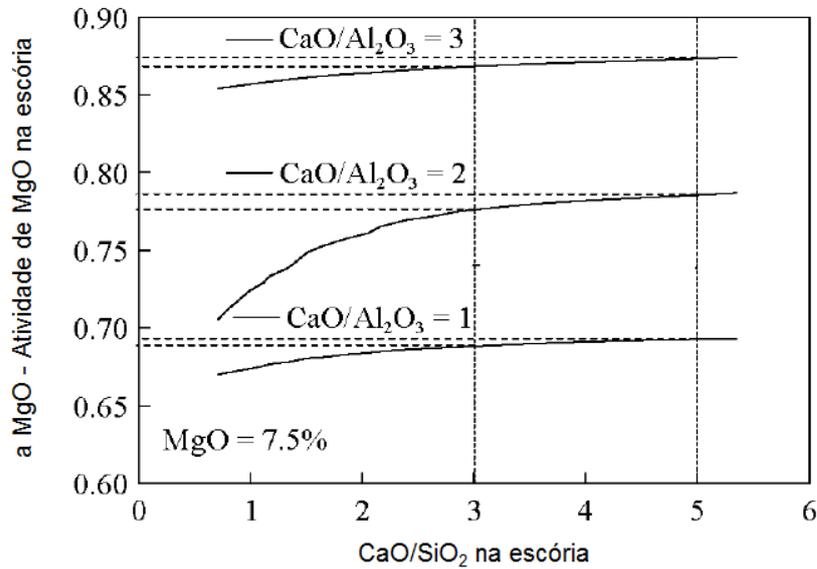


Figura 3.15 - Influência da basicidade binária da escória na atividade de MgO calculada pelo *software* de termodinâmica computacional Thermo-Calc (YAN, 2014).

Segundo cálculos realizados por YAN (2014), com incremento nas reações $\%CaO/\%SiO_2$ e $\%CaO/\%Al_2O_3$, estas aumentam a atividade de MgO na escória o que implica um incremento do Mg dissolvido no banho, que será fonte para a formação de inclusão de espinélio durante o lingotamento contínuo, conforme pode ser observado no gráfico da figura 3.16 que apresenta a evolução da participação da relação MgO/Al_2O_3 nas inclusões presentes no aço em função da basicidade da escória. Para o autor, ao se trabalhar com teores de MgO na escória acima da saturação durante o lingotamento do aço, as inclusões de MgO em excesso possuem atividade igual a uma unidade, favorecendo ainda mais a formação de inclusão de espinélio.

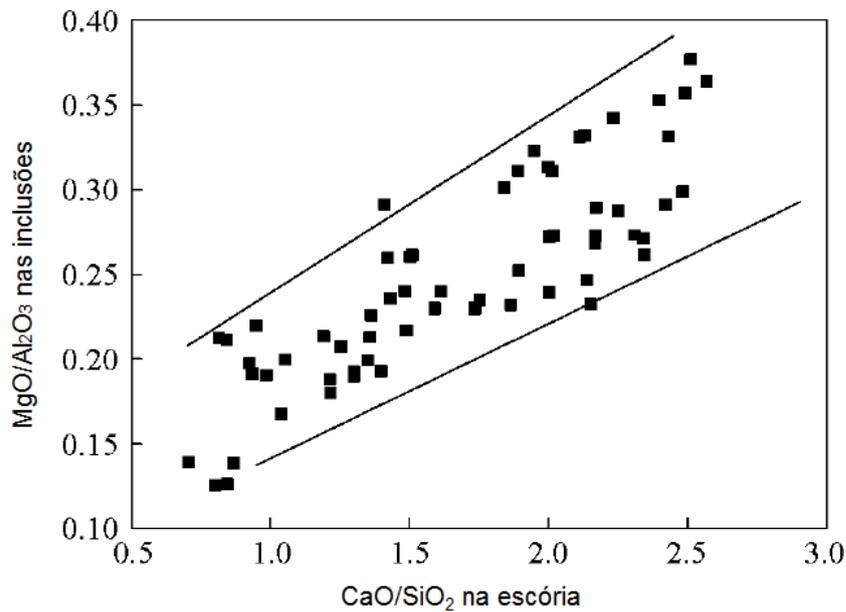


Figura 3.16 - Efeito da relação %CaO/%SiO₂ da escória na relação %MgO/%Al₂O₃ das inclusões (YAN, 2014).

3.4 Controle do teor de oxigênio

Durante o vazamento do conversor, parte da escória de processo, que contém elevados teores de FeO, passa para a panela de vazamento compondo a escória do refino secundário. Portanto, no início da desoxidação, o conteúdo de FeO na escória de panela é relativamente alto. Normalmente, o equilíbrio da relação entre o teor de FeO da escória e aço líquido pode ser expresso na equação 3.13. Considerando a atividade do Fe igual a 1 na equação 3.14 tem-se que a atividade do oxigênio dissolvido é função apenas da atividade de FeO e temperatura. Na prática industrial, alguns redutores como alumínio, são comumente utilizados como agentes redutores com o objetivo de reduzir não só o teor de oxigênio do aço líquido, como também o conteúdo de FeO da escória presente na panela após o vazamento da corrida, controlando, assim, a transferência de oxigênio da escória para o aço líquido durante a elaboração do aço no refino secundário.



$$K_{(3.13)} = \frac{a_{\text{FeO}}}{a_{\text{Fe}} a_{\text{ho}}} \quad (3.14)$$

Onde:

$Fe_{(l)}$: ferro líquido;

O : oxigênio dissolvido no aço;

$FeO_{(l)}$: óxido de ferro líquido;

$K_{(3.13)}$: constante de equilíbrio da equação 3.13;

a_{FeO} : atividade de FeO na escória;

a_{Fe} : atividade de Fe no aço líquido;

a_{ho} : atividade henriana do oxigênio no aço líquido.

A desoxidação do aço inclui, principalmente, duas etapas:

- Desoxidação do aço líquido;
- Desoxidação da escória proveniente do conversor.

Sabe-se que os óxidos são as principais inclusões não metálicas existentes no aço e que a limpeza deste geralmente se reflete pelo teor total de oxigênio presente no aço ao final da etapa de elaboração no refino secundário. Muitos estudos apontam que a qualidade do aço está intimamente relacionada ao seu teor total de oxigênio, onde a obtenção de baixos teores de oxigênio torna-se uma das principais tarefas para a fabricação de aço.

A reação de desoxidação que ocorre no aço líquido pode ser expressa pela seguinte equação:



Onde M representa o elemento desoxidante dissolvido no aço, isto é, M = Al, Si, Mn e O, o nível de oxigênio dissolvido no banho. O óxido (produto de desoxidação), $M_x O_y$ pode ser sólido ou líquido.

A constante de equilíbrio para a reação pode ser expressa como:

$$K_{(3.15)} = \frac{a_{M_x O_y}}{h_{M_x} h_{O_y}} = \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{RT}\right) \quad (3.16)$$

Onde:

ΔG° é a energia livre para a reação de desoxidação;

h_M : atividade henriana do deoxidante;

h_O : atividade henriana do oxigênio;

$a_{M_xO_y}$: é a atividade do produto de desoxidação;

$K_{(3.15)}$: constante de equilíbrio da reação de desoxidação;

T: Temperatura em graus Kelvin;

R: constante termodinâmica = 1,9872 (cal/mol.k)

A atividade henriana se correlaciona com o coeficiente de interação do elemento e a percentagem do elemento dissolvido no aço líquido da seguinte maneira:

$$\% \underline{M} = \frac{h_M}{f_M} \quad (3.17)$$

$$\% \underline{O} = \frac{h_O}{f_O} \quad (3.18)$$

Onde:

f_M : coeficiente de interação henriano do metal;

f_O : coeficiente de interação henriano do oxigênio;

$\% \underline{M}$: teor do deoxidante dissolvido no aço;

$\% \underline{O}$: teor de oxigênio dissolvido no aço.

Para uma dada composição objetiva em uma temperatura específica, K, f_M e f_O são constantes de modo que equação pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\% \underline{O} = \sqrt[y]{\frac{a_{M_xO_y}}{\% M^x * K_{(3.15)} * f_O^y * f_M^x}} \quad (3.19)$$

Após o vazamento do aço, este é subsequentemente desoxidado. Nesta etapa, o teor de oxigênio dissolvido do aço é função do tipo e da quantidade do elemento de

desoxidação adicionado. Os principais tipos de inclusões são os produtos de desoxidação.

A escória proveniente do vazamento do convertedor também estará presente como inclusões no aço. Nesta fase inicial, o teor de oxigênio no aço dissolvido é essencialmente controlado pelo equilíbrio metal/inclusão. A Tabela II mostra o efeito dos principais agentes desoxidantes no tipo de inclusão formada processo de desoxidação e seu efeito no teor de oxigênio dissolvido no aço a 1.600 °C.

Pretorius (2015) determinou para a composição de aço considerada na Tabela III.3, o teor de oxigênio dissolvido calculado em função do produto de desoxidação, onde o coeficiente henriano da atividade do oxigênio (f_O), variou entre 0,74 a 0,48. Pode se observar que, quanto maior a quantidade de alumínio empregada no processo de desoxidação, menor o teor de oxigênio dissolvido no aço, para o aço estudado.

Tabela III.3 - Composição química do aço em estudo termodinâmicos realizados por Pretorius (2015)

% C	% Mn	% S	% Si	% Cu	% Al
0.16	0.85	0.010 max	0.16	0.30	0.020-0.040

Tabela III.4 - Efeito do agente desoxidante no oxigênio dissolvido a 1.600 °C – Estudos termodinâmicos realizados por Pretorius (2015)

Desoxidante (%)	Produto de deoxidação	hO	% O
Mn (0.85% Mn)	MnO-FeO sólido	210 - 350	300 - 500
Si (0.16% Si)	SiO ₂ sólido	105 -112	150 - 160
Mn-Si (0.85% Mn, 0.16% Si)	Silicato-Mn líquido	85 - 91	120 - 130
Mn-Si-Al (0.85% Mn, 0.16% Si, 0-0.001% Al)	Silicato-Mn-Al	52 - 88	75 - 130
Al (0.02% Al)	AlO ₃ sólido	3 - 4	4 - 5

Durante estágio inicial, logo após as adições de desoxidação, o aço se aproxima rapidamente do equilíbrio com a solubilidade do produto de inclusão. Em função da agitação do aço na panela e da composição química da escória, as inclusões irão se aglomerar e algumas serão removidas por absorção na escória ou por fixação no revestimento refratário da panela. Eventualmente, em temperatura constante, o aço irá então se aproximar do equilíbrio com a escória, com uma mudança na composição de

inclusão. A composição da escória de panela terá a partir deste momento uma influência importante sobre o oxigênio dissolvido do aço. De fato, a escória irá impor o seu próprio potencial de oxigênio no aço e, ao longo do tempo, este reagirá à nova condição. Em muitos casos, as condições de equilíbrio não são alcançadas, mas quanto maior o tempo e mais forte for a interação entre escória e metal, a condição de equilíbrio será alcançada.

Como resultado, o teor de oxigênio no aço, ao longo do tempo, muda a partir das condições inicialmente impostas pela solubilidade dos produtos de desoxidação e pelas condições fornecidas pela escória de panela. A composição de escória de panela afetará não somente o teor de oxigênio do aço, bem como terá um efeito importante sobre os níveis de Al e Si dissolvidos. Em alguns casos, essas mudanças são desejáveis, mas, em outros casos, pode levar à redução indesejável de Al ou Si, ou *pickup* de Mg que pode resultar em formação de espinélio no lingotamento contínuo.

Em aços acalmados ao alumínio, a sílica (SiO_2) também é considerada uma fonte de oxigênio para o aço líquido. A reação da equação 3.20 indica este fenômeno. Se a sílica estiver instável na escória, a reação ocorre com a formação de alumina, o que poderá, segundo Ashok (2008), reduzir o teor de alumínio dissolvido ao final da etapa de elaboração do aço no refino secundário. Uma menor atividade da sílica na constante de equilíbrio da equação 3.21 ajudaria a controlar a reação no sentido contrário à oxidação do alumínio contido no aço líquido. Assim, a composição adequada da escória também é muito relevante no processo de desoxidação.



$$K_{(3.20)} = \frac{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2 \cdot a_{\text{Si}}^3}{a_{\text{SiO}_2}^3 \cdot a_{\text{Al}}^4} \quad (3.21)$$

Onde:

3SiO_2 : sílica líquida contida na escória;

4 Al: alumínio líquido contido no aço;

$2\text{Al}_2\text{O}_3$: alumina líquida contida na escória;

$3\text{Si}_{(l)}$: silício líquido contido no aço;
 $K_{(3.20)}$: constante de equilíbrio da equação (3.20);
 $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2$: atividade da alumina da escória;
 a_{Si}^3 : atividade do silício no aço líquido;
 $a_{\text{SiO}_2}^3$: atividade da sílica na escória;
 a_{Al}^4 : atividade do alumínio contido no aço.

3.5 Desoxidação de aços acalmados ao alumínio

O alumínio é amplamente utilizado como desoxidante durante a elaboração do aço no refino secundário, em virtude da grande afinidade com oxigênio. Pesquisas referentes à desoxidação do aço ao alumínio têm sido realizadas há décadas.

Para o aço acalmado ao alumínio, a atividade do oxigênio dissolvido é controlada pela equação 3.22. Enquanto a equação 3.23 expressa a constante de equilíbrio K da equação 3.22.



$$K_{(3.22)} = \frac{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{h_{\text{Al}}^2 \cdot h_{\text{O}}^3} \quad (3.23)$$

Onde:

2Al : alumínio dissolvido no aço;
 3O : oxigênio dissolvido no aço;
 $K_{(3.22)}$: constante de equilíbrio da equação (3.22);
 $\text{Al}_2\text{O}_{3(l)}$: alumina líquida contida na escória;
 $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$: atividade da alumina na escória;
 h_{Al}^2 : atividade henriana do alumínio no aço;
 h_{O}^3 : atividade henriana do oxigênio no aço.

Segundo Zhiyin (2014), houve muitos estudos sobre o equilíbrio de Al-O e diferentes dados foram citados por muitos pesquisadores. Frequentemente os dados termodinâmicos mais utilizados são os listados nas equações 3.6 a 3.9.

$$\log K_{(3.22)} = \frac{64000}{T} - 20.57 \quad (3.24)$$

$$\log K_{(3.22)} = \frac{45300}{T} - 11.62 \quad (3.25)$$

$$\log K_{(3.22)} = \frac{47400}{T} - 12.32 \quad (3.26)$$

$$\log K_{(3.22)} = \frac{62780}{T} - 20.17 \quad (3.27)$$

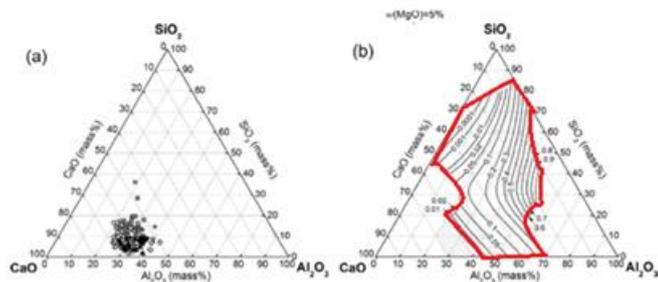
Onde:

$\log K_{(3.22)}$: Constante de equilíbrio da equação (3.22);

T : Temperatura em Kelvin.

Nos estudos realizados a respeito do equilíbrio Al-O, a determinação do potencial de oxigênio é apontada por Zhiyin (2014) utilizando cálculos de equilíbrio para diferentes escórias de refino no sistema CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO.

As linhas isoatividade da alumina (Al₂O₃) são mostradas na figura 3.17. A região de composição das escórias de refino secundário também é apresentada nesta figura. É fácil saber que a atividade da alumina é muito baixa nesta região, e o maior valor é de cerca de 0,05. Embora o conteúdo de MgO seja considerado como 5%, o MgO é um óxido básico e reagiria com a alumina para gerar outros óxidos complexos, indicando que valores acima de 5% de MgO na escória diminuiria a atividade do Al₂O₃. Portanto, a atividade da alumina em escórias no refino secundário de, modo geral, seria muito inferior a 0,05.



— Isoatividade (Al_2O_3)

CaO (mass%) - % em massa de CaO na escória

Al_2O_3 (mass%) - % em massa de Al_2O_3 na escória

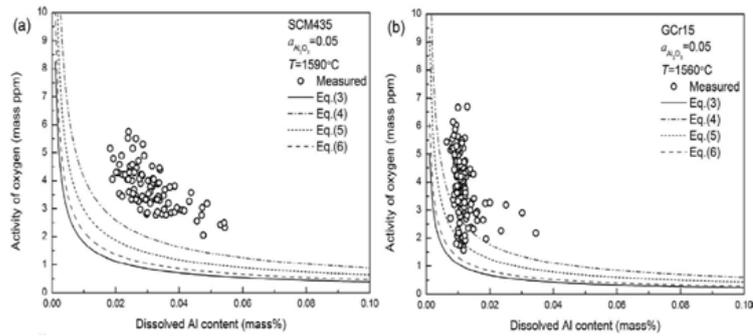
SiO_2 (mass%) - % em massa de SiO_2 na escória

W (MgO) = 5% - % em massa de MgO na escória igual a 5%

Figura 3.17 - Dados de composição de escória de diferentes plantas industriais (ZHIYIN,2014).

Assumindo a atividade da alumina como 0,05, Zhiyin (2014) calculou as linhas de equilíbrio para diferentes classes de aço conforme as equações 3.24 até a 3.27. Estas linhas foram compiladas no gráfico da figura 3.18.

Pode ser visto na figura 3.18 que as linhas calculadas de diferentes equações de constantes de equilíbrio têm um pequeno desvio. Na verdade, esse desvio é aceitável devido à diferença entre o banco de dados termodinâmicos, e essas linhas podem ser vistas como linhas aproximadas. Os dados medidos em escala industrial são muito maiores que os valores calculados, embora tenha assumido o maior valor de atividade da alumina.



—— Equação (3.6)

- - - - - Equação (3.7)

..... Equação (3.8)

- - - - - Equação (3.9)

○ Valor medido

$a_{Al_2O_3}$: Atividade da alumina na escória

SCM435: Aço médio carbono

GCr15: Aço alto carbono

Dissolved Al content – Teor de alumínio dissolvido no aço

Activity of oxygen – Atividade de oxigênio do aço

Figura 3.18 - Equilíbrio do sistema Al-O de diferentes aços considerando a atividade da alumina na escória igual a 0,05 (ZHIYIN, 2014).

Na figura 3.18 (b), alguns dados parecem satisfazer os valores calculados, mas a maioria dos dados está longe dos valores calculados. Segundo Zhiyin (2014), inúmeros pesquisadores avaliaram a diferença entre os valores medidos na escala industrial e o valor calculado. Neste sentido, os valores calculados sempre indicavam um número inferior aos auferidos em escala industrial, a conclusão destes pesquisadores era que, para aços acalmados ao alumínio, as reações de interface aço-escória não alcançam o equilíbrio.

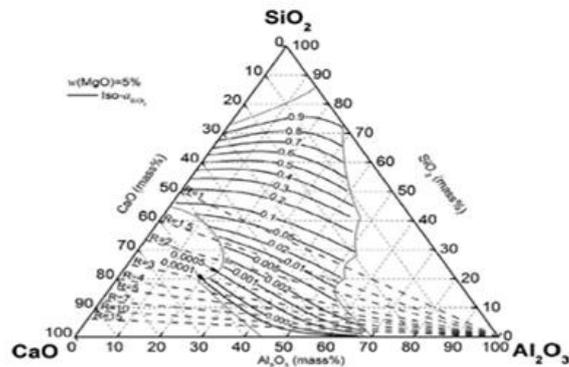
A maioria dos cálculos termodinâmicos realiza-se considerando o equilíbrio. A realidade prática existente na produção de aço é que o equilíbrio nem sempre é alcançado. No entanto, até que ponto o equilíbrio pode ser abordado e controlado na prática de fabricação do aço. Existem duas maneiras práticas para melhorar a cinética das interações escória-metal:

- 1) Crie uma escória líquida o mais rápido possível;
- 2) Use altas taxas de agitação no início do processo para melhorar a interação escória-metal. Esta prática é usada na maioria das siderúrgicas, uma vez que ajuda a desoxidar a escória e aumenta a taxa de dessulfuração.

3.6 Influência da basicidade da escória no refino secundário

Conforme mostrado na equação 3.20, a atividade da sílica desempenha um fator determinante na escória de refino. Por ser uma fonte de oxigênio, a sílica neste contexto, atua consumindo alumínio disponível na composição química do aço. Baseado no banco de dados termodinâmicos disponíveis no *software* FactSage, Zhiyin (2014) calculou as linhas de isoatividade da sílica e isobasicidade em um sistema contendo $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-5\% MgO}$. A figura 3.19 apresenta os resultados obtidos, onde a atividade da sílica diminui com o aumento da basicidade, principalmente nos valores superiores a 2, onde se observa uma queda drástica nos valores de atividade da sílica.

Para maior exemplificação, fez-se a simulação também de diferentes teores de alumina na escória, a atividade da sílica nestes sistemas, conforme gráfico da figura 3.20. Neste gráfico, as tendências de diminuição da atividade da sílica são as mesmas, estabilizando-se em uma faixa de basicidade binária superior a 2.



$w(\text{MgO})$ 5% : % em massa de MgO na escória igual a 5%;

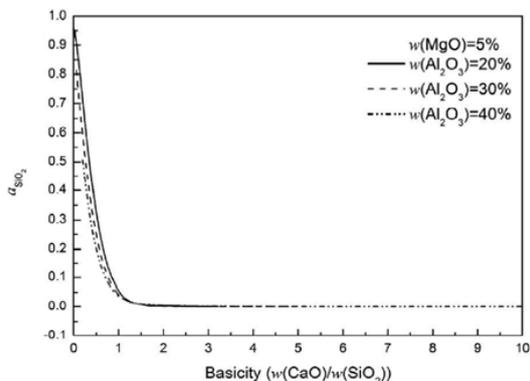
$\text{iso. } a_{\text{SiO}_2}$: Linha de isoatividade da sílica;

CaO (mass%) : % em massa de CaO na escória;

Al_2O_3 (mass%): % em massa de Al_2O_3 na escória;

SiO_2 (mass%): % em massa de SiO_2 na escória.

Figura 3.19 - Diagrama de isobasicidade e isoatividade da sílica no sistema $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-5\%$ MgO (ZHIYIN, 2014).



a_{SiO_2} : Atividade da sílica na escória

$w(\text{MgO}) = 5\%$: % em massa de MgO na escória igual a 5%;

— $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 20\%$: % em massa de Al_2O_3 na escória igual a 20%;

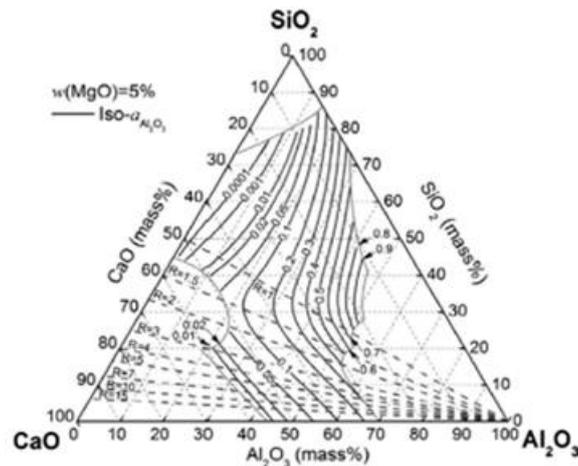
- - - $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 30\%$: % em massa de Al_2O_3 na escória igual a 30%;

- · - · $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 40\%$: % em massa de Al_2O_3 na escória igual a 40%;

Basicity ($w(\text{CaO})/w(\text{SiO}_2)$) : Basicidade binária da escória (% em massa CaO/% em massa SiO_2).

Figura 3.20 - Influência da basicidade binária da escória na atividade da sílica (ZHIYIN, 2014).

A basicidade da escória também influencia a atividade da alumina, conforme pode ser observado no gráfico da figura 3.21.



$w(\text{MgO})$ 5% : % em massa de MgO na escória igual a 5%;

$\text{iso}.a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$: Linha de isoatividade da alumina;

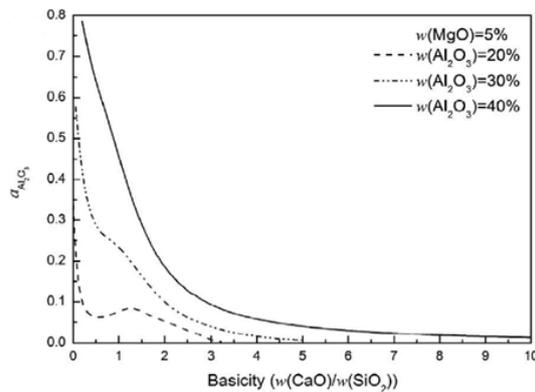
CaO (mass%) : % em massa de CaO na escória;

Al_2O_3 (mass%): % em massa de Al_2O_3 na escória;

SiO_2 (mass%): % em massa de SiO_2 na escória.

Figura 3.21 - Diagrama de isobasicidade e isoatividade da alumina no sistema $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-5\% \text{MgO}$ (ZHIYIN,2014).

Para a avaliação da influência da basicidade na atividade da alumina, Zhiyin (2014) calculou esta relação em diferentes teores de alumina (20%, 30% e 40%). Os cálculos foram feitos com base no banco de dados termodinâmicos disponíveis no *software* FactSage. De maneira geral, a tendência é que a atividade da alumina diminua com o aumento da basicidade. Quando o valor de basicidade é superior a 3, seu efeito sobre a atividade da alumina muda pouco e torna-se leve, indicando nesta condição uma estabilidade nos valores dessa atividade.



$a_{Al_2O_3}$: Atividade da alumina na escória

$w(MgO) = 5\%$: % em massa de MgO na escória igual a 5%;

— $w(Al_2O_3) = 20\%$: % em massa de Al_2O_3 na escória igual a 20%;

- - - - $w(Al_2O_3) = 30\%$: % em massa de Al_2O_3 na escória igual a 30%;

- · - · - $w(Al_2O_3) = 40\%$: % em massa de Al_2O_3 na escória igual a 40%;

Basicity ($w(CaO)/w(SiO_2)$) : Basicidade binária da escória (% em massa CaO/ % em massa SiO_2).

Figura 3.22 - Influência da basicidade binária da escória na atividade da alumina (ZHIYIN,2014).

Com base na expressão da constante de equilíbrio K exibida na equação 3.20, outra expressão pode ser obtida, apresentada na equação 3.28, onde o parâmetro $\left(\frac{a_{Al_2O_3}^2}{a_{SiO_2}^3}\right)$, não está apenas relacionado às atividades de sílica ou alumina, mas é um indicador chave para controlar e aumentar o teor de alumínio dissolvido no banho em equilíbrio termodinâmico com a escória, reduzindo a oxidação do alumínio presente no aço líquido.

$$K_{(3.20)} = \left(\frac{a_{Al_2O_3}^2}{a_{SiO_2}^3}\right) \cdot \frac{h_{Si}^3}{h_{Al}^4} \quad (3.28)$$

Onde:

$K_{(3.20)}$: constante de equilíbrio da equação (3.20);

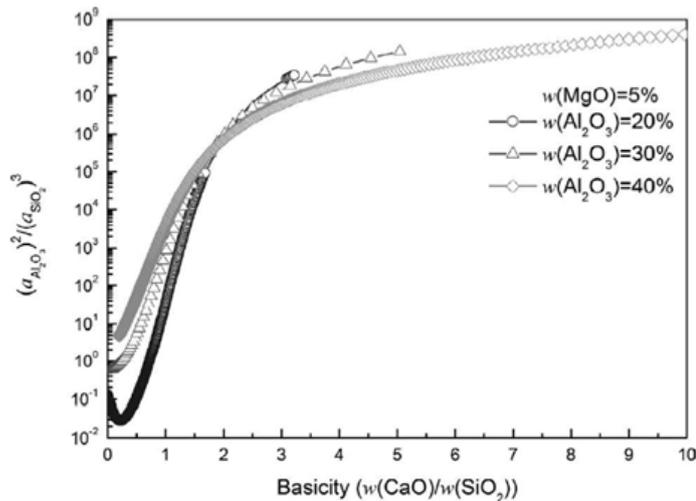
$a_{Al_2O_3}^2$: atividade da alumina da escória;

h_{Si}^3 : atividade do silício no aço líquido;

$a_{SiO_2}^3$: atividade da sílica na escória;

h_{Al}^4 : atividade do alumínio contido no aço.

Mediante as atividades calculadas de sílica e alumina, Zhiyin (2014) construiu as curvas mostradas na figura 3.23, que representa a relação entre a basicidade e o parâmetro em destaque na equação 3.28.



$(a_{Al_2O_3})^2 / (a_{SiO_2})^3$: Relação entre a atividade da alumina na escória e a atividade da sílica na escória

$w(MgO) = 5\%$: % em massa de MgO na escória igual a 5%;

○ $w(Al_2O_3) = 20\%$: % em massa de Al_2O_3 na escória igual a 20%;

△ $w(Al_2O_3) = 30\%$: % em massa de Al_2O_3 na escória igual a 30%;

◇ $w(Al_2O_3) = 40\%$: % em massa de Al_2O_3 na escória igual a 40%;

Basicity ($w(CaO)/w(SiO_2)$) : Basicidade binária da escória (% em massa CaO / % em massa SiO_2).

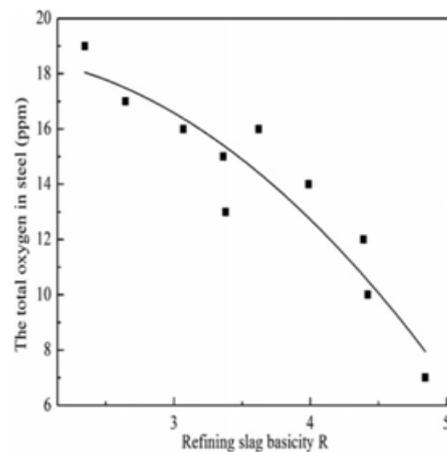
Figura 3.23 - Influência da basicidade binária da escória no parâmetro $a_{Al_2O_3}/a_{SiO_2}$ (ZHIYIN,2014).

Esta figura mostra que há um incremento nos valores do parâmetro em destaque na equação 3.28 quando ocorre a elevação da basicidade da escória, de maneira geral.

Para valores de basicidade inferior a 2, o valor deste parâmetro cai rapidamente, portanto, segundo Zhiyin (2014), é necessário evitar trabalhar com a basicidade da escória nesta região para reduzir o consumo de alumínio pela redução da sílica contida na escória.

De acordo com YU (2016), a basicidade da escória possui forte influência no teor de oxigênio dissolvido no aço, como mostrado no gráfico da figura 3.23, esta relação existe em função da redução da atividade da alumina na escória.

No gráfico referente à figura 3.24, as linhas de isoatividade de sílica e alumina no sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-5\% MgO}$ mostram a redução da atividade da sílica e alumina com o incremento da basicidade da escória. Os gráficos das figuras 3.25 e 3.26 foram construídos com base no banco de dados termodinâmicos disponíveis no *software* FactSage.



The total oxygen in steel (ppm): Total de oxigênio dissolvido no aço (ppm)

Refining Slag basicity R: Basicidade da escória de refino secundário

Figura 3.24 - Relação entre o total de oxigênio dissolvido no aço em função da basicidade da escória para valores de alumina da escória próximos a 22% (YU, 2016).

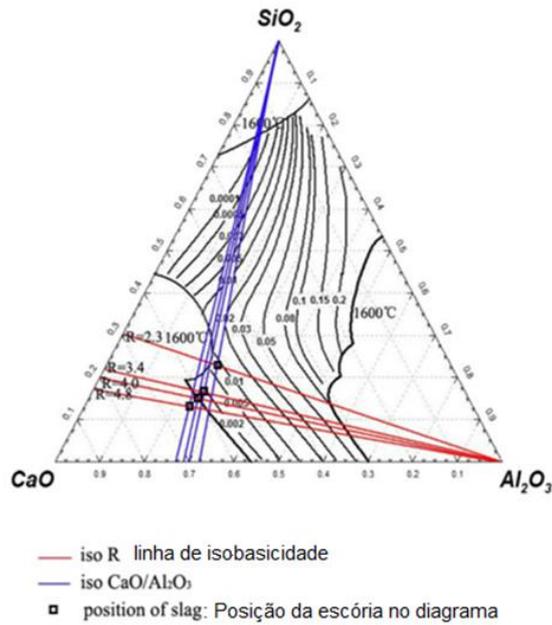


Figura 3.25 - Efeito da basicidade da escória e da relação %CaO/%Al₂O₃ na atividade da sílica de uma escória do sistema CaO-Al₂O₃-SiO₂-5% MgO YU (2016).

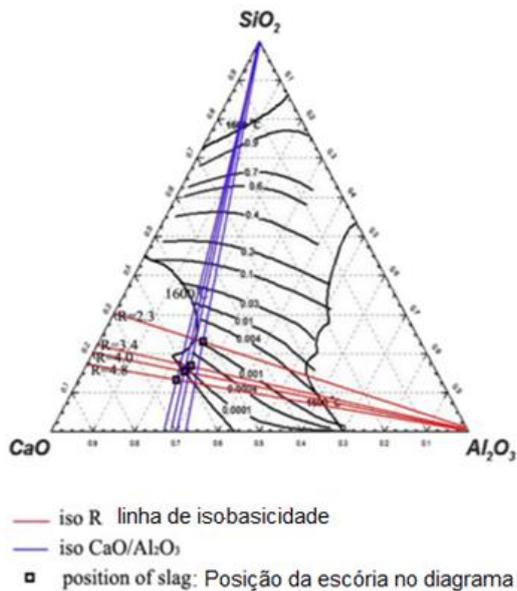


Figura 3.26 - Efeito da basicidade da escória e da relação %CaO/%Al₂O₃ da atividade da alumina de uma escória do sistema CaO-Al₂O₃-SiO₂-5% MgO YU (2016).

Nos estudos realizados por Pretorius (2015), para garantir o máximo de 10ppm de oxigênio dissolvido em um aço baixo carbono, a atividade de sílica na escória em equilíbrio termodinâmico deve ser menor que 0.0035. Para que isso ocorra, existem basicamente duas maneiras de reduzir a atividade da sílica na escória, mantendo a escória em fluidez. A primeira consiste em adicionar grandes quantidades de fluorita (CaF₂) à escória e objetivar a saturação de CaO. O teor de sílica da escória é essencialmente diluído para menos de 20% utilizando fluorita e cal como os principais componentes. A fluidez das escórias usando este método, entretanto, pode ser difícil de controlar devido à influência do MgO nas relações de fase (solubilidade da cal) e pode resultar em desgaste refratário na linha de escória imprevisível. A segunda, e abordagem preferida, é usar Al₂O₃ para suplemento SiO₂ como um agente de fluidez, juntamente com adições de cal. Essas escórias com fluxo de SiO₂ e Al₂O₃ são muito mais compatíveis com os refratários da linha de escória do que as escórias de fluxo de SiO₂ e CaF₂ equivalentes.

A tabela III.V apresenta o efeito da atividade da sílica no teor de oxigênio dissolvido, para um aço baixo carbono. Observa-se que quanto menor a atividade da sílica, menor o teor de oxigênio dissolvido no aço. Outra abordagem feita por Pretorius (2015) é a influência que a relação ($\% Al_2O_3 / \% SiO_2$) possui no teor de oxigênio dissolvido no aço, uma vez que a substituição de SiO₂ por Al₂O₃ na escória também aumenta a solubilidade de cal, isto diminui ainda mais a atividade da SiO₂ na escória, cujo efeito pode ser visto no gráfico da figura 3.27.

Tabela III.3.5 - Influência da atividade da sílica no teor de oxigênio dissolvido no aço

% Al ₂ O ₃	% MgO	% CaO	% SiO ₂	$\frac{\% Al_2O_3}{\% SiO_2}$	^a SiO ₂	[%O] (ppm)	AO (ppm)	[%Al]
0	8	51	41	0	0.047	35	24	<0.001
10	8	50	32	0.31	0.014	19	13	<0.001
15	8	51	26	0.58	0.005	11	8	0.002
20	8	55	17	1.17	4.1×10^{-4}	3	2	0.008
25	8	57	10	2.5	4.8×10^{-5}	<2	<2	0.028
38	8	54	0	∞		<2	<2	0.010

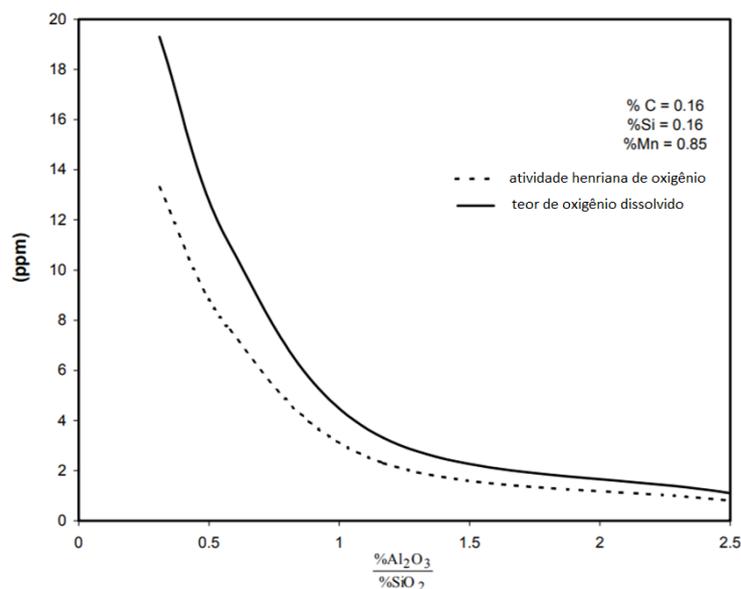


Figura 3.27 - Influência da relação $\%Al_2O_3/SiO_2$ na escória no teor de oxigênio dissolvido em aço baixo carbono.

3.7 Equilíbrio termodinâmico metal-escória

Pretorius (2015) apresenta um estudo de equilíbrio termodinâmico existente entre o teor de alumínio dissolvido e o teor de silício dissolvido no aço em função da atividade da Al_2O_3 e SiO_2 presentes na escória. Para os valores de atividade destes componentes presentes na escória, o referido autor adotou o modelo de Björkval. A equação 3.12 foi utilizada como base dos cálculos de equilíbrio e a composição química do aço, conforme tabela I.



Para o qual a constante de equilíbrio pode ser expressa como:

$$K_{(3.29)} = \frac{a_{Al_2O_3}^2 \cdot h_{Si}^3}{a_{SiO_2}^3 \cdot h_{Al}^4} \quad (3.30)$$

Enquanto o teor de oxigênio dissolvido no aço é controlado pelo equilíbrio metal/escória $\% Al / (Al_2O_3)$, o teor dissolvido de Al e Si no aço pode ser calculado a partir das seguintes expressões, respectivamente:

$$\% \underline{Al} = \sqrt[4]{\frac{f_{Si}^3 * \%Si^3 * a_{Al_2O_3}^2}{f_{Al}^4 * K_{(3.21)} * a_{SiO_2}^3}} \quad (3.31)$$

$$\% \underline{Si} = \sqrt[3]{\frac{f_{Al}^4 * \%Al^4 * a_{SiO_2}^3 * K_{(3.21)}}{f_{Si}^3 * a_{Al_2O_3}^2}} \quad (3.32)$$

Onde:

3SiO₂: sílica líquida contida na escória;

4 Al: alumínio dissolvido no aço líquido;

2Al₂O₃ : alumina líquida contida na escória;

3Si : silício dissolvido líquido contido no aço;

K_(3.29) : constante de equilíbrio da equação (3.29);

a_{Al₂O₃}² : atividade da alumina da escória;

f_{Al}⁴: coeficiente de atividade henriana do alumínio no aço líquido;

%Al: teor de alumínio dissolvido no aço líquido;

a_{SiO₂}³: atividade da sílica na escória;

f_{Si}³ : coeficiente de atividade henriana do silício no aço líquido;

a_{SiO₂}³: atividade da sílica na escória;

%Si: teor de silício dissolvido no aço líquido.

Na Tabela III.5, os valores de Al dissolvido relatados representam o teor calculado de Al dissolvido em equilíbrio com uma escória contendo alumina utilizando a equação 3.31, os valores de atividade de alumina e sílica foram obtidos dos modelos de Björkval, assumindo um teor constante de Si = 0,16. Convém ressaltar que se o valor de Al dissolvido em equilíbrio com a escória for significativamente menor do que o alumínio dissolvido do aço, este tenderá aos valores ditados pelo equilíbrio metal/escória. Esta redução de Al numa fase tardia do processo, normalmente, é prejudicial para a limpeza do aço e promove a obstrução química no lingotamento contínuo. Portanto, para equipamentos dotados de agitação eletromagnética, a prática de flotação de inclusão é imprescindível tanto para a limpidez como a prevenção de obstrução química da válvula submersa no lingotamento contínuo.

Das equações 3.31 e 3.32, a relação de equilíbrio entre %Si e %Al pode ser calculada para uma composição específica de escória. Essa relação é mostrada graficamente na figura 3.28 para três diferentes composições de escória.

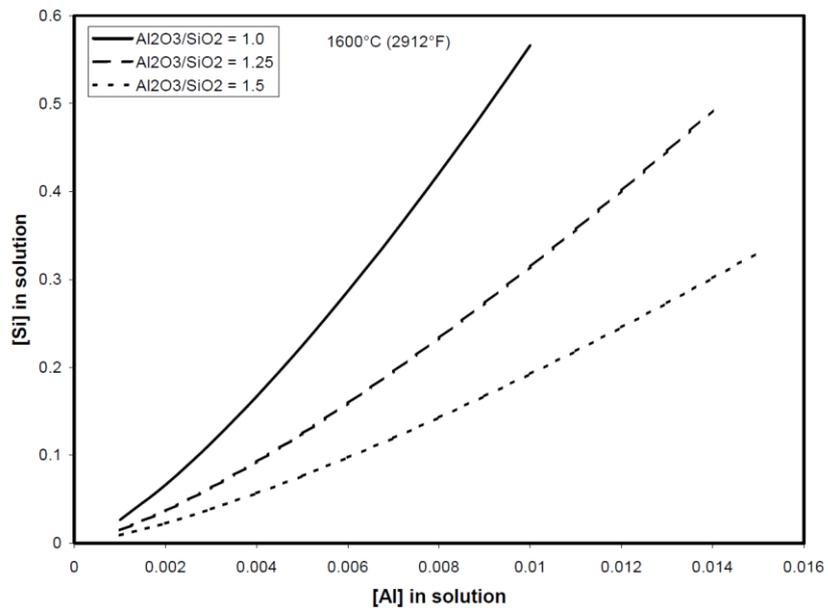


Figura 3.28 - Equilíbrio termodinâmico entre %Al e %Si em função da composição química da escória (Pretorius, 2015).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os materiais, os procedimentos de análises e a metodologia dos experimentos que foram necessários para o desenvolvimento deste trabalho.

4.1 Equipamentos utilizados

Para a realização dos experimentos foram utilizados os equipamentos da Aciaria da Aperam South America dedicados ao refino secundário dos aços, em conformidade com a prática padrão adotada pela empresa.

4.1.1 Panela de aço

Paneles contendo revestimentos refratários com capacidade de 90t para receberem o aço vazado no convertedor MRP-L e realização de refino na metalurgia secundária para lingotamento.



Figura 4.1 - Panela de aço com revestimento monolítico (CAMPOS,2007).

4.1.2 VOD (Vacuum Oxygen Decarburization)

O Vacuum Oxygen Decarburization (VOD) é o forno que realiza a desgaseificação e descarburização dos aços carbono, siliciosos e inoxidáveis. Na produção dos aços elétricos de grão orientado, este equipamento possui a função de promover a redução do teor de hidrogênio, através da aplicação de um vácuo de menor que 10mbar, por no mínimo dez minutos. Este equipamento possui os seguintes componentes:

- carro tampa (sustenta a abóbada, lança de oxigênio, silo de adição a vácuo e câmara de monitoramento);
- unidade de vácuo;
- sistema de adição de ligas e fundentes;
- vaso;
- sistema de injeção de gás;
- espectrômetro de massa (análise dinâmica dos gases durante o processo).

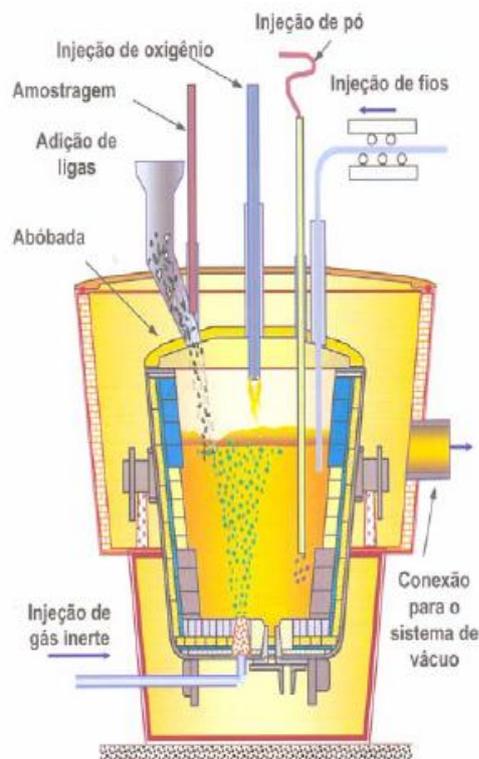


Figura 4.2 - Visão esquemática de um VOD (CAMPOS,2008).

4.1.3 Forno Panela

O forno panela é um equipamento utilizado para realizar os ajustes finos de temperatura e composição química, sendo composto por três eletrodos de grafite, que promovem o aquecimento do aço para a temperatura especificada no lingotamento contínuo. É possível promover não apenas a injeção de gás inerte no processo, bem como a homogeneização de temperatura e flotação de inclusões através do agitador eletromagnético instalado neste. O equipamento possui os seguintes componentes:

- abóbada;
- três eletrodos de grafite sustentados por garras;
- máquina de injeção de ligas em arame;
- sistema de adição de ligas e fundentes;
- sistema de injeção de gás;
- carro de transferência;
- raspador de escória ;
- equipamento para amostragem automático;
- sistema de desempoeiramento.
- espectrômetro de massa (análise dinâmica dos gases durante o processo).

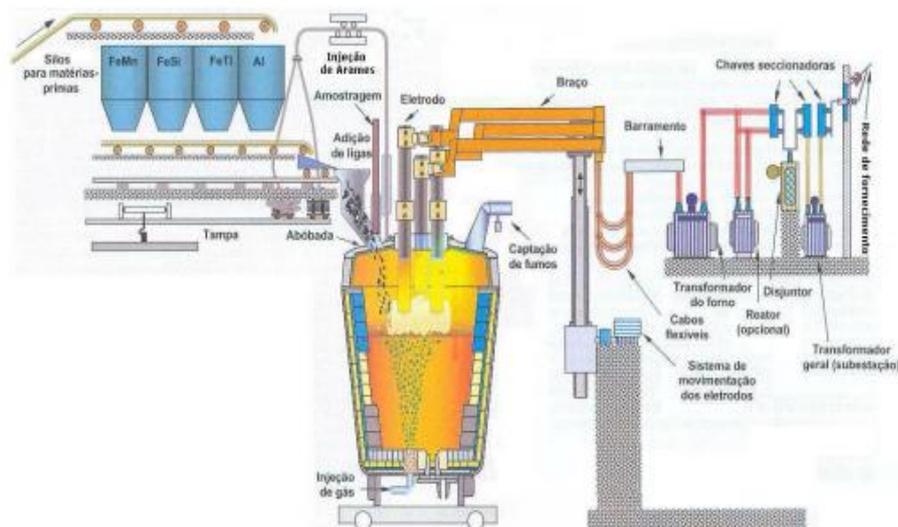


Figura 4.3 - Visão esquemática de um forno panela (SAMPAIO,2006).

4.1.4 Lingotamento contínuo

São máquinas de lingotamento de placas de aços carbono, siliciosos e inoxidáveis. O processo de lingotamento contínuo pode ser considerado essencialmente como um processo de transferência de calor, no qual o metal líquido é transformado via solidificação em produto sólido semiacabado. O processo é empregado na produção de chapas e tiras de um grande número de ligas e metais não ferrosos. Sob o ponto de vista tecnológico, o lingotamento contínuo de aços se sobressai, já que é responsável por cerca de 90% de todo o aço produzido no mundo.

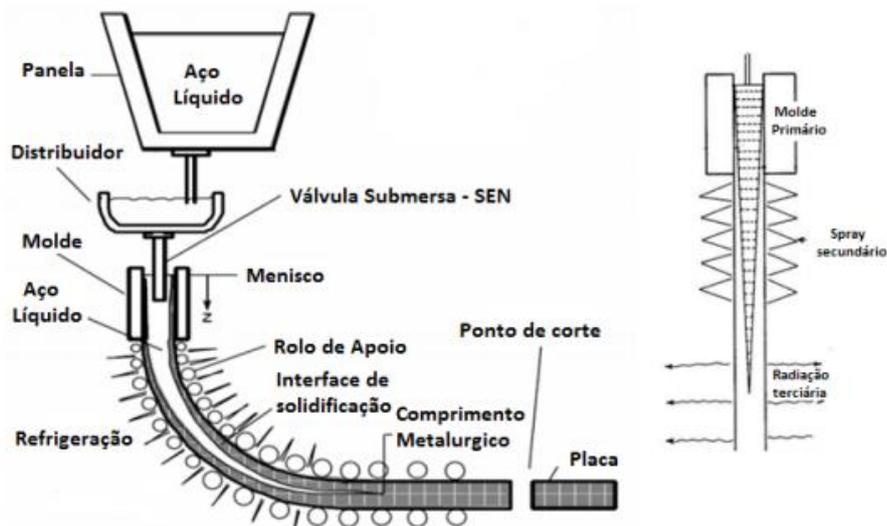


Figura 4.4 - Visão esquemática de lingotamento contínuo de perfil curvo (ARRUDA,2015).

Os equipamentos VOD e Forno Panela realizam o refino secundário do aço elétrico de grão orientado na Aperam South America.

4.2 Materiais utilizados

A seguir serão detalhados os materiais utilizados no desenvolvimento do trabalho.

4.2.1 Aço silício GOBT

Aço do portfólio da Aperam South America. A garantia das propriedades da tabela IV.1 requer um rígido controle da composição química na aciaria.

Tabela IV.4.1 - Especificação de aço GO para o produto processado

Espessura (mm)	Identificação APERAM	Perda magnética (W/kg)			
		1,5T		1,7T	
		50Hz	60Hz	50Hz	60Hz
0,270	E014Y	0,83	1,10	1,26	1,64
0,300	E015Z	0,89	1,19	1,36	1,78

4.2.2 Materiais utilizados na formação da escória no refino secundário

Foram desenvolvidos junto ao fornecedor de escória sintética os seguintes materiais para compor a escória formada para o refino do aço no forno panela:

VAMFLUX 5004: fonte de CaO e SiO₂;

VAMFLUX 13007: fonte de Al₂O₃;

VAMFLUX 4005: fonte de SiO₂.

Tabela IV.4.2 - Especificação dos produtos desenvolvidos para refino do aço GOBT no forno panela

Descrição	% CaO	% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	% MgO	% FeT	CaF ₂
VAMFLUX 5004	44 - 50	42 - 48	0 - 3,0	0 - 3,0	0 - 2,0	0 - 5,0
VAMFLUX 4005	0 - 5,0	85 - 95	0 - 3,0	0 - 3,0	0 - 5,0	0 - 1,0
VAMFLUX 13007	0 - 8,0	0 - 8,0	72 - 85	0 - 5,0	0 - 2,5	0 - 1,0



Figura 4.5 - VAMFLUX 5004 (Escória sintética) material formulada para a utilização no refino do aço GOBT.



Figura 4.6 - VAMFLUX 4005 material utilizado como fonte de sílica, formulado para utilização no refino do aço GOBT.



Figura 4.7 - VAMFLUX 13007 material utilizado como fonte de alumina, formulado para utilização no refino do aço GOBT.

Além disso, compõe a escória de refino do aço GOBT no forno panela os seguintes materiais:

- Fundentes: elementos formadores de escória adicionados durante elaboração do aço na metalurgia secundária. São utilizados os seguintes fundentes: cal calcítica, cal dolomítica e fluorita;
- Escória do convertedor MRP-L: escória passante do convertedor oriundas do processo de refino primário do aço;
- Escória de processo: escória residual que fica retida no revestimento refratário da panela ao final do processo de lingotamento contínuo;

- Óxidos provenientes do processo de desoxidação e reoxidação.

4.2.3 Ligas utilizadas no aço silício GOBT

Ligas necessárias ao processo de fabricação do aço silício GOBT, durante a elaboração do aço na metalurgia secundária, são adicionados os seguintes elementos de liga:

- ligas de silício: FeSi HP 75% e silício metálico;
- carbono em arame;
- ligas de manganês: manganês eletrolítico, FeMn 75% e FeSiMn;
- ligas de alumínio: alumínio em briquete e alumínio em arame;
- enxofre em arame;
- ligas de estanho;
- cobre eletrolítico;
- nitrogênio via injeção na panela.

4.3 Metodologia

O projeto foi desenvolvido em três etapas principais: revisão e análise termodinâmica, produção de corridas experimentais no refino secundário da Aperam South America, coleta e análise estatística dos dados industriais.

4.3.1 Revisão e análise termodinâmica

Mediante revisão bibliográfica foram desenvolvidos estudos de equilíbrio termodinâmico aço/escória de diferentes escórias, com variação da basicidade da escória e teor de alumina e revisão do modelo de previsibilidade de composição química de escória na metalurgia secundária.

Os estudos prévios de equilíbrio termodinâmico aço/escória foram realizados em diferentes composição química de escória na metalurgia secundária, utilizando como base os diagramas ternários $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-20\%Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-25\%Al}_2\text{O}_3$, com variação da basicidade da escória nos patamares de 1,50 a 3,0. Para os cálculos

de equilíbrio termodinâmico, utiliza-se as equações de coeficiente henrianos de primeira ordem, sendo definidos os teores de alumínio e oxigênio em equilíbrio para cada escória, comparando estes cálculos com o obtido no software de termodinâmica computacional Thermo-Calc (Banco de dados SLAG4).

As atividades dos óxidos foram definidas pelo *software* de termodinâmica computacional Thermo-Calc (Banco de dados SLAG4) e pelo modelo de atividade de óxidos em escória proposto por Björkval (2000).

Para o estudo das características físicas das escórias e a determinação do MgO de saturação das escórias estudadas, foi utilizado o *software* FactSage 7.1 (base de dados: FToxid).

Na tabela IV.3 há o detalhamento das faixas de composição química de escória utilizadas para os estudos termodinâmicos aplicados a este trabalho.

Tabela IV.3 - Composição química da escória utilizada nos cálculos termodinâmicos

Descrição	CaO/SiO ₂	%CaO	% SiO ₂	% MgO	% Al ₂ O ₃	Diagrama de referência
Escória 1	1,50	42,00	28,00	10,00	20,00	CaO-MgO-SiO ₂ -20%Al ₂ O ₃
Escória 2	2,00	46,67	23,33	10,00	20,00	CaO-MgO-SiO ₂ -20%Al ₂ O ₃
Escória 3	2,50	50,00	20,00	10,00	20,00	CaO-MgO-SiO ₂ -20%Al ₂ O ₃
Escória 4	3,00	52,50	17,50	10,00	20,00	CaO-MgO-SiO ₂ -20%Al ₂ O ₃
Escória 5	1,50	39,00	26,00	10,00	25,00	CaO-MgO-SiO ₂ -25%Al ₂ O ₃
Escória 6	2,00	43,33	21,67	10,00	25,00	CaO-MgO-SiO ₂ -25%Al ₂ O ₃
Escória 7	2,50	46,43	18,57	10,00	25,00	CaO-MgO-SiO ₂ -25%Al ₂ O ₃
Escória 8	3,00	48,75	16,25	10,00	25,00	CaO-MgO-SiO ₂ -25%Al ₂ O ₃

A revisão do modelo de previsibilidade de composição química da escória na metalurgia secundária foi feito com base no conceito de balanço de massa. O balanço de massa para processo metalúrgico fundamenta-se na seguinte expressão:

A matéria não pode ser criada ou destruída em um dado sistema. Matematicamente, essa expressão pode ser colocada conforme a equação 4.1.

$$\Sigma CaO_{Entrada} = \Sigma CaO_{Saída} + \Sigma CaO_{Acumulada} \quad (4.1)$$

De modo geral, nos processos metalúrgicos contínuos ou em bateladas, não existem acumulações de massa, podendo igualar as entradas e saídas de massa.

Desta forma, a estimativa da composição química da escória é realizada conforme este conceito. A equação 4.2 apresenta o balanço de CaO no processo de refino secundário.

$$\Sigma CaO_{Entrada} = \Sigma CaO_{Saída} \quad (4.2)$$

$$\Sigma CaO_{Entrada} = CaO_{Fundentes} + CaO_{Esc. Sintética} + CaO_{Esc.MRP} + CaO_{Esc.processo} \quad (4.3)$$

$$\Sigma CaO_{Saída} = CaO_{Esc.Forno Panela} \quad (4.4)$$

4.3.2 Produção de corridas experimentais no refino secundário da Aperam South America

Foram realizadas corridas experimentais conforme tabela IV.5, nos equipamentos da metalurgia secundária da Aperam South America, seguindo o fluxo padrão do aço, de acordo com as normas técnicas existentes.

As corridas foram divididas em grupos, definidos em função da basicidade de escória.

Tabela IV.4.4 - Detalhamento das corridas experimentais em função da composição química da escória.

Descrição	CaO/SiO ₂	% Al ₂ O ₃	% MgO
Grupo 1	1,5 - 2,0	20 - 25	8 - 12
Grupo 2	2,0 - 2,5	20 - 25	8 - 12
Grupo 3	2,5 - 3,0	20 - 25	8 - 12

Os procedimentos foram definidos conforme fluxograma padrão de elaboração do aço GOBT na metalurgia secundária.

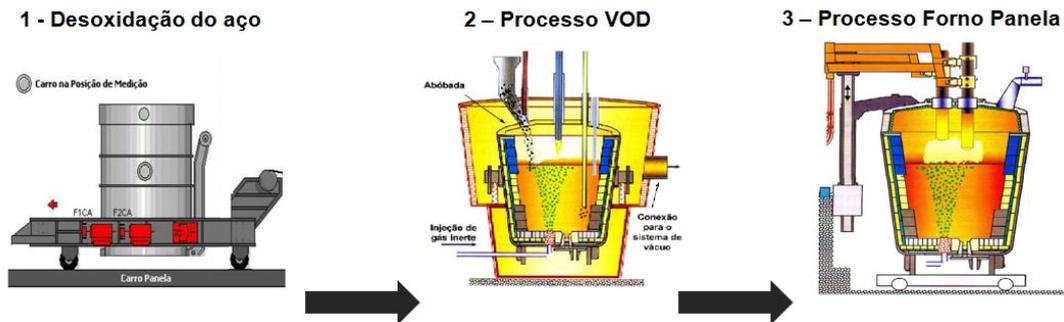


Figura 4.8 - Fluxograma de elaboração do aço GOBT na metalurgia secundária.

4.3.2.1 Desoxidação do aço

Após o processo de refino primário no convertedor MRP-L, o aço é vazado em panelas de 90t (figura 4.9) e desoxidado conforme a sequência:

- Adição de fundentes (cal calcítica);
- Adição de alumínio para a desoxidação do banho;
- Homogeneização do metal por dois minutos para a desoxidação efetiva do metal;
- Adição de ligas de silício para o ajuste de composição química;
- Adição dos produtos VAMFLUX 4005, VAMFLUX 5004 e VAMFLUX 13007 para a complementação da escória de panela;
- Homogeneização do banho por dois minutos;
- Medição de temperatura e retirada de amostra de metal da corrida e envio da panela para o equipamento VOD.

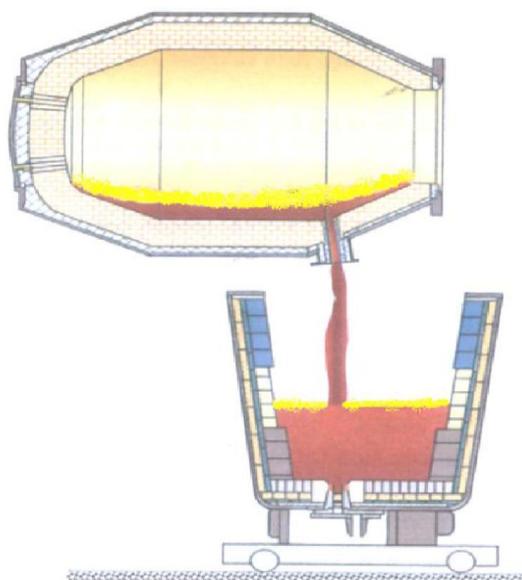


Figura 4.9 - Figura ilustrativa do vazamento de aço proveniente de um convertedor para panelas (CAMPOS, 2009).

As adições dos materiais para a formação da escória de panela foram definidas conforme modelo de previsibilidade da composição química.

4.3.2.2 Processo VOD

Nesta etapa, o aço é submetido a um vácuo menor que 10mbar para a remoção de hidrogênio. As etapas de elaboração do aço neste equipamento foram definidas da seguinte forma:

- ajuste da composição química, correção dos teores de silício, alumínio e manganês;
- aplicação de vácuo menor que 10mbar um período mínimo de dez minutos;
- medição de temperatura e altura de escória na panela;
- retirada de amostra de metal e escória;
- ajuste do teor de nitrogênio do aço em função do resultado obtido no convertedor MRP-L;
- Envio da panela para o equipamento forno panela.

4.3.2.3 Processo Forno Panela

Neste processo, são realizados os ajustes finais de composição química e temperatura. Nesta fase foram definidas as seguintes etapas de elaboração:

- ajuste da composição química da escória, através da amostra retirada ao final da elaboração do aço no equipamento VOD, o qual deveria ser feito antes do início de aquecimento da corrida. Este ajuste de composição química deveria ser feito no centro da faixa objetivada, conforme tabela IV.6 através do modelo de previsibilidade de escória;
- aquecimento da corrida até 1550°C;
- 1º ajuste de composição química do aço;
- 1ª amostragem do aço para ajuste de composição química;
- Aquecimento da corrida até 1600°C;
- 2º ajuste de composição química do aço;
- 2ª amostragem do aço para ajuste de composição química;
- 3º ajuste de composição química do aço, no qual o teor de alumínio foi acertado para a faixa máxima do aço;
- medição e adequação de temperatura do aço;
- mínimo de três minutos de flotação de inclusão com agitador eletromagnético
- envio do aço para o lingotamento contínuo.

Tabela IV.4.5 - Tabela para ajuste da escória no Forno Panela

Descrição	Faixa	CaO/SiO ₂	% Al ₂ O ₃
Grupo 1	Mínimo	1,50	20,00
	Máximo	2,00	25,00
	Objetivo	1,75	22,50
Grupo 2	Mínimo	2,00	20,00
	Máximo	2,50	25,00
	Objetivo	2,25	22,50
Grupo 3	Mínimo	2,50	20,00
	Máximo	3,00	25,00
	Objetivo	2,75	22,50

Por se tratar de um aço com faixa de alumínio, definiu-se que, em toda corrida realizada neste equipamento, seriam feitas, no mínimo, duas amostras de metal, para

a correção do teor de alumínio, antes do envio da panela para o lingotamento contínuo.

Esta ação foi necessária, pois nos cálculos de equilíbrio termodinâmico feitos com base nas atividades de alumina e sílica da escória realizada pelo *software* Thermo-Calc, nenhuma das faixas definidas para os testes possuíam, em sua totalidade, um equilíbrio de alumínio dissolvido no banho superior ao teor de alumínio necessário à composição química do aço. Desta maneira, além do teor de alumínio da amostra retirada no lingotamento contínuo, a avaliação do rendimento de alumínio por faixa de basicidade tornou-se necessária para avaliar a influência da composição química da escória no consumo de alumínio dissolvido durante o processo do forno panela.

4.3.3 Amostragem de escória e aço na panela

As amostras de escória e aço foram coletadas na panela conforme fluxograma da figura 4.8, sendo que, ao final de cada fase, estas amostras são enviadas ao laboratório instrumental da Aperam South America para análise.

Para as amostras de escória, uma concha é introduzida na escória contida na panela retirando uma quantidade suficiente. Para análise de composição química, é introduzido um amostrador Ecil tipo MET-TEC.



Figura 4.10 - Amostra de escória retirada ao final do processo do forno panela.



Figura 4.11 - Amostra de aço retirada durante processo de forno panela.

4.3.4 Preparação das amostras de escória para análise química

As amostras de escória na forma granulada foram recebidas no laboratório instrumental sendo preparadas na máquina automática Herzog, a qual possui um britador, um moinho e uma prensa interligados.

A preparação da amostra segue as etapas de britagem, pulverização e adição de aglomerante, um comprimido de Acido Acetil Salicílico de 0,50g. Ao final do processo a amostra é prensada e liberada para análise espectrométrica, recebendo o cadastro de identificação da corrida de referência.



Figura 4.12 - Máquina de preparação de escória Herzog.



Figura 4.13 - Amostra de escória granulada e após a preparação.

4.3.5 Preparação das amostras de aço para a análise química

As amostras foram recebidas no laboratório instrumental sendo realizado o preparo nas seguintes etapas:

- resfriamento da amostra por aproximadamente 30 segundos;
- corte do cabo da amostra para análise de oxigênio;
- retirada de limalhas para análise de carbono, enxofre e nitrogênio;
- polimento da amostra para espectrometria em torno mecânico;
- preparação da amostra para análise de oxigênio;
- armazenamento da amostra de oxigênio em recipiente contendo acetona.

Toda a preparação de amostra foi realizada conforme procedimento padrão da Aperam South America.

Para a retirada de limalhas a fim de efetuar a análise de carbono, enxofre e nitrogênio, a amostra é fixada em uma morsa equipada com uma furadeira possuindo broca de aço rápido. No preparo, as amostras são pressionadas pela broca sendo retiradas limalhas para a análise. Uma amostra de aproximadamente 5,0g de limalha é retirada recebendo o cadastro de identificação da corrida de referência. O restante da amostra é preparado para a análise de espectrometria de RX, recebendo o polimento na lixadeira HB-2000. A figura 4.18 apresenta a sequência de preparação da amostra para a análise de oxigênio, onde o cabo da amostra é preparado e colocado em um recipiente contendo acetona para análise posterior.



Figura 4.14 - Torno mecânico para polimento de amostras.

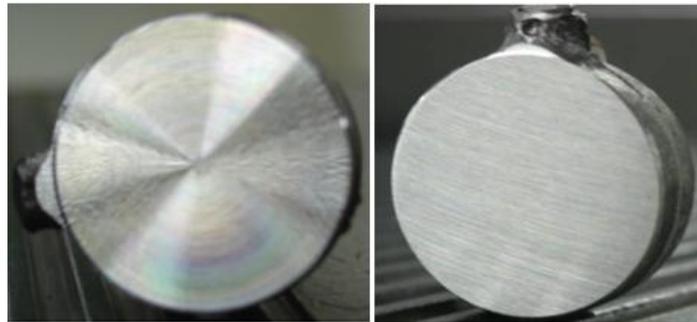


Figura 4.15 - Amostras de aço após polimento no torno mecânico.

As amostras da figura 4.15 representam uma boa condição de amostra para análise. As amostras devem apresentar uma homogeneidade estrutural para a análise de espectrometria. Um padrão para descarte de amostras é mostrado na figura 4.16.



Figura 4.16 - Padrão para descarte de amostras.



Figura 4.17 - Preparação da amostra para análise de carbono, enxofre e nitrogênio.



Figura 4.18 - Preparação da amostra para análise de oxigênio.

4.3.6 Análises de composição química realizadas

As amostras de escória e aço foram analisadas na Aperam South América pelas técnicas de espectrômetro de raios X, espectrômetro ótico e gasometria, conforme tabela IV.4.6.

Todas as análises foram feitas dentro dos padrões estabelecidos pela empresa. Ao final de cada análise, a composição química foi registrada automaticamente no banco de dados da empresa, cujos dados foram tratados posteriormente pelo *software* estatístico.

Tabela IV.4.6 - Definições da técnica e do aparelho utilizados nas análises de escória e aço

Material	Técnica	Aparelho
Escória	Espectrômetro de Raios X	PHILIPS-9900
Aço - C, S N e O	Gasometria	TC-436DR e LECO-CS844
Aço- demais elementos	Espectrômetro ótico	ISPARK-8860



Figura 4.19 - Aparelho LECO-CS844 de carbono, enxofre e nitrogênio.

4.3.7 – Coleta e análise estatística dos dados industriais

As coletas dos dados industriais foram realizadas via banco de dados da Aperam e as análises foram realizadas via *software* estatístico (minitab versão 17).

Foram feitas análises do comportamento do teor de alumínio dissolvido nas três faixas de composição química utilizadas nos testes. Idêntico procedimento foi realizado para o rendimento de alumínio no processo do forno panela e teor de oxigênio dissolvido.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados dos testes serão abordados neste capítulo, onde não somente a influência da composição química da escória no teor de alumínio dissolvido será apresentada, assim como as considerações relacionadas ao teor de oxigênio dissolvido, à obstrução da válvula submersa e à análise das inclusões encontradas nas amostras de aço.

5.1 Influência da composição da escória no teor de alumínio dissolvido

Nas análises termodinâmicas referentes ao equilíbrio metal/escória tem-se que a composição química da escória influencia diretamente no teor de alumínio dissolvido em equilíbrio com o banho. Segundo Pretorius (2015), isto compreende um fator chave para a estabilidade deste elemento no processo, e irá ditar o consumo de ligas de alumínio durante a elaboração do aço no forno panela. Se uma condição de desequilíbrio entre o teor de alumínio especificado para o aço a ser elaborado e o teor de alumínio dissolvido em equilíbrio com a escória for distante, haverá uma redução do rendimento de alumínio no processo e nas técnicas de flotação de inclusão que devem ser empregadas para evitar a obstrução da válvula submersa no lingotamento contínuo.

O fator determinante para influência da composição da escória no teor de alumínio dissolvido em equilíbrio é o comportamento da atividade da sílica e alumina na escória, onde se tem uma queda drástica da atividade da sílica com a elevação da basicidade da escória, fato que eleva o equilíbrio do alumínio dissolvido do banho com a escória, de acordo com a equação 3.31. Para a definição da atividade de óxidos das escórias simuladas neste trabalho foram utilizados o *software* Thermo-Calc (banco de dados SLAG4) e o modelo previsto por Björkval (2000). A figura 5.1 exibe o comportamento da atividade da sílica, que pode ser observada a queda da atividade da sílica em função do incremento da basicidade da escória, em ambos os modelos de previsão.

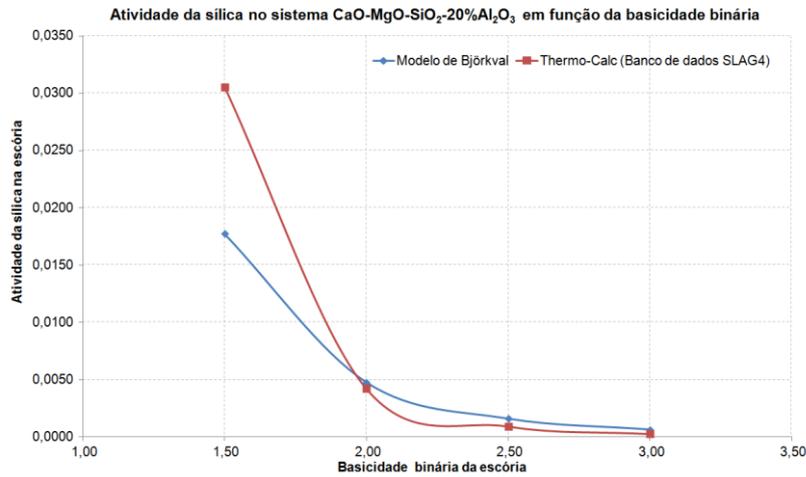


Figura 5.1 - Atividade da sílica para o sistema CaO-10%MgO-SiO₂-20%Al₂O₃ simulada no *software* Thermo-Calc (banco de dados SLAG4) e no modelo de Björkval (2000).

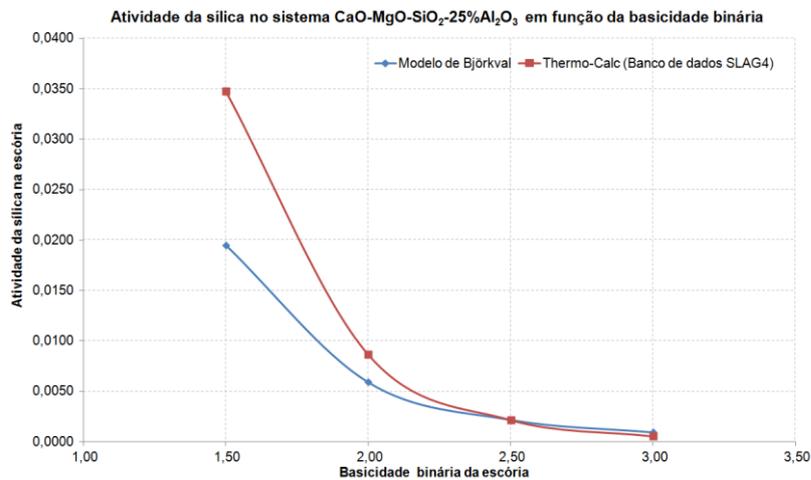


Figura 5.2 - Atividade da sílica para sistema CaO-10%MgO-SiO₂-25%Al₂O₃ simulada no *software* Thermo-Calc (banco de dados SLAG4) e no modelo de Björkval (2000).

Conforme pode ser visto nos gráficos 5.1 e 5.2, para valores superiores a dois nos valores de basicidade binária da escória, a atividade da sílica passa a ser mais estável. Pretorius (2015) afirma que este efeito ocorre devido à solubilidade dos óxidos básicos na escória, o qual é intensificado na presença de alumina atuando como agente de fluidez da escória.

A atividade da alumina também sofre redução com o incremento da basicidade binária da escória, resultados em consonância com os estudos realizados por Zhiyin (2014), onde a basicidade da escória reduz a atividade da sílica drasticamente para valores superiores a dois, observa-se ainda uma queda na atividade de alumina.

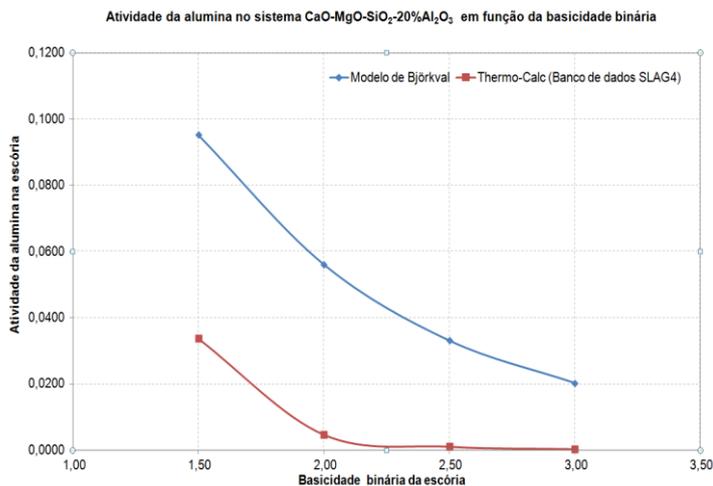


Figura 5.3 - Atividade da alumina para sistema $\text{CaO-10\%MgO-SiO}_2\text{-25\%Al}_2\text{O}_3$ simulada no *software* Thermo-Calc (banco de dados SLAG4) e no modelo de Björkval (2000).

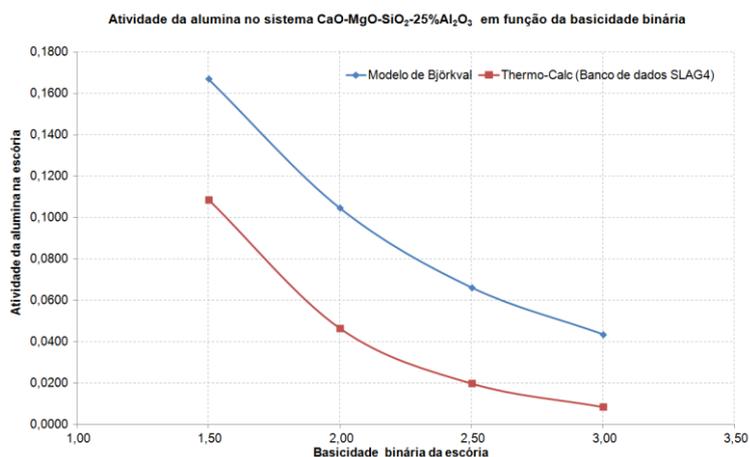
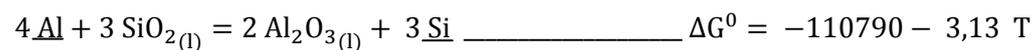
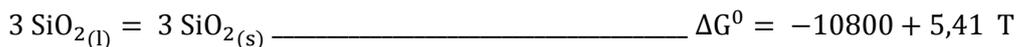
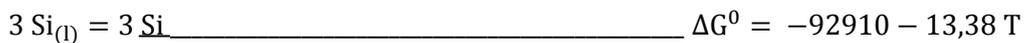
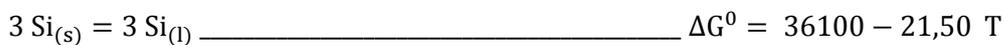
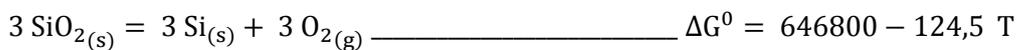
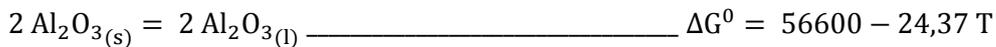
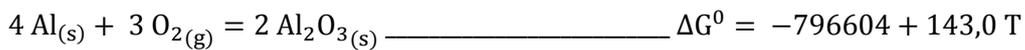


Figura 5.4 - Atividade da alumina para sistema $\text{CaO-10\%MgO-SiO}_2\text{-25\%Al}_2\text{O}_3$ simulada no *software* Thermo-Calc (banco de dados SLAG4) e no modelo de Björkval (2000).

Definidos os valores de atividade, foram feitos cálculos de equilíbrio termodinâmico. Utilizando-se como base a atividade henriana, foi realizada a definição do ΔG^0 da equação 3.29, a partir das equações disponíveis no livro *Dados Termodinâmicos Para Metalurgistas* (2008).



Considerada como referência a temperatura de 1.600°C obteve-se um valor negativo de ΔG^0 , indicando que a reação ocorre no sentido indicado.

$$\Delta G^0 = -110790 - 3,13 \text{ T} \quad (5.1)$$

$$\Delta G^0 = -116652,49 \text{ cal/mol}$$

Definido o valor de ΔG^0 , foi feito o cálculo da constante K da equação 3.29.

$$\ln K_{(3.29)} = \left(\frac{-\Delta G^0}{RT} \right) \quad (5.2)$$

Onde, tem-se que:

$K_{(3.29)}$: constante de equilíbrio da equação 3.29;

ΔG^0 : é a energia livre para a reação da equação 3.29;

R: constante termodinâmica = 1,9872 (cal/mol.k)

T: temperatura em Kelvin (K)

Resolvendo a equação 5.2, tem-se que, $K = 4,0853 * 10^{13}$

$$K_{(3.29)} = \frac{a_{Al_2O_3}^2 * h_{Si^3}}{a_{SiO_2}^3 * h_{Al^4}} \quad (3.30)$$

$$h_{Si} = f_{Si} * \% Si \quad (5.3)$$

$$h_{Al} = f_{Al} * \% Al \quad (5.4)$$

$$K * a_{SiO_2}^3 * f_{Al^4} * \% Al^4 = a_{Al_2O_3}^2 * f_{Si^3} * \% Si^3 \quad (5.5)$$

$$\% Al = \sqrt[4]{\frac{f_{Si^3} * \% Si^3 * a_{Al_2O_3}^2}{f_{Al^4} * K_{(3.12)} * a_{SiO_2}^3}} \quad (3.31)$$

Foram utilizados os coeficientes de interação henrianos disponíveis no livro *Dados Termodinâmicos Para Metalurgistas* (2008).

$$\log f_{Al} = \epsilon_{Al}^{Al} x \% Al + \epsilon_{Al}^{Si} x \% Si + \epsilon_{Al}^C x \% C + \epsilon_{Al}^{Mn} x \% Mn + \epsilon_{Al}^{Cu} x \% Cu \quad (5.6)$$

$$\log f_{Si} = \epsilon_{Si}^{Al} x \% Al + \epsilon_{Si}^{Si} x \% Si + \epsilon_{Si}^C x \% C + \epsilon_{Si}^{Mn} x \% Mn + \epsilon_{Si}^{Cu} x \% Cu \quad (5.7)$$

Tabela V.5.1 - Coeficientes de interação henrianos para a equação 3.31

ϵ_{ij}	i	Al	Si	C	Mn	Cu
Al		0,014	0,006	0,091	0,035	-0,008
Si		0,110	0,058	0,180	0,002	0,014

Ao se resolver a equação 5.7 foi possível determinar o teor de alumínio dissolvido em equilíbrio com a escória. O gráfico da figura 5.5 mostra este equilíbrio dentro das faixas estudadas.

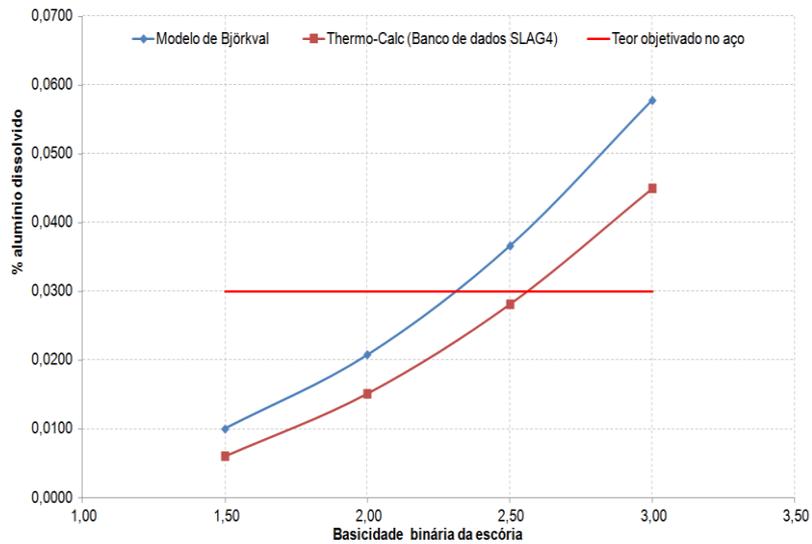


Figura 5.5 - Teor de alumínio dissolvido em equilíbrio com escória para o sistema $\text{CaO-10\%MgO-SiO}_2\text{-20\%Al}_2\text{O}_3$ tendo sido simuladas as atividades de sílica e alumina no *software* Thermo-Calc (banco de dados SLAG4) e no modelo de Björkval (2000).

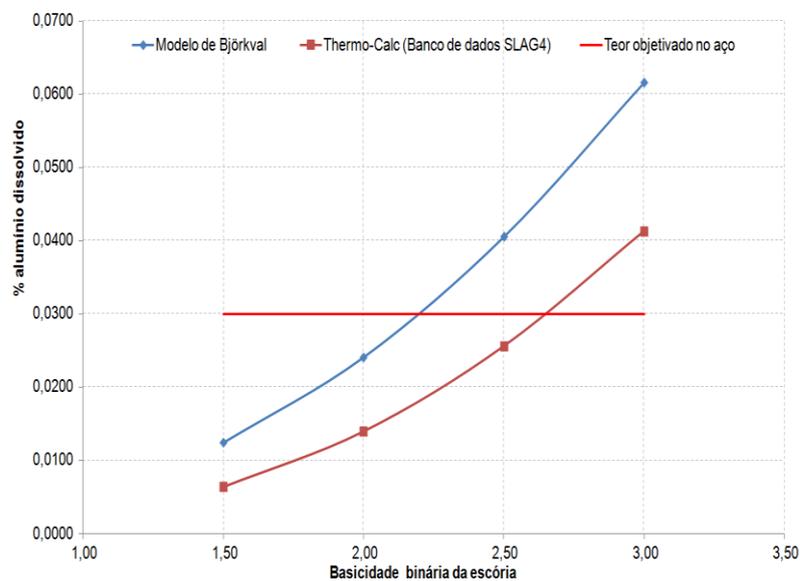


Figura 5.6 - Teor de alumínio dissolvido em equilíbrio com escória para o sistema $\text{CaO-10\%MgO-SiO}_2\text{-25\%Al}_2\text{O}_3$ tendo sido simuladas as atividades de sílica e alumina no *software* Thermo-Calc (banco de dados SLAG4) e no modelo de Björkval (2000).

Nos cálculos realizados de equilíbrio termodinâmico, observa-se pela curva de equilíbrio previsto as atividades de sílica e alumina simuladas no *software* Thermo-Calc (Banco de dados SLAG4). Em nenhuma das faixas de basicidade de escória haveria um equilíbrio superior ao objetivo no aço, indicando perda de rendimento do alumínio em todas as faixas de basicidade definidas para teste. Outro efeito que comprometeria o rendimento do alumínio seria a reoxidação deste elemento, visto que, durante o processo de elaboração no forno panela, o aço fica exposto à atmosfera nos momentos de ajuste de nitrogênio, medição de temperatura e homogeneização do banho após adição de elementos de liga.

Mediante os estudos realizados por Pretorius (2015), era previsto um nível de oxidação do alumínio diferente em função da basicidade da escória. Em função da possibilidade do consumo do alumínio dissolvido durante a elaboração do aço no forno panela, ficou definida a retirada de, no mínimo, duas amostras durante o tempo de processo do aço no forno sendo ajustado o teor de alumínio para o máximo da faixa do aço.

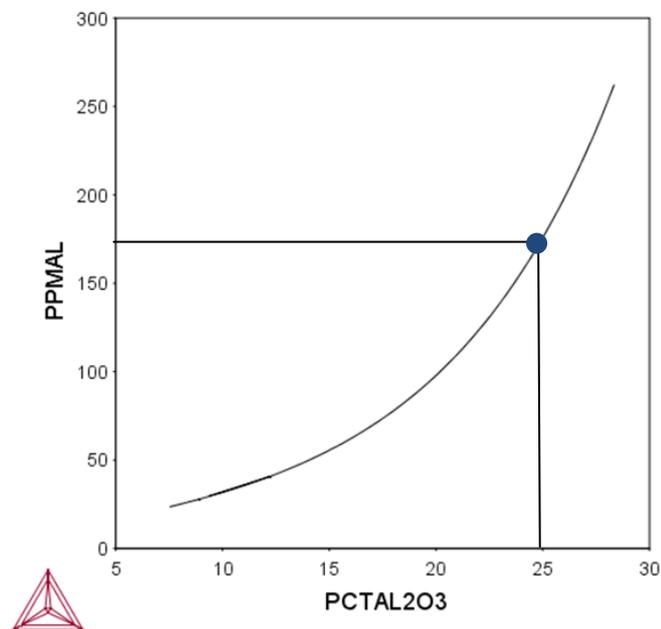


Figura 5.7 - Teor de alumínio dissolvido em equilíbrio com escória para o sistema 45%CaO-10%MgO-SiO₂-Al₂O₃ simulado no *software* Thermo-Calc (banco de dados SLAG4).

Em uma simulação realizada no *software* Thermo-Calc, fixando os teores de CaO e MgO em 45% e 10% respectivamente, foi traçado um gráfico de equilíbrio termodinâmico do alumínio dissolvido em equilíbrio com a escória variando os teores de sílica e alumina da escória. No ponto no gráfico da figura 5.7, tem-se um teor de alumínio de 175ppm de alumínio dissolvido no aço. Nos cálculos realizados no gráfico da figura 5.6, para uma mesma referência de composição de escória, tem-se um resultado de 190ppm, uma diferença que se justifica pelas diferenças existentes entre os bancos de dados termodinâmicos.

Para verificar a influência da basicidade da escória no rendimento de alumínio foi realizado um teste de hipótese utilizando a função ANOVA no minitab (versão 17). Neste estudo ficou demonstrado que existia uma diferença significativa no rendimento de alumínio entre as faixas de composição química de escória utilizada nos testes, comprovando a afirmação de Pretorius (2015) que quanto maior for a diferença entre o teor de alumínio dissolvido no aço em equilíbrio e o teor de alumínio dissolvido requerido para a composição do aço, menor será o rendimento de alumínio do processo. Além disso, cuidados especiais devem ser adotados para evitar a obstrução química da válvula submersa durante lingotamento do aço no lingotamento contínuo, os quais envolvem a prática de flotação do aço no forno panela após o último acerto de alumínio e boa fluidez da escória para a captação das inclusões. Para flotação da escória, foi adotada a prática de, no mínimo, quatro minutos de flotação antes do envio do aço lingotamento contínuo. Quanto à fluidez da escória, em função da temperatura de líquidos calculada no *software* FactSage, foi adotada a prática de utilização de CaF₂ de 3,0 a 5,0% do peso de escória para adequação à fluidez da escória na temperatura de trabalho do aço no forno panela.

A faixa de basicidade compreendida entre 2,5 a 3,0 (grupo 3) proporcionou o melhor rendimento de alumínio no processo de forno panela. Conforme cálculos de equilíbrio termodinâmico, esta faixa de basicidade apresentou o maior teor de alumínio dissolvido em equilíbrio com a escória, conforme gráficos 5.5 e 5.6

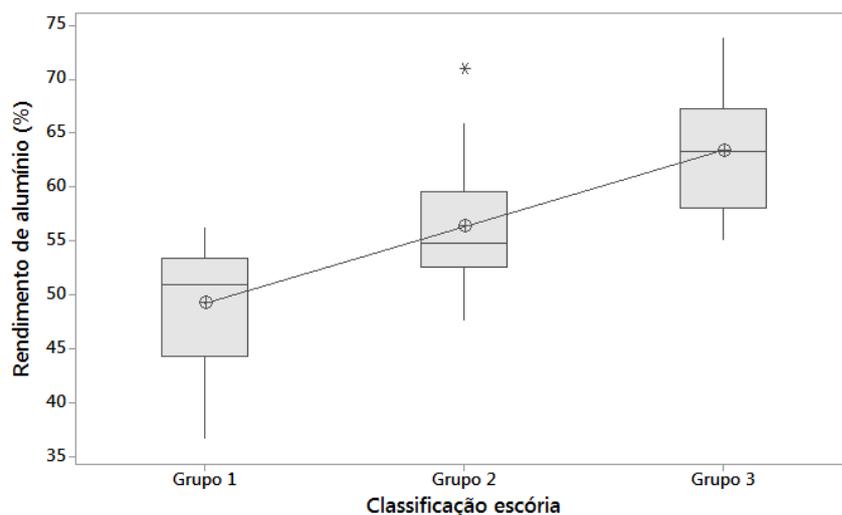


Figura 5.8 - Gráfico de médias do rendimento de alumínio em função da faixa de composição química da escória.

Nos testes não houve um comprometimento ao atendimento da faixa de alumínio dissolvido, como se depreende no gráfico da figura 5.9, onde os limites de capacidade de processo atendem à especificação da faixa objetivada de alumínio dissolvido para o aço. Nos experimentos realizados isso só foi possível, garantindo, no mínimo, duas amostras por corrida, sendo que a cada amostra retirada, era feito um ajuste da composição química do aço, corrigindo o teor de alumínio para a faixa superior da especificação do aço. Cabe enfatizar que, para o grupo 1, houve um menor rendimento de alumínio no processo de forno panela.

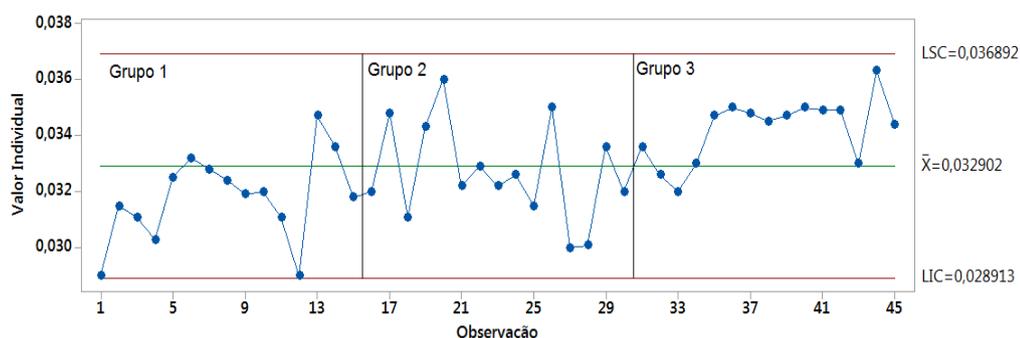


Figura 5.9 - Carta de controle do teor de alumínio dissolvido durante testes.

Como pode ser verificado no gráfico da figura 5.10, também houve diferença entre a média do teor de alumínio dissolvido por faixa de basicidade de escória. Na faixa

número dois houve maior dispersão dos resultados. Nos gráficos das figuras 5.5 e 5.6 que apresentam o teor de alumínio dissolvido no aço em equilíbrio com a escória, a faixa número dois corresponde a uma transição entre uma faixa de menor equilíbrio termodinâmico para uma faixa de maior equilíbrio termodinâmico, isto equivale aos resultados das médias obtidas por faixa de basicidade. Para o grupo 3, um ajuste no acerto de alumínio ao final do processo de forno panela é possível a fim de estabilizar o teor de alumínio no centro da faixa especificada para o aço, próximo a 0,032%.

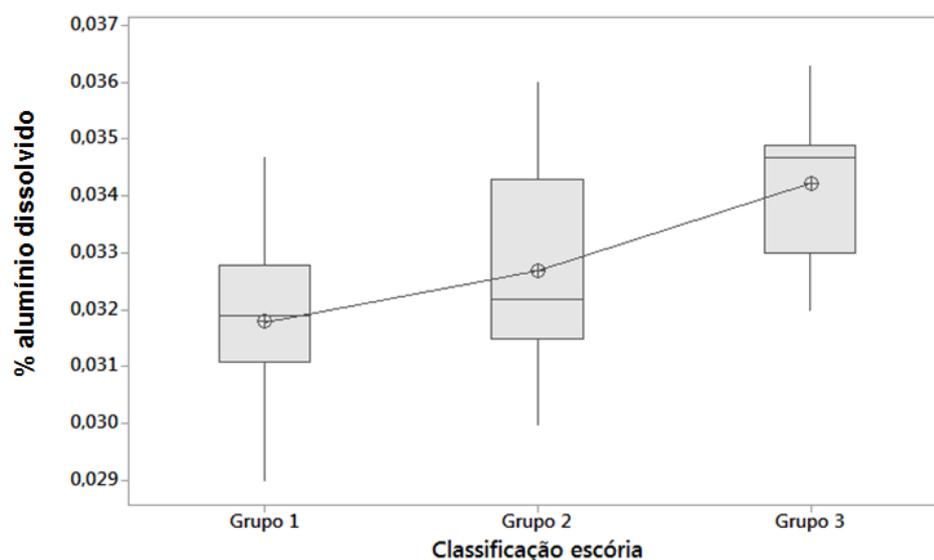


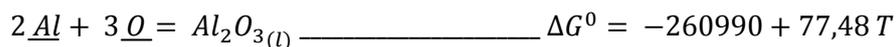
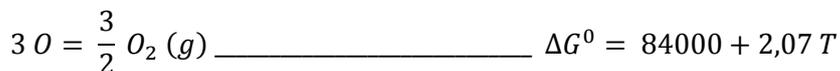
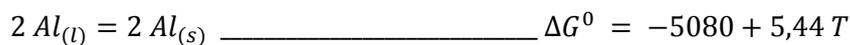
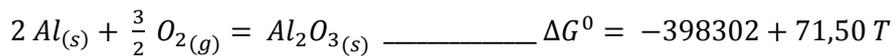
Figura 5.10 - Gráfico de médias do % Al dissolvido em função da faixa de composição química da escória.

5.2 Teor de oxigênio dissolvido

Nas pesquisas realizadas, inúmeros autores apontam uma diferença entre os valores teóricos para o teor de oxigênio dissolvido no banho com os valores reais obtidos no teste. As diferenças são atribuídas ao fato do banho, durante a elaboração no forno panela, entrar em contato com o ar atmosférico e promover a reoxidação deste, além do processo não ter tido tempo suficiente para atingir o equilíbrio. Neste trabalho, foi realizado o cálculo do oxigênio dissolvido em equilíbrio com a escória, e observado que, nos testes, os valores de oxigênio dissolvido teve um comportamento superior ao cálculo de equilíbrio, porém não houve diferença entre as faixas de composição química de escória testadas.

A desoxidação primária deste aço é realizada com alumínio e, na sequência, é adicionado silício para o ajuste de composição química. Foram realizados cálculos do oxigênio dissolvido considerando a desoxidação do aço com silício, para avaliar se os resultados obtidos nos testes estavam próximos ao equilíbrio nesta situação, visando avaliar uma possível etapa de desoxidação primária deficiente. Nos referidos cálculos, os valores para a desoxidação por silício, nas condições de escória estabelecidas para os testes, apresentaram um teor de oxigênio dissolvido no aço muito próximo aos cálculos com a desoxidação ao alumínio. Neste caso, as diferenças encontradas se justificam com a reoxidação do aço no forno de panela e tempo de processo/cinética não terem sido suficientes para alcançar o equilíbrio.

Para os cálculos do oxigênio de equilíbrio foi realizado o cálculo de ΔG^0 da equação 3.23, utilizando os dados do livro dados termodinâmicos (1985).



$$\Delta G_{(T=1600^\circ C)}^0 = -260990 + 77,48 T \quad (5.8)$$

$$\Delta G_{(T=1600^\circ C)}^0 = -115858,338 \text{ cal/mol}$$

$$\exp\left(\frac{-\Delta G^0}{RT}\right) = K_{(3.23)}$$

$$K_{(3.23)} = 3,29256 \times 10^{13}$$

$$\%O = \sqrt[3]{\frac{a_{Al_2O_3}}{\%Al^2 h_{Al^2} * h_{O^3}}} \quad (5.9)$$

Foram utilizados os coeficientes de interação henrianos disponíveis no livro *Dados Termodinâmicos Para Metalurgistas* (2008).

$$\log f_{Al} = \varepsilon_{Al}^{Al} x \% Al + \varepsilon_{Al}^O x \% O + \varepsilon_{Al}^{Si} x \% Si + \varepsilon_{Al}^C x \% C + \varepsilon_{Al}^{Mn} x \% Mn + \varepsilon_{Al}^{Cu} x \% Cu$$

$$\log f_O = \varepsilon_O^O x \% O + \varepsilon_O^{Al} x \% Al + \varepsilon_O^{Si} x \% Si + \varepsilon_O^C x \% C + \varepsilon_O^{Mn} x \% Mn + \varepsilon_O^{Cu} x \% Cu$$

Tabela V.5.2 - Coeficientes de interação henrianos para a equação 5.9

ε_{ij}	i	Al	Si	C	Mn	Cu	O
Al		0,014	0,006	0,091	0,035	-0,008	-6,600
O		-3,900	-0,131	-0,450	-0,021	-0,013	-0,200

Para os cálculos do oxigênio de equilíbrio foi realizado o cálculo de ΔG^0 da equação 5.10, utilizando os dados do livro *Dados Termodinâmicos Para Metalurgistas* (2008).



$$Si_{(s)} + O_{2(g)} = SiO_{2(s)} \quad \Delta G^0 = -215600 + 41,5 T$$

$$Si_{(l)} = Si_{(s)} \quad \Delta G^0 = -12033 + 7,17 T$$

$$\underline{Si} = Si_{(l)} \quad \Delta G^0 = +30970 + 4,46 T$$

$$SiO_{2(s)} = SiO_{2(l)} \quad \Delta G^0 = +3600 - 1,80 T$$

$$2O = O_2(g) \quad \Delta G^0 = +56000 + 1,38 T$$

$$\underline{Si} + 2O = SiO_{2(l)} \quad \Delta G^0 = -137063 + 52,71 T$$

$$\Delta G^0 = -137063 + 52,71 * T \quad (5.11)$$

$$\Delta G^0 = -38337$$

$$\exp\left(\frac{-G^0}{RT}\right) = K_{(5.10)}$$

$$K_{(5.10)} = 29733,71$$

$$\%O = \sqrt[2]{\frac{a_{SiO_2}}{\%Si \cdot h_{Si} \cdot h_O^2}} \quad (5.12)$$

Foram utilizados os coeficientes de interação henrianos disponíveis no livro *Dados Termodinâmicos Para Metalurgistas* (2008).

$$\log f_{Si} = \varepsilon_{Si}^{Si} x \% Si + \varepsilon_{Si}^O x \% O + \varepsilon_{Si}^{Al} x \% Al + \varepsilon_{Si}^C x \% C + \varepsilon_{Si}^{Mn} x \% Mn + \varepsilon_{Si}^{Cu} x \% Cu$$

$$\log f_O = \varepsilon_O^O x \% O + \varepsilon_O^{Al} x \% Al + \varepsilon_O^{Si} x \% Si + \varepsilon_O^C x \% C + \varepsilon_O^{Mn} x \% Mn + \varepsilon_O^{Cu} x \% Cu$$

Tabela V.3 - Coeficientes de interação henrianos para a equação 5.12

ε_{ij}	i	Al	Si	C	Mn	Cu	O
Si		0,0058	0,1100	0,1800	0,0020	0,1400	-0,2300
O		-3,900	-0,131	-0,450	-0,021	-0,013	-0,200

Equacionando as equações 5.12 e 5.9 foram obtidos os gráficos das figuras 5.11 e 5.12 do teor de oxigênio dissolvido no banho em equilíbrio com a escória nas condições estudadas neste trabalho.

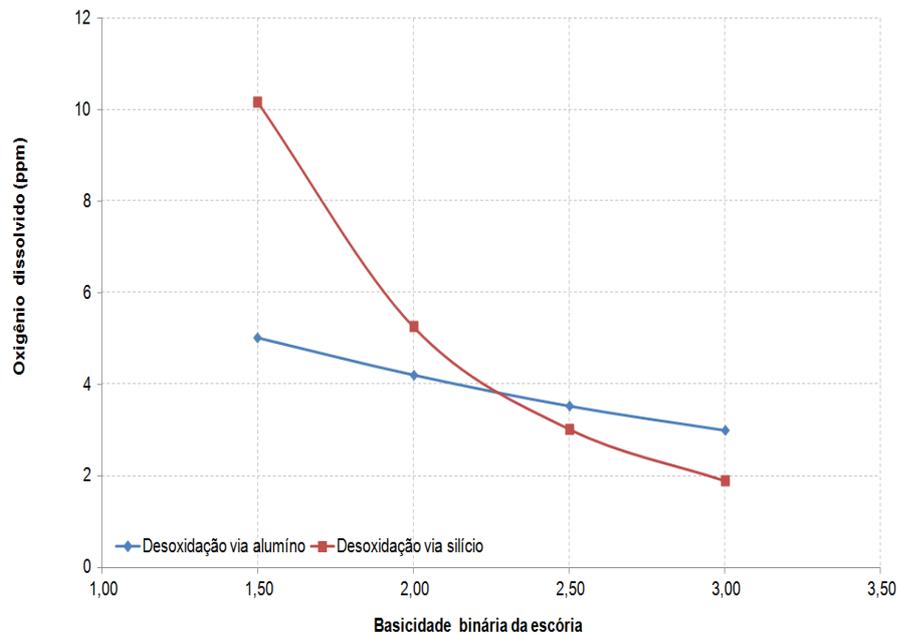


Figura 5.11 - Oxigênio dissolvido no banho em equilíbrio com a escória no sistema CaO-10%MgO-SiO₂-20%Al₂O₃, cujas atividades de sílica e alumina foram simuladas no modelo de Björkval (2000).

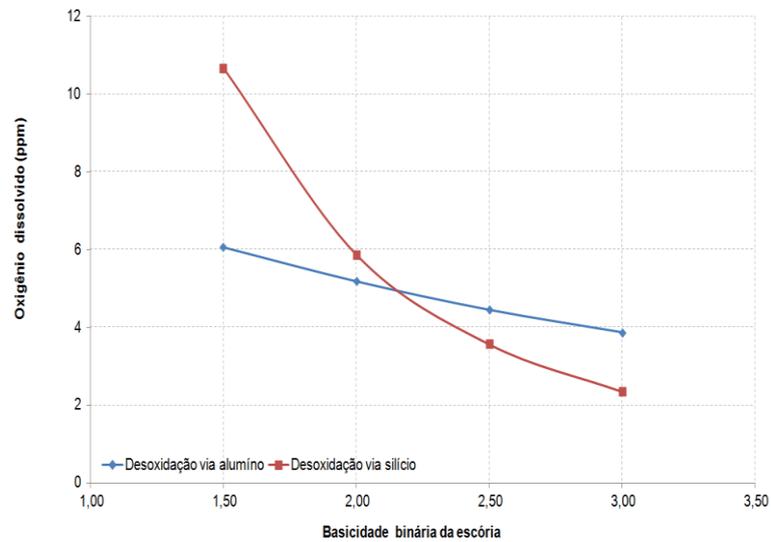


Figura 5.12 - Oxigênio dissolvido no banho em equilíbrio com a escória no sistema $\text{CaO-10\%MgO-SiO}_2\text{-25\%Al}_2\text{O}_3$, cujas atividades de sílica e alumina foram simuladas no modelo de Björkval (2000).

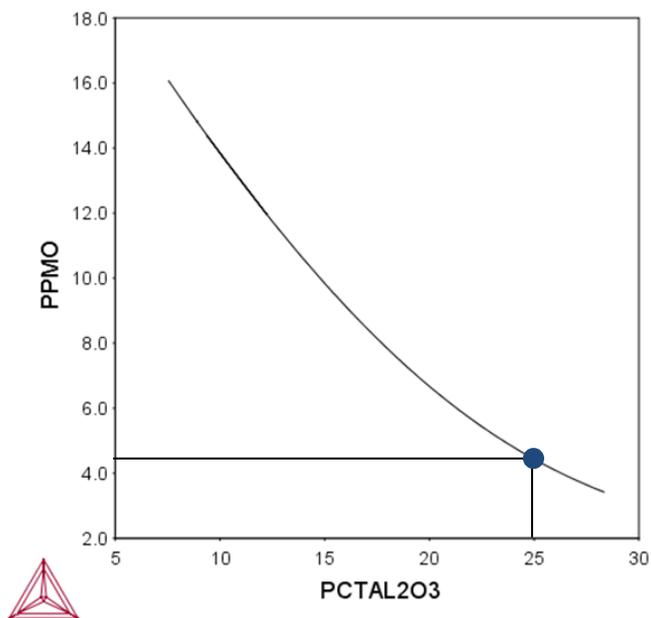


Figura 5.13 - Teor de oxigênio dissolvido em equilíbrio com a escória para o sistema $45\%\text{CaO-10\%MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ simulado no *software* Thermo-Calc (banco de dados SLAG4).

Em uma simulação realizada no *software* Thermo-Calc, fixando os teores de CaO e MgO em 45% e 10% respectivamente, foi traçado um gráfico de equilíbrio termodinâmico do oxigênio dissolvido em equilíbrio com a escória variando os teores de sílica e alumina da escória. No ponto no gráfico da figura 5.13 tem-se um teor de 4,2ppm de oxigênio dissolvido no aço. Nos cálculos realizados no gráfico da figura 5.6, para a mesma referência de composição de escória, tem-se um resultado de 3,8ppm, uma diferença que se justifica pelas diferenças existentes entre os bancos de dados termodinâmicos.

O gráfico da figura 5.14 retrata os resultados dos teores de oxigênio dissolvido nas faixas de trabalho previstas no trabalho. Pelo teste ANOVA realizado no minitab, observa-se que o comportamento é similar entre as faixas estudadas, não havendo diferença significativa entre as médias. No gráfico da figura 5.15 tem-se a carta de controle do teor de oxigênio dissolvido nas faixas de composição química estudadas. Verifica-se que a dispersão dos resultados é normal, sem apresentar tendência entre as faixas estudadas, nos testes realizados. A faixa do oxigênio dissolvido não ficou comprometida, tendo uma capacidade de processo no limite superior menor do que a especificação de processo, embora nos experimentos realizados os valores fiquem acima do equilíbrio termodinâmico calculado.

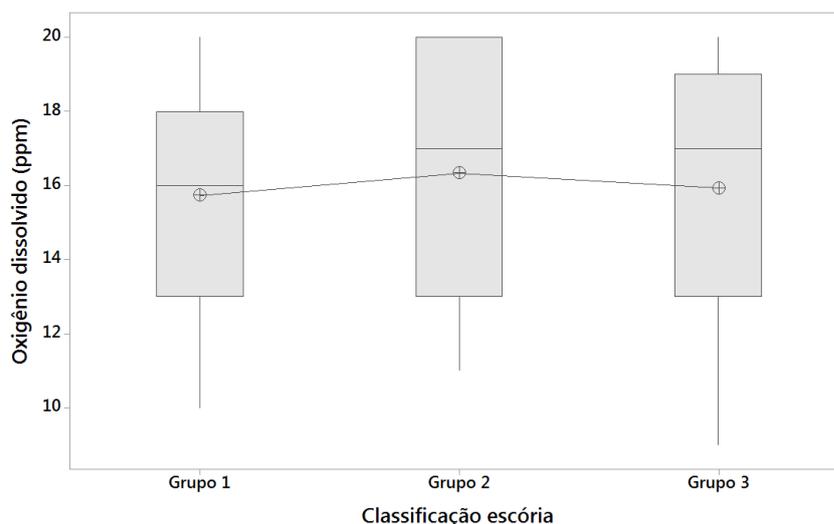


Figura 5.14 - Gráfico de médias do oxigênio dissolvido em função da faixa de composição química da escória.

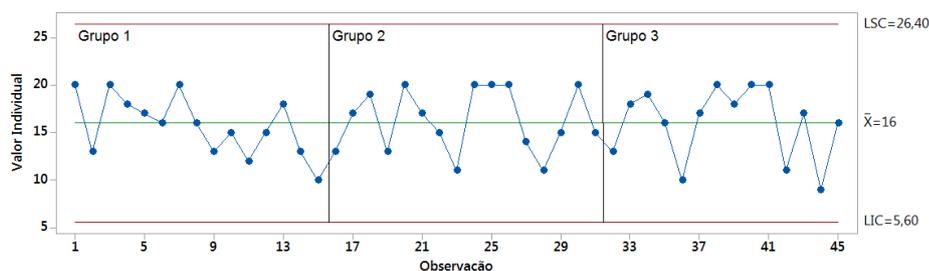


Figura 5.15 - Carta de controle do teor de oxigênio dissolvido durante testes.

5.3 Obstrução química no lingotamento contínuo

Nos testes realizados, foi observada a maior tendência à obstrução química nas corridas onde as relações $\%CaO/\%SiO_2$ e $\%MgO/\%Al_2O_3$ da escória encontravam-se em uma faixa mais elevada. Nos cálculos via Thermo-Calc, a atividade de MgO da escória evolui para próximo de uma unidade quando ocorre o incremento da relação $\%CaO/\%SiO_2$ e $\%CaO/\%Al_2O_3$ nas escórias estudadas, o que segundo YAN (2014) favorece a formação de espinélio.

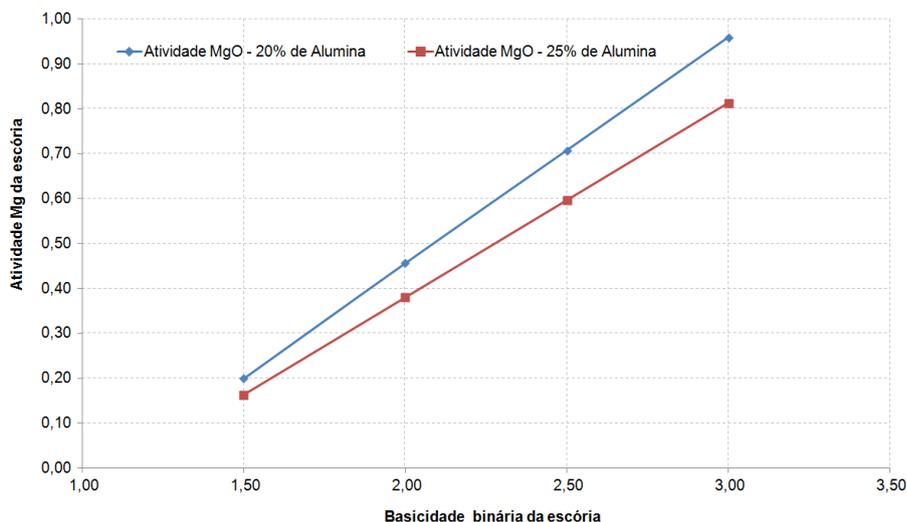


Figura 5.16 - Atividade de MgO da escória para o sistema CaO-10%MgO-SiO₂-Al₂O₃ simulada no *software* Thermo-Calc (banco de dados SLAG4).

O gráfico da figura 5.17 demonstra as informações de lingotamento de uma corrida em que a composição da escória estava na faixa referente ao grupo 3, a posição do tampão, que regula o fluxo de aço para o molde tem uma abertura constante durante toda a corrida, indica uma obstrução da válvula submersa. Em uma análise realizada no MEV (figura 5.18 e 5.19), observou-se a presença de Ca, S, Al_2O_3 e MgO indicando a deposição de CaS e espinélio na válvula submersa. Segundo Yu (2016), ao se trabalhar com basicidades elevadas tendo os valores de alumina na escória próximos a 20%, há uma excelente capacidade de dessulfuração, por ser um aço com faixa de enxofre; trabalhar na faixa de basicidade estabelecida no grupo 3 representa maior ocorrência de CaS.

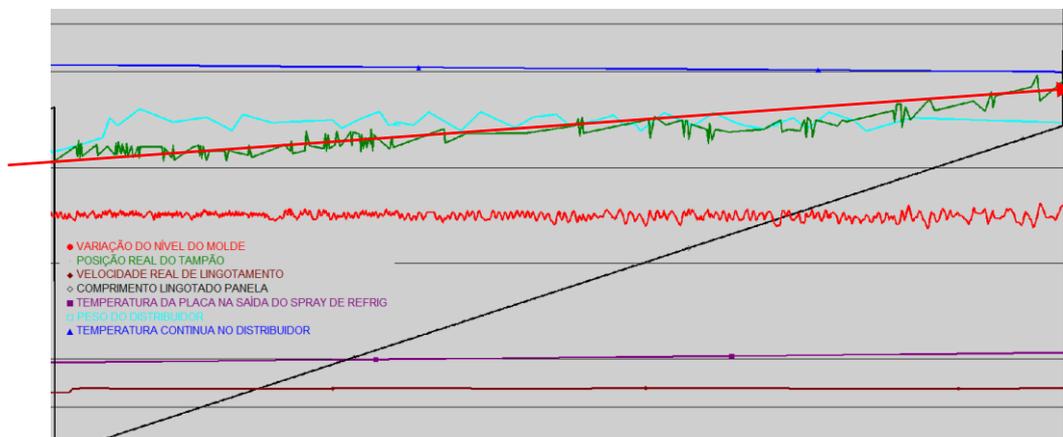


Figura 5.17 - Carta gráfica do lingotamento contínuo nº1 da Aperam South America.

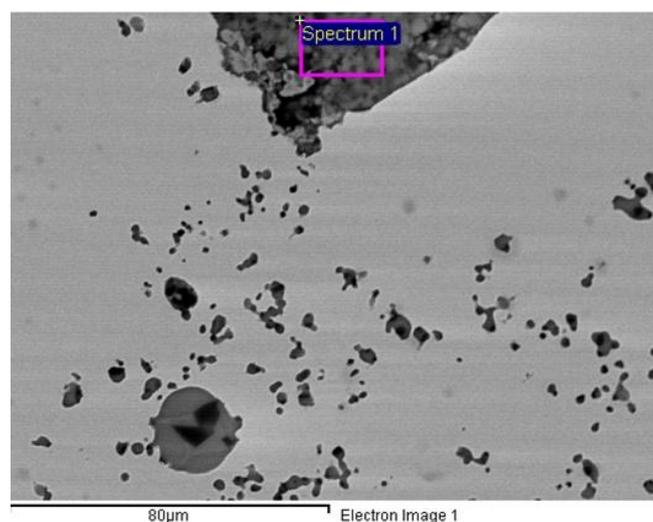


Figura 5.18 - Fotografia retirada do MEV do material aderido à válvula submersa.

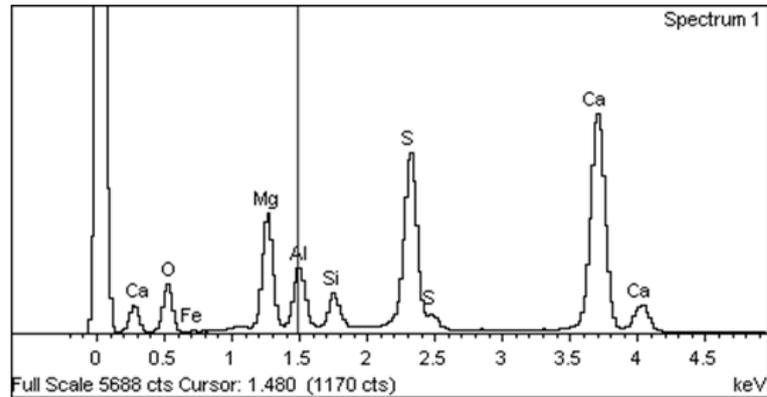


Figura 5.19 - Análise MEV/EDS com espectros dos elementos do material aderido à válvula submersa.

Pode se observar no gráfico da figura 5.20 uma diferença significativa do teor de MgO nas corridas com tendência à obstrução química, o mesmo ocorrendo para a relação $\% MgO / \% Al_2O_3$ da escória, gráfico da figura 5.21.

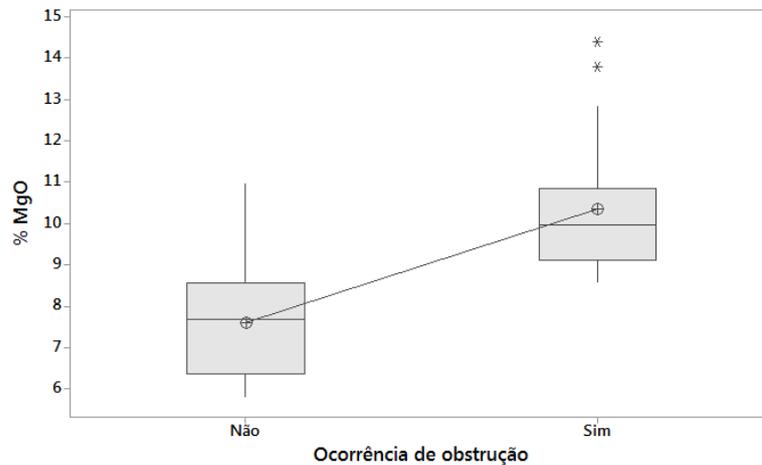


Figura 5.20 - Comportamento do teor de MgO da escória em função do comportamento da corrida no lingotamento contínuo.

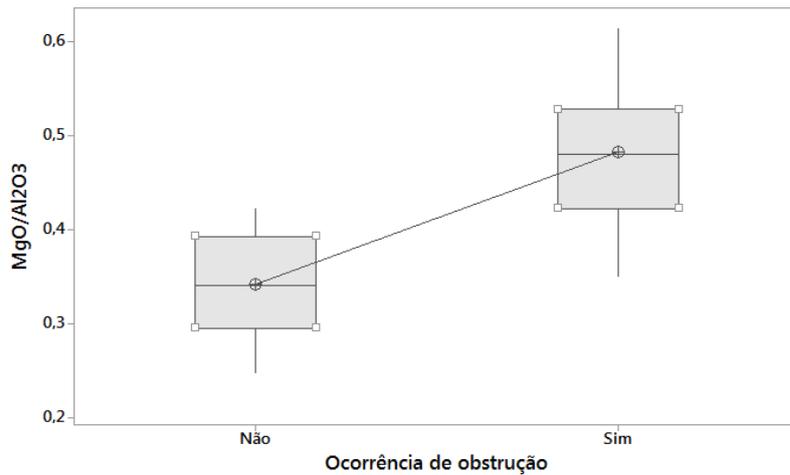


Figura 5.21 - Comportamento da relação (%MgO/%Al₂O₃) na escória em função do comportamento da corrida no lingotamento contínuo.

O gráfico da figura 5.22 apresenta o teor de MgO de saturação calculado pelo *software* FactSage 7.1 (base de dados: FToxid), na temperatura de lingotamento contínuo a 1.550°C. De maneira geral, nos testes conduzidos, as corridas apresentaram o teor de MgO da escória acima do limite de saturação, principalmente para as corridas realizadas nas faixas de composição química do grupo 2 e 3. Ao trabalharmos na faixa superior de basicidade, ou seja, corridas do grupo 3, tivemos uma menor estabilidade no processo de lingotamento contínuo, com várias corridas com tendência à obstrução da válvula submersa.

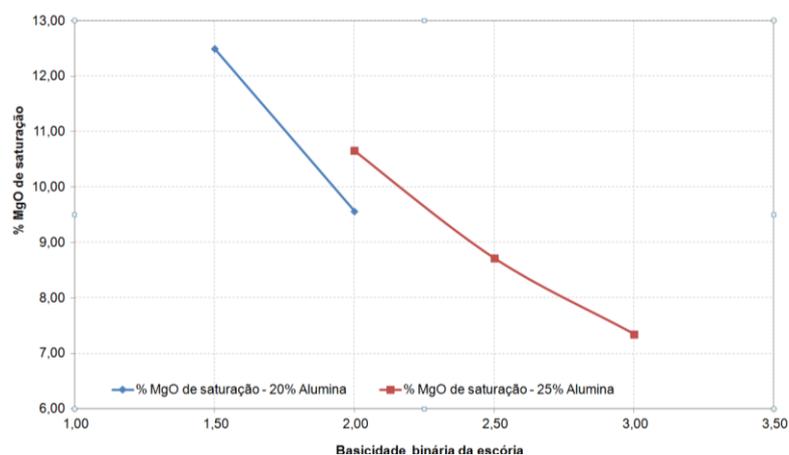


Figura 5.22 - % MgO de saturação calculado pelo *software* FactSage 7.1 (base de dados: FToxid) em função da composição química de escória.

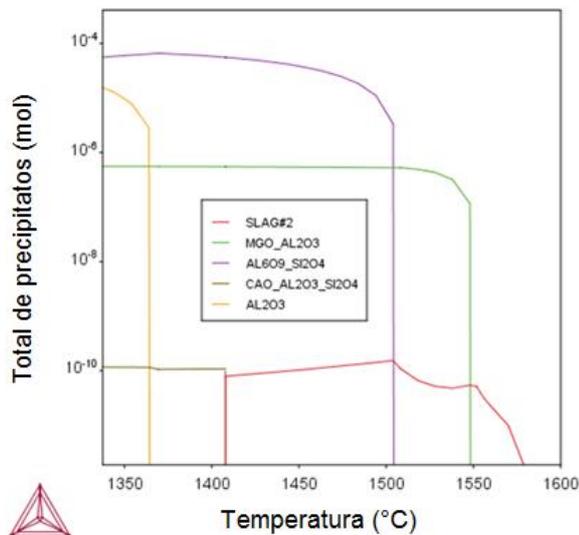


Figura 5.23 - Precipitação de fases simulada via *software* Thermo-Calc (banco de dados SLAG4).

No gráfico da figura 5.23, vê-se a precipitação de espinélio na temperatura de lingotamento (1.550°C) simulada no *software* Thermo-Calc (banco de dados SLAG4), para a composição química da escória referente ao grupo 3.

5.4 Parâmetros físicos da escoria

Para a definição da característica física da escória nas faixas em que seriam realizadas os testes, foram calculados os seguintes parâmetros:

- Temperatura de líquidos da escória;
- Fração de líquidos da escória a 1580°C;
- Viscosidade da escória (Poisson).

Para estes cálculos, foi utilizado o *software* FactSage 7.1 (base de dados: FToxid). Os resultados obtidos para esta análise indicam uma diferença significativa nas faixas de trabalho da escória para os parâmetros de temperatura de líquidos da escória e fração de líquidos da escória. Estas diferenças se intensificam nos grupos 2 e 3 em relação ao grupo 1, conforme pode ser visto nos gráficos das figuras 5.24 e 5.25.

A temperatura de trabalho do aço no forno panela tem seu ponto de máximo próximo a 1.580°C, muito distante das temperaturas de líquidos calculadas para os grupos 2 e 3. De fato, as corridas produzidas nos grupos 2 e 3 apresentaram mais dificuldade operacional de trabalho em comparação com as corridas produzidas dentro da faixa número 1. Nos experimentos foi verificado que, logo após uma etapa de aquecimento no forno panela, a escória se solidificava rapidamente, sobretudo nas corridas que compreenderam o grupo 3. Houve a necessidade de utilização de fluorita para a adequação de fluidez da escória a fim de permitir a injeção de ligas por meio de fio de arame. Cabe lembrar que a viscosidade da escória não apresenta uma alteração significativa para as faixas estudadas.

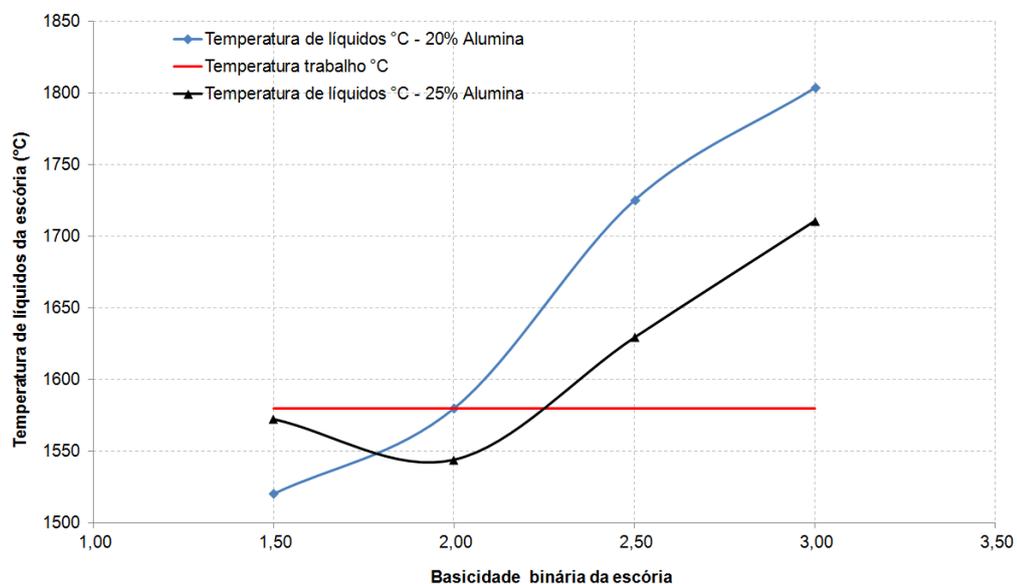


Figura 5.24 - Temperatura de líquidos da escória para o sistema CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ calculada a partir do *software* FactSage 7.1 (base de dados: FToxid).

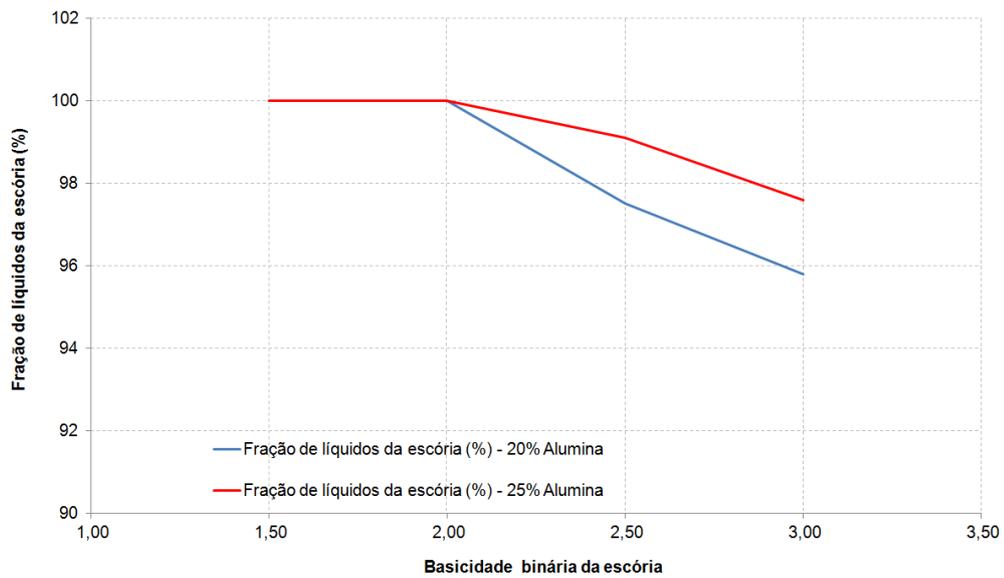


Figura 5.25 - Fração de líquidos da escória para o sistema CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ calculada a partir do *software* FactSage 7.1 (base de dados: FToxid).

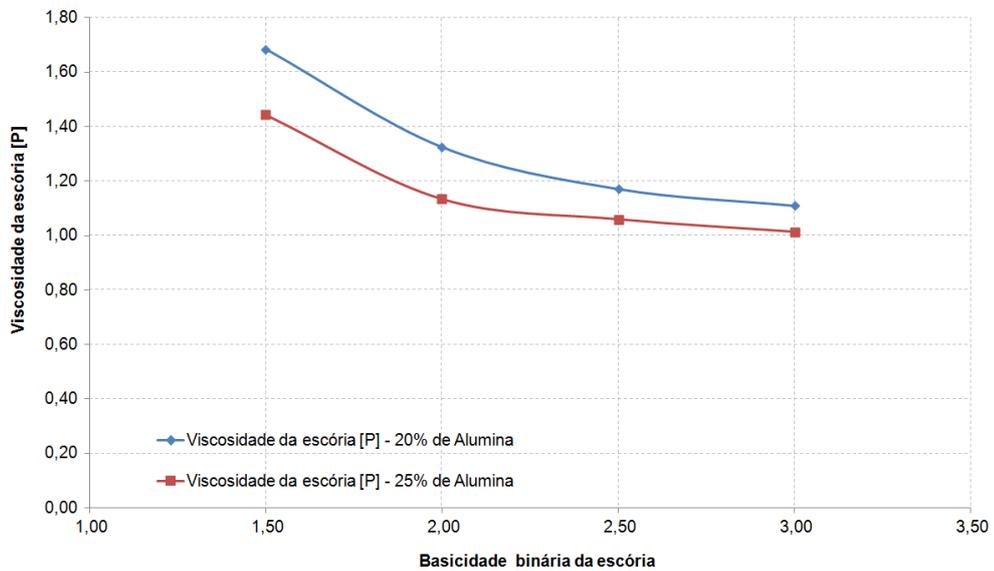


Figura 5.26 - Viscosidade da escória [P] para o sistema CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ calculada a partir do *software* FactSage 7.1 (base de dados: FToxid).

6. CONCLUSÕES

1. Mediante os estudos termodinâmicos realizados, foi constada a influência da composição química da escória no teor de alumínio dissolvido no aço silício de grão orientado em equilíbrio termodinâmico. O incremento da basicidade binária da escória reduz a atividade da sílica, aumentando o teor de alumínio dissolvido em equilíbrio.
2. Nas corridas experimentais, houve diferenças significativas no teor de alumínio dissolvido no aço nas diferentes composições de escória utilizadas, em conformidade com os estudos termodinâmicos realizados.
3. Não houve comprometimento do teor de alumínio dissolvido no banho, em virtude do procedimento do ajuste de composição química adotado para os testes.
4. O rendimento de alumínio no processo de forno panela foi afetado pela composição química da escória, apresentando um melhor resultado nas faixas em que havia maior teor de alumínio dissolvido em equilíbrio termodinâmico com a escória, que, por sua vez, possuía menor atividade da sílica na escória.
5. Não foram observadas diferenças significativas no teor de oxigênio dissolvido entre as faixas de composição química da escória.
6. Nas corridas em que a atividade de MgO da escória foi próximo a uma unidade, houve menor instabilidade no processo de lingotamento contínuo, sendo observados Mg, Al, C e S na análise de EDS das incrustações ocorridas na válvula submersa, indicando as presenças de espinélio e sulfeto de cálcio.
7. A temperatura de líquidos de escória e a fração de líquidos de escória possuem diferenças significativas entre as faixas de composição químicas testadas, sendo necessária a utilização de fluorita durante os testes para a adequação da fluidez da escória, visando uma melhor estabilidade operacional do forno panela.

8. Após os resultados dos testes realizados, foi adotada, como padrão de operação no forno panela, uma faixa de basicidade binária entre 1,80 a 2,10, com o teor de alumina da escória variando entre 20 a 25%. Para o percentual de MgO da escória foi definido como padrão o teor de saturação. Após implementação deste padrão, foi garantida a estabilidade operacional ao processo de forno panela e lingotamento contínuo, com melhoria do rendimento físico em 0,4%.

7. RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS

A abordagem deste trabalho é de grande relevância, pois, em 2015, a Aperam South America possuía um consistente controle de elaboração para o aço de grão orientado de alta temperatura de placa (GOAT), que tem o sulfeto de manganês (MnS) como inibidor do crescimento de grão. Neste produto, o refino secundário da aciaria era projetado para garantir não só uma escória de baixo poder de dessulfuração, como também garantir baixos teores de alumínio ao aço elaborado.

Com a migração da produção do aço silício de grão orientado de alta temperatura de reaquecimento de placa (GOAT) para o aço silício de grão orientado de baixa temperatura de reaquecimento de placa (GOBT), um novo processo de refino secundário precisou ser elaborado, visto que este novo produto tem como principal inibidor de crescimento de grão o nitreto de alumínio (AlN). Neste processo, o refino secundário da aciaria precisou ser projetado e ajustado para assegurar a estabilidade no controle do alumínio dissolvido e o baixo índice de oxigênio dissolvido, bem como promover uma escória capaz de garantir uma estabilidade operacional no lingotamento contínuo similar ao produto anterior.

Ao final do trabalho foram obtidas práticas consistentes de elaboração deste novo produto na aciaria da Aperam South America, garantido a faixa requerida de alumínio e oxigênio dissolvidos ao final do processo de elaboração. Foi conferido ao aço o mesmo nível estabilidade operacional no lingotamento contínuo do produto anterior (GOAT), incrementando o rendimento físico em 0,40%.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Estudar a mudança da desoxidação primária do aço GOBT de alumínio para silício avaliando todos os aspectos pertinentes desta mudança.
2. Estudar e descrever os mecanismos cinéticos da oxidação do alumínio dissolvido do aço GOBT, a fim de promover maior estabilização dos resultados dentro de uma faixa otimizada.
3. Estudar e descrever os mecanismos cinéticos e termodinâmicos da formação da inclusão de espinélio no aço GOBT.
4. Estudar e descrever os mecanismos cinéticos e termodinâmicos de oxidação do Cr no processo de elaboração dos aços inoxidáveis via Forno Elétrico a Arco na Aperam South America.
5. Otimizar a escória Forno Elétrico a Arco da Aperam South America, definindo uma faixa de composição química que estabeleça uma viscosidade adequada para todo o fluxo de remoção da escória do forno, reduzindo a elevação da sola durante operação.
6. Estudar o efeito do teor da alumina na escória no processo de Forno Elétrico a Arco da Aperam South America.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALCANTARA, F. L. *Estudo da precipitação de MnS, AlN e CuS no aço 3% Si, em uma laminação a quente com acabamento reversível*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2012. 138p. (Tese, Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais).

NOLASCO SOBRINHO, P.J. Fundamentos para fabricação de escória sintética utilizada no tratamento de aço no forno panela. In: Seminário de fusão, refino e solidificação dos metais, 31, 2000, Vitória. São Paulo: ABM, 2000. p.491-501.

Lee, S.H., C. Tse, K.W. Yi, P. Misra, V. Chevrier, C. Orrling, S. Sridhar, and A.W. Cramb. Separation and dissolution of Al₂O₃ inclusions at slag/metal interfaces. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Seoul, 282, p 41-48, apr.2001.

CASTRO, L.F.A., SAMPAIO, R.S., TAVARES, R.P. *Termodinâmica Metalúrgica*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 1985.

CAMPOS, A.A. *Desenvolvimento de escória sintética sinterizada para produção de aços elétricos de grão orientado (GO)*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2009. 102p. (Dissertação, Mestrado em Metalurgia Extrativa)

BARRIOS, S.R., Costa, E.A. Interação físico-química de escórias sintéticas com o refratário de painéis de aço. In: SEMINÁRIO DE FUSÃO, REFINO E SOLIDIFICAÇÃO, 25, 1993, RS. São Paulo: ABM, 1993. p. 253.

BARRIOS, S.R. Considerações metalúrgicas a respeito da utilização de escórias sintéticas em forno panela. In: SEMINÁRIO DE FUSÃO, REFINO E SOLIDIFICAÇÃO, 26, 1994, BA. São Paulo: ABM, 1994. p. 287.

Zhiyin, D., Miaoyong, Z. Deoxidation Mechanism of Al-Killed Steel during Industrial Refining Process, *ISIJ International*, China, v.54, n7, p1498s – p1506s, mar. 2014.

Hu, Y., Chen, W. Q. Influence of refining slag composition on cleanness and fatigue life of 60Si2MnA spring steel, *Ironmaking & Steelmaking*, China, v.43, n5, jun.2015.

DOOSTMOHAMMADI, H. A Study of Slag/Metal Equilibrium and Inclusion Characteristics during Ladle Treatment and after Ingot Casting. Stockholm: Department of Materials Science and Engineering of KTH School of Industrial Engineering and Management, 2009. 57 p. (Doctoral Thesis).

YU, H., WANG, X., ZHANG, J., WANG, W. characteristics and Metallurgical Effects of Medium Basicity Refining Slag on Low Melting Temperature Inclusions, JOURNAL OF IRON AND STEEL RESEARCH, China, v.22, n7, Oct.2014.

YU, J., XU, J., ZHANG, J., WANG, X. Effect of Al₂O₃ content on metallurgical characteristics of refining slag. Ironmaking & Steelmaking, China, v.43, n8, p607s – p615s, jan.2016.

YAN, S., YA, Z., Xu, R., CAI, K. Formation mechanism and control of MgO·Al₂O₃ inclusions in non-oriented silicon steel. Ironmaking & Steelmaking, China, v.21, n11, p1068s – p1079s, jun.2014.

HE, X.F., WANF, X.H., CHEN, S.H., JIANG, M., HUANG, F.X., WANG, W. J. Inclusion composition control in tyre cord steel by top slag refining, Ironmaking and Steelmaking, China, v41, n9, p677s – p683s, jan.2014.

ASHOK, K., MANDAL, G.K., BANDYOPADHYAY, D. Theoretical Investigation on Deoxidation of Liquid Steel for Fe–Al–Si–O System, The Indian Institute of Metals, v68, p10, p9s – p18s, jun.2015.

LUKAS, H., FRIES, S.G., SUNDMAN, Computational Thermodynamics: The Calphad Method, 1.ed. Cambridge: United States of America by Cambridge University PressUniversity Press, 2007. 307p.

Schuhmami, R., Metallurgical Engineering, Vol. 1, Engineering Principles, Addison - Wesley, 2009.

FACO, Rubens José. Levantamento das Inclusões nos Principais Grupos de Aços Produzidos em Aciaria do Tipo LD. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2005. 125 p. Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica.

MANCIO, M. Contribuição ao Estudo do Fenômeno da Instabilidade Volumétrica das Escórias de Aciaria Elétrica. Porto Alegre: UFRGS Escola de Engenharia, 2001. Dissertação de Mestrado.

CAPODILUPO, D; MASUCCI, P; BRASCUGLI, G; DE ANGELIS, V., Operating Improvements in Electric Steel Production on the Terni EAF After Introduction of Slag Foaming Practice. IISC. The Sixth International Iron and Steel Congress. Vol. 4. Steelmaking II; Nagoya; Japan; 21-26 Oct. 1990. pp. 98-104.

SILVA, A. L. V. C; Termodinâmica Aplicada a Aciaria, Desfosforação de aço, Aciaria, Desfosforação, Termodinâmica, Rio de Janeiro: UFF (Universidade Federal Fluminense), 1998.

COSTA E SILVA, A., Inclusões não-metálicas e a termodinâmica computacional, Metalurgia e Materiais, vol 6, n.573, p655-671, dez. 2006.

Pretorius, Eugene. Cost and operational benefits of replacing Al with Si as the primary deoxidant, LWB Refractories, Process Technology Group, p232 Market St. York, 2015.

Björkvall, J. *Thermodynamic study of multicomponent slags*, Stockholm: Department of Materials Science and Engineering, Division of Metallurgy, Royal Institute of Technology, 2000. (Tese, Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais).

Arruda, José Dimas de. Análise via modelagem física e matemática da turbulência na interface metal/escória na região do menisco em um molde de lingotamento contínuo de placas. Ouro Preto: REDEMAT- Rede temática em engenharia de materiais, 2015. 111p. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais.