

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**ESCOLA DE ENGENHARIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA**  
**ENG02298 – TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO**

**DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL E SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA DAS  
FASES PRESENTES EM ESCÓRIAS DE REFINO SECUNDÁRIO DE AÇOS**

Everton Baldasso Zanon  
00183901

Orientador: Prof. Dr. Wagner Viana Bielefeldt

Porto Alegre  
Dezembro 2013

Everton Baldasso Zanon

**DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL E SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA DAS  
FASES PRESENTES EM ESCÓRIAS DE REFINO SECUNDÁRIO DE AÇOS**

Trabalho realizado no Laboratório de Siderurgia do Centro de Tecnologia da Escola de Engenharia da UFRGS, como parte dos requisitos para a aprovação na disciplina.

Orientador: Prof. Dr. Wagner Viana Bielefeldt

Porto Alegre  
Dezembro de 2013

Dedico este trabalho a minha família, principalmente a minha irmã Andréa Baldasso Zanon,  
por toda a ajuda e paciência demonstrada neste período.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao professor Dr. Wagner Viana Bielefeldt, por toda a orientação, transmissão de conhecimentos, companheirismo e amizade.

Ao Dr. Julio Anibal Morales, pela disponibilidade de co-orientação e assistência durante os ensaios.

Aos meus colegas e amigos da UFRGS, Alexandre Santi, Dennis Wilk, Felipe Cardoso, Felipe Lutckmeier, Hugo Pimenta, Márcio Francisco, Matheus Trinca, Pedro Costa e Rafael Queiroz, por fazerem com que me sentisse em casa em Porto Alegre. Não consigo encontrar palavras para agradecer a amizade de todos vocês.

Aos meus pais, Júlio e Célia Zanon, que nunca mediram esforços para que este sonho pudesse se realizar. Tenho orgulho de ser seu filho.

Aos meus irmãos, Andréa e Emerson Zanon, que sempre acreditaram em mim, mesmo quando eu mesmo não acreditava.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Componentes típicos das escórias com seus respectivos pontos de fusão.....	23
Tabela 2. Escórias do sistema CMAS a 1600°C (2612°F) que são fluídas e saturadas tanto em CaO quanto em MgO.....	30
Tabela 3. Resultados da análise de fluorescência de raios – x. Resultados são dados em % em massa.....	53
Tabela 4. Composição dos compostos principais da escória (% em massa), seguidos pela basicidade binária (%CaO/%SiO <sub>2</sub> ) de cada amostra, obtidas via análise de EDS.....	54
Tabela 5. Composição elementar média dos elementos principais da análise (% em massa).....	55
Tabela 6. Composição elementar das regiões analisadas na figura 12 (% em massa)...	55
Tabela 7. Composição elementar das regiões analisadas na figura 13 (% em massa)...	56
Tabela 8. Composição elementar das regiões analisadas na figura 14 (% em massa)...	57
Tabela 9. Composição elementar das regiões analisadas na figura 15 (% em massa)...	58
Tabela 10. Composição elementar das regiões analisadas na figura 17 (% em massa)...	60
Tabela 11. Composição elementar das regiões analisadas na figura 18 (% em massa)...	61
Tabela 12. Composição elementar das regiões analisadas na figura 20 (% em massa)...	63
Tabela 13. Composição elementar das regiões analisadas na figura 22 (% em massa)...	65
Tabela 14. Composição elementar das regiões analisadas na figura 24 (% em massa)...	67
Tabela 15. Composição elementar das regiões analisadas na figura 25 (% em massa)...	68
Tabela 16. Composição elementar das regiões analisadas na figura 27 (% em massa)...	70
Tabela 17. Composição elementar das regiões analisadas na figura 28 (% em massa)...	71
Tabela 18. Composição elementar das regiões analisadas na figura 29 (% em massa)...	72
Tabela 19. Composição elementar da região analisada na figura 31 (% em massa).....	74
Tabela 20. Composição elementar da região analisada na figura 32 (% em massa).....	76
Tabela 21. Composição elementar da região analisada na figura 33 (% em massa).....	78
Tabela 22. Composição elementar da região analisada na figura 34 (% em massa).....	80
Tabela 23. Composição elementar da região analisada na figura 35 (% em massa).....	81
Tabela 24. Composição elementar da região analisada na figura 36 (% em massa).....	83
Tabela 25. Composição elementar das regiões analisadas na figura 12 (% em massa)...	101

Tabela 26. Composição elementar das regiões analisadas na figura 13 (% em massa)...	101
Tabela 27. Composição elementar das regiões analisadas na figura 14 (% em massa)...	101
Tabela 28. Composição elementar das regiões analisadas na figura 15 (% em massa)...	101
Tabela 29. Composição elementar das regiões analisadas na figura 17 (% em massa)...	101
Tabela 30. Composição elementar das regiões analisadas na figura 18 (% em massa)...	102
Tabela 31. Composição elementar das regiões analisadas na figura 20 (% em massa)...	102
Tabela 32. Composição elementar das regiões analisadas na figura 22 (% em massa)...	102
Tabela 33. Composição elementar das regiões analisadas na figura 24 (% em massa)...	103
Tabela 34. Composição elementar das regiões analisadas na figura 25 (% em massa)...	103
Tabela 35. Composição elementar das regiões analisadas na figura 27 (% em massa)...	103
Tabela 36. Composição elementar das regiões analisadas na figura 28 (% em massa)...	103
Tabela 37. Composição elementar das regiões analisadas na figura 29 (% em massa)...	104
Tabela 38. Mapeamento da dispersão dos elementos na amostra E.....	106

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Injeção de oxigênio pela porta de trabalho do forno elétrico à arco com a utilização de manipulador por tubos consumíveis.....	17
Figura 2. Sistema de fases CaO - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SiO <sub>2</sub> .....	27
Figura 3. Escória de panela para aço sem a adição de Al, sem tratamento com cálcio.....	28
Figura 4. Variação na solubilidade de CaO e MgO em função do teor de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> no sistema CMAS à 1600°C (2912°F).....	31
Figura 5. Gráfico da saturação de MgO em função da basicidade óptica no sistema CMAS à 1600°C (2912°F).....	32
Figura 6. Equação da Lei de Stokes.....	40
Figura 7. Fenômenos envolvidos na fabricação do aço.....	43
Figura 8. Estrutura de solidificação do aço.....	43
Figura 9. Influência da temperatura de lingotamento na formação da zona equiaxial.....	44
Figura 10. Representação esquemática da influência da temperatura de lingotamento no índice de macro-inclusões.....	46
Figura 11. Relação entre a temperatura e a viscosidade para metais líquidos.....	47
Figura 12. Imagem do MEV da amostra A com aumento de 3000x, com ênfase nas regiões 1, 2 e 3.....	56
Figura 13. Imagem do MEV da amostra A com aumento de 3000x, com ênfase nas regiões 4 e 5.....	57
Figura 14. Imagem do MEV da amostra A com aumento de 3000x, com ênfase nas regiões 6 e 7.....	58
Figura 15. Imagem do MEV da amostra A com aumento de 5000x, com ênfase nas regiões 8, 9 e 10.....	59
Figura 16. Imagens do MEV da amostra A com aumento de 3000x, 3000x, 1000x e 5000x.....	60
Figura 17. Imagem do MEV da amostra B com aumento de 3000x, com ênfase nas regiões 1 e 2.....	61
Figura 18. Imagem do MEV da amostra B com aumento de 3000x, com ênfase nas regiões 3 e 4.....	62
Figura 19. Outras imagens realizadas com auxílio do MEV da amostra B, todas com	

aumento de 3000x.....	63
Figura 20. Imagem do MEV da amostra C com aumento de 800x, com ênfase nas regiões 1, 2, 3 e 4.....	64
Figura 21. Imagens do MEV da amostra C com aumento de 800x, 800x, 800x e 2000x.....	65
Figura 22. Imagem do MEV da amostra D com aumento de 2500x, com ênfase nas regiões 1 e 2.....	66
Figura 23. Imagens do MEV da amostra D com aumento de 1800x, 2000x, 800x e 2000x.....	67
Figura 24. Imagem do MEV da amostra E com aumento de 1000x, com ênfase nas regiões 1, 2 e 3.....	68
Figura 25. Imagem do MEV da amostra E com aumento de 1000x, com ênfase nas regiões 4 e 5.....	69
Figura 26. Imagens do MEV da amostra E com aumentos de 1000x e 4000x.....	69
Figura 27. Imagem do MEV da amostra F com aumento de 800x, com ênfase nas regiões 1, 2 e 3.....	70
Figura 28. Imagem do MEV da amostra F com aumento de 1000x, com ênfase nas regiões 4, 5 e 6.....	71
Figura 29. Imagem do MEV da amostra F com aumento de 1000x, com ênfase nas regiões 7, 8, 9 e 10.....	72
Figura 30. Imagens do MEV da amostra F com aumento de 300x, 1000x, 500x e 150x.....	73
Figura 31. Mapeamento da dispersão dos elementos na amostra A.....	75
Figura 32. Mapeamento da dispersão dos elementos na amostra B.....	77
Figura 33. Mapeamento da dispersão dos elementos na amostra C.....	79
Figura 34. Mapeamento da dispersão dos elementos na amostra D.....	80
Figura 35. Mapeamento da dispersão dos elementos na amostra E.....	82
Figura 36. Mapeamento da dispersão dos elementos na amostra F.....	83
Figura 37. Análise de difração da amostra A.....	84
Figura 38. Análise de difração da amostra B.....	85
Figura 39. Análise de difração da amostra C.....	86
Figura 40. Análise de difração da amostra D.....	87
Figura 41. Análise de difração da amostra E.....	88



Figura 42. Análise de difração da amostra F.....	89
Figura 43. Resultado da simulação da amostra A à 1600°C à esquerda e à 1550°C à direita.....	91
Figura 44. Resultado da simulação da amostra C à 1600°C à esquerda e à 1550°C à direita.....	91
Figura 45. Resultado da simulação da amostra F à 1600°C à esquerda e à 1550°C à direita.....	92
Figura 46. Resultado da simulação da amostra D à 1600°C à esquerda e à 1550°C à direita.....	92
Figura 47. Resultado da simulação da amostra B à 1600°C à esquerda e à 1550°C à direita.....	93
Figura 48. Resultado da simulação da amostra E à 1600°C à esquerda e à 1550°C à direita.....	93
Figura 49. Imagem do moinho utilizado.....	99
Figura 50. Imagem das amostras analisadas.....	99
Figura 51. Imagem do MEV com EDS acoplado a esquerda.....	100
Figura 52. Interface do <i>FactSage</i> .....	100
Figura 53. Mapeamento da dispersão dos elementos na amostra F.....	105

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>14</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>15</b>
2.1. Produção do aço em uma aciaria elétrica.....	15
2.1.1. Refino primário.....	15
2.1.2. Refino secundário.....	17
2.1.2.1. Desoxidação.....	18
2.1.2.2. Dessulfuração.....	19
2.1.3. Lingotamento do aço.....	20
2.2. Escórias.....	22
2.2.1. Características químicas da escória de aciaria elétrica.....	22
2.2.2. Propriedades gerais de escórias de refino secundário.....	25
2.2.3. Formação da escória de refino.....	26
2.2.4. O sistema CMAS.....	29
2.3. Inclusões.....	33
2.3.1. Classificação de inclusões.....	34
2.3.2. Formação de inclusões no aço.....	35
2.3.3. Influência das inclusões.....	36
2.3.4. Controle da morfologia das inclusões.....	38
2.3.5. Ajuste e remoção de inclusões.....	39
2.3.5.1. Flotação.....	39
2.3.5.2. Fenômenos de Interface.....	40
2.3.5.3. Agitação Mecânica com gás inerte (Rinsagem).....	41
2.3.5.4. Processos no distribuidor.....	42
2.4. Controle de temperatura.....	42
2.4.1. Aspecto metalúrgico.....	43
2.4.1.1. Segregação.....	44
2.4.1.2. Limpeza do aço.....	45
2.4.2. Aspecto operacional.....	46
2.4.3. Aspecto econômico.....	48

<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>49</b>
3.1. Amostras.....	49
3.2. Moagem.....	49
3.3. Embutimento, lixamento e polimento.....	49
3.4. Análise química.....	50
3.5. Difração de raios-x.....	50
3.6. Análise microscópica.....	51
3.7 . Simulação termodinâmica.....	52
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>53</b>
4.1. Fluorescência de Raios X.....	53
4.2. Análise de MEV.....	54
4.2.1. Amostra A.....	55
4.2.2. Amostra B.....	60
4.2.3. Amostra C.....	63
4.2.4. Amostra D.....	65
4.2.5. Amostra E.....	67
4.2.6. Amostra F.....	70
4.3. Mapeamento dos Elementos.....	73
4.3.1. Amostra A.....	74
4.3.2. Amostra B.....	76
4.3.3. Amostra C.....	78
4.3.4. Amostra D.....	80
4.3.5. Amostra E.....	81
4.3.6. Amostra F.....	83
4.4. Difração de Raios X.....	84
4.5. Simulação Termodinâmica.....	90
<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>94</b>
<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>95</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>96</b>
<b>APÊNDICES.....</b>	<b>99</b>



## RESUMO

A escória é um dos principais coprodutos resultantes do processo de fabricação do aço. Caracterizar fases das escórias é importante devido ao fato de que uma vez adicionadas ao banho, é necessário um conhecimento sobre o comportamento destas durante seu aquecimento e fusão. Conseqüentemente, será preciso saber como os seus constituintes estão agrupados. Ou seja, a composição e fração de fase líquida e de prováveis fases sólidas. Para a obtenção de um resultado mais confiável e preciso, foram escolhidas diferentes técnicas, como a difração de raios-x, fluorescência de raios-x, microscopia eletrônica de varredura com EDS acoplado e simulação termodinâmica. Os resultados obtidos mostraram que o processo industrial de refino secundário não está em equilíbrio termodinâmico, visto a formação de fases com composição química bastante similares, não se obteve uma matriz (fase líquida) totalmente homogênea. Além disso, mesmo com uma variação quantitativa das amostras estudadas, as fases formadas são muito similares para todas as amostras. A simulação termodinâmica foi capaz de mostrar o efeito da composição global da escória na composição e fração de fases, sendo que as técnicas experimentais confirmaram as fases obtidas na simulação.

## ABSTRACT

The slag is one of the main coproducts of the steelmaking process. Characterize phases of slags is important due to the fact that once added to the bath, there must be a knowledge about their conductivity during their heating and melting. Consequently, it is necessary to know how their constituents are grouped. In order to obtain a more reliable and precise result, different techniques were chosen, such as x-ray diffraction, x-ray fluorescence, electron scanning microscopy coupled with EDS and thermodynamic simulation. The obtained results showed that the industrial process of secondary refining is not in thermodynamic equilibrium, due to the formation of phases with chemical composition very similar, it was not obtained a completely homogeneous matrix (liquid phase). Besides, even with a quantitative variation of the samples studied, the phases formed are very similar for all samples. The thermodynamic simulation was capable of showing the effect of the slags global composition in phases composition and fraction, and the experimental techniques confirmed the phases obtained in the simulation.

## 1. INTRODUÇÃO

Durante o processo de fabricação do aço, uma camada de escória cobre a superfície do banho, tendo como função isolá-lo termicamente, intensificar as reações de refino metal/escória e auxiliar na remoção de inclusões.

O sistema de óxidos  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (CMAS) desempenha um papel importante em um grande número de processos industriais, principalmente na indústria do aço, onde os equilíbrios a alta temperatura neste sistema têm sido de grande importância na seleção de formadores de escória para altos-fornos.

A fim de alcançar boas condições cinéticas para dessulfuração e outras reações de refino, os produtores de aço muitas vezes preferem escórias completamente líquidas na panela de tratamento, uma vez que escórias com frações de sólidos podem aumentar a viscosidade e retardar as operações de refino.

Em virtude de ampliar os conhecimentos do sistema de escória  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (CMAS), neste trabalho amostras de uma planta industrial de diferentes composições serão preparadas metalograficamente e analisadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) e, posteriormente, as fases de escória obtidas serão comparadas com simulações via termodinâmica computacional (software *FactSage*).

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Estabelecer uma metodologia para preparação de amostras e procedimentos de análise de escórias;
- Identificar as fases presentes em escórias de refino secundário de uma planta industrial;
- Estabelecer um estudo termodinâmico computacional para fornecer o equilíbrio de fases formadas nas escórias, para as condições de processo e composição química.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

O processo de refino secundário consiste basicamente no acerto de composição química e temperatura do aço líquido, o qual será posteriormente levado ao lingotamento contínuo para ser solidificado. Neste item será apresentada uma revisão bibliográfica das principais etapas da produção do aço em uma aciaria elétrica, seguido por um item explicando algumas características importantes das escórias, com um foco maior na escória de refino secundário, um item sobre inclusões e a importância de seu controle, e por fim um item sobre a importância do controle de temperatura da panela durante a produção do aço. A seguir, serão apresentados e discutidos as principais etapas da produção do aço em uma aciaria: refino primário, secundário e lingotamento.

### **2.1. Produção de aço em uma aciaria elétrica**

O ciclo básico de produção de aço ou de refino em aciarias elétricas é constituído, principalmente, pelas etapas de a) refino primário, no qual são realizados os processos de fusão, acerto da composição química do aço sob condições oxidantes, adições de elementos de liga (ferroligas), além do ajuste da temperatura de vazamento; b) refino secundário, no qual, ao contrário do refino primário, é realizado o acerto da composição química sob condições redutoras e, quando necessário, sob vácuo, o ajuste da temperatura de lingotamento e, c) processo de solidificação, também conhecido como lingotamento do aço, no qual o aço fundido é solidificado em um produto semi-acabado (BRUCH, 2012).

Esses processos serão abordados posteriormente neste trabalho.

#### **2.1.1. Refino primário**

O refino primário é caracterizado pela oxidação, através de um conjunto de reações com o oxigênio, dos elementos químicos do banho (carbono, silício, manganês e fósforo). Esse processo é iniciado no forno elétrico a arco (FEA) através da fusão das matérias-primas, tal como sucata de aço e ferro-gusa (incluindo ou não ferro-esponja). Nesse processo, a energia liberada pelo arco elétrico, estabelecida entre os eletrodos e a carga metálica, irradia



para o material, fundindo-o e mantendo o banho de metal líquido em temperaturas elevadas. Após a fusão da matéria-prima, ocorre a adições de elementos de ligas (SILVA, 2005).

Segundo John (2009), essa etapa apresenta as seguintes operações: a) carregamento: processo que visa minimizar o impacto da carga sobre o revestimento do forno, além de evitar que a sucata alta impeça o fechamento do forno e, ainda, facilitar a penetração dos eletrodos, no início da fusão, sem o risco de quebra dos mesmos. É realizado por intermédio de cestões cheios de sucata, ferro-gusa sólido e fundentes criteriosamente distribuídos; b) fusão: a formação da carga líquida de aço tem como objetivo atingir um nível predeterminado de carbono e ajustar a basicidade da escória de fusão. Essa etapa pode ser realizada através da injeção de oxigênio, a qual aumenta a energia química transferida à carga, acelerando, dessa forma, a fusão de cargas mais densas e resultando numa diminuição do tempo de fusão e c) oxidação: tem como principais objetivos metalúrgicos, a descarburização e a desfosforação. Uma vez que o banho metálico esteja completamente fundido, após a injeção de oxigênio, retiram-se amostras com o intuito de realizar a análise química dos teores de carbono, fósforo, manganês, cromo, etc, presentes na mesma. No final deste processo, a escória deve ser removida ao máximo possível, principalmente quando existir a possibilidade de ocorrer a reversão do fósforo para o banho na fase redutora. Essa etapa é finalizada com o acerto da temperatura do banho e o vazamento do aço para a panela refratária (BRUCH, 2012).

Além disso, a injeção de oxigênio nos fornos elétricos é importante para que alguns elementos químicos da sucata possam ser oxidados, além da formação de escória espumante, quando é associada a adição de carbono por injetores e, ainda, para contribuir no aproveitamento energético das reações exotérmicas. Esse procedimento pode ser realizado através de várias maneiras, dentre elas, manual, com manipuladores por tubos consumíveis (Figura 1), com de lanças supersônicas refrigeradas a água, ou ainda por meio de injetoras posicionadas nas laterais do forno (BRUCH, 2012).



Figura 1. Injeção de oxigênio pela porta de trabalho do forno elétrico à arco com a utilização de manipulador por tubos consumíveis. Fonte: BRUCH, 2012.

### 2.1.2. Refino secundário

Segundo Machado (2007), o refino secundário é caracterizado como sendo o trabalho metalúrgico de refino ou ajuste da composição química e da temperatura, o qual é realizado fora do forno primário de fusão. Este por sua vez é executado através de vários processos, dentre os quais se pode citar o tratamento sob vácuo, para remoção de gases; a agitação por borbulhamento de gás, para homogenizar o banho; a mistura completa de adições; o refino de aço pelo uso de escória sintética; a manutenção de uma atmosfera de gás inerte na panela ou, ainda o aquecimento do aço líquido (MACHADO, 2007; JOHN, 2009).

Exemplos de fluxo de processo na aciaria podem ser do tipo forno elétrico a arco, forno-panela e lingotamento contínuo, onde o refino secundário é realizado no forno-panela. No fluxo forno elétrico a arco, forno-panela, desgaseificador a vácuo e lingotamento contínuo, o refino secundário é realizado no forno-panela e desgaseificador a vácuo.

O refino secundário do aço é realizado para várias finalidades, tais como, para aumentar a produtividade no conversor a oxigênio; para aumentar a produtividade do forno elétrico, ao produzir aços especiais, transferindo-se as operações antes realizadas com uma segunda escória para o forno de tratamento; para melhorar o controle da temperatura para o lingotamento contínuo; para aumentar a facilidade em atingir limites estreitos de composição e de propriedades mecânicas; para a obtenção de níveis de hidrogênio inferiores a 1,5ppm e alcançar reduzidos teores de enxofre; para a fabricação de aços para esmaltação ou inoxidáveis ferríticos de baixo teor de carbono; para a produção de aços ao cromo contendo

carbono, em conversor a oxigênio e ainda, para a obtenção de níveis bastante baixos de enxofre (normalmente inferiores 0,010%) (JOHN, 2009).

Este processo é utilizado, pois permite uma redução nos gastos com materiais, dentre eles os elementos de liga, além de consumir pouca energia e aumentar a produção, uma vez que a unidade primária é aliviada de todo o trabalho metalúrgico (descarburação, dessulfuração, ajustes de composição, etc.) (MACHADO, 2007).

Dessa forma, além da desoxidação, o refino secundário possibilita o ajuste de temperatura, da composição química, da adição de elementos especiais, da dessulfuração para teores abaixo de 0,005%, além da decarburação para teores abaixo de 0,002% (MACHADO, 2007).

Nos itens a seguir serão abordadas alguns processos que ocorrem durante o refino do aço, tais como a desoxidação e a dessulfuração.

#### **2.1.2.1 Desoxidação**

O aço é fabricado através de processos oxidantes, sendo que, durante a etapa do vazamento, o aço líquido reage com alguns gases presentes na atmosfera como, por exemplo, o nitrogênio e o hidrogênio. Depois desta etapa, ocorre a perda de temperatura, diminuindo, assim, a solubilidade desses gases no aço ocasionando a formação de bolhas e de inclusões. É por esse motivo, que as técnicas de desoxidação foram desenvolvidas (MACHADO, 2007).

Essa técnica tem como principal objetivo eliminar o oxigênio dissolvido no banho metálico total ou parcialmente, sendo que esta remoção ocorre através da adição de elementos químicos capazes de formar óxidos de maior estabilidade e melhor solubilidade do que aqueles que retêm o oxigênio dissolvido do banho de aço líquido sob as condições reinantes de composição, temperatura e pressão. Essa reação é representada pela equação:  $n[Z] + k[O] = (Z_nO_k)$ , na qual a constante de equilíbrio descreve a relação entre as atividades das espécies que fazem parte da reação (ROCHA, 2011).

Avaliando esta equação, pode-se perceber que se houver a adição do elemento químico, neste caso representado por “Z”, haverá, até que o equilíbrio seja reestabelecido, um aumento no consumo do mesmo e conseqüentemente de oxigênio. Dessa forma, as concentrações dos elementos no final da reação, não serão as mesmas presentes antes da adição, porém a razão que descreve a constante de equilíbrio será mantida e, ainda, a eficiência na desoxidação do banho dependerá da concentração de oxigênio dissolvido que pode ser atingida através da adição de um elemento específico (ROCHA, 2011).

Segundo Rocha (2011), o desoxidante deverá ser escolhido de acordo com seu custo, com seu poder de desoxidação, da concentração necessária para ser utilizada e do óxido que deverá ser gerado, a fim de avaliar, principalmente a lingotabilidade, a densidade e a dureza (ROCHA, 2011).

Normalmente, o silício e o manganês são os elementos mais utilizados, uma vez que a ação conjunta desses dois elementos promove uma desoxidação mais eficiente do banho quando comparado com a ação dos mesmos individualmente. Atualmente, há uma utilização dos processos de desoxidação nos quais o produto da reação é dissolvido em alguma solução, como por exemplo, no caso da escória, devido a maior eficiência de desoxidação obtida (ROCHA, 2011).

### **2.1.2.2. Dessulfuração**

A dessulfuração é uma etapa importante no processo de refino do aço líquido que é feita durante o borbulhamento com gás inerte, conhecido como a rinsagem e tem como objetivo diminuir o teor de enxofre contido no aço para níveis que não venham a influenciar as propriedades mecânicas requeridas para cada qualidade de aço. Esse elemento, por sua vez, prejudica a soldabilidade, a resistência à corrosão do produto final e é o responsável pela fragilização à quente, a qual muito prejudicial às propriedades mecânicas do material, ou seja, dependendo da aplicação do aço produzido, um elevado teor de enxofre apresenta um efeito deletério para a qualidade do mesmo. Além disso, um dos principais problemas é o aparecimento de trincas durante a laminação (ROCHA, 2011; ASTH, 2011).

A seguinte equação pode ser citada a fim de representar uma das principais reações de dessulfuração do aço:  $3[S] + 3(CaO) + 2[Al] \rightarrow 3(CaS) + (Al_2O_3)$  (ROCHA, 2011).

A fragilização à quente ocorre devido à presença de sulfetos de ferro que geralmente estão presentes no contorno do grão e possuem um baixo ponto de fusão ( $998^\circ\text{C}$ ), o qual prejudica o comportamento do aço durante os processos de conformação à quente. Além disso, quando ocorre um tratamento térmico fazendo com que a temperatura do aço chegue a temperatura deste ponto de fusão, os sulfetos se liquefazem e acabam enfraquecendo o aço. Os sulfetos causam anisotropia no material durante sua deformação e, em situações onde existem altas cargas em diferentes direções sobre o material, os sulfetos podem agir como concentradores de tensão e gerar trincas no aço similares aos grandes aluminatos de cálcio (ASTH, 2011; ROCHA, 2011).

De acordo com Rocha (2011), para que esse processo seja bem-sucedido, a escória deve ter elevada basicidade, a fim de aumentar a formação de sulfetos e, conseqüentemente, minimização do teor de enxofre dissolvido no aço. Além disso, a presença de elementos como aluminato de cálcio ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) ou escórias a base de fluorita ( $\text{CaO} \cdot \text{CaF}_2$  ou  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaF}_2$ ) apresentam um poder de dessulfuração superior às escórias onde prevalece o silicato de cálcio ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ); quanto menor for a quantidade de oxigênio dissolvido no banho, maior será a transferência de enxofre do aço para a escória (menor teor de enxofre dissolvido no aço) e ainda, a dessulfuração é favorecida com elevadas temperaturas, visto que ocorre uma melhor dissolução da cal ( $\text{CaO}$ ). Além disso, cabe ressaltar que o processo da dessulfuração não ocorre de forma eficiente no forno elétrico, pelo fato deste ambiente ser altamente oxidante. Dessa forma o processo ocorrerá de forma mais eficiente em condições redutoras (ROCHA, 2011).

### **2.1.3. Lingotamento do aço**

Conforme mencionado anteriormente, esse processo tem como objetivo solidificar o aço líquido em uma forma compatível com a forma final do produto, sendo que o método para a conversão do aço líquido em sólido mudou drasticamente durante o último quarto do século XX (INTERNACIONAL IRON AND STEEL INSTITUTE, 1986). Existem duas maneiras pelas quais isso pode ser realizado: método tradicional, conhecido como lingotamento convencional ou através do lingotamento contínuo (BRUCH, 2012).

O método tradicional ou lingotamento convencional é realizado através do vazamento do aço da panela, direta ou indiretamente, em moldes individuais até sua completa solidificação na forma de lingotes. Esse método possui simplicidade de operação, além da necessidade de um mínimo controle da temperatura de lingotamento e ainda é utilizado em usinas que produzem aços especiais, ou semi-acabados para a produção de produtos planos (BRUCH, 2012).

Por outro lado, o método do lingotamento contínuo é realizado através da solidificação contínua do aço líquido em um molde com o formato de seção mais próximo e adequado ao processo de conformação mecânica que vai gerar o produto final. Sendo assim, neste processo, o aço líquido da panela é transferido para um distribuidor e deste para os moldes dos veios, onde correrá a solidificação, possibilitando, assim, a extração contínua dos tarugos,

blocos, placas ou pré-formas. Dessa forma, ocorre sequenciamento de corridas (painelas) enviadas à máquina do lingotamento contínuo (BRUCH, 2012).

A concepção inicial do método do lingotamento contínuo surgiu na metade do século XIX, por intermédio de G.E Sellers (1840), J.Laing (1843) e Henry Bessemer (patenteado em 1846). Nessa época o processo pôde ser aplicado apenas no lingotamento de metais não ferrosos, devido a seu baixo ponto de fusão, visto que o aço, por possuir alta temperatura de fusão e baixa condutividade térmica, ainda era um desafio. (INTERNACIONAL IRON AND STEEL INSTITUTE, 1986).

A partir daí esse procedimento foi evoluindo e em 1887, R.M Daelen propôs acelerar a solidificação do aço usando água para resfriamento no molde. Esse processo foi feito através da abertura do topo e da base, no qual um jato de aço líquido era lançado verticalmente dentro de um molde aberto e passava por um sistema de resfriamento. Subsequentemente, em 1933 Siegfried Junghans patenteou um sistema de oscilação do molde, possibilitando a utilização do processo em larga escala. Porém, foi somente após a Segunda Guerra Mundial que uma planta piloto iniciou a produção contínua de aço (BRUCH, 2012).

Em 1946 ocorreu na Inglaterra, a construção da primeira máquina vertical para a produção de tarugos e, a partir de então, uma série de outras máquinas foram desenvolvidas, sendo que cada uma delas apresentava inovações que melhoravam cada vez mais o processo, fazendo com que o lingotamento contínuo torna-se mais atraente e competitivo em relação ao lingotamento convencional (INTERNACIONAL IRON AND STEEL INSTITUTE, 1986).

O crescimento, o impacto e maior utilidade do método do lingotamento contínuo na siderurgia se deve a vários fatores, dentre os quais é importante citar o aumento de produção, à melhoria do rendimento entre o aço líquido e o produto final, à melhoria do controle de qualidade e consistência do aço, à facilidade de controle do processo, à economia de energia e mão-de-obra, às menores emissões nocivas para o ambiente e operadores, além da redução dos níveis de estoque (BRUCH, 2012).

O processo de lingotamento contínuo, ao contrário do tradicional, requer um controle preciso dos tempos e das temperaturas ao longo das etapas do processo, o qual tem sido possível através do desenvolvimento da metalurgia da panela, do aumento da precisão da composição química, da melhoria do processo primário e da instalação de equipamentos mais modernos (BRUCH, 2012).

## 2.2. Escórias

De acordo com Asth (2011), as escórias podem ser classificadas como: a) escória encrustada ou *crusty*, a qual se apresenta com alta fração de sólidos e é caracterizada por possuir alto teor de CaO e/ou MgO, não sendo ideal para ser utilizada no refino do aço e na absorção de inclusões; b) escória esponjosa ou *fluffy* que é ideal para ser utilizada na proteção dos refratários, sendo caracterizada por possuir uma quantidade saturada de MgO e CaO. Por outro lado, devido à presença de partículas sólidas ocorre redução de contato entre a escória e o aço, fazendo com que esse tipo de escória não seja ideal para dessulfuração; c) escória cremosa ou *creamy* a qual é ideal para ser utilizada na proteção dos refratários e limpidez do aço líquido, sendo caracterizada por apresentar a linha limite de saturação de CaO e MgO; e a, d) escória líquida ou *watery* que é caracterizada por ser muito agressiva ao refratário, sendo muito líquida, sem saturação de sólidos.

Dessa forma, conforme já mencionado anteriormente, para se obter uma escória adequada, é necessário haver um equilíbrio entre os óxidos refratários (CaO e MgO) e os óxidos fluxantes ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaF}_2$ ), uma vez que o excesso de óxidos refratários pode prejudicar a incorporação de inclusões não metálicas devido ao aumento da viscosidade da escória e, por outro lado, um excesso de óxidos fluxantes reduz a viscosidade da escória podendo causar um ataque ao refratário de panela de aço (ASTH, 2011).

### 2.2.1. Características químicas da escória de aciaria elétrica

A escória de aciaria elétrica é composta por uma solução de mistura de óxidos de cálcio e de magnésio, silicatos de cálcio, ferro metálico e, menos freqüente, de aluminatos, fosfatos e boratos, de menor densidade que o aço e imiscíveis. Dessa forma, a escória se apresenta na forma líquida ou parcialmente líquida durante o processo, uma vez que ela é o resíduo da fusão da carga metálica (sucata) e, posteriormente, do refino secundário do banho metálico (MACHADO, 2000; MASUERO, 2001; ROCHA, 2011).

Dentre os principais óxidos presentes na escória, podem-se citar alguns óxidos básicos, tais como CaO, MgO, MnO,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ; outros óxidos ácidos como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  e, ainda, os óxidos anfóteros  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  (MASUERO, 2001). Estes, por sua vez, são resultados de reações de oxidação do C, Si e P, além do excesso de CaO e MgO durante o processo de produção do aço. Tal excesso pode ser observado no precipitado que

ocorre no final do processo de refino, uma vez que se encontra acima do limite de solubilidade da escória (MACHADO, 2000). Segundo Motz e colaboradores (2001), as concentrações de MgO dependem da utilização de dolomita, assim como das reações que ocorrem entre a escória e o MgO do material refratário presente no revestimento interno do forno. Por outro lado, as concentrações de CaO dependem da quantidade de cal adicionada ao processo de refino.

A tabela 1 apresenta os componentes típicos das escórias, seguidos por seus respectivos pontos de fusão. A partir dela, pode-se perceber que os pontos de fusão da maior parte dos óxidos caem acima das temperaturas normais de produção de aço, sendo que as únicas exceções são o  $\text{CaF}_2$  e o  $\text{FeO}$  que possuem pontos de fusão de  $1420\text{ }^\circ\text{C}$  e  $1370\text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente (PRETORIUS et al., 1998).

Tabela 1. Componentes típicos das escórias, com seus respectivos pontos de fusão

Oxide	Melting Point ( $^\circ\text{C}$ )
$\text{SiO}_2$	1720
$\text{CaO}$	2600
$\text{MgO}$	2800
$\text{Al}_2\text{O}_3$	2030
$\text{FeO}$	1370
$\text{MnO}$	1850
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	2260
$\text{CaF}_2$	1420

Fonte: PRETORIUS et al., 1998.

Os componentes apresentados nessa tabela podem ser divididos em óxidos refratários ( $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$ ), os quais ao serem adicionados aumentam a viscosidade da escória e, em óxidos fluxantes ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$  e  $\text{CaF}_2$ ), os quais quando adicionados aumentam a fluidez da escória (para as escórias tipicamente encontradas na produção de aço via FEA) (PRETORIUS et al., 1998).

O óxido ferroso ( $\text{FeO}$ ) é um bom fluidizante da escória, pelo fato dele possuir uma temperatura de fusão de aproximadamente  $1370^\circ\text{C}$ , a qual é considerada muito baixa. Sendo assim, independente da sua basicidade, quanto maior for o teor de óxido ferroso, menor é a temperatura líquida da escória e, maior serão as possibilidades de oxidação dos elementos contidos no aço líquido. Porém, de acordo com Rocha (2011), esse efeito é maior ainda em escórias com basicidades entre 1,0 e 1,5.

Além disso, por ser um óxido básico, o  $\text{FeO}$  aumenta a basicidade e apresenta baixa estabilidade, sendo reduzido por todos os elementos químicos que estiverem abaixo dele no



diagrama de *Ellingham*. Por outro lado, ele possui o mesmo efeito da alumina (bauxita) e da fluorita na escória, uma vez que reduz a viscosidade, possibilitando a penetração da escória entre os refratários, atacando sobretudo o carbono existente neste tipo de material (ROCHA, 2011).

Apesar de possuir o mesmo efeito desses dois elementos, o óxido ferroso, é composto por 15% a 30% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5% de  $\text{SiO}_2$ , 4% de  $\text{TiO}_2$  além de altos valores de água contida, enquanto que a alumina possui apenas 40% a 60% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Além disso, ao contrário do  $\text{FeO}$ , a bauxita é muito refratária, uma vez que possui um alto ponto de fusão, dificultando, assim, quando for adicionada pura, a formação de soluções líquidas nas escórias. Existe uma outra possibilidade, com custo mais alto, para a utilização da alumina, que seria na forma de alumina calcinada, a qual possui um teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  acima de 90%, sendo utilizada como fluxante para baixar a temperatura de fusão da escória (ROCABOIS et al., 2003).

Neste caso, o conceito da basicidade da escória é uma tentativa de definir o equilíbrio entre os óxidos refratários e os óxidos fluxantes, sendo que a expressão mais utilizada é a proporção B2, que é a proporção em massa de  $\text{CaO}$  e de  $\text{SiO}_2$  na escória ( $\% \text{CaO} / \% \text{SiO}_2$ ). Além disso, outros índices utilizados para expressar a basicidade da escória são:  $\text{B3} = \text{CaO} / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ ;  $\text{B4} = (\text{CaO} + \text{MgO}) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$  e  $\text{B5} = (\text{CaO} + \text{MgO}) / \text{SiO}_2$  (PRETORIUS et al., 1998).

Dessa forma, para uma condição ótima de funcionamento da escória do forno elétrico a arco, é necessário alcançar um equilíbrio entre os óxidos refratários e óxidos fluxantes, o qual, por sua vez, produzirá escórias que são compatíveis com refratários básicos e que são capazes de atingir os requisitos de formação de espuma desejados. A complexidade em atingir este equilíbrio se deve ao fato de que os óxidos fluxantes não apresentam a mesma "força" e, dessa forma, terão efeitos diferentes sobre a solubilidade de  $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$  na escória. Isso pode ser exemplificado através da substituição do  $\text{SiO}_2$  por  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na escória, o qual aumenta a solubilidade de  $\text{CaO}$ , porém diminui a solubilidade de  $\text{MgO}$ . Ainda, o aumento do teor em  $\text{FeO}$  da escória resulta na diminuição da solubilidade de  $\text{MgO}$ , mas tem pouco efeito sobre a solubilidade do  $\text{CaO}$ . (PRETORIUS et al., 1998).

Sendo assim, a composição química da escória pode variar de acordo com a matéria-prima e os teores de  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{FeO}$  utilizados, com o tipo de aço fabricado, com o processo empregado, além da necessidade de proteção do revestimento do forno (MANCIO, 2001). Dessa forma, é importante levar em consideração os componentes desejados, uma vez que a maior parte dos refratários na linha de escória do forno elétrico são básicos e a saturação de

MgO e/ou CaO é necessária para minimizar o ataque químico dos refratários. (PRETORIUS et al., 1998).

Além disso, a saturação da escória com estes óxidos (presença das partículas de segunda fase) é um requisito essencial para que ela possa ser espumada em fornos elétricos a arco. Portanto, baseado nas propriedades requeridas para uma escória espumante e o desejo de proteger os refratários, seria necessária saturação dupla (CaO e MgO), ou pelo menos a saturação de MgO (PRETORIUS et al., 1998).

### **2.2.2. Propriedades gerais de escórias de refino secundário**

O aço líquido é produzido através da obtenção de um semi-produto num forno a arco ou num conversor, passando, posteriormente, pela fase do refino do aço. Ambos os processos ocorrem na presença de escória, independentemente do dispositivo de refino usado na panela, uma vez que são as propriedades físicas e químicas da escória as responsáveis pela qualidade do aço obtido e, além disso, a economia do processo é influenciada pela tecnologia utilizada (WCISŁO, 2012).

Wcisło menciona que a escória utilizada nos processos do refino do aço deve apresentar baixa coesão, baixa viscosidade e baixa temperatura de fusão a fim de emulsionar facilmente quando entrar em contato com o aço líquido. Além disso, deve-se avaliar a densidade e a aderência das partículas de escória emulsionadas, características essas que influenciam na fluidez do aço. As escórias hidratam o aço, fazendo com que o refino dos óxidos de inclusões não-metálicas, seja eficiente, uma vez que a adesão é mais elevada para as inclusões do que para o aço.

De acordo com Jancíková (2006), a escória de refino é composta principalmente pelos óxidos CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> e MgO, sendo por isso caracterizada como sendo alcalina de caráter redutor. A utilização do MgO varia em refino de escória principalmente em 7 a 10 % em massa e irá depender do revestimento utilizado, visto que ele é originado da fusão de revestimentos da panela. Neste caso, se o revestimento for composto por calcário dolomítico, o MgO não será utilizado. A composição química da escória influencia na faixa de temperatura liquidus e, conseqüentemente, na taxa de criação e fração líquida da escória.

Dessa forma, a escória utilizada é formada através de um processo complexo que depende da combinação de materiais de boa qualidade, utilizados na quantidade adequada, além de produtos de oxidação do ferro e de aditivos, juntamente com impurezas. Os materiais

formadores de escória (cal), os produtos de reação e de impurezas, por sua vez, dissolvem na escória obtida (WCISŁO, 2012).

Além disso, a escória possui várias funções durante o processo de produção do aço, tais como: redução da perda de calor, através do isolamento do banho metálico; proteção do banho metálico aos processos de oxidação e incorporação de nitrogênio e hidrogênio presentes na atmosfera; proteção do revestimento refratário através da cobertura do arco elétrico, tanto no forno elétrico como no forno-panela; aumento da qualidade do aço por meio da incorporação de produtos da desoxidação (refino secundário), além da absorção de inclusões; participação efetiva nos processos de dessulfuração no forno-panela. Além de tudo isso, a escória é o material mais compatível com a natureza do revestimento refratário (ROCHA, 2011).

### **2.2.3. Formação de escória de refino**

Conforme já mencionado anteriormente, deve-se utilizar uma escória com uma composição química adequada a fim de que ela consiga satisfazer todas as funções de refino. Essa característica cuidadosamente selecionada permite obter propriedades desejáveis de escórias e, ao mesmo tempo, assegura que o processo será realizado de acordo com as suposições previstas (WCISŁO, 2012).

A utilização de escória com base em  $\text{CaO}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  não deve provocar a oxidação dos componentes de aço com elevada afinidade de oxigênio, devido ao seu caráter não-oxidante. Além disso, deve garantir uma dessulfuração adequada e uma remoção de inclusões de óxido não metálicos, bem como da produção de aço de baixo teor de oxigênio (WCISŁO, 2012).

De acordo com Wcisło (2012), a escória de refino adequado deve possuir a mais baixa temperatura de fusão (a temperatura de fusão deve ser menor que a do aço) após a dissolução dos seus componentes, a fim de permitir que o processo do refino seja conduzido de forma eficiente. Isso pode ocorrer através da adição de óxido de alumínio à composição da escória.

Outro componente importante da escória de refino que pode ser citado é a sílica, a qual entra no refino durante o vazamento de escória do forno para a panela ou, ainda pode ser o produto da oxidação do silício do aço. Ela piora as propriedades de refino da escória à medida que reduz a assimilação das fases de óxido na escória, sendo assim, seu teor não deve exceder 10% (WCISŁO, 2012).

Dessa forma, o CaO, o SiO<sub>2</sub> e o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são componentes básicos de refino da escória e esse diagrama ternário é ilustrado na figura 2 (WCISŁO, 2012).

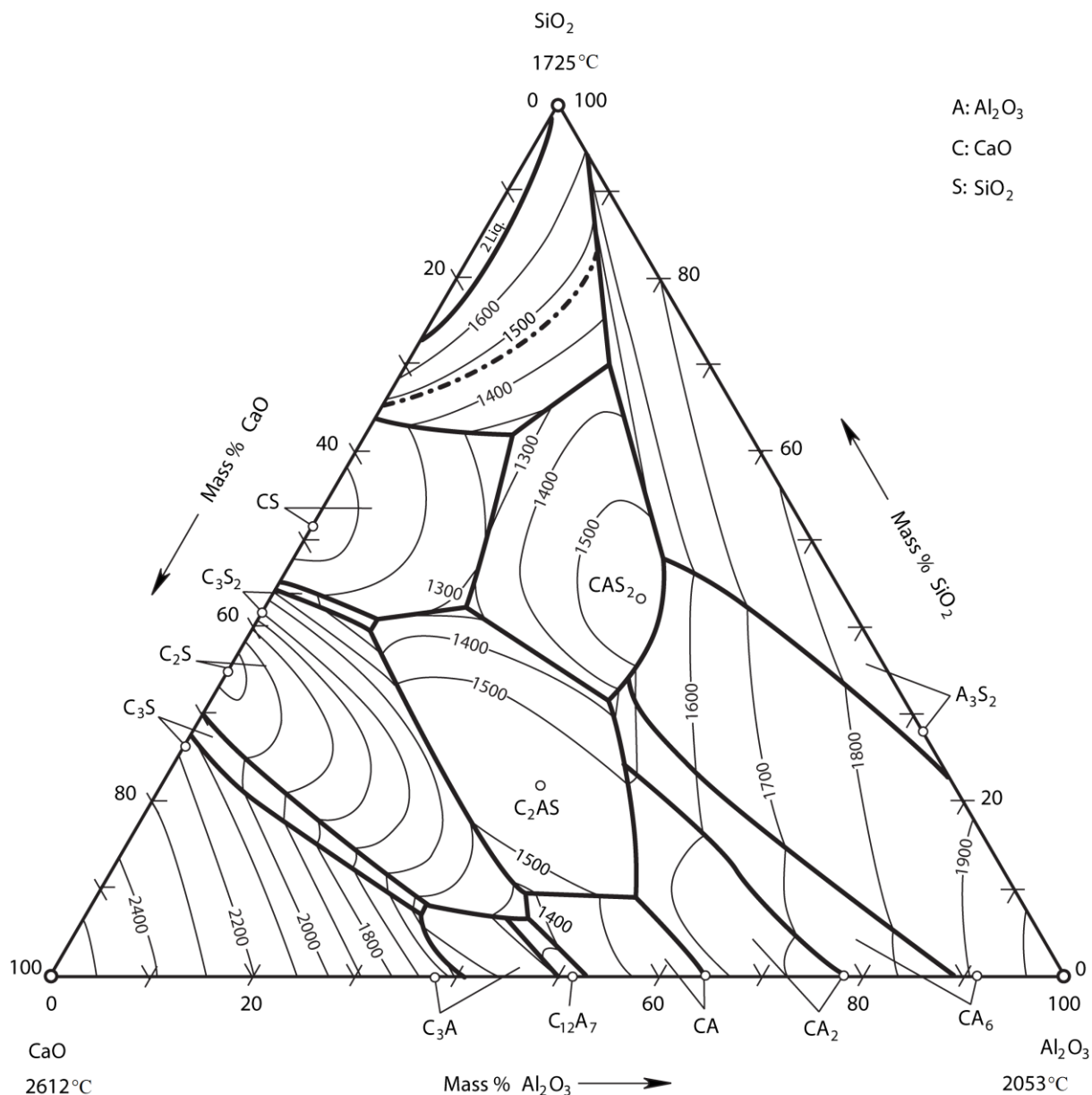


Figura 2. Sistema de fases CaO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub>. Fonte: Slag Atlas, 1995.

Pode-se observar, analisando a figura 2, uma situação em que a quantidade de CaO ou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na escória é superior a 50% e outra onde ocorre a sobreposição com o teor de SiO<sub>2</sub> (canto direito e esquerdo do gráfico). Além disso, esse diagrama mostra que existem algumas áreas onde a escória possui maior temperatura de fusão do que o aço (WCISŁO, 2012).

Na parte média do diagrama, dentro de toda a gama de SiO<sub>2</sub>, pode-se notar compostos complexos, que possuem uma temperatura de fusão significativamente mais baixa do que o

metal que será refinado. Isso mostra que, apesar da obtenção de uma baixa temperatura de fusão, uma parcela significativa de  $\text{SiO}_2$  em escória torna impossível a obtenção dos parâmetros de refino necessários (WCISŁO, 2012).

Conforme já mencionado, é possível selecionar os componentes da escória dependendo dos tipos de aço produzidos. A figura 3 mostra as áreas da composição química da escória da panela no sistema  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , selecionada para uma finalidade particular de refino (WCISŁO, 2012).

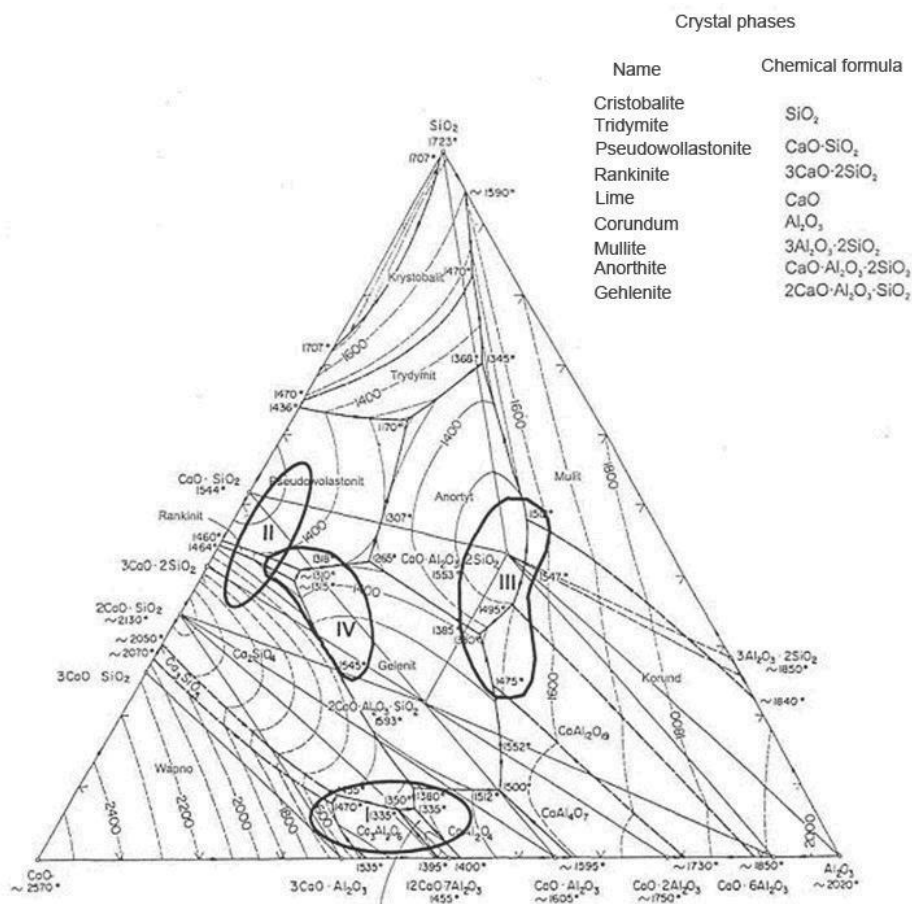


Figura 3. Escória de panela para aço sem a adição de Al, sem tratamento com cálcio. Fonte: WCISŁO, 2012.

As áreas marcadas de I-IV na figura 3 caracterizam os seguintes tipos de escória (WCISŁO, 2012):

- I - Escórias de refino para "aços super puros", as quais possuem baixo teor de Al sujeitos ao tratamento com cálcio. Além disso, possuem propriedades dessulfurantes e desoxidantes;
- II - Escória wolastonita ( $\text{CaSiO}_3$ ), a qual é utilizada para o aço destinado a produção de fios (tratamento a frio, por exemplo, cordas de pneus) e para usinagem de aços de baixo teor de enxofre;

III - Escória usada no processo de refino de aço com o objetivo da obtenção de produtos com elevados requisitos no que se refere à qualidade da sua superfície (por exemplo, cilindros hidráulicos). Não há dessulfuração, e há elevada absorção de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

IV - Escória de panela para aço utilizado para a produção de rolamentos, desoxidação de Si e C, sem a adição de Al nem tratamento com cálcio (alta absorção de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Segundo WCISŁO (2012), de acordo com os parâmetros referentes à composição química, é possível determinar a composição química básica da escória de refino. Essa característica deve ser cuidadosamente selecionada uma vez que pode interferir, significativamente, no teor final de impurezas no aço. Devido a isso, muitas aciarias têm assumido que a composição química ideal da escória deveria ser semelhante a 45-55% de CaO, 25-30% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , menos de 10% de  $\text{SiO}_2$ , 6-8% de MgO e menos de 1% de FeO, a fim de garantir a produção de um aço muito puro. O baixo teor de FeO na escória é importante quando se trata de refino do aço na panela com eficiência, devido ao fato da necessidade de obtenção de baixo teor de oxigênio no aço, assim como perdas mínimas de componentes com alta afinidade de oxigênio. Além do baixo teor de FeO, também é importante manter baixo os teores de MgO,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , pelo fato deles serem prejudiciais para o fluxo além de piorar as propriedades de refino da escória. A presença do MgO é explicada devido ao seu papel na melhoria da durabilidade do revestimento refratário da panela.

Ainda, no caso do objetivo ser a obtenção de aço com baixo teor de enxofre e óxido de inclusões não metálicas (processo de refino), o recomendado seria a utilização de uma escória que conseguisse satisfazer os requisitos do índice de “Mannesmann”, o qual caracteriza a habilidade da escória em remover enxofre e inclusões não metálicas considerando-se o percentual em massa dos componentes,  $M = (\text{CaO}/\text{SiO}_2) / \text{Al}_2\text{O}_3$  (WCISŁO, 2012).

#### **2.2.4. O sistema CMAS**

Apesar da aplicação direta dos diagramas de fase do CaO-MgO- $\text{SiO}_2$  e dos sistemas de MgO-CaO- $\text{Al}_2\text{O}_3$  ser limitada, ambos são úteis para demonstrar fundamentos de escórias siderúrgicas. Pelo fato dessas escórias conter  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como fundentes, o sistema quaternário CaO-MgO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  (CMAS) seria mais aplicável, porém a adição de um quarto componente faz com que ocorra uma complexidade das relações de fase neste sistema. Dessa forma, considerando apenas as escórias que são de interesse na siderurgia, o sistema pode ser simplificado.

As melhores escórias para siderurgia e desempenho refratário são àquelas duplamente saturadas ao CaO e MgO, visto que possuem uma elevada solubilidade de CaO para uma boa dessulfuração, além de serem compatíveis tanto com a dolomita, quanto aos refratários à base de óxido de magnésio. Isso é apresentado na tabela 2, a qual mostra as composições de escórias que são duplamente saturadas, em função do teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 1600°C. Além disso, os dados dessa tabela são demonstrados graficamente na figura 4. (PRETORIUS, 1998)

Tabela 2. Escórias do sistema CMAS à 1600°C (2612°F) que são fluídas e saturadas tanto em CaO quanto em MgO

% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% MgO	% CaO	% SiO <sub>2</sub>	C/S ratio	B <sub>5</sub> ratio	Opt. Bas (Λ)	-log C <sub>S</sub>
0	17.32	44.31	38.37	1.15	1.61	0.696	3.042
5	15.19	44.79	34.92	1.28	1.50	0.700	2.982
10	13.11	47.45	29.44	1.61	1.55	0.715	2.763
15	10.92	51.13	22.95	2.23	1.64	0.737	2.458
20	8.99	54.69	16.32	3.35	1.75	0.759	2.132
25	7.68	57.05	10.27	5.56	1.84	0.778	1.856
30	7.47	57.15	5.38	10.62	1.83	0.789	1.702
35	8.92	53.88	2.20	24.49	1.69	0.786	1.742

Fonte: PRETORIUS, 1998

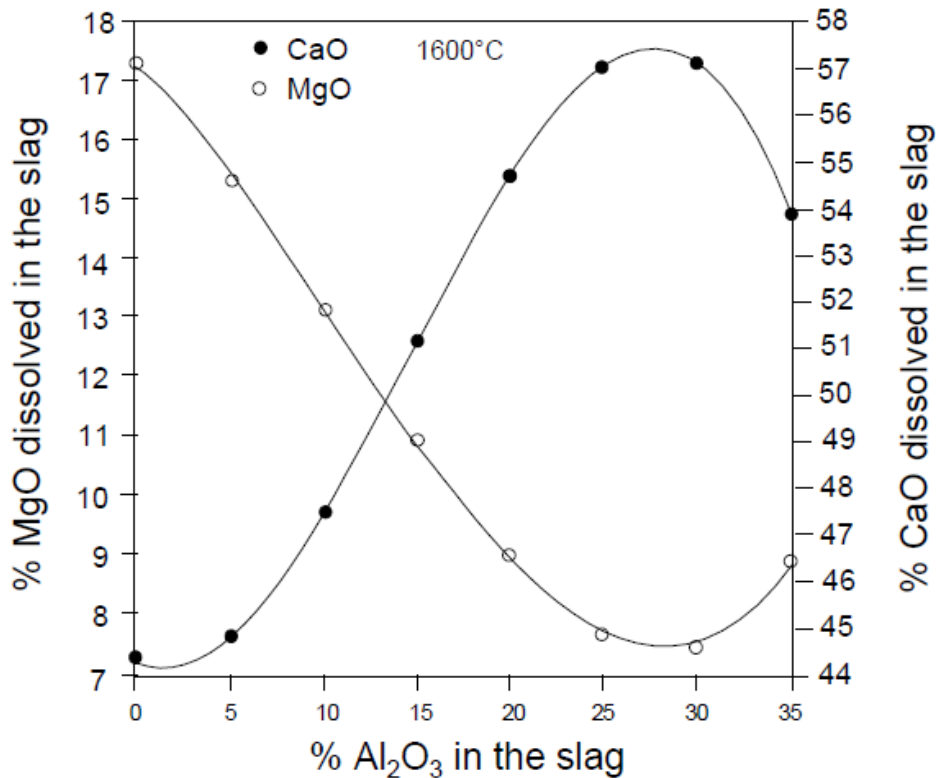


Figura 4. Variação na solubilidade de CaO e MgO em função do teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no sistema CMAS à 1600°C (2912°F). Fonte: PRETORIUS, 1998.

Neste gráfico (figura 4) é possível observar que ocorre o aumento da solubilidade de cal e da capacidade de sulfeto, além da diminuição da solubilidade de MgO com o aumento do teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na escória (até cerca de 30%). Ainda, tanto a tabela 2 quanto o gráfico presente na figura 4, mostram que a solubilidade de CaO diminui novamente quando o teor de SiO<sub>2</sub> da escória fica muito baixo, aproximando dessa forma do sistema ternário CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO. (PRETORIUS, 1998).

Isso explica o motivo pelo qual as escórias de aços acalmados ao alumínio geralmente possuem boas propriedades de remoção de enxofre e alta fluidez, porém, para garantir ótimas condições dessas propriedades, o teor de alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) não deve exceder os 25-30%, uma vez que escórias com alto conteúdo deste composto não saturado com CaO são muito agressivas para os refratários dolomíticos, pois ocorre penetração da escória no refratário causando dissolução do CaO a partir do tijolo, a fim de cumprir os requisitos da solução da escória. Cabe ressaltar, ainda, que a alumina é o produto de oxidação do Al adicionado ao aço e, atua como um fluxo útil para levar a cal adicionada pra solução (PRETORIUS, 1998).



Os limites de solubilidade de MgO no sistema de escória CMAS pode ser facilmente determinado, sendo que normalmente é a mais baixa na saturação de CaO (saturação dupla), aumentando à medida que a basicidade da escória diminui (figura 5). (PRETORIUS, 1998)

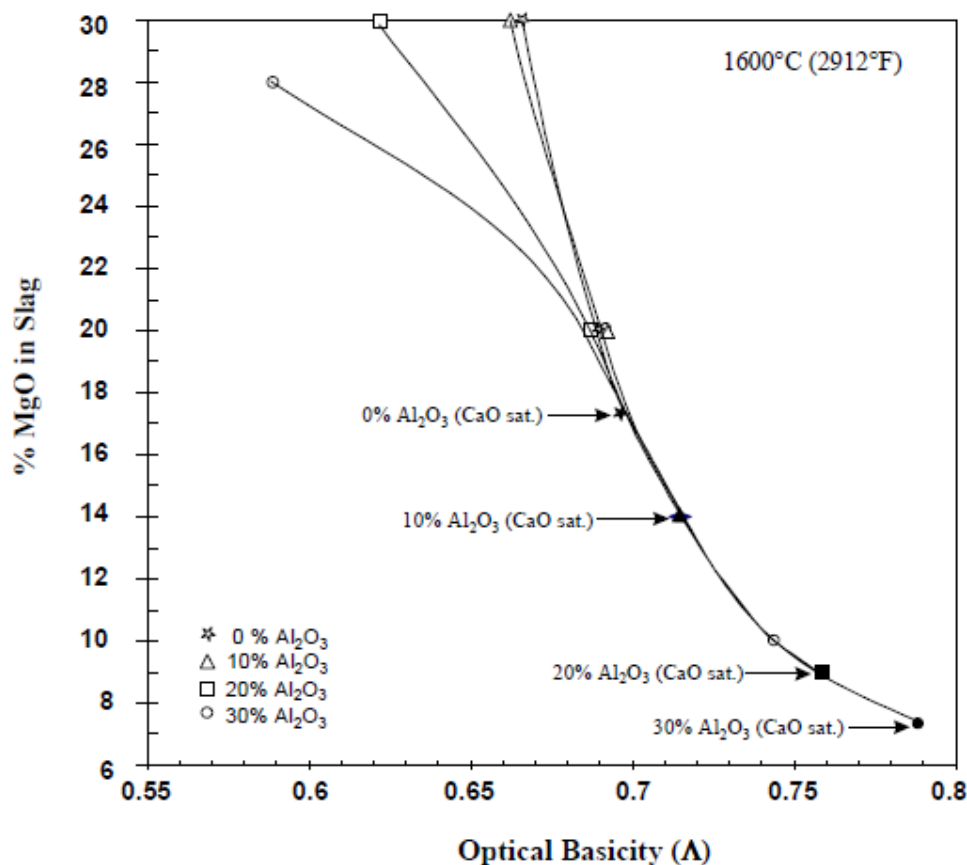


Figura 5. Gráfico da saturação de MgO em função da basicidade óptica no sistema CMAS à 1600°C (2912°F).  
Fonte: PRETORIUS, 1998

Dessa forma, para valores de basicidade óptica  $> 0,69$ , pode-se calcular a solubilidade de MgO em escórias do sistema CMSA à 1600 °C (2912 °F) através da equação geral:  $\% \text{MgO} = 1.330,5 \Lambda^2 - 2092 \Lambda + 829,9$ , onde  $\Lambda$  é a basicidade óptica calculada da escória. Neste caso, o limite superior da basicidade aplicável da equação é a saturação de cal, a qual é dependente do nível de alumina da escória. Por exemplo, de acordo com o gráfico presente na figura 5, a saturação de cal é  $\Lambda = 0,696$  para as escórias livres de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $0,715$  para as escórias que contêm 10% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  à 1600 °C (2912°F).

Além disso, equações similares àquela citada anteriormente podem ser desenvolvidas, utilizando técnicas de regressão simples, por diversos níveis de alumina com basicidades mais baixas do que  $0,69$  (PRETORIUS, 1998).

### 2.3. Inclusões

Inclusões são partículas não metálicas presentes na matriz de metais e ligas que são consideradas prejudiciais para as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão do aço (isso é verificado em aços de alta resistência para aplicações críticas). Devido a essa influência nas propriedades do aço, amplas investigações foram e ainda estão sendo realizadas a fim de produzir aço limpo (GOSH, 2001).

Elas são geralmente formadas durante o processo de desoxidação e dessulfuração, reações entre o metal líquido e os refratários ou, ainda, através da oxidação do banho pela escória ou pelo ar (reoxidação) (PAYANDEH, et al. 2007).

Normalmente, uma tonelada de aço apresenta aproximadamente  $10^{10}$  e  $10^{15}$  inclusões, sendo assim, o critério para a limpeza depende de como se avalia o aço, uma vez que a maioria das inclusões são submicroscópicas, o que justifica o motivo pelo qual nenhum aço pode ser totalmente livre de inclusões. Dessa forma, é necessário realizar um exame microscópico para avaliar fielmente a limpeza do aço, tornando o termo “limpeza” vago e relativo (GOSH, 2001).

As inclusões se diferenciam dos precipitados, pois estes surgem durante a solidificação, enquanto as inclusões estão presentes no aço mesmo no estado líquido. (BROILO, L.R., 2011).

De acordo com Gosh (2001), para sabermos se um aço é limpo ou sujo precisamos determinar quais serão suas aplicações pretendidas e consequentes exigências de propriedade, pois, a partir disso, será possível compreender o tamanho limite, a frequência de ocorrência, e as propriedades de inclusões. Devido a isso, faz-se necessário ter um amplo entendimento de como as inclusões podem afetar as propriedades do aço.

Ainda, o aço limpo é dependente do tipo de produto, da prática industrial e das restrições impostas por normas e clientes. Todavia, é comum ter como objetivo minimizar o número de inclusões, assim como controlar forma, tamanho e distribuição (MILLMAN et al., 2004).

### 2.3.1. Classificação das inclusões

As inclusões podem ser classificadas sob vários aspectos, tais como, quanto à origem, à composição química e ao propósito (BAPTISTA et al., 1998; MILLMAN et al., 2004; PAYANDEH et al., 2007).

Quanto à origem, elas são classificadas em:

a) exógenas: as quais apresentam origem externa, sendo resultante da entrada de escória juntamente com o metal, da erosão mecânica do refratário do forno ou do material do molde e de reações químicas entre o refratário do forno e o metal e ou a escória, ou seja, geralmente são formadas através da interação química ou mecânica do banho com as redondezas (reoxidação do banho devido ao contato do aço líquido com o ambiente). Normalmente apresentam formato irregular, estrutura complexa, distribuição aleatória, encontram-se em pequeno número e são maiores que as endógenas (BAPTISTA et al., 1998; PAYANDEH et al., 2007). As inclusões exógenas são sempre relacionadas a prática e seu tamanho e composição química muitas vezes levam à identificação de suas fontes. Embora a morfologia de solidificação de inclusões seja importante em fundição de aço, a morfologia das inclusões de produtos forjados é em grande parte controlada por seu comportamento mecânico durante o processamento do aço, ou seja, se elas são "duras" (não deformável) ou "macias" (deformável) em relação a matriz de aço. (ZHANG, 2006a).

b) endógenas: as quais são de origem interna, resultantes de reações químicas, transformações e precipitações que ocorrem dentro de um metal (transformações de óxidos, sulfetos, fosfetos, nitretos e carbonetos, precipitação de cobre e de chumbo), ou seja, são produtos da desoxidação, com sua composição dependendo principalmente do tipo de desoxidante, ou inclusões de precipitados durante o resfriamento e solidificação do aço. A alumina e a sílica são as típicas inclusões de desoxidação no aço acalmado por Al e Si, respectivamente. Inclusões de alumina são dendríticas quando formadas num ambiente de elevado oxigênio ou aglomerados, e não deformáveis durante a laminação e posterior processamento do aço. As inclusões de silicatos são geralmente esféricas devido a estarem no estado líquido ou vítreo do aço fundido, também podem se agrupar em aglomerados e são normalmente deformáveis durante a laminação de aço (BAPTISTA et al., 1998; ZHANG, 2006a).

As inclusões internas (endógenas), por sua vez, podem ser divididas em primárias (surgem no banho antes de qualquer solidificação) e secundárias (surgem depois do início da solidificação em regiões interdendríticas e são menores que as primárias devido ao fato de não

disponham de espaço nem tempo para crescerem). Cabe ressaltar que ambas são resultados dos processos de desoxidação e dessulfuração (BROILO, 2011).

Ainda, de acordo com Baptista e colaboradores (1998), as inclusões podem ser classificadas segundo sua composição química em:

a) não metálicas, caracterizadas por estarem sob forma combinada (óxido, sulfeto, fosfeto, nitreto e carboneto), ou seja, são compostos formados através da ligação de um elemento metálico e um elemento não-metálico. Existem ainda as inclusões complexas que são formadas por uma combinação de compostos (por exemplo dois diferentes óxidos ou um sulfeto e um óxido) e que, segundo Lascoqui (2006) podem ser avaliadas através da análise da composição da escória. (BAPTISTA et al., 1998; BROILO, 2011).

b) metálicas, caracterizadas por se apresentarem sob forma de elemento puro (chumbo, cobre, inclusive a grafita nos aços grafíticos e ferros fundidos) (BAPTISTA et al., 1998).

Por fim, elas também podem ser classificadas de acordo com o seu propósito, em desejáveis ou indesejáveis. Quando as inclusões são produzidas com um fim específico, como no caso do chumbo e do sulfeto de manganês, que servem para proporcionar melhoria da usabilidade ou, como no caso do óxido de alumínio, utilizado para evitar crescimento dos grãos austeníticos dos aços, são denominadas desejáveis. Em outros casos, como por exemplo na adição do manganês ao aço, as inclusões são desenvolvidas com o objetivo de impedir que certo tipo de inclusão seja gerada. Como o enxofre nunca é totalmente eliminado durante sua elaboração, ocorre a formação do sulfeto de manganês, impossibilitando, assim, a formação do sulfeto de ferro, o qual provoca fragilização a quente. Quando não ocorre a adição de um desoxidante (alumínio) ao líquido, poderá ocorrer a formação de bolhas no aço. O alumínio, neste caso, fixa o oxigênio do óxido de ferro, formando a alumina e evitando que se una ao carbono, cujo gás resultante poderá ficar retido durante a solidificação (BAPTISTA et al., 1998).

Por outro lado, as inclusões poderão ser classificadas como indesejáveis quando surgirem de uma forma não intencional (BAPTISTA et al., 1998).

### **2.3.2. Formação de inclusões no aço**

Segundo Baptista e colaboradores (1998), as inclusões podem ser formadas no aço de várias formas, as quais serão mencionadas a seguir.

Uma das maneiras, que pode ser citada é o surgimento de óxidos a partir da reação do oxigênio, o qual estará dissolvido no metal líquido que contém silício, manganês e alumínio, ou, ainda, no caso destes elementos terem sido adicionados como desoxidantes. O resultado dessa reação dará origem aos óxidos de silício, manganês e de alumínio, evitando, dessa forma, a reação do carbono com o oxigênio dissolvido no ferro, além do desprendimento de gases, formando, assim bolhas e/ou porosidades (BAPTISTA et al., 1998).

Outra maneira é a formação de sulfetos através da reação do enxofre remanescente, o qual é uma impureza de eliminação difícil, com o ferro e com o manganês, resultando, assim, em sulfetos de ferro e manganês (BAPTISTA et al., 1998).

Os fosfetos, por sua vez, só ocorrem quando houver altos teores de fósforo (0,4%), resultando, dessa forma, na formação do eutético fosforoso de partículas de fosfeto de ferro ( $\text{Fe}_3\text{P}$ ), sobre a matriz ferrítica saturada de fosfeto. A impureza fósforo, assim como o enxofre remanescente, é de difícil eliminação, existindo nos aços em teores limites permitidos (BAPTISTA et al., 1998).

A reação entre o nitrogênio e o ferro, alumínio ou outro elemento, origina os nitretos de ferro, alumínio, etc. Estes por sua vez, só ocorrem quando o teor de nitrogênio ultrapassar 0,001%, (valor máximo da sua solubilidade na ferrita à temperatura ambiente) (BAPTISTA et al., 1998).

Ainda, pode-se citar a formação dos carbonetos que ocorre pela união do carbono com o elemento carbonetante. Para que isso ocorra, tanto o carbono, quanto o elemento carbonetante não podem estar em solução. (BAPTISTA et al., 1998).

### **2.3.3. Influência das inclusões**

De acordo com Baptista e colaboradores (1998), as inclusões interrompem a matriz metálica, aumentando a concentração de tensões, atuando como barreiras ao movimento atômico, tornando o material mais frágil e fazendo com que ocorra a perda de usinabilidade e impeça o crescimento de grão devido ao ancoramento causado por essas inclusões. Além disso, essas barreiras acarretarão em um aumento da energia interna com consequente aceleração da cinética das reações. Ainda, as inclusões que encontram-se finamente dispersas no líquido, atuam como sítios nucleantes, resultando em uma velocidade de nucleação superior à de crescimento (BAPTISTA et al., 1998).

Sendo assim, as inclusões acarretam em uma diminuição de propriedades como a ductilidade (diminui visivelmente com a presença de óxidos e sulfetos), a tenacidade, a resistência à fadiga, a resistência à corrosão e a usinabilidade. (ZHANG, 2006b). Porém elas nem sempre são vistas como um defeito, ou seja, inclusões de sulfeto de manganês são associadas à melhora da usinabilidade em aços de usinagem fácil. (CHIAVERINI, 1988).

O efeito das inclusões depende da sua composição, a qual pode ser muito dura ou frágil (carbonetos e nitretos) ou de baixíssima dureza (chumbo e grafita); do tamanho; da forma; da quantidade e da distribuição. Sendo assim, a influência das inclusões é menos prejudicial às propriedades mecânicas do metal quando se encontrarem em menor quantidade, quando forem de menor tamanho e quando forem mais homoganeamente distribuídas. Além disso, o efeito maléfico das inclusões é mais acentuado nos materiais duros do que nos moles, porque nestes poderá ocorrer redução da concentração de tensões resultante de deformações plásticas localizadas (BAPTISTA et al., 1998).

Referente às formas das inclusões, pode-se mencionar que a forma esférica favorece a tenacidade, a resistência ao impacto, a usinabilidade e, ainda, faz com que a peça fique com menos tendência à fratura por fadiga. Quando as inclusões forem segregadas, exercem mais influência nas propriedades do metal, visto que, devido à não plasticidade e à alta concentração de tensões, existe uma propensão à ruptura por fadiga,. Ainda, no caso de apresentarem formas alongadas, resultam em propriedades anisotrópicas, reduzindo sensivelmente a ductilidade e a resistência ao impacto transversal (BAPTISTA et al., 1998).

Além das influências já mencionadas anteriormente, pode-se citar o controle das impurezas enxofre e fósforo, durante a elaboração do aço, a fim de evitar seus efeitos danosos e, ainda, a fragilização à quente, que ocorre quando o sulfeto de ferro forma com o ferro um eutético (ponto de fusão 988°C) que se localiza entre os grãos. Quando o aço é aquecido para ser deformado, esse sulfeto fica líquido, afetando a coesão entre os grãos austeníticos e resultando na ruptura fácil do aço (BAPTISTA et al., 1998).

Neste mesmo sentido, evita-se a formação de sulfeto de ferro com adição de manganês ao aço, visto que o enxofre tem maior afinidade pelo manganês do que pelo ferro. O sulfeto de manganês resultante possui um ponto de fusão de aproximadamente 1600°C, ficando disseminado no aço, deformando-se e alongando-se, pela ação de trabalho mecânico a quente, quando adquire plasticidade (BAPTISTA et al., 1998).

Da mesma forma, o fósforo fica em solução na ferrita, endurecendo-a e, quando seu teor estiver acima de 0,1% é caracterizado por tornar a ferrita sombreada e tornar o aço com

granulação grosseira persistentes aos tratamentos térmicos para refiná-lo (fragilidade à frio) (BAPTISTA et al., 1998).

#### 2.3.4. Controle da morfologia das inclusões

Nem todas as inclusões formadas dentro do aço podem ser absorvidas pela escória, visto que algumas inclusões de alumina apresentam-se duras e angulosas devido ao fato de serem formadas próximo ao momento da solidificação do aço, no qual o movimento fica bastante restrito. Nesse caso é necessário submeter a inclusão a um processo de neutralização de morfologia, no qual é adicionado cálcio ao aço líquido já desoxidado, com o objetivo de tornar essas inclusões com cantos arredondados de aluminatos de cálcio ( $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ). O produto formado possui um comportamento muito melhor durante a conformação mecânica posterior do aço (FERREIRA, 2011).

Um exemplo que pode ser citado é a utilização do aluminato de cálcio formado durante esse processo para neutralizar o efeito negativo das inclusões de sulfeto de manganês (MnS), que é caracterizado por apresentar um alongamento durante a laminação, ocasionando o surgimento de linhas de fragilidade no aço. Neste caso, ocorrerá a formação do aluminato de cálcio que, por sua vez, atuará como base para a precipitação de MnS e CaS (sulfeto de cálcio), eliminando, dessa forma, as linhas de fragilidade após laminação (FERREIRA, 2011).

Segundo Ferreira (2011), a formação de aluminato de cálcio, também, é útil no caso do processo de lingotamento contínuo, no qual o entupimento das válvulas de controle de fluxo do aço, através da precipitação de alumina é impedido visto que o aluminato de cálcio formado é líquido na temperatura de solidificação do aço, isto é, possui menor temperatura de fusão que as inclusões de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (alto ponto de fusão =  $>2000\text{ }^\circ\text{C}$ ). Geralmente esse processo é feito mediante injeção de arames de CaSi e, apesar do cálcio favorecer o processo, diminuindo o ponto de fusão, problemas de lingotabilidade aparecem à medida que se incrementa o teor de enxofre nos aços, devido à formação de CaS que apresenta um ponto de fusão  $>2500\text{ }^\circ\text{C}$ . Dessa forma, quanto maior o teor de enxofre objetivado em aços desoxidados ao Al, maior o desafio de lingotar (FERREIRA, 2011).

A desoxidação do aço pelo alumínio dá origem à alumina ( $2\text{Al} + 3\text{O} = [\text{Al}_2\text{O}_3]$ ) e, apesar do cálcio ter grande utilidade no processo de controle da morfologia das inclusões, deve-se ter cuidado, uma vez que adições inadequadas de cálcio podem ocasionar a formação

de inclusões de aluminato de cálcio do tipo  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  ou, ainda,  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  (FERREIRA, 2011).

### **2.3.5. Ajuste e remoção de inclusões**

O ajuste e a remoção de inclusões são processos tão importantes quanto o processo da desoxidação, uma vez que não adiantaria desoxidar o aço se não fosse possível retirar o oxigênio ainda presente na forma de inclusões, ou seja, a presença de inclusões não-metálicas no aço são altamente prejudiciais, tanto para o produto final quanto aos processos de lingotamento e de conformação. (JUNIOR, 2009)

Este procedimento é caracterizado pelo contato entre as inclusões com a escória, devido à tensão superficial destas serem similares (JUNIOR, 2009).

Portanto, a redução da quantidade de inclusões no processo de refino é resultado do transporte destas inclusões até a escória onde serão captadas. Quando estas não forem capturadas pela escória, elas permanecem no líquido e como consequência há uma deterioração das propriedades mecânicas do produto final (MARCON, 2007)

Dessa forma, durante o processo de eliminação de inclusões, alguns aspectos são importantes, tais como: a flotação, os fenômenos de interface, a agitação mecânica do banho com uso de gases e os processos no distribuidor (FRUEHAN, 1998).

Todos eles serão abordados nos itens a seguir e são considerados práticas operacionais utilizadas para promover a remoção das inclusões produzindo um aço limpo (MARCON, 2007).

#### **2.3.5.1. Flotação**

As inclusões não metálicas resultantes da desoxidação tendem a flutarem para a superfície do banho devido ao fato de possuírem massa específica menor que o aço líquido e, a velocidade deste transporte (flotação) depende do diâmetro, da morfologia e da massa específica das inclusões além da massa específica e da viscosidade do aço líquido. Dessa forma, a velocidade de ascensão das inclusões, tomadas como esféricas e em condições de fluxo laminar (processo natural de flotação), pode ser calculada através da lei de Stokes, cuja fórmula está apresentada abaixo, na figura 6 (MARCON, 2007, JUNIOR, 2009, DAOUD, 2006).



$$V_f = \frac{[2gr^2(\rho_a - \rho_i)]}{9\eta}$$

Figura 6. Equação da Lei de Stokes. Fonte: MARCON, 2007.

Onde :

- $V_f$ : velocidade de flotação das inclusões (m/s);
- $g$ : aceleração da gravidade ( $9,81 \text{ m/s}^2$ );
- $r$ : raio da inclusão (m);
- $\rho_a$ : massa específica do aço líquido ( $\text{kg/m}^3$ );
- $\rho_i$ : massa específica da inclusão ( $\text{kg/m}^3$ );
- $\eta$ : coeficiente de viscosidade do aço ( $0,0025 \text{ kg/s.m}$ ).

Dessa forma, de acordo com a Lei de Stokes, a velocidade de flotação das inclusões é diretamente proporcional ao quadrado do raio ( $r$ ) destas e à diferença de densidade entre o aço e a inclusão, ou seja, quanto menor o diâmetro das inclusões, mais difícil é a flotação. Entretanto, em escala industrial, o tempo é um fator importante para que o crescimento das inclusões por colisões possa ocorrer, fazendo com que estas flutuem com maior velocidade (JUNIOR, 2009, MARCON, 2007). Ainda, cabe ressaltar que pelo fato da etapa de lingotamento contínuo apresentar curta duração, somente parte das inclusões são removidas por flotação (DAOUD, 2006).

Isso pode ser exemplificado da seguinte maneira: uma inclusão de alumina de  $100 \mu\text{m}$  levará aproximadamente 4,8 min para percorrer 2,5 m a partir do seio do banho e alcançar a superfície, enquanto que uma inclusão menor, com cerca de  $20 \mu\text{m}$  de diâmetro, demorará em torno de 119 min (JUNIOR, 2009). Dessa forma, pode-se concluir que partículas menores são de difícil remoção por flotação por possuírem baixa velocidade de ascensão, enquanto as maiores são mais fáceis de se remover (DAOUD, 2006).

Por não ser possível garantir a flotação de todas as inclusões, uma prática efetiva é a manipulação da composição química das mesmas, objetivando obter inclusões com características físicas aceitáveis para que não ocorram falhas nos processos de transformação mecânica (MARCON, 2007).

### 2.3.5.2. Fenômenos de interface

As tensões interfaciais são as responsáveis pelo contato físico entre diferentes fases e compostos, ou seja, esse contato se comporta de acordo com as tensões interfaciais. Dessa

forma, como acontece no caso industrial, por exemplo, quando o metal líquido é coberto por uma camada de escória, a fase gasosa desse mecanismo pode ser substituída pela escória (TURKDOGAN, 1996). Como mencionado anteriormente, a tensão superficial da escória é muito similar à da inclusão e, devido ao fato de serem fases similares (considerando que a inclusão seja um óxido) ocorre uma variação negativa da energia livre de Gibbs, levando à conclusão de que a presença de escória favorece a eliminação de inclusões de óxidos (FRUEHAN 1998).

Normalmente, as inclusões sólidas são mais fáceis de serem removidas devido ao seu maior ângulo de contato inclusão/metal, como, por exemplo, a  $Al_2O_3$  ( $135^\circ$ ),  $SiO_2$  ( $115^\circ$ ),  $MgO$  ( $125^\circ$ ), o que significa que elas não são molháveis pelo aço, dificultando, assim, a flotação e provocando problemas ao lingotamento. Por outro lado, as inclusões líquidas, como por exemplo os cálcio-aluminatos e os cálcio-silicatos, em geral, tem um ângulo de contato baixo, geralmente menor que  $65^\circ$ , sendo, portanto, molháveis pelo aço. (JUNIOR, 2009, MARCON, 2007).

Outra importância dos fenômenos de interface é no caso de aglomeração de inclusões, uma vez que eles facilitam a emersão (lei de Stokes) (MARCON, 2007).

### **2.3.5.3. Agitação com a injeção de gás inerte (Rinsagem)**

A rinsagem promove, além da homogeneização química e térmica do banho, a eliminação de inclusões pelos seguintes fatores: favorece a dissolução do desoxidante; possibilita o aumento da interação entre o aço e a escória, facilitando o contato das inclusões com a mesma; acelera o crescimento das inclusões por coalescência ou por formação de agregados, beneficiando dessa forma a flotação pela lei de Stokes e, ainda favorece a adesão das partículas de inclusões pequenas às bolhas de gás, facilitando o transporte das mesmas através do banho. (JUNIOR, 2009, FRUEHAN, 1998, MARCON, 2007).

De acordo com Junior (2004) apesar do aumento do volume de gás de rinsagem beneficiar a cinética de remoção de inclusões, o uso de plugues adicionais para este fim pode levar a efeitos adversos se eles não forem cuidadosamente estudados e posicionados nas panelas.

Segundo (MARCON, 2007) a injeção de gás é fundamental para viabilizar o processo de limpeza do aço em escala industrial, uma vez que o argônio ou outro gás como nitrogênio, por exemplo, interceptam as inclusões e as levam à superfície.

#### **2.3.5.4. Processos no distribuidor**

Durante os processos no distribuidor ocorre a interação direta das partículas com a interface aço/escória, removendo as mesmas para a escória ou aderindo-as aos refratários. Além disso, pode ocorrer a colisão com outras partículas, fazendo com que as mesmas coalesçam, possibilitando, assim, a remoção das inclusões através da flotação (DAOUD, 2006).

Durante a remoção de inclusões em um distribuidor, as partículas não-metálicas presentes no interior do distribuidor são transportadas pelo escoamento e, tal procedimento é controlado por diversos mecanismos, tais como o padrão de escoamento envolvido, as condições da camada de escória, a coalescência e a flotação das inclusões (DAOUD, 2006).

#### **2.4. Controle de temperatura**

Conforme mencionado anteriormente, a substituição do lingotamento convencional para o lingotamento contínuo teve um aumento a partir dos anos 70 e, de acordo com FERREIRA (2000) essa mudança foi motivada devido a necessidade de aumentar o rendimento metálico, reduzindo dessa forma as perdas por sucata no processo de lingotamento, além da obtenção da produtividade aliada à qualidade do produto. O desenvolvimento na metalurgia primária do aço e o posterior surgimento da metalurgia secundária ou de panela ocorreu devido às exigências de controle de tempo, temperatura e composição química, na qual houve um aumento da temperatura e do tempo de permanência do aço líquido nas panelas (FERREIRA, 2000).

De acordo com a figura 7, três fenômenos físicos ocorrem durante o processo de produção do aço e, através do controle isolado de cada um deles é possível estabelecer um equilíbrio. O controle da temperatura é muito importante e garante a qualidade do produto final, visto que ela interfere nas reações químicas que ocorrem entre o aço líquido e a escória e, principalmente, com os materiais refratários, além de influenciar no escoamento do aço líquido. Além disso, a temperatura tem papel fundamental em três aspectos da fabricação do aço: metalúrgico, operacional e econômico (FERREIRA, 2000).

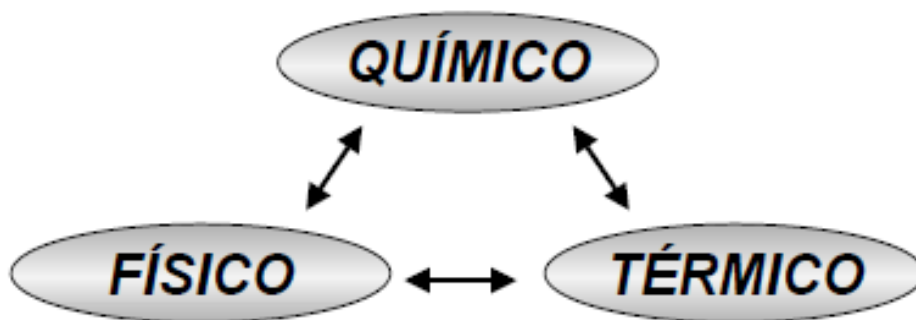


Figura 7. Fenômenos envolvidos na fabricação do aço. Fonte: FERREIRA, 2000.

### 2.4.1. Aspecto metalúrgico

No aspecto metalúrgico, a temperatura exerce influência no processo de solidificação do aço dentro do molde e durante as posteriores zonas de resfriamento. A solidificação converte um líquido quimicamente uniforme em um sólido não uniforme e, conforme é ilustrado na figura 8 (a), a estrutura de solidificação do aço é dendrítica com segregação do soluto (FERREIRA, 2000).

Essa estrutura permite a formação de três zonas: colunar, que é formada por grãos alongados alinhados à extração de calor; coquilhada, que é formada na superfície e é composta por pequenos grãos resultantes do subresfriamento do aço e pela formação de um grande número de núcleos de solidificação e equiaxial, formada no centro da estrutura e caracterizada por grãos menores e não alongados (figura 8 b). (FERREIRA, 2000).

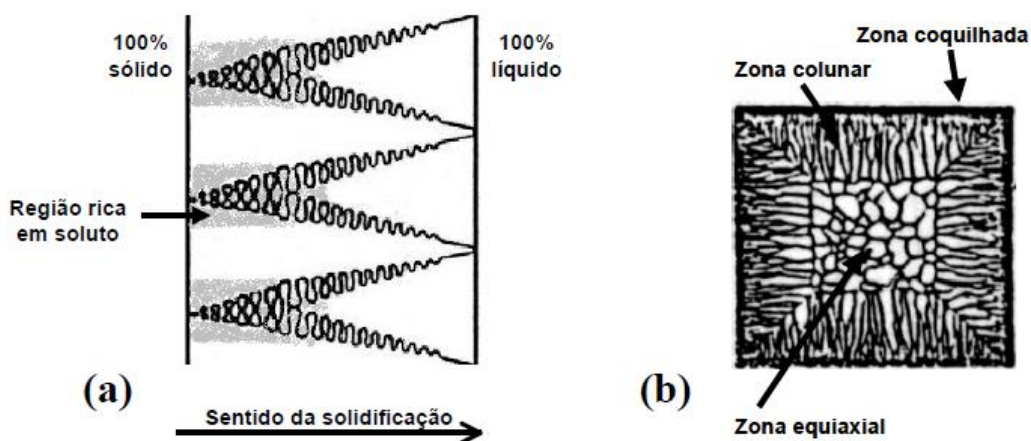


Figura 8. Estrutura de solidificação do aço. a) desenho esquemático da frente de solidificação; b) zonas na estrutura solidificada. Fonte: (FERREIRA, 2000).

O sobreaquecimento é definido como sendo o componente de calor que resulta da diferença entre a temperatura líquida do aço e a sua temperatura na entrada do molde. SCHREWE (1987). A temperatura de lingotamento tem relação direta com o sobreaquecimento e, por sua vez, interfere na formação da zona equiaxial (figura 9), a qual é a primeira forma de avaliação da qualidade do produto. Além disso, o aumento da temperatura de lingotamento interfere na zona colunar, aumentando seu comprimento (LAIT et al. 1982).

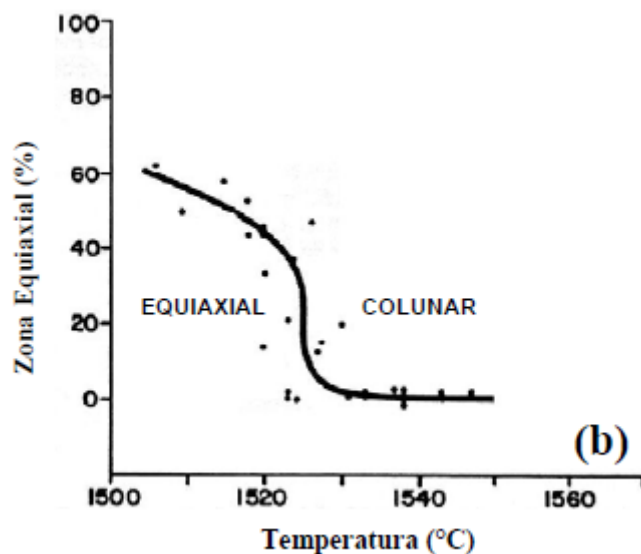


Figura 9. Influência da temperatura de lingotamento na formação da zona equiaxial.  
Fonte: FERREIRA, 2000.

#### 2.4.1.1. Segregação

Durante a solidificação, a segregação de elementos solutos (C, S, P e Mn) ocorre em escala micro e macro. Dessa forma, a micro-segregação é formada por uma fase rica em soluto entre a estrutura dendrítica. Isso irá provocar uma perda de resistência e ductilidade favorecendo, assim, o surgimento de trincas internas. A macro-segregação, por outro lado, é uma heterogeneidade na composição com tendência a ser maior no meio do tarugo. Isso, por sua vez acarreta em uma heterogeneidade das propriedades mecânicas, além da porosidade central. Quanto mais elevado for o sobreaquecimento do aço no distribuidor, maior será a zona colunar e, conseqüentemente, mais severa será a macro-segregação. LAIT et al., 1982, MATOS et al., 1983, SCHREWE, 1987).

O sobreaquecimento deve ser minimizado, em condições normais de lingotamento, pois assim haverá redução da segregação e da incidência de trincas internas e vazios no centro

do tarugo, garantindo dessa forma uma maior uniformidade das propriedades mecânicas do material em toda a sua seção (FERREIRA, 2000).

#### **2.4.1.2. Limpeza do aço**

O nível da limpeza do aço é caracterizado como sendo um parâmetro de qualidade, o qual indica as características de desempenho e processamento do material, ou seja, quando o aço apresentar baixo nível de limpeza ele possui inclusões na estrutura, isto é, fases não metálicas na forma de óxidos, sulfetos e oxissulfetos (FERREIRA, 2000).

Conforme mencionado anteriormente, tanto a geração das inclusões no aço líquido quanto a sua eliminação ocorrem desde o início do processo de fabricação do aço até o processo de solidificação do mesmo dentro do molde. Dessa forma, inicialmente as inclusões são geradas no forno LD ou elétrico, sendo que, durante o processo de vazamento do aço pela escória, elas podem ser transferidas à panela. Por outro lado, na etapa seguinte (na panela e no distribuidor) as inclusões aparecem devido à reoxidação, erosão dos refratários, ou ainda, contaminação das adições (FERREIRA, 2000).

Sendo assim, a limpeza do aço consiste no controle durante a passagem da escória do forno para a panela, na eliminação da reoxidação, na garantia de um tempo ideal para a flotação das inclusões (livre ou forçada com gás inerte) e na utilização de barreiras no distribuidor (FERREIRA, 2000).

A figura 10 apresenta a influência da temperatura de lingotamento na incorporação de inclusões no aço (MATOS et al.,1983), onde em baixas temperaturas, o elevado índice de inclusões deve-se ao aumento da viscosidade do aço, o qual dificulta a flotação das inclusões. Por outro lado, em altas temperaturas também existe um alto índice de inclusões devido ao aumento da cinética das reações com os refratários. Além disso é possível visualizar a existência de uma temperatura adequada para o lingotamento do aço na qual há um índice de limpeza máximo, o qual atende às exigências atuais de qualidade.

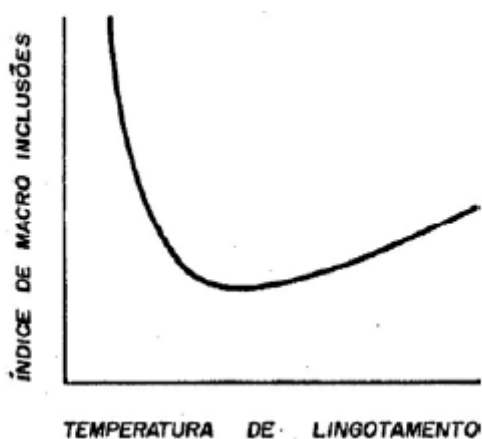


Figura 10. Representação esquemática da influência da temperatura de lingotamento no índice de macro-inclusões. Fonte: MATOS et al., 1983, p.95.

No caso de aços acalmados ao alumínio, pode ocorrer o depósito de partículas de alumina na passagem da válvula que transporta o aço até o molde, fazendo com que a vazão seja reduzida ou até mesmo impedindo a passagem. Dessa forma, isso poderá ser resolvido através da injeção de um gás inerte como o argônio, por exemplo, pelo tampão do distribuidor, ou ainda, através da utilização de ligas especiais, sendo que ambos procedimentos devem ser seguidos por um aumento na temperatura de lingotamento. (SCHREWE, 1987, MATOS et al., 1983).

#### **2.4.2. Aspecto operacional**

A viscosidade é uma propriedade muito importante e que deve ser bem avaliada de acordo com o processo pelo qual o metal irá passar. No caso do aço líquido dentro do distribuidor, por exemplo, a viscosidade deve ser baixa o suficiente a fim de possibilitar que durante o processo de passagem pelas válvulas para o molde não ocorra a solidificação do metal, ou seja, para evitar que ocorra o fenômeno conhecido como “freezing”. Isso normalmente pode ser causado devido à baixa temperatura, ao aquecimento insuficiente do distribuidor ou, ainda, devido a um tempo de abertura muito grande. A figura 11 ilustra essa discussão, mostrando que o aumento da temperatura causa uma queda exponencial na viscosidade dos metais (MATOS et al., 1983).

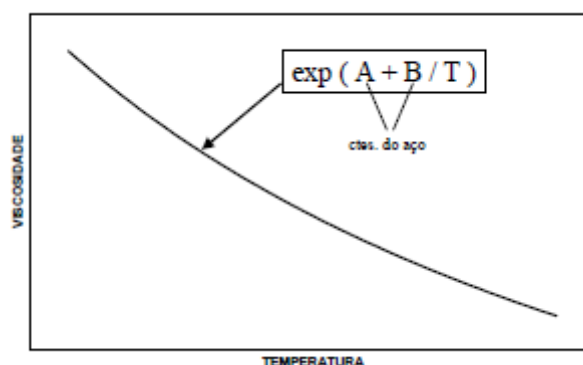


Figura 11. Relação entre a temperatura e a viscosidade para metais líquidos. Adaptado: MATOS et al., 1983, p.93.

A fim de evitar o “freezing”, as corridas são lingotadas em sequência, sem interrupção sendo que, são utilizados sobreaquecimentos maiores na primeira corrida de um sequencial com o objetivo de reduzir a possibilidade de ocorrer esse fenômeno na partida da máquina, o qual, é causado principalmente devido à baixa temperatura do aço dentro do distribuidor. Essa diminuição da temperatura se deve pelas grandes perdas térmicas dentro do distribuidor ocasionada, por exemplo, pela inexistência de pó de cobertura, ou ainda, devido à diminuição progressiva da temperatura durante a saída da panela (FERREIRA, 2000).

Além do “freezing”, um outro fenômeno a ser discutido é a perfuração da pele solidificada do tarugo, conhecido como “break-out”, o qual é influenciado por altas temperaturas de lingotamento, as quais reduzem a espessura da pele. Isso pode ocorrer após a saída do molde, com o derramamento da coluna de aço líquido do interior do tarugo, ocasionando, assim, a parada do veio (FERREIRA, 2000)

Dessa forma, esse problema pode ser evitado através da diminuição da velocidade de lingotamento em temperaturas altas, o que possibilita um aumento no tempo de solidificação da pele no molde (FERREIRA, 2000).

Sendo assim, tanto o “freezing” quanto o “break-out” podem interferir na parada da máquina ou, ainda, no aumento da duração do processo do lingotamento, visto que causam a perda do veio, ou seja, a perda de um veio sem a parada da máquina reduz a produção além de prejudicar a qualidade do aço o qual precisará ser lingotado (condições fora do ideal). Por outro lado, com a parada do lingotamento existe um aumento dos prejuízos à serem mencionados, tais como, o atraso da produção devido ao tempo necessário para aquecer um novo distribuidor, perda da sequência das corridas, consumo de um distribuidor e gasto durante o tempo de preparo. Além disso, ocorre ainda, o sucamento do aço presente no



distribuidor, a transferência do aço da panela para reaquecimento no forno-panela ou elétrico e a quantidade de aço sucitado por desponte é maior. Essa parada durante o processo interfere também na temperatura do aço líquido, uma vez que causa descontrole nos tempos das etapas das corridas subsequentes (FERREIRA, 2000).

Portanto, a temperatura de lingotamento tem muita influência e precisa ser suficientemente alta, a fim de evitar o fenômeno do “freezing” e suficientemente baixa para que não ocorra o “break-out”. Essas condições beneficiam tanto a produtividade do lingotamento contínuo quanto o processo da aciaria como um todo (FERREIRA, 2000).

### **2.4.3. Aspecto econômico**

O sobreaquecimento desnecessário do aço líquido representa um desperdício de energia e eletrodo. Além disso, a elevação da temperatura representa um consumo maior de refratários, tanto pela elevação da cinética de reação do aço e da escória com os refratários quanto pelo ataque do arco elétrico (FERREIRA, 2000).

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

Neste capítulo, apresenta-se como as amostras foram escolhidas na planta industrial, seguido pela metodologia de preparação das amostras selecionadas e pelas especificações dos equipamentos utilizados para realização das análises.

#### **3.1. Amostras**

A amostragem é a primeira etapa a ser executada quando se pretende caracterizar um material. Neste trabalho, a selecionou-se 6 amostras de aços e de corridas diferentes e, portanto, com composições diferentes, do final do processo de refino secundário, no desgaseificador a vácuo. Esse procedimento foi adotado, visando à obtenção de uma composição química variada, a qual possibilita um melhor entendimento do comportamento da escória do sistema CMAS ( $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ). Também foram preparadas amostras em escala laboratorial com composições definidas, porém, devido a problemas com o forno do Laboratório de Siderurgia (LaSid), esta etapa do trabalho será sugerida como um possível trabalho futuro. As amostras foram obtidas junto a uma planta industrial, sendo que estas já vieram moídas para a análise de MEV, e com sua respectiva análise de fluorescência de raios x a fim de facilitar a seleção de amostras com composições diferentes.

#### **3.2. Moagem**

Para a análise de difração de raios x, as amostras foram moídas em moinho de disco e peneiradas até uma granulometria inferior a 325 mesh (0,044mm) no Centro de Tecnologia, usando o moinho *Vibro Mill 1*. A foto do equipamento pode ser vista no anexo.

#### **3.3. Embutimento, Lixamento e Polimento**

A preparação do material para microscopia envolveu um procedimento um pouco diferente daquele utilizado rotineiramente em preparação metalográfica. Todas as amostras

foram embutidas em epóxi devido a orientações de operadores do microscópio para que não houvessem danos ao aparelho. Logo após, foi realizado o lixamento a seco, visando evitar a reação da água com os constituintes da escória até a lixa 600. Não foi realizado polimento, visto que as amostras puderam ser visualizadas com uma boa resolução sem que esta etapa fosse realizada. Também não foi realizado nenhum tipo de ataque químico, visto que este poderia influenciar nos resultados obtidos. No anexo é apresentada uma foto das amostras já embutidas e lixadas, prontas para as análises.

### **3.4. Análise Química**

Para um conhecimento do ponto de vista químico das amostras, como já mencionado anteriormente, estas já vieram com a análise de fluorescência de raios x, técnica que é usualmente empregada na indústria.

Segundo Batie (1997), na análise de fluorescência de raios x, os raios x que incidem no material removem os elétrons das camadas mais internas dos átomos da amostra, deixando vacâncias que são preenchidas por elétrons mais externos que emitem raios-x com comprimento de onda específicos para cada elemento. Estes raios x emitidos são lidos por um espectrômetro e convertidos para a forma elementar.

### **3.5. Difração de Raios X**

Para se conhecer quais os compostos presentes nas amostras, ou seja, como os elementos estão combinados, foi realizada a análise de difração de raios x.

A produção de raios x se dá quando elétrons em alta velocidade colidem com o material, causando uma desaceleração. Os fenômenos que resultam desta desaceleração são complexos, sendo que os raios x surgem de basicamente dois tipos de interação dos elétrons com o material. Quando um elétron em alta velocidade colide com o material, este substitui um elétron que está fortemente ligado em uma região próxima ao núcleo, fazendo com que este átomo se ionize. Quando uma camada interna de um átomo é ionizada, um elétron pertencente à outra camada mais externa pode ocupar a vacância, emitindo um raio x característico do átomo (Klug e Alexander, 1959).

As análises foram realizadas com o difratômetro *Philips X'Pert*, com varredura de 5 a 75 graus, do Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da Escola de Engenharia da UFRGS. Como ferramenta para a caracterização das fases, foi utilizado o programa *Philips X'Pert Graphics and identify*.

### **3.6. Análise Microscópica**

Após a etapa de preparação das amostras, estas foram levadas para observação no microscópio eletrônico de varredura.

O funcionamento do MEV pode ser explicado da seguinte forma: a amostra é bombardeada por um feixe de elétrons, os quais emitem vários tipos de radiação, como elétrons retroespalhados, secundários e raios x específicos, que possibilita obter informações como a topografia, a microestrutura e composição química da amostra.

No presente trabalho, foram utilizados os elétrons secundários, que são aqueles originados abaixo da superfície da amostra devido à interação entre os elétrons da camada externa dos átomos com os elétrons do feixe, emitidos com uma energia menor do que 50 eV e, visto que estes provêm de uma zona reduzida, são geralmente empregados para análises de grande aumento.

Já os elétrons retroespalhados são provenientes de choques elásticos, ou seja, com sua energia conservada. Após uma variedade de impactos, estes são retroespalhados e, devido ao fato de possuírem uma alta energia, permite que os elétrons saiam de profundidades muito grandes, o que reduz a resolução. O retroespalhamento obtido é uma função do número atômico médio, o qual nos permite ter uma noção de como os elementos se distribuem na superfície da amostra analisada, resultando assim, em uma análise topográfica do material.

Enquanto o feixe de elétrons bombardeia o material, um outro feixe, em sincronismo com este varre a tela de um tubo de raios catódicos e sua intensidade é proporcional à intensidade de qualquer sinal de interesse (retroespalhado, secundário ou raios-x), gerando a imagem. Cada ponto da amostra possui um “brilho eletrônico”, o qual será apresentado na tela como um ponto de brilho proporcional (Kiss, 1992).

A microscopia foi realizada em Microscópio Eletrônico de Varredura Hitachi TM3000, com Espectrômetro por Dispersão em Energia (EDS) marca SwiftED 3000 acoplado, no Laboratório de Design e Seleção de Matérias (LdSM) da escola de engenharia da UFRGS. O microscópio também foi utilizado para a realização do mapeamento dos

elementos. Todas as amostras foram analisadas sob efeito dos elétrons secundários (tensão de 15kV). No anexo, é apresentada uma foto do microscópio com o espectrômetro acoplado.

A análise microscópica envolveu considerações sobre aspectos tais como a presença de fase metálica e a identificação das fases da escória. Uma imagem do microscópio utilizado pode ser visualizada também no apêndice.

### **3.7. Simulação Termodinâmica**

Visando-se obter uma comparação dos resultados obtidos na caracterização com o estudo termodinâmico (fases e suas composições), foram realizadas simulações termodinâmicas com auxílio do *FactSage 6.4*, um programa comercial utiliza os bancos de dados e a rotina de minimização da Energia de Gibbs para calcular o equilíbrio entre fases. Uma imagem da interface do programa pode ser visualizada no apêndice.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Fluorescência de Raios X

Para a obtenção de dados de composição das amostras numa escala global, foi buscado com a indústria as análises de fluorescência realizadas em todas as amostras, para se obter os dados necessários para a realização da simulação termodinâmica.

A seguir, são apresentados os resultados obtidos na análise de fluorescência (tabela 3). Pode-se notar uma grande variação de teores de CaO e MgO e da basicidade para as amostras, fazendo com que se espere que os resultados das análises posteriores revelem fases diferentes.

Tabela 3. Resultados da análise de fluorescência de raios x. Resultados são dados em % em massa.

ELEMENTO	Amostra A (%)	Amostra B (%)	Amostra C (%)	Amostra D (%)	Amostra E (%)	Amostra F (%)
S	0,40	0,40	0,25	1,37	0,70	1,20
CaO	45,55	39,57	39,01	51,39	44,44	58,96
SiO <sub>2</sub>	21,45	19,88	21,30	16,32	19,37	15,15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,60	16,52	20,36	17,83	17,85	17,90
MgO	12,52	18,04	15,59	10,84	15,73	5,55
FeO	0,55	1,36	1,04	1,17	0,57	0,57
MnO	0,23	0,82	1,04	0,10	0,35	0,09
FeO+MnO	0,78	0,00	2,09	1,27	0,92	0,66
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00
CaF <sub>2</sub>	3,30	0,74	0,00	0,00	0,00	0,00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01
Na <sub>2</sub> O	0,07	0,11	0,14	0,06	0,07	0,04
BASICIDADE (%CaO/%SiO <sub>2</sub> )	2,12	1,99	1,83	3,15	2,29	3,89

Nota-se nos resultados uma divergência de composições quando se comparados com o resultado das análises de EDS, porém, devido ao ensaio de fluorescência possuir a capacidade de determinar a composição global da amostra, enquanto o EDS determina apenas a composição da região a qual está sendo estudada, deve-se apontar como mais confiável o resultado de fluorescência no que tange a obtenção de composição média das amostras.

## 4.2. Análise de MEV

A seguir, a tabela 4 apresenta a composição dos compostos principais da escória, obtidos via EDS, considerando-se uma média das composições das regiões estudadas, seguida pela basicidade binária de cada amostra.

Tabela 4. Composição dos compostos principais da escória (% em massa), seguidos pela basicidade binária (%CaO/%SiO<sub>2</sub>) de cada amostra, obtidas via análise de EDS.

<b>PROVA</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>MgO</b>	<b>CaF<sub>2</sub></b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>CaO</b>	<b>BAS</b>
<b>Amostra A</b>	12,21	7,87	10,44	24,03	42,80	1,78
<b>Amostra B</b>	13,81	11,39	ND	22,32	42,28	1,89
<b>Amostra C</b>	21,90	14,67	ND	28,13	33,97	1,21
<b>Amostra D</b>	16,18	7,93	ND	22,01	53,87	2,44
<b>Amostra E</b>	17,81	11,84	ND	26,05	43,21	1,66
<b>Amostra F</b>	14,91	3,72	ND	18,98	61,79	3,25

Durante o período de realização do trabalho, seis amostras da planta industrial foram analisadas quimicamente, sendo que, duas delas contém fluorita (CaF<sub>2</sub>) a fim de observar o comportamento das fases com a adição de outro fluidizante. O fato das amostras apresentarem basicidades binárias (%CaO/%SiO<sub>2</sub>) variadas possibilita um maior entendimento do comportamento das fases para basicidades diferentes e também apresentam insaturação de óxido de magnésio, o que poderá ser percebido adiante nas imagens do MEV, onde este aparece dissolvido na fase líquida. A seleção realizada desta maneira visa obter um melhor entendimento do comportamento das fases com a variação dos principais constituintes da escória.

A primeira observação que deve ser feita ao se observar a tabela 4, é que na análise de MEV não foi detectada a presença de fluorita nas regiões analisadas na amostra B, comprovando que a análise de MEV não fornece os melhores resultados na escala global das amostras.

Além disso, não foi possível comparar de forma quantitativa as tabelas 3 e 4, devido ao caráter semi quantitativo da análise de MEV, mas pode-se destacar que os elementos principais são os mesmos nas duas técnicas.

Apesar dos resultados estarem apresentados na forma de óxidos, este comportamento não é sempre obedecido. Como será demonstrado a seguir, a grande quantidade de ferro retida nas amostras prova que nem todo o ferro está na forma de óxido. Ainda, os elementos podem

se combinar na forma de compostos complexos, ou em um estado de valência diferente, como poderá ser visto nos resultados da análise de difração de raios x, que será apresentado mais adiante. Tendo em vista estes fatos, os resultados serão expressos na forma elementar, para evitar que erros de caracterização sejam cometidos.

Entretanto, não foi possível ter acesso a uma aparelhagem com os requisitos necessários para caracterizar as diferentes valências dos elementos, portanto, o aparelho utilizado converte os resultados para a forma mais estável e usada na indústria siderúrgica. Mesmo assim, é possível obter uma referência dos elementos presentes nas amostras, servindo como ponto inicial para os demais resultados.

Para uma melhor concepção, abaixo é apresentada a composição elementar média das análises (tabela 5), da qual foram realizados os cálculos para estimação dos óxidos presentes.

Tabela 5. Composição elementar média dos elementos principais da análise (% em massa).

<b>PROVA</b>	<b>Al</b>	<b>Mg</b>	<b>F</b>	<b>Si</b>	<b>Ca</b>
<b>Amostra A</b>	6,14	4,75	2,85	10,39	28,49
<b>Amostra B</b>	3,59	6,07	ND	10,14	25,55
<b>Amostra C</b>	6,82	4,25	ND	8,34	13,32
<b>Amostra D</b>	7,31	4,06	ND	8,79	32,90
<b>Amostra E</b>	7,44	5,74	ND	9,82	24,40
<b>Amostra F</b>	5,74	1,74	ND	7,13	39,18

Novamente, pode-se observar que as análises da amostra B não detectaram a presença de flúor.

Nos itens que se seguem, serão apresentados os resultados por amostra.

#### 4.2.1. Amostra A

A tabela 6 mostra a concentração dos principais elementos das regiões 1, 2 e 3 da amostra A, seguida pela figura 12, que apresenta estas regiões. A composição completa de todas as amostras pode ser visualizada no anexo.

Tabela 6. Composição elementar das regiões analisadas na figura 12 (% em massa).

<b>REGIÃO</b>	<b>O</b>	<b>Mg</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>Ca</b>	<b>S</b>	<b>Fe</b>
<b>1</b>	44,177	2,904	10,224	17,054	17,432	0,219	1,287
<b>2</b>	29,082	3,445	3,105	12,386	33,179	ND	ND
<b>3</b>	33,032	4,902	5,051	10,958	30,246	0,226	ND



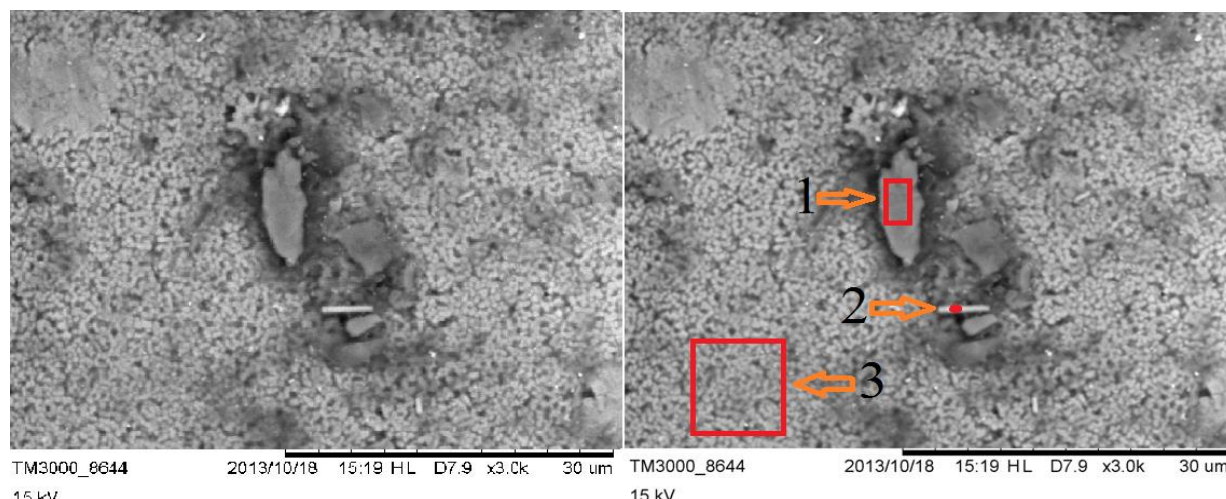


Figura 12. Imagem do MEV da amostra A com aumento de 3000x, com ênfase nas regiões 1, 2 e 3.

A figura 12 mostra que foi possível observar na amostra uma matriz mais homogênea, o que é coerente visto que a amostra contém além da alumina, a fluorita, a qual reduz consideravelmente o ponto de fusão da escória, tornando-a mais fluída. Neste caso, três regiões da amostra foram analisadas para a caracterização das fases presentes.

Na região 1, foram constatados altas concentrações (o dobro com relação a matriz) de Al e Si e uma baixa concentração (a metade com relação a matriz) de Ca e Mg. A região 2, por sua vez, apresenta-se com concentrações mais elevadas de cálcio e silício com relação a matriz (região 3), fazendo com que se possa concluir de que se trata de um tipo de cálcio silicato. Já na matriz, pode-se notar uma maior concentração de Magnésio.

A seguir, é apresentada a tabela 7, a qual apresenta a concentração dos principais elementos das regiões 4 e 5 da amostra A, seguida pela figura 13, que apresenta as regiões analisadas.

Tabela 7. Composição elementar das regiões analisadas na figura 13 (% em massa).

REGIÃO	O	F	Mg	Al	Si	Ca	S
4	41,154	3,152	5,942	6,133	11,004	30,919	0,450
5	36,523	1,566	4,747	5,408	9,945	29,295	0,316

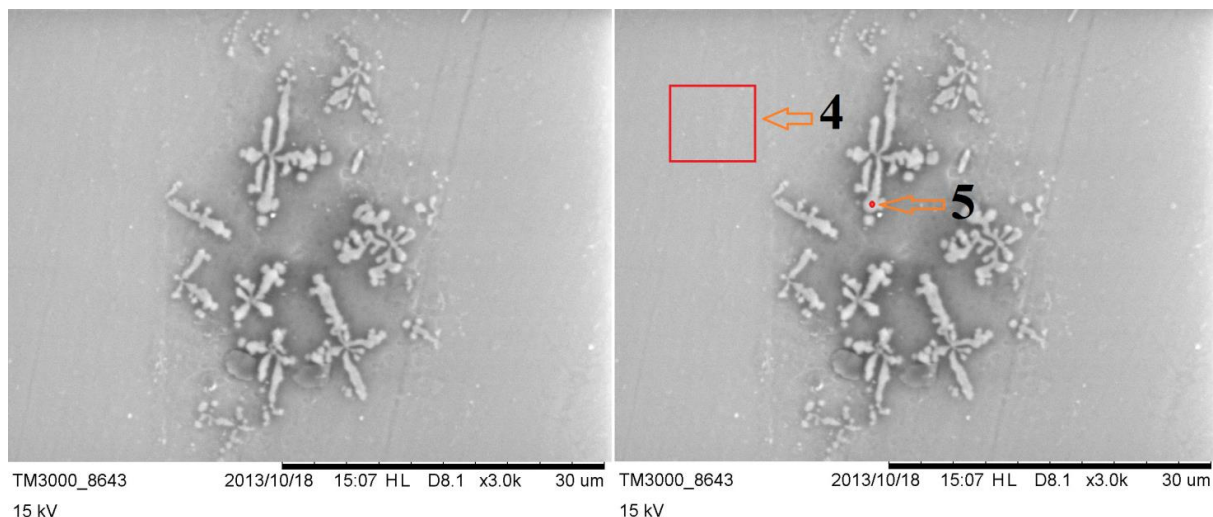


Figura 13. Imagem do MEV da amostra A com aumento de 3000x, com ênfase nas regiões 4 e 5.

Na figura 13, é apresentada outra região característica da amostra, denominada região 5, onde é possível observar uma região várias dendritas concentradas. Para poder ser feita uma caracterização, também foi realizada uma análise EDS na matriz próxima, denominada região 4. Pelos resultados da tabela 7, é possível apontar que a diferença entre a fase dendrítica e a matriz se dá pela concentração de silício, flúor e magnésio serem superiores na matriz.

A seguir, é apresentada a tabela 8, referente a composição dos principais elementos das regiões 6 e 7 da amostra A, seguida pela figura 14, a qual apresenta as regiões analisadas

Tabela 8. Composição elementar das regiões analisadas na figura 14 (% em massa).

<b>REGIÃO</b>	<b>O</b>	<b>F</b>	<b>Mg</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>Ca</b>	<b>S</b>
<b>6</b>	37,692	6,81	4,744	11,238	7,249	26,276	0,792
<b>7</b>	38,74	5,1	4,981	10,421	8,118	27,17	0,725

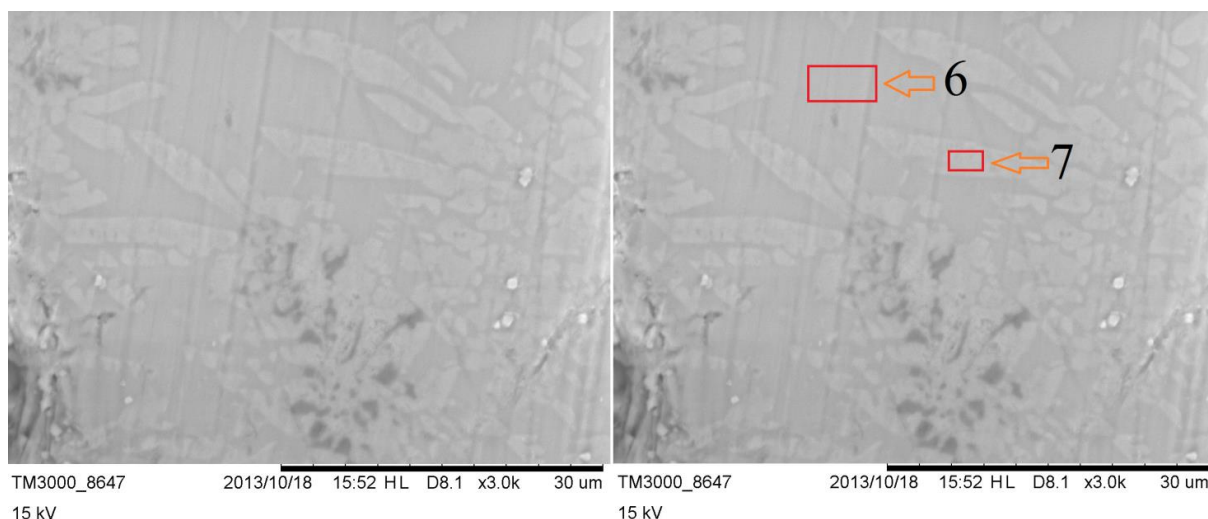


Figura 14. Imagem do MEV da amostra A com aumento de 3000x, com ênfase nas regiões 6 e 7.

Na figura 14, é possível diferenciar duas fases distintas, denominadas regiões 6 e 7. A análise das regiões 6 e 7 permite observar pequenas diferenças nas composições destas (tabela 8). A região 7 difere da matriz por possuir um teor de cálcio e silício um pouco superior ao da matriz (em torno de 1%) enquanto a matriz (região 6) difere por possuir uma quantidade um pouco superior de alumínio. Tal análise faz com que se possa concluir que a fase clara trata-se de um cálcio silicato.

A seguir, é apresentada a tabela 9, referente a concentração dos principais elementos das regiões 8, 9 e 10 da amostra A, seguida pela figura 15, que apresenta as regiões.

Tabela 9. Composição elementar das regiões analisadas na figura 15 (% em massa).

REGIÃO	O	F	Mg	Al	Si	Ca	S	Fe
<b>8</b>	42,299	2,128	8,378	4,971	9,852	26,207	0,33	0,627
<b>9</b>	41,512	2,845	4,341	6,524	10,212	28,474	0,379	0,508
<b>10</b>	41,526	2,489	4,272	6,137	10,575	28,506	0,392	0,465

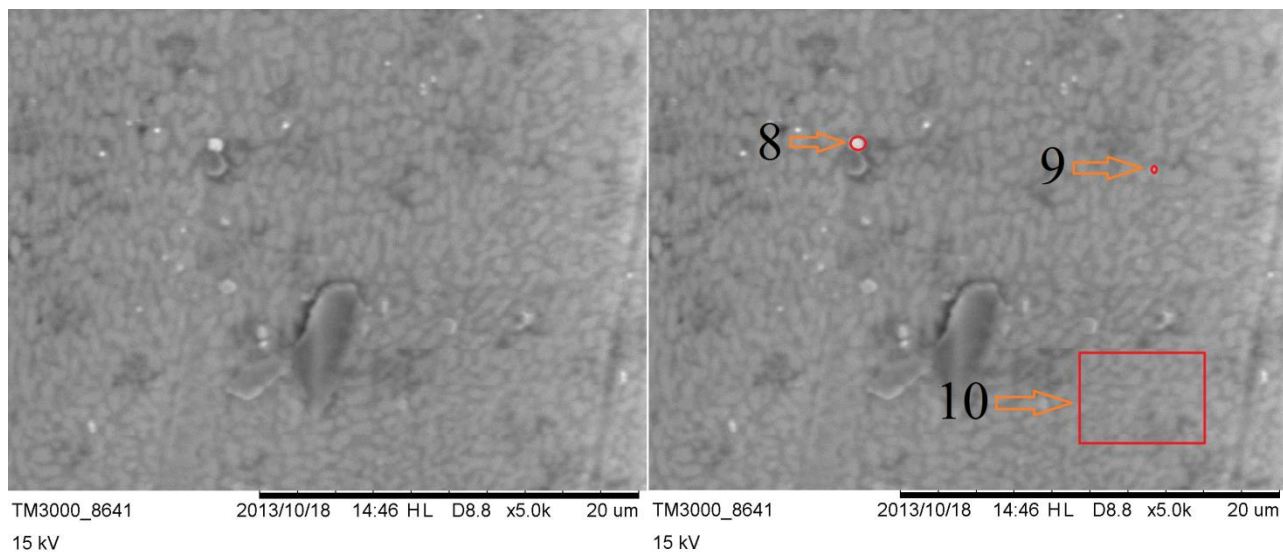


Figura 15. Imagem do MEV da amostra A com aumento de 5000x, com ênfase nas regiões 8, 9 e 10.

A imagem representada na figura 15 complementa as informações adquiridas das outras imagens. A região 8 se mostra muito comum em todas as imagens, e a sua análise mostra que esta fase possui o dobro de magnésio em relação a matriz próxima (região 10). Ao centro da imagem percebe-se novamente o cristal analisado na região 1, na primeira imagem analisada.

A seguir, são apresentadas outras imagens obtidas no MEV (figura 16) com a intenção de trazer um conhecimento maior da estrutura da amostra.

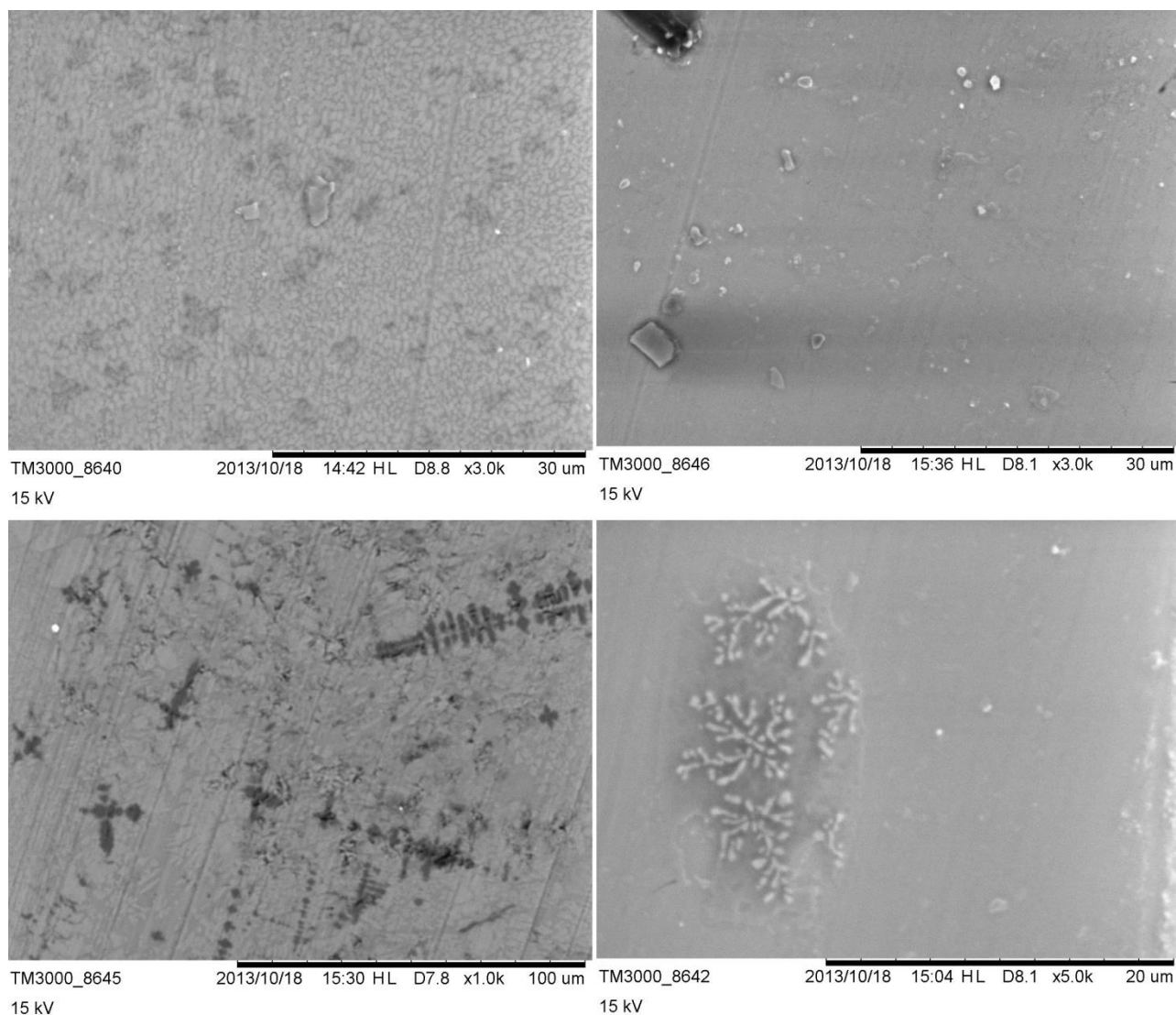


Figura 16. Imagens do MEV da amostra A com aumento de 3000x, 3000x, 1000x e 5000x.

Nessas imagens pode-se observar o mesmo tipo de estrutura das amostras anteriores.

#### 4.2.2. Amostra B

A tabela 10 apresenta a concentração dos principais elementos das regiões 1 e 2 da amostra B, e na sequência, é apresentada a figura 17, a qual apresenta as regiões.

Tabela 10. Composição elementar das regiões analisadas na figura 17 (% em massa).

REGIÃO	O	Mg	Al	Si	Ca	S	Fe
1	43,288	34,226	3,594	3,340	7,860	ND	0,497
2	43,775	5,392	8,444	10,136	25,550	0,404	ND

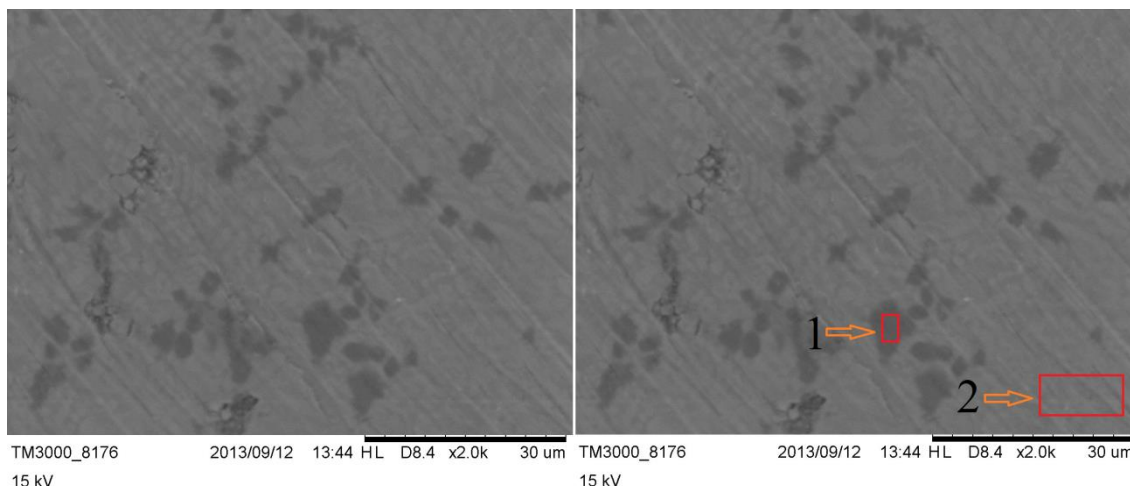


Figura 17. Imagem do MEV da amostra B com aumento de 3000x, com ênfase nas regiões 1 e 2.

Na figura 17, percebe-se a textura homogênea da matriz, com uma distribuição de uma fase mais escura dispersa.

Ambas as fases foram analisadas e o resultado mostra que a fase escura possui uma concentração de Magnésio 6 vezes maior do que a matriz. A presença desta fase pode ser explicada devido ao fato da escória possuir uma baixo teor de alumina e, segundo os resultados das análises de fluorescência, o maior teor de Magnésio dentre as amostras estudadas, ou seja, a amostra está super saturada em Magnésio.

Seguindo com as análises, a tabela 11 apresenta a concentração dos principais elementos das regiões 3 e 4 da amostra B, seguida pela figura 18, que apresenta as regiões.

Tabela 11. Composição elementar das regiões analisadas na figura 18 (% em massa).

REGIÃO	O	Mg	Al	Si	Ca	S	Fe
3	41,572	6,086	2,519	13,867	29,138	0,119	0,294
4	40,304	4,130	13,405	6,777	23,350	0,717	0,917

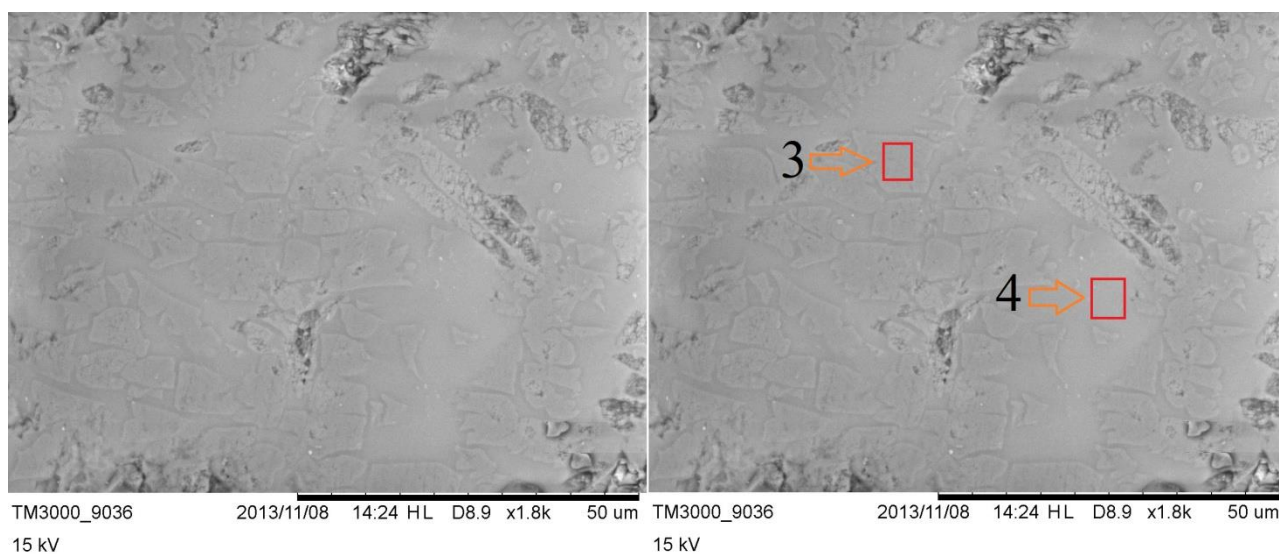


Figura 18. Imagem do MEV da amostra B com aumento de 3000x, com ênfase nas regiões 3 e 4.

Pela análise da figura 18, foi possível observar na região 4 (matriz) a presença de flúor, enquanto que na região 3 pode-se apontar como principal característica a elevada concentração de alumínio.

Além disso, a amostra possui uma basicidade binária ( $\%CaO/\%SiO_2$ ) elevada, que propicia um grande poder de dessulfuração do banho, fato que é comprovado ao se observar a concentração de enxofre dissolvido na escória. A seguir, são apresentadas outras imagens realizadas com auxílio do MEV (figura 19), .

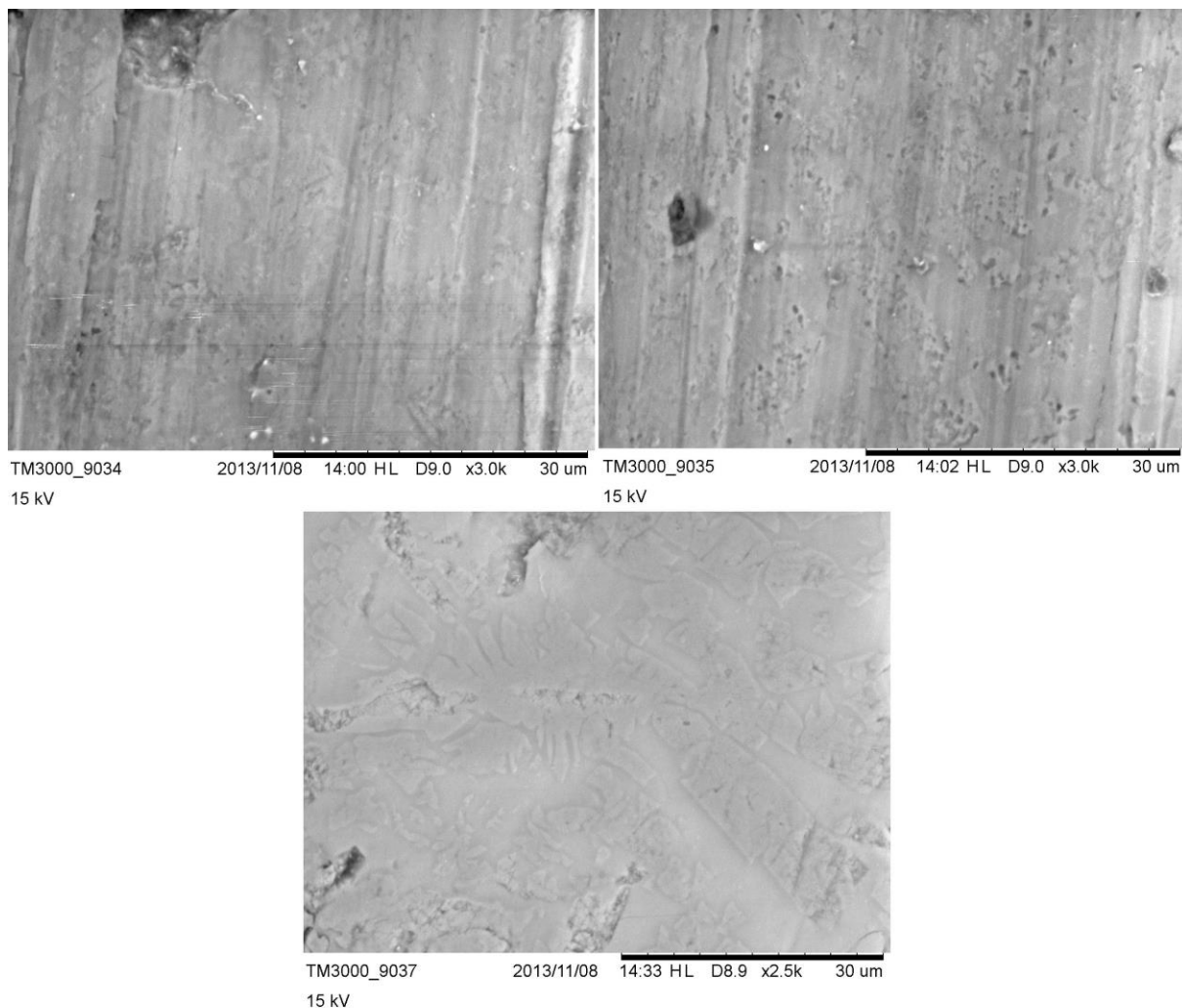


Figura 19. Outras Imagens realizadas com auxílio do MEV da amostra B, todas com aumento de 3000x.

Nessas imagens, pode-se observar o mesmo tipo de estrutura das amostras anteriores.

#### 4.2.3. Amostra C

Com relação a amostra C, a tabela 12 apresenta a concentração dos principais elementos das regiões 1, 2, 3 e 4 da amostra C, seguida pela figura 20, que apresenta as regiões.

Tabela 12. Composição elementar das regiões analisadas na figura 20 (% em massa).

REGIÃO	O	Mg	Al	Si	Ca	S	Fe
1	48,563	4,254	8,424	12,835	13,821	1,187	ND
2	15,000	4,225	4,828	5,104	9,206	ND	54,849
3	41,389	4,239	5,223	6,225	12,814	0,320	ND
4	46,828	6,901	8,724	10,440	19,967	0,277	ND



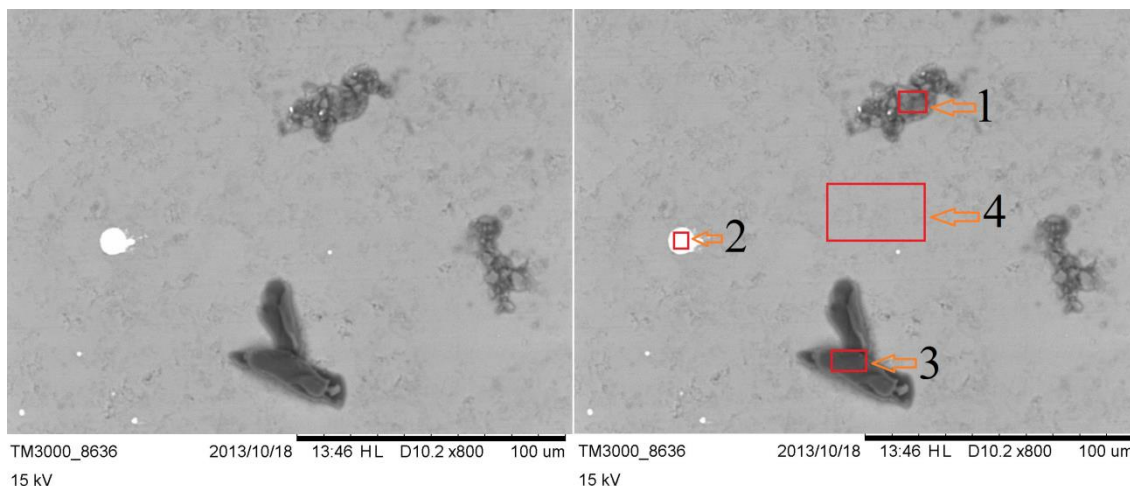


Figura 20. Imagem do MEV da amostra C com aumento de 800x, com ênfase nas regiões 1, 2, 3 e 4.

A figura 20 é uma imagem que melhor apresenta o comportamento desta amostra. Devido ao fato de esta amostra possuir um comportamento mais homogêneo, não foi possível encontrar uma grande quantidade de fases.

A região 1 é caracterizada por uma elevada concentração de carbono em relação a matriz próxima e uma concentração levemente superior de sílica, além da presença de estanho e titânio em pequenas concentrações. A região 2 é caracterizada como sendo ferro, devido à alta concentração deste elemento e da baixa concentração de oxigênio em relação a matriz. Já a região 3, é caracterizada por possuir concentrações de carbono aproximadamente 5 vezes maior do que as outras regiões (vide no anexo a tabela completa), podendo ser caracterizada como resquícios da grafita adicionada ao banho para correção do teor de carbono. A seguir, são apresentadas na figura 21 outras imagens realizadas na amostra.

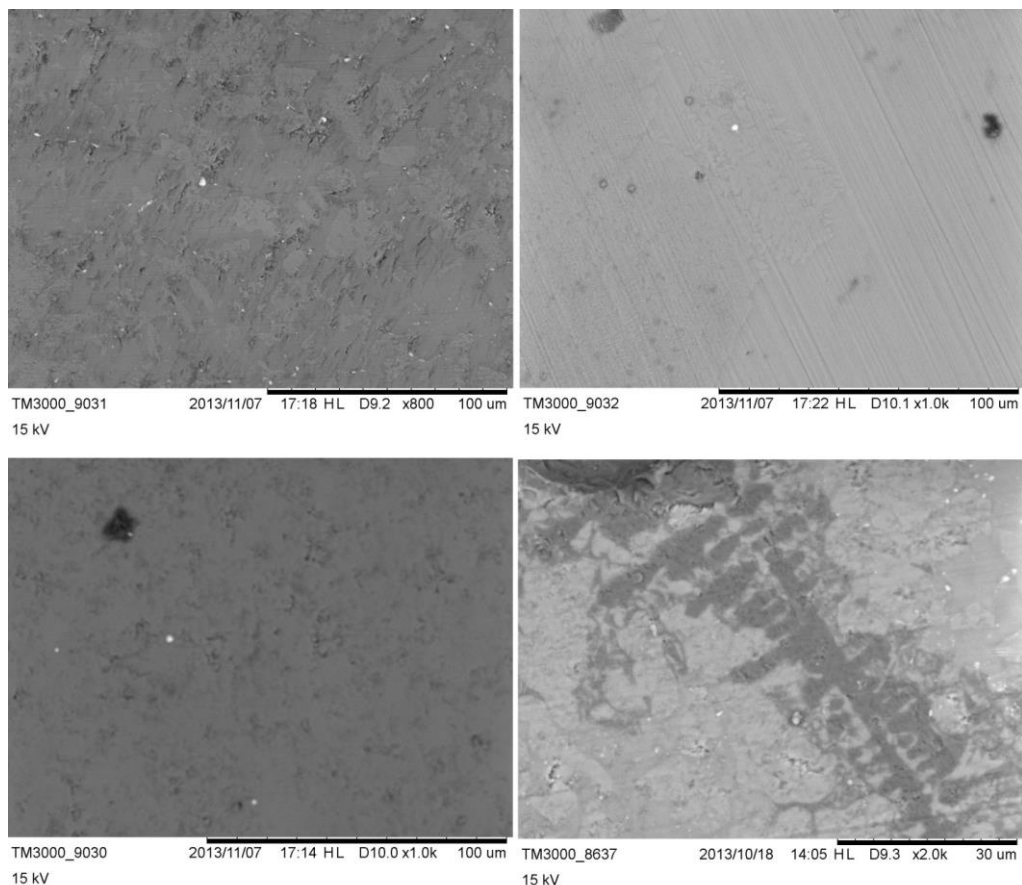


Figura 21. Imagens do MEV da amostra C com aumento de 800x, 800x, 800x e 2000x.

Analisando as imagens da figura 21, pode-se perceber o comportamento homogêneo da amostra, com exceção da última imagem, que com um aumento de 2000x possibilitou a determinação de uma fase rica em magnésio, em forma de dendrita.

#### 4.2.4. Amostra D

Com relação a amostra D, a tabela 13 apresenta a concentração dos principais elementos presentes nas regiões 1 e 2, e a figuras 22 apresenta as regiões.

Tabela 13. Composição elementar das regiões analisadas na figura 22 (% em massa).

REGIÃO	O	Mg	Al	Si	Ca	S
1	41,459	5,134	9,864	6,486	31,460	1,384
2	42,034	2,993	4,764	11,098	34,345	0,709

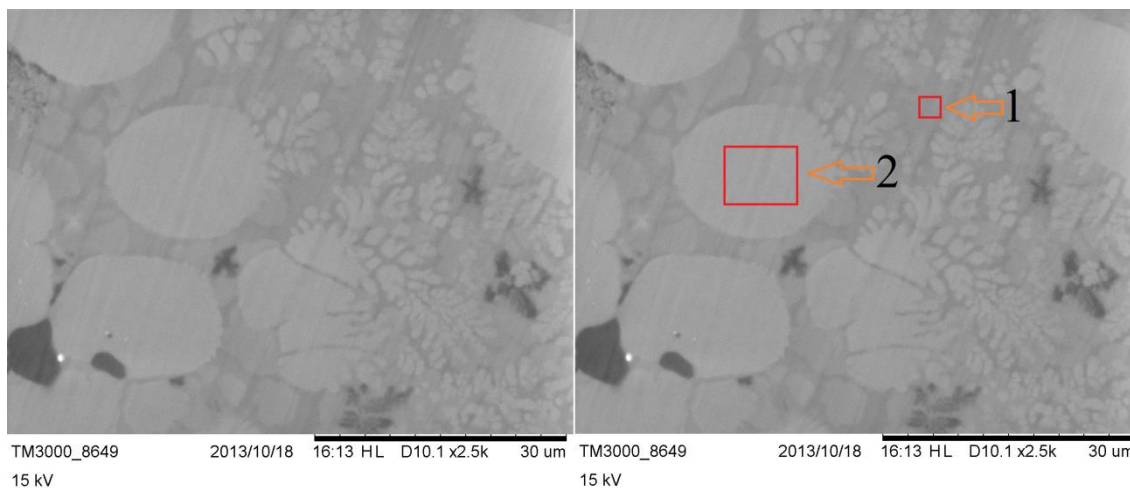


Figura 22. Imagem do MEV da amostra D com aumento de 2500x, com ênfase nas regiões 1 e 2.

Pela análise é possível observar uma fase clara muito distinta da matriz, denominada região 2, a matriz (região 1) e, como visto anteriormente, uma fase rica em Mg, observadas com o tom mais escuro. Pela análise de EDS, foi observada na região 2 uma elevada concentração de sílica (aproximadamente o dobro com relação a matriz) com uma concentração de cal um pouco maior que a da matriz, caracterizando, provavelmente, algum silicato de cálcio. A seguir, é apresentada a figura 23, com outras imagens da amostra.

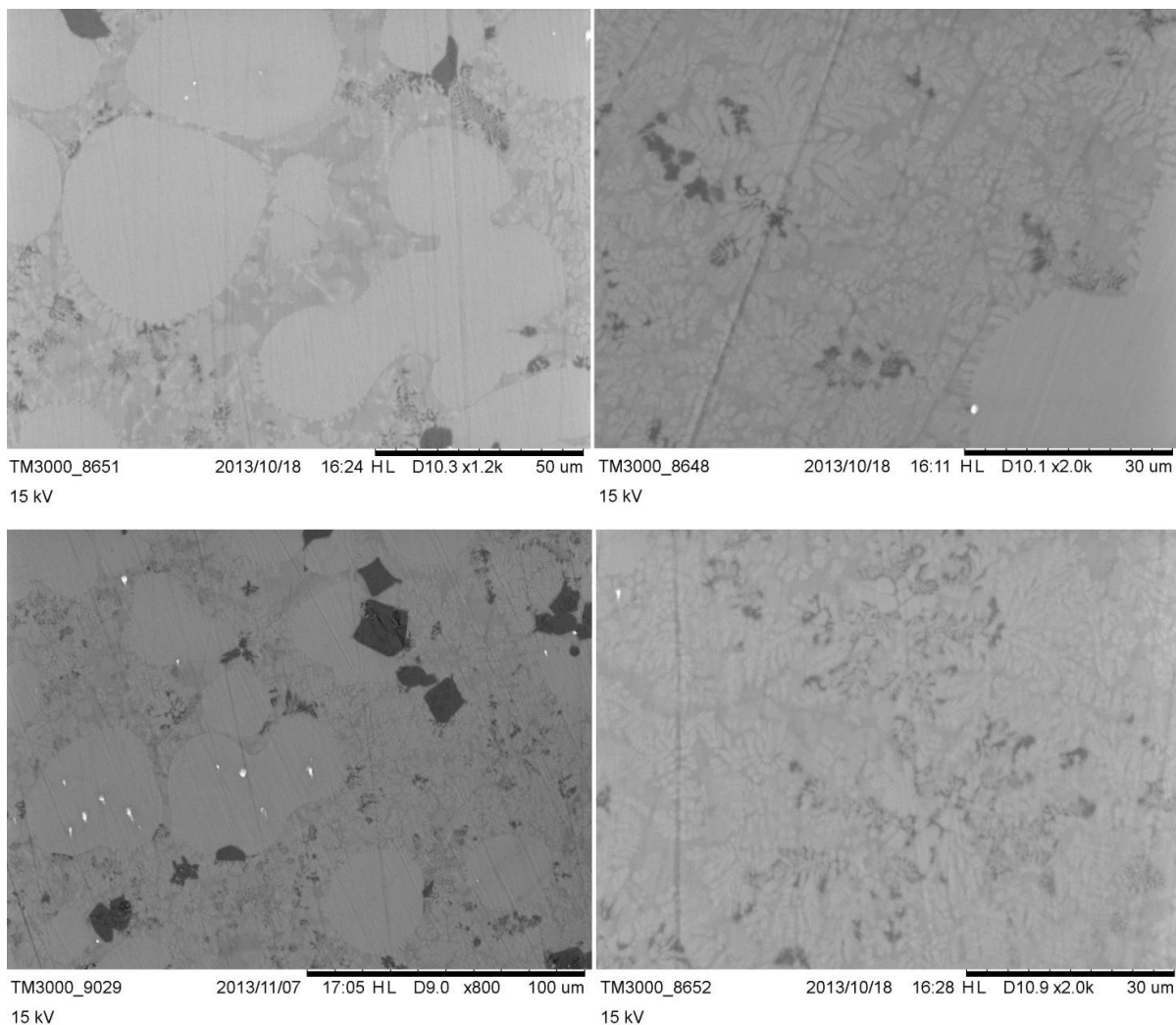


Figura 23. Imagens do MEV da amostra D com aumento de 1800x, 2000x, 800x e 2000x.

Nessas imagens, pode-se observar o mesmo tipo de estrutura das amostras anteriores.

#### 4.2.5. Amostra E

Dando início ao estudo da amostra E, a tabela 14 apresenta a concentração dos principais elementos das regiões 1, 2 e 3 da amostra E, e a figura 24 apresenta estas regiões.

Tabela 14. Composição elemental das regiões analisadas na figura 24 (% em massa).

REGIÃO	O	Mg	Al	Si	Ca	S
1	42,549	5,739	8,084	9,824	24,938	0,691
2	42,088	2,653	1,892	13,932	34,358	NA
3	43,219	7,889	10,963	7,727	23,227	0,81

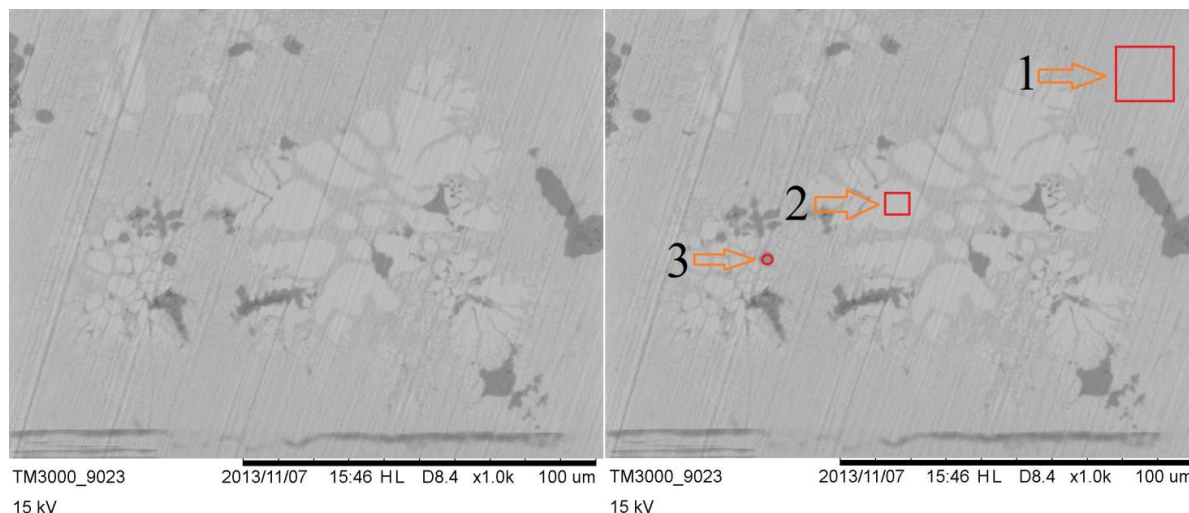


Figura 24. Imagem do MEV da amostra E com aumento de 1000x, com ênfase nas regiões 1, 2 e 3.

A região 2 mostrou-se rica em cálcio e silício e pobre em alumínio e magnésio, sendo possível caracterizá-la como um cálcio silicato. Na região 3 foi possível observar uma concentração de magnésio e alumínio superior a da matriz. Na região 1 (matriz), por sua vez, foi constatada a presença de escândio. Por estar próximo ao cálcio e titânio, sua presença pode ser considerada um erro da análise, sendo que provavelmente tenha sido confundido com titânio devido a concentração encontrada. Além disso, como pode se observar na tabela 14, a região 1 possui uma concentração de elementos intermediária as outras regiões.

Seguindo o estudo, a tabela 15 apresenta a concentração dos principais elementos das regiões 4 e 5 da amostra E, e a figura 25 apresenta estas regiões.

Tabela 15. Composição elementar das regiões analisadas na figura 25 (% em massa).

REGIÃO	O	Mg	Al	Si	Ca	S	Fe
4	44,569	5,165	7,444	10,322	24,397	0,559	ND
5	44,905	42,576	2,634	3,185	5,678	0,145	0,563

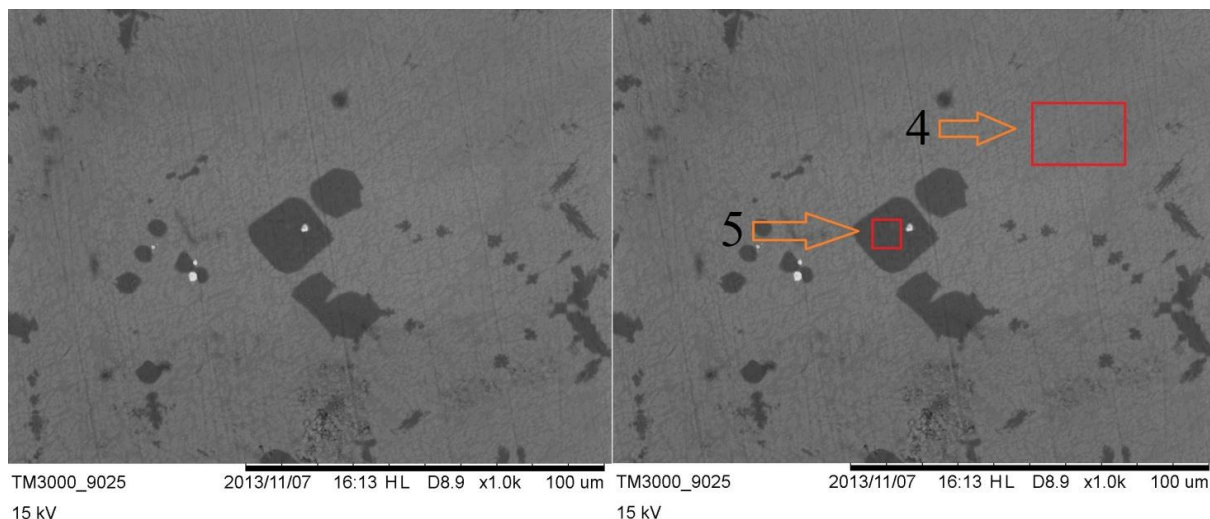


Figura 25. Imagem do MEV da amostra E com aumento de 1000x, com ênfase nas regiões 4 e 5.

Nesta imagem (figura 25) é novamente possível observar a presença de uma fase rica em magnésio na região 5, que se encontra dispersa por toda a amostra (vide tabela 15). Na matriz foi possível observar a presença de pequenas fases de ferro dispersas (pontos brancos).

A análise da região 4 não pode ter seus resultados comparados com a região 5, devido ao fato desta última ser composta praticamente de apenas magnésio.

A figura 26, a seguir, representa imagens do MEV da amostra E.

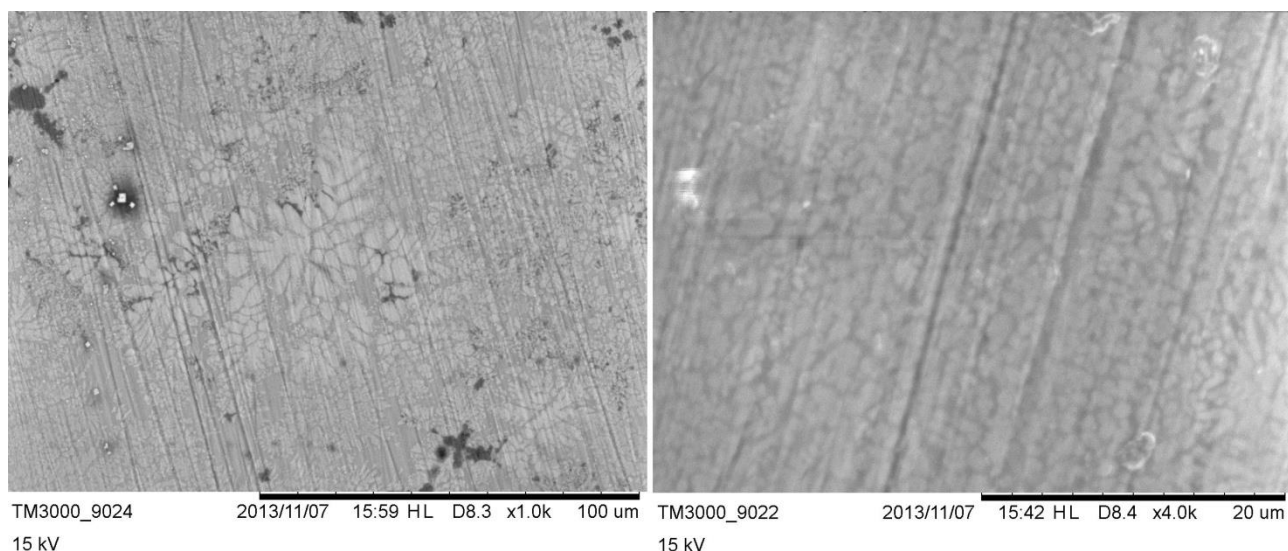


Figura 26. Imagens do MEV da amostra E com aumentos de 1000x e 4000x.

Nessas imagens, pode-se observar o mesmo tipo de estrutura das amostras anteriores.

#### 4.2.6. Amostra F

Passando para a análise da amostra F, a tabela 16 apresenta a composição dos principais elementos das regiões 1, 2 e 3, e a figura 27 apresenta estas regiões.

Tabela 16. Composição elementar das regiões analisadas na figura 27 (% em massa).

REGIÃO	O	Mg	Al	Si	Ca	S
1	37,665	1,769	5,819	7,514	41,503	0,773
2	36,984	1,705	5,665	8,267	41,943	0,796
3	36,912	2,234	8,344	6,747	40,621	1,104

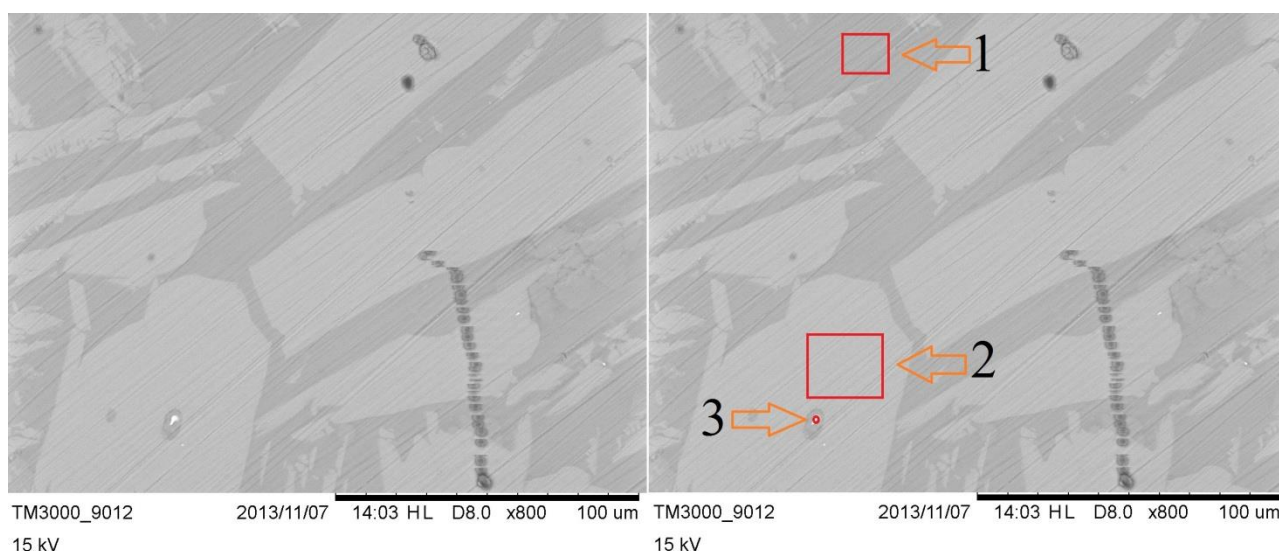


Figura 27. Imagem do MEV da amostra F com aumento de 800x, com ênfase nas regiões 1, 2 e 3.

Note que esta amostra é caracterizada por fases bem destacadas, onde um grande aumento não foi necessário para a sua análise.

Na parte inferior direita da imagem se observa uma imperfeição da imagem em forma de pontos seguindo uma linha. Esta imperfeição não foi visualizada durante a análise de EDS, mas por não ser uma imperfeição significativa, a análise ainda foi válida. Apesar da basicidade binária ( $\%CaO/\%SiO_2$ ) elevada, a concentração de enxofre da amostra não é significativamente superior as outras amostras de basicidade elevada, fazendo com que se possa concluir que existe um valor ótimo de basicidade, na qual a dessulfuração é máxima e a escória é mais fluída. Todas as regiões (1,2 e 3) são compostas basicamente de cálcio com uma baixa concentração de magnésio, levando a conclusão de que esta amostra provavelmente irá atacar mais o refratário do que as outras analisadas.

Seguindo o estudo, a tabela 17 apresenta a concentração dos principais elementos das regiões 4, 5 e 6 da amostra F, e a figura 28 apresenta estas regiões.

Tabela 17. Composição elementar das regiões analisadas na figura 28 (% em massa).

REGIÃO	O	Mg	Al	Si	Ca	S
4	37,750	1,184	1,861	10,081	42,953	0,333
5	36,504	2,408	11,162	4,209	38,033	2,116
6	39,044	3,718	11,844	4,494	33,470	2,036

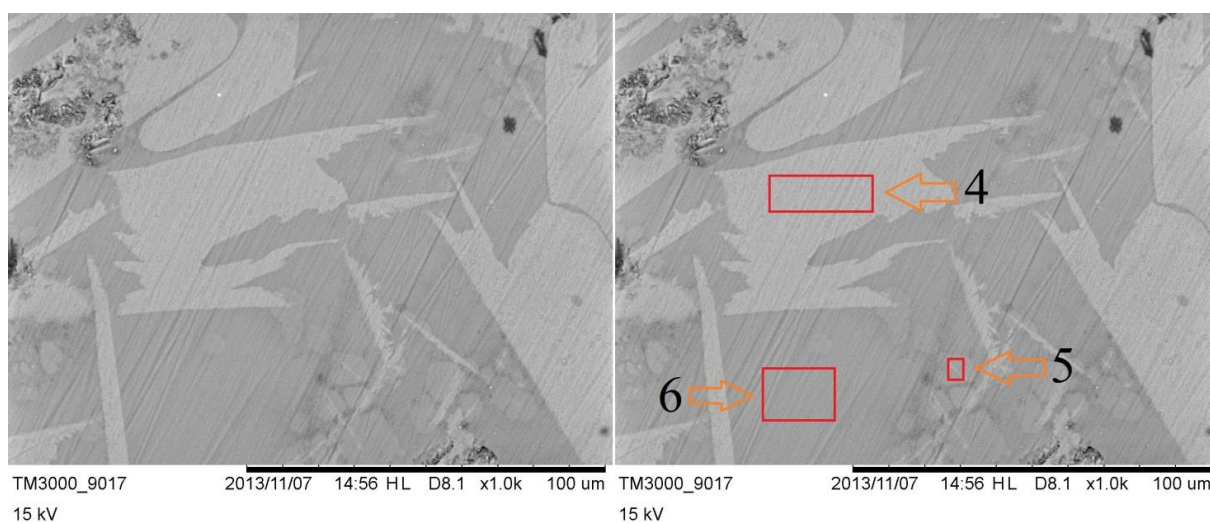


Figura 28. Imagem do MEV da amostra F com aumento de 1000x, com ênfase nas regiões 4, 5 e 6.

Na figura 28, todas regiões apresentaram composições variadas. Na região 4 foi caracterizada uma elevada concentração de silício e cálcio em conjunto com uma baixa concentração de alumínio e magnésio, caracterizando, novamente, um cálcio silicato. A região 5 (fase levemente mais escura) foi caracterizada como rica em cálcio e novamente demonstra que mesmo com a basicidade elevada, a concentração de enxofre não aumenta da mesma forma, apesar de apresentar uma alta concentração deste elemento, a escória é muito viscosa e com um teor de magnésio muito baixo, composição esta que não é muito usada na indústria devido a seu alto ataque ao refratário e a alta viscosidade. Já na região 6, é possível observar uma maior concentração de magnésio alumínio e oxigênio, levando a conclusão de que a matriz é rica em óxidos.

Finalizando os estudos da amostra F, a tabela 18 apresenta a concentração dos principais elementos presentes nas regiões 7, 8, 9 e 10, e a figura 29 apresenta estas regiões.



Tabela 18. Composição elementar das regiões analisadas na figura 29 (% em massa).

REGIÃO	O	Mg	Al	Si	Ca	S	Fe
7	ND	0,363	1,350	1,388	3,568	0,162	85,943
8	37,007	1,018	3,532	9,105	39,359	0,325	4,195
9	38,249	0,884	1,603	10,043	39,01	0,194	4,400
10	44,96	0,321	32,723	1,942	10,634	0,207	8,386

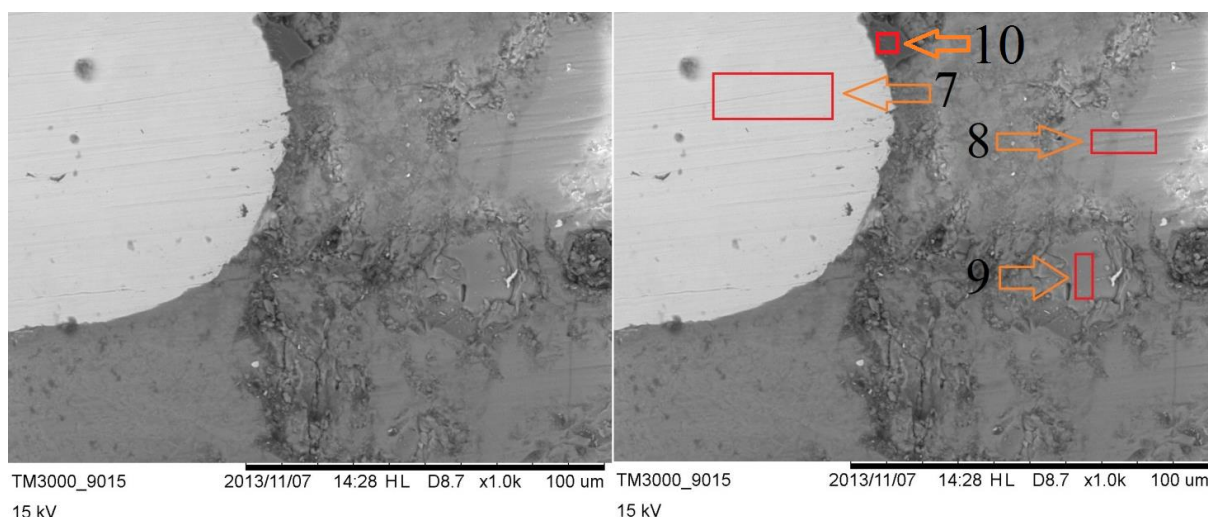


Figura 29. Imagem do MEV da amostra F com aumento de 1000x, com ênfase nas regiões 7, 8, 9 e 10.

A imagem 29 mostra a grande quantidade de ferro presente na amostra. Mesmo com um aumento relativamente baixo, a fase clara (região 7) rica em ferro predomina na amostra. Na figura 30 é apresentada a mesma imagem com um aumento de 150x para que se possa ter uma idéia do tamanho desta região. As outras regiões analisadas também foram caracterizadas por possuírem uma elevada concentração de ferro e uma concentração de magnésio muito baixa e sendo compostas basicamente por cálcio e silício, fazendo com que se possa concluir que também são cálcio silicatos. Na região 10, porém, o comportamento é diferente. Esta região foi caracterizada como sendo composta basicamente por alumínio e cálcio, podendo ser algum tipo de cálcio aluminato.

A figura 30 mostra outras imagens da amostra F, para um melhor conhecimento do comportamento das fases desta amostra.

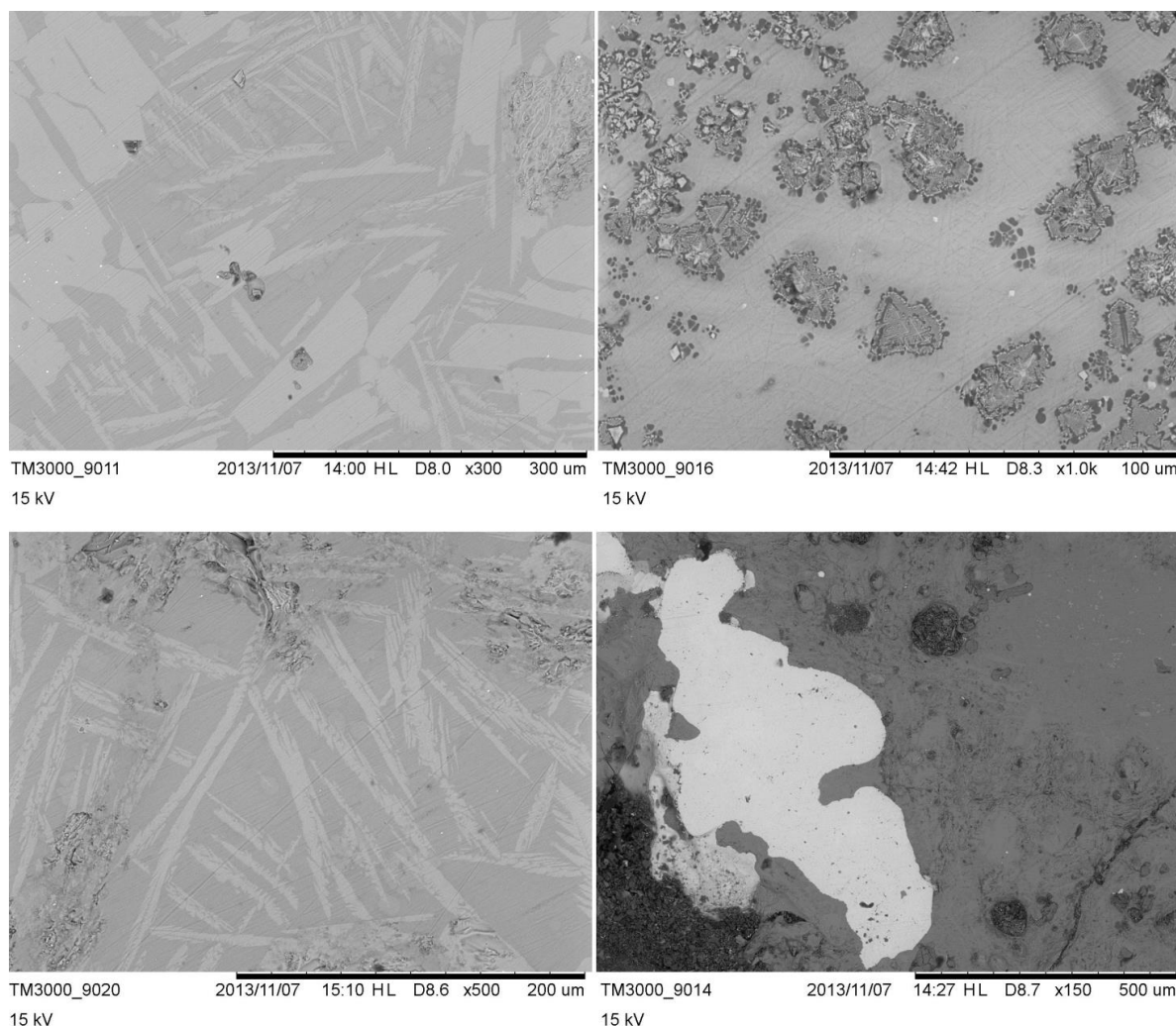


Figura 30. Imagens do MEV da amostra F com aumento de 300x, 1000x, 500x e 150x.

Nestas imagens, é possível observar um comportamento similar aos apresentados anteriormente, com exceção da segunda imagem (acima, a direita) com aumento de 1000x, que a sua composição pode ser visualizada nos anexos do trabalho.

### 4.3. Mapeamento dos Elementos

Para um melhor entendimento do comportamento das amostras, foi realizado o mapeamento (varredura por EDS) dos principais elementos que compõem as fases presentes. A seguir, serão apresentados os resultados obtidos, com a cor branca indicando a maior concentração, seguidos por uma breve discussão do comportamento destas fases. A composição (porcentagem em massa dos elementos presentes) das amostras podem ser visualizadas no fim da discussão de cada resultado.

### 4.3.1. Amostra A

A seguir, a tabela 19 apresenta a composição elementar da região analisada na amostra A, seguida pelos resultados do mapeamento (figura 31).

Tabela 19. Composição elementar da região analisada na figura 31 (% em massa).

<b>O</b>	<b>F</b>	<b>Mg</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>S</b>	<b>Ca</b>
43,032	2,687	5,739	5,703	9,990	0,358	26,021

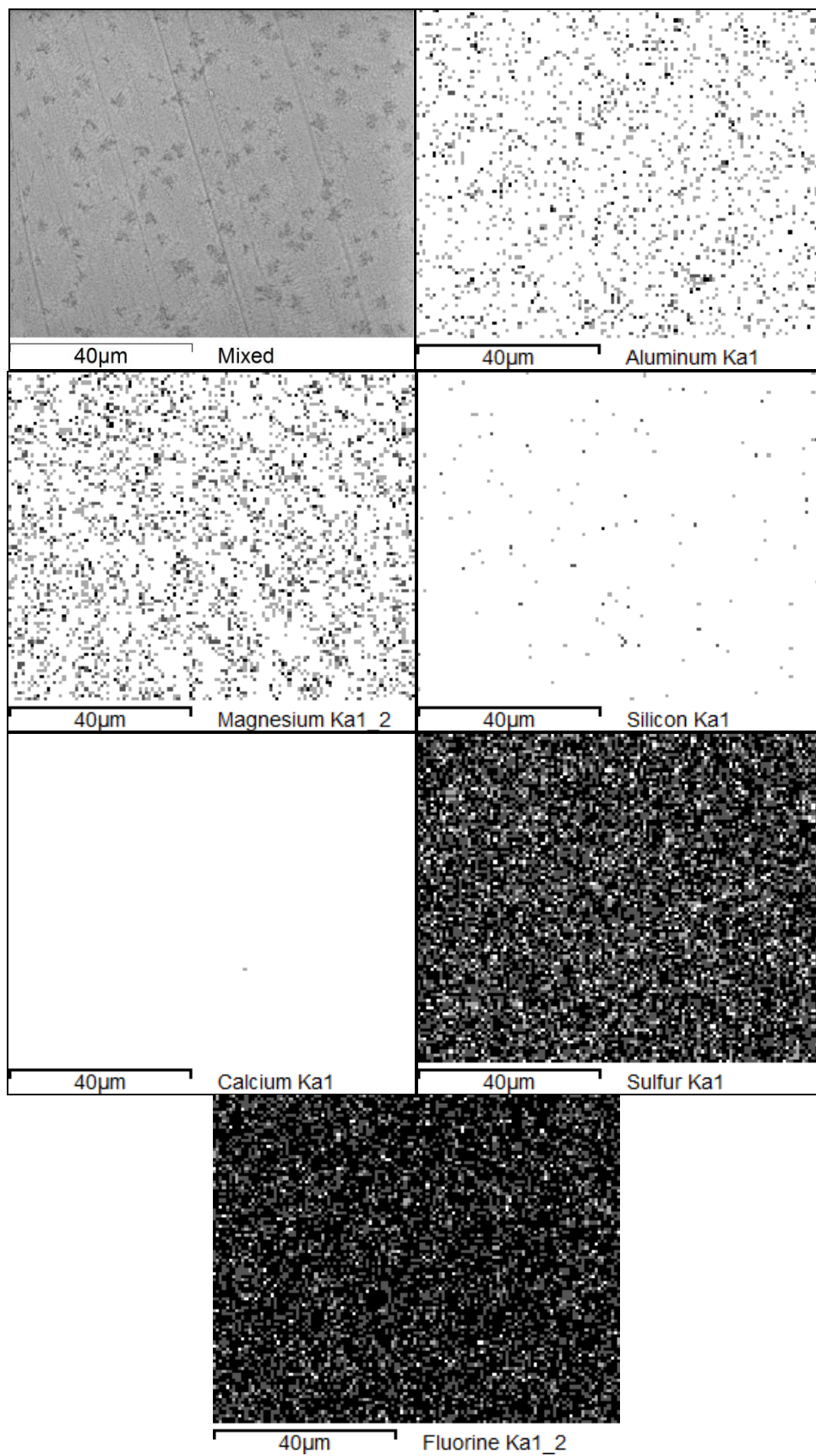


Figura 31. Mapeamento da dispersão dos elementos na amostra A.

No mapeamento da amostra A é possível observar a dispersão de cálcio, silício e alumínio por toda a região da amostra, sendo que o alumínio tem uma maior concentração em algumas regiões da amostra. É importante salientar novamente o comportamento do magnésio, sempre concentrado na fase mais escura, muito dispersa na amostra. O enxofre novamente pode ser observado disperso, sem nenhuma região de maior concentração. Já o flúor apresenta uma concentração maior na matriz, sendo que nas fases ricas em magnésio (escuras) este elemento não aparece, provando que este elemento fica preferencialmente na matriz líquida da escória.

#### 4.3.2. Amostra B

A tabela 20 apresenta a composição elementar da região analisada da amostra B, e a figura 32 apresenta o resultado do mapeamento.

Tabela 20. Composição elementar da região analisada na figura 32 (% em massa).

<b>O</b>	<b>F</b>	<b>Mg</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>S</b>	<b>Ca</b>
42,494	1,631	5,221	7,076	10,702	0,263	24,449

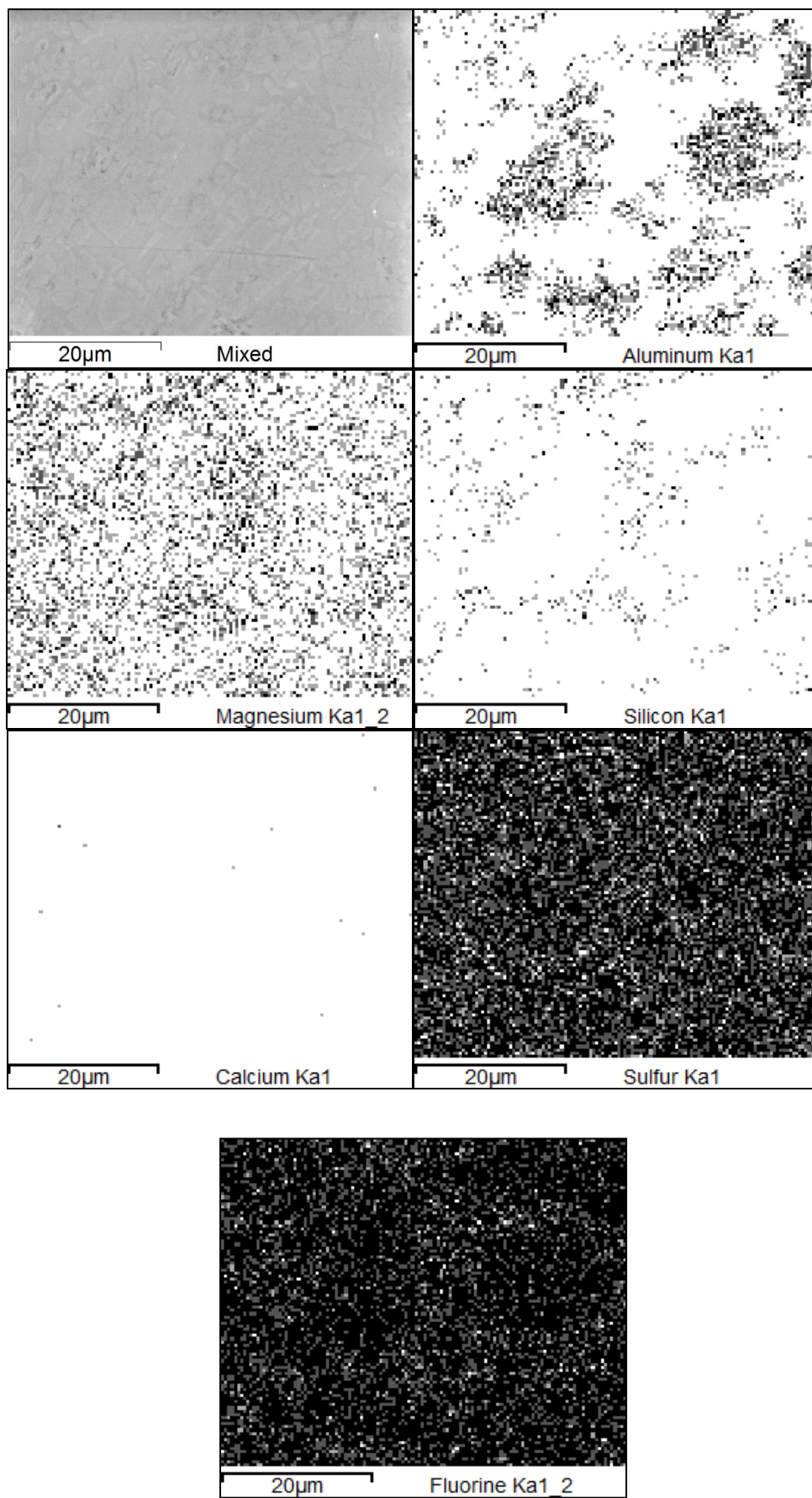


Figura 32. Mapeamento da dispersão dos elementos na amostra B.

Novamente, é possível observar a dispersão de cálcio por toda a amostra (figura 32), enquanto alumínio possui uma região preferencial, na matriz. Observa-se também que o magnésio e o silício encontram-se concentrados em toda a amostra, porém, ao se observar criteriosamente, é possível perceber que ambos possuem uma concentração maior em regiões específicas da amostra. Nota-se também que o enxofre acompanha este comportamento, com uma concentração levemente superior nos contornos das regiões ricas em silício, onde a basicidade é um pouco superior. O flúor, por sua vez, não apresenta resultados significantes, visto que este encontra-se quase que em sua totalidade ligado ao cálcio, elemento que se encontra muito concentrado em toda a amostra, concedendo ao flúor uma dispersão na amostra (tabela 20).

#### 4.3.3. Amostra C

A tabela 21 apresenta a composição elementar da região analisada da amostra C, e a figura 33 apresenta o resultado do mapeamento.

Tabela 21. Composição elementar da região analisada na figura 33 (% em massa).

<b>O</b>	<b>Mg</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>S</b>	<b>Ca</b>
45,776	6,047	8,82	9,986	0,185	19,427

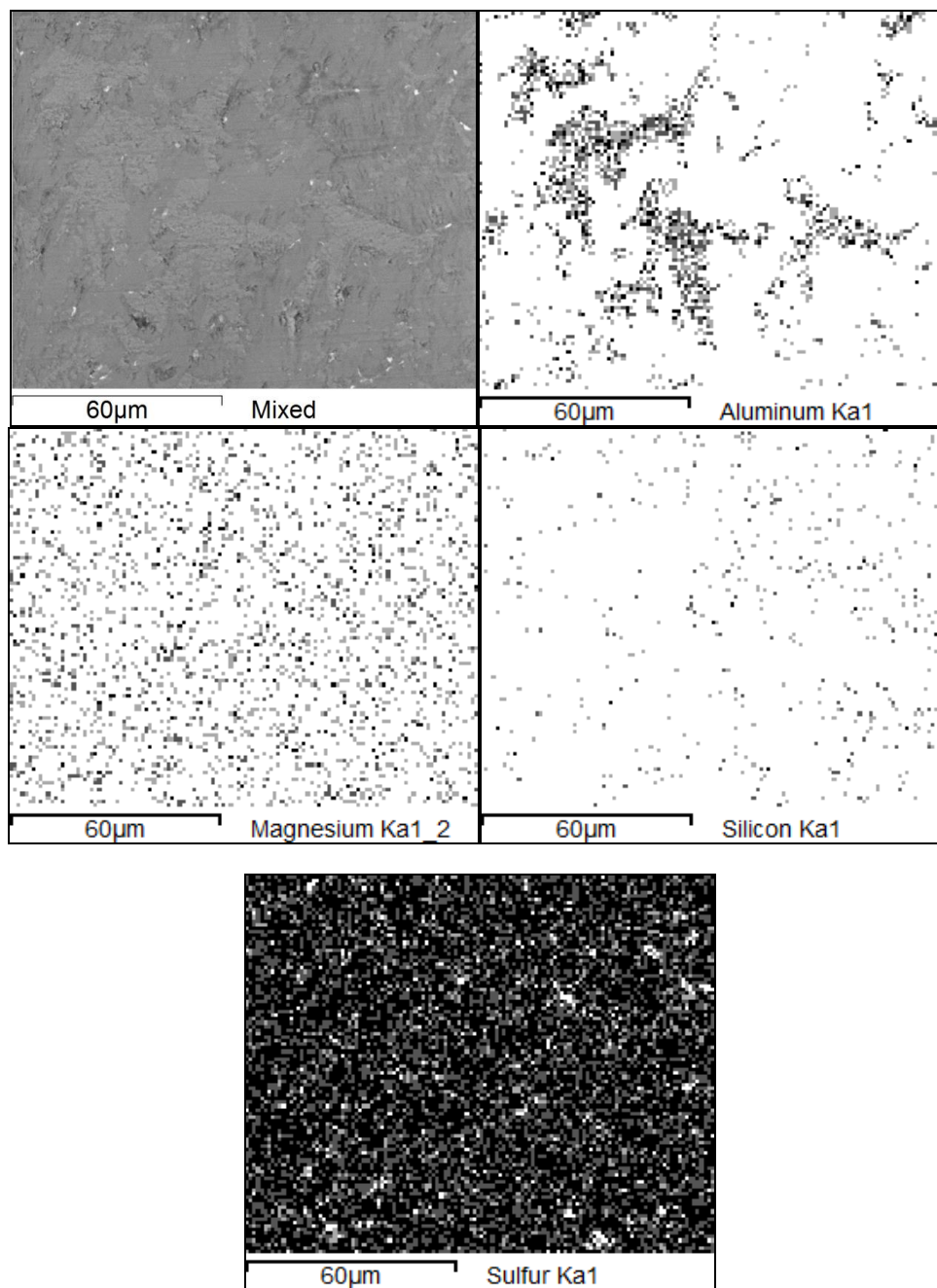


Figura 33. Mapeamento da dispersão dos elementos na amostra C.

Pelo resultado do mapeamento desta amostra (figura 33), é possível verificar que os elementos cálcio, magnésio e silício encontram-se dispersos em toda matriz, assim como o enxofre, que não apresenta uma fase preferencial. Nota-se, no entanto, que o alumínio está concentrado na matriz, fazendo com que se conclua que a outra fase possa ser caracterizada como rica em cálcio, silício e magnésio, diferindo da matriz por não possuir alumínio (tabela 21).



#### 4.3.4. Amostra D

A tabela 22, a seguir, apresenta a composição elementar da região analisada na amostra D, e a figura 33 apresenta o resultado do mapeamento.

Tabela 22. Composição elementar da região analisada na figura 34 (% em massa).

O	Mg	Al	Si	S	Ca
37,548	4,454	6,392	7,909	1,022	31,513

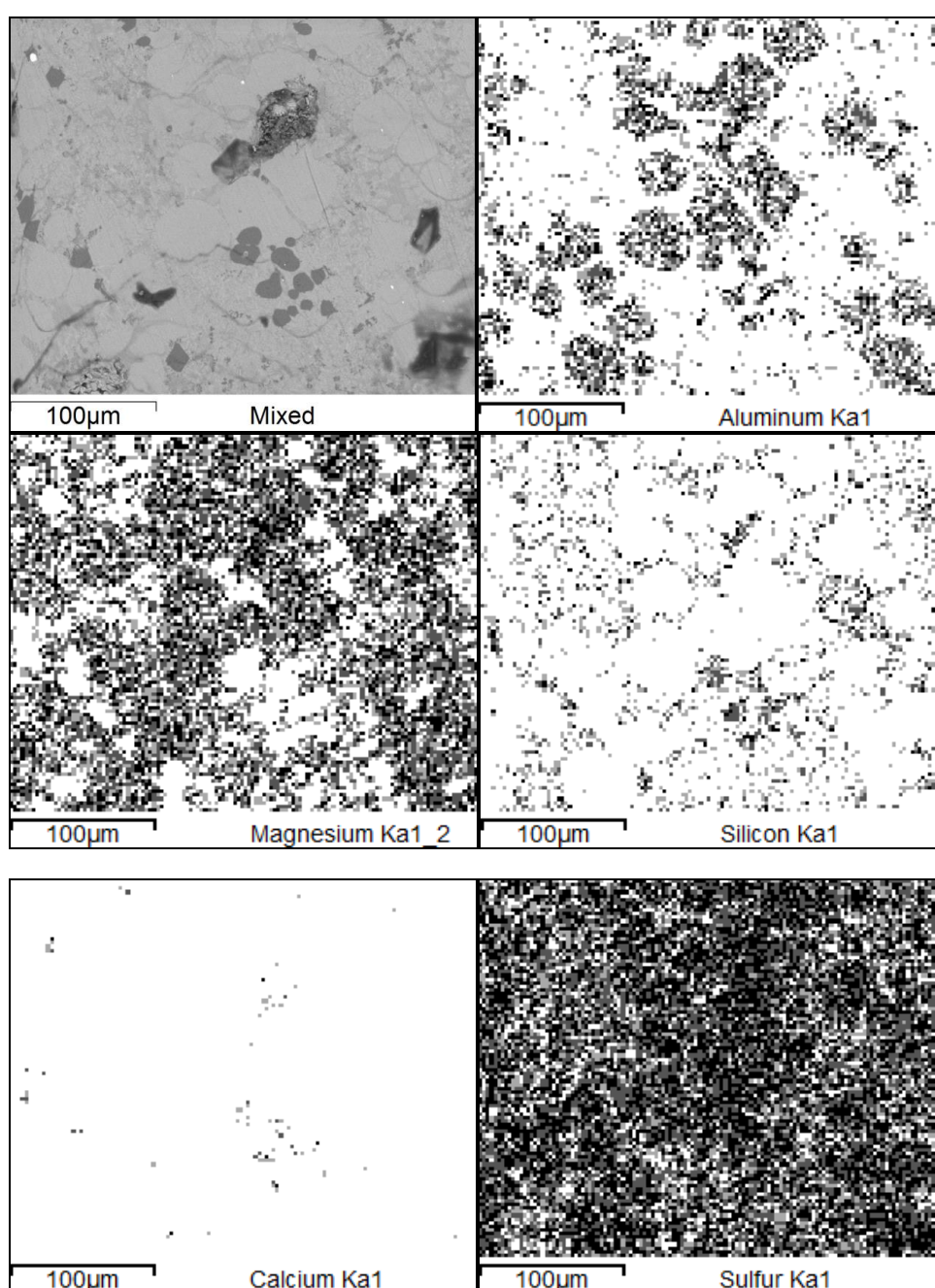


Figura 34. Mapeamento da dispersão dos elementos na amostra D.

O mapeamento efetuado na amostra D (figura 34) também teve como resultado a predominância de cálcio em toda a amostra, mas desta vez, também é possível observar que este cálcio está ligado com alumínio e silício, sendo que este último encontra-se muito mais concentrado na fase com o aspecto circular, comprovando a idéia inicial desta fase ser um cálcio silicato. Além disso, é válido notar a concentração de magnésio na fase mais escura e na sua redondeza como já visto anteriormente. O enxofre, por sua vez, aparece mais disperso, sem nenhum indício do porque deste comportamento (tabela 22).

#### 4.3.5. Amostra E

A tabela 23 apresenta a composição elementar da região analisada na amostra E, seguida pela figura 35, que apresenta o resultado do mapeamento.

Tabela 23. Composição elementar da região analisada na figura 35 (% em massa).

<b>O</b>	<b>Mg</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>S</b>	<b>Ca</b>
43,236	8,064	7,37	9,295	0,592	23,716

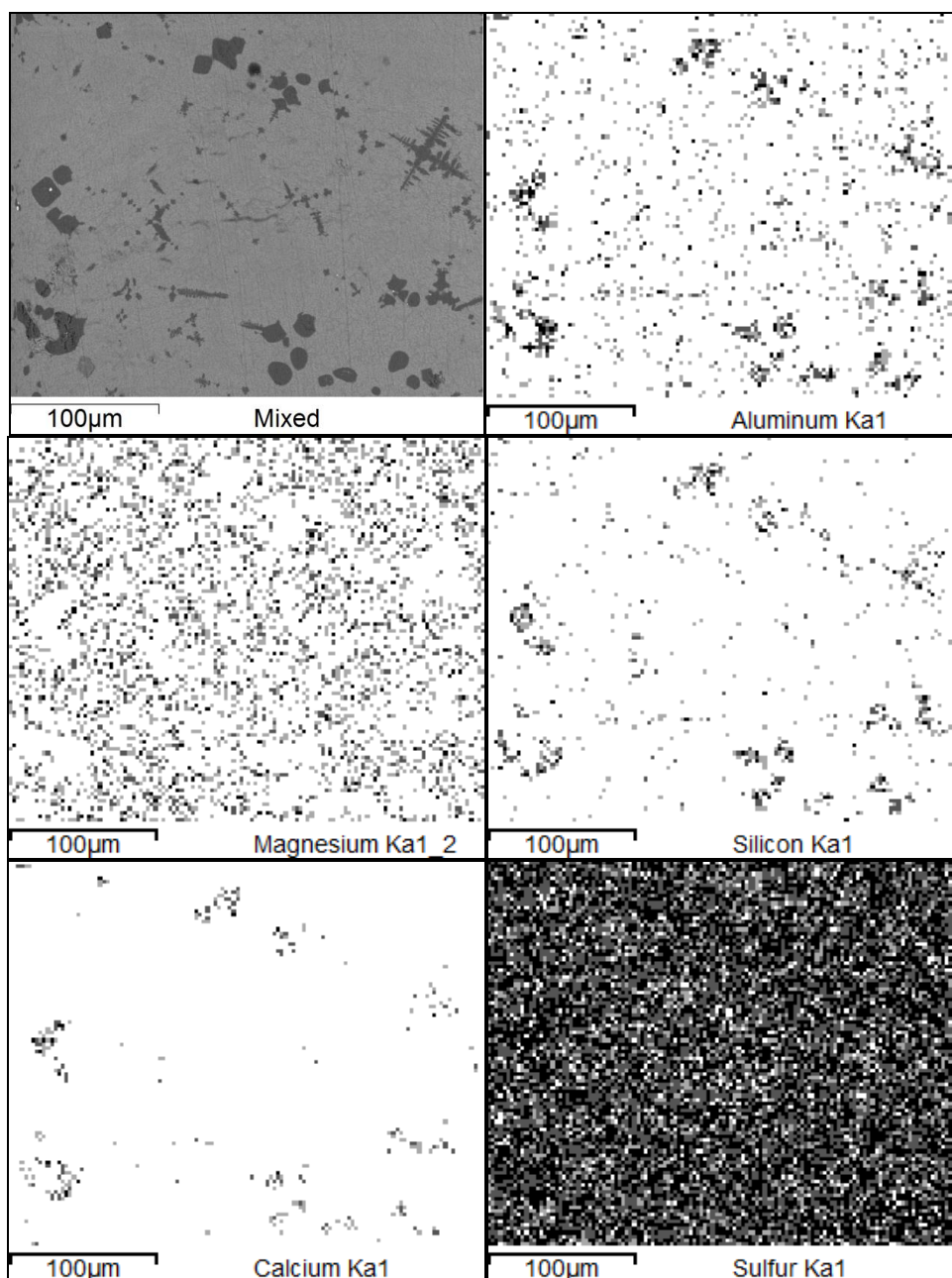


Figura 35. Mapeamento da dispersão dos elementos na amostra E.

Observando o resultado da análise (figura 35), nota-se que o cálcio apresenta um comportamento diferente do visto anteriormente, estando mais concentrado na matriz junto com o silício e o alumínio, enquanto pouco concentrado na fase mais escura, rica apenas em magnésio. Para o alumínio e o silício, nota-se que possuem maior concentração em fases circulares dispersas na matriz, mesmo que não seja muito diferente da concentração na matriz (tabela 23).

#### 4.3.6. Amostra F

A tabela 24 apresenta a composição elementar da região analisada na amostra F, seguida pela figura 36, que apresenta o resultado do mapeamento.

Tabela 24. Composição elementar da região analisada na figura 36 (% em massa).

O	Mg	Al	Si	S	Ca
36,979	2,06	7,656	6,791	1,082	39,825

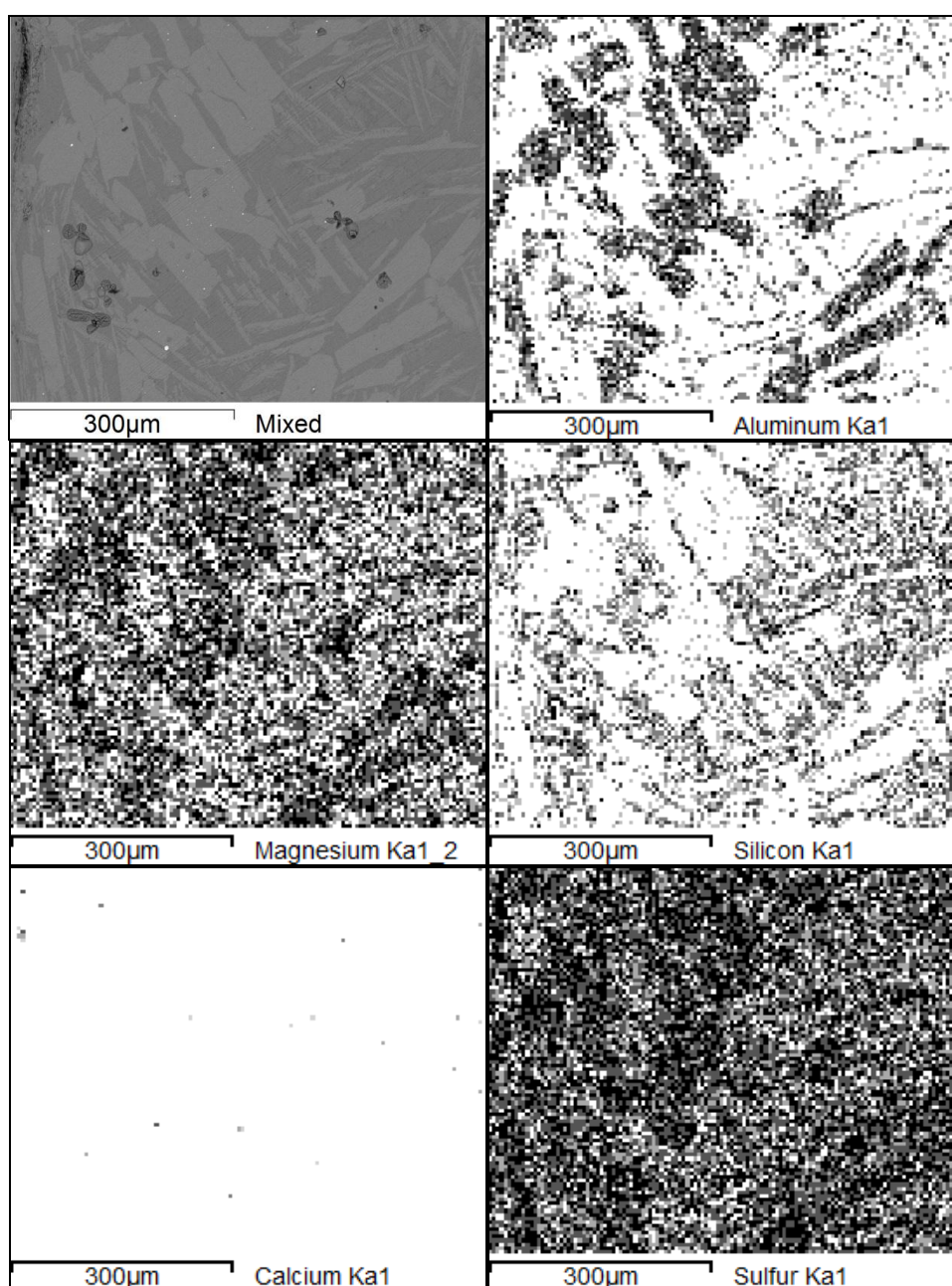


Figura 36. Mapeamento da dispersão dos elementos na amostra F.

O que se pode perceber nesta análise (figura 36) é que o cálcio predomina em toda a amostra, enquanto o alumínio e o magnésio tendem a ficar combinados na matriz e o silício é predominante na fase mais clara. Também é possível notar que o enxofre aparece um pouco mais concentrado na matriz, provavelmente devido ao menor teor de silício (maior basicidade binária). A tabela 24 apresenta a composição elementar das regiões.

Com relação à análise de mapeamento, pode-se observar em todas as amostras uma homogeneidade em relação às fases encontradas. Pode-se afirmar ainda, que são similares às encontradas no item 4.2 deste trabalho.

#### 4.4. Difração de Raios X

Para cada amostra, é mostrado o gráfico obtido e os gráficos-padrão de compostos que melhor se ajustam ao gráfico da amostra.

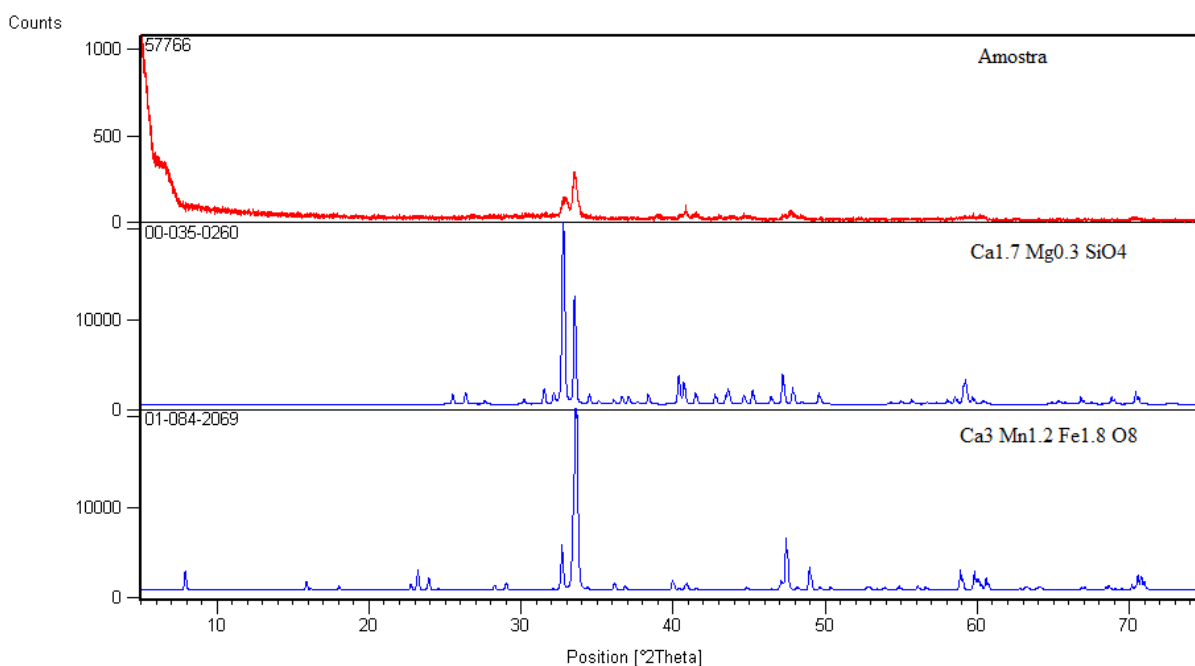


Figura 37. Análise de difração da amostra A.

Na análise da amostra A (figura 37) foram comprovadas a presença de duas fases principais: Bredigite ( $\text{Ca}_{1.7} \text{Mg}_{0.3} \text{SiO}_4$ ) e cálcio manganês ( $\text{Ca}_3 \text{Mn}_{1.2} \text{Fe}_{1.8} \text{O}_8$ ). Na figura 37, são apresentados os picos que foram caracterizados como sendo destas fases. Nota-

se que ambas as fases apresentam uma maior contagem na região entre 30 e 40 e uma contagem baixa na região entre 0 e 30.

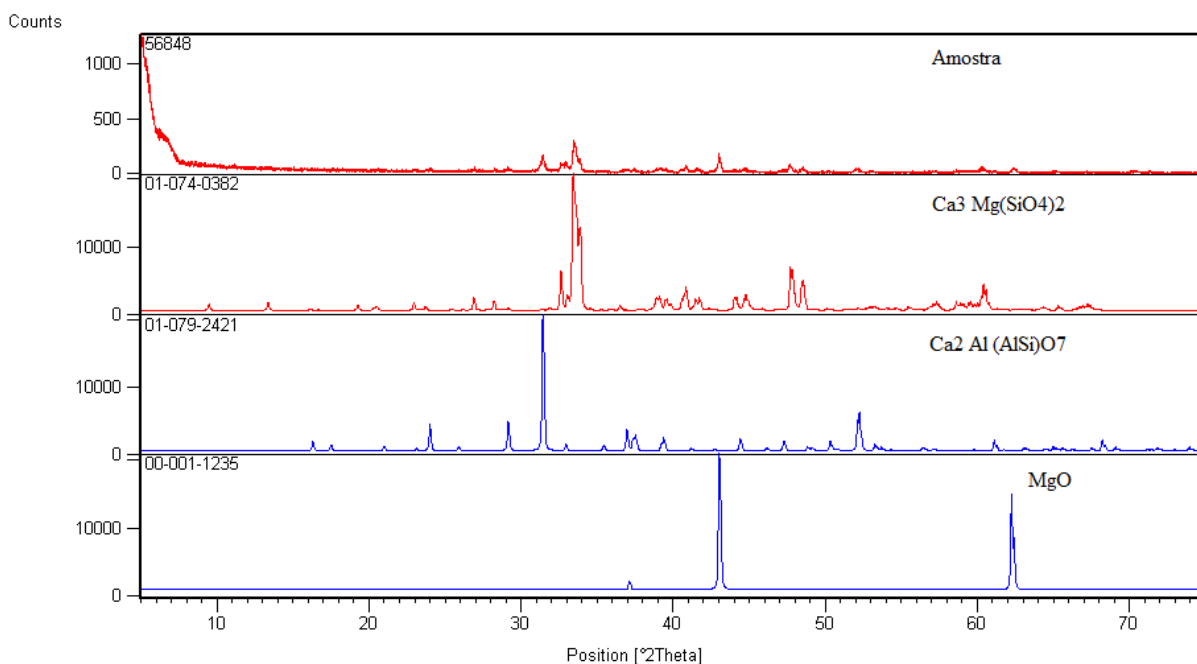


Figura 38. Análise de difração da amostra B.

A amostra B (figura 38) apresenta um comportamento similar ao da amostra A, porém as fases encontradas foram caracterizadas como Merwinite ( $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ ), Gehlenite ( $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7$ ) e Periclase ( $\text{MgO}$ ). Este resultado coincide com a análise de MEV, na qual também foi caracterizada a fase periclase, porém não foi evidenciada a presença de fases com flúor, fazendo-se com que se possa concluir que este se encontra completamente dissolvido na matriz.

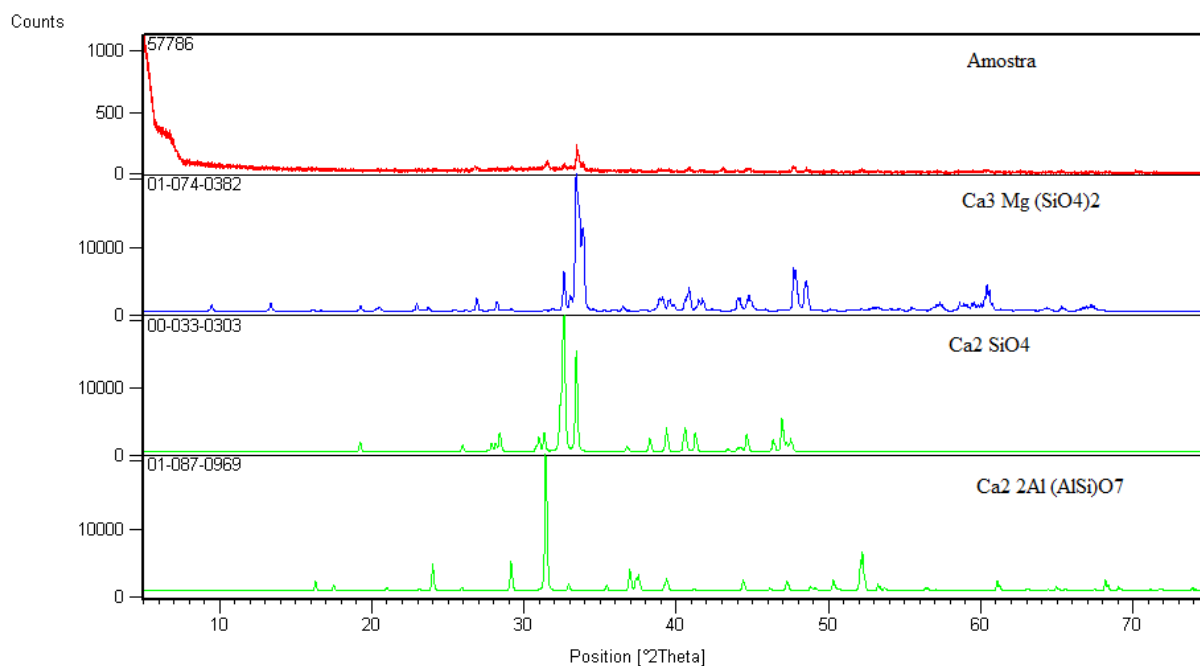


Figura 39. Análise de difração da amostra C.

Como visto anteriormente, a amostra C (figura 39) também apresentou uma maior contagem na região entre 30 e 40, assim como uma região de baixa contagem entre 0 e 30. As fases identificadas foram caracterizadas como: Merwinite ( $\text{Ca}_3 \text{Mg} (\text{SiO}_4)_2$ ), Cálcio Silicato ( $\text{Ca}_2 \text{SiO}_4$ ) e Gehlenite ( $\text{Ca}_2 \text{Al} (\text{AlSi})\text{O}_7$ ). Apesar da composição similar, mesmo possuindo quase o dobro de magnésio da amostra B, a amostra C não apresenta a fase periclase, provavelmente devido à presença de fluorita, a qual aumenta a fluidez da amostra, fazendo com que o limite de solubilidade da matriz aumente.

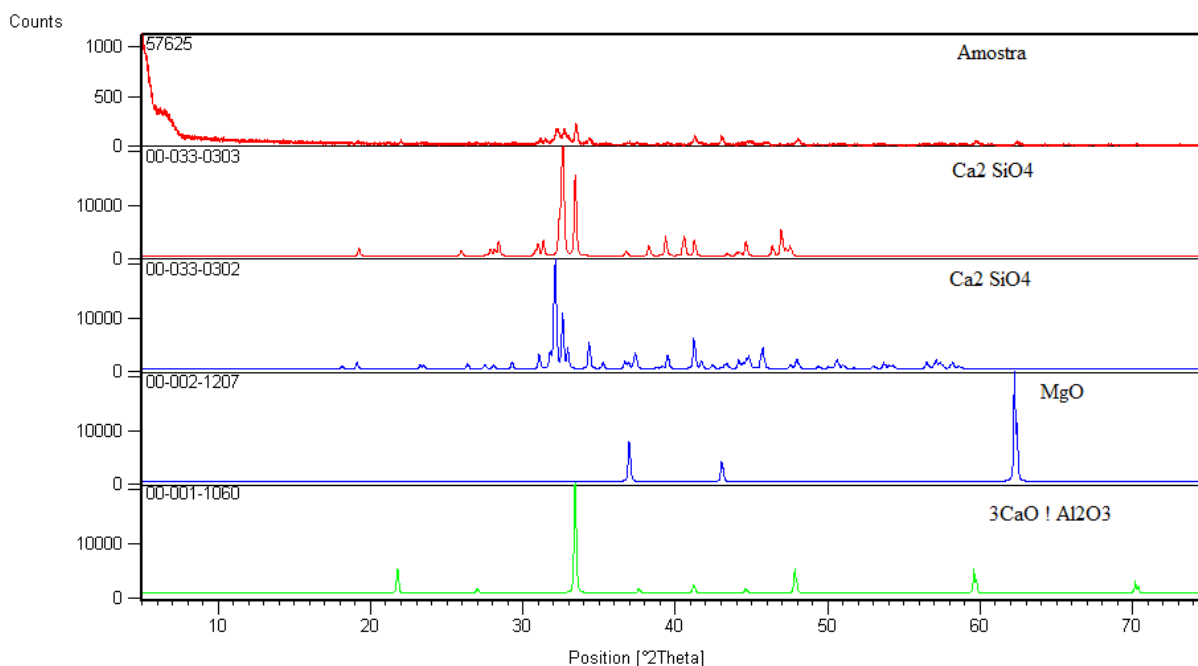


Figura 40. Análise de difração da amostra D.

Observando-se o resultado da análise da amostra D (figura 40), é facilmente verificada uma diferença básica das outras amostras: o número de fases encontradas. Tal resultado pode ser causado devido ao resfriamento lento da amostra, que nos diz que esta obteve mais tempo para que ocorresse a cristalização. As fases encontradas nesta análise são Larnite ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ), cálcio silicato ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ), Periclase ( $\text{MgO}$ ) e cálcio aluminato ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ). A presença de cálcio aluminatos e cálcio silicatos, pode ser vista no mapeamento da dispersão de elementos, onde este aparece muito concentrado junto ao cálcio e ao silício na matriz, fazendo com que se conclua que devido a maior concentração de cálcio na amostra, o silício e o alumínio preferiram reagir com o cálcio ao invés de entre si, visando diminuir a energia livre do cálcio. Já a fase periclase, pode ser observada tanto nas análises de EDS (fase mais escura) quanto no mapeamento, devido a esta fase estar presente dispersa em toda amostra.



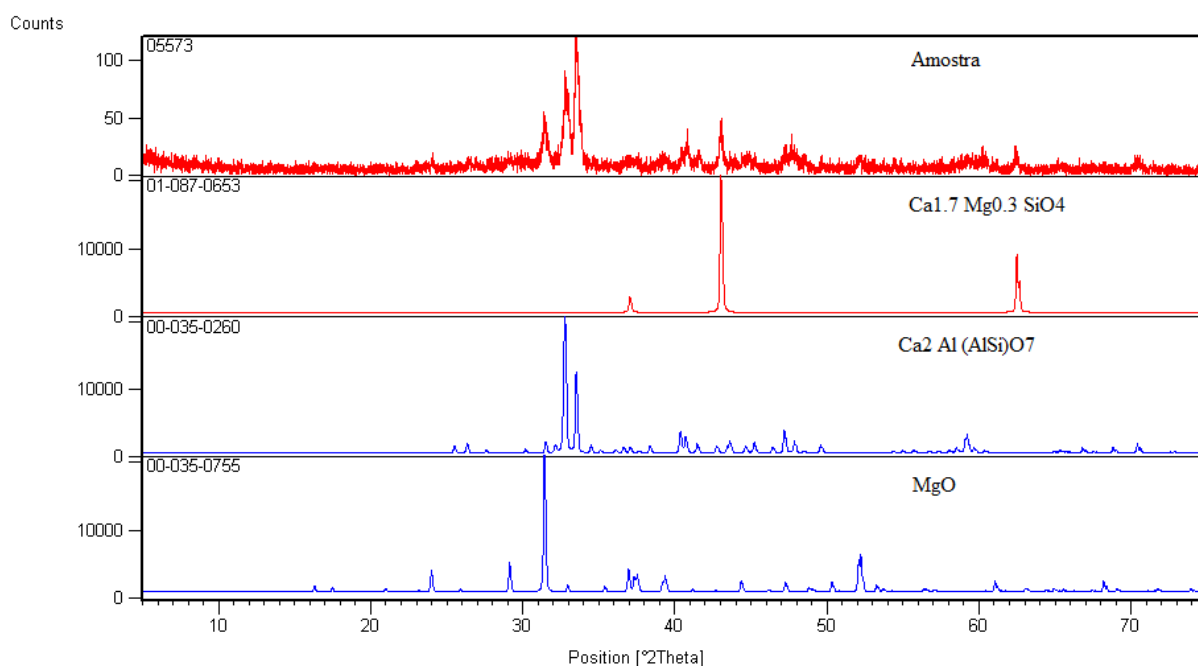


Figura 41. Análise de difração da amostra E.

Na análise da amostra E (figura 41), o difratograma apresentou um comportamento diferente das amostras anteriores, apresentando uma grande quantidade de picos. Novamente foram caracterizadas as fases bredigite ( $\text{Ca}_{1.7} \text{Mg}_{0.3} \text{SiO}_4$ ), gehlenite ( $\text{Ca}_2 \text{Al} (\text{AlSi})\text{O}_7$ ) e periclase ( $\text{MgO}$ ). A fase periclase, no entanto, apresentou poucos picos, contradizendo a análise de EDS, que deu como resultado uma grande quantidade de magnésio disperso na amostra. Já as fases bredigite e gehlenite podem ser observadas no mapeamento da amostra na matriz, a qual é rica em cálcio, silício e alumínio.

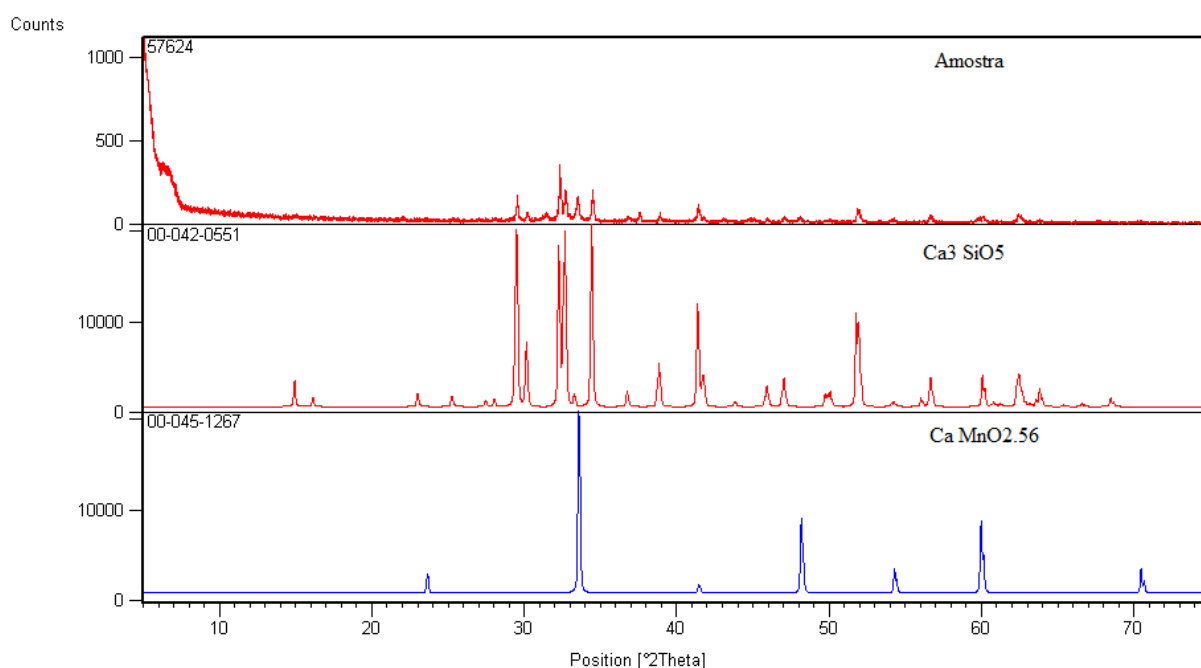


Figura 42. Análise de difração da amostra F.

Os resultados obtidos na análise de difração da amostra F (figura 42) concluíram a presença de duas fases: Cálcio silicatos e Cálcio Manganês. Ambas foram visualizadas, a primeira durante a análise de EDS e a segunda durante o mapeamento de uma região da amostra. Por este mapeamento ter resultados duvidosos, devido a não constar a presença de magnésio na amostra e, além disso, a fase estar presente apenas em algumas poucas regiões da amostra, o resultado será apenas mostrado nos anexos para que se possa visualizar o comportamento do manganês e do cálcio na amostra.

Aparentemente, é possível observar que a variação quantitativa da composição química das amostras não tem grande influência na formação dos compostos das escórias analisadas, visto que as análises de difração resultaram em fases muito similares para quase todas as amostras, exceto para a amostra F, que se revelou formada por cálcio silicatos e cálcio manganês. O que pode variar nas composições estudadas é o % em massa das fases formadas, o que será visto mais claramente na simulação termodinâmica.

Observando os difratogramas, é possível verificar que as amostras apresentam uma pequena quantidade de picos, característica que facilita a interpretação e comprova que as escórias apresentam uma estrutura mais amorfa.

Devido à grande presença de cálcio nas amostras, era de se esperar a identificação de óxido de cálcio livre, mas esta fase acabou não sendo identificada pela difração de raios x.

Entretanto, este resultado é coerente com as análises de EDS, onde todas as fases encontradas foram comprovadas na análise de difração de raios x. De qualquer forma, pode-se concluir que o CaO deve estar predominantemente ligado a outros elementos sob a forma de compostos complexos, comprovando a eficiente dissolução da cal, característica de fornos elétricos.

#### 4.5. Simulação Termodinâmica

Para um melhor entendimento da influência que a temperatura na panela tem sobre as frações sólidas e líquidas da escória, foram realizadas simulações termodinâmicas para duas temperaturas: 1600°C e 1550°C. Nota-se que algumas amostras apresentam uma maior estabilidade com a variação de temperatura, enquanto em outras a fração sólida aumenta bruscamente, comprovando a importância da temperatura na panela para a obtenção de um produto livre de inclusões e com menores perdas metálicas. Além disso, vale ressaltar o efeito da alumina e da fluorita na fração de fase líquida, o que comprova o poder fluidizante de ambos elementos, sendo que as amostras que contêm uma pequena quantidade de fluorita se mostraram muito mais fluídas que as outras amostras.

Outro resultado importante é a comprovação de que o flúor permanece apenas na fase líquida, predominantemente na forma de fluorita, porém com alguma fração de  $MgF_2$ , podendo-se concluir com isso que parte do cálcio da fluorita adicionada reage com os outros elementos do banho.

Além disso, com exceção da amostra F, todas as amostras apresentam o mesmo comportamento com a variação de temperatura quanto à composição da fase líquida: todas variam apenas a porcentagem de MgO, sendo que o CaO,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  permanecem com a mesma porcentagem nesta fase. As amostras com fluorita também possuem uma pequena variação, porém, por ser muito baixa, pode ser desconsiderada. Como dito anteriormente, a amostra F apresenta um comportamento diferente, visto que com a variação de temperatura imposta, o resultado apresentou a presença de  $aC_2S$ , composto que diminui tanto a fração de MgO, quanto de CaO e  $SiO_2$  da fração líquida.

Também com relação à amostra F, o resultado obtido inferiu a presença de uma fase de CaO sólido, a qual não foi observada em nenhuma das outras análises, podendo ser considerado como um erro da simulação.

A seguir, estão apresentadas as tabelas com a composição das fases, bem como suas frações na amostra, para ambas as temperaturas.

1600°C		
Composto	Fase Líquida (% em massa)	MeO (% em massa)
<b>MgO</b>	8,23	4,42
<b>SiO<sub>2</sub></b>	22,25	ND
<b>CaO</b>	47,71	0,01
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	14,10	0,01
<b>CaF<sub>2</sub></b>	2,76	ND
<b>MgF<sub>2</sub></b>	0,53	ND

1550°C		
Composto	Fase Líquida (% em massa)	MeO (% em massa)
<b>MgO</b>	7,54	5,13
<b>SiO<sub>2</sub></b>	22,25	ND
<b>CaO</b>	47,67	0,01
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	14,10	ND
<b>CaF<sub>2</sub></b>	2,81	ND
<b>MgF<sub>2</sub></b>	0,49	ND

<b>Fração líquida</b>	95,56
<b>Fração de MeO</b>	4,44

<b>Fração líquida</b>	94,86
<b>Fração de MeO</b>	5,14

Figura 43. Resultado da simulação da amostra A à 1600°C à esquerda e à 1550°C à direita.

1600°C		
Composto	Fase Líquida (% em massa)	MeO (% em massa)
<b>MgO</b>	11,29	4,91
<b>SiO<sub>2</sub></b>	22,13	ND
<b>CaO</b>	40,52	0,01
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	21,13	0,02
<b>CaF<sub>2</sub></b>	ND	ND
<b>MgF<sub>2</sub></b>	ND	ND

1550°C		
Composto	Fase Líquida (% em massa)	MeO (% em massa)
<b>MgO</b>	10,44	5,75
<b>SiO<sub>2</sub></b>	22,13	ND
<b>CaO</b>	40,52	0,01
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	21,14	0,01
<b>CaF<sub>2</sub></b>	ND	ND
<b>MgF<sub>2</sub></b>	ND	ND

<b>Fração líquida</b>	95,07
<b>Fração de MeO</b>	4,93

<b>Fração líquida</b>	94,23
<b>Fração de MeO</b>	5,77

Figura 44. Resultado da simulação da amostra C à 1600°C à esquerda e à 1550°C à direita.

1600°C			1550°C			
Composto	Fase Líquida (% em massa)	MeO (% em massa)	Composto	Fase Líquida (% em massa)	MeO (% em massa)	aC2S (% em massa)
MgO	4,90	1,23	MgO	3,76	1,96	ND
SiO2	16,74	ND	SiO2	15,95	NA	ND
CaO	57,34	0,01	CaO	55,60	0,01	ND
Al2O3	19,78	ND	Al2O3	19,86	ND	ND
CaF2	ND	ND	CaF2	ND	ND	ND
MgF2	ND	ND	MgF2	ND	ND	ND
			Mg2SiO4	ND	ND	0,04
			Ca2SiO4	ND	ND	2,41

Fração de CaO(s)	7,24
Fração Líquida	91,61
Fração de MeO	1,15

Fração de CaO(s)	7,60
Fração Líquida	88,31
Fração de MeO	1,82
Fração de aC2S	2,27

Figura 45. Resultado da simulação da amostra F à 1600°C à esquerda e à 1550°C à direita.

1600°C		
Composto	Fase Líquida (% em massa)	MeO (% em massa)
MgO	5,16	6,08
SiO2	16,93	ND
CaO	53,29	0,03
Al2O3	18,49	0,01
CaF2	ND	ND
MgF2	ND	ND

1550°C			
Composto	Fase Líquida (% em massa)	MeO (% em massa)	aC2S (% em massa)
MgO	4,26	6,92	ND
SiO2	14,89	ND	ND
CaO	49,58	0,03	ND
Al2O3	18,50	ND	ND
CaF2	ND	ND	ND
MgF2	ND	ND	ND
Mg2SiO4	ND	ND	0,12
Ca2SiO4	ND	ND	5,7

Fração líquida	93,87
Fração de MeO	6,13

Fração líquida	87,23
Fração de MeO	6,95
Fração de aC2S	5,82

Figura 46. Resultado da simulação da amostra D à 1600°C à esquerda e à 1550°C à direita.

1600°C		
Composto	Fase Líquida (% em massa)	MeO (% em massa)
MgO	9,38	9,57
SiO <sub>2</sub>	20,98	ND
CaO	41,88	0,02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,41	0,03
CaF <sub>2</sub>	0,59	ND
MgF <sub>2</sub>	0,15	ND

Fração líquida	90,39
Fração de MeO	9,61

1550°C		
Composto	Fase Líquida (% em massa)	MeO (% em massa)
MgO	8,65	10,3
SiO <sub>2</sub>	20,98	ND
CaO	41,87	0,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,42	0,01
CaF <sub>2</sub>	0,61	ND
MgF <sub>2</sub>	0,14	ND

Fração líquida	89,68
Fração de MeO	10,32

Figura 47. Resultado da simulação da amostra B à 1600°C à esquerda e à 1550°C à direita.

1600°C		
Composto	Fase Líquida (% em massa)	MeO (% em massa)
MgO	8,03	8,12
SiO <sub>2</sub>	19,89	NA
CaO	45,61	0,02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,31	0,02
CaF <sub>2</sub>	0,00	NA
MgF <sub>2</sub>	0,00	NA

Fração líquida	91,84
Fração de MeO	8,16

1550°C		
Composto	Fase Líquida (% em massa)	MeO (% em massa)
MgO	7,33	8,82
SiO <sub>2</sub>	19,89	NA
CaO	45,61	0,02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,32	0,01
CaF <sub>2</sub>	0,00	NA
MgF <sub>2</sub>	0,00	NA

Fração líquida	91,16
Fração de MeO	8,84

Figura 48. Resultado da simulação da amostra E à 1600°C à esquerda e à 1550°C à direita.

## CONCLUSÕES

As análises realizadas serviram para ampliar o conhecimento do comportamento de escórias sintéticas a altas temperaturas, em busca de um melhor entendimento do comportamento das fases formadas.

As análises de MEV e fluorescência de raio x não puderam ser comparadas de forma quantitativa devido ao caráter semi-quantitativo da análise de MEV, porém pode-se destacar que os elementos principais são os mesmos nas duas técnicas.

Com relação à análise de mapeamento, pôde-se observar em todas as amostras, uma homogeneidade em relação às fases encontradas, similares às aquelas encontradas na análise de MEV.

O resultado de difração foi coerente com as análises de EDS, onde todas as fases encontradas foram comprovadas. De qualquer forma, pôde-se concluir que o CaO deve estar predominantemente ligado a outros elementos, sob a forma de compostos complexos, comprovando a eficiente dissolução da cal.

Além disso, todas as análises obtiveram resultados similares quanto à composição das fases, sendo que a presença destas foi comprovada através da simulação termodinâmica, demonstrando a efetividade do software.

Segundo o diagrama pseudo ternário de escórias CMAS, com a composição e com a faixa de temperatura que as amostras foram submetidas, as escórias deveriam ser completamente líquidas, porém, em todas elas foi possível observar outras fases, sendo que algumas possuíam uma pequena diferença da matriz, mostrando que, provavelmente, se mais tempo fosse dado, as duas fases poderiam se combinar formando apenas uma.

A metodologia estabelecida para a análise das escórias provou-se muito eficaz, sendo de rápida preparação e de baixo custo.

## **SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Neste trabalho foram avaliadas apenas amostras da planta industrial, sendo que a composição de cada amostra não era pontualmente estabelecida, portanto, caberia um trabalho para avaliar amostras em escala laboratorial, onde seria possível uma melhor comparação entre o diagrama ternário e a simulação termodinâmica.



## REFERÊNCIAS

ASTH, H.G. **Desenvolvimento de escórias de refino secundário para o forno panela da V&M do Brasil**. 2011. 126 p. Dissertação (Mestrado em engenharia) -Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais.

BAPTISTA, A. L. B., **O Ensaio Metalográfico no Controle da Qualidade**. 1998 UFF/EEIMVR.

BROILO, L.R. **Caracterização de inclusões no aço SAE 1050 modificado**. 2011. 59 p. Dissertação (Graduação em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

BRUCH, R. **Estudo das perdas térmicas de painéis entre o vazamento no forno elétrico à arco e o transporte para o forno-panela**. 2012. 90p. Dissertação (Mestrado em engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos**. São Paulo, ABM, 6ªed, 1988.

DAOUD, I. L. A. **Estudo numérico do escoamento e do comportamento de inclusões não-metálicas em distribuidores de lingotamento contínuo de aço**. 2006. 116p. Dissertação (Mestrado em engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

FERREIRA, N.F., **Controle da temperatura do aço líquido em uma aciaria elétrica**. 2000. 127 p. Tese (doutorado em engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

FERREIRA, F.B., **Análise e verificação de variáveis do processo como causas para o sucateamento por macroinclusões em uma aciaria de aços especiais**. 2011. 69 p. Dissertação (Graduação em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre

FREARSON, J.P.H; UREN, J.M. **Investigation of a Ground Granulated Blast Furnace Slag Containing Merwinitic Crystallization**. Em: MALHOTRA, V.M. Fly ash, silica fume, slag, and natural pozzolans in concrete. Detroit : ACI, 1986. v.2, p.1401-1421. (ACI - Special Publication 91).

FRUEHAN, R. **The making, shaping and treating of steel. Steelmaking and Refining**. Vol.11º ed. Pittsburgh, the AISE steel foundation, 1998.

GOSH, A. **Secondary Steelmaking**. 2001.

INTERNATIONAL IRON AND STEEL INSTITUTE. **The Electric Arc Furnace**. 1986. Bélgica.

JANCÍKOVÁ, Z., ŠVEC, P. **Prediction of chemical composition of refining slag with exploitation of artificial neural networks**. 2006.VŠB - Technical University of Ostrava.

JOHN, V. M. **Cimentos de escória ativada com silicatos de sódio**. 1995. 200 p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica. Universidade de São Paulo, São Paulo.

KISS, F.J. **Introdução à operação do microscópio eletrônico de varredura**. Porto Alegre: Escola de Engenharia - UFRGS, 1992.

KLUG, H.P. ; ALEXANDER, L.E. **X-ray diffraction procedures**. John Wiley & Sons, 1954.

JOHN, A. L. **Melhorias no Desempenho dos Injetores Supersônicos em Operação em um Forno Elétrico a Arco**. 2009. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

JUNIOR, V. G. S. **Verificação do efeito de injeção de gás através de válvulas submersas multiporos sobre a lingotabilidade e limpeza do aço**. 2009. 114p. Dissertação (Mestrado em engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

LAIT, J. E.; BRIMACOMBE, J. K. **Solidification During Continuous Casting of Steel**. ISS Transactions, vol. 1, 1982, p. 1-13.

LASCOSQUI, P.S.B. **Avaliação da Limpeza do Aço Líquido Através da Modelagem Matemática do Desgaseificador – RH da Companhia Siderúrgica de Tubarão – CST**. 2006. 86 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – REDEMAT, Minas Gerais.

MACHADO, A.T. **Estudo comparativo dos métodos de ensaio para avaliação da expansibilidade das escórias de aciaria**. 2000. 135 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

MACHADO, M.L.P., **Elaboração, refino e lingotamento do aço**. Centro Federal de Educação do Espírito Santo, 2007. 106 p.

MANCIO, M. **Contribuição ao estudo do fenômeno da instabilidade volumétrica das escórias de aciaria elétrica**. 2001. 160 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

MARCON, L. **Estudo da Evolução das Inclusões do Aço SAE 8620 com o Tratamento de Inclusões com Cálcio em Escala Laboratorial**. 2007. 93p. Dissertação (Mestrado em engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

MASUERO, A.B. **Estabilização das escórias de aciaria elétrica com vistas a sua utilização como substituição ao cimento**. 2001. 267 p. Tese (Doutorado em Engenharia). – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

MATOS, M.; CARVALHO, J. L. R.; ETRUSCO, G.; ANDRADE, S. L.; RAMOS, H. N. O. **Tecnologia de Fabricação do Aço Líquido**. 2.ed. Belo Horizonte: UFMG, 1983. 5v. v.4.

MIKI, Y.; THOMAS, B. G. **Modeling of inclusion removal in a tundish**. Metallurgical Transactions B, v.30B, n.4, p.639-654, 1999.

MILLMAN et al., **Clean Steel – Basic Features and Operation Practices**. ISIJ Study on clean steel, p. 39-58, 2004.

MOTZ H.; GEISELER, J. **Products of steel slags an opportunity to save natural resources**. Waste management, v. 21, p. 285-293, 2001.

PAYANDEH, Y.; SOLTANIEH, M. **Oxide Inclusions at Different Steps of Steel Production**. Journal of Iron and Steel Research, International. p. 39-46, 2007.

PRETORIUS, E.; CARLISLE, R. **Foamy slag fundamentals and their practical application to electric furnace steelmaking**. 1998.

PRETORIUS, E. **Fundamentals of EAF and ladle slags and Ladle refining principles**, Baker Refractories, 1998. 73p.

ROCABOIS, P.; LEHMANN, J.; GATELLIER, C.; TERES, J.P. **Non-metallic inclusion entrapment by slags: laboratory investigation**. Ironmaking and Steelmaking, v. 3, 2003.

ROCHA, B.P. **Estudo da viabilidade da reutilização da escória do refino secundário no forno elétrico a arco**. 2011. 52p. Dissertação (Graduação em engenharia) – Escola Politécnica, Universidade federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SCHREWE, H. F. **Continuous Casting of Steel – Fundamental Principles and Practice**. Alemanha: Stahl Eisen, 1987. 194 p.

SILVA M. J. S. **Redução do Consumo Específico de Eletrodos de Grafita nos Fornos Elétricos à Arco da Aciaria da Gerdau Riograndense**. 2005. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

VILELA, A. C. F. **Geração e processamento da escória de aciaria e sua transformação em agregado siderúrgico**. Em: SUSTENTABILIDADE DO SETOR SIDERÚRGICO, 2006, São Paulo. **Workshop eletrônicos**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalúrgica e Materiais, 2006. Disponível em:  
<[www.abmbrasil.com.br/cim/download/Workshop%20Agregado%209h.pps](http://www.abmbrasil.com.br/cim/download/Workshop%20Agregado%209h.pps)>. Acesso em: 06 de maio de 2013.

WCISŁO, Z., MICHALISZYN A., BAKA A. **Role of slag in the steel refining process in the ladle**. Em: Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 2012. v.55, p. 391-395.

ZHANG, L.F. **State of the Art in the Control of Inclusions in Tire Cord Steels – a Review**. Steel Research International, p. 158-159, 2006.

ZHANG, L.F. **Inclusions and Bubbles in Steel – A Review**. Journal of Iron and Steel Research, International. V. 13(3), p. 01-08, 2006.

## APÊNDICES



Figura 49. Imagem do moinho utilizado.

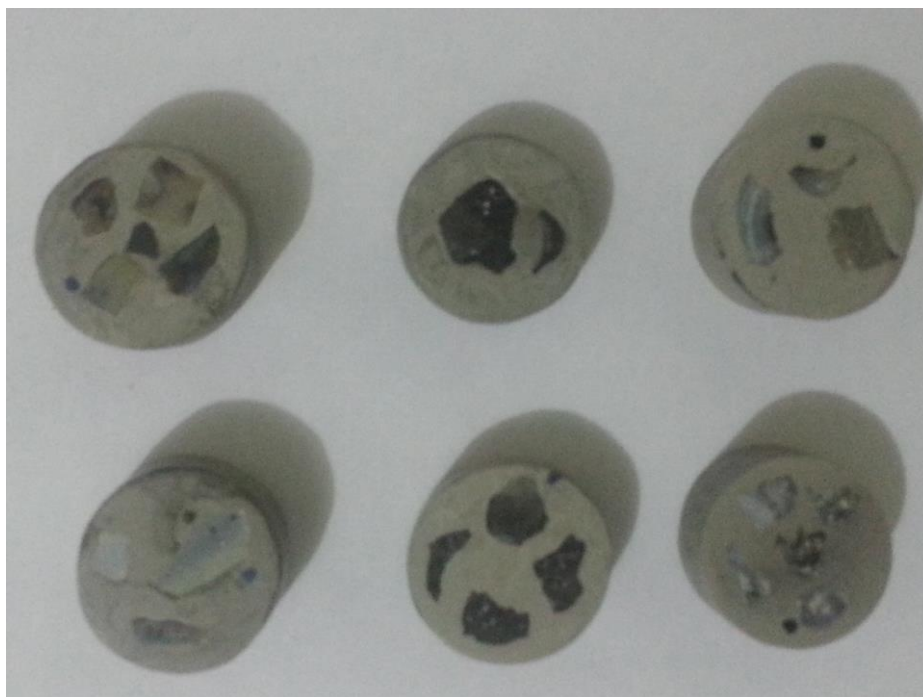


Figura 50. Imagem das amostras analisadas.



Figura 51. Imagem do MEV com EDS acoplado a esquerda.

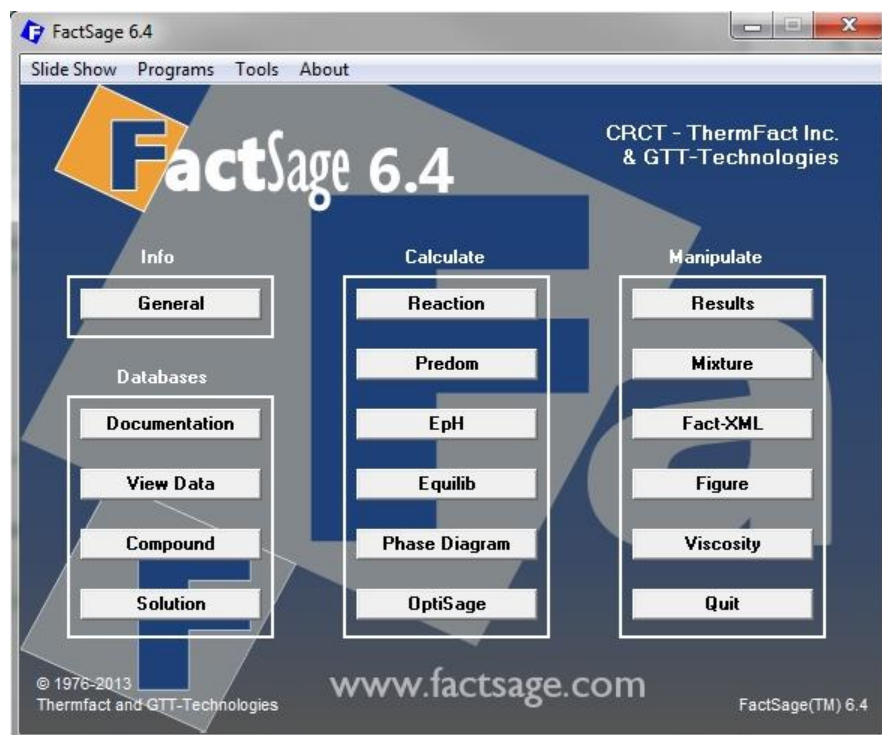


Figura 52. Interface do *FactSage*.

Tabela 25. Composição elementar das regiões analisadas na figura 12 (% em massa).

<b>REGIÃO</b>	<b>C</b>	<b>O</b>	<b>Na</b>	<b>Mg</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>S</b>	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Ti</b>	<b>Fe</b>	<b>Sn</b>	<b>Mn</b>	<b>Cl</b>
<b>1</b>	ND	44,177	0,296	2,904	10,224	17,054	0,219	4,876	17,432	0,530	1,287	1,000	ND	ND
<b>2</b>	15,448	29,082	0,253	3,445	3,105	12,386	ND	0,794	33,179	0,424	ND	1,406	ND	0,478
<b>3</b>	14,393	33,032	ND	4,902	5,051	10,958	0,226	0,236	30,246	0,439	ND	ND	0,330	ND

Tabela 26. Composição elementar das regiões analisadas na figura 13 (% em massa).

<b>REGIÃO</b>	<b>C</b>	<b>O</b>	<b>F</b>	<b>Na</b>	<b>Mg</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>S</b>	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Ti</b>	<b>Cl</b>
<b>4</b>	ND	41,154	3,152	0,417	5,942	6,133	11,004	0,450	0,274	30,919	0,268	0,289
<b>5</b>	7,554	36,523	1,566	3,040	4,747	5,408	9,945	0,316	0,399	29,295	0,333	0,874

Tabela 27. Composição elementar das regiões analisadas na figura 14 (% em massa).

<b>REGIÃO</b>	<b>C</b>	<b>O</b>	<b>F</b>	<b>Na</b>	<b>Mg</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>S</b>	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Ti</b>	<b>Mn</b>	<b>Sn</b>	<b>I</b>
<b>6</b>	3,841	37,692	6,810	ND	4,744	11,238	7,249	0,792	ND	26,276	0,321	0,232	0,482	0,320
<b>7</b>	3,719	38,740	5,100	ND	4,981	10,421	8,118	0,725	ND	27,170	0,316	0,261	ND	0,450

Tabela 28. Composição elementar das regiões analisadas na figura 15 (% em massa).

<b>REGIÃO</b>	<b>C</b>	<b>O</b>	<b>F</b>	<b>Na</b>	<b>Mg</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>S</b>	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Ti</b>	<b>Fe</b>	<b>Sn</b>	<b>I</b>
<b>8</b>	4,521	42,299	2,128	ND	8,378	4,971	9,852	0,330	ND	26,207	0,241	0,627	0,445	ND
<b>9</b>	4,306	41,512	2,845	ND	4,341	6,524	10,212	0,379	ND	28,474	ND	0,508	0,463	0,440
<b>10</b>	5,184	41,526	2,489	ND	4,272	6,137	10,575	0,392	ND	28,506	ND	0,465	ND	0,450

Tabela 29. Composição elementar das regiões analisadas na figura 17 (% em massa).

<b>REGIÃO</b>	<b>C</b>	<b>O</b>	<b>Mg</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>S</b>	<b>Ca</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>
<b>1</b>	6.531	43.288	34,226	3.594	3.340	ND	7.860	0.663	0.497
<b>2</b>	5.200	43.775	5.392	8.444	10.136	0.404	25.550	ND	ND

Tabela 30. Composição elementar das regiões analisadas na figura 18 (% em massa).

<b>REGIÃO</b>	<b>C</b>	<b>O</b>	<b>Mg</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>S</b>	<b>Ca</b>	<b>Ti</b>	<b>Sn</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Na</b>	<b>I</b>
<b>3</b>	5,628	41,572	6,086	2,519	13,867	0,119	29,138	ND	ND	0,343	0,294	ND	0,434
<b>4</b>	5,457	40,304	4,130	13,405	6,777	0,717	23,350	0,321	0,379	0,974	0,917	ND	0,379

Tabela 31. Composição elementar das regiões analisadas na figura 20 (% em massa).

<b>REGIÃO</b>	<b>C</b>	<b>O</b>	<b>Mg</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>S</b>	<b>Ca</b>	<b>Ti</b>	<b>Sn</b>	<b>Mn</b>	<b>Cr</b>	<b>Fe</b>	<b>Na</b>	<b>K</b>	<b>I</b>
<b>1</b>	9,130	48,560	4,250	8,420	12,840	1,190	13,820	0,270	0,580	0,350	ND	ND	0,350	1,240	ND
<b>2</b>	5,440	15,000	4,230	4,830	5,100	ND	9,206	ND	ND	0,780	0,570	54,850	ND	ND	ND
<b>3</b>	27,860	41,390	4,240	5,220	6,230	0,320	12,810	ND	ND	0,290	ND	ND	ND	0,160	ND
<b>4</b>	5,890	46,830	6,900	8,720	10,440	0,280	19,970	ND	ND	0,690	ND	ND	ND	ND	0,290

Tabela 32. Composição elementar das regiões analisadas na figura 22 (% em massa).

<b>REGIÃO</b>	<b>C</b>	<b>O</b>	<b>Mg</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>S</b>	<b>Ca</b>	<b>Ti</b>	<b>Sn</b>
<b>1</b>	3,373	41,459	5,134	9,864	6,486	1,384	31,460	0,241	0,597
<b>2</b>	3,502	42,034	2,993	4,764	11,098	0,709	34,345	ND	0,556

Tabela 33. Composição elementar das regiões analisadas na figura 24 (% em massa).

REGIÃO	C	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Mb	Sc	Mn	Sn	I
1	5,933	42,549	5,739	8,084	9,824	0,691	24,938	ND	0,443	0,228	0,345	1,227
2	3,744	42,088	2,653	1,892	13,932	ND	34,358	0,478	ND	ND	0,493	0,363
3	5,248	43,219	7,889	10,963	7,727	0,810	23,227	ND	ND	0,300	0,350	ND

Tabela 34. Composição elementar das regiões analisadas na figura 25 (% em massa).

REGIÃO	C	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Mn	Fe
4	7,357	44,569	5,165	7,444	10,322	0,559	24,397	0,188	ND
5	ND	44,905	42,576	2,634	3,185	0,145	5,678	0,228	0,563

Tabela 35. Composição elementar das regiões analisadas na figura 27 (% em massa).

REGIÃO	C	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Sn	I
1	3,804	37,665	1,769	5,819	7,514	0,773	41,503	0,656	0,496
2	3,483	36,984	1,705	5,665	8,267	0,796	41,943	0,562	0,604
3	3,309	36,912	2,234	8,344	6,747	1,104	40,621	0,729	ND

Tabela 36. Composição elementar das regiões analisadas na figura 28 (% em massa).

REGIÃO	C	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Sn	Mn	I
4	4,774	37,750	1,184	1,861	10,081	0,333	42,953	0,600	ND	0,464
5	4,137	36,504	2,408	11,162	4,209	2,116	38,033	0,515	0,277	0,639
6	4,136	39,044	3,718	11,844	4,494	2,036	33,470	0,642	0,392	ND



Tabela 37. Composição elementar da região analisada na figura 29 (% em massa).

<b>REGIÃO</b>	<b>C</b>	<b>O</b>	<b>Mg</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>S</b>	<b>Ca</b>	<b>Sn</b>	<b>Mn</b>	<b>Cr</b>	<b>Fe</b>
<b>7</b>	5,479	ND	0,363	1,350	1,388	0,162	3,568	ND	0,443	1,304	85,943
<b>8</b>	4,966	37,007	1,018	3,532	9,105	0,325	39,359	0,494	ND	ND	4,195
<b>9</b>	5,193	38,249	0,884	1,603	10,043	0,194	39,010	0,424	ND	ND	4,400
<b>10</b>	ND	44,960	0,321	32,72	1,942	0,207	10,634	0,434	ND	0,172	8,386

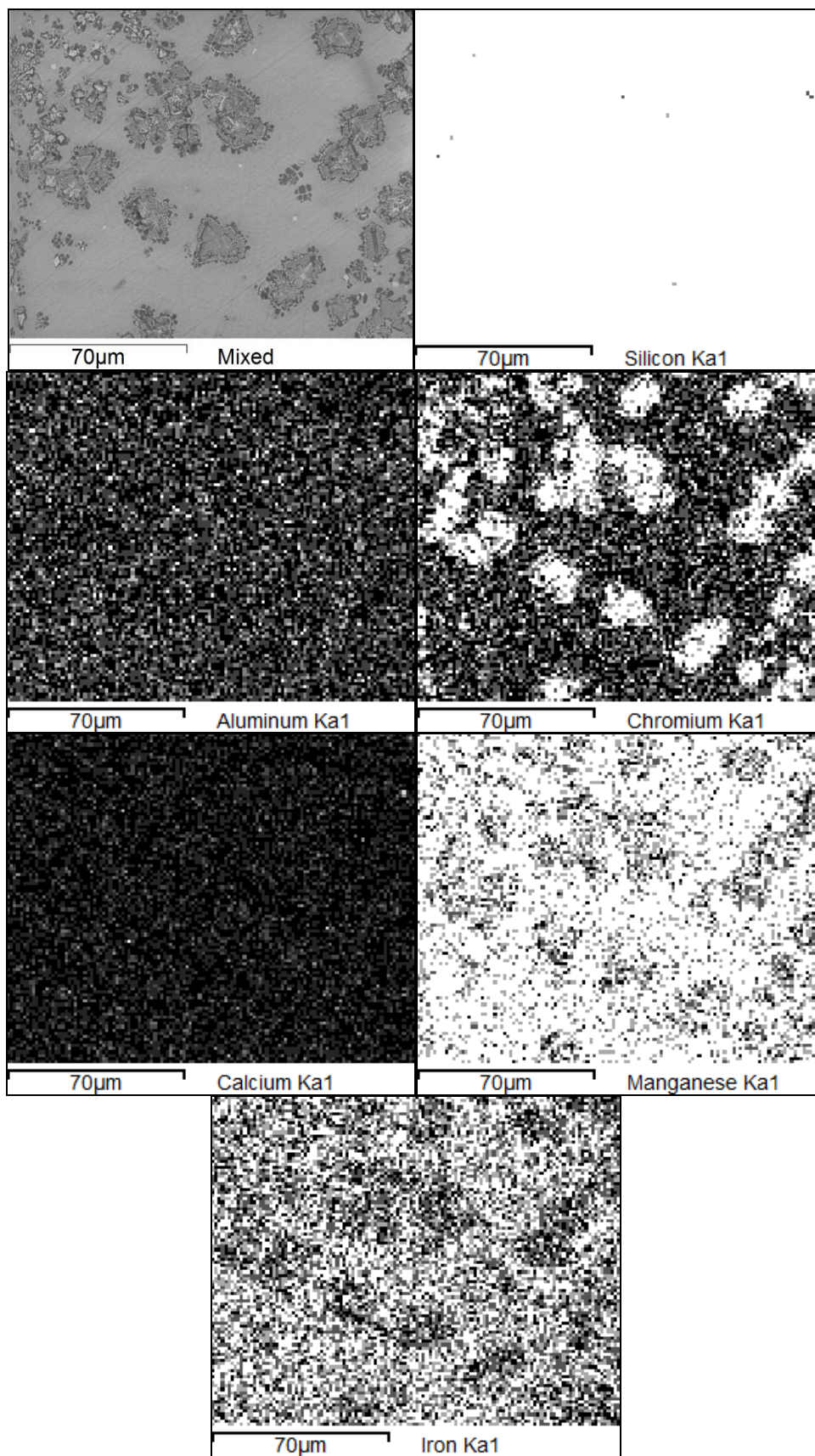


Figura 53. Mapeamento da dispersão dos elementos na amostra E11 – 57624.

Tabela 38. Mapeamento da dispersão dos elementos na amostra E11 – 57624.

<b>O</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>Ca</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>
40,658	0,544	19,375	0,574	5,218	16,914