

UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO
UNIVERSIDADE DO ESTADO DE MINAS GERAIS
REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

Dissertação de Mestrado

Influência da taxa de circulação no RH e adição de escória sintética no vazamento sobre o perfil inclusionário de um aço ARBL acalmado ao Al

Autor: Gilberson Mendonça Storck de Melo
Orientador: Prof. Carlos Antônio da Silva, Ph.D.

Junho 2020

Gilberson Mendonça Storck de Melo

Influência da taxa de circulação no RH e adição de escória sintética no vazamento sobre o perfil inclusionário de um aço ARBL acalmado ao Al

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Processos de Fabricação

Orientador: Prof. Carlos Antônio da Silva, PhD.

Ouro Preto, junho de 2020

SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

M528i Melo, Gilberson Mendonca Storck de .
Influência da taxa de circulação no RH e adição de escória sintética
no vazamento sobre o perfil inclusionário de um aço ARBL acalmado ao
Al. [manuscrito] / Gilberson Mendonca Storck de Melo. - 2020.
82 f.: il.: color., gráf., tab..

Orientador: Prof. Dr. Carlos Antônio Silva.
Dissertação (Mestrado Acadêmico). Universidade Federal de Ouro
Preto. Rede Temática em Engenharia de Materiais. Programa de Pós-
Graduação em Engenharia de Materiais.
Área de Concentração: Processos de Fabricação.

1. Engenharia de materiais - Refino. 2. RH (Ruhrstahl-Heraeus). 3.
Escória(Metalurgia) - sintética. I. Silva, Carlos Antônio. II. Universidade
Federal de Ouro Preto. III. Título.

CDU 62-5

Bibliotecário(a) Responsável: MARISTELA SANCHES LIMA MESQUITA - CRB - 1716



REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS UFOP - UEMG

Pós-Graduação em Engenharia de Materiais



"Influência da taxa de circulação no RH e adição de escória sintética no vazamento sobre o perfil inclusionário de um aço ARBL acalmado ao Al"

Autor(a): Gilberson Mendonça Storck de Melo

Dissertação defendida e aprovada, em 26 de junho de 2020, pela banca examinadora constituída pelos professores:

Prof. Carlos Antônio da Silva (PhD) - Orientador
Universidade Federal de Ouro Preto

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

Prof. Leandro Rocha Lemos (Doutor)
Universidade Federal de Minas Gerais
(Participação por videoconferência)

Prof. Johne Jesus Mol Peixoto (Doutor)
Universidade Federal de Ouro Preto

Certifico que a defesa realizou-se com a participação à distância do membro Prof. Leandro Rocha Lemos e que, depois das arguições e deliberações realizadas, cada participante a distância afirmou estar de acordo com o conteúdo do parecer da banca examinadora.

Prof. Carlos Antônio da Silva
Presidente da Banca

Para minha esposa e filhos que, com
paciência e carinho, compreenderam
meus períodos de ausência.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Carlos Antônio da Silva pela orientação e pelas valiosas contribuições que elevaram de maneira significativa os meus conhecimentos acadêmicos.

Ao professor José Roberto de Oliveira e ao Engenheiro Caio Vaccari Silva pela atenção disponibilizada durante as rodadas de simulação termodinâmica nos laboratórios do IFES.

À Gerdau S.A. que disponibilizou seus recursos físicos e humanos para a realização deste trabalho;

Ao Engenheiro Carlos Berlini Filho por ter contribuído de maneira extremamente relevante nas discussões técnicas sobre este trabalho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo apoio prestado durante o desenvolvimento deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE NOTAÇÕES E SÍMBOLOS	xii
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xiv
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVO.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 Necessidade de limpidez nos aços	4
3.2 Tipo de inclusões e suas origens	5
3.3 Processo de Controle e modificação de inclusões.....	16
3.4 Escórias de panela com potencial de refino	19
3.5 Tratamento com escórias sintéticas.....	22
3.6 Processo de remoção de inclusões no desgaseificador RH	23
3.6.1 Influência das variáveis de processo	23
3.6.2 Processos de colisão-aglomeração para flotação de inclusões.....	26
3.7 Processo de caracterização de inclusões pelo MEV/EDS	33
4 METODOLOGIA	34
4.1 Condições Experimentais.....	35
4.1.1 Avaliação da influência da taxa de circulação	35
4.1.2 Adição de escória sintética durante vazamento.....	36
4.2 Estratégia de produção e amostragem	37
4.3 Equipamentos de análise e medições	38
4.3.1 Análise de inclusões no aço	39
4.3.2 Determinação dos componentes da escória.....	40

4.4 Caracterização das escórias via termodinâmica computacional	41
5 RESULTADOS	42
5.1 Corridas produzidas.....	42
5.2 Caracterização das escórias de topo sob o sistema $Al_2O_3 - SiO_2 - CaO - MgO - FeO - MnO$	43
5.2.1 Composição Química	43
5.2.2 Propriedades Físico-Químicas.....	46
5.3 Caracterização inclusionária inicial	52
5.3.1 Influência das condições de vazamento nas características inclusionárias iniciais	52
5.3.2 Composição química das inclusões iniciais	54
5.4 Influência da taxa de circulação	56
5.4.1 Efeito na quantidade e dimensão das inclusões	56
5.4.2 Efeito na composição química das inclusões	59
5.5 Influência da adição de escória sintética	61
5.5.1 Efeito da adição de escória sintética nas propriedades físico-químicas.....	61
5.5.2 Efeito na quantidade e tamanho inicial das inclusões	63
5.5.3 Efeito na população inclusionária durante tratamento no RH.....	66
5.6 Influência combinada da adição de escória sintética com taxa de circulação.....	71
6 CONCLUSÕES.....	74
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	75
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Aspecto das inclusões nas formas "como lingotado" ou "como laminado"	6
Figura 3.2 – Distribuição das inclusões em função do tempo.....	7
Figura 3.3 – Conteúdos críticos de Mn e Si no aço, em equilíbrio com produto de desoxidação saturado em sílica à diferentes temperaturas.....	9
Figura 3.4 – Diagrama de Equilíbrio FeO – Al ₂ O ₃	10
Figura 3.5 – (a) Diagrama de equilíbrio para desoxidação com Al. (b) Diagrama binário do sistema CaO – Al ₂ O ₃	11
Figura 3.6 – Diagrama de equilíbrio do sistema MgO – Al ₂ O ₃ – SiO ₂ , com destaque ao campo de inclusões líquidas.....	12
Figura 3.7 – Diagrama de fases no sistema com os campos de estabilidade de alumina e hercinita (a). Formação dos diferentes produtos de desoxidação conforme as condições de oxigênio dissolvido (b).....	13
Figura 3.8 – Interface Refratário Magnesiano de Panela – Aço líquido.....	14
Figura 3.9 – Evolução da composição das inclusões de acordo com tempo.....	15
Figura 3.10 – Oxidação do Al em uma liga Fe-0,4%Al em presença de diferentes escórias. .	16
Figura 3.11 – Transformações das inclusões durante processo de refino secundário. Os símbolos:○, ●, Δ, ▲, representam composições individuais de inclusões. O campo cinza, é o domínio da fase líquida. Já o símbolo “estrela” representa a média das composições de todas as inclusões de cada estágio.....	18
Figura 3.12 – Mecanismo de modificação de Alumina por tratamento com Ca.....	19
Figura 3.13 – Relação entre FeO+MnO na escória de panela e oxigênio total no aço em diferentes etapas de processo e revestimentos de panela.	20
Figura 3.14 – Viscosidade e força motriz de dissolução de Al ₂ O ₃ para diferentes escórias...	22
Figura 3.15 – Comparação entre os níveis de inclusões e oxigênio total na panela em relação ao tipo de agitação em tratamento de metalurgia secundária.....	24
Figura 3.16 – Teor de oxigênio dissolvido no aço em relação com o tempo de vácuo profundo e vazão de argônio.....	25
Figura 3.17 – Esquemático de trajetórias de uma inclusão em uma panela durante tratamento no RH	27
Figura 3.18 – Taxa de remoção de inclusões durante tratamento no RH	28

Figura 3.19 – Efeito da concentração de oxigênio sobre o ângulo de contato entre o aço e substrato de alumina. Linhas representam valores calculados. Símbolos representam valores experimentais.	30
Figura 3.20 – Etapas de aglomeração de inclusões de alumina durante processamento no RH.	31
Figura 3.21 – Forças atrativas associadas ao par de inclusões de alumina após molhamento e aderência por FeO líquido.	32
Figura 3.22 – Espectros típicos de energia dispersiva via MEV/EDS de inclusões de Espinélio.	33
Figura 4.1 – Pontos de amostragem de acordo com o processo de aciaria	38
Figura 5.1 – Diagrama pseudo-ternário com FeO e MnO = 5% e SiO ₂ = 12%, aplicável à corridas com escórias de topo com FeO+MnO ≤ 10%. T = 1600°C. Os pontos 1, 3, 5, 9, 10 referem-se às identificações das corridas conforme Tabela V.2.	44
Figura 5.2 – Diagrama pseudo-ternário com FeO = 5%, MnO = 10% e SiO ₂ = 12%, aplicável a corridas com escórias de topo com FeO+MnO > 10%. T = 1600°C. Os pontos 2, 4, 6, 7, 8 referem-se às identificações das corridas conforme Tabela V.2.	45
Figura 5.3 – Influência das atividades de CaO (a), MgO (b), FeO (c) e MnO (d) na atividade de Al ₂ O ₃ das escórias de todas as corridas produzidas.	47
Figura 5.4 – Influência das atividades de Al ₂ O ₃ (a), MgO (b), FeO (c) e MnO (d) na atividade de CaO das escórias de todas as corridas produzidas.	48
Figura 5.5 – Influência do teor de FeO+MnO no conteúdo de Al ₂ O ₃ (a) e CaO (b), das escórias de todas as corridas produzidas.	48
Figura 5.6 – Influência da basicidade óptica na viscosidade das escórias das corridas produzidas.	51
Figura 5.7 – Influência das atividades de Al ₂ O ₃ (a), CaO (b), MgO (c) e FeO+MnO (d) na viscosidade das escórias de todas as corridas produzidas.	51
Figura 5.8 – Inclusões tipicamente classificadas como de Alumina. a) Aspecto de cluster. b) composição química semi-quantitativa normalizada para os 5 principais elementos químicos.	54
Figura 5.9 – Mapa de análise de raio X via MEV-EDS em uma inclusão tipicamente classificada como Oxissulfeto.	55
Figura 5.10 – Relação entre taxa de remoção de inclusões e taxa de circulação, em função dos teores de FeO+MnO na escória.	57

Figura 5.11 – Distribuição dimensional das inclusões, ao longo do tratamento, em 03 diferentes processos de RH. (a) escórias com $\text{FeO}+\text{MnO} > 10\%$, (b) escórias com $\text{FeO}+\text{MnO} \leq 10\%$. N significa a contagem de inclusões em cada instante de cada processo.	58
Figura 5.12 – Evolução da composição química das inclusões, ao longo do tratamento, em 03 condições (a) escórias com $\text{FeO}+\text{MnO} > 10\%$, (b) escórias com $\text{FeO}+\text{MnO} \leq 10\%$	60
Figura 5.13 – Comparação da basicidade óptica calculada nas situações sem adição e com adição de escória sintética.	62
Figura 5.14 – Efeito da basicidade sobre as atividades de Al_2O_3 (a), CaO (b), MgO (c), FeO (d), MnO (e), viscosidade (f) em ambas situações: com e sem adição de escória sintética.....	62
Figura 5.15 – Influência da adição de escória sintética durante o vazamento na contagem de inclusões no ponto B de amostragem.	64
Figura 5.16 – Distribuição de tamanho de inclusões em função da adição de escória sintética no vazamento.....	65
Figura 5.17 – Efeito das propriedades físico-químicas das escórias de topo estudadas: atividade de Al_2O_3 (a), atividade de CaO (b), viscosidade (c) e basicidade óptica (d) na contagem inicial de inclusões.	66
Figura 5.18 – Comparação de distribuição de tamanho das inclusões em corridas com adição e sem adição de escória sintética no vazamento.	68
Figura 5.19 – Distribuição de tamanho das inclusões em corridas com adição de escória sintética no vazamento.	69
Figura 5.20 – Classificação química das inclusões durante tratamento no RH, em relação a adição de escória sintética durante vazamento.....	70
Figura 5.21 – Comparação de distribuição de tamanho das inclusões em corridas com adição de escória sintética e processo 2 e sem adição de escória sintética e processo 1.....	72
Figura 5.22 – Classificação das inclusões em corridas com adição de escória sintética e processo 2 e sem adição de escória sintética com processo 1.	73

LISTA DE TABELAS

Tabela III.1 – Requisitos típicos de limpidez para alguns tipos de aço.....	5
Tabela III.2 – Reações consideradas no refratário de panela e na interface com banho	14
Tabela III.3 – Comparação de ângulos de contato para diferentes das inclusões.....	29
Tabela III.4 – Valores de tensão superficial σ_{Fe} e tensão interfacial $\sigma_{Al_2O_3-Fe}$	29
Tabela IV.1 – Resumo comparativo das taxas de circulação adotadas neste trabalho	35
Tabela IV.2 – Especificação da escória sintética a ser adicionada durante vazamento	36
Tabela IV.3 – Corridas para atendimento às condições experimentais 4.1.1 e 4.1.2.....	37
Tabela IV.4 – Regras para classificação de inclusões.....	40
Tabela V.1 – Corridas experimentais	42
Tabela V.2 – Composição das escórias amostradas no ponto B e D.....	43
Tabela V.3 – Descrição das fases identificadas nos diagramas das Figuras 5.1 e 5.2	45
Tabela V.4 – Valores de atividade e viscosidade calculados pelo FactSage 7.2.	46
Tabela V.5 – Valores de basicidade óptica de óxidos	49
Tabela V.6 – Valores de basicidade óptica das escórias referente as corridas produzidas	50
Tabela V.7 – Contagem e tamanho médio das inclusões em função das condições de vazamento de todas as corridas produzidas.	53
Tabela V.8 – Contagem e tamanho médio das inclusões em função das condições de vazamento de todas as corridas produzidas.....	54
Tabela V.9 – Valores obtidos para as três práticas de tratamento no RH	56
Tabela V.10 – Valores observados de contagem e tamanho de inclusões durante o tratamento das corridas no RH.	57
Tabela V.11 – Remoção de inclusões em corridas com adição de escória sintética durante o vazamento.....	64
Tabela V.12 – Valores observados de contagem e tamanho de inclusões durante o tratamento das corridas 7, 8, 9 e 10 no RH.	67
Tabela V.13 – Desempenho na remoção inclusionária, para uma mesma prática de tratamento no RH, considerando a utilização de escória sintética no vazamento.	67
Tabela V.14 – Valores observados de contagem e tamanho de inclusões durante o tratamento das corridas 1, 2, 8 e 9 no RH.	71

LISTA DE NOTAÇÕES E SÍMBOLOS

(AB) – refere à espécie em solução na escória

(g) – refere-se espécie no estado gasoso

(l) – refere-se espécie no estado líquido

(s) – refere-se espécie no estado sólido

[AB] – refere-se à espécie em solução no aço líquido

[AB]_{incl} – inclusão contida no aço líquido

ARBL – Classe de aço Alta Resistência Baixa Liga

axyo – atividade de um óxido

CxAy – Aluminato de Cálcio genérico onde C = CaO, A = Al₂O₃, x = estequiometria de CaO, y = estequiometria de Al₂O₃

D&I – *Drawing and Ironing* (processo de fabricação de latas via estampagem e estiramento)

EDS – Espectroscopia de raios X por Dispersão de Energia

HSLA – idem à ARBL (Sigla em inglês)

IF – *Interstitial Free* (Aço livre de elementos Intersticiais)

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura

☉ – diâmetro equivalente de inclusão

Ofs – Oxigênio de fim de sopro

RESUMO

As novas práticas de aciaria estabelecidas ao longo dos últimos anos tiveram como principal foco a garantia de limpidez. Isto se faz necessário para sustentar a aplicação de peças ou estruturas construídas em aço aplicadas sob condições severas, tais como altas pressões, baixas temperaturas, carregamento cíclico...etc. Uma vez que todo aço tem inclusões associadas, sendo elas inerentes ao processo produtivo, faz-se necessário ter controle sobre sua geração, composição química, tamanho e distribuição. Este trabalho tem como objetivo evidenciar as influências da taxa de circulação no desgaseificador RH e das propriedades físico-químicas da escória sobrenadante nas características das inclusões (contagem de inclusões, composição química, diâmetro médio equivalente e distribuição dimensional) em um aço Alta Resistência Baixa Liga (ARBL) acalmado ao Alumínio. Foram medidos os efeitos em separado, e também o efeito conjunto, visando a maximização dos benefícios em limpidez. A adição de escória sintética com base em $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, durante o vazamento, visa a modificação das propriedades físico-químicas da escória sobrenadante resultante, tais como as atividades de Al_2O_3 e CaO , e viscosidade. As composições das escórias foram normalizadas considerando 06 óxidos principais $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{FeO} - \text{MnO}$ e suas propriedades foram determinadas por meio do software FactSage, versão 7.2. Amostras de aço das corridas produzidas foram levadas ao MEV-EDS e as características das inclusões foram correlacionadas com as propriedades das escórias. O potencial de oxidação do banho metálico, caracterizado pelo somatório $\text{FeO} + \text{MnO}$ nas escórias, foi determinante na geração das inclusões não metálicas. Quando a escória sintética foi adicionada durante o vazamento, escórias com $\text{FeO} + \text{MnO} \leq 10\%$ apresentaram remoção inclusionária mais efetiva durante o trânsito da panela até a chegada no RH. Para este mesmo nível de $\text{FeO} + \text{MnO}$ na escória, corridas sob efeito combinado de alta taxa de circulação e adição de escória sintética durante o vazamento apresentaram maior eficiência de remoção inclusionária.

ABSTRACT

Over the recent years new steelmaking practices were established focusing on cleanliness guarantee. Steel cleanliness is required for components working under demanding conditions, such as: high pressure, low temperature, cyclic loading...etc. Since all steels bear inclusions, which are inherent to the production process, it is necessary to control its generation, chemical composition, size and distribution.

This work aims to highlight the influence of circulation flow rate in RH degasser and slag properties on inclusionary features (inclusion density, composition and size distribution) in a High Strength Low Alloy (HSLA) aluminum killed steel. These effects were measured in a separated as well as in a cumulative basis, aiming to maximize the benefits in cleanliness. The addition of (CaO – Al₂O₃)-based synthetic slag during the tapping aims to modify the physical-chemical properties of the refining slag, such as Al₂O₃ and CaO activities and viscosity. The slags compositions were normalized taking in consideration six main oxides Al₂O₃ – CaO – SiO₂– MgO – FeO – MnO, and their properties determined through FactSage, version 7.2. Samples of trial heats were analyzed in SEM-EDS and inclusion features have been correlated with slags physical-chemical properties. The oxidation potential as given by the FeO+MnO content in the slags was decisive for generation of non-metallic inclusions. Even with this fact, the higher circulation rates into RH degasser, the higher values of inclusion removal were observed. When synthetic slag was added during the tapping, slags with FeO + MnO ≤ 10% presented higher effectiveness in inclusions removal during the ladle transit until it arrives at RH degassing station. For this same level of FeO + MnO in the slag, heats produced under the combined effect of the increased circulation rate and synthetic slag addition during the tapping presented better efficiency of inclusions removal.

1 INTRODUÇÃO

Atendendo às necessidades de vários setores da indústria, a siderurgia vem apresentando novas tecnologias da elaboração e refino dos aços. Dessa forma, aplicações que demandem alta limpidez já são industrialmente viáveis, apresentando custos competitivos. Do ponto de vista das práticas operacionais, pode-se dizer que uma corrida vazada com procedimentos que conferem alta limpidez (baixo oxigênio de fim de sopro, escória de topo com basicidade adequada, baixa atividade de Al_2O_3 , adição de fluidificantes e ligas com baixo nível de impurezas...etc) pode potencialmente manter-se assim até o lingotamento. Por outro lado uma corrida com parâmetros que indicariam uma baixa qualidade dificilmente conseguiria ser corrigida, principalmente por aspectos termodinâmicos, como por exemplo: dessulfuração sendo incompatível com corridas altamente oxidadas. A literatura especializada em práticas de desoxidação do aço e escória tem reportado significativos avanços na diminuição da quantidade de inclusões e na diminuição da oxidação e reoxidação (MICHELIC et al., 2011; ASTH et al., 2012; MENDEZ et al., 2012; STORY et al., 2012;). Estes controles tem sido fundamentais para a manutenção da qualidade do aço líquido até o lingotamento contínuo. Eventos indesejáveis, tais como obstrução de válvula interna de panela, válvula submersa do lingotamento, ou até mesmo erosão destes e outros componentes refratários tem sido controlados e eliminados (AHLBORG et al., 2003; STORY et al., 2004).

Diferentes técnicas de avaliação de limpidez foram adotadas com o passar dos anos, sejam elas modos diretos ou indiretos de medição (ZHANG e THOMAS, 2003). Atualmente, as técnicas mais empregadas tem sido o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) equipado com EDS (Espectroscopia de raios X por Dispersão de Energia) e o Espectrômetro de Emissão Óptica, equipado com PDA (Análise de Discriminação de Pulso). Exigindo técnicas semelhantes de preparação de amostra, rápidas e baratas, ambos equipamentos entregam uma medição confiável da quantidade e das características dimensionais e químicas das inclusões. Entretanto as análises nestes equipamentos não são ainda rápidas o bastante para a rotina produtiva de uma aciaria, sendo incapazes de fornecer resultados confiáveis dentro do intervalo *tap-to-tap*, ficando destinadas às etapas de desenvolvimento de processo e produtos.

No desenvolvimento dos processos chamados *clean steel*, Ahlborg et al. (2003) e Story et al. (2004), apresentaram padrões morfológicos e químicos das inclusões ligadas à eventos de

obstrução de válvula submersa de lingotamento. Nas etapas de refino, a oxidação do banho provocada, principalmente, pela redução de FeO e MnO da escória, foi reportado por Rastogi e Cramb (2001), Yu et al. (2011) e Silva et al. (2019). Este mecanismo de oxidação, após a redução destes óxidos, leva à migração do oxigênio para o banho metálico, oxidando alumínio dissolvido e formando inclusões não metálicas.

O emprego de reatores de metalurgia secundária tem se consolidado como uma das formas mais eficientes de produzir aços limpos. O mecanismo mais comumente utilizado para modelar o processo de limpeza é o de colisão de inclusões pequenas e flotação. Miki et al. (1997) propôs um modelo de colisão associado à flotação através de bolhas. Taniguchi et al. (1996) percebeu que as inclusões de alumina e sílica tem diferentes comportamentos de aglomeração. A alumina possui uma aglomeração eficiente, com baixa probabilidade de ruptura, graças ao valor de constante de Hamaker maior que a da sílica. Wang et al. (1996) mostrou que inclusões menores que 10 μm tem uma alta taxa de adesão à uma bolha. O tratamento por vácuo confere fatores cinéticos favoráveis para a remoção de inclusões pelo fenômeno de colisão e flotação. Murai et al. (1998) e Xu et al. (2017) mostraram que corridas tratadas exclusivamente no RH apresentaram formato esférico com diâmetro $< 5\mu\text{m}$, com uma composição de inclusão óxida formada essencialmente por alumina. Esta inclusão, apresentou uma alta eficiência de remoção, graças, principalmente, a características físico-químicas favoráveis para flotação (YANG et al., 2014).

Este trabalho busca explorar o potencial de limpeza no aço, através do reator de degaseificação a vácuo RH, em situações onde a escória sobrenadante também tem suas propriedades físico-químicas modificadas por meio da adição de escória sintética durante vazamento no convertedor.

2 OBJETIVO

OBJETIVO GERAL:

Caracterizar o efeito da taxa de circulação e das características da escória sobrenadante sobre o perfil inclusionário de um aço ARBL acalmado ao Al, produzido via desgaseificador RH.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Determinar o perfil inclusionário durante a produção dos aços no RH sob três diferentes taxas de circulação;
- Determinar a taxa de circulação no RH que confere a maior remoção de inclusões;
- Avaliar o efeito da adição da escória sintética no vazamento sobre o perfil inclusionário e remoção de inclusões;
- Avaliar a alteração das propriedades físico-químicas da escória de refino em função da adição de escória sintética

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Necessidade de limpidez nos aços

A crescente necessidade de aços cada vez mais limpos, implica em teores cada vez menores de inclusões ou elementos químicos que influenciem negativamente seu desempenho. Esta exigência provém, principalmente, da necessidade da aplicação na qual os produtos em aço são projetados. Esta aparente “sujeira”, de acordo com Zhang e Thomas (2003), é majoritariamente formada por inclusões $< 80\mu\text{m}$ (escala micro), e, estatisticamente, de acordo com os autores, apenas uma inclusão talvez seja encontrada na faixa de $200\mu\text{m}$ (escala macro). Desta maneira, uma única macro inclusão de uma corrida pode causar uma falha catastrófica em uma peça e comprometer todo o sistema ao qual pertence.

Como exemplo, maiores taxas de deformação são exigidas nas estampagens de indústrias automotivas e de embalagens alimentícia ou de bebidas. O aumento de vida em fadiga de elementos com carga cíclica, tal como eixos componentes de diferentes tipos de motores, tem sido outro exemplo comum. Inclusões não metálicas, principalmente óxidos e sulfetos, são, muitas vezes, os grandes responsáveis por falhas nas aplicações descritas acima.

De acordo com Kiessling e Lange (1978), o teor de inclusões em um aço se encontra (*circa* 1970) no intervalo de $10^7 - 10^9$ inclusões por kg de um aço carbono acalmado ao Al. Em uma aplicação tão crítica tal como rolamentos, o valor de diâmetro médio de inclusões se alterou de maneira considerável ao longo dos anos. Enquanto estes autores reportavam, no fim da década de 1970, o valor de $20\mu\text{m}$, em 2019 citava-se, para mesma aplicação, o valor de $2,5\mu\text{m}$ (GU et al., 2019).

O nível de limpidez necessária, para a aplicação desejada, será conseguido com o controle não apenas da quantidade, mas também do tamanho das inclusões apresentadas. Modificações do perfil inclusionário durante o processo de refino e lingotamento são necessários. Cheng et al. (2003) estudou como as principais características das inclusões se modificaram durante o refino secundário e o lingotamento, com um foco exclusivo ao efeito deletério às propriedades requeridas.

Um quadro ilustrativo dos limites para alguns aços e aplicações é mostrado na Tabela III.1.

Tabela III.1 – Requisitos típicos de limpidez para alguns tipos de aço.

Aço	Produto / Aplicação	Tamanho de inclusão crítico para falha [μm]
IF	Estampagem extra-profunda / Automóveis	100
	Estampagem extra-profunda / Latas D&I	20
HSLA	Tubos / Transporte de óleo e gás	100
	<i>Special Bar Quality</i> / Esferas de Rolamento	15
	Arames e Fios / Banda rodagem pneus	10 – 20

Fonte: Zhang e Thomas (2003)

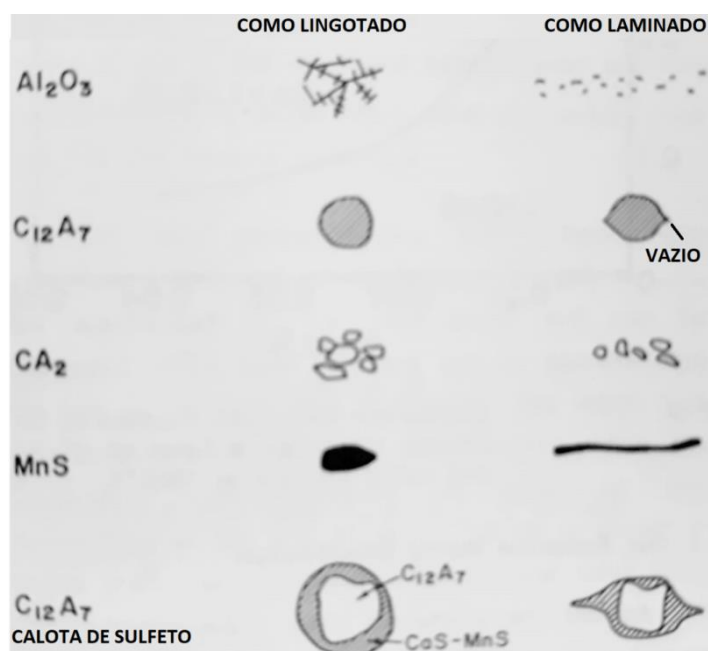
3.2 Tipo de inclusões e suas origens

As inclusões, de maneira geral, são fases não metálicas, geralmente óxidos e sulfetos, podendo ser originadas de qualquer ponto no processamento do aço líquido. Elas são comumente classificadas como endógenas ou exógenas.

As inclusões endógenas podem ser entendidas como um resultado de reações de desoxidação, reações do aço líquido com escórias ou superfície refratária nas etapas de refino, ou durante o lingotamento com a diminuição da solubilidade destes compostos durante a solidificação dos aços. Já as inclusões exógenas, tem uma origem normalmente ligada à arraste de compostos complexos e sólidos, como por exemplo, pó fluxante e pequenos pedaços de material refratário de revestimento. Este tipo de inclusão, tem tamanho maior que a inclusão endógena e ocorre com menor frequência.

Da mesma maneira que a composição e estrutura, o aspecto e a capacidade de deformação das inclusões também é um fator importante, e que deve ser levado em consideração. A Figura 3.1 mostra as aparências das inclusões mais comuns em aços acalmados ao Alumínio.

Figura 3.1 – Aspecto das inclusões nas formas "como lingotado" ou "como laminado"



Fonte: Fruehan (1985)

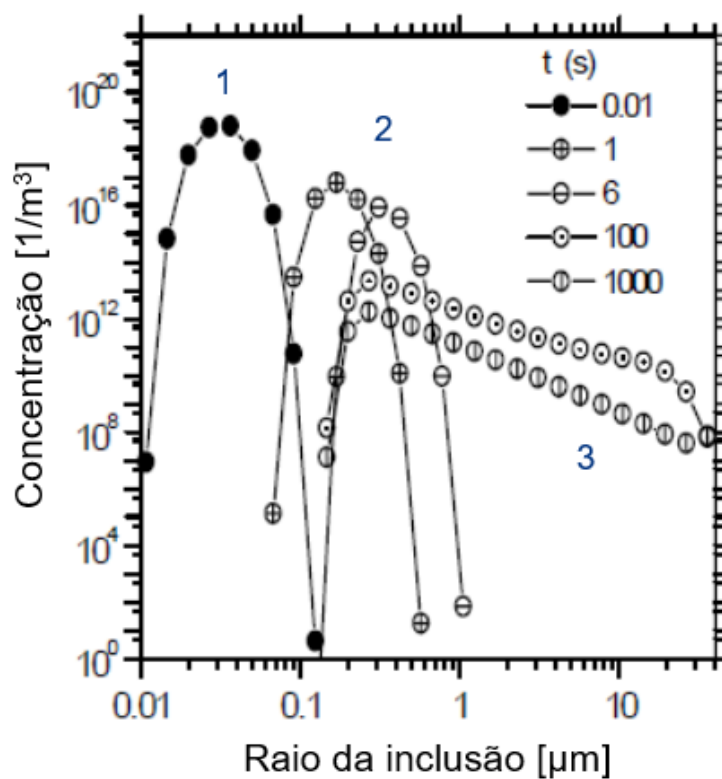
Como dito anteriormente, a presença das inclusões não metálicas é inevitável, porém, tratamentos modernos de metalurgia secundária permitem, inclusive, a mudança de morfologia, tal como pode ser visto na Figura 3.1. As inclusões de Aluminato de Cálcio na forma C₁₂A₇ (12CaO.7Al₂O₃) podem ter sua capacidade de deformação melhorada através de adição de Ca-Si pós tratamento de metalurgia secundária, e anterior à liberação da panela para lingotamento.

Inclusões com baixa capacidade de deformação tais como CaS e Al₂O₃, possuem como característica comum a alta temperatura de fusão. Normalmente são visíveis como esfoliações em tiras laminadas a frio ou até mesmo durante análise de falha por rompimento durante trefilação de arames finos.

Inclusões com alta capacidade de deformação, tal como o MnS, se alongam na direção de laminação. A inclusão de MnS apresenta uma temperatura de fusão por volta de 900°C (TANAKA et al., 2019). Esta temperatura é muito menor se comparada à temperatura de fusão da Alumina (*circa* 2050°C) e dos Aluminatos de Cálcio (*circa* 1390°C – 1860°C). Devido ao baixo ponto de fusão de MnS, a interface desta inclusão com a matriz metálica é preferencial para trincas induzidas por hidrogênio, que por sua vez é uma das grandes causas de falha em tubos de transporte de óleo e gás (VENKATASUBRAMANIAN e BAKER, 1982).

A formação das Inclusões: As inclusões podem ter diversas origens, tais como desoxidação, reoxidação, e reações na interface com escória (aço-escória e escória-refratário). O “marco zero” da formação das inclusões está no refino de panela, pouco tempo depois da adição do desoxidante (FRUEHAN, 1985; ZHANG et al, 2002; STENEHOLM, 2016). A partir deste instante há nucleação, precipitação e crescimento de partículas, sendo controlados, principalmente, por difusão do elemento desoxidante e do Oxigênio. As etapas de formação das inclusões (ZHANG et al, 2002), bem como sua variação de concentração e tamanho estão estabelecidas abaixo na Figura 3.2.

Figura 3.2 – Distribuição das inclusões em função do tempo



Fonte: Zhang et al. (2002)

- 1) Nucleação muito rápida (0,01s) após adição de desoxidante. O crescimento do núcleo estável é comandado por difusão de oxigênio e colisões brownianas.
- 2) Inclusões crescem controladas por colisões devido à convecção produzida por agitação. Nesta fase, após alcançar o raio crítico, ocorre flotação para a escória sobrenadante.

- 3) Inclusões pequenas se mantêm no líquido. A concentração de inclusões diminui com o progresso do tratamento devido, provavelmente, à flotação após o atingir o raio crítico.

Alguns autores (CHENG et al, 2003; ZHANG e THOMAS, 2003; ZHANG et al, 2005) reportam que inclusões podem também crescer por colisão Browniana, além da ação do efeito *Ostwald ripening*. Para o primeiro efeito ser significativo, o tamanho da inclusão deve ser da mesma ordem de grandeza do tamanho dos átomos. Já o segundo fenômeno é mais relevante em matrizes metálicas na fase sólida, durante tratamentos térmicos prolongados. Desta maneira, o mecanismo mais provável que levaria ao crescimento das inclusões é devido aos choques pela convecção produzida por agitação.

Efeito de elementos de desoxidação: Os elementos mais comuns usados em desoxidação de aço são manganês, silício e alumínio. O equilíbrio entre várias adições de desoxidantes e oxigênio no aço também pode ser calculado em uma ampla gama de concentrações e temperaturas (O'MALLEY, 2017). A seguir são descritas as práticas mais comuns de desoxidação em aços comerciais.

(i) Desoxidação com Mn-Si: O uso combinado dos dois elementos leva à um oxigênio em solução muito menor, se comparado à ação de cada um deles em separado (KIESSLING e LANGE, 1978). O produto de desoxidação é, essencialmente, formado por Silicato de Manganês líquido ou sílica sólida. As inclusões não metálicas formadas como resultado do processo de desoxidação pertencem ao sistema MnO-SiO₂, sendo sua composição dependente da razão [Si]/[Mn] dissolvidos no aço. Turkdogan (1967) estudou o equilíbrio relevante por meio da constante de equilíbrio

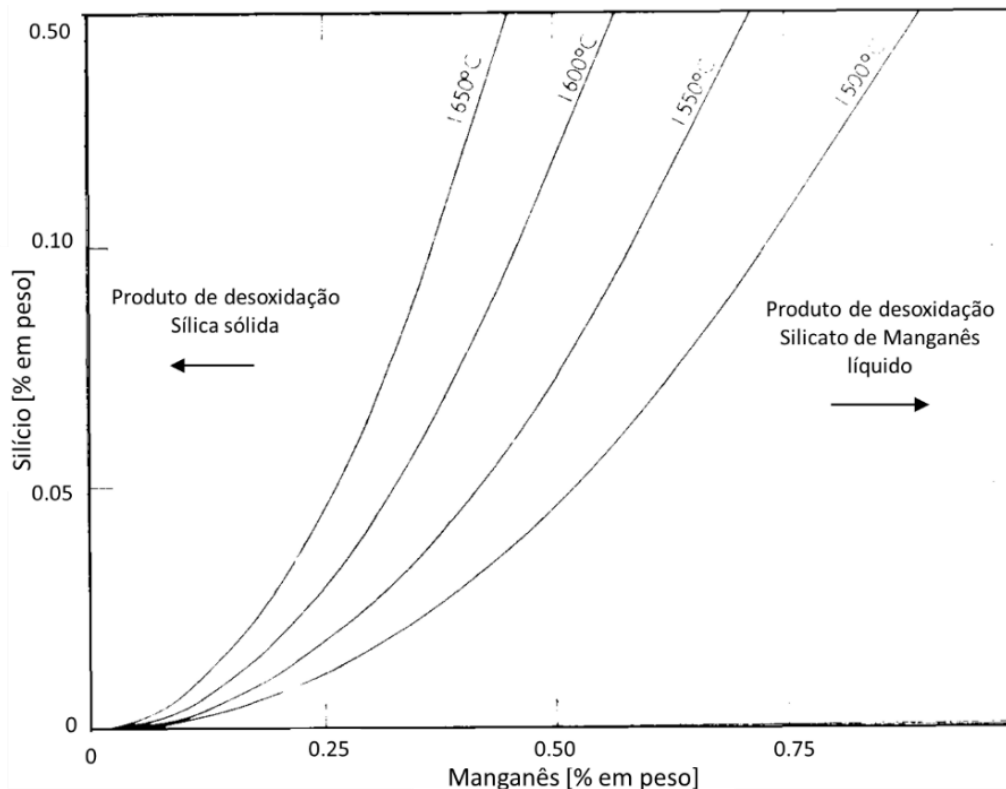
$$K = \frac{[Si]}{[Mn]^2} \cdot \frac{(a_{MnO})^2}{a_{SiO_2}} \quad (3.1)$$

O autor concluiu, através do equilíbrio químico da reação $SiO_2 + 2Mn = 2MnO + Si$, que há uma razão crítica $[Si]/[Mn]^2$ acima da qual apenas sílica sólida se forma como produto de desoxidação. Devem ser evitados valores acima deste limite, sob pena do Mn não participar da reação de desoxidação. Quando são utilizados dois desoxidantes, o oxigênio dissolvido no banho é diminuído à níveis mais baixos que os teores obtidos utilizando cada elemento em separado. No caso desta prática de desoxidação, a formação de silicato de manganês líquido

diminui a atividade de SiO_2 e MnO e, conseqüentemente, o oxigênio dissolvido em equilíbrio também diminui.

A Figura 3.3 mostra, para uma determinada temperatura, teores críticos de Mn e Si no aço em equilíbrio com produto de desoxidação saturado em sílica. Se o ponto referente à composição destes elementos estiver acima da curva característica para cada temperatura, o Mn não participa da reação de desoxidação e SiO_2 sólido é formado. Abaixo da curva o produto de desoxidação tende a ser silicato de Mn líquido.

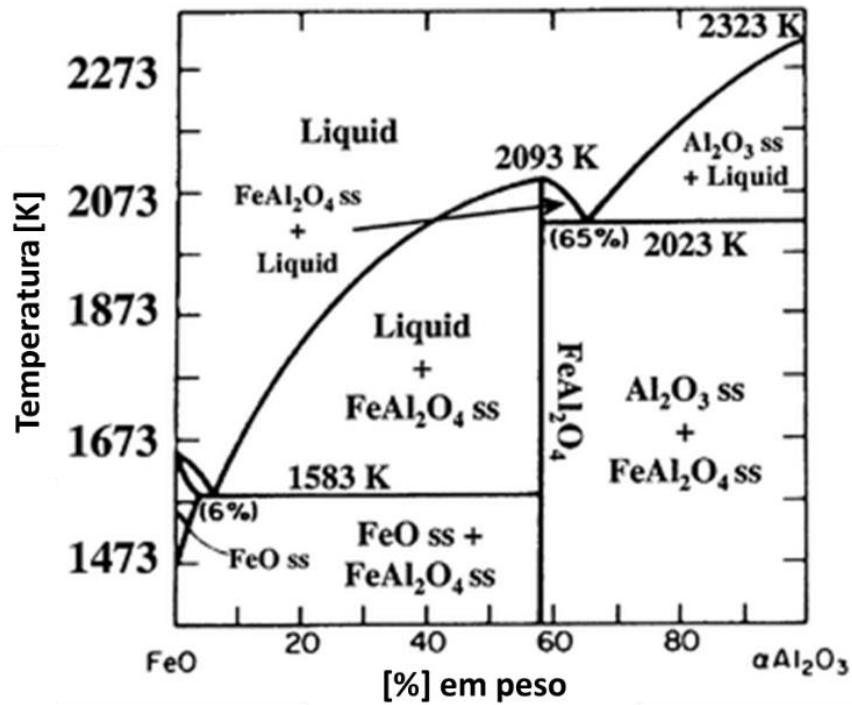
Figura 3.3 – Conteúdos críticos de Mn e Si no aço, em equilíbrio com produto de desoxidação saturado em sílica à diferentes temperaturas.



Fonte: Turkdogan (1967)

(ii) Desoxidação com Al: Conforme o diagrama de equilíbrio do sistema $\text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, mostrado através da Figura 3.4, há três possibilidades de produto de desoxidação: $\text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ líquido, Hercinita (FeAl_2O_4) sólida e Alumina sólida. A primeira possibilidade é muito improvável, dado que o nível de oxigênio necessário, na prática, nunca será alto o bastante para esta formação. Das duas restantes, a mais comum é a Alumina.

Figura 3.4 – Diagrama de Equilíbrio FeO – Al₂O₃

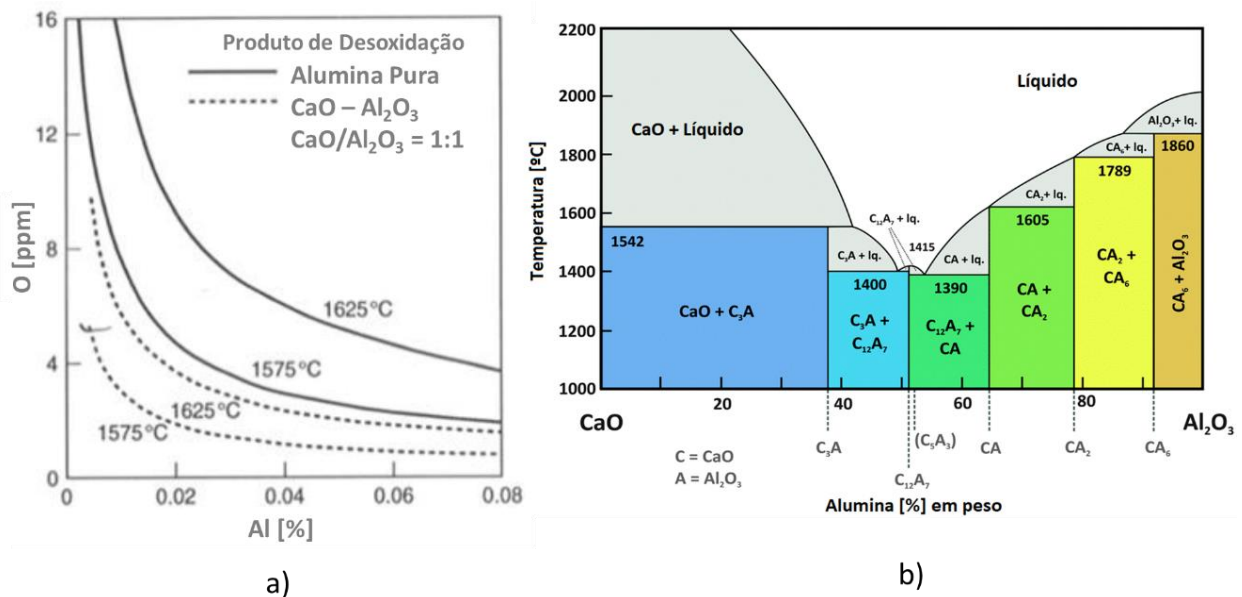


Fonte: Maitre et al. (2002)

Normalmente, a Alumina se apresenta a partir de uma união de partículas menores, formando uma unidade tridimensional conhecida como *cluster*. Estas partículas tendem a se manter unidas após o choque devido sua baixa energia de adesão (SLAG ATLAS, 1995; YANG et al., 1995)

(iii) Al com tratamento de Ca: Desoxidação ao alumínio, com um posterior tratamento com Ca, forma Aluminatos de Cálcio (à partir deste ponto definidos com CA ou C_xA_y, onde C significa CaO, A significa Al₂O₃). A forma desejável deste componente, normalmente, é a forma líquida próxima da saturação em CaO, o que resulta na inclusão denominada como C12A7, conforme descrito no diagrama binário mostrado na Figura 3.5 (b). Na Figura 3.5 (a) as concentrações de desoxidante e do oxigênio se referem às parcelas dissolvidas, em equilíbrio, com o produto de desoxidação; isto é, excluem os teores presentes nas inclusões.

Figura 3.5 – (a) Diagrama de equilíbrio para desoxidação com Al. (b) Diagrama binário do sistema CaO – Al₂O₃

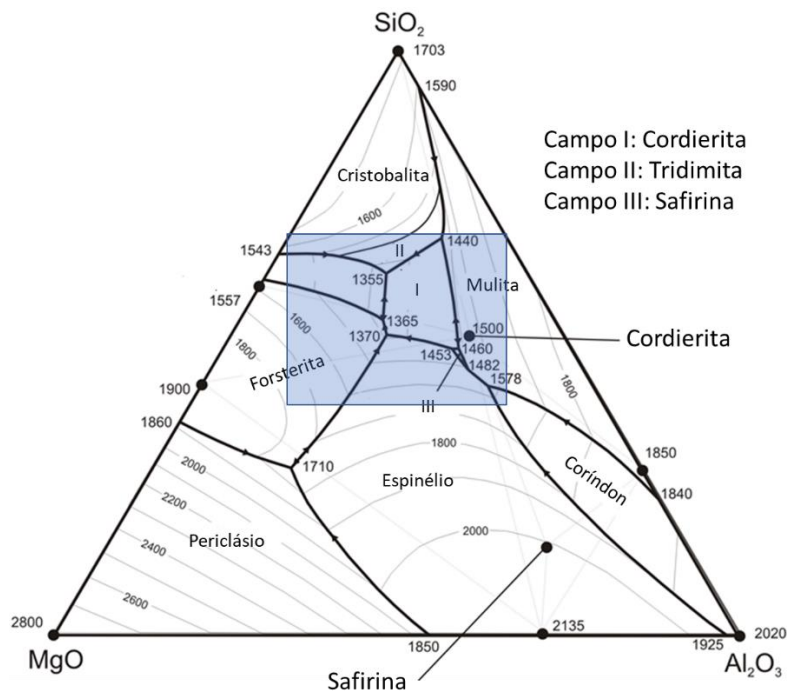


Fonte: O'Malley (2017).

Estudo no sistema Fe-Al (FRUEHAN, 1985) reporta a atividade do Oxigênio, em equilíbrio, a 1600°C, sendo muito menor quando há tratamento com Ca. Por exemplo, para 0,010% em peso de Al, a atividade do Oxigênio está por volta de 2ppm no tratamento que envolve cálcio, ao passo que, para aços acalmados ao Al sem tratamento com Ca, a atividade de O seria cerca de 10ppm.

(iv) Al-Si com Mn: Essa modalidade de desoxidação é largamente conhecida e utilizada. As inclusões formadas dependem, principalmente, dos teores de Al e Si, e, menor grau, do teor de Mn. Produtos de desoxidação complexos contendo Al₂O₃ e SiO₂, nas proporções 1:1, 2:1 e 3:2 podem ser obtidos (FUJISAWA e SAKAO, 1977), resultando em diminuição das atividades de oxigênio, bem como dos óxidos. Ashok et al. (2015), reportou a formação de líquidos no sistema MgO – Al₂O₃ – SiO₂: destaque na Figura 3.6, compreendendo os campos de precipitação primária de Mulita, Safirina líquida, Tridimita e Cordierita.

Figura 3.6 – Diagrama de equilíbrio do sistema MgO – Al₂O₃ – SiO₂, com destaque ao campo de inclusões líquidas.



Fonte: Adaptação de Levin et al. (1964)

Efeito do contato com a atmosfera: Quando a superfície livre do banho entra em contato com o ar atmosférico, como por exemplo: abertura de olho durante tratamento de panela, troca de válvula longa e válvula submersa, haverá chance de reoxidação do banho, e conseqüentemente, formação de inclusões. Esta formação, segundo Sasai e Mizukami (2000), segue as seguintes etapas:

- (i) Transporte do oxigênio para o banho;
- (ii) Transporte de massa no banho;
- (iii) Precipitação do óxido;
- (iv) Crescimento do óxido precipitado;
- (v) Aglomeração dos óxidos, tornando-se uma inclusão.

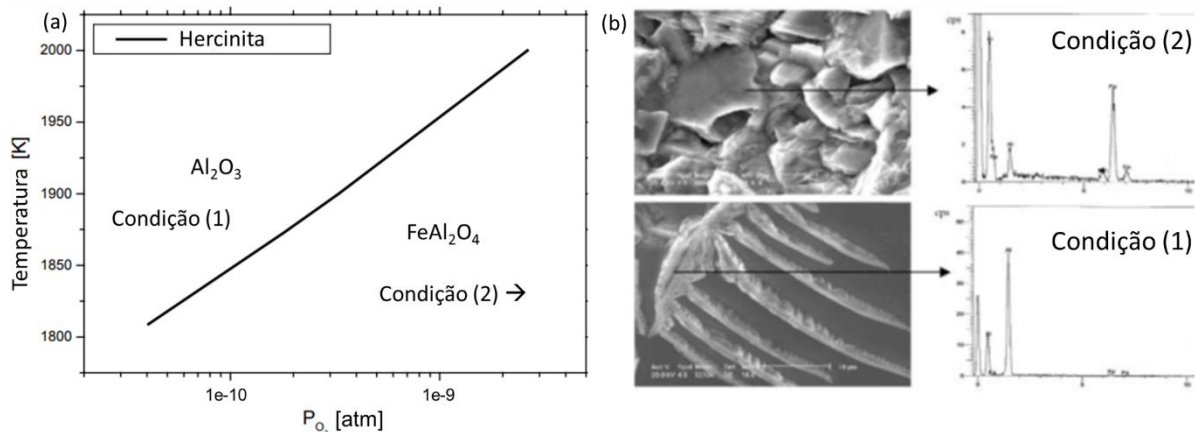
Wang et al. (2004) simularam as seguintes condições de reoxidação:

- (1) sob atmosfera de Argônio ($p_{O_2} \sim 10^{-10}$ atm);
- (2) sob atmosfera mista – Argônio + Ar atmosférico ($p_{O_2} \sim 10^{-2}$ atm);

Na situação (a), a reoxidação ocorre no centro do cadinho, com pequenas inclusões individuais de Al₂O₃ pura, crescendo, se aglomerando e movendo-se para a parede do cadinho, e a partir dali, crescendo de forma dendrítica até o centro. Já a situação (b), ocorre uma formação

generalizada e uniforme de hercinita (FeAl_2O_4), formando uma rede na superfície do banho. Na atmosfera mista, este produto de desoxidação é estável para altos teores (300ppm) de Oxigênio dissolvido no banho. A Figura 3.7 descreve as formações de Hercinita e Alumina nas condições citadas.

Figura 3.7 – Diagrama de fases no sistema com os campos de estabilidade de alumina e hercinita (a). Formação dos diferentes produtos de desoxidação conforme as condições de oxigênio dissolvido (b).



Fonte: Adaptação de Kapilashrami (2003) (a) e Wang et al. (2004) (b).

Efeito da reação com a superfície dos refratários: Do tratamento de metalurgia secundária até o lingotamento, o contato do refratário, tanto com a escória quanto com o aço, abrigará uma série de reações, tendo como resultado sua erosão e formação de inclusões. Os produtos desta erosão agem como núcleos para precipitação endógena, mudando continuamente sua composição em relação ao refratário original. Um exemplo comum é a formação do espinélio em panelas magnesianas. Outros exemplos podem ser dados no lingotamento contínuo, tais como erosão de tampões de distribuidores por CaS , e desgaste da camada de ZrO_2 em válvulas submersas posicionada na linha de escória do molde.

Brabie (1996) apresentou um mecanismo de formação de uma camada de óxido na interface refratário – aço líquido à altas temperaturas, sendo que a reação



ocorre para a direita, e Mg gasoso é difundido até a superfície livre, onde encontra uma pressão parcial de oxigênio maior, e é oxidado à MgO , que por sua vez condensa e forma uma camada de óxido na superfície. Aliado a este mecanismo, pode ser visto também a precipitação de

inclusões $MgO.Al_2O_3$ como produto da reação entre Al dissolvido no banho e o refratário magnésiano ($MgO-C$) durante o refino de panela.

A Tabela III.2 descreve, de acordo com Brabie (1996), as etapas de formação da camada de óxido na interface Refratário – Aço Líquido, bem como a precipitação de inclusões.

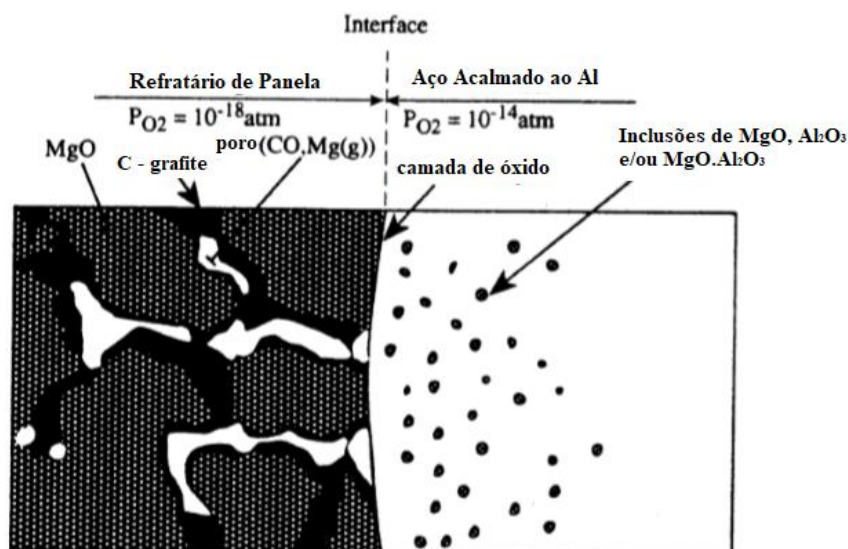
Tabela III.2 – Reações consideradas no refratário de panela e na interface com banho

Reações no refratário	Interface de óxido e precipitação no banho
1- $MgO_{(s)} + C_{(s)} = Mg_{(g)} + CO_{(g)}$	3- $CO_{(g)} = [C] + [O]$ $Mg_{(g)} = [Mg]$
2- difusão do $Mg_{(g)}$ e do $CO_{(g)}$ para o aço	4- difusão do $[Mg]$, $[C]$ e $[O]$ no banho 5- precipitação do MgO , Al_2O_3 , e/ou $MgO.Al_2O_3$ como uma fina camada na interface, ou como inclusões no banho

Fonte: Brabie (1996)

A Figura 3.8 ilustra o modelo de interface metal – refratário, com destaque à formação de inclusões não-metálicas de MgO e espinélio ($MgO.Al_2O_3$).

Figura 3.8 – Interface Refratário Magnésiano de Panela – Aço líquido.

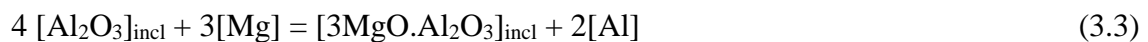


Fonte: Brabie (1996)

Efeito das reações com a escória: A escória sobrenadante é uma poderosa fonte de oxigênio, que pode ser transferido ao aço durante tratamentos de metalurgia secundária. No caso de aços

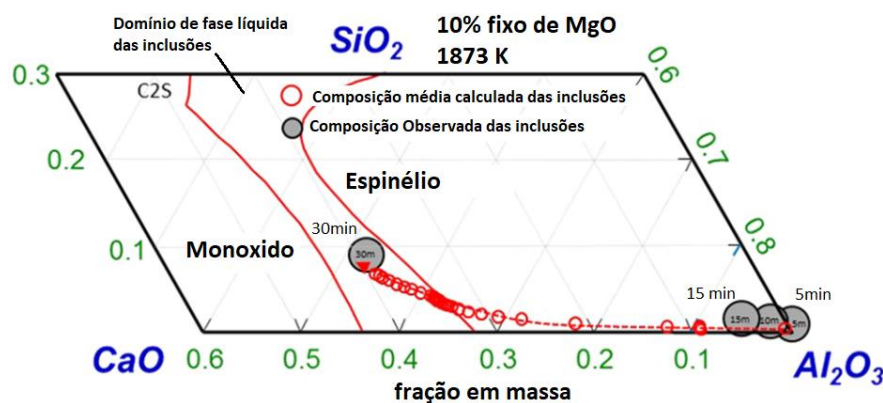
tratados com Ca, a transformação de CaO em CaS leva oxigênio ao banho, reagindo com elementos desoxidantes, tais como Al, Si e Ti, que formarão novas inclusões.

Shin et al. (2017) estudaram a interface das reações entre aço, escória e refratário, para um aço médio C, acalmado ao Al-Si: 0,80Mn-0,40Si-0,30C-0,05Al e uma escória 40CaO-27Al₂O₃-13SiO₂-10CaF₂-10MgO, em um cadinho de MgO. Os pesquisadores verificaram, no primeiro minuto, a formação de Alumina, proveniente do transporte de oxigênio ao banho. Do segundo ao quinto minuto, houve uma transformação da Alumina para o Espinélio MgO.Al₂O₃, tal como descrita pela equação (3.3), com uma pequena fração de inclusões líquidas.



A fração de inclusões líquidas cresce com o tempo, indicando que as inclusões de espinélio são modificadas para óxidos líquidos devido à reação com cálcio, transferido da escória para o banho. Simultaneamente, ocorre reversão do Si da escória para o aço através da redução da SiO₂ na escória pelo Al do banho. Assim, a inclusão líquida é caracterizada como CaO – Al₂O₃ – MgO – SiO₂, cuja sua trajetória é mostrada na Figura 3.9.

Figura 3.9 – Evolução da composição das inclusões de acordo com tempo.

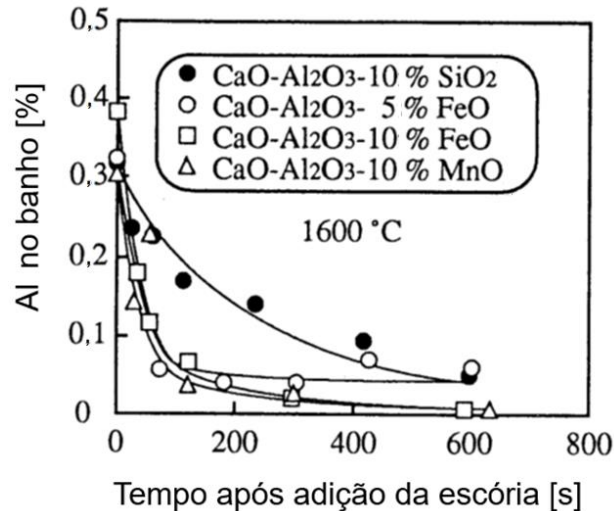


Fonte: Shin (2017)

Pode, também, ser considerado que a produção de aços com alto índice de limpeza seja uma função do teor de FeO+MnO na escória (SUN e MORI, 1996). Este é um dos principais indicadores para a reoxidação do banho e formação de Alumina. Escórias do tipo CaO-SiO₂- Al₂O₃-MnO-FeO possuem uma alta taxa de reação, comparada àquelas que não tem MnO+FeO suficiente. Estes dois óxidos apresentam redução preferencial em relação ao SiO₂, tal como mostrado na Figura 3.10. Como consequência do maior volume de oxigênio

disponível no banho, observa-se uma maior queda de Al dissolvido em comparação às escórias de SiO₂ sem a presença significativa de FeO e MnO.

Figura 3.10– Oxidação do Al em uma liga Fe-0,4%Al em presença de diferentes escórias.



Fonte: Sun e Mori (1996)

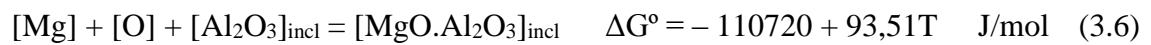
No desgaseificador RH, a passagem de escória circulando entre as pernas de subida e descida é um fenômeno comum e inerente no processo de tratamento de metalurgia secundária. Dentro do vaso, a escória fica sobre a perna de descida e uma camada de aço em circulação. Durante o tratamento, a vazão de gás para promoção da circulação deve ser monitorada, pois caso atinja um valor acima da chamada vazão crítica, haverá formação de vórtex sob a camada de escória possibilitando entrada de escória no fluxo na circulação do aço (JIANG e CHENG, 2012), possibilitando que gotículas de escória sejam aprisionadas dando origem às macro-inclusões.

3.3 Processo de Controle e modificação de inclusões

Os processos mais recentes de controle e modificação das inclusões incluem, necessariamente, um tratamento de metalurgia de panela, com adição controlada de fundentes, que aliada ao tempo de tratamento, garante uma fração ótima de inclusões líquidas e pequenas. Além disso, para a fração sólida de inclusões, é necessário favorecer sua captação pela escória sobrenadante. Yu e colaboradores (2011) descreveram um modelo baseado no sistema CaO – Al₂O₃ – MgO, com as inclusões sendo modificadas, com a evolução do tratamento:

- (i) Após Vazamento: Inclusão rica em Al_2O_3 ;
- (ii) Formação da Escória Sobrenadante: Inclusão rica em $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$;
- (iii) Após Tratamento no RH: $\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{MgO}$.

A reação do Alumínio do banho com o MgO , tanto da escória como do refratário, na etapa de refino, é descrita a partir das equações (3.4) e (3.5). O Magnésio formado a partir da equação (3.4) reagirá com Alumínio ou Al_2O_3 no banho para a formação das inclusões $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$, cujas reações estão descritas através das equações (3.5) e (3.6)

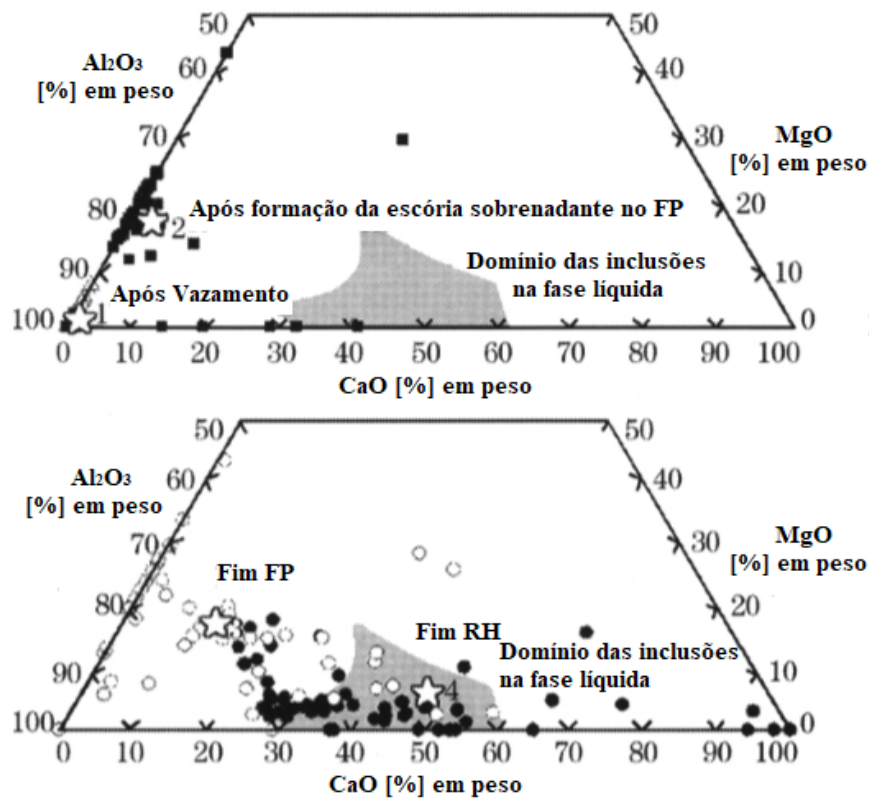


Com o prosseguimento do processo de refino, as equações (3.7) e (3.8) mostram que parte do CaO dissolvido na escória sobrenadante pode ser reduzida pelo Al no aço, gerando Ca , que por sua vez, reagirá com a inclusão $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$, criando a inclusão $\text{CaO}.\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$.



A Figura 3.11, mostra a evolução das inclusões durante todo o processo de refino secundário do aço estudado: $0,2\text{C} - 0,3\text{Si} - 0,6\text{Mn} - 1\text{Cr} - 0,2\text{Mo}$. Importante observar a migração das composições, do campo de sólido para o campo de líquido.

Figura 3.11 – Transformações das inclusões durante processo de refino secundário. Os símbolos: ○, ●, Δ, ▲, representam composições individuais de inclusões. O campo cinza, é o domínio da fase líquida. Já o símbolo “estrela” representa a média das composições de todas as inclusões de cada estágio.



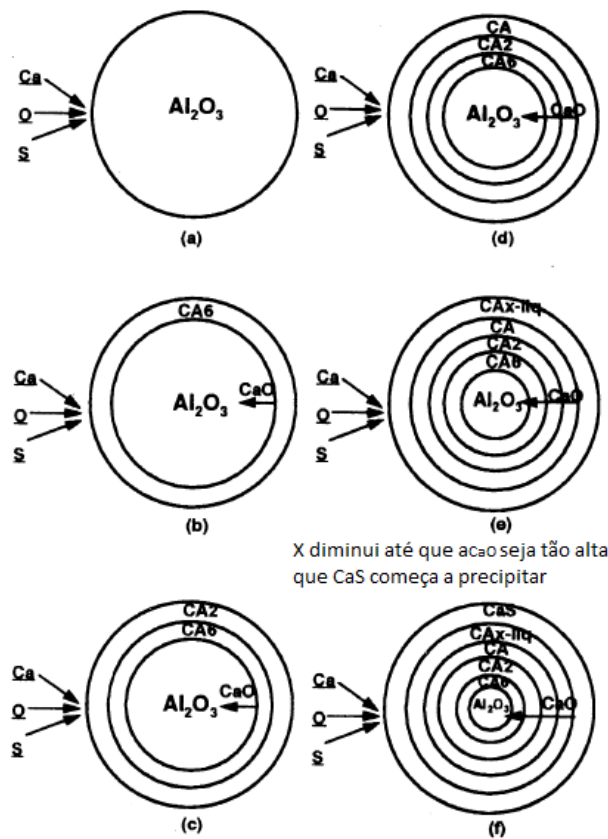
Fonte: Yu et al. (2011)

Ye et al. (1996) investigaram a termodinâmica do sistema CaO-Al₂O₃, sugerindo que o grau de modificação das inclusões de alumina depende da competição do enxofre e do oxigênio pelo cálcio no banho (equação (3.9)).



Com a intenção de favorecer a modificação das inclusões, o tempo de tratamento na panela é fundamental, pois são três as etapas intermediárias de modificação de Alumina em Aluminato de Cálcio (através de difusão do CaO da superfície para o centro) até se obter a fase líquida. Tal como mostrado na Figura 3.12, a partir da superfície da calota líquida de Aluminato de Cálcio, uma camada sólida de CaS é formada, devido à baixa atividade de oxigênio em equilíbrio com C_x (líquido). A difusão de Ca e O dissolvidos no banho é interrompida, pela formação de CaS, a qual, acredita-se, vai se tornando mais espessa, por reações de interface com o aço.

Figura 3.12 – Mecanismo de modificação de Alumina por tratamento com Ca



Fonte: Ye et al. 1996.

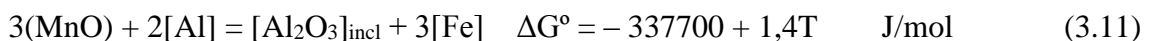
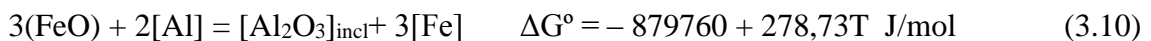
3.4 Escórias de panela com potencial de refino

Uma escória com função metalúrgica de refino tem 02 funções básicas: agir como isolante térmico e da oxidação atmosférica e absorver inclusões não metálicas. A escória de panela típica é composta, normalmente, de cinco ou seis óxidos de maior representatividade, como por exemplo: Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , MgO , FeO e MnO . Para garantir uma boa limpidez ao aço, normalmente são controlados os seguintes parâmetros:

- (i) Potencial de oxidação do banho pela escória (medido indiretamente através dos teores de $FeO+MnO$ contidos na escória), pois tem influência direta na dessulfuração (embora esta seja dependente da capacidade de sulfeto da escória, é inversamente proporcional ao teor de oxigênio no banho) e na formação de inclusões de Alumina no banho;

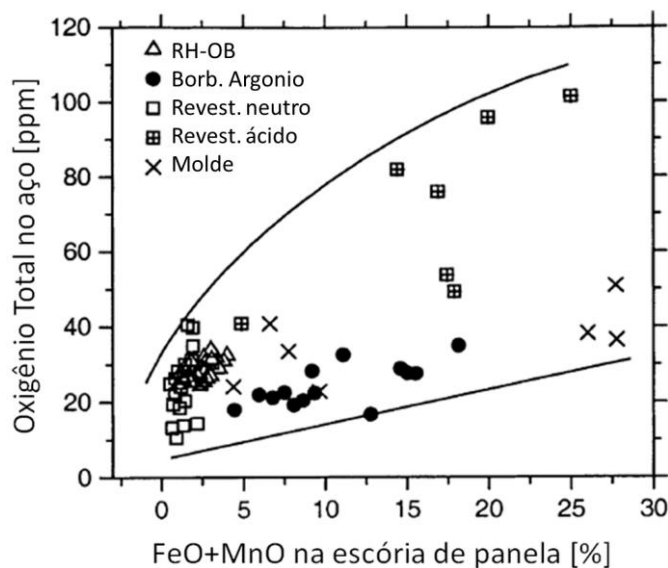
- (ii) Atividade de Al_2O_3 e seu conteúdo na escória: força motriz termodinâmica de limpidez – quanto menor o teor de Alumina da escória, maior e melhor será a captação de inclusões de alumina por esta escória.
- (iii) Atividade de CaO e Basicidade: influenciam fortemente na viscosidade, uma vez que a presença de óxidos básicos (sempre doadores de O^{2-} como por exemplo, CaO) leva à quebra de ligações na cadeia da sílica e formação de cadeias menores. Desta forma, a escória torna-se mais fluída. Escórias mais fluidas, normalmente, são melhores em absorver inclusões.

No caso de aços acalmados ao Al, pesquisadores (ANDERSON e ZIMMERMAN, 1985; Di NAPOLI GUZELA et al., 2001; AYDEMIR, 2007) reportaram perda de alumínio, devida à redução de FeO e MnO presentes na escória, gerando inclusões óxidas de alumina. Esse fato se deve à tendência termodinâmica favorável das seguintes reações



Escórias apropriadas para conferir limpidez durante refino dos aços devem ter o menor valor de FeO+MnO possível, uma vez que estes constituintes da escória significam um potencial de oxidação do banho e, conseqüentemente, geração de inclusões de alumina.

Figura 3.13 – Relação entre FeO+MnO na escória de panela e oxigênio total no aço em diferentes etapas de processo e revestimentos de panela.



Fonte: Zhang e Thomas (2003)

A Figura 3.13 mostra uma correlação entre o oxigênio total medido em diferentes etapas do processo, onde pode ser percebida a influência do somatório FeO+MnO na oxidação do banho.

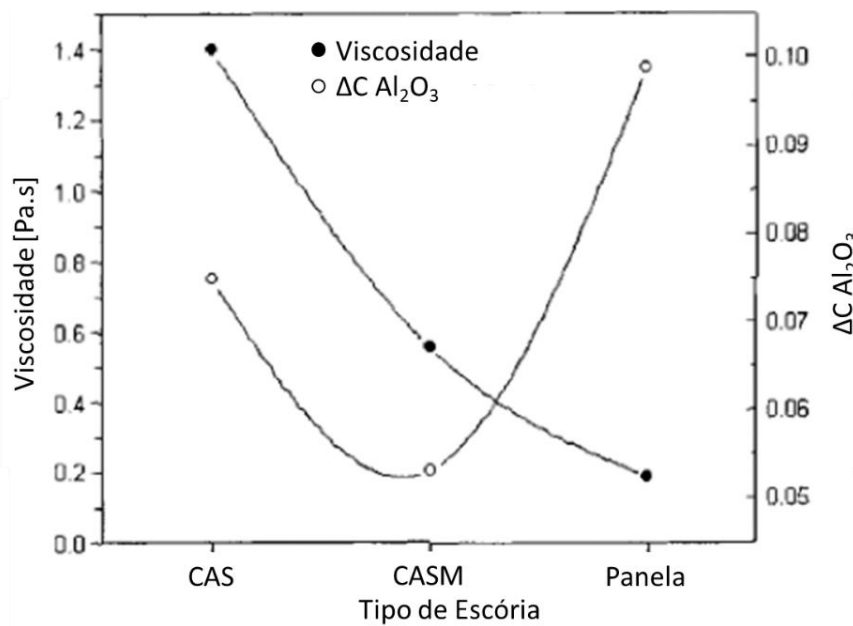
A oxidação do banho influencia fortemente a dessulfuração. Tomando como base a relação

$$\frac{(\%S)}{[\%S]} = C'_S \frac{f_S}{h_O} \quad (3.12)$$

considerando, como uma aproximação, o coeficiente de atividade henryano $f_S = 1$, a relação anterior deixa evidente que a eficiência da dessulfuração, dada por $(\%S)/[\%S]$, é inversamente proporcional a atividade de oxigênio. Logo, quanto menores os teores de FeO+MnO na escória melhor será o desempenho na dessulfuração.

A preparação de escórias objetivando a maximização da função de refino tem sido realizada amplamente. Yu et al. (2016) estudaram os efeitos do teor de Al_2O_3 na capacidade de dessulfuração e captação de inclusões em uma escória $CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - MgO$. Seus resultados indicaram que a escória modificada para teores de Alumina próximo aos 20% obteve melhores resultados na dessulfuração e limpidez. Conclusão semelhante foi obtida por Jiang et al. (2012) que testaram escórias com alta basicidade (CaO/SiO_2 : 6 – 8), para a mesma mistura de óxidos, e perceberam que menores valores de Al_2O_3 levavam aos melhores resultados morfológicos (inclusões no campo líquido e menor dimensão) e maior absorção. Rocha et al. (2019) reportaram que escórias com menores viscosidades ($< 0,23$ Pa.s) foram aquelas que entregaram o melhor resultado em eficiência de remoção de inclusões (55% - 65%). Valdez e colaboradores (2002) estudaram escórias do sistema $CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - MgO$ (CASM) e $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ (CAS), e perceberam que as escórias de panela possuem um limite para saturação em Al_2O_3 maior que as escórias de distribuidor. Logo, as escórias de panela teriam uma força motriz termodinâmica maior para absorção de inclusões. Por meio da Figura 3.14, os mesmos autores ilustram que escórias com menores viscosidades são aquelas com maior capacidade de absorção.

Figura 3.14 – Viscosidade e força motriz de dissolução de Al_2O_3 para diferentes escórias



Fonte: Valdez e colaboradores (2002)

3.5 Tratamento com escórias sintéticas

A prática de tratamento com escória sintética traz múltiplos efeitos no refino de panela, tais como: remoção de inclusões, equilíbrio de MgO com uma função de proteção do refratário a base de MgO-C, ajuste de viscosidade, dessulfuração do aço, dentre outras. As escórias sintéticas podem ser usadas como modificador da escória primária, proveniente do convertedor, ou como nova cobertura fundida após a prática de *skimming* (remoção) da escória primária.

Composição da escória sintética: Normalmente uma escória sintética comercial, com o objetivo de conferir limpidez para aços acalmados ao Al, é formada à base de CaO e Al_2O_3 com um fluidificante que normalmente é CaF_2 . Aditivos podem também ser encontrados, assim como SiO_2 e Al metálico. Este último confere desoxidação “local” – provavelmente pela termodinâmica favorável da reação de redução de FeO e MnO tal como mostrado pelas equações (3.10) e (3.11). O teor típico destes componentes seria: 45-55% CaO, 20-25% Al_2O_3 , 5-15% CaF_2 e 5-15% Al metálico. Um dos principais cuidados a serem tomados no uso da escória sintética é com a umidade associada. Material pré-fundido é menos higroscópico em relação ao misturado/blendado, pois a primeira forma possui menos área superficial, o que dificulta a absorção de umidade.

Maeda e colaboradores (1989) utilizaram a escória sintética 57%CaO – 23%Al₂O₃ – 10%CaF₂, em comparação com outras duas escórias: 50% CaO – 50% de SiO₂; 60%CaO – 10% SiO₂ – 30% Al₂O₃. A quantidade de inclusões presentes no aço utilizando a primeira escória foi até 50% menor. Além disso, o teor de 15% de Alumina na inclusão composta por SiO₂ – MnO – Al₂O₃ permitiu que o índice de inclusões indeformáveis na matriz metálica tendesse à níveis próximos à 2%.

Mohanasundaram et al. (2019) estudaram o desempenho de escórias sintéticas na remoção de inclusões em aços baixo carbono acalmados ao Al. Os pesquisadores realizaram adições de escória sintética para correção da escória de panela e melhoria de suas propriedades termodinâmicas. Para uso com refratários magnesianos, escórias baseadas em Aluminato de Cálcio (55% CaO e 17% Al₂O₃) com MgO (10% - 20%) apresentaram os melhores resultados de remoção de inclusões sem danificar o refratário da panela. O uso de TiO₂ para diminuição da viscosidade no sistema CaO – Al₂O₃ foi explorado por Putan e colaboradores (2013). Perceberam que teores 4,0% - 5,0% de TiO₂ em uma mistura contendo CaO 51% - 53% e Al₂O₃ 37% - 39% apresentaram os melhores resultados em desoxidação e dessulfuração. Quantidade semelhante de CaO foi reportada por Gavanescu (2011) no estudo de escórias sintéticas baseadas em Aluminatos de Cálcio, com função de desoxidação e dessulfuração.

Escórias de refino de aços baixo carbono acalmados ao Alumínio também tem sido utilizadas como escória sintética na produção de aços acalmado ao Silício. Behera e colaboradores (2016) reportaram uma redução de 1,5kg/t de CaO utilizando a escória de aços acalmados ao Alumínio como escória sintética (CaO: ~ 50% e Al₂O₃: ~ 35%). Além disso, aumentaram a partição de enxofre em 16%, diminuíram a área das inclusões analisadas em 50% e a quantidade de inclusões encontradas em 32%.

3.6 Processo de remoção de inclusões no desgaseificador RH

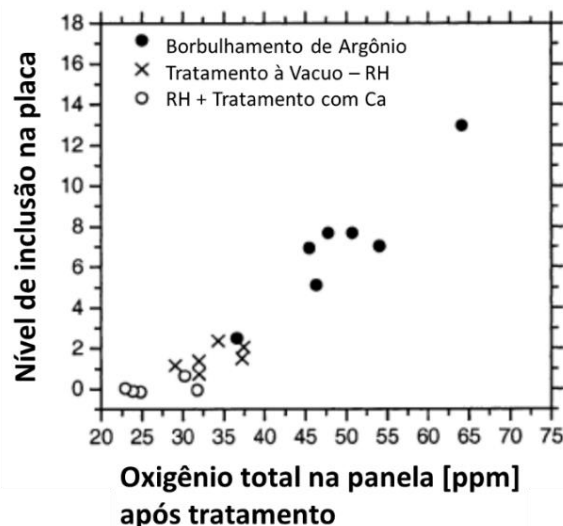
3.6.1 Influência das variáveis de processo

O processo de desgaseificação, além de remover gases como H₂, N₂ e CO, também é bastante eficiente em produzir aços de maior limpidez, devido a suas características de maior energia de

misturamento, quando comparado a outros equipamentos. Na operação deste reator, dois fatores são fundamentais para remoção de inclusões: agitação do banho, o que, possivelmente seria o fator preponderante, e a captura por bolhas subindo à superfície. Para o segundo caso, cálculos realizados (TREADGOLD, 2003) indicam que esta ferramenta é efetiva em regiões onde a velocidade do aço é alta e um grande volume de bolhas finas e dispersas é possível de ser alcançado.

De maneira geral, alguns processos de refino requerem uma agitação vigorosa, objetivando misturar metal e escória (ex.: dessulfuração e desfosforação). No caso do RH, observa-se, dentro da panela, agitação significativa do banho com a manutenção da camada de escória sobrenadante intacta. É neste segundo caso que desoxidação e remoção de inclusões são obtidas com sucesso. A Figura 3.15 destaca os resultados alcançados em corridas tratadas com RH, e RH + Tratamento com Cálcio, em comparação às estações convencionais de Borbulhamento com Argônio. O RH pode alcançar o dobro da energia de misturamento das estações de borbulhamento (ZHANG e THOMAS, 2003). O benefício pronunciado do tratamento de Ca no RH, significa uma potencialização da desoxidação e colisão-flotação de inclusões.

Figura 3.15 – Comparação entre os níveis de inclusões e oxigênio total na panela em relação ao tipo de agitação em tratamento de metalurgia secundária.



Fonte: Zhang e Thomas (2003)

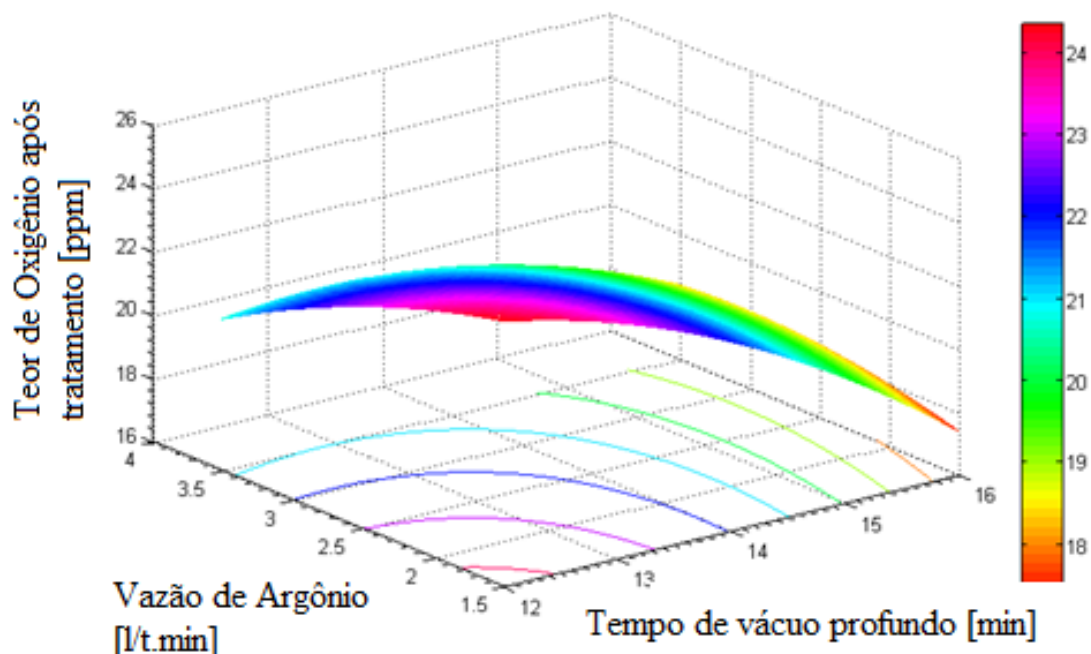
Pode-se, também, perceber concordância (ZHANG e THOMAS, 2003; COSTA E SILVA, 2018) quanto à existência de um nível ótimo de agitação; a partir deste nível, as taxas de remoção de oxigênio/grau de desoxidação decrescem. Este fato, provavelmente, estaria associado à reoxidação, devido ao contato com escória oxidada, sendo que altos teores de MnO

e FeO potencializariam este efeito (SUN e MORI, 1996; ZHANG e THOMAS, 2003; JIANG e CHENG, 2012).

Modelos que simulam a trajetória das inclusões incluindo os fenômenos de colisão-flotação têm apresentados resultados correlacionando variáveis de processo e qualidade do aço (ZHANG e TANIGUCHI, 2000; ARDELAN et al., 2017). Uma conclusão importante foi que a alta energia de misturamento favoreceu a produção de aços com maior requisito de limpidez. Simulações (TREADGOLD, 2003) de tratamento no RH de um aço acalmado ao Si-Mn levaram a uma redução de 45% do oxigênio dissolvido, após o tratamento no RH. Comportamento semelhante foi percebido na contagem de inclusões: após 21 minutos de tratamento, a concentração destas inclusões diminuiu cerca de 50%. O incremento do tempo de vácuo profundo (ARDELAN et al., 2017; TREADGOLD, 2003), juntamente com a vazão de gás de circulação têm uma relação direta com o oxigênio dissolvido.

Conforme apresentado na Figura 3.16, variáveis de processo tais como: vazão de argônio e tempo de vácuo profundo estão intimamente ligadas ao teor de oxigênio dissolvido após o tratamento.

Figura 3.16 – Teor de oxigênio dissolvido no aço em relação com o tempo de vácuo profundo e vazão de argônio



Fonte: Ardelan et al. (2017)

Desta maneira, espera-se o seguinte comportamento quando se associam as características mostradas na Figura 3.16 com a taxa de circulação: baixas pressões de vácuo implicam em altas taxas de circulação, e conseqüentemente baixos teores de oxigênio dissolvido, o que implica em um baixo teor de inclusões.

A variável de processo no RH que está intimamente ligada ao processo de degaseificação é a taxa de circulação. Há dois parâmetros operacionais importantes que afetam fortemente esta variável:

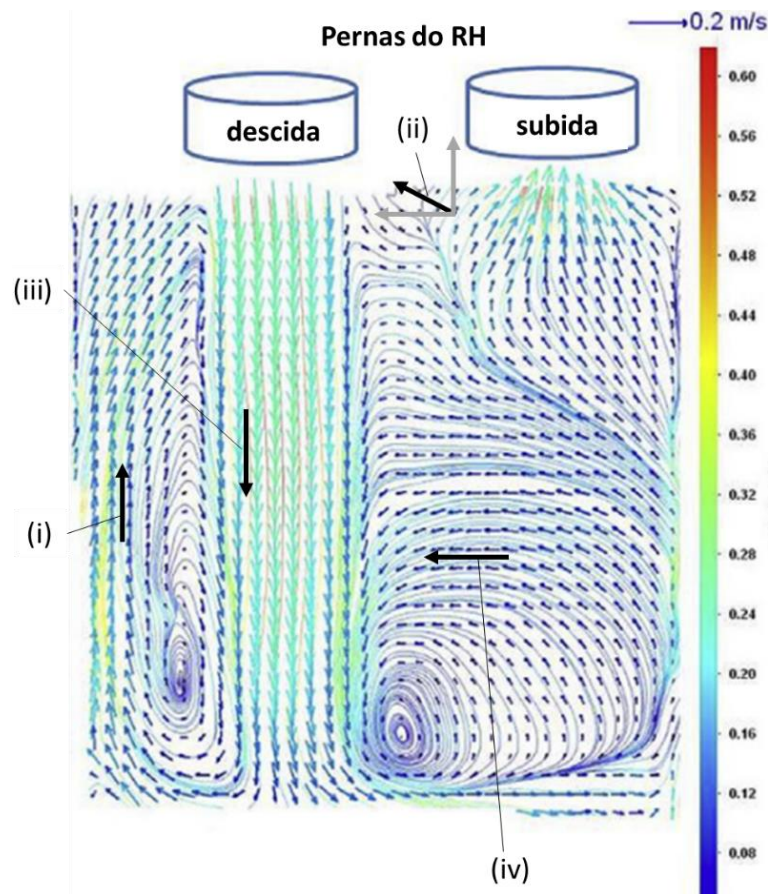
- (i) O gás de circulação tem um grande efeito na taxa de circulação. Um aumento da vazão do gás de circulação leva à um aumento na taxa de circulação, porém, há um nível de saturação de gás, no qual a taxa de circulação se mantém, ou até pode decrescer (PARK et al., 2001);
- (ii) Pressão de vácuo cada vez menores promovem maiores taxas de circulação no vaso. Para a mesma vazão de gás, as bolhas de gás se expandem, e devido ao empuxo, a coluna de aço no vaso aumenta, podendo chegar à um incremento de 200mm (PARK et al., 2001)

3.6.2 Processos de colisão-aglomeração para flotação de inclusões

A remoção das inclusões implica em duas fases distintas: colisão-aglomeração e flotação de inclusões. Estas etapas são realizadas, em eventos simultâneos, através de fatores controladores distintos (ZHANG et al., 2002). O crescimento de partículas pela primeira fase é creditado à colisões do tipo Browniana, turbulenta (devido à alta agitação mecânica do banho) ou de Stokes. Xuan (2015), observou que colisões Brownianas praticamente não tiveram efeito na estimativa da taxa de colisão total, cabendo aos mecanismos de colisão turbulenta e colisão de Stokes, a responsabilidade pelos eventos de colisão-aglomeração.

O modelamento da remoção das inclusões por flotação, no degaseificador RH, é complexo, pois depende da movimentação do próprio aço. Do ponto de vista macroscópico quatro possíveis cenários de movimentação do aço, na panela, podem ser destacados, conforme mostrado na Figura 3.17.

Figura 3.17 – Esquemático de trajetórias de uma inclusão em uma panela durante tratamento no RH



Fonte: Adaptação de Zhang et al. (2019).

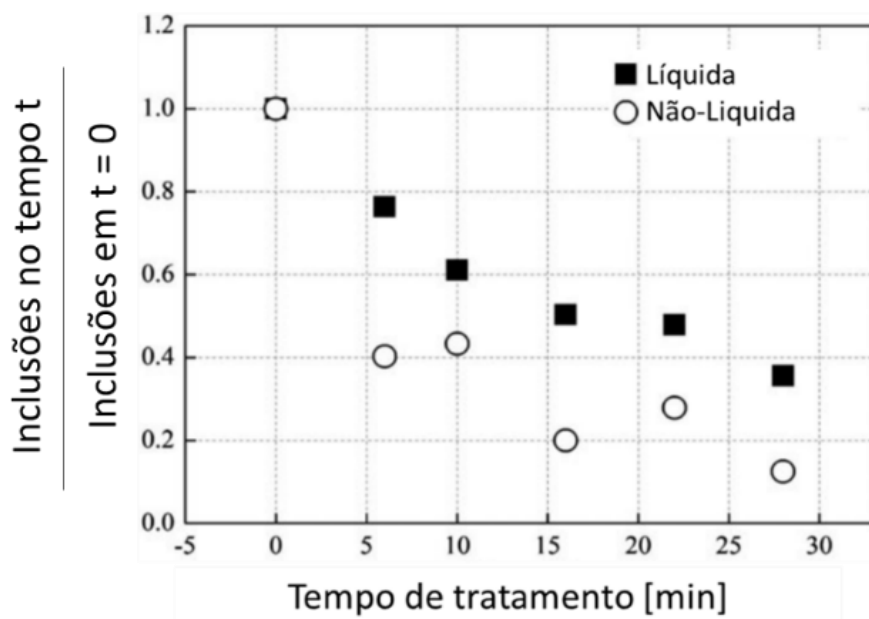
- (i) vertical ascendente: inclusão e aço movem-se em direção ao topo da panela, independentemente do tamanho da inclusão;
- (ii) flotação próxima à interface escória – aço: o aço tem movimentação horizontal (o que provoca o arrasto das inclusões), paralela à interface, e a resultante das forças incidentes na inclusão apontam à camada de escória. A inclusão move-se sob uma resultante de forças horizontais e verticais;
- (iii) vertical descendente: haverá flotação apenas se o tamanho da inclusão for superior a um determinado raio crítico;
- (iv) movimentação horizontal paralela à soleira da panela: neste local pode haver movimento em *looping*, enquanto a inclusão não alcança tamanho suficiente para que a flotação de Stokes aconteça.

Miki et al. (1997) observaram que mais de 50% do teor de oxigênio nas inclusões é proveniente de inclusões com raio menor ou igual a 5microns. O mecanismo de colisão-aglomeração (responsável pela geração de inclusões de maiores tamanhos e favorecimento da flotação) é

função da taxa de dissipação de energia cinética de turbulência. O aumento desta taxa implica em aumento da desoxidação, uma vez que os eventos de colisão-coagulação-flotação das partículas mais finas ($< 5\mu\text{m}$), ricas em oxigênio, aumentam. Um balanço entre formação de *clusters* devido à coagulação das partículas mais finas ($< 5\mu\text{m}$) com flotação rápida por bolha e movimentos turbulentos próximos à superfície, definem a distribuição da população inclusionária. Neste modelo a redução de inclusões chegou a 67% após tratamento.

As taxas de remoção das inclusões mostraram uma relação direta com tempo de tratamento no RH (YANG et al., 2014). Pode ser percebido, através da Figura 3.18, a diferença de comportamento em relação ao estado físico da inclusão. De acordo com Yang et al. (2014), a inclusão não-líquida requer 5min para atingir 60% de remoção, ao passo que a inclusão líquida, necessita de aproximadamente 28min.

Figura 3.18 – Taxa de remoção de inclusões durante tratamento no RH



Fonte: Yang et al. (2014).

Yang et al. (2014) creditada este comportamento às características físicas de ambas inclusões, como por exemplo, seu ângulo de contato. As inclusões sólidas apresentam um ângulo de contato, muito maior que as líquidas, tal como mostrado na Tabela III.3.

Tabela III.3 – Comparação de ângulos de contato para diferentes das inclusões

Tipo de Partícula	Óxido	Ângulo de contato [graus]	Referência
Sólida	Alumina	130 – 160	Ogino et al., (1973) Takiuchi et al., (1991) Nakashima et al., (1991)
	Espinélio	100 – 110	Shibata et al., (2009)
	MgO	90 – 95	Shibata et al., (2009)
Líquida	C12A7	54,3	Bretonnet et al., (1975)

Fonte: Compilado de autores

O ângulo de contato é uma propriedade importante na flotação das inclusões. Esta propriedade física define a molhabilidade da superfície da inclusão pelo aço. De acordo com Xuan (2015) a aglomeração não é favorecida, mesmo que haja colisão, para partículas com ângulos de contato < 90 graus. Para inclusões não – molháveis (ângulos de contato > 90 graus), a aglomeração é favorecida.

Vários autores (OGINO et al., 1973; TAKIUCHI et al., 1991; NAKASHIMA et al., 1991) citam relações para avaliar o efeito da concentração de oxigênio na tensão superficial de uma liga Fe – O. Sasai (2014) fornece equações para tensão interfacial entre líquido Fe – O – Al e alumina. A tabela III.4 apresenta estas relações.

Tabela III.4– Valores de tensão superficial σ_{Fe} e tensão interfacial $\sigma_{Al_2O_3-Fe}$

σ_{Fe} [N/m] tensão superficial liga Fe – O	Referência	$\sigma_{Al_2O_3-Fe}$ [N/m] tensão interfacial liga Fe – O – Al	Temperatura [K]
$1,91 - 0,358 \cdot \ln(1+210 \cdot a_o)$	Ogino et al., (1973)	$2,60 - 1,049 \cdot \ln(1+176 \cdot a_o)$	1873
$1,97 - 0,318 \cdot \ln(1+200 \cdot a_o)$	Takiuchi et al., (1991)	$2,60 - 0,660 \cdot \ln(1+208 \cdot a_o)$	1823
$1,90 - 0,327 \cdot \ln(1+96 \cdot a_o)$	Takiuchi et al., (1991)	$2,60 - 0,834 \cdot \ln(1+121 \cdot a_o)$	1873
$1,97 - 0,288 \cdot \ln(1+280 \cdot a_o)$	Nakashima et al., (1991)	$2,20 - 0,275 \cdot \ln(1+635 \cdot a_o)$	1873

Fonte: Compilação de dados de autores informados. $\sigma_{Al_2O_3-Fe}$ conforme Sasai (2014).

Por meio das relações dadas pela Tabela III.4, o ângulo de contato entre o aço líquido e a partícula de alumina pode ser obtida pela equação (3.13):

$$\cos\theta_{\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}} = \frac{(\sigma_{\text{Al}_2\text{O}_3} - \sigma_{\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}})}{\sigma_{\text{Fe}}} \quad (3.13)$$

Onde,

$\theta_{\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}}$: é o ângulo de contato entre o aço líquido e a partícula de alumina [graus];

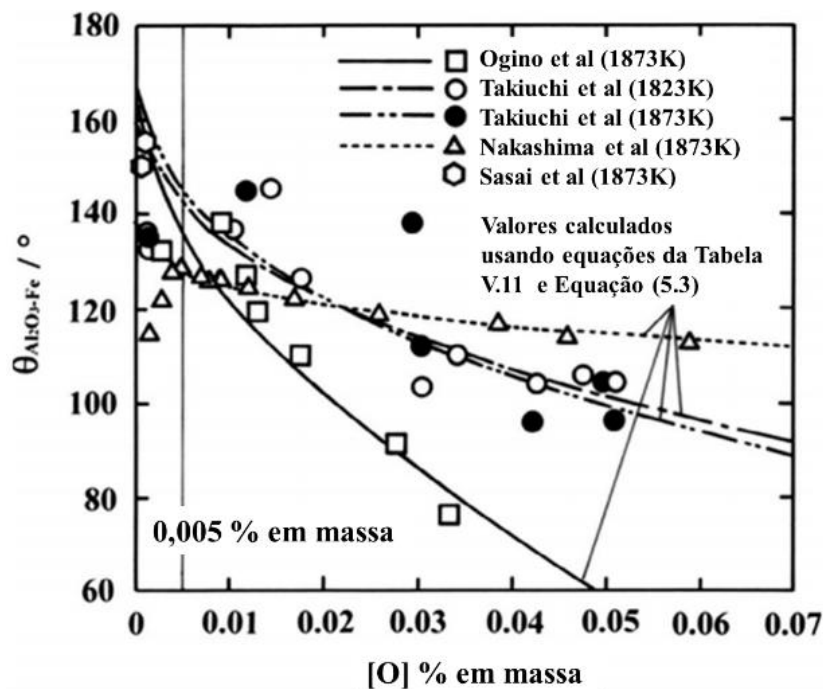
$\sigma_{\text{Al}_2\text{O}_3}$: é a tensão superficial da partícula de alumina. De acordo com Ogino et al. (1973), igual a 0,75 N/m, a 1600°C.

$\sigma_{\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}}$: é a tensão interfacial entre o aço líquido e a partícula de alumina [N/m];

σ_{Fe} : é a tensão superficial do aço líquido [N/m];

A Figura 3.19 mostra o efeito do oxigênio dissolvido sobre o ângulo de contato entre Alumina e aço líquido.

Figura 3.19 – Efeito da concentração de oxigênio sobre o ângulo de contato entre o aço e substrato de alumina. Linhas representam valores calculados. Símbolos representam valores experimentais.



Fonte: Sasai et al., (2014)

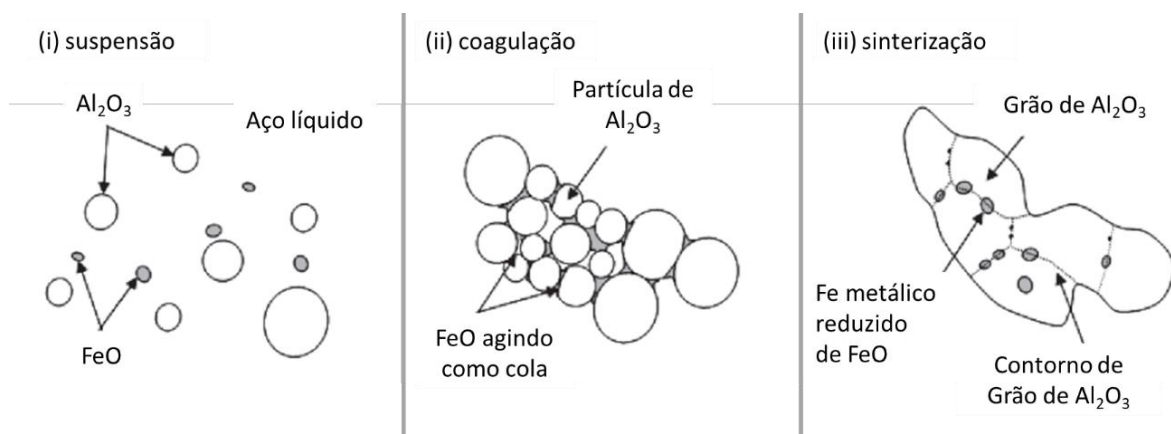
Na Figura 3.19 pode-se perceber o destaque até 50ppm de oxigênio dissolvido. Esta faixa refere-se à valores típicos de oxigênio, após adição de desoxidante e homogeneização do banho, na entrada em estações de refino secundário. Nesta faixa, as variações observadas, da ordem de 20°, são atribuídas à pureza, rugosidade da superfície e orientação cristalográfica do substrato.

Shibata et al. (2009) reportaram valores experimentais de ângulos de contato para MgO e MgAl₂O₄ em aços líquidos, sob pressões parciais de oxigênio da ordem de 10⁻¹⁹ atm. Os valores informados na Tabela III.3, estão na faixa entre 90° – 95° para MgO e 100° – 110° para MgAl₂O₄. Shinozaki et al. (1994) apresentou valores experimentais comparativos de ângulo de contato, tensão superficial e trabalho de adesão para inclusões de alumina e MgAl₂O₄, para duas faixas de oxigênio dissolvido: baixo (até 20ppm) e alto (a partir de 200ppm). Apesar de Shinozaki et al. (1994) terem encontrado ângulos de contato maiores para o espinélio, entre 10° – 15°, em relação à Shibata et al. (2009), o trabalho de adesão foi, até 40% maior, em relação à alumina. Este fato que sugere, de acordo com a literatura, um favorecimento da flutuabilidade da inclusão de alumina, em relação ao espinélio.

De acordo com Mizoguchi et al., (2013), a aglomeração de inclusões de alumina ocorre a partir do momento que o teor local de oxigênio for próximo a 0,20% em peso (saturação do ferro em oxigênio). Como consequência, o FeO precipitado irá aderir prontamente à superfície da alumina e agirá como um ligante entre estas partículas. Entretanto, o FeO é um óxido muito instável, e será rapidamente reduzido pelo Alumínio residual do aço, conforme sugerido pela reação (3.10). A Figura 3.20 sumariza as 03 etapas de aglomeração das inclusões no processo de tratamento no RH:

- (i) Suspensão: Se oxigênio local, no banho, for maior que 0,20% em peso, ocorre a formação de FeO;
- (ii) Coagulação: FeO atua como um agente aglomerante no momento da colisão;
- (iii) Sinterização: Redução do FeO pelo Al do banho, conforme equação (3.10).

Figura 3.20 – Etapas de aglomeração de inclusões de alumina durante processamento no RH.

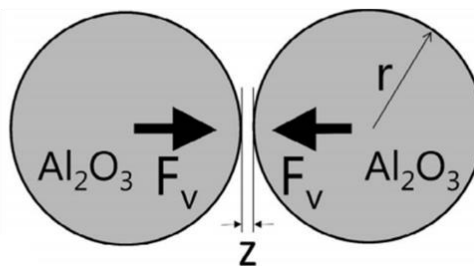


Fonte: Mizoguchi et al. (2013)

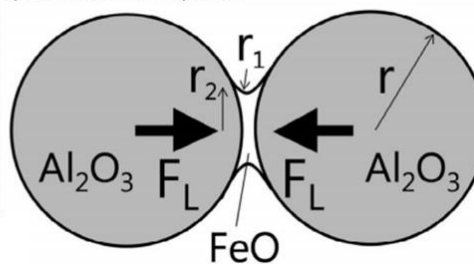
Também pode ser identificada a atuação de forças atrativas entre as partículas de alumina, que influenciam o processo de aglomeração. Evidências apresentadas por Sasai e Mizukami, (2001), Mizoguchi et al. (2013) e Xuan (2015), sugeriram que as forças atrativas atuam conforme a Figura 3.21.

Figura 3.21 – Forças atrativas associadas ao par de inclusões de alumina após molhamento e aderência por FeO líquido.

(i) Forças de van der Waals:



(ii) Forças de capilaridade de líquido:



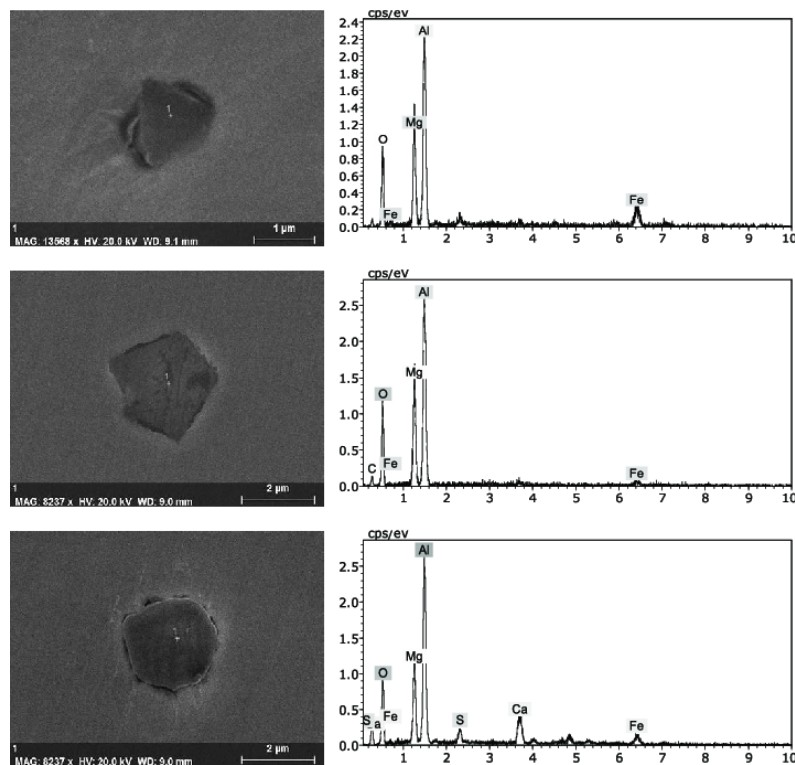
Fonte: Mizoguchi et al. (2013)

- (i) van der Waals (F_v): Esta força, para duas partículas de mesmo tamanho imersas no banho, é proporcional à constante Hamaker, e inversamente proporcional ao seu raio e ao quadrado da distância de separação entre elas (Z). O módulo desta força é estimado na ordem de 10^{-10} N (MIZOGUCHI et al., 2013).
- (ii) Força de capilaridade (F_L): Esta força é diretamente proporcional à tensão interfacial entre o FeO e o aço e inversamente proporcional à diferença entre os inversos dos raios r_1 e r_2 (que são os raios principais de curvatura da interface FeO - aço) e foi estimada entre 10^{-6} e 10^{-3} N. A pressão correspondente é estimada na faixa de 2 – 20atm; muito maior que qualquer pressão estática ou dinâmica durante a operação de refino, sendo considerada responsável pela sinterização.

3.7 Processo de caracterização de inclusões pelo MEV/EDS

Inclusões não metálicas podem ser caracterizadas via Microscópio Eletrônico de Varredura. Esta análise é realizada através da técnica de espectrometria de energia dispersiva (EDS), podendo detectar elementos químicos a partir do Boro. Um exemplo de análise realizada segundo esta técnica é mostrado na Figura 3.22. Os maiores picos representam maior presença do elemento associado.

Figura 3.22 – Espectros típicos de energia dispersiva via MEV/EDS de inclusões de Espinélio.



Fonte: Wang et al. (2015)

Uma das maiores limitações desta técnica (NUSPL et al., 2004; BARTOSIAK et al., 2015) é a conversão da presença dos elementos em óxidos e suas diferentes fases. As regras são incluídas em filtros do próprio equipamento, no caso de óxidos e sulfetos. Já para o caso de diferenciação de Aluminatos de Cálcio, programas off-line são, também, parametrizados (NUSPL et al., 2004) com regras para balanço de massa, sendo utilizados, não apenas para normalizar a composição química representativa da inclusão, como também determinar sua fase representativa.

Trabalhos aplicados à prática industrial tem sido desenvolvidos associando o MEV/EDS à outras técnicas, tais como Oxigênio Total e Combustão por Gás Inerte (BARTOSIAK et al., 2015; PRETORIUS, 2013) para validação do teor de oxigênio nas classificações de inclusões como óxido no MEV. Embora o MEV possa trabalhar com uma grande faixa de tamanho de inclusões, este equipamento trabalha apenas na superfície das amostras. Metodologias tal como o ultrassom, que analisam volumetricamente amostras, são mais adequadas para buscarem macroinclusões (BARTOSIAK et al., 2015; NUSPL et al., 2004; PRETORIUS, 2013).

Dentre as possibilidades de obtenção de uma população inclusionária adequada às melhores práticas de limpidez, tal como apresentada nos itens anteriores deste capítulo, este trabalho irá abordar o tema considerando as seguintes hipóteses:

- (i) o aumento da taxa de circulação influencia nos mecanismos de colisão-aglomeração e flotação e entrega uma densidade menor de inclusões não-metálicas ao final do tratamento no RH;
- (ii) a escória de topo resultante de um tratamento com uma mistura adicionada no vazamento do aço no convertedor (escória sintética) entrega uma população inclusionária mais adequada às práticas de limpidez, uma vez que altera suas as propriedades físico-químicas, permitindo uma captação mais eficiente das inclusões.

No capítulo a seguir será apresentada as metodologias de processo para testar as hipóteses apresentadas, bem os meios de análise para quantificar e qualificar a população inclusionária.

4 METODOLOGIA

O processo de metalurgia secundária no desgaseificador RH é o foco desta dissertação. O processo envolve as etapas de vazamento e desgaseificação via RH. O aço escolhido é um aço da classe Alta Resistência Baixa liga 0,07C – 1,00Mn – Nb – Ti – Cr com 50ppm S máximo. O processo padrão para este aço é a rota: Convertedor → Desgaseificador RH → Lingotamento Contínuo. A capacidade nominal do Convertedor é de 224t por corrida. O tempo de processo de tratamento a vácuo no Desgaseificador RH está fixado em 15 minutos. Para este trabalho, durante este tempo, nenhum tipo de adição ou sopro foi realizado de maneira a evitar qualquer tipo de influência, tanto na escória de topo, quanto no aspecto inclusionário das corridas tratadas.

Foram medidas as influências das seguintes variáveis de processo nas características da população inclusionária (contagem de inclusões, composição química e diâmetro médio equivalente) do aço citado:

- (i) adição, no vazamento, de escória sintética com base $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ para a modificação das propriedades físico-químicas da escória (atividades dos óxidos, viscosidade, basicidade)
- (ii) taxa de circulação no desgaseificador RH;

Os efeitos de (i) e (ii) foram medidos, em separado e em conjunto, visando a maximização dos benefícios em limpidez.

De maneira cumulativa às avaliações de (i) e (ii) o efeito da oxidação da escória sobrenadante sobre o aço foi mensurado, indiretamente, pelos teores de $\text{FeO} + \text{MnO}$ das escórias sobrenadantes, em dois grupos: $\text{FeO} + \text{MnO} \leq 10\%$ e $\text{FeO} + \text{MnO} > 10\%$.

4.1 Condições Experimentais

4.1.1 Avaliação da influência da taxa de circulação

A prática padrão de processo (definida como processo 1) foi confrontada com outras duas práticas (definidas como processo 2 e processo 3). Foi definido como objetivo comparar a remoção inclusionária, bem como tamanho médio e sua distribuição dimensional, além de determinar a prática que leva à maior remoção, com menores inclusões ao fim de cada tratamento. A Tabela IV.1 mostra os detalhes das práticas de taxa de circulação adotadas neste trabalho.

Tabela IV.1 – Resumo comparativo das taxas de circulação adotadas neste trabalho

Tipo de prática	FeO+MnO presente na escória	Taxa de circulação (Tx) [t/min]
Processo 1	$\leq 10\%$ e $> 10\%$	$\text{Tx} < 125$
Processo 2	$\leq 10\%$ e $> 10\%$	$125 \leq \text{Tx} < 135$
Processo 3	$\leq 10\%$ e $> 10\%$	$\text{Tx} \geq 135$

Com o aumento na vazão do gás de circulação, espera-se um aumento da energia de misturamento, o que por sua vez favorece o coalescimento de partículas por colisão.

A taxa de circulação foi estimada conforme equação 4.1, conhecida como equação de Kuwabara (KUWABARA et al., 1988)

$$Q = 114 \cdot G^{1/3} \cdot d^{4/3} \cdot \left(\ln \frac{P1}{P2} \right)^{1/3} \quad (4.1)$$

Onde:

Q: taxa de circulação [t/min]; G: Vazão de gás inerte injetados pelos bicos da perna de subida [Nm³/h]; d: Diâmetro do snorkel [m]; P1: Pressão nos bicos de injeção [mbar];

P2: Pressão interna no vaso [mbar];

Para obter as taxas de circulação informadas, os valores de parâmetros G e P2 empregados foram: G: 120 Nm³/h - 140 Nm³/h; P2: ≤ 10 mbar;

4.1.2 Adição de escória sintética durante vazamento

A adição de 1250kg da escória, a base de Aluminato de Calcio, com 9% mínimo de alumínio metálico foi realizada durante o vazamento. A composição química típica desta escória sintética está descrita na Tabela IV.2

Tabela IV.2 – Especificação da escória sintética a ser adicionada durante vazamento

Componente	[%] em peso
CaO	55 – 65
Al ₂ O ₃	9 – 14
Al metálico	6 – 10
CaF ₂	6 – 10
MgO	> 7
SiO ₂	< 5

Tal como descrito no item anterior, a adição foi realizada resultando em escórias com FeO+MnO ≤ 10% e FeO+MnO > 10%. Esta adição visou a modificação das propriedades físico-químicas da escória sobrenadante, tais como as atividades dos óxidos, viscosidade e basicidade. Além disso, espera-se que a energia turbulenta durante o vazamento promova

eventos de colisão, aglomeração e flotação e, desta maneira, a quantidade e distribuição de inclusões sejam modificadas ainda nesta etapa com a participação desta escória.

4.2 Estratégia de produção e amostragem

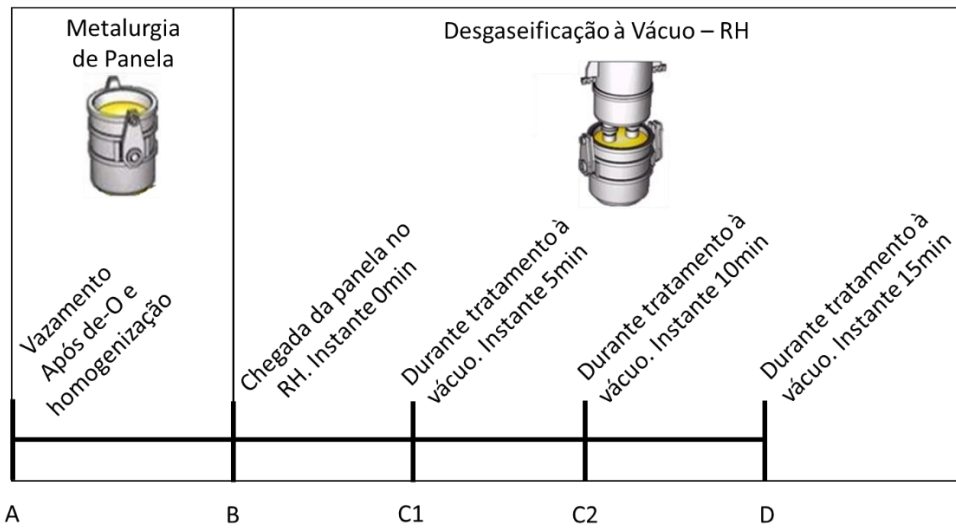
A estratégia de produção descrita nas Tabelas IV.3 contempla um total de 10 corridas. Esta quantidade é suficiente para a execução das condições experimentais estabelecidas nos itens 4.1.1 e 4.1.2.

Tabela IV.3 – Corridas para atendimento às condições experimentais 4.1.1 e 4.1.2

Condição de Taxa de Circulação (Tx) [t/min]	Condição FeO+MnO [%]	Adição de escória sintética	Total de Corridas	Condição Experimental
Tx < 125	≤ 10	não	2	4.1.1
	> 10			
125 ≤ Tx < 135	≤ 10	não	2	4.1.1
	> 10			
Tx ≥ 135	≤ 10	não	2	4.1.1
	> 10			
125 ≤ Tx < 135	≤ 10	sim	4	4.1.2
	> 10			

Para acompanhar a evolução inclusionária do processo de metalurgia de panela até o lingotamento, foi necessário amostrar tanto a escória como o aço líquido. A Figura 4.1 ilustra os pontos e os momentos de amostragem.

Figura 4.1 – Pontos de amostragem de acordo com o processo de aciaria



Medições realizadas:

A: Atividade de Oxigênio (para condições 4.1.1 e 4.1.2) e amostragem de aço (condição 4.1.2)

B e D: Amostragem de escória e aço (para condições 4.1.1 e 4.1.2)

C1 e C2: Amostragem de aço (para condições 4.1.1 e 4.1.2)

A amostragem no ponto A contempla apenas o aço líquido na condição 4.1.2, para possibilitar a contabilização da influência da adição de escória sintética durante o vazamento, em relação ao ponto B.

A medição de escória nos pontos B e D teve como objetivo calcular, a partir das composições inicial e final da escória, as tendências de variação da viscosidade e atividade de Al_2O_3 e CaO . A amostragem de aço líquido nos pontos B, C1, C2 e D, teve como objetivo traçar a evolução da densidade por área das inclusões, bem como a evolução da distribuição de tamanhos durante o tratamento no RH.

A medição da atividade do oxigênio aço, no ponto A, tem como objetivo correlacionar a influência deste valor com a população inclusionária no ponto B (chegada da panela no RH. Instante 0min).

4.3 Equipamentos de análise e medições

Os laboratórios da usina Ouro Branco da Gerdau S.A, localizados em Ouro Branco – MG foram gentilmente cedidos para:

- (i) realização da caracterização inclusionária através do MEV/EDS;
- (ii) determinação dos componentes da escória sobrenadante através do espectrômetro de fluorescência de raios X com dispersão por comprimento de onda (WDXRF).

4.3.1 Análise de inclusões no aço

Análises via MEV/EDS – formação de imagens: As amostras de aço, na forma de “pirulito”, retiradas por amostradores de imersão nos pontos de amostragem informados na Figura. 4.1, foram preparadas com o desbaste da superfície por lixas de SiC, e logo após, polidas com pasta diamante, com a execução seguindo os procedimentos da norma ASTM E3. Após estas etapas, as amostras foram direcionadas para o microscópio eletrônico de varredura

Para este trabalho, os parâmetros utilizados para formação das imagens foram:

- Tensão de aceleração: 20 kV;
- Distância de trabalho: 9,0mm – 10,0mm;
- Aumento: 10.000x – 20.000x;

Análise dimensional das inclusões: O *setup* inicial do MEV permite estabelecer a densidade de *pixels*, equivalente a uma inclusão de diâmetro médio $\geq 2\mu\text{m}$. Composição química semi-quantitativa, diâmetro médio e razão de aspecto são determinados para estas inclusões. Após a análise de cada amostra, o MEV gera uma planilha de resultados e uma análise da distribuição dos diâmetros equivalentes é realizada.

Micro-análise via EDS – determinação de composição química localizada: Esta análise é comumente chamada de análise semi-quantitativa (sem padrões físico-químicos de comparação) sendo realizada através de vários algoritmos que tratam as informações coletadas, corrigem desvios e sobreposições e geram gráficos baseados na frequência e representatividade dos espectros. Como critério de análise, foram adotados os seguintes parâmetros:

- Área de varredura: 100mm²;
- Diâmetro médio equivalente de inclusões: $\geq 2\mu\text{m}$;
- Elementos de análise: Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn e Cu. Não foi incluído Fe nesta análise pois a interação do feixe de elétrons pode afetar os resultados da composição química a favor deste elemento que está presente matriz do aço.

Classificação das inclusões em óxidos, sulfetos ou oxissulfetos: A partir das planilhas com análises semi-quantitativas foram construídas regras para classificação das inclusões como óxidos ou sulfetos. Uma nova planilha recebe os dados de análise semi-quantitativa do MEV, e através de um conjunto de regras, conforme Tabela IV.4, classifica as inclusões. As regras foram adaptadas de Yoshioka (2016) e Berlimi Filho (2017).

Tabela IV.4 – Regras para classificação de inclusões

Tipo de Inclusão	Classe	Inclusão	Regra
Óxido	Alumina	Alumina	$Al > 65\%$
	Aluminato de Cálcio	C3A	$(Ca+Al) \geq 50\%$ e $0,2 \leq Al/Ca < 0,4$
		C12A7	$(Ca+Al) \geq 50\%$ e $0,4 \leq Al/Ca < 0,8$
		CA	$(Ca+Al) \geq 45\%$ e $0,8 \leq Al/Ca < 1,5$
		CA2	$(Ca+Al) \geq 45\%$ e $1,5 \leq Al/Ca < 2,5$
		CA6	$(Ca+Al) \geq 45\%$ e $2,5 \leq Al/Ca \leq 3,0$
	Espinélio	Espinélio 1	$Al \geq 30\%$ e $Mg/(Al+Mg+Ca) \geq 0,10$ e $Ca < 20\%$
		Espinélio 2	$Al \geq 35\%$ e $Mg/(Al+Mg+Ca) \geq 0,15$ e $(Al+Mg) \geq 70\%$ e $Mg \geq 2\%$
	Outros Óxidos	AlSi	$(Al+Si) \geq 70\%$ e $Al \geq 10\%$ e $Si \geq 10\%$ e $Ca < 10\%$
		MnSi	$Mn \geq 10\%$ e $Al \geq 10\%$ e $Si \geq 10\%$
		TiAl	$Ti \geq 10\%$ e $Al \geq 10\%$ e $(Ti+Al) \geq 65\%$
CaSiAl		$Ca \geq 10\%$ e $Si \geq 5\%$ e $Al > 10\%$	
Oxissulfeto	Oxissulfeto	AlSi-MnS	$Mn \geq 20\%$ e $Al \geq 10\%$ e $Si \geq 10\%$ e $S \geq 10\%$
		Si-MnS	$Mn \geq 20\%$ e $Si \geq 10\%$ e $S \geq 10\%$ e $Al < 5\%$
		Aluminato Cálcio-(Mn, Ca)S	$(Ca+Al) > 40\%$ e $Ca \geq 20\%$ e $Mn \geq 10\%$ e $S \geq 20\%$
Sulfetos	CaS	CaS	$Ca \geq 20\%$ e $S \geq 20\%$ e $Si < 5\%$ e $(Mn+Al+Mg) < 15\%$
	MnS	MnS	$Mn \geq 10\%$ e $S \geq 10\%$ e $(Mn+S) \geq 50\%$
	(Ca,Mn)S	(Ca,Mn)S	$Ca \geq 20\%$ e $S \geq 20\%$ e $Mn \geq 20\%$ e $Al < 20\%$

Fonte: Adaptado de Yoshioka (2016) e Berlimi Filho (2017).

4.3.2 Determinação dos componentes da escória

A escória sobrenadante, após ser amostrada, foi levada para cominuição em um moinho de anéis e cilindro (moinho de panela), onde é moída por 2min. Após a moagem, a porção de aço agregado à amostra é removida. Então o pó de escória foi misturado a um aglomerante e prensado, à temperatura ambiente, sob uma pressão de 20t por 90s, formando uma pastilha. A

pastilha foi analisada em espectrômetro de fluorescência de raios X com dispersão por comprimento de onda (WDXRF).

4.4 Caracterização das escórias via termodinâmica computacional

O laboratório de termodinâmica computacional, gentilmente cedido pelo IFES – campus Vitória – ES, foi utilizado para calcular a viscosidade e as atividades dos óxidos que compõem as escórias. Além disso, para gerar os diagramas pseudo-ternários e estimar as fases presentes. O *software* utilizado foi *FactSage*, versão 7.2. O módulo *Equilb* do *FactSage* 7.2 e o banco de dados *FToxid* foram utilizados para o cálculo das atividades dos óxidos presentes na escória; óxidos puros e sólidos foram tomados como estados padrão. Para cálculo da viscosidade foi empregado o módulo *Viscosity*. Em ambos módulos foram utilizadas as temperaturas determinadas nos pontos de amostragem B e D da Figura 4.1. Para cálculo do diagrama pseudo-ternário foi empregado o módulo *Phase Diagram* do *FactSage* 7.2 e o banco de dados *FToxid*, para um sistema composto por seis óxidos: Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , MgO , FeO e MnO , considerando a temperatura de referência 1600°C .

5 RESULTADOS

5.1 Corridas produzidas

A Tabela V.1 mostra as corridas produzidas, seus resultados reais de processo de vazamento, RH e adição de escória sintética.

Tabela V.1 – Corridas experimentais

Identificação da Corrida	Condições de vazamento				Taxa de circulação [t/min]	Condição experimental
	O _{fs} [ppm]	a _o [ppm]	FeO+MnO na escória [%]	Adição de escória sintética		
1	876	31	5,14	não	123	4.1.1
2	1343	104	17,85	não	121	4.1.1
3	752	18	2,66	não	130	4.1.1
4	1340	29	14,45	não	128	4.1.1
5	961	35	7,29	não	136	4.1.1
6	1253	67	11,31	não	135	4.1.1
7	1314	56	19,43	sim	132	4.1.2
8	1057	40	19,58	sim	127	4.1.2
9	691	18	3,97	sim	129	4.1.2
10	770	16	4,34	sim	138	4.1.2

O peso de escória de topo após vazamento foi estimado através da inserção de uma barra de aço coberta por um tubo de alumínio, ambos de mesmo comprimento. Este aparato é mergulhado na panela. A escória funde o tubo de alumínio. O comprimento perdido do tubo de alumínio é a altura estimada da escória. A massa da escória de panela foi estimada através da seguinte relação:

$$P_{\text{escória}} = h_{\text{escória}} \cdot A_{\text{panela}} \cdot \rho_{\text{escória}} \quad (5.1)$$

Onde,

$P_{\text{escória}}$ é a massa estimada da escória [kg];

$h_{\text{escória}}$ é a altura da camada de escória sobrenadante [m];

A_{panela} é a área superficial coberta pela escória [m²];

$\rho_{\text{escória}}$ é a densidade da escória, considerada aqui como 3.400 [kg/m³].

Para as corridas estudadas, a massa estimada das escórias ficou na faixa 5,5 – 7,0 kg/t aço.

Após adição de desoxidante (Alumínio - em volume proporcional ao oxigênio de fim de sopro), fundentes e ligas e a homogeneização do banho (após a turbulência do vazamento) os maiores valores de oxigênio de fim de sopro levaram aos maiores valores de atividade de oxigênio e FeO+MnO na escória, tal como pode ser percebido através da Tabela V.1.

5.2 Caracterização das escórias de topo sob o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{FeO} - \text{MnO}$

5.2.1 Composição Química

A Tabela V.2 mostra as análises químicas realizadas por espectrômetro de raio X em amostras colhidas na chegada da panela no RH (ponto B de amostragem) e após 15 minutos de tratamento no RH (ponto D de amostragem). Os resultados de análise foram normalizados para os seis óxidos mais representativos: Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , MgO , FeO e MnO .

Tabela V.2 – Composição das escórias amostradas no ponto B e D

Corrida	Amostra	Temperatura [°C]	Composição Química em peso [%]					
			Al_2O_3	CaO	FeO	MgO	MnO	SiO_2
1	0min	1584	39,02	34,03	1,18	8,23	3,97	13,58
	15min	1573	40,03	32,14	1,09	8,23	3,80	14,70
2	0min	1589	25,47	33,41	4,21	8,76	13,67	14,48
	15min	1578	25,73	32,55	3,94	8,97	13,94	14,88
3	0min	1587	35,00	41,87	1,21	9,16	1,45	11,30
	15min	1579	35,19	40,58	1,19	8,99	1,67	12,38
4	0min	1598	28,88	34,94	4,04	8,79	10,44	12,91
	15min	1573	27,47	34,89	3,54	9,07	10,10	14,93
5	0min	1602	43,09	33,27	1,60	6,69	5,69	9,66
	15min	1570	42,72	31,87	1,41	6,59	5,43	11,98
6	0min	1584	39,70	31,85	2,73	7,05	8,60	10,08
	15min	1561	41,65	30,37	2,31	7,70	8,01	9,97
7	0min	1606	22,98	40,68	8,84	6,59	10,72	10,20
	15min	1575	24,57	39,93	7,35	5,94	12,19	10,02
8	0min	1587	24,46	38,47	8,99	6,76	10,67	10,65
	15min	1573	25,16	38,50	8,57	6,72	10,60	10,44
9	0min	1606	27,96	48,12	1,59	7,07	2,39	12,87
	15min	1575	29,03	45,02	2,35	6,98	3,95	12,68
10	0min	1586	31,59	42,92	1,80	8,30	2,55	12,85
	15min	1577	32,32	40,92	1,54	8,04	3,16	14,02

Quando se comparam os valores das amostras colhidas no ponto B (0min) com os valores das amostras D (15min), não se observam variações significativas na composição química.

Através do módulo *Phase Diagram* do *FactSage 7.2* e utilizando o banco de dados *FToxid*, foi possível traçar o diagrama pseudo-ternário que representa as escórias das 10 corridas informadas, em ambos pontos de amostragem (ponto B e ponto D). Os diagramas pseudo-ternários, foram traçados considerando a temperatura padrão de 1600°C, e nos vértices os óxidos Al_2O_3 , CaO e MgO . As demais condições foram estabelecidas conforme abaixo:

- (i) FeO e $MnO = 5\%$ e $SiO_2 = 12\%$, aplicável a corridas com escórias de topo com $FeO+MnO \leq 10\%$. Figura 5.1;
- (ii) $FeO = 5\%$, $MnO = 10\%$ e $SiO_2 = 12\%$, aplicável a corridas com escórias de topo com $FeO+MnO > 10\%$. Figura 5.2;

Figura 5.1 – Diagrama pseudo-ternário com FeO e $MnO = 5\%$ e $SiO_2 = 12\%$, aplicável à corridas com escórias de topo com $FeO+MnO \leq 10\%$. $T = 1600^\circ C$. Os pontos 1, 3, 5, 9, 10 referem-se às identificações das corridas conforme Tabela V.2.

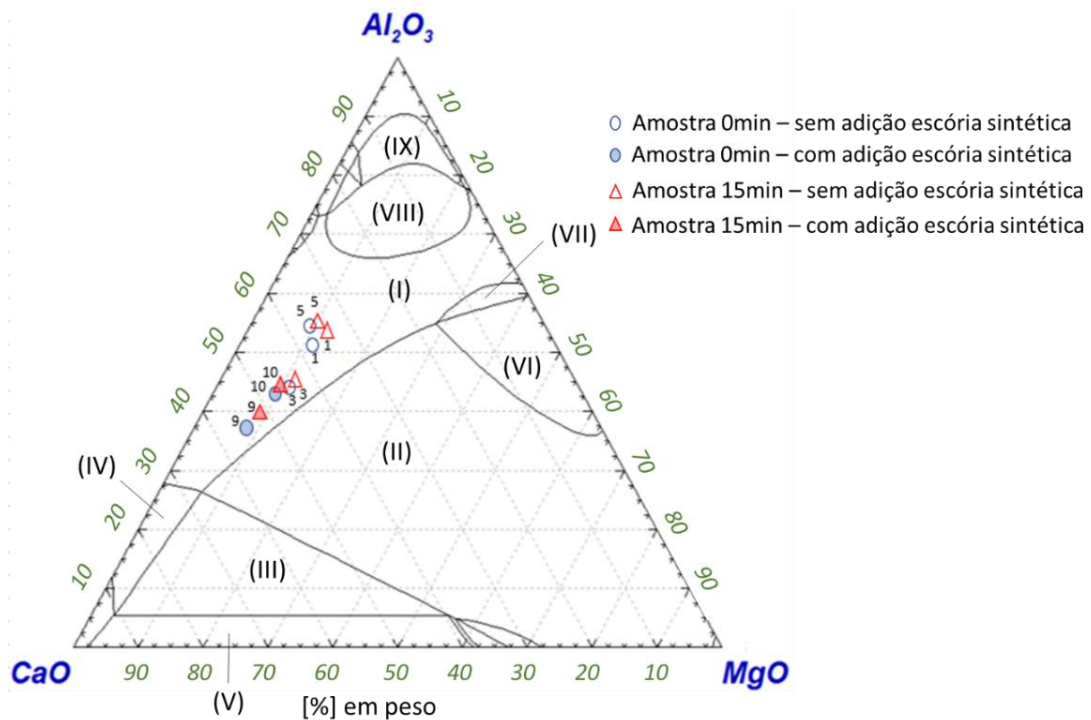
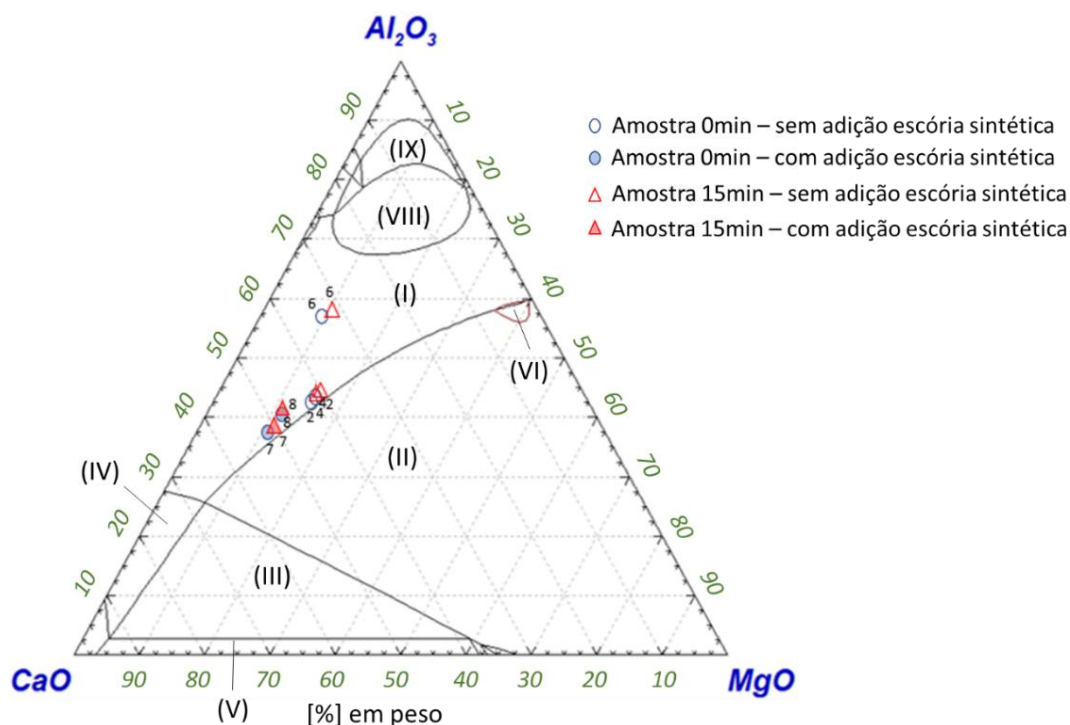


Figura 5.2 – Diagrama pseudo-ternário com FeO = 5%, MnO = 10% e SiO₂ = 12%, aplicável a corridas com escórias de topo com FeO+MnO > 10%. T = 1600°C. Os pontos 2, 4, 6, 7, 8 referem-se às identificações das corridas conforme Tabela V.2.



As fases identificadas pelo módulo *Phase Diagram* do *FactSage 7.2* com o banco de dados *FToxid*, à temperatura de referência 1600°C, descritas nas Figuras 5.1 e 5.2, estão detalhadas na Tabela V.3.

Tabela V.3 – Descrição das fases identificadas nos diagramas das Figuras 5.1 e 5.2

Identificação da fase	Descrição
I	Líquido
II	Líquido + MgO(s)
III	Líquido + CaO(s) + MgO(s)
IV	Líquido + CaO(s)
V	Líquido + CaO(s) + Ca ₃ SiO ₅ (s) + MgO(s)
VI	Líquido + C12A7(l) + MgO(s)
VII	Líquido + C12A7(l)
VIII	Líquido + CaMg ₂ Al ₁₆ O ₂₇ (s)
IX	Líquido + CaMg ₂ Al ₁₆ O ₂₇ (s) + Al ₂ O ₃ (s)

Como sugerem as Figuras 5.1 e 5.2, todas as composições de escória das 10 corridas em ambas condições de amostragem (chegada da panela no RH – 0min e após 15min de tratamento – 15min) estão contidas no campo de líquido dos diagramas pseudo-ternários. O domínio da fase

líquida não apresentou diferenças relevantes entre os dois diagramas, embora as regiões denominadas V e VI tenham diminuído significativamente na Figura 5.2. A região VII foi totalmente suprimida neste diagrama.

5.2.2 Propriedades Físico-Químicas

Foram calculadas as atividades das escórias em ambos pontos de amostragem (ponto B – chegada no RH: 0min e ponto D – 15min – após 15 minutos de tratamento), nas respectivas temperaturas de amostragem, por meio do módulo *Equilib* do software *FactSage 7.2*. Foi adotado o estado sólido-puro como estado-padrão. Para o cálculo da viscosidade, foi utilizado o módulo *Viscosity*. O banco de dados *FToxid* foi adotado para ambos módulos. A Tabela V.4 mostra os valores calculados de atividade e viscosidade.

Tabela V.4 – Valores de atividade e viscosidade calculados pelo FactSage 7.2.

Corrida	Amostra	T [°C]	$a_{Al_2O_3}$	a_{CaO}	a_{FeO}	a_{MgO}	a_{MnO}	a_{SiO_2}	Viscosidade [poise]
1	0min	1584	0,0270	0,0203	0,0255	0,0740	0,0349	0,0015	1,578
	15min	1573	0,0350	0,0148	0,0248	0,0642	0,0303	0,0021	1,883
2	0min	1589	0,0081	0,0336	0,0729	0,1225	0,1526	0,0006	0,717
	15min	1578	0,0089	0,0297	0,0712	0,1206	0,1508	0,0006	0,777
3	0min	1587	0,0091	0,0479	0,0179	0,1264	0,0170	0,0004	1,177
	15min	1579	0,0116	0,0393	0,0187	0,1139	0,0179	0,0006	1,302
4	0min	1598	0,0097	0,0368	0,0692	0,1202	0,1148	0,0005	0,777
	15min	1573	0,0100	0,0309	0,0651	0,1197	0,1062	0,0006	0,917
5	0min	1602	0,0285	0,0235	0,0371	0,0593	0,0579	0,0011	1,374
	15min	1570	0,0359	0,0158	0,0344	0,0509	0,0482	0,0017	1,844
6	0min	1584	0,0241	0,0225	0,0606	0,0665	0,0847	0,0009	1,232
	15min	1561	0,0270	0,0179	0,0560	0,0667	0,0772	0,0011	1,516
7	0min	1606	0,0030	0,0745	0,0963	0,1269	0,1589	0,0001	0,489
	15min	1575	0,0034	0,0654	0,0876	0,1102	0,1761	0,0001	0,589
8	0min	1587	0,0045	0,0558	0,1159	0,1161	0,1423	0,0002	0,570
	15min	1573	0,0046	0,0538	0,1135	0,1144	0,1409	0,0002	0,623
9	0min	1606	0,0042	0,0816	0,0149	0,1313	0,0334	0,0002	0,836
	15min	1575	0,0056	0,0603	0,0303	0,1155	0,0507	0,0003	0,978
10	0min	1586	0,0084	0,0497	0,0250	0,1204	0,0295	0,0004	1,071
	15min	1577	0,0117	0,0380	0,0240	0,1026	0,0328	0,0006	1,226

Valores de atividade: Não foram observadas diferenças significativas na variação de atividade das amostras retiradas no ponto B – chegada no RH (0min) e ponto D – após 15 minutos de tratamento. (15min). Porém, conforme mostrado nas Figuras 5.3 e 5.4, é possível observar as influências das atividades dos demais óxidos básicos nas atividades de CaO e Al₂O₃ da escória.

As influências observadas são esperadas, em função do caráter ácido (SiO₂), básico (CaO, MgO, FeO, MnO) e anfotérico (Al₂O₃) dos óxidos. Por exemplo o aumento da concentração de um óxido básico faz aumentar a atividade de outro óxido básico. Em escórias básicas Al₂O₃ se comporta como ácido e concentrações crescentes de Al₂O₃ fazem diminuir a atividade do óxido básico.

Figura 5.3 – Influência das atividades de CaO (a), MgO (b), FeO (c) e MnO (d) na atividade de Al₂O₃ das escórias de todas as corridas produzidas.

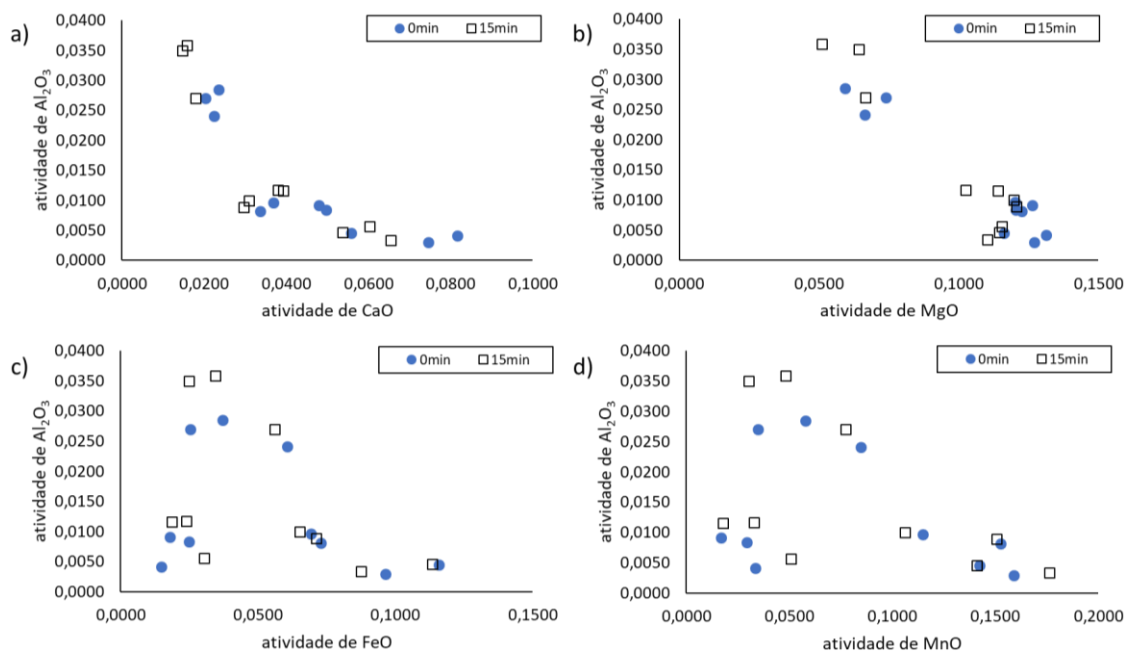
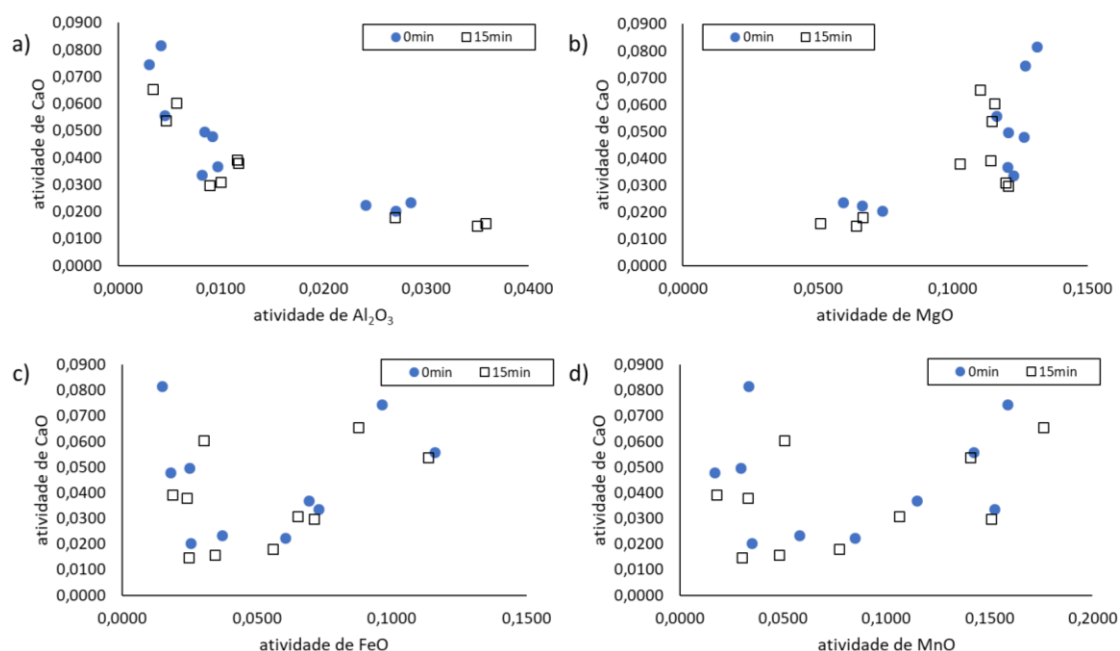
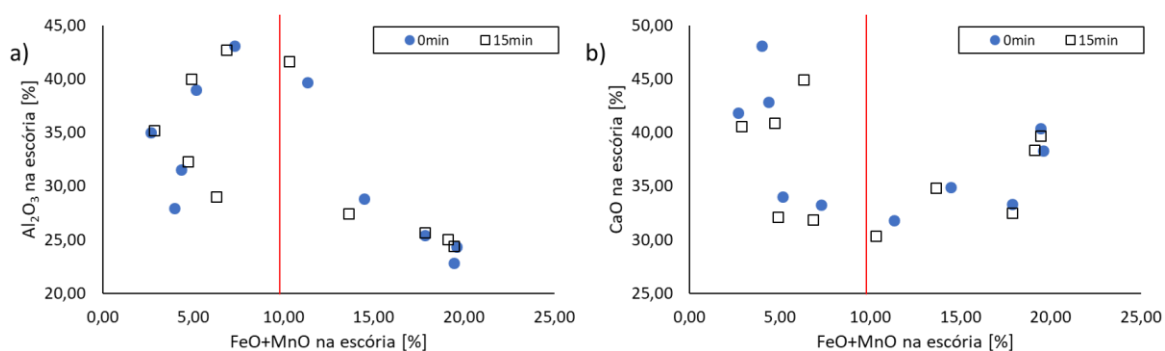


Figura 5.4 – Influência das atividades de Al_2O_3 (a), MgO (b), FeO (c) e MnO (d) na atividade de CaO das escórias de todas as corridas produzidas.



A partir dos gráficos c) e d) das Figuras 5.3 e 5.4, pode-se perceber que os pontos de inflexão estão identificados em valores em torno de $a_{\text{FeO}} = 0,05$ e $a_{\text{MnO}} = 0,05$. Esta visível mudança de comportamento na influência das atividades de Al_2O_3 e CaO está diretamente ligado aos teores combinados de $\text{FeO}+\text{MnO}$ na composição da escória de topo, tal como mostrado na Figura 5.5.

Figura 5.5 – Influência do teor de $\text{FeO}+\text{MnO}$ no conteúdo de Al_2O_3 (a) e CaO (b), das escórias de todas as corridas produzidas.



De acordo com a Figura 5.5 os pontos de máximo (em Al_2O_3) e mínimo (em CaO) são referentes, aproximadamente à concentração somada $\text{FeO}+\text{MnO} = 10\%$.

Valores de viscosidade e basicidade óptica: As escórias deste trabalho são entendidas como uma mistura de óxidos individuais, com possibilidade de combinações entre eles. Dentre estes óxidos, a sílica é responsável pela formação de cadeias através dos tetraedros SiO_4^{4-} . Óxidos

básicos CaO, MgO, MnO, FeO, fornecem anions O^{2-} , sendo responsáveis por quebrar as cadeias tetraédricas, despolimerizando a estrutura. Escórias com cadeias mais longas terão uma tendência a apresentar maior viscosidade.

Para cálculo da basicidade óptica da escória foram utilizadas as equações propostas por Duffy e Ingram (1977),

$$\Lambda_{escória} = \sum \Lambda_i \cdot \chi_i \quad (5.2)$$

$$\chi_i = \frac{X_i \cdot nO_i}{\sum X_i \cdot nO_i} \quad (5.3)$$

Onde,

Λ_i : Basicidade óptica do óxido i;

χ_i : Fração catiônica equivalente do óxido i;

nO_i : número de átomos de oxigênio na fórmula do óxido

X_i : Fração molar do óxido i;

Os valores de Λ_i são apresentados na Tabela V.5, reportados por Nakamura et al. (1986).

Tabela V.5 – Valores de basicidade óptica de óxidos

Componente	Λ_i	Caráter do óxido
CaO	1,00	Básico
MnO	0,95	
FeO	0,94	
MgO	0,92	
Al ₂ O ₃	0,66	Anfótero
SiO ₂	0,47	Ácido

Fonte: Adaptado de Nakamura et al. (1986)

Aplicando os valores da Tabela V.5 nas equações 5.1 e 5.2, obtém-se os valores de basicidade óptica para as corridas produzidas. A Tabela V.6 correlaciona a basicidade óptica com a viscosidade calculada pelo módulo *Viscosity* do *FactSage 7.2*.

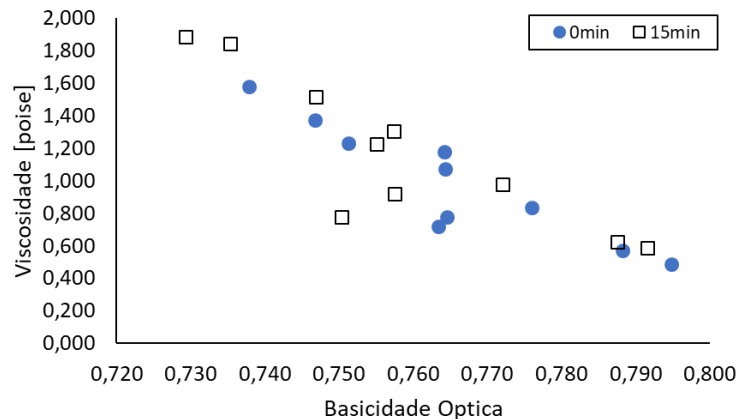
Tabela V.6 – Valores de basicidade óptica das escórias referente as corridas produzidas

Corrida	Amostra	Basicidade Óptica da Escória	Viscosidade [poise]
1	0min	0,738	1,578
	15min	0,729	1,883
2	0min	0,763	0,717
	15min	0,750	0,777
3	0min	0,764	1,177
	15min	0,757	1,302
4	0min	0,765	0,777
	15min	0,758	0,917
5	0min	0,747	1,374
	15min	0,735	1,844
6	0min	0,751	1,232
	15min	0,747	1,516
7	0min	0,795	0,489
	15min	0,792	0,589
8	0min	0,788	0,570
	15min	0,788	0,623
9	0min	0,776	0,836
	15min	0,772	0,978
10	0min	0,764	1,071
	15min	0,755	1,226

Tal como observado para os valores de atividade e viscosidade, não foram observadas diferenças significativas em basicidade óptica, comparando-se as amostras retiradas no ponto B – chegada no RH (0min) e ponto D – após 15 minutos de tratamento (15min).

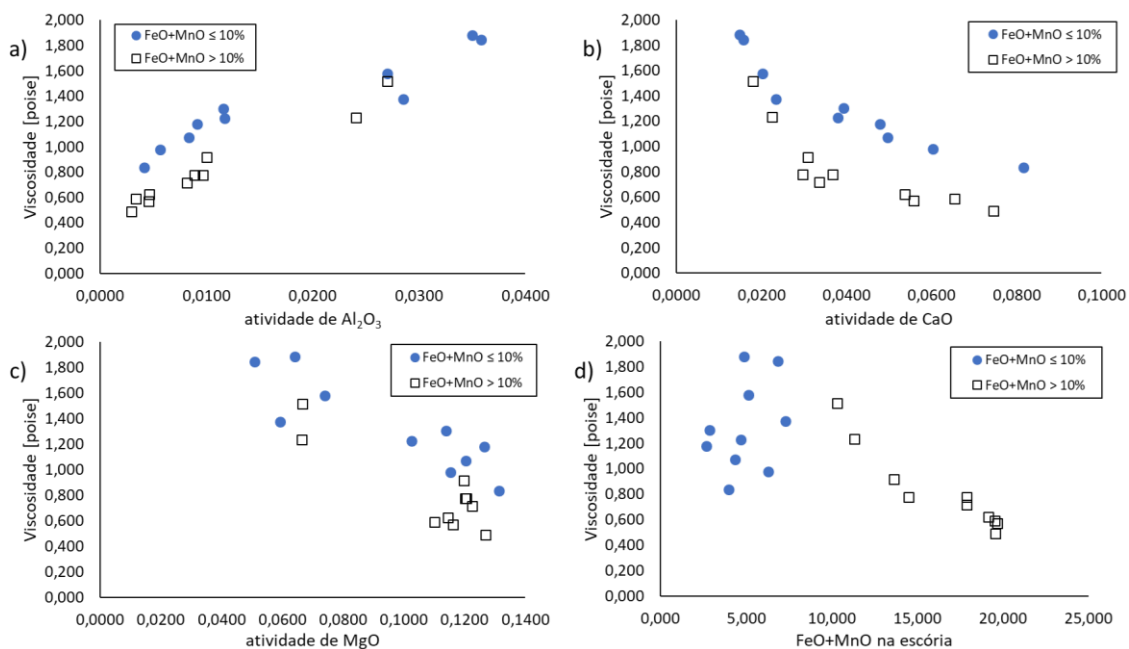
A partir da Figura 5.6, é possível observar a influência direta da basicidade óptica sobre a viscosidade calculada pelo módulo *Viscosity* do *FactSage 7.2*.

Figura 5.6 – Influência da basicidade óptica na viscosidade das escórias das corridas produzidas.



A Figura 5.7 traz a influência da atividade dos óxidos da escória na viscosidade, além de evidenciar as menores viscosidades em corridas cujo FeO+MnO na escória é maior que 10%.

Figura 5.7 – Influência das atividades de Al_2O_3 (a), CaO (b), MgO (c) e FeO+MnO (d) na viscosidade das escórias de todas as corridas produzidas.



A partir da Figura 5.7, pode-se perceber que a redução de viscosidade pode alcançar até 50%, nos casos de escórias com alta atividade de CaO e baixa atividade de Al_2O_3 . Quando se comparam os diferentes níveis de FeO+MnO, percebe-se novamente um ponto de máximo em, aproximadamente, FeO+MnO da ordem de 10%. Este ponto estabeleceu uma mudança de comportamento na viscosidade das escórias. O que pode ser antecipado a partir das Figuras 5.4 e 5.5. Para estas composições de escórias este ponto corresponde a um máximo no teor de Al_2O_3

e a um mínimo no teor de CaO. Desta maneira, obtém-se menores viscosidades para as escórias com $\text{FeO}+\text{MnO} > 10\%$.

Os resultados apresentados anteriormente, nas Figuras 5.3, 5.4, 5.5 e 5.7 estão coerentes com a literatura consultada. Yu et al. (2016) reportou um aumento significativo da atividade de CaO com a redução da concentração da Alumina na escória para teores menores que 25%. Valdez et al. (2002) mostraram que o teor de Alumina em escórias do sistema $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{MgO}$ apresentaram uma forte correlação com a viscosidade, sendo que as escórias com menor teor deste óxido apresentaram os menores valores de viscosidade. No caso deste trabalho a Figura 5.7 mostrou que a redução de viscosidade pode alcançar até 50%, nos casos de escórias com alta atividade de CaO e baixa atividade de Al_2O_3 .

Lee e Suito (1994) mostraram que existe uma tendência de escórias do sistema $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ apresentarem menores valores de concentração de Alumina na escória com o aumento do FeO em solução. Neste trabalho, a Figura 5.3 c) mostrou que a atividade FeO começa ter influência para diminuição da atividade de Alumina à partir de $a_{\text{FeO}} > 0,05$. A Figura 5.5 mostrou que concentração combinada $\text{FeO}+\text{MnO}$ na escória passa à mostrar influencia na queda da concentração de Al_2O_3 na escória à partir de $\text{FeO}+\text{MnO} > 10\%$.

5.3 Caracterização inclusionária inicial

O possível mecanismo de formação de inclusões, a partir da escória, discutido no item 3.4, aponta para as equações (3.10) e (3.11) que retratam a termodinâmica favorável para a redução dos óxidos FeO e MnO na escória através do alumínio dissolvido no banho. Desta forma, espera-se obter uma relação entre a concentração destes óxidos dissolvidos na escória e o volume de inclusões formadas durante o tráfego da panela até a chegada no RH – ponto de amostragem B.

5.3.1 Influência das condições de vazamento nas características inclusionárias iniciais

A Tabela V.7 apresenta a relação das condições de vazamento com as inclusões observadas no ponto de amostragem B.

Tabela V.7– Contagem e tamanho médio das inclusões em função das condições de vazamento de todas as corridas produzidas.

Grupo FeO+MnO	Id da Corrida	Condições de vazamento			Características inclusionárias no ponto B de amostragem		
		O _{fs} [ppm]	FeO+MnO na escória [%]	Adição de escória sintética	Contagem de inclusões [-/100mm ²]	Diâmetro médio desvio padrão [μm]	
≤ 10%	3	752	2,66	não	162	8,29 2,97	
	1	876	5,14		199	7,59 4,05	
	5	961	7,29		195	6,01 2,18	
> 10%	6	1253	11,31		480	7,70 2,75	
	4	1340	14,45		253	4,21 3,95	
	2	1343	17,85		300	5,92 3,81	
≤ 10%	9	691	3,97		sim	90	5,21 1,52
	10	770	4,34			93	5,39 2,25
> 10%	7	1314	19,43			257	4,23 2,66
	8	1057	19,58	250		4,41 2,45	

Analisando a Tabela V.7, percebe-se que a concentração de FeO e MnO dissolvidos na escória tem relação direta com o oxigênio dissolvido no aço, medido após o sopro no convertedor: os maiores valores de oxigênio de fim de sopro levaram aos maiores valores de FeO+MnO na escória. Além disso, verifica-se que estes óxidos dissolvidos na escória influenciaram fortemente na geração de inclusões no aço. Enquanto para escórias com FeO+MnO ≤ 10%, o valor máximo encontrado foram 199 inclusões por 100mm², para escórias que registraram FeO+MnO > 10% as contagens de inclusões, para a mesma área, estiveram no intervalo de 253 – 480 inclusões.

No caso particular de corridas com adição de escória sintética, as inclusões se mostraram com o diâmetro equivalente menor, quando comparado com corridas sem adição deste insumo. Além disso, o número de inclusões por 100mm² foi cerca de 2/3 menor para corridas com escórias pertencentes ao grupo FeO+MnO ≤ 10%. A influência detalhada da escória sintética será vista no item 5.5.

5.3.2 Composição química das inclusões iniciais

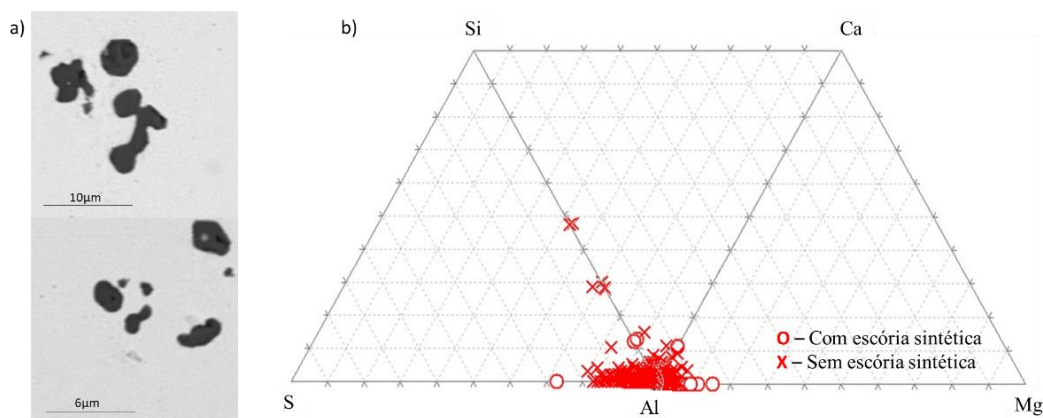
As inclusões observadas, no ponto de amostragem B, em todas as corridas, foram classificadas através das análises semi-quantitativas fornecidas pelo MEV. O conjunto de regras estabelecidas na Tabela IV.4 permitiu qualificar as inclusões nas classes a seguir: Alumina, Aluminato de Cálcio, Espinélio, Outros Óxidos, Oxissulfetos e Sulfetos. A Tabela V.8 mostra a contagem de inclusões estratificadas de acordo com estas classes.

Tabela V.8 – Contagem e tamanho médio das inclusões em função das condições de vazamento de todas as corridas produzidas.

Corrida	Contagem de inclusões segundo classificação da Tabela IV.2 [-/100mm ²]						
	Alumina	Aluminato de Cálcio	Espinélio	Outros Óxidos	Oxissulfetos	Sulfetos	Total
1	144	2	23	25	5	0	199
2	286	8	4	2	0	0	300
3	92	12	33	25	0	0	162
4	104	36	5	100	0	8	253
5	169	16	0	7	3	0	195
6	18	1	0	5	376	80	480
7	10	3	0	0	186	58	257
8	40	0	0	40	129	41	250
9	90	0	0	0	0	0	90
10	90	0	0	0	2	1	93

A classe de inclusões Alumina foi a categoria representativa de 7 corridas: 1, 2, 3, 4, 5, 9 e 10. Estas inclusões apresentaram-se, tipicamente, com uma forma que sugerem ser clusters de partículas menores, tal como exposto na Figura 5.8.

Figura 5.8 – Inclusões tipicamente classificadas como de Alumina. a) Aspecto de cluster. b) composição química semi-quantitativa normalizada para os 5 principais elementos químicos.

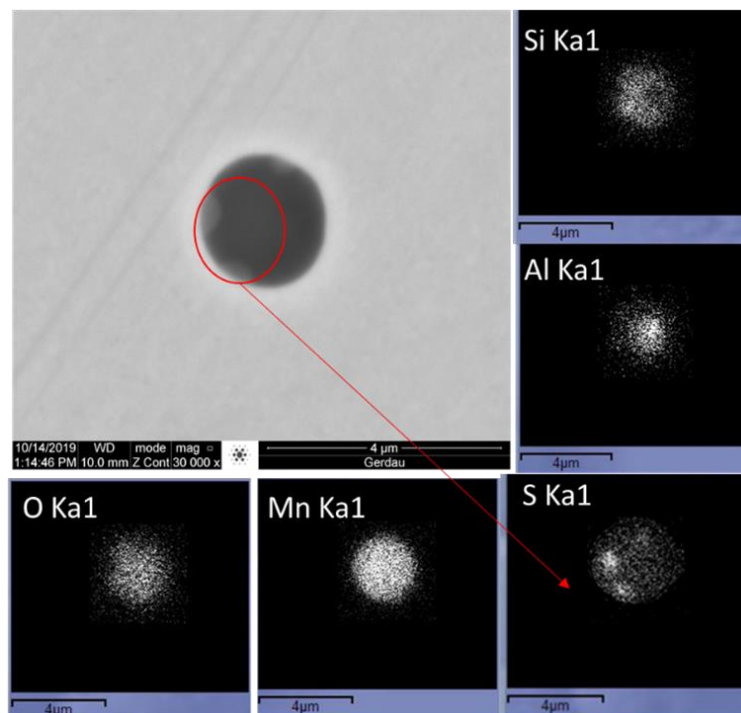


O aspecto de cluster, sugerido pela Figura 5.8 a), pode ser explicado como uma formação proveniente do fenômeno colisão-flotação, ocorrido nas etapas de vazamento e tráfego da panela.

A morfologia e composição destas inclusões estão de acordo com dados de outros autores (DOO et al., 2002; RASTOGI e CRAMB, 2001) que previram aglomeração de alumina em clusters após estágios iniciais de nucleação, precipitação e crescimento em diferentes estágios do processo de fabricação de aço. Zhang et al. (2002) concluíram que o crescimento de inclusões maiores que $2\mu\text{m}$ é controlado principalmente por colisões turbulentas. O argumento destes autores, com especial atenção ao último, corrobora a proposição do parágrafo anterior.

A classe de inclusões Oxissulfetos foi a categoria representativa das 3 corridas restantes: 6, 7 e 8. Estas inclusões apresentaram-se, tipicamente, como um duplo óxido: $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$, circundado por uma capa de Mn e nucleação de MnS nas regiões ricas em SiO_2 . A Figura 5.9 mostra uma análise de raio X via MEV-EDS em uma inclusão tipicamente classificada como Oxissulfeto.

Figura 5.9 – Mapa de análise de raio X via MEV-EDS em uma inclusão tipicamente classificada como Oxissulfeto.



Quanto à formação de oxissulfetos, Yan et al. (2014) reportou a formação destas inclusões, em escala laboratorial, com adições de Oxigênio e Enxofre equivalentes à 250ppm e 140ppm respectivamente. O autor as atribuiu à difusão de Mn, O e S em direção à frente de difusão, onde ocorrem reações de oxidação e sulfuração. Li et al. (2018) encontrou morfologia idêntica à Figura 5.9. Segundo este autor, no caso de inclusões baseadas em $Al_2O_3 - SiO_2$, é mais provável que haja precipitação de MnS nas regiões ricas em sílica. Li et al. (2018) justifica este fato como um alto grau de desalinhamento entre as redes de MnS e Al_2O_3 .

5.4 Influência da taxa de circulação

As corridas identificadas com os números de 1 – 6 foram submetidas a diferentes condições de taxa de circulação, durante tratamento no RH, conforme estabelecido no item 4.1.1. O objetivo foi comparar e verificar qual a prática de tratamento confere a maior remoção inclusionária, e as menores inclusões. A Tabela V.9 mostra as condições de processo obtidos para cada corrida.

Tabela V.9 – Valores obtidos para as três práticas de tratamento no RH

Id Corrida	Prática de Tratamento	Taxa de Circulação (Tx) [t/min]		Concentração de FeO+MnO na escória [%]	
		Faixa instruída	Valor Obtido	Faixa instruída	Valor Obtido
1	Processo 1	< 125	123	≤ 10	5,14
2			121	> 10	17,85
3	Processo 2	125 ≤ Tx < 135	130	≤ 10	2,66
4			128	> 10	14,45
5	Processo 3	Tx ≥ 135	136	≤ 10	7,29
6			135	> 10	11,31

5.4.1 Efeito na quantidade e dimensão das inclusões

Conforme detalhado na Figura 4.1, durante tratamento das corridas no RH, foram realizadas amostragens na chegada da panela no RH (instante 0min – ponto B de amostragem), e mais três outras, em intervalos de 5 minutos, durante o tratamento. A Tabela V.10 mostra a contagem de inclusões por $100mm^2$, e o diâmetro médio equivalente

Tabela V.10 – Valores observados de contagem e tamanho de inclusões durante o tratamento das corridas no RH.

Id corrida	Grupo FeO+MnO	Taxa de Circulação [t/min]	Inclusões observadas durante o tratamento no RH								Remoção [%]
			0min		5min		10min		15min		
			Qtd	Davg	Qtd	Davg	Qtd	Davg	Qtd	Davg	
1	≤ 10	123	199	8,29	91	6,01	75	4,54	66	4,31	66,83
2	> 10	121	300	7,59	201	6,30	150	4,90	111	4,44	63,00
3	≤ 10	130	162	6,01	163	5,54	42	5,37	47	4,63	70,99
4	> 10	128	253	7,70	199	5,13	134	4,41	97	3,73	61,66
5	≤ 10	136	195	4,21	88	6,36	71	4,58	33	3,75	83,08
6	> 10	135	480	5,92	321	3,98	100	3,98	98	3,65	79,58

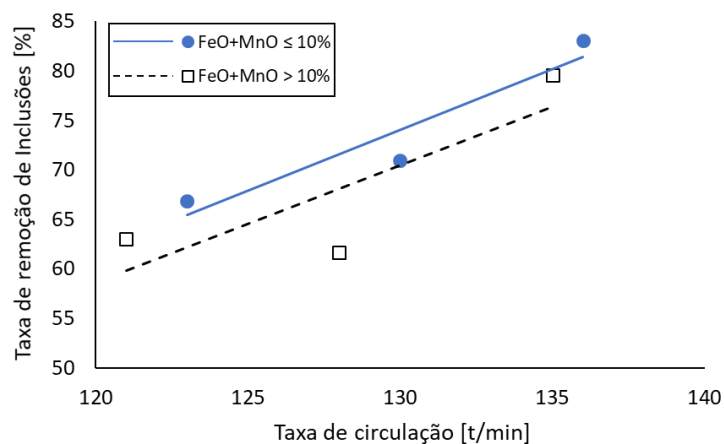
Legenda:

Qtd: contagem de Inclusões [-/100mm²]

Davg: diâmetro equivalente médio [μm].

Analisando a tabela V.10, para corridas com FeO+MnO ≤ 10%, é possível perceber, que a remoção inclusionária tende a aumentar quando aumenta a taxa de circulação. Entretanto, para corridas com FeO+MnO > 10%, os processos 01 e 02 apresentaram remoção inclusionária semelhante, e com menor desempenho em remoção inclusionária em relação aos seus pares com FeO+MnO ≤ 10%. Figura 5.10 mostra o comportamento da remoção inclusionária em relação à taxa de circulação, em função dos teores de FeO+MnO na escória.

Figura 5.10 – Relação entre taxa de remoção de inclusões e taxa de circulação, em função dos teores de FeO+MnO na escória.

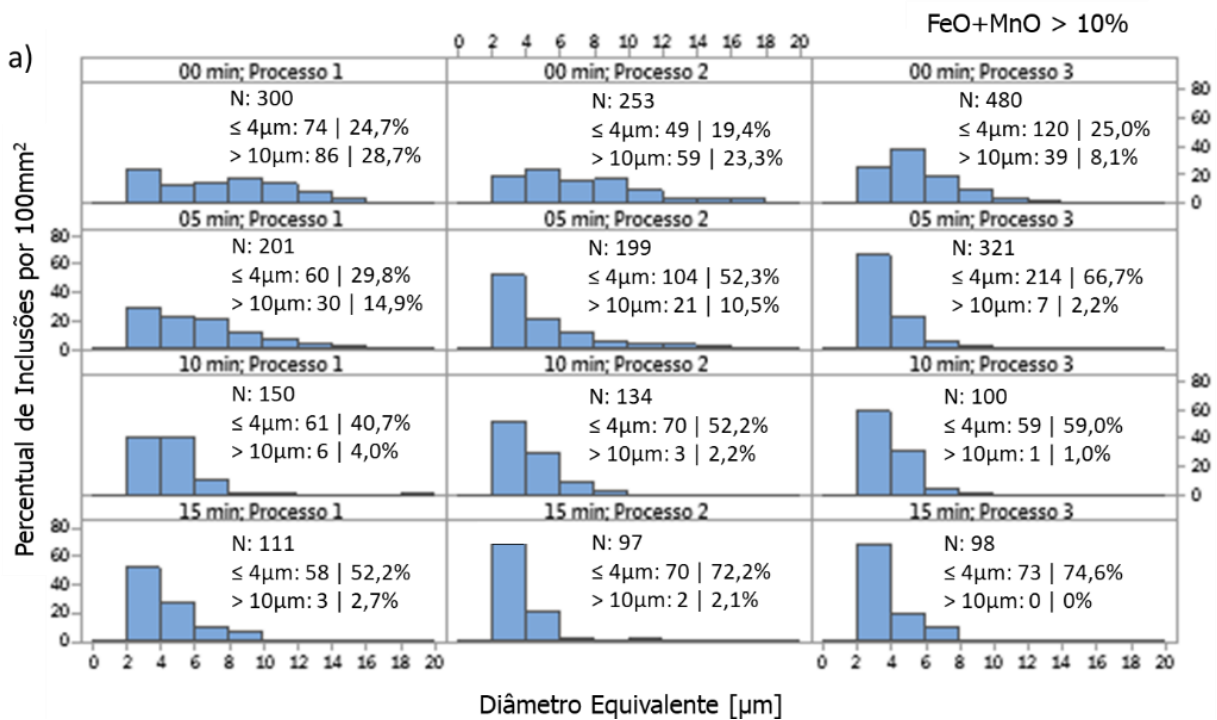


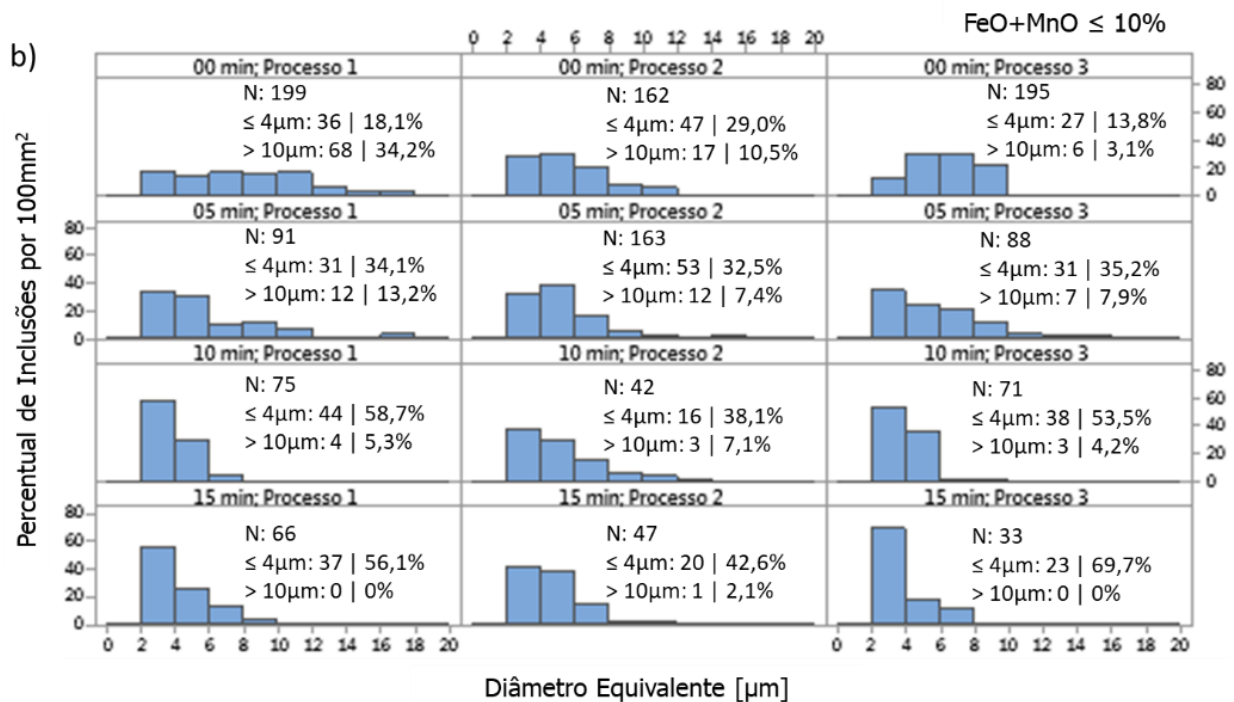
A Figura 5.10 sugere que há uma tendência de maiores taxas de remoção com o aumento da circulação. Também pode ser percebido que as retas tendência de remoção, em relação à concentração de FeO+MnO, estão praticamente paralelas. Este comportamento tem um importante resultado prático: maiores concentrações de FeO+MnO tendem a apresentar uma menor taxa de remoção de inclusões para a mesma taxa de circulação.

A análise do comportamento inclusionário foi estratificada, por instante de amostragem e por processo empregado no tratamento. A Figura 5.11 mostra esta análise para o caso da distribuição dimensional das inclusões.

Para ambas condições de FeO+MnO na escória, a Figura 5.11 mostra, de maneira geral, com o progresso de todos os tratamentos aplicados, que a distribuição de tamanhos tende a concentrar-se em inclusões com menores diâmetros. Este fato sugere que as frações de inclusões maiores, através da energia turbulenta durante o tratamento, chocaram-se, aglomeraram-se, atingiram o raio crítico e flotaram até a interface aço-escória. No caso do FeO+MnO na escória > 10%, Figura 5.11 a), os processos 2 e 3 apresentaram contagem de inclusão final semelhante, entretanto, o processo 3 partiu com uma contagem de inclusões duas vezes maior, o que corrobora o argumento apresentado na discussão da Figura 5.10: maiores taxas de circulação irão conferir maior taxa de remoção de inclusões. Comportamento semelhante é percebido na Figura 5.11 b). Embora a contagem de inicial de inclusões dos processos 1 e 3 sejam semelhantes, o processo 3 apresentou, em sua contagem final, um teor de inclusão 50% menor que o processo 1.

Figura 5.11 – Distribuição dimensional das inclusões, ao longo do tratamento, em 03 diferentes processos de RH. (a) escórias com FeO+MnO > 10%, (b) escórias com FeO+MnO ≤ 10%. N significa a contagem de inclusões em cada instante de cada processo.





Riyahimalayeri e Olund (2014) relataram comportamento semelhante à Figura 5.11 durante tratamento de desgaseificação à vácuo: a distribuição de tamanhos de inclusão tende a diâmetros menores com o decorrer do tratamento. Rocha et al. (2017) observaram um índice de remoção mais alto para inclusões maiores do que para as menores, devido às características mais fáceis de flutuação. Um padrão de distribuição semelhante foi observado no processo de VD (desgaseificador à vácuo estático) combinado com Forno Panela com alta agitação (PEREIRA et al., 2018), onde praticamente não foram encontradas inclusões maiores que 15 μm.

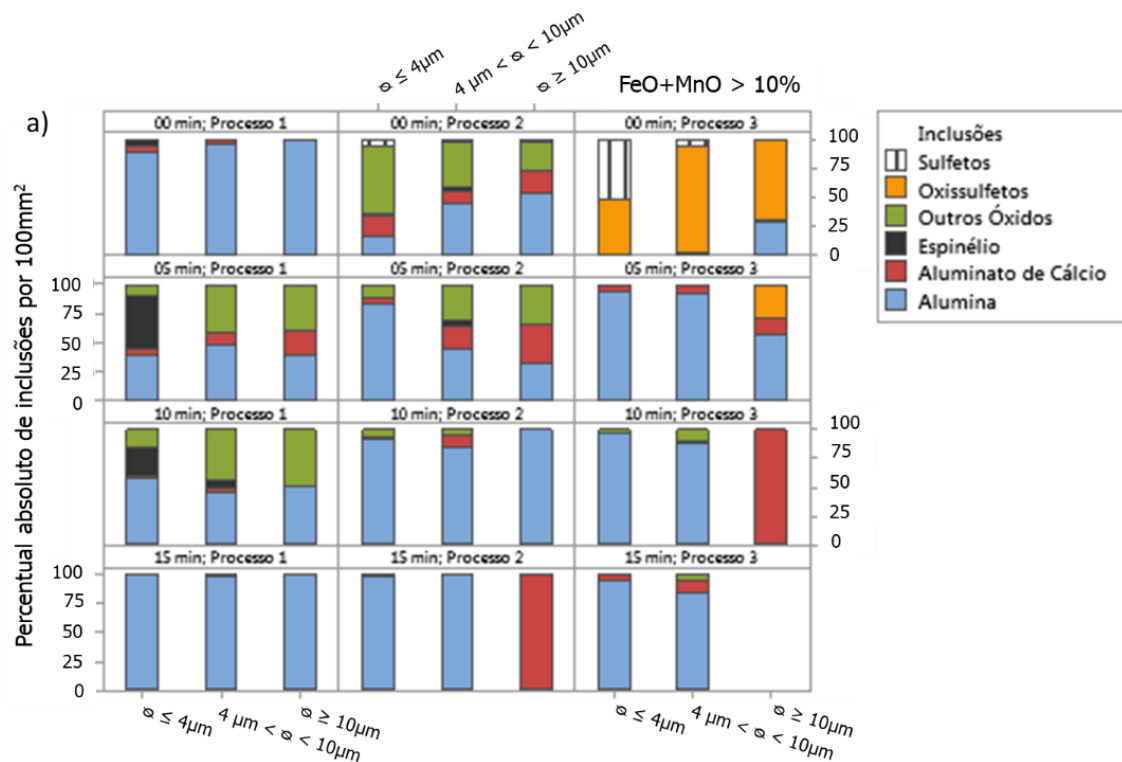
5.4.2 Efeito na composição química das inclusões

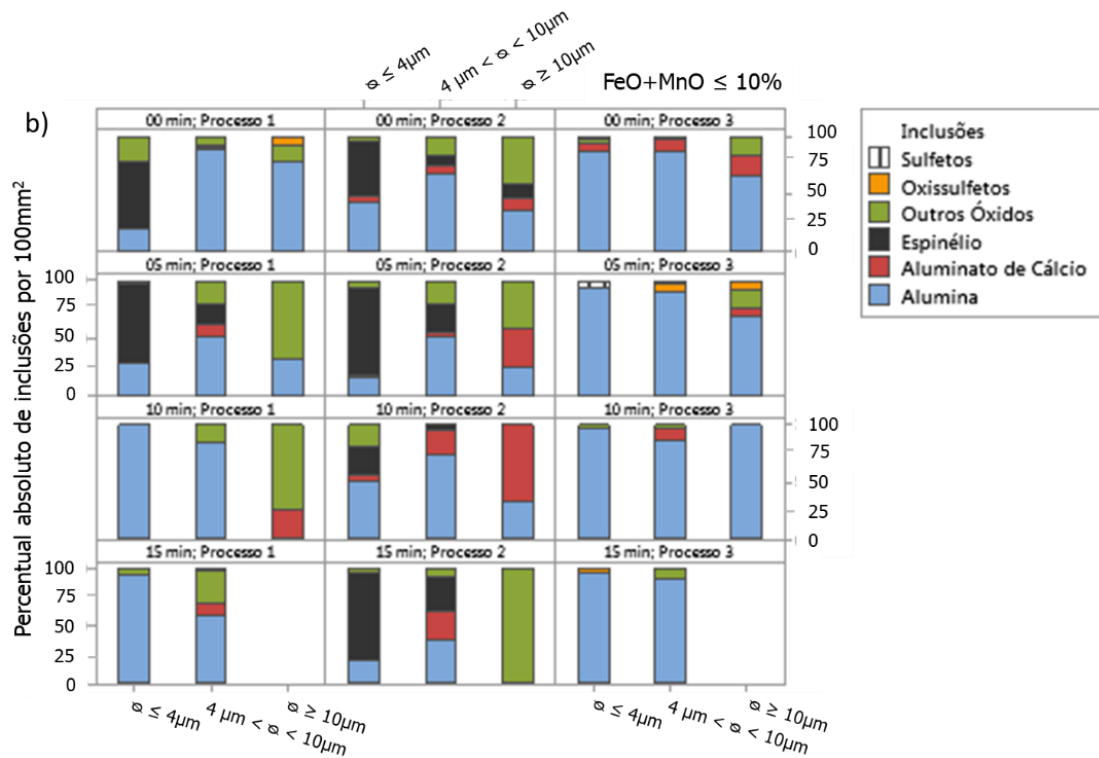
A Figura 5.12 mostra a evolução da composição química das inclusões com o progresso do tratamento no RH, por meio do percentual absoluto de cada classe, em função de 03 grupos dimensionais: $\varnothing \leq 4\mu\text{m}$; $4\mu\text{m} < \varnothing < 10\mu\text{m}$ e $\varnothing \geq 10\mu\text{m}$;

Para ambas condições de FeO+MnO na escória, a Figura 5.12 mostra, de maneira geral, com o progresso de todos os tratamentos aplicados, uma tendência de aumento da fração de alumina nas inclusões observadas. A única exceção para esta tendência seria a corrida 2, produzida via processo 2 com FeO+MnO ≤ 10% (Figura 5.12 b). A corrida 2, majoritariamente composta por

espinélio, pode ser entendida como reflexo das características físicas preponderantes deste óxido, apesar do processo 02. O aumento da concentração de espinélio, após 15min de tratamento, pode ser associada à diminuição da concentração de alumina (devido à flotação), frente suas propriedades físicas mais favoráveis à colisão-aglomeração. O gráfico do processo 03, na Figura 5.12 a), sugere uma flotação de grande parte dos oxissulfetos e sulfetos nos primeiros 05 minutos de processo no RH. Uma possível explicação para este fato seria, conforme reportado por Yan et al. (2014), que os oxissulfetos tendem a nuclear e crescer rapidamente, com a diminuição da temperatura. Acredita-se que a turbulência do banho nos primeiros 5 minutos possa ter sido um agente catalizador para o crescimento e posterior flotação destas inclusões. Enquanto os processos 01 e 02 demandaram, no mínimo, 10 minutos para flotar as inclusões com molhabilidade e características inferiores à da alumina, o processo 03 demandou apenas 5 minutos. Este fato sugere que o aumento da taxa de circulação contribuiu para uma flotação mais rápida das inclusões com características desfavoráveis em relação à alumina (sulfetos, oxissulfetos, espinélio e outros óxidos).

Figura 5.12 – Evolução da composição química das inclusões, ao longo do tratamento, em 03 condições (a) escórias com $FeO+MnO > 10\%$, (b) escórias com $FeO+MnO \leq 10\%$.





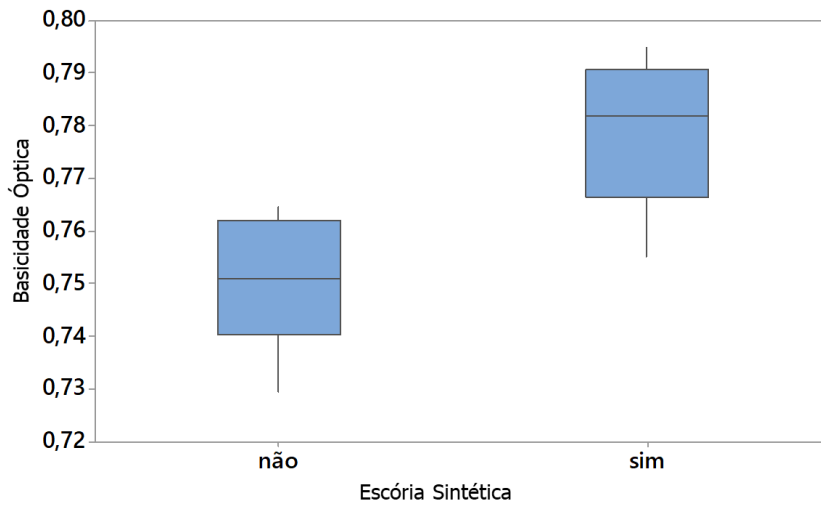
5.5 Influência da adição de escória sintética

5.5.1 Efeito da adição de escória sintética nas propriedades físico-químicas

As corridas 7, 8, 9 e 10 utilizaram-se de adição de escória sintética no momento do vazamento. Foi adicionado, durante o vazamento, o volume de 1250kg de uma escória sintética com especificações químicas apresentadas na Tabela IV.2.

Uma vez que este insumo é baseado em Aluminato de Cálcio e possui um caráter fortemente básico ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 > 10$), espera-se que sua adição influencie a basicidade óptica calculada. A Figura 5.13 mostra o efeito percebido na basicidade óptica após adição de escória sintética.

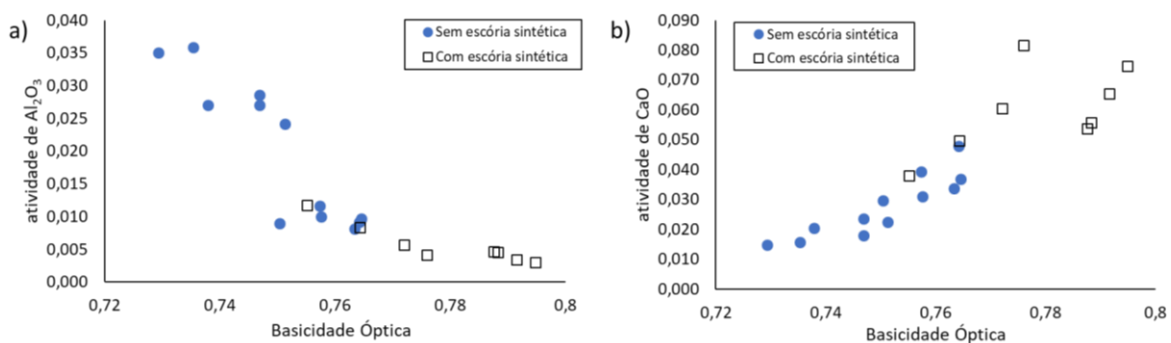
Figura 5.13 – Comparação da basicidade óptica calculada nas situações sem adição e com adição de escória sintética.

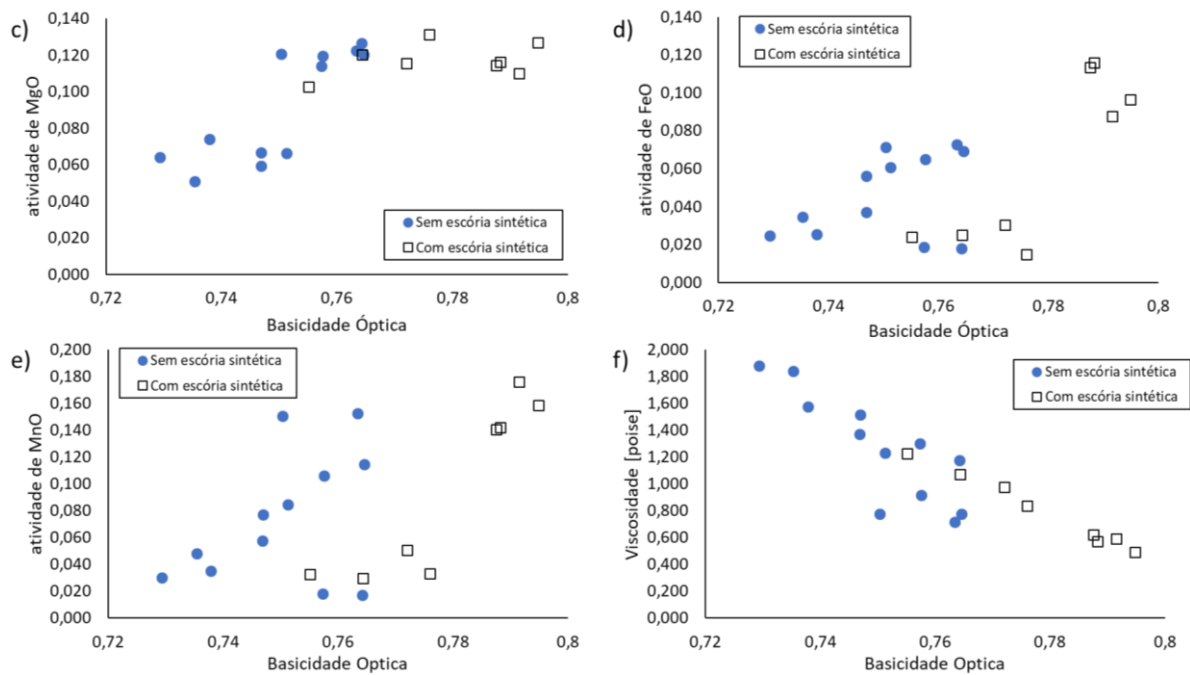


Mesmo as escórias com $\text{FeO}+\text{MnO} \leq 10\%$, situadas no intervalo entre Q1 e a mediana, os valores de basicidade óptica são maiores em comparação às corridas sem a adição de escória sintética.

Por meio da Figura 5.14, é possível verificar o efeito da basicidade óptica nas atividades dos óxidos e na viscosidade, comparando ambas situações: com adição de escória sintética e sem adição deste insumo.

Figura 5.14 – Efeito da basicidade sobre as atividades de Al_2O_3 (a), CaO (b), MgO (c), FeO (d), MnO (e), viscosidade (f) em ambas situações: com e sem adição de escória sintética





A adição de escória sintética diminuiu a atividade de Al_2O_3 e aumentou a atividade dos demais óxidos básicos. No caso da atividade de MgO , a adição de escória sintética sugere a mudança para um patamar definido, com atividades mais altas e com menor dispersão. Já no caso das atividades de FeO e MnO , o efeito da escória sintética potencializa os valores de atividade destes dois óxidos, permitindo alcançar valores de basicidade e atividade, mais altos.

A influência da adição da escória sintética na basicidade e, conseqüentemente, na diminuição da viscosidade pode ser facilmente percebida no gráfico f) da Figura 5.14.

Além disso, este comportamento pode ser entendido como uma consequência dos gráficos a) – e) da mesma figura: quanto maior a basicidade óptica, maior a atividade de óxidos básicos, e, conseqüentemente, menor a atividade de Al_2O_3 e menor serão as viscosidades registradas.

5.5.2 Efeito na quantidade e tamanho inicial das inclusões

Contagem inicial das inclusões: Para determinar o potencial de limpidez, devida à adição de escória sintética, foram retiradas amostras de aço no ponto A de amostragem, exclusivamente para as corridas 7, 8, 9 e 10. A diferença entre a amostra no ponto B e esta primeira permite verificar qual é taxa de remoção das inclusões, utilizando-se, além das modificações físico-químicas da escória resultante, a turbulência do vazamento e do tempo de tráfego até o RH. Espera-se que a adição de escória sintética no vazamento contribua na captação de inclusões.

Isso seria refletido em uma menor densidade de inclusões no aço. A Tabela V.11 apresenta os dados para avaliação de limpidez

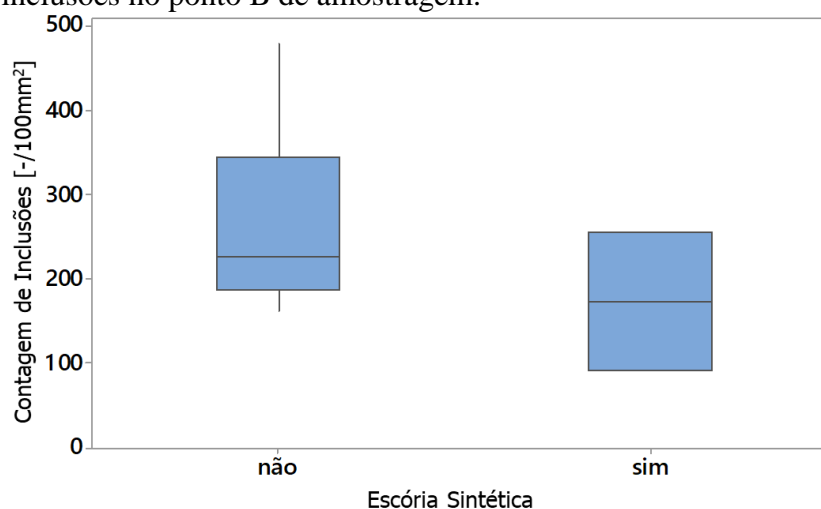
Tabela V.11 – Remoção de inclusões em corridas com adição de escória sintética durante o vazamento

Identificação da Corrida	Grupo FeO+MnO	Contagem por ponto de amostragem [-/100mm ²]		Remoção de Inclusões [%]
		ponto A	ponto B	
7	> 10%	334	257	23,05
8		309	250	19,09
9	≤ 10%	183	90	50,82
10		197	93	52,79

Por meio da Tabela V.11, é razoável concluir que o efeito de limpidez foi potencializado em corridas com escórias tais que FeO+MnO ≤ 10%. Isso pode ser explicado pela baixa atividade de oxigênio registrada no ponto A de amostragem, conforme mostrado anteriormente na Tabela V.1. Um banho com menor oxigênio dissolvido produzirá menor quantidade de inclusões, desfavorecendo o balanço inclusionário até a chegada da panela no RH: inclusões produzidas < inclusões removidas.

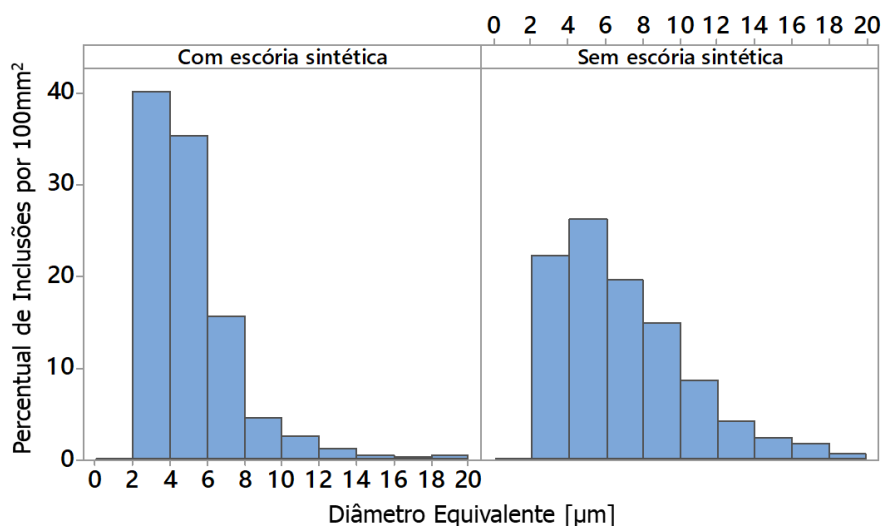
Com relação à contagem de inclusões no ponto B de amostragem – entrada da panela no RH – percebe-se uma relação semelhante. A Figura 5.15 mostra a relação da contagem de inclusões comparando corridas com a adição de escória sintética e sem adição deste insumo. Esta figura sugere uma quantidade menor de inclusões quando este insumo é utilizado.

Figura 5.15 – Influência da adição de escória sintética durante o vazamento na contagem de inclusões no ponto B de amostragem.



Tamanho inicial das inclusões: Por meio da tabela V.7, pôde ser observada uma redução do diâmetro médio e desvio padrão das inclusões nas corridas com adição de escória sintética durante o vazamento. Além disso, a Figura 5.16 mostra a distribuição do tamanho das inclusões com adição de escória sintética e sem a adição deste insumo.

Figura 5.16 – Distribuição de tamanho de inclusões em função da adição de escória sintética no vazamento.

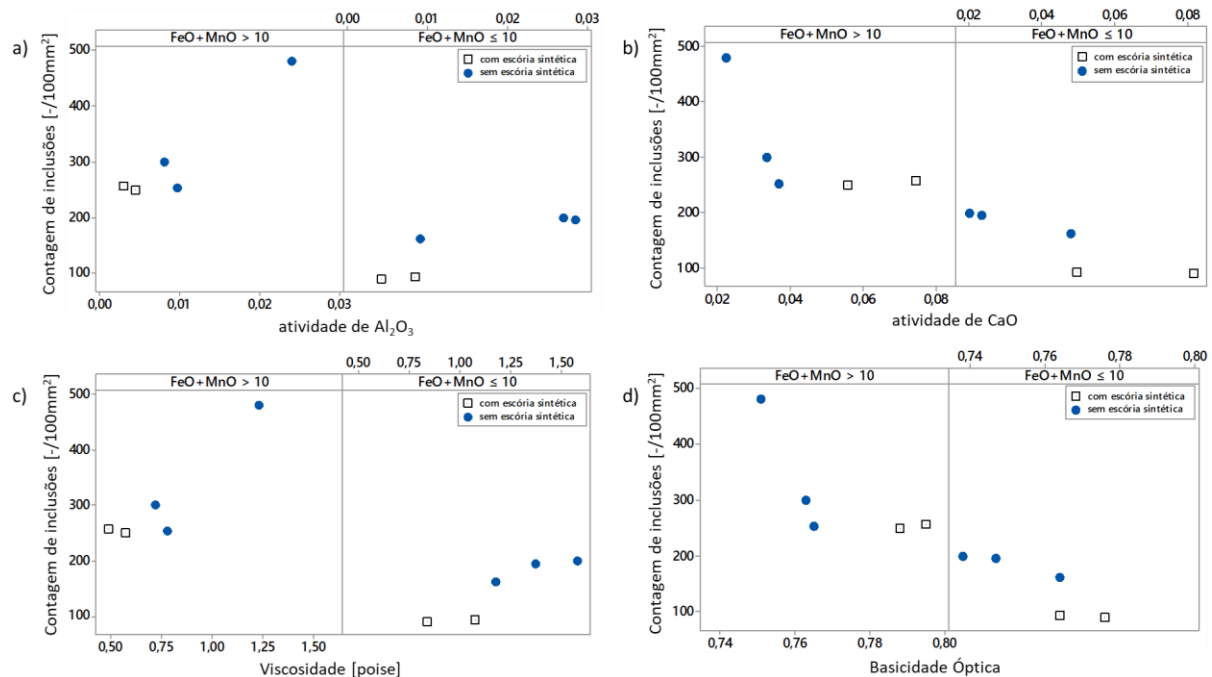


A Figura 5.16 mostra que a adição de escória sintética leva à obtenção de uma distribuição de inclusões mais finas no ponto B de amostragem. No caso das corridas com adição de escória sintética, a quantidade de inclusões menores ou iguais a $4\mu\text{m}$ é, aproximadamente, 18 pontos percentuais maior.

Propriedades físico-químicas da escória: Por meio da Figura 5.17, pôde ser observado uma forte relação das propriedades físico-químicas da escória, nas situações em que a escória sintética foi ou não empregada para ambas condições de FeO+MnO estudadas. O gráfico a) mostra que a menor contagem de inclusões obtida foi em condições na qual a atividade de Al_2O_3 foi menor. O gráfico b) mostra que a menor contagem de inclusões obtida foi em condições na qual a atividade de CaO foi maior. O gráfico c) mostra que a menor contagem de inclusões foi obtida em situações com escórias de topo com menor viscosidade. O gráfico d) mostra que a menor contagem de inclusões é conseguida em corridas cujas escórias apresentaram maiores valores de basicidade óptica.

As condições mostradas nos gráficos a) → d) sugerem que as condições mais propícias para menor contagem de inclusões no ponto B de amostragem foram obtidas em corridas com escórias de topo com $\text{FeO}+\text{MnO} \leq 10\%$ com adição de escória sintética durante o vazamento.

Figura 5.17 – Efeito das propriedades físico-químicas das escórias de topo estudadas: atividade de Al_2O_3 (a), atividade de CaO (b), viscosidade (c) e basicidade óptica (d) na contagem inicial de inclusões.



5.5.3 Efeito na população inclusionária durante tratamento no RH

Após a primeira etapa de remoção inclusionária, utilizando-se da turbulência do vazamento e do tempo de tráfego até o RH, foi avaliada a capacidade de remoção das inclusões, sob uma mesma prática de tratamento no RH. Desta maneira, é possível obter a influência da escória sintética de maneira isolada. Neste caso, optou-se pelo processo 2. Durante tratamento das corridas 7, 8, 9 e 10 no RH, foram realizadas amostragens na chegada da panela no RH (instante 0min – ponto B de amostragem), e mais três outras, em intervalos de 5 minutos, durante o tratamento.

Contagem de Inclusões: A Tabela V.12 mostra a contagem de inclusões para as corridas 7, 8, 9 e 10, produzidas sob o processo 2, em todos os pontos de amostragem, destacando aquelas observadas durante o tratamento no RH. Complementarmente, foram consideradas para o

cálculo da remoção total, o número de inclusões observadas, após 15 minutos de tratamento (ponto D de amostragem), e no ponto A de amostragem (Vazamento).

Tabela V.12 – Valores observados de contagem e tamanho de inclusões durante o tratamento das corridas 7, 8, 9 e 10 no RH.

Id corrida	FeO+MnO [%]	Taxa de Circulação [t/min]	Contagem de inclusões [-/100mm ²]						Remoção total A → 15min [%]
			Ponto A	Durante o tratamento no RH					
				0min	5min	10min	15min	Remoção Parcial [%] 0' → 15'	
7	19,43	132	334	257	251	226	112	56,42	66,47
8	19,58	127	309	250	218	218	107	57,20	65,37
9	3,97	129	183	90	124	103	41	54,44	77,60
10	4,34	134	197	93	124	110	49	47,31	75,13

Analisando a tabela V.12 é possível perceber certa equivalência entre as remoções parciais. Além disso, não houve influência da taxa de circulação sobre as remoções parciais. Fazendo uma análise da remoção total, percebe-se uma vantagem para as corridas com FeO+MnO menores, onde 2/3 da remoção inclusionária foi realizada do vazamento ao tráfego da panela até o RH.

O desempenho de remoção inclusionária, durante o tratamento no RH, atribuído exclusivamente à escória sintética pode ser obtido comparando corridas com características semelhantes de tratamento no RH e escória de topo. A Tabela V.13 mostra as comparações, considerando valores observados nas escórias amostradas após 15 minutos de tratamento no RH.

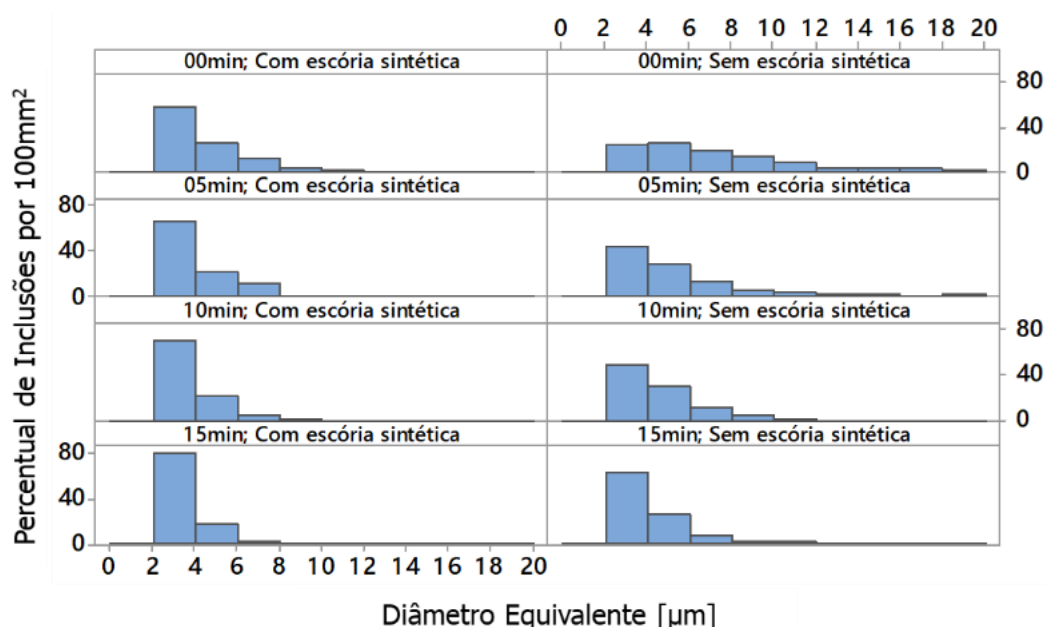
Tabela V.13 – Desempenho na remoção inclusionária, para uma mesma prática de tratamento no RH, considerando a utilização de escória sintética no vazamento.

Id Corrida	Escória Sintética	FeO+MnO [%]	Taxa Circulação [t/min]	a _{Al₂O₃}	a _{CaO}	Viscosidade [poise]	Remoção Inclusões [%]
3	não	≤ 10	130	0,0116	0,0393	1,302	70,99
9	sim		129	0,0056	0,0603	0,978	77,60
4	não	> 10	128	0,0100	0,0309	0,917	61,66
8	sim		127	0,0046	0,0538	0,623	65,37

Conforme mostrado na Tabela V.13, a remoção inclusionária atribuída a adição de escória sintética, durante o vazamento, influenciou em um aumento de 6,61 pontos percentuais para os aços com $\text{FeO}+\text{MnO} \leq 10\%$ e 3,71 pontos percentuais para os aços com $\text{FeO}+\text{MnO} > 10\%$.

Tamanho das inclusões: (i) adição de escória sintética: A Figura 5.18 apresenta o efeito atribuído exclusivamente à escória sintética, através da comparação de corridas com a mesma prática de tratamento no RH (processo 2). A comparação é realizada entre as corridas 3, 4 (sem escória sintética) e 8, 9 (com escória sintética).

Figura 5.18 – Comparação de distribuição de tamanho das inclusões em corridas com adição e sem adição de escória sintética no vazamento.

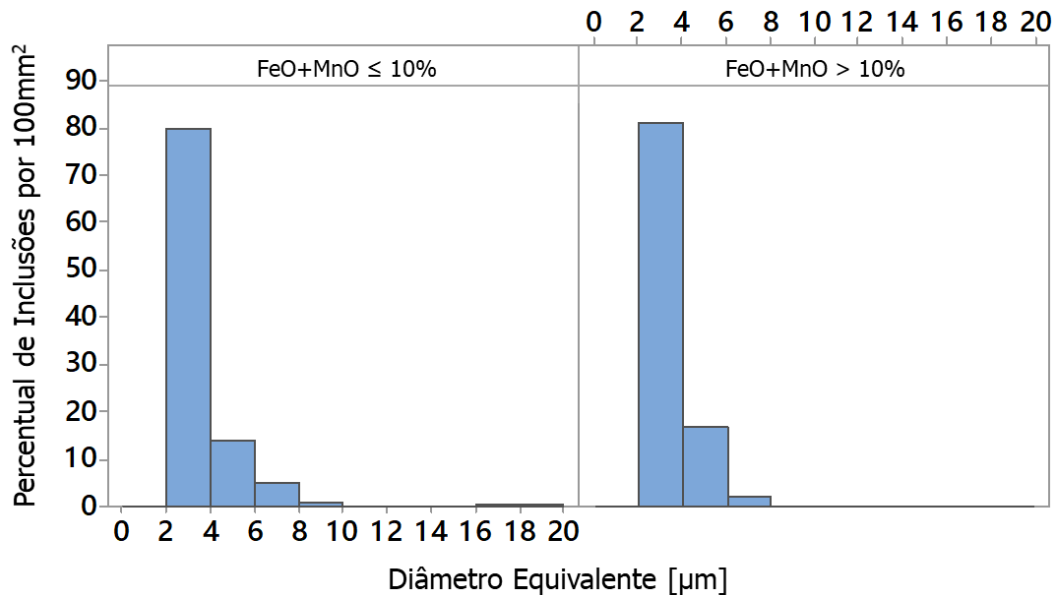


Através da Figura 5.18, percebe-se uma diferença clara na evolução dos diâmetros médios ao longo do tratamento no RH. No caso de corridas com adição de escória sintética, a fração de inclusões com diâmetro $\leq 4\mu\text{m}$ evoluiu de 57,93% (0min) para 81,11% (15min), enquanto para as corridas sem escória sintética, a fração de inclusões com diâmetro $\leq 4\mu\text{m}$ evoluiu de 23,13% (0min) para 63,89% (15min). Estes dados sugerem que a escória sintética teve influência significativa em tornar as inclusões mais finas, durante o tratamento do aço no RH.

(ii) Concentração de $\text{FeO}+\text{MnO}$ na escória: A Figura 5.19 mostra a distribuição de tamanhos das inclusões durante o tratamento no RH. O gráfico mostra a distribuição dos diâmetros, para

o ponto de amostragem D (instante 15min), das quatro corridas produzidas com adição de escória sintética.

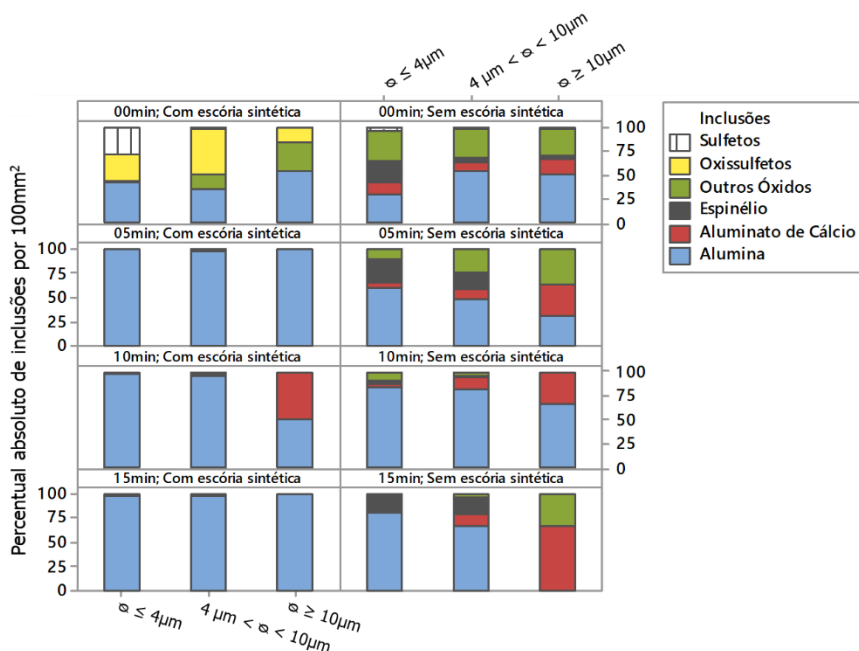
Figura 5.19 – Distribuição de tamanho das inclusões em corridas com adição de escória sintética no vazamento.



A partir da Figura 5.19, pode-se perceber que as distribuições são praticamente idênticas, e a concentração de FeO+MnO não influenciou a distribuição de tamanho das inclusões no fim do tratamento no RH.

Composição química: A Figura 5.20 mostra o comparativo das inclusões classificadas durante o tratamento no RH. Nesta comparação, mede-se o efeito atribuído exclusivamente à escória sintética, uma vez que está se relacionando corridas com a mesma prática de tratamento no RH (processo 2). A comparação é realizada entre as corridas 3, 4 (sem escória sintética) e 8, 9 (com escória sintética).

Figura 5.20 – Classificação química das inclusões durante tratamento no RH, em relação a adição de escória sintética durante vazamento.



Com base na Figura 5.20 pode-se observar que, após o início do processo de vácuo, a adição de escória sintética favoreceu a mudança da composição química das inclusões. Neste caso tem-se uma população formada, majoritariamente por Alumina. Corridas sem adição de escória sintética apresentaram uma fração relevante de inclusões classificadas como espinélio e outros óxidos (baseado em silicatos – MnSi e CaSiAl – ou inclusões complexas baseada em TiAl). A partir desta observação, é razoável concluir que a adição de escória sintética favoreceu a migração do perfil inclusionário para alumina, uma inclusão que possui características físicas que facilitam o processo de colisão – flotação.

Os resultados obtidos com a adição de escória sintética estão coerentes com a literatura consultada. Choi et al. (2002) reportou que a absorção e dissolução das inclusões na interface escória-aço é maior para menores viscosidades, maiores concentrações de CaO e menores concentrações de Al_2O_3 . Os menores valores de contagem de inclusões, tal como mostrado nas Figuras 5.17 a), b), c) e d) indicam a mesma tendência para as propriedades físico-químicas citadas. Rocha et al. (2019) reportaram que escórias com menores viscosidades ($< 0,23 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) foram aquelas que entregaram o melhor resultado em eficiência de remoção de inclusões (55% - 65%). Todas as corridas deste trabalho obtiveram viscosidade maior que as reportadas por Rocha et al. (2019), e as quatro corridas com adição de escória sintética apresentaram remoção inclusionária maior que aquelas reportadas por este autor.

5.6 Influência combinada da adição de escória sintética com taxa de circulação

Com o intuito de medir o potencial das ações combinadas: aumento da taxa de circulação em conjunto com o uso da escória sintética no vazamento, serão comparadas as corridas identificadas como 1 e 2, produzidas sob o processo 1 (taxa de circulação < 125 t/min) e sem adição de escória sintética durante o vazamento (condições de padrão de processo para este aço até o momento), com as corridas 8 e 9, produzidas sob o processo 2 (taxa de circulação $125 \leq Tx < 135$), com adição de escória sintética durante o vazamento.

Contagem de Inclusões: A Tabela V.14 apresenta a contagem de inclusões para as corridas e condições informadas.

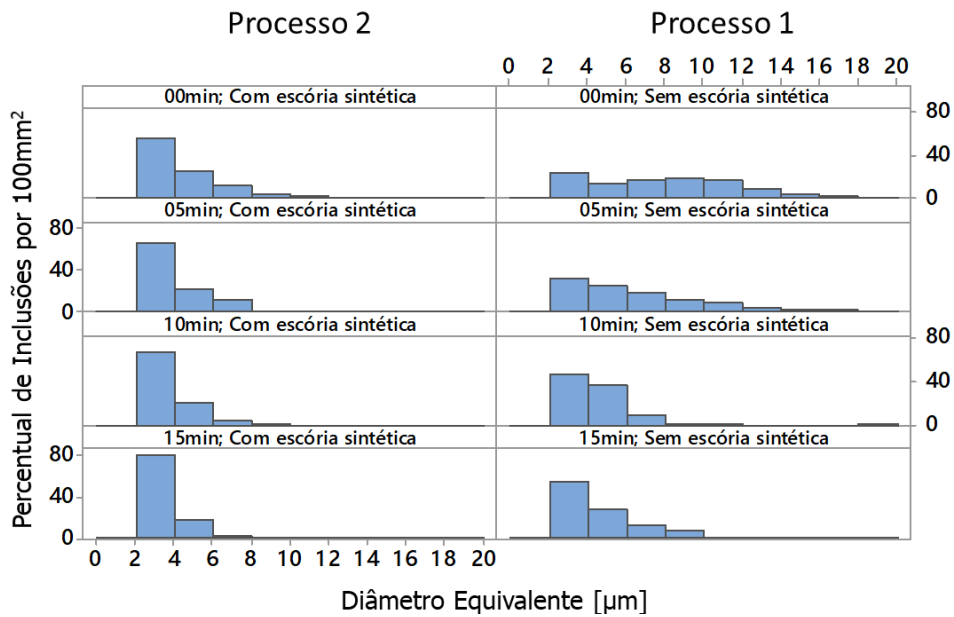
Tabela V.14 – Valores observados de contagem e tamanho de inclusões durante o tratamento das corridas 1, 2, 8 e 9 no RH.

Id corrida	Escória Sintética	Processo no RH e FeO+MnO [%]	Contagem durante o tratamento no RH			
			0 min	5 min	10 min	15 min
1	Não	1 ≤ 10	199	91	75	66
9	Sim	2 ≤ 10	90	124	103	41
2	Não	1 > 10	300	201	150	111
8	Sim	2 > 10	250	218	218	107

Através da Tabela V.14, a influência da escória sintética na contagem final das inclusões fica mais evidente nas corridas cujas escórias apresentaram concentração $\text{FeO}+\text{MnO} \leq 10\%$. Uma possível explicação para este fato pode estar relacionada à menor capacidade de oxidação do banho por este nível de concentração de $\text{FeO}+\text{MnO}$. Um banho com menor oxigênio dissolvido produzirá menor quantidade de inclusões, desfavorecendo o balanço inclusionário (inclusões removidas $>$ inclusões produzidas) durante todo o processo de tratamento.

Tamanho das Inclusões: A distribuição de tamanhos das inclusões, considerando as condições apresentadas está apresentada na Figura 5.21.

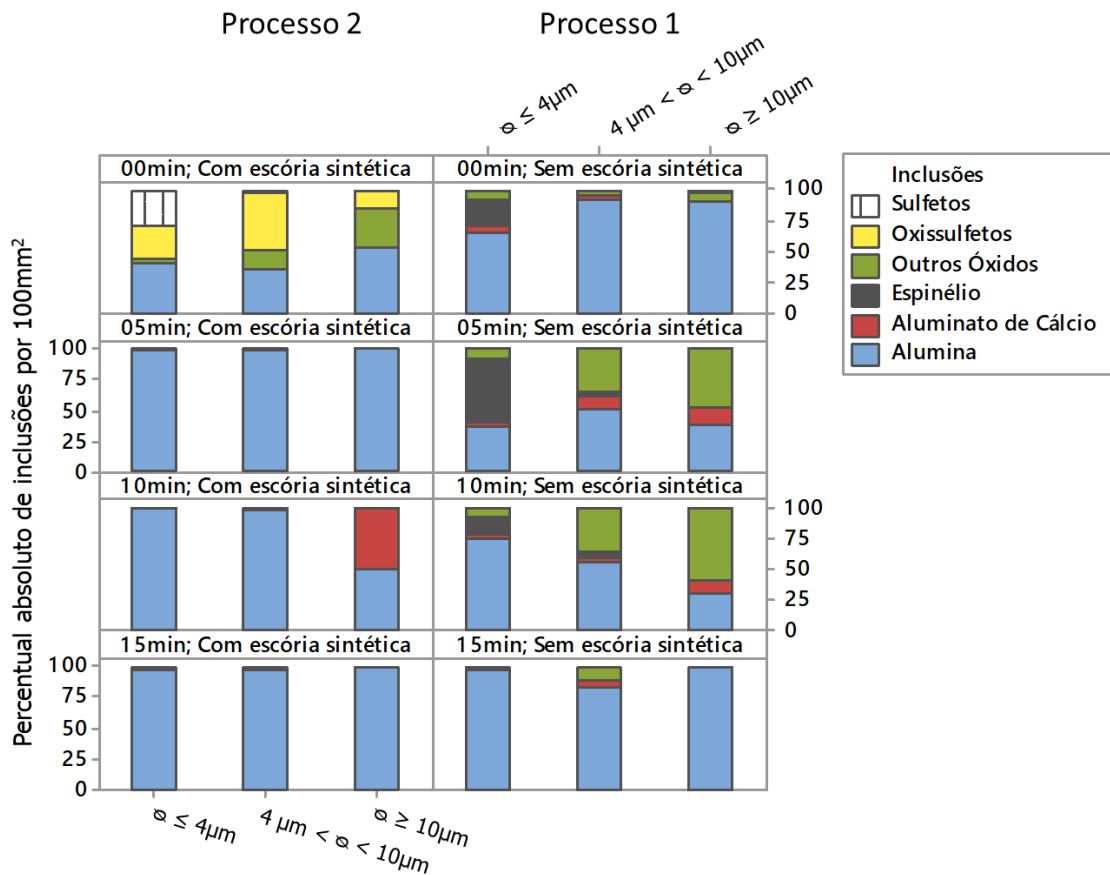
Figura 5.21 – Comparação de distribuição de tamanho das inclusões em corridas com adição de escória sintética e processo 2 e sem adição de escória sintética e processo 1.



Através da Figura 5.21, percebe-se uma diferença clara na evolução dos diâmetros médios ao longo do tratamento no RH. No caso de corridas com adição de escória sintética, e produzidos no RH via processo 2, a fração de inclusões com diâmetro $\leq 4\mu\text{m}$ já se apresenta preponderante às demais já na chegada da panela no RH, ao passo que corridas sem escória sintética e produzidas sob o processo 1, a mesma faixa dimensional apresenta uma inércia maior, passando a ser relevante na amostra de 10 minutos. Na amostragem de 15 minutos, para esta fração, tem-se 81,11% para a distribuição da esquerda contra 53,67% para a distribuição da direita. Estes dados sugerem que a ação combinada de adição de escória sintética com um incremento da taxa de circulação apresentou uma influência significativa em tornar as inclusões mais finas, durante o tratamento do aço no RH.

Composição química: A Figura 5.22 mostra a caracterização das inclusões classificadas durante o tratamento no RH. Nesta figura, apresenta-se uma comparação, da composição das inclusões sob efeito potencial da combinação da adição de escória sintética com o incremento da taxa de circulação.

Figura 5.22 – Classificação das inclusões em corridas com adição de escória sintética e processo 2 e sem adição de escória sintética com processo 1.



Através da Figura 5.21, pode-se facilmente observar, tal como dito anteriormente, que a adição de escória sintética favoreceu a mudança da composição química das inclusões. A partir da análise realizada no instante 5 minutos, tem-se uma população formada, majoritariamente por Alumina, ao passo que as corridas sem adição de escória sintética e com taxa de circulação < 125 t/min apresentaram preponderância de Alumina a partir dos 10 minutos. A Tabela III.4 apresentou a avaliação das propriedades físicas das inclusões, sugerindo que a Alumina possui um melhor desempenho no fenômeno de colisão-flotação. Logo, é razoável concluir que a adição de escória sintética favoreceu que o perfil inclusionário pudesse ser associado a condições melhoradas de flotação e de distribuição dimensional tendendo a menores tamanhos.

6 CONCLUSÕES

A concentração de FeO+MnO na escória influenciou fortemente a contagem inicial e final das inclusões, uma vez que o mecanismo de sua formação está associado à termodinâmica favorável para a redução dos óxidos FeO e MnO na escória através do alumínio dissolvido no banho. Um banho com maior oxigênio dissolvido possui a tendência de formar maior quantidade de inclusões. Por isso, corridas com FeO+MnO > 10% apresentaram uma contagem inicial variando de 50% a 146% maior que seus pares com FeO+MnO ≤ 10%.

A influência de FeO e MnO foi visível nas propriedades físico-químicas das escórias. Percebeu-se pontos de inflexão e mudança de comportamento na concentração FeO+MnO = 10%. Para concentração FeO+MnO ≤ 10%, com baixa atividade de FeO e MnO, a atividade de Al₂O₃ na escória aumentou. Para concentração de FeO+MnO > 10% na escória, houve um abaixamento da viscosidade, bem como da atividade Al₂O₃. As influências observadas são esperadas, pois o aumento da concentração de um óxido básico (FeO+MnO > 10%) faz aumentar a atividade de outro óxido básico (CaO, MgO), bem como a diminuição da viscosidade.

As maiores taxas de remoção observadas foram diretamente relacionadas com as maiores taxas de circulação. Embora a concentração de FeO+MnO na escória tenha sido determinante na contagem inicial das inclusões, maiores taxas de circulação irão conferir maiores taxas de remoção de inclusões. A influência combinada da adição de escória sintética com o processo 2 de RH, na remoção de inclusões em relação à prática padrão apresentou resultados mais relevantes para escórias cuja concentração FeO+MnO ≤ 10%.

Através dos cálculos realizados pelo *FactSage 7.2*, pôde-se observar que a adição de escória sintética durante o vazamento alterou as propriedades físico-químicas da escória de topo, tais como basicidade óptica, atividades dos óxidos e, conseqüentemente, a viscosidade da escória, se comparado ao grupo de corridas sem adição deste insumo.

A adição de escória sintética durante o vazamento influenciou na contagem inicial e final das inclusões. Os dados apresentados neste trabalho sugerem que a escória sintética alterou as características físico-químicas iniciais da escória de topo para condições que favoreçam a absorção das inclusões pela escória de topo, e assim, obtendo os menores valores de contagem

de inclusão. A remoção inclusionária foi mais efetiva durante o trânsito da panela até a chegada do RH em corridas cujas escórias continham $\text{FeO}+\text{MnO} \leq 10\%$.

No caso de corridas com adição de escória sintética, a fração de inclusões com diâmetro $\leq 4\mu\text{m}$ evoluiu de 57,93% (0min) para 81,11% (15min), enquanto para as corridas sem escória sintética, a fração de inclusões com diâmetro $\leq 4\mu\text{m}$ evoluiu de 23,13% (0min) para 63,89% (15min). Estes dados sugerem que a escória sintética teve influência significativa em tornar as inclusões mais finas, durante o tratamento do aço no RH.

A adição de escória sintética também favoreceu que a migração do perfil químico das inclusões para Alumina ocorresse de forma mais rápida em comparação com as corridas sem a adição deste insumo. A avaliação de propriedades físicas das inclusões sugeriu que a Alumina possui um melhor desempenho no fenômeno de colisão-flotação. Logo, é razoável concluir que a adição de escória sintética favoreceu mais rapidamente a mudança do perfil inclusionário para uma condição que facilitou o fenômeno de colisão-flotação.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para continuidade desta linha de trabalho, sugere:

- Remover a escória primária de convertedor, e formar nova escória a partir da formulação desta escória sintética, a fim de comparar:

(i) a eficiência da remoção de inclusões;

(ii) propriedades físico-químicas nas situações “escória primária de convertedor + escória sintética” e “apenas escória sintética”;

- Estimar a capacidade de dessulfuração associada à remoção de inclusões;

- Desenvolver formulações adequadas à remoção de inclusões para aços acalmados ao Si, comparando o tipo de escória de topo obtida e a caracterização das inclusões encontradas;

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHLBORG, K., FRUEHAN, R.J., POTTER, M.S., BADGER, S.R., **Inclusions in Aluminum-Killed Steel with Varying Calcium Additions**. In: 2003 ISSTech Conference Proceedings, Indianapolis EUA, Anais. 2003. p. 177-196.
- ANDERSON, E., ZIMMERMAN, C. **Bath Oxygen Analysis and Utilization**. In: R. Fruehan (Ed.), **Ladle Metallurgy Principles and Practices**, ISS – AIME, 1985, pp. 79-88.
- ARDELAN, E., SOCALICI, A., ARDELAN, M., SERBAN, S., VATASESCU, M., **The Analysis of the Steel Deoxidation Process in a Vacuum Installation**. IOP Conference Series – Materials Science and Engineering, v.163, p.12-25, 2017.
- ASHOK, K., MANDAL, G., BANDYOPADHYAY, D., **Theoretical Investigation on Deoxidation of Liquid Steel for Fe-Al-Si-O System**. Transactions of The Indian Institute of Metals, v.68, Suppl.1, pp. S9-S18, 2015.
- ASTH, H., TAVARES, R., SILVA, S., SAMPAIO, R., NETO, O., SCHWERDTFEGER, K., BATISTA, F., SILVA, L. **Microcleanliness improvement in VM2011 steel and evolution of benefits by increasing the alumina content in ladle furnace slag at the V&M DO Brasil**. In: 8th International Conference on Clean Steel. Anais, 2012. Budapest, Hungria.
- AYDEMIR, O. **Use of Aluminum Dross for Slag Treatment in Secondary Steelmaking to Decrease Amount of Reducible Oxides in Ladle Furnace**. 2007. 64 páginas. Dissertação de Mestrado, METE, Turquia, 2007.
- BARTOSIAK, B., PEREIRA, J., BIELEFELDT, W., VILELA, A. **Assessment of Inclusion Analysis via Manual and Automated SEM and Total Oxygen Content of Steel**. JMR&T v.4, n.3, p. 235-240. 2015.
- BEHERA, N., RADDADI, A., AHMAD, S., TEWARI, N., ZEGHAIBI, O., **Use of Al-Killed Ladle Furnace Slag in Si-Killed Steel Process to Reduce Lime Consumption, Improve Slag Fluidity**. In: Proceedings of the 10th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts, Seattle EUA, Anais. 2016. p.1031-1039.
- BERLINI FILHO, C., **Efeito da Adição de Cálcio na Formação de Inclusões em Aços Médio Teor de Carbono Desoxidados ao Alumínio**. Dissertação de Mestrado. 2017. 95 páginas. UFMG. Belo Horizonte, 2017.
- BRABIE, V., **Mechanism of Reaction between Refractory Materials and Aluminum Deoxidised Molten Steel**. ISIJ International, v.36, Supplement, p. S109-S112, 1996.
- BRETONNET, J., LUCAS, L., OLETTE, M., **Experimental method for the study of the interfacial properties between liquid metals and liquid slags**. Comptes rendus de l'Academie des Sciences, v.280, n.19, p.1169-1171, 1975.
- CAPURRO, C.; CERRUTTI, G.; CICUTTI, C. **Influence of vacuum degassing on steel cleanliness**. In: **9th International Conference on Clean Steel**. Anais, 2015. Budapest, Hungria.

CHENG, J.; ERIKSSON, R.; JÖNSSON, P.. **Determination of Macro Inclusion During Clean Steel Production**, Ironmaking and Steelmaking, v.30, p. 66-72, 2003.

CHOI, J., LEE, H., KIM, J., **Dissolution Rate of Al₂O₃ into Molten CaO – SiO₂ – Al₂O₃ Slags**. ISIJ International, v.42, n.8, p.852-860, 2002.

COSTA E SILVA, A., **Non-Metallic Inclusions in Steels – Origin and Control**. Journal of Materials Research and Technology, v.3, p.283-299. 2018.

Di NAPOLI GUZELA, D., OLIVEIRA, J., STAUDINGER, G., MULLER, J., **The Ultimate LD Steelmaking Converter**, Steel Times International, v.27, n.3, p. 20-26. 2003.

DOO, W., JANG, M., KANG, S., YI, K., **Analysis of Alumina Inclusions Behavior in Ladle Refining**. In: 2002 Steelmaking Conference Proceedings, Nashville EUA. Anais 2002, p. 477-486.

DUFFY, J. A., INGRAM, M. D. **An interpretation of glass chemistry in terms of the optical basicity concept**. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 21, n. 3, p. 373-410, 1976.

FRUEHAN, R.J., **Ladle Metallurgy Principles and Practices**. 1ª Edição, Michigan – EUA: Iron and Steel Society, 1985.

FUJISAWA, T., SAKAO, H., **Equilibrium Relations between the Liquid Iron Alloys and the Deoxidation Products Resulting from Mn-Si-Al Complex Deoxidation**. Tetsu-to-Hagané. v. 63, n.9, p. 1494-1503. 1977.

GAVANESCU, A., **Refining of Steel by Using Synthetic Slag**, Annals of Faculty Engineering Hunedoara – International Journal of Engineering, v.9, 177-179. 2011.

GU, C., WANG, M., BAO, Y., WANG F., LIAN, J., **Quantitative Analysis of Inclusion Engineering on the Fatigue Property Improvement of Bearing Steel**. Metals, v.9, n.4, p. 2-15. 2019.

JIANG, F., CHENG, G., **Slag Entrainment Behavior in the Vacuum Chamber of RH Degasser**. In: 2012 AISTech Conference Proceedings, Warrendale EUA, Anais. 2012.

JIANG, M., WANG, X., WANG, W., **Study on Refining Slags Targeting High Cleanliness and Lower Melting Temperature Inclusions in Al Killed Steels**. Ironmaking & Steelmaking, v.39, n.1, 2012.

KAPILASHRAMI, E., **Investigation of Interaction between Liquid Iron Containing Oxygen and Aluminosilicate Refractories**. 2003. 66 páginas. Tese de Doutorado. KTH. Estocolmo, Suécia. 2003.

KIESSLING, R.; LANGE, N.. **Non-metallic Inclusions in Steel**. Parts I – IV. 2ª Edição. Metals Society, Londres, 1978.

KUWABARA, T., UMEZAWA, K., MORI, K., and WATANABE, H., **Investigation of Decarburization Behavior in RH-reactor and Its Operation Improvement**, ISIJ International, v.28, n.4, p.305-313, 1988.

LEE, K., SUITO H., **Activities of Fe_tO in CaO-Al₂O₃-SiO₂-Fe_tO (< 5Pct) Slags Saturated with Liquid Iron**. Metallurgical and Materials Transactions B, v. 25, n. 6, p. 893-902, 1994.

LEVIN, E., ROBBINS C., McMURDIES H., **Phase Diagram for Ceramicists**. Columbus EUA: The American Ceramic Society, 1964. 13 volumes.

LI, F., LI, H., HUANG, D., ZHENG, S., YOU, J., **Mechanism of MnS Precipitation on Al₂O₃-SiO₂ Inclusions in Non-oriented Silicon Steel**. Metals and Materials International, vol. 24, n.6, p. 1394-1402. 2018.

MAEDA, S., SOEJIMA, T., SAITO, T., MATSUMOTO, H., FUJIMOTO, H., MIMURA, T., **Shape Control of Inclusions in Wire Rods for High Tensile Tire Cord by Refining with Synthetic Slag**. In: 1989 Steelmaking Conference Proceedings, Warrendale, EUA. Anais. 1989. p.379-385.

MAITRE, A., DENOIRJEAN A., FAUCHAIS, P., LEFORT, P., **Plasma-Jet Coating of Preoxidized XC38 Steel: Influence of the Nature of the Oxide Layer**. Physical Chemistry Chemical Physics, v.4, n.15, p.3887 – 3893, 2002.

MENDEZ, J., GOMEZ, A., CAPURRO, C., DONAYO, R., CICUTTI, C., **Effect of process conditions on the evolution of MgO content of inclusions during the production of calcium treated aluminum killed steels**. In: 8th International Conference on Clean Steel. Anais, 2012. Budapest, Hungria. p. 14-16.

MICHELIC, S., HARTL, M., BERNHARD, C., **Thermodynamic study on the modification of nonmetallic inclusions through the contact with CaO-Al₂O₃-MgO slags**. In: 2011 AISTech Proceedings. Vol II. Indianapolis EUA. Anais. 2011. p. 617-626.

MIKI, Y., THOMAS, B., DENISSOV, A., SHIMADA, Y., **Model of Inclusion Removal During RH Degassing of Steel**. In: 1997 Steelmaking Conference Proceedings, Chicago, EUA, Anais. 1997. p.37-45.

MIZOGUCHI, T., UESHIMA, Y., SUGIYAMA, M., MIZUKAMI, K., **Influence of Unstable Non-equilibrium Liquid Iron Oxide on Clustering of Alumina Particles in Steel**. ISIJ International, v.53, n.4, p. 639-647, 2013.

MOHANASUNDARAM, M., ROY, G., PRAKASH, S., **Thermodynamic Modelling for Design of Synthetic Slag for Inclusion Removal**. Transactions of The Indian Institute of Metals, v.72, n.4, pp. 1111-1118, 2019.

MURAI, T., MATSUNO, H., SAKURAI, E., KAWASHIMA, H., **Production Technology of High Clean Steel in RH Degasser**. NKK Technical Review, v. 162, n.6, p. 01-05. 1998.

NAKAGIMA, K., **Estimation of Interfacial Tensions between Phases in the Molten Iron-Slag-Inclusion (Alumina) System**. Tetsu-to-Hagané. v. 80, n.5, p. 383-390. 1994.

NAKAMURA, T.; UEDA, Y.; TOGURI, J. M. **A new development of the optical basicity.** Journal of the Japan Institute of Metals and Materials, v. 50, n. 5, p. 456-461, 1986.

NAKASHIMA, K., TAKIHIRA, K., MORI, K., SHINOZAKI, N., **Wettability of Al₂O₃ Substrate by Liquid Iron – Effects of Oxygen in Liquid Iron and Purity of Al₂O₃ Substrate.** Journal of Japan Institute of Metals. v. 55, n. 11, p. 1199-1206. 1991.

NUSPL, M., WEGSCHEIDER, W., ANGELI, J., POSCH, W., MAYR, M. **Qualitative and Quantitative Determination of Micro-Inclusions by Automated SEM/EDX Analysis.** Analytical and Bioanalytical Chemistry v.379, n.4, p. 640-645. 2004.

O'MALLEY, R. J., **Inclusion Evolution and Removal in Ladle Refining.** In: 2017 AISTech Conference Proceedings, Warrendale EUA, Anais. 2017. p. 8-11.

OGINO, K., NOGI, K., KOSHIDA, Y., **Effect of oxygen on the wettability of solid oxide with molten iron.** Tetsu-to-Hagané, v. 59, v.10, p. 1380-1387. 1973.

PARK, Y., YI, K., AHN, S., **The Effect of Operating Parameters and Dimensions of the RH System on Melt Circulation Using Numerical Calculations.** ISIJ International, v.41, n.5, p. 403-409. 2001.

PRETORIUS, E.B., OLTMANN, H.G., SCHAT, B.T., **An Overview of Steel Cleanliness from an Industry Perspective.** In: 2013 AISTech Proceedings. Pittsburgh, EUA, Anais. p.6-9. 2013.

PUTAN, A., PUTAN, V., HEPUT, T., SOCALICI, A., **Steel Treatment with Calcium-Aluminate Synthetic Slag and Addition of Titanium Oxide.** Revista de Metalurgia, v.49, n.1, 31-44, 2013.

RASTOGI, R., CRAMB, A., **Inclusion Formation and Agglomeration in Aluminum-Killed Steels.** In: 2001 Steelmaking Conference Proceedings, Baltimore EUA. Anais. 2001. p. 789-829.

RIYAHIMALAYERI, K., OLUND, P., **Development of oxide inclusions during vacuum degassing process.** Ironmaking Steelmaking, v. 40, n.4, p.290-297. 2013.

ROCHA, V., ALVES, P., PEREIRA, J., BIELEFELDT, W., VILELA, A., **Slag Capacity on Inclusion Removal: An Experimental and Thermodynamic Investigation.** In: 2019 AISTech Conference Proceedings, Pittsburgh EUA. Anais. 2019. p.1197-1210.

SASAI, K., **Direct Measurement of Agglomeration Force Exerted between Alumina Particles in Molten Steel.** ISIJ International, v.54, n.12, p. 2780-2789, 2014.

SASAI, K. MIZUKAMI, Y. **Mechanism of Alumina Adhesion to Continuous Caster Nozzle with Reoxidation of Molten Steel.** ISIJ International, v.41, n.11, p. 1331-1339, 2001.

SASAI, K. MIZUKAMI, Y. **Reoxidation Behavior of Molten Steel in Tundish.** ISIJ International, v.40, n.1, p. 40-47, 2000.

SHIBATA, H., WATANABE, Y., NAKAJIMA, K., KITAMURA, S., **Degree of Undercooling and Contact Angle of Pure Iron at 1933K on Single-crystal Al₂O₃, MgO and MgAl₂O₄ under Argon Atmosphere with Controlled Oxygen Partial Pressure.** ISIJ International, v.49, n.7, p. 985-991, 2009.

SHIN, J., PARK, J., CHUNG, Y., **Refractory–Slag–Metal–Inclusion Multiphase Reactions Modeling Using Computational Thermodynamics: Kinetic Model for Prediction of Inclusion Evolution in Molten Steel.** Metallurgical and Materials Transactions B, v. 48, n.1, p. 46-59, 2017.

SHINOZAKI, N., ECHIDA, N., MUKAI, K., **Wettability of Al₂O₃-MgO, ZrO₂-CaO, Al₂O₃-CaO substrates with molten iron.** Tetsu-to-Hagané, v. 80, n.10, p. 748-755. 1994.

STENEHOLM, K. **The Effect of Ladle Treatment on Steel Cleanness in Tool Steels.** 2016. 51 páginas. Tese de Doutorado,. KTH (Kungliga Tekniska Högskolan), Estocolmo, Suécia. 2016.

STORY, S. PICCONE, T., FRUEHAN, R., POTTER, M., **Inclusion Analysis to Predict Casting Behavior.** Iron and Steel Technology, v.1, n.9, p. 163-164, 2004.

STORY, S. R., GUPTA, N., MOLNAR, M., **Effect of Oxygen Sources on Steel Cleanliness in Ti-Stabilized Ultra-Low Carbon Steels,** In: 8th International Conference on Clean Steel. Anais, 2012. Budapest, Hungria.

SUN, H., MORI, K., **Oxidation Rate of Aluminum in Molten Iron by CaO-SiO₂- Al₂O₃-MnO-FeO Slags.** ISIJ International, v.36, Supplement, p. S34-S37, 1996.

TAKIUCHI, N., TAKAYUKI, T., TANAKA Y., SHINOZAKI, N., MUKAI, K., **Effects of Oxygen and Temperature on the Surface Tension of Liquid Iron and Its Wettability of Alumina.** Journal of Japan Institute of Metals. v. 55, n. 2, p. 180-185. 1991.

TANAKA, Y., PAHLEVANI, F., MOON, S., DIPPENAAR, R., SAHAJWALLA, V., **In Situ characterization of MnS precipitation in high carbon steel.** Scientific Reports, v.9, n.1, p. 1-12, 2019.

TANIGUCHI, S., KIKUCHI, A., ISE, T., SHOJI, N., **Model experiment on the coagulation of inclusion particles in liquid steel.** ISIJ international, 1996, v. 36, Supplement, p. S117-S120.

TREADGOLD, C., Behavior of inclusions in RH Vacuum Degasser. Ironmaking and Steelmaking, v.30, n.2, p.120-124, 2003.

TSAREVSKY, B., POPEL, S., **Influence of alloying elements on surface properties of iron,** Izvestiya Vuzov Chernaya Metallurgiya, v. 8, p. 15-20. 1960

TURKDOGAN, E. T., **Deoxidation of steel – What happens from tap to solidification.** JOM, v.19, n.1, p. 38-44, 1967.

- VALDEZ, M., PRAPAKORN, K., CRAMB, A., SRIDHAR, S. **Dissolution of Alumina Particles in CaO – Al₂O₃ – SiO₂ – MgO Slags**. *Ironmaking and Steelmaking*, v.29, n.1, p. 47-52, 2002.
- VAN ENDE, M., GUO, M., ZINNGREBE, E., BLANPAIN, B., JUNG, I. **Evolution of non-metallic inclusions in secondary steelmaking: Learning from inclusion size distributions**. *ISIJ International*, v. 53 n.11, p. 1974-1982. 2013.
- VENKATASUBRAMANIAN, T., BAKER, T., **Role of elongated MnS inclusions in hydrogen embrittlement of high-strength steels**. *Metal Science*, v.16, n.12, p. 543-554. 1982.
- VEREIN DEUTSCHER EISENHÜTTENLEUTE. **Slag Atlas**, 2^a edição, p. 404-412, 1995.
- WANG, L., LIU, Y., WANG, Q., CHOU, K. **Evolution Mechanisms of MgO·Al₂O₃ Inclusions by Cerium in Spring Steel Used in Fasteners of High-speed Railway**. *ISIJ International*, v.55, n.5, p. 970-975. 2015.
- WANG, Y., SRIDHAR, S., CRAMB, A. W., GOMEZ, A., CICUTTI, C., **Reoxidation of Low-Carbon Aluminum-Killed Steel**, *Iron & Steel Technology*, v.1 n.2, p.87-96, 2004.
- XU, J., HUANG, F., WANG, X., JING, C., GUO, X., **Investigation on the removal efficiency of inclusions in Al-killed liquid steel in different refining processes**. *Ironmaking Steelmaking*, v. 44, n. 6, p.456-460, 2017.
- XUAN, C., **Wettability and Agglomeration Characteristics of Non-Metallic Inclusions**. 2015. 66 páginas. Tese de Doutorado. KTH. Estocolmo, Suécia. 2015.
- YAN, P., PANDELAERS, L., GUO, M. BLANPAIN, B., **Interfacial reactions at early stages of Mn addition to liquid Fe**, *ISIJ International*, v. 54, n.6, p. 1209-1217. 2014.
- YANG, G., WANG, X., HUANG, F., WANG, W., YIN, Y., **Transient Inclusion Evolution During RH Degassing**. *Steel Research International*, v.85, n.1, p. 26-34, 2014.
- YE, G., JÖNSSON, P., LUND, T., **Thermodynamics and Kinetics of the Modification of Al₂O₃ Inclusions**. *ISIJ International*, v.36, Supplement, p. S105-S108, 1996.
- YOSHIOKA, A., **Estudo de Escória e Inclusões do Aço DIN 38MnSiVS6**. Dissertação de Mestrado. 2016. 96 páginas. UFRGS. Porto Alegre, 2016.
- YU, H., WANG, X., ZHANG, J., LI, H., WANG, W., **Cleanliness of Alloying Structural Steel**. *Journal of Iron and Steel Research*, v.18, n.12, p. 06-11, 2011.
- YU, H., XU, J., ZHANG, J., WANG, X., **Effect of Al₂O₃ Content on Metallurgical Characteristics of Refining Slag**. *Ironmaking & Steelmaking*, v.43, n.8, p. 607-615. 2016.
- ZHANG, J., YANG, H., LIU, J., YAN, B., ZHANG, S., LI, W., **The effects of Soluble Gas Flotation Technology on the flow field of ladle and inclusion removal in RH refine process**. *Vacuum*, v. 168, artigo 108803. 2019.

ZHANG, L., PLUSCHKELL, W., THOMAS, B. G., **Nucleation and Growth of Alumina Inclusions During Steel Deoxidation**. In: 85th Steelmaking Conference Proceedings – Warrendale EUA, Anais. 2002. p. 463-476.

ZHANG, L., TANIGUCHI, S., **Fundamentals of Inclusion Removal from Liquid Steel by Bubble Flotation**. International Materials Reviews, v.45, n.2, p.59-82, 2000.

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