

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS (PPGE3M)

CAPACIDADE DE ESCÓRIAS DO SISTEMA $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ NA LIMPEZA
INCLUSIONÁRIA DE AÇO ESPECIAL DIN 25MnCr4 COM FOCO EM INCLUSÕES
À BASE DE ALUMINA

VINICIUS CARDOSO DA ROCHA
Tese para obtenção do título de Doutor em Engenharia

Porto Alegre
2022

VINICIUS CARDOSO DA ROCHA

CAPACIDADE DE ESCÓRIAS DO SISTEMA $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ NA LIMPEZA
INCLUSIONÁRIA DE AÇO ESPECIAL DIN 25MoCr4 COM FOCO EM INCLUSÕES
À BASE DE ALUMINA

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito à obtenção do título de Doutor em Engenharia – Área de Concentração: Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa.

Orientador: Prof. Dr. Eng. Wagner Viana Bielefeldt

Porto Alegre

2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Carlos André Bulhões Mendes

Vice-Reitora: Patricia Pranke

ESCOLA DE ENGENHARIA

Diretora: Carla Schwengber ten Caten

Vice-Diretor: Afonso Reguly

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA
E DE MATERIAIS

Coordenador: Afonso Reguly

Vice-Coordenadora: Andréa Moura Bernardes

CIP - Catalogação na Publicação

da Rocha, Vinicius Cardoso
CAPACIDADE DE ESCÓRIAS DO SISTEMA
CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO NA LIMPEZA INCLUSIONÁRIA DE AÇO
ESPECIAL DIN 25MoCr4 COM FOCO EM INCLUSÕES À BASE DE
ALUMINA / Vinicius Cardoso da Rocha. -- 2022.
253 f.
Orientador: Wagner Viana Bielefeldt.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio
Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2022.

1. Escórias. 2. Aços especiais. 3. Inclusões não
metálicas. 4. Refino Secundário. 5. Fabricação de
aços. I. Bielefeldt, Wagner Viana, orient. II.
Título.

VINICIUS CARDOSO DA ROCHA

CAPACIDADE DE ESCÓRIAS DO SISTEMA $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ NA LIMPEZA
INCLUSIONÁRIA DE AÇO ESPECIAL DIN 25MoCr4 COM FOCO EM INCLUSÕES
À BASE DE ALUMINA

Esta tese foi analisada e julgada aprovada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof. Dr. Afonso Reguly
Coordenador do PPGE3M

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr.-Ing. Antônio Cezar Faria Vilela, PPGE3M/UFRGS

Prof. Dr. André Luiz V. Costa e Silva, Universidade Federal Fluminense (UFF)

Prof. Dr.-Ing. Jeferson Leandro Klug, Universidade Federal do Ceará (UFC)

A minha família.

CONSIDERAÇÕES INICIAIS E AGRADECIMENTOS

Os últimos anos foram, sem dúvida, um dos mais desafiadores da história. Vivemos uma pandemia, causada pelo Covid-19, com sérios desdobramentos em todos os cantos do mundo. Dentro das universidades, inicialmente, um dos problemas trazidos pela pandemia foi a interrupção de trabalhos em andamento. Trabalhos que demandam, naturalmente, atividades presenciais e experimentos que, obrigatoriamente, são desenvolvidos em conjunto com colegas, em equipe. Além disso, houve atrasos no fornecimento de materiais e insumos para esses trabalhos. Em resumo, muitos pesquisadores (especialmente aqueles com pesquisas não relacionadas ao combate da pandemia) tiveram seus trabalhos afetados. Dada a excepcionalidade desses acontecimentos, faz-se necessária algumas considerações iniciais antes de se prosseguir aos agradecimentos pelo autor.

Somado ao enfrentamento do desafio pandêmico, a pesquisa no Brasil já se mostrava reconhecidamente como uma tarefa desafiante. Muitos estudantes de pós-graduação – mestrandos, doutorandos e pós-doutorandos –, têm sofrido com a escassez em investimentos públicos e de infraestruturas robustas para o desenvolvimento de seus trabalhos nos últimos anos. Em comparação com os países mais evoluídos em termos de pesquisa e desenvolvimento tecnológico em diversas áreas, o Brasil ainda está alguns anos atrás. A falta de incentivo à pesquisa é somente uma das adversidades encontradas por aqueles pós-graduandos que buscam resolver problemas de natureza complexa ou fenômenos pouco explicados em suas áreas de estudo. No entanto, destaco a valiosidade do esforço e dedicação daqueles muitos estudantes brasileiros que buscam ascender na carreira acadêmica mesmo diante de condições desfavoráveis ao longo do seu caminho.

Nesse contexto, realço que a força da união de diversos pesquisadores em todo o mundo trouxe um impacto importantíssimo e exemplar, especialmente nesses últimos anos de enfrentamento pandêmico, tornando a ciência ainda mais brilhante e capaz de fazer a diferença, sendo reconhecida como ferramenta fundamental para mitigar ou buscar solucionar o problema da pandemia, seja no estabelecimento de protocolos sanitários ou, especialmente, no desenvolvimento de vacinas – e, sublinho, em tempo recorde!

Cientificamente, tivemos um avanço nunca visto. O período de pandemia enfrentado trouxe uma reflexão importante para a sociedade: a ciência é essencial, faz parte de nossas vidas e, inclusive, é capaz de salvar vidas. Nunca a palavra “ciência” esteve tão disseminada na voz da população. Espera-se que essa contemplação à ciência se confirme com a reposição de incentivo por parte dos governantes do país, voltando os olhos a investimentos que ratifiquem a valiosidade do conhecimento.



Meu último ano de doutorado foi vivenciado, certamente, em um dos tempos mais aflitos da sociedade. Ninguém estava preparado para o que vinha e, portanto, tivemos de lidar com o imprevisto. A pandemia do Covid-19 ampliou o desafio do doutorado, pois o tempo encurtou e o “*deadline*” se aproximou rapidamente. E é cercado por todo esse cenário marcante que esta tese se insere. E, aqui, tenho o dever de expressar meus sinceros agradecimentos às pessoas que fizeram sua contribuição para que este trabalho fosse concluído.

Primeiramente, agradeço a Deus, por toda força, saúde, capacidade de aprendizado e, especialmente, por ter me colocado ao lado de boas pessoas. Acredito que as adversidades encontradas ao longo de um trabalho formam boas equipes que, alinhadas em um propósito maior, conseguem superar obstáculos e atingir qualquer objetivo. Portanto, a força de trabalho dos grupos de pesquisa fez (e faz) a diferença. Enquanto estudante de doutorado, pude vivenciar, por quatro anos, a real importância de uma equipe. Afirmo, com reconhecimento, que jamais teria conseguido concluir esta tese sem a participação de algumas pessoas que merecem, aqui, todo o destaque.

Os professores Antônio Vilela e Wagner Bielefeldt, em nome do Laboratório de Siderurgia (LaSid) e da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), mantiveram, desde o início de minha jornada acadêmica, as portas abertas, proporcionando todas as condições necessárias ao desenvolvimento do meu trabalho. Sou imensamente grato pela hospitalidade, confiança e amizade firmadas ao longo

desses anos. Em especial, retribuo, aqui, reconhecimento pela orientação que obtive do professor Wagner, que não mediu esforços para me ajudar a construir esta tese.

Agradeço à equipe formada pelos colegas engenheiros metalurgistas Pedro Alves, Julio Morales e Rodolfo Almeida que fizeram os dias de pesquisa mais ricos com conversas e conselhos importantes, sempre de maneira descontraída. Também firmo minha gratidão ao mais recente colega engenheiro, Augusto Lachini, pelo entusiasmo e pela discussão de novas ideias para pesquisas, concedendo um apoio sempre muito presente. Com essa equipe descobri que um café forte após o almoço sempre traz à tona boas ideias.

Agradeço, também, à empresa Gerdau por fornecer materiais e equipamentos para análise necessários para esta tese, incluindo toda a prestatividade dos seus colaboradores.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, dirijo meu reconhecimento e agradecimento à provisão de bolsa para dedicação ao período de doutorado e ao PPGE3M, juntamente com a UFRGS, por proporcionar todas as condições à obtenção do título e diplomação.

Finalmente, agradeço aos meus familiares, os quais me deram um suporte muito importante durante as atividades de doutorado, de maneira incondicional. Agradeço ao amor da minha vida, Isa, que esteve ao meu lado durante todo esse período de doutoramento. Gratidão é pouco para expressar meu reconhecimento pela paciência e carinho de sempre. O futuro é nosso.

Mãe, pai, família, eu consegui. Nós conseguimos.

Obrigado a todos vocês!

Vinicius Cardoso da Rocha

“Não precisa correr tanto,
o que tiver de ser seu às mãos lhe há de vir.”

— Machado de Assis

RESUMO

A produção de aços especiais tem encontrado exigências cada vez mais recorrentes na indústria de fabricação mecânica, onde o produto siderúrgico deve atuar com integridade e garantir desempenho mesmo por um longo período de tempo. Nesse contexto, diante da repercussão dos efeitos das inclusões não metálicas nas propriedades dos aços, a sua remoção pelas escórias de refino secundário desperta interesse e representa foco de pesquisa por profissionais em todo mundo. Nesta tese, a capacidade de escórias do sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ (C-S-A-M) na limpeza inclusionária de aço especial DIN 25MoCr4 com foco em inclusões à base de alumina foi estudada. Essa proposta segue abordagens experimentais e industriais, paralelamente à teoria desenvolvida sob o ponto de vista termodinâmico das escórias. Os resultados apontam que as diferentes composições químicas de escórias em termos de Al_2O_3 e basicidade binária conduzem para efeitos diretos em termos da limpeza dos aços. Nos experimentos, observou-se que a capacidade para remoção de inclusões à base de alumina é amplificada para escórias com menores teores de Al_2O_3 (8% em massa) e maiores basicidades binárias ($\% \text{CaO} / \% \text{SiO}_2 = 3,0$), garantindo condições adequadas para produção de aço com níveis menores de inclusões e oxigênio total. A verificação dos resultados, fundada em análise estatística, mostra que são significativas as quedas de oxigênio total de 19,7 para, no mínimo, 9,3 ppm em média, bem como alterações na composição química das inclusões, ao aplicar escórias do sistema C-S-A-M para refino das amostras experimentais de aço. Adicionalmente, a investigação comparativa de resultados experimentais e industriais mostra-se promissora na avaliação de tendências, tornando-se útil para a análise de casos práticos, orientando o planejamento para implementação dos projetos de escórias para aprimoramento na produção de aços especiais de excelência.

Palavras-chave: Escórias. Aços especiais. Inclusões não metálicas. Refino Secundário. Fabricação de aços.

ABSTRACT

The specialty steel production has found increasingly recurrent requirements in the mechanical manufacturing industry, where the steel product must act with integrity and guarantee performance even for a long period of time. In this context, given the repercussion of the effects of non-metallic inclusions on the steels properties, their removal by secondary refining slag arouses interest and represents a focus of research by professionals around the world. In this thesis, the capacity of slag from the CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO (C-S-A-M) system in the inclusionary cleanliness of DIN 25MoCr4 steel focusing on alumina-based inclusions was studied. This proposal follows experimental and industrial approaches, in parallel with the theory developed from the slag thermodynamic point of view. The results indicate that the different chemical compositions of slag in terms of Al₂O₃ and binary basicity lead to direct effects in terms of inclusionary cleanliness of steels. From experimental data, it was observed that the capacity for the removal of alumina-based inclusions is amplified for slags with lower Al₂O₃ contents (8% wt.) and higher binary basicities (%CaO/%SiO₂ = 3.0), ensuring adequate conditions for steel production with lower levels of inclusions and total oxygen. The verification of the results, based on statistical analysis, shows that the decrease in total oxygen (from 19.7 to a minimum average of 9.3 ppm) and changes in the chemical composition of the inclusions are significant when applying slags from C-S-A-M system to the steel refining. Additionally, the comparative investigation of experimental and industrial results is promising in the evaluation of trends, making it useful for the analysis of practical cases, guiding the planning for the implementation of slag projects to improve the production of specialty steels of excellence.

Keywords: Slags. Clean steels. Non-metallic inclusions. Secondary refining. Steelmaking.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Evolução da produção bruta de aço em níveis mundial e nacional ao longo dos anos.....	32
Figura 2. Distribuição das usinas integradas e semi-integradas produtoras de aço no Brasil.	33
Figura 3. Destaque para etapa de Metalurgia Secundária dentro da rota de produção de aço especial via aciaria elétrica.....	36
Figura 4. Série história da evolução dos teores de elementos nos aços.	37
Figura 5. (a) Geometria tetraédrica de silicatos de forma isolada e (b) ligados a outros tetraedros formando uma rede de silicatos.	38
Figura 6. Cadeia de silicatos com oxigênios ponte e não ponte e O^{2-} livre e Na^+ (cátion).	39
Figura 7. Efeito da Al_2O_3 na viscosidade de escórias C-S-A-10%M em 1823 K.	40
Figura 8. Esquema dos mecanismos da remoção de INMs do aço líquido pela escória.	46
Figura 9. Ângulos de contato entre superfícies: (a) maior que 90° e (b) menor que 90°	48
Figura 10. (a) Ângulo de contato e (b) tensão interfacial entre inclusão de alumina e escórias do sistema C-S-A a $1600^\circ C$	49
Figura 11. Linhas de (a) iso-viscosidades (em Poise, $1 P = 0,1 Pa.s$) e (b) iso-dissolução de inclusões de Al_2O_3 para $1600^\circ C$	53
Figura 12. Sistema de escória do tipo C-S-A e regiões de potencial para dissolução de inclusões de alumina a $1600^\circ C$	54
Figura 13. Corte do sistema ternário $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ para $1600^\circ C$ e 1 atm com isotividades de Al_2O_3 . Calculado via FactSage™ 7.3.	55
Figura 14. Saturação em MgO (% em massa) de escórias observadas através de MEV para os sistemas (a) C-S-A-7,93%M, (b) C-S-A-14,96%M e (c) C-S-A-23,43%M. ...	57
Figura 15. Projeção da escória líquida de 1400 a $1700^\circ C$ para os sistemas de óxidos C-S-A-M com (a) 10% de Al_2O_3 e (b) 20% Al_2O_3 (% em massa). Calculado via FactSage™ 7.3.....	58
Figura 16. Evolução do oxigênio total em função do tempo de agitação.....	60
Figura 17. (a) Densidade de inclusão em aglomerados (clusters) em função do seu diâmetro e (b) velocidades de partículas sólidas na forma de clusters e esferas.....	61
Figura 18. Publicações na área de produção de aços com relação aos temas de escórias e remoção de inclusões no contexto geral desta tese e da termodinâmica, especificamente.	62
Figura 19. 15 países que mais contribuíram com publicações no estudo de limpeza de aços nos contextos (a) geral e da (b) termodinâmica/equilíbrio desde a década de 70.	64
Figura 20. Representação simplificada do sistema escória/aço/inclusão.....	78
Figura 21. Fluxograma da parte termodinâmica.	81

Figura 22. Fluxograma da parte experimental.	83
Figura 23. Fluxograma da parte industrial.	85
Figura 24. Esquema com a análise consolidada das partes constituintes da tese. ...	86
Figura 25. Forno resistivo a alta temperatura (à esquerda) e módulo de controle e operação (à direita).	89
Figura 26. Representação ilustrada do forno resistivo a alta temperatura com indicação de suas principais partes e instrumentos.	91
Figura 27. Termopar Tipo-B utilizado nos experimentos em alta temperatura nas vistas (a) superior e (b) lateral.	93
Figura 28. Comparação das temperaturas medidas entre os termopares WRe e Tipo-B até 1600 °C.	94
Figura 29. (a) Posição do termopar Tipo-B na porta de acesso do forno resistivo para início das medições de temperatura ao longo do tubo de grafita e (b) perfil de temperatura obtido.	95
Figura 30. Perfil de temperatura (°F) obtido com câmera termográfica (a) sem escala e (b) com escala de cores.	96
Figura 31. Perfis de temperatura durante os experimentos com escória e aço no forno resistivo.	98
Figura 32. (a) Dimensões do cadinho de MgO e (b) configuração da montagem das amostras de escória e aço para os experimentos de refino em forno resistivo.	99
Figura 33. Misturador giratório empregado na preparação das amostras experimentais de escória.	101
Figura 34. Cortadora metalográfica para corte de amostras em aço.	102
Figura 35. Politriz para preparo de amostras de aço após etapa experimental.	103
Figura 36. Equipamento ASPEX Explorer.	104
Figura 37. Configuração das amostras durante etapa experimental e amostragem industrial.	106
Figura 38. Fluxograma com níveis de composição química das escórias para experimentos de refino de aço.	107
Figura 39. Fluxo de amostragem ao longo do processo em planta industrial.	108
Figura 40. Esquema com os componentes e índices típicos de corridas industriais do aço DIN 25MoCr4 com faixas mínimas e máximas.	109
Figura 41. Tela principal do FactSage™ na versão empregada nesta tese e seus módulos disponíveis.	110
Figura 42. Sistema pseudoternário (C-S-A-12%M) com distribuição de pontos para cálculos termodinâmicos.	116
Figura 43. Amostra de aço para análise simultânea de oxigênio e nitrogênio.	118
Figura 44. Região de corte e separação das amostras de aço para análise inclusionária após fusão.	120
Figura 45. Exemplo de representação de dados quantitativos em formato boxplot.	124
Figura 46. Boxplots dos teores de (a) oxigênio total e (b) nitrogênio total medidos nas amostras experimentais do aço DIN 25MoCr4.	130

Figura 47. Efeito da basicidade binária e do teor de Al_2O_3 na escória inicial no oxigênio total do aço durante etapa experimental.	131
Figura 48. Conteúdos de FeO e MnO na escória em função do Al presente no aço.	132
Figura 49. Efeito dos conteúdos de FeO e MnO da escória no oxigênio total do aço.	133
Figura 50. Efeito da razão C/A da escória inicial no oxigênio total do aço.	134
Figura 51. Eficiência da dessulfuração (%) identificada em cada amostra de aço.	135
Figura 52. Efeito no enxofre do aço em função da basicidade binária das escórias.	136
Figura 53. Comparação das composições químicas medidas e calculadas (no equilíbrio) em termos dos elementos (a) C, Si, Mn, Cr, Ni, Mo, (b) S, P, Al, (c) Ca e O.T. presentes no aço. Cálculos via FactSage™ 7.3.	138
Figura 54. Efeito da basicidade binária da fração líquida no teor de S no aço a 1600 °C.	141
Figura 55. Diagrama pseudoternário C-S-A-12%M a 1600 °C com (a) curvas de nível contendo percentual de fase líquida e (b) curvas de iso-viscosidade em Pa.s.	143
Figura 56. Região restrita extraída do sistema pseudoternário C-S-A-12%M a 1600 °C para diferentes basicidades binárias e teores de Al_2O_3 , considerando (a) proporção de fase líquida (%) e (b) viscosidade efetiva Pa.s.	145
Figura 57. Efeito de componentes óxidos das escórias C-S-A-12%M nas suas viscosidades efetivas e das fases líquidas a 1600 °C em Pa.s.	147
Figura 58. Efeito da razão C/A na viscosidade efetiva das escórias C-S-A-12%M a 1600 °C com diferentes basicidades binárias em (a) versão ampliada e (b) com destaque para região até 2 Pa.s.	149
Figura 59. Curvas de distribuição de fases líquida e sólida a 1600 °C nas amostras de escória em função do teor de MgO. Cálculos via FactSage™ 7.3.	151
Figura 60. Iso-atividades de Al_2O_3 nas escórias experimentais a 1600 °C. Cálculos via FactSage™ 7.3.	154
Figura 61. Construção de diagramas ternários com regiões de fase líquida em 50, 75 e 100% nos sistemas de óxidos (a) C-A-S e (b) C-A-M a 1600 °C. Cálculos via FactSage™ 7.3.	156
Figura 62. Distribuição de inclusões na amostra inicial do aço (#A0) nos sistemas (a) C-A-M e (b) C-A-S.	158
Figura 63. Distribuição de inclusões nas amostras experimentais em sistemas C-A-M.	162
Figura 64. Distribuição de inclusões nas amostras experimentais em sistemas C-A-S.	163
Figura 65. Distribuição da média de composição química das inclusões nas amostras experimentais em sistema (a) C-A-M e (b) C-A-S.	165
Figura 66. Variação de composição química das inclusões e escórias em termos dos óxidos (a) CaO, (b) SiO_2 , (c) Al_2O_3 e (d) MgO durante experimentos.	167
Figura 67. Oxigênio total no aço e efeito do teor de Al nas inclusões.	173
Figura 68. Oxigênio total em função da população das inclusões de óxidos.	173

Figura 69. Oxigênio total do aço em função da viscosidade da fase líquida da escória.	175
Figura 70. Oxigênio total do aço em função da viscosidade efetiva da escória.	176
Figura 71. Efeito da relação $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ da escória na densidade de inclusões do aço.	178
Figura 72. Relação da (a) fase líquida da escória e (b) Al_2O_3 (% em massa) no teor de Al nas inclusões.	179
Figura 73. Efeito da quantidade de fase líquida da escória na sua viscosidade efetiva.	180
Figura 74. Influência do teor de Al_2O_3 da escória na sua fluidez.	181
Figura 75. Efeito do teor de Al_2O_3 da escória na densidade de inclusões no aço.	181
Figura 76. Efeito da força motriz (ΔC) das escórias na limpeza inclusionária do aço, em termos de densidade e teor de Al nas inclusões.	182
Figura 77. Medições de (a) oxigênio total e (b) nitrogênio total de corridas em planta industrial durante Metalurgia Secundária e Lingotamento Contínuo.	191
Figura 78. Curvas de fases formadas nas escórias em função do teor de MgO (% em massa) nas amostras (a) EVD1-X, (b) EVD2-X e (c) EVD3-X.	196
Figura 79. Efeito da viscosidade efetiva e fração líquida da escória de Metalurgia Secundária no oxigênio total do aço no distribuidor da planta industrial.	197
Figura 80. Densidade de inclusões nas amostras das corridas C1, C2 e C3.	199
Figura 81. Relação do oxigênio total medido com a densidade de inclusões no aço.	201
Figura 82. Densidade total de inclusões no distribuidor em função da viscosidade efetiva e fração sólida das escórias.	204
Figura 83. Teor de Al nas inclusões em função da basicidade binária da escória líquida.	206
Figura 84. Influência do teor de Al_2O_3 da escória no (a) teor de Al nas inclusões e (b) Al no aço.	207
Figura 85. Influência da razão C/A da escória no teor de oxigênio total do aço líquido por amostra.	209
Figura 86. Distribuição das inclusões nas amostras industriais das corridas C1, C2 e C3 em sistema C-A-M e C-A-S.	211
Figura 87. Histograma da frequência de inclusões classificadas em diferentes faixas de diâmetro para o aço DIN 25MoCr4 nos experimentos.	241
Figura 88. Histograma da frequência de inclusões classificadas em diferentes faixas de diâmetro para o aço DIN 25MoCr4 na planta industrial.	243

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Estudos publicados em ordem cronológica pelo LaSid na área de escórias e limpeza inclusionária de 2014 a 2021.	67
Tabela 2. Estudos relevantes envolvendo INMs realizados em escala laboratorial com escória e aço.	69
Tabela 3. Composição química das escórias estudadas (continuação da Tabela 2).	70
Tabela 4. Composição química dos aços estudados nos experimentos com escória e aço (continuação da Tabela 2).	71
Tabela 5. Países e instituições membros do SGTE.	75
Tabela 6. Informações dos principais bancos de dados empregados nos estudos de refino de aços.	77
Tabela 7. Materiais e demais recursos empregados no desenvolvimento da tese. ..	88
Tabela 8. Composição química dos cadinhos de MgO (% em massa).	100
Tabela 9. Dados de entrada para constituintes do sistema de escórias no FactSage™.	114
Tabela 10. Parâmetros de análise no ASPEX Explorer.	119
Tabela 11. Filtros de classificação de inclusões no ASPEX Explorer.	121
Tabela 12. Composição químicas (% em massa) medida das escórias experimentais.	126
Tabela 13. Composição química medida das amostras de aço experimentais.	128
Tabela 14. Distribuição de fases nas escórias antes e após etapa experimental e respectiva composição química da fase líquida a 1600 °C.	140
Tabela 15. Inclusões típicas da amostra de aço inicial (#A0) identificadas pelo ASPEX.	160
Tabela 16. Densidade total de inclusões em diferentes faixas de diâmetro para cada amostra.	169
Tabela 17. Informações detalhadas sobre as inclusões identificadas nas amostras experimentais.	171
Tabela 18. Quadro da análise estatística para oxigênio total das amostras experimentais.	184
Tabela 19. Quadro da análise estatística para o teor de Al nas inclusões das amostras experimentais.	185
Tabela 20. Composição química (% em massa) das amostras de escória estudadas na parte industrial.	187
Tabela 21. Composição química das amostras de aço DIN 25MoCr4 estudadas na parte industrial.	189
Tabela 22. Informações da distribuição de fases na escória e composição química da fase líquida.	195
Tabela 23. Densidade de inclusões (óxidos) para amostras coletadas na planta industrial.	200

Tabela 24. Informações detalhadas sobre as inclusões identificadas nas amostras industriais.	202
Tabela 25. Quadro da análise estatística do oxigênio total das amostras industriais.	214
Tabela 26. Quadro da análise estatística do teor de Al nas inclusões das amostras industriais.	216
Tabela 27. Quadro completo da análise estatística para oxigênio total das amostras experimentais.	245
Tabela 28. Quadro completo da análise estatística para o teor de Al nas inclusões nas amostras experimentais.	246
Tabela 29. Quadro completo da análise estatística para oxigênio total das amostras industriais VD#-X.	248
Tabela 30. Quadro completo da análise estatística para oxigênio total das amostras industriais VD#-Y.	249
Tabela 31. Quadro completo da análise estatística para oxigênio total das amostras industriais DT#.	250
Tabela 32. Quadro completo da análise estatística para o teor de Al nas inclusões nas amostras industriais VD#-X.	251
Tabela 33. Quadro completo da análise estatística para o teor de Al nas inclusões nas amostras industriais VD#-Y.	252
Tabela 34. Quadro completo da análise estatística para o teor de Al nas inclusões nas amostras industriais DT#.	253

LISTA DE SIGLAS

AFA	<i>Automatic feature analysis</i>
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CT	Centro de Tecnologia
DEMET	Departamento de Metalurgia
EDS	Espectroscopia por Dispersão de Energia
EE	Escola de Engenharia
EPI	Equipamento de Proteção Individual
FEA	Forno Elétrico a Arco
FP	Forno-Panela
FRX	Fluorescência de raios X
IISI	<i>International Iron and Steel Institute</i>
LaSid	Laboratório de Siderurgia
LC	Lingotamento Contínuo
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MOD	Modificado (para nomenclatura de aço)
MS Excel	Programa <i>Microsoft Excel</i>
SAE	<i>Society of Automotive Engineers</i>
SGTE	<i>Scientific Group Thermodata Europe</i>
SS	<i>Stainless steel</i>
UFC	Universidade Federal do Ceará
UFF	Universidade Federal Fluminense
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
VD	<i>Vacuum Degassing</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

(Limite inferior
]	Limite superior (inclusive)
~	Aproximadamente
<	Menor
>	Maior
≤	Menor ou igual
A	Amostra de aço A
a	Atividade
B ₂	Índice de basicidade binária, %CaO/%SiO ₂
C#	Corrida industrial número #
C/A	Razão %CaO/%Al ₂ O ₃
C-S-A	Sistema ternário de óxidos CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃
C-S-A-M	Sistema pseudoternário de óxidos CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO
C-S-A-M-F	Sistema pseudoternário de óxidos CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO-CaF ₂
C-S-A-y%M	Sistema pseudoternário de óxidos CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -y%MgO
DT#	Amostra de aço da parte industrial no distribuidor
E#	Amostra de escória número #
E/A	Proporção entre escória e aço
GPa	Unidade medida de pressão e tensão, em gigapascal (1e10 ⁹ Pa)
H	Altura de cadinho, em mm
h	Unidade de tempo, em horas
ICs	Intervalos de confiança (estatística)
Id.	Identificação (para inclusões)
kg	Unidade de massa, em quilogramas
kg/m ³	Unidade de densidade, em quilogramas por metro cúbico
mm ²	Unidade de área, em milímetros quadrados
N.T.	Nitrogênio total
O.T.	Oxigênio total
°C	Unidade de temperatura, em graus <i>Celsius</i>
∅ _{ext.}	Diâmetro externo, em mm

°F	Unidade de temperatura, em graus <i>Fahrenheit</i>
Ø_{int.}	Diâmetro interno, em mm
ppm	Unidade de concentração, em partes por milhão
t	Unidade de massa, em toneladas
VD#-X	Amostra de aço da parte industrial após desgaseificação a vácuo
VD#-Y	Amostra de aço da parte industrial na saída do Refino Secundário

SUMÁRIO

RESUMO.....	10
ABSTRACT.....	11
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	12
LISTA DE TABELAS	16
LISTA DE SIGLAS.....	18
LISTA DE SÍMBOLOS.....	19
1 INTRODUÇÃO.....	24
1.1 <i>CLEAN STEELS</i>	25
1.2 DEFINIÇÃO DO PROBLEMA	27
1.3 OBJETIVOS.....	29
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	31
2.1 PRODUÇÃO DE AÇO NO BRASIL E OS DESAFIOS DA INDÚSTRIA SIDERÚRGICA.....	31
2.2 ROTA DE PRODUÇÃO DE AÇOS ESPECIAIS	34
2.2.1 Metalurgia Secundária	35
2.2.2 Escórias de refino secundário: sistemas multicomponentes de óxidos	37
2.2.3 Inclusões não metálicas no aço líquido: formação, modificação e remoção	43
2.2.4 Remoção de inclusões não metálicas pela escória	45
2.2.4.1 Aspectos termodinâmicos	52
2.2.4.2 Aspectos cinéticos	59
2.3 ESTUDOS DA REMOÇÃO DE INCLUSÕES DO AÇO LÍQUIDO NO BRASIL E EM OUTROS PAÍSES.....	61
2.4 TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL E APLICAÇÕES NA LIMPEZA DE AÇOS.....	73
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	80
3.1 FLUXOGRAMAS DE TRABALHO	80

3.2	MATERIAIS E RECURSOS	87
3.2.1	Forno resistivo a alta temperatura	89
3.2.1.1	<i>Medições de temperatura nos experimentos</i>	92
3.2.1.2	<i>Cadinhos de MgO</i>	98
3.2.2	Equipamentos para preparação de amostras experimentais	100
3.2.3	Equipamentos de análise.....	104
3.2.4	Arranjos experimental e industrial.....	105
3.2.5	Ferramenta de termodinâmica computacional	110
3.2.5.1	<i>Cálculos termodinâmicos de equilíbrio</i>	111
3.2.5.2	<i>Cálculos termodinâmicos da saturação das escórias em MgO e Al₂O₃</i>	112
3.2.5.3	<i>Cálculo de viscosidade das escórias</i>	115
3.3	MÉTODOS PARA AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS.....	117
3.3.1	Composição química de escória e aço	117
3.3.2	Análise de inclusões não metálicas.....	118
3.3.2.1	<i>Caracterização inclusiónária</i>	119
3.3.2.2	<i>Avaliação da remoção de inclusões pela escória</i>	122
3.3.3	Análise estatística dos resultados	122
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	125
4.1	PARTE EXPERIMENTAL	125
4.1.1	Análises químicas	125
4.1.1.1	<i>Composição química das amostras de escória</i>	126
4.1.1.2	<i>Composição química das amostras de aço</i>	127
4.1.2	Efeitos e relações com o oxigênio total e enxofre do aço	129
4.1.3	Equilíbrio termodinâmico entre escória e aço	137
4.1.4	Termodinâmica das escórias	139
4.1.4.1	<i>Distribuição de fases e viscosidade das escórias</i>	139
4.1.4.2	<i>Saturação das escórias em MgO</i>	150
4.1.4.3	<i>Iso-atividades das escórias</i>	153
4.1.5	Análise de inclusões não metálicas.....	155
4.1.5.1	<i>Composição química de inclusões</i>	156
4.1.5.2	<i>Densidade de inclusões e espécies identificadas</i>	168

4.1.5.3	<i>Relações das escórias com a limpeza inclusionária</i>	174
4.1.6	Análises de variância dos resultados experimentais.....	183
4.2	PARTE INDUSTRIAL.....	186
4.2.1	Análises químicas	187
4.2.1.1	<i>Composição química das amostras de escória</i>	187
4.2.1.2	<i>Composição química das amostras de aço</i>	188
4.2.2	Efeitos nos teores de oxigênio e nitrogênio totais.....	190
4.2.3	Efeitos no teor de enxofre do aço	192
4.2.4	Desoxidação com Al e tratamento de inclusões com Ca.....	193
4.2.5	Avaliação das escórias industriais através da termodinâmica .	194
4.2.6	Análise de inclusões não metálicas e relações com a escória .	198
4.2.7	Análises de variância dos resultados de planta industrial	213
5	CONCLUSÕES.....	218
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	220
7	REFERÊNCIAS	222
	APÊNDICE A – HISTOGRAMAS DA DISTRIBUIÇÃO DE INCLUSÕES POR AMOSTRA: PARTE EXPERIMENTAL	240
	APÊNDICE B – HISTOGRAMAS DA DISTRIBUIÇÃO DE INCLUSÕES POR AMOSTRA: PARTE INDUSTRIAL.....	242
	APÊNDICE C – INFORMAÇÕES COMPLEMENTARES DAS ANÁLISES ESTATÍSTICAS: PARTE EXPERIMENTAL.....	244
	APÊNDICE D – INFORMAÇÕES COMPLEMENTARES DAS ANÁLISES ESTATÍSTICAS: PARTE INDUSTRIAL	247

1 INTRODUÇÃO

Desde os anos 2000, uma crescente demanda de pesquisa tem sido observada em torno do tema de escórias e refino de aços, conforme consulta em base de dados de referências (SCOPUS, 2022). É possível perceber uma intensa força de trabalho de pesquisadores em todo o mundo, na busca por esclarecimentos dos fenômenos que ocorrem durante a fabricação do aço líquido, incluindo as reações de refino sob os pontos de vistas termodinâmicos e cinéticos envolvidas. O resultado desse esforço pode ser verificado pela própria evolução da indústria siderúrgica, sob a luz do desenvolvimento das máquinas e da capacitação profissional. Por outro lado, o volume de conhecimento gerado, além de alimentar a cadeia produtiva através do viés técnico, também tem registrado contribuição às instituições de ensino, através da formação contínua de alunos, especialmente de pós-graduação.

Adicionalmente, a parceria entre universidades e empresas públicas e/ou privadas apresenta-se, frequentemente, em posição de primeira importância para o desenvolvimento de projetos. Esses projetos definem atuações de cooperação que, através de investimentos, possibilitam a entrega de resultados importantes ao setor industrial, aliando o uso de dados de planta com ferramentas específicas de pesquisa, como equipamentos e técnicas de análises bem estabelecidas pela literatura. O ganho é, muitas vezes, em longo prazo, porém essas práticas são capazes de determinar a direção do desenvolvimento técnico-científico de qualquer país.

Nesse contexto, Matlock (2014), em uma profunda discussão sobre o tema da relação entre a indústria e a universidade, estabelece que os participantes são vistos como verdadeiros parceiros, trabalhando por objetivos em comum para atingir o sucesso. Diversos países vêm aplicando esse tipo de interação através de distintas maneiras, surgindo diversas percepções e expectativas entre a indústria e a academia. No entanto, o aspecto mais importante é que os resultados têm guiado para o desenvolvimento inovativo, mostrando essa prática como componente chave para o fomento simultâneo da educação (como formação profissional) e da pesquisa (através do avanço tecnológico dentro do setor industrial).

A evolução da indústria do aço pode ser ilustrada através da descrição de um caso prático. Ao comparar um determinado aço produzido na década de 50, por exemplo, com outro mesmo aço (em termos de composição química) produzido em

tempos modernos, verifica-se uma grande diferença em relação às propriedades mecânicas e à qualidade de maneira geral. A catástrofe envolvendo um dos maiores navios do mundo, o *Titanic*, é um exemplo de caso real da importância científica e tecnológica relacionada à produção de aços. O aço empregado atualmente para confecção de partes de navios é muito superior em termos de propriedades mecânicas e metalúrgicas do que àquele aplicado na época do acidente (LEIGHLY, BRAMFITT e LAWRENCE, 2001). Esse desenvolvimento não se restringe às embarcações, mas em todo o setor metal-mecânico, incluindo o automotivo e de ferramentais.

O setor metal-mecânico, em todo o mundo, demanda os denominados “aços especiais, que são definidos pelo padrão elevado de qualidade, comparados aos aços comuns. Atenta-se, no entanto, que a classe “especial” dos aços, frequentemente, pode ser mal interpretada. Deve-se salientar que o termo “especial” está relacionado à estreita faixa de composição química e ao extremo controle de impurezas, destacando-se o baixíssimo nível inclusionário e de gases dissolvidos. Com base nesses critérios, os aços especiais ganham aplicação direta na indústria da construção mecânica, conforme já exposto, devido a sua garantia de excelentes propriedades físicas e metalúrgicas.

1.1 *Clean steels*

A indústria do aço especial se concentra em desenvolver novos produtos com cada vez maior qualidade. Essa qualidade representa um dos alicerces dos conhecidos aços limpos, ou do termo em inglês *clean steels*, bastante difundido no mundo todo, sendo, inclusive, título de conferências realizadas desde 1970 (TARDY, 2018). A aplicação de aços limpos é uma exigência cada vez mais recorrente na indústria de fabricação mecânica, onde o produto siderúrgico deve atuar com integridade e garantir desempenho mesmo por um longo período de tempo. Por esse motivo, o aciarista atua na produção de um aço especial que esteja dentro das especificações, com o mínimo de impurezas possível.

Algumas das impurezas que despertam interesse de estudo são as inclusões não metálicas (INMs). O estudo (WÜNNERNBERG *et al.*, 2004) desenvolvido pelo IISI (*International Iron and Steel Institute*), iniciado em 2001, com respeito ao *clean steel*, reforça o grau de importância atribuído ao tema. Nesse estudo, apresentam-se os

aspectos de literatura (teóricos) e também industriais (práticos) de vários autores, buscando-se estabelecer conjuntamente uma análise de *benchmark*¹.

Nota-se que não há uma definição específica do termo *clean steel*. Todavia, para Hollapa e Wijk (2014), o termo *clean steel* não se resume exclusivamente a certas impurezas (como enxofre e oxigênio), mas também ao tipo, tamanho e distribuição de INMs que são formadas no aço, inevitavelmente, durante suas rotas de produção. A partir daí, a engenharia de inclusões surge como uma estratégia técnico-científica, abordando o controle, distribuição de tamanho, composição e propriedades físicas dessas INMs (especialmente óxidos e sulfetos) formadas no banho de aço, durante os processos de refino e solidificação (HOLLAPA e WIJK, 2014).

Sabe-se que o controle das INMs no aço líquido é uma tarefa árdua, complexa. No entanto, reportam-se resultados promissores para a diminuição dessas impurezas, sendo de importância para o setor siderúrgico, através do controle e otimização de parâmetros relacionados, principalmente, às escórias aplicadas para fins de refino dos aços. Assim, no contexto do controle de impurezas, as escórias assumem papel fundamental, dentro da abrangente gama de funcionalidades reportadas (FRUEHAN, 2004). Esse papel reside na capacidade das escórias na atuação contínua para fins de refino do aço líquido, que é variável através das propriedades e parâmetros específicos, como sua composição química e temperatura. É possível, por exemplo, ajustar a composição das escórias para se obter índices de viscosidade que otimizem o processo de interação com o aço líquido e, por conseguinte, favorecer as principais reações entre escória e aço.

Adicionalmente, para o estudo de escórias e seu poder de refino de aços, a área de termodinâmica computacional tem apresentado progresso. De fato, a termodinâmica computacional aplicada ao estudo do aço líquido e escórias multicomponentes vem sendo aprimorada nas últimas três décadas, através de um processo crítico de evolução e otimização dos sistemas de equilíbrio em banco de dados termodinâmicos (JUNG, 2010). Na prática, isso se reflete na obtenção de resultados e estimativas cada vez mais próximas à realidade. Por essa razão, a ferramenta computacional tem ganhado destaque nos mais recentes estudos com respeito às escórias e INMs.

¹ Análise estratégica das melhores práticas usadas por empresas do mesmo setor.

1.2 Definição do problema

Os efeitos das INMs nos aços são bastante conhecidos, expressando-se principalmente nas propriedades mecânicas dos aços. As diferenças que ocorrem entre uma INM e a matriz microestrutural do aço são percebidas em termos da plasticidade, dureza, coeficientes de expansão térmica, entre outros (GHOSH, 2001), afetando diretamente a qualidade dos aços. As INMs representam descontinuidades e atuam como concentradores de tensão, favorecendo o aparecimento de trincas no material solicitado e, dependendo do caso, podem provocar falha catastrófica, através da propagação de uma trinca nucleada.

Notadamente, as inclusões ricas em alumina (ou à base de alumina, Al_2O_3) despertam maior atenção dos engenheiros e pesquisadores da área, que é norteada especialmente diante de efeitos adversos reportados na qualidade dos aços. Estudos anteriores (ZHANG *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2019) apontam as inclusões à base de alumina como partículas de óxidos com níveis elevados de dureza e módulo de Young, apesar da dificuldade de medição de dureza e a sua precisão devido a fatores relacionados ao tamanho e morfologia. No entanto, diversos modelos (TIAN, XU e ZHAO, 2012; DAI e ZHOU, 2016) utilizando cálculos complexos têm sido aplicados para avaliação dessas propriedades mecânicas em partículas com composições específicas e, inclusive, através de análises estatísticas, obtendo-se uma boa relação de linearidade da dureza Vickers com o módulo de Young desses óxidos, notadamente em baixas temperaturas (JIANG, ZHAO e JIANG, 2011).

De acordo com ZHANG *et al.* (2018), óxidos com teores de Al_2O_3 superiores à 60% em massa apresentam valores para o módulo de Young na ordem de 280 GPa, e valores de dureza Vickers na ordem de 20 GPa são estimados para o caso de Al_2O_3 sólida. Para fins de comparação, uma inclusão de SiO_2 pura pode atingir cerca da metade desse valor, em 11 GPa. Portanto, sustentam-se as preocupações da indústria de produção e processamento de aços, quanto aos efeitos dessas inclusões à base de alumina na performance dos aços da construção mecânica, sobretudo nas propriedades em fadiga que são empobrecidas com a presença dessas partículas (YANG *et al.*, 2018; KARR *et al.*, 2019; LI e DU, 2022).

Ressalta-se que a formação de INMs à base de alumina no aço líquido ocorre de forma inevitável durante a fabricação do aço líquido, especialmente tratando-se de aços acalmados ao alumínio para fins de desoxidação. Por isso, alguns estudos

(GHOSH, 2001; PAYANDEH e SOLTANIEH, 2007) já foram desenvolvidos em específico para compreender os fenômenos envolvidos em cada fonte de geração de novas inclusões, seja ela endógena (provenientes do meio interno) e/ou exógena (do meio externo). Na etapa de produção de Refino Secundário, as reações que ocorrem na interface escória/aço são de suma importância para o entendimento do processo não só de formação e evolução de INMs, mas, também, de sua efetiva remoção do metal líquido.

Dentro do contexto descrito, a problemática da presente tese reside, assim, no entendimento da capacidade da escória na remoção de INMs. Há falta de descrições teóricas que expliquem o porquê da melhoria na limpeza de aços devido às alterações de composição química das escórias de refino (WANG *et al.*, 2017). De maneira mais importante, os estudos realizados até então não concedem devida atenção à questão do embasamento estatístico na discussão de resultados experimentais, quando conduzidos em laboratório com escória e aço. Adicionalmente, enfatiza-se que a literatura dispõe de poucos estudos sobre o tema com uso de dados de planta industrial na validação dos achados experimentais, tornando indisponível a aplicabilidade de determinado efeito observado. Além disso, há de se explorar mais o efeito da composição da fração líquida das escórias na sua capacidade de remover INMs e de influenciar no grau de limpeza dos aços, tendo em vista que a porção líquida é a que efetivamente reage com o aço para promover as reações de refino. Com isso, podem-se reunir informações de propriedades das escórias (composição química, fases presentes e suas proporções, viscosidade), relacionando-as à sua eficiência na purificação do aço líquido, ao considerar uma caracterização prévia das inclusões presentes e outra posterior ao contato (ou interação) do aço líquido com a fase de escória, sendo assim possível estabelecer uma medida de eficiência efetiva da escória na remoção de INMs.

De forma complementar, Bielefeldt, Vilela e Heck (2013) salientam que apesar da grande importância de se estudar escórias de Refino Secundário com respeito à remoção de inclusões do aço líquido, as informações disponibilizadas em termos de fases presentes e suas proporções é limitada na literatura, especialmente tratando-se da influência desses parâmetros termodinâmicos na análise de capacidade das escórias na limpeza inclusionária de aços especiais.

1.3 Objetivos

A hipótese considerada nesta tese é de que as escórias de Refino Secundário podem ter sua capacidade de remoção de INMs do aço líquido compreendida e quantificada através de variações em sua composição química, tendo em vista que muitos parâmetros importantes para a avaliação da remoção de inclusões pela escória são função da sua composição, como distribuição (e composição) de fases sólida e líquida, viscosidade, molhabilidade (ângulos de contato e tensão interfacial), atividades de óxidos, condições de saturação e não-saturação etc.

Levando-se em consideração o contexto descrito e comentado anteriormente, o **objetivo geral** desta tese se concentra em desenvolver uma profunda análise para escórias do sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ (C-S-A-M), aplicadas em Refino Secundário de aços especiais, com respeito à sua capacidade de remover INMs do aço DIN 25MoCr4 com ênfase em inclusões à base de alumina, por meio de abordagens experimental e industrial e uso conjunto da termodinâmica computacional. Para isso, deve-se considerar os **objetivos específicos** que, por sua vez, constituem-se em:

- i. Consolidar uma metodologia experimental em laboratório e na prática industrial específica para o procedimento do estudo da eficiência de remoção de inclusões do aço líquido através da escória do sistema C-S-A-M;
- ii. Estabelecer um estudo termodinâmico computacional envolvendo as escórias C-S-A-M de Refino Secundário aplicadas experimentalmente e no ambiente industrial;
- iii. Promover análises nas amostras de escória e aço para caracterizar a evolução de composição química durante experimentos e fluxo industrial.
- iv. Calcular, via termodinâmica computacional, as condições para equilíbrio termodinâmico das escórias, incluindo distribuição de fases, atividade, saturação e viscosidade;
- v. Obter informações quantitativas e qualitativas sobre a população inclusionária das amostras de aço DIN 25MoCr4;
- vi. Desenvolver uma avaliação sistemática do efeito da composição das escórias com respeito à remoção de inclusões do aço líquido,

estabelecendo relações envolvendo composição química de escória, distribuição de fases, viscosidade, saturação e atividade de óxidos sob o ponto de vista da limpeza inclusionária (população de inclusões, densidade e espécies formadas);

- vii. Apresentar discussão agregando os resultados e principais efeitos obtidos experimentalmente e nas bases termodinâmicas com a abordagem industrial;
- viii. Avaliar, através de análises e ferramentas estatísticas, os efeitos observados com respeito às escórias e a limpeza de aços e suas significâncias (*p-valor*);
- ix. Estabelecer a relevância dos resultados obtidos frente às perspectivas da indústria do aço.

2 REVISÃO DA LITERATURA

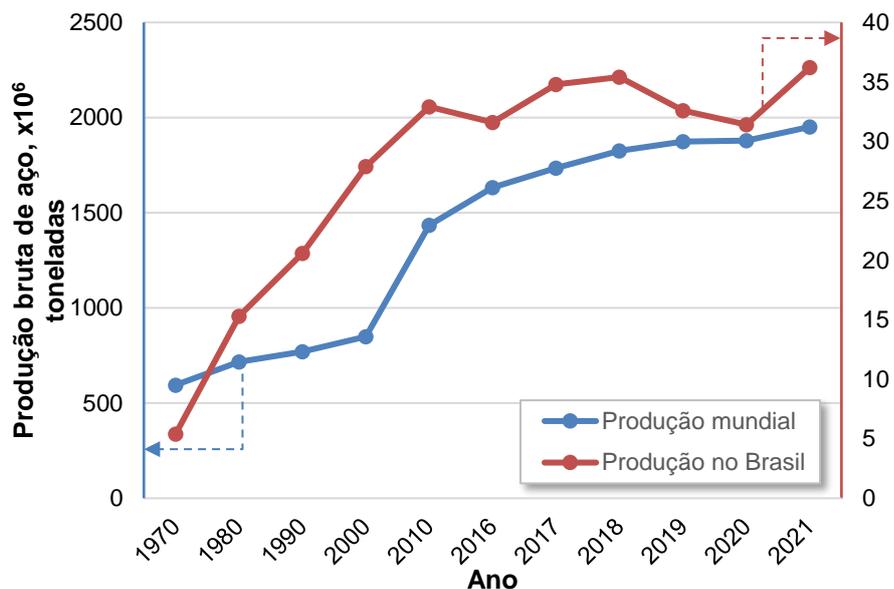
Nos capítulos a seguir serão apresentados os aspectos mais relevantes da literatura com relação à proposta de estudo desta tese. Inicialmente, para situar o leitor no cenário atual de produção de aços, um breve panorama da indústria do aço brasileira será apresentado. Informações atualizadas sobre o mercado do aço são importantes para contextualizar o tema desta tese, de modo a identificar a presença do Brasil e sua contribuição no fornecimento de produtos siderúrgicos para o mundo todo, além de prover adequado conhecimento da dimensão e importância de se produzir aços íntegros e de alta qualidade dado o peso da produção siderúrgica no país.

Outrossim, no decorrer deste capítulo, salienta-se que as mais recentes pesquisas e descobertas envolvendo o tema serão devidamente apresentadas e detalhadas.

2.1 Produção de aço no Brasil e os desafios da indústria siderúrgica

Mundialmente, a produção bruta de aço segue em crescimento, considerando dados divulgados anualmente pelo setor siderúrgico em informes oficiais do Instituto Aço Brasil e *World Steel Association*. Não se identifica redução na produção de aço, mesmo durante o período turbulento de 2020, em que o mundo sofreu com uma pandemia de um vírus de elevado contágio, o Covid-19, que promoveu consequências capazes de atingir as maiores economias do mundo, causando desemprego e inflação. Por outro lado, apesar da ascendente produção global, a indústria siderúrgica brasileira apresentou reflexos de baixa, especialmente no ano de 2020, quando comparado a períodos anteriores. Para visualizar esses comportamentos, ilustram-se, na Figura 1, a produção bruta de aço em níveis mundial e nacional.

Figura 1. Evolução da produção bruta de aço em níveis mundial e nacional ao longo dos anos.

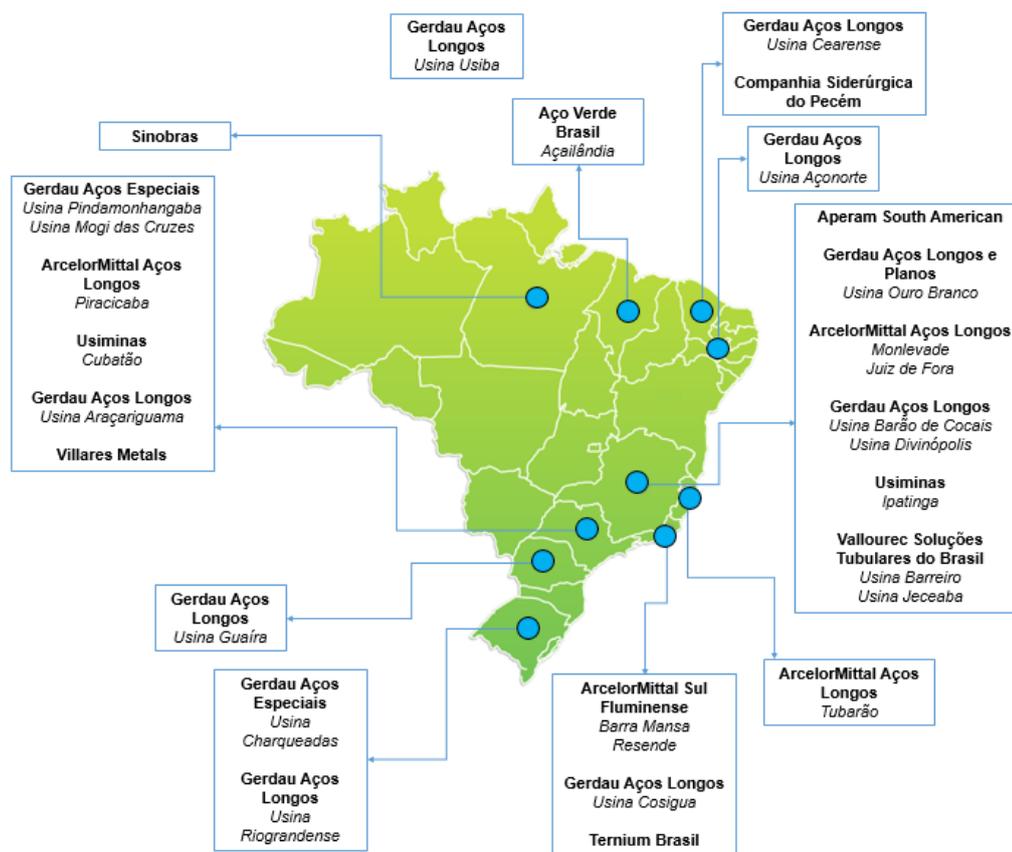


Fonte: Adaptado de Instituto Aço Brasil (2022) e World Steel Association (2022a).

Conforme mostra a Figura 1, nos últimos seis anos, o Brasil produziu anualmente uma média de mais de 33 milhões de toneladas de aço bruto. No entanto, no ano de 2020, nota-se uma queda da produção de aço para valores abaixo dos registrados, pelo menos, desde 2016. Essa redução da produção pode ser explicada pela alteração de perspectiva do setor metal-mecânico, com o impulsionamento do Covid-19 em vários continentes, especialmente em território nacional. Nesse contexto, o setor metal-mecânico, particularmente, foi um dos que mais sofreu com a situação, tendo de cortar gastos e repensar planos de expansão. No entanto, a partir do último ano (2021) já é possível identificar uma recuperação do setor siderúrgico brasileiro, com o atingimento recorde de 36,2 milhões de toneladas de aço bruto produzido (WORLD STEEL ASSOCIATION, 2022a).

Com uma produção bruta de aço em patamares relevantes, em termos mundiais, o Brasil apresenta expressiva contribuição ao setor, permanecendo dentro do grupo dos 10 maiores produtores de aço no mundo, segundo reportado recentemente pela World Steel Association (2022a). Para garantir essa relevante atuação na produção de aços, atualmente, o Brasil conta com um parque de produção de aços em um total de 31 usinas, espalhadas em vários Estados e administradas por 12 grupos empresariais (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2021), conforme mostra a Figura 2.

Figura 2. Distribuição das usinas integradas e semi-integradas produtoras de aço no Brasil.



Fonte: Adaptado de Instituto Aço Brasil (2021).

No Brasil, a produção de aços se divide para atender diversos setores, incluindo a construção civil, indústria automotiva, de óleo e gás etc. O Estado de Minas Gerais detém a liderança como maior produtor de aço, no Sudeste do país, onde se concentram a maioria das empresas produtoras de aço. Já a produção de aços especiais, no cenário nacional, marca presença principalmente nos Estados de São Paulo e Rio Grande do Sul. O setor de aços especiais tem forte contribuição na economia, tendo em vista a crescente demanda de automóveis, apresentando um elevado consumo para esse tipo de aço. Segundo a World Steel Association (2022a), com dados consolidados de 2021, no Brasil, o consumo per capita de aço (em produto acabado) foi de 122,7 kg. Na América do Sul, em 2021, o Brasil ocupou a liderança no consumo de aço, à frente da Argentina (109,7 kg per capita).

O aço é considerado um dos materiais mais versáteis de engenharia, por essa razão seu uso é tão disseminado e cada vez mais tecnológico. Entretanto, o futuro da indústria do aço carrega desafios, destacadamente, com o aumento da demanda de

aço pelas economias emergentes e a redução de 50% das emissões diretas de dióxido de carbono (CO₂) até 2050, em atendimento ao Acordo de Paris (IEA, 2020).

Para a realização de um futuro sustentável, uma frente ampla de parcerias deverá se fazer presente, incluindo o setor industrial com os órgãos governamentais. A indústria deverá garantir a elaboração de portfólios (com projetos) que viabilizem investimentos em pesquisa e desenvolvimento, garantir esforços para minimizar o consumo de energia e emissão de gases e, entre outros, fazer com que as sucatas metálicas sejam empregadas no processo produtivo de maneira que seu valor seja maximizado. A indústria também deverá ser transparente, medindo e divulgando as taxas de emissões de CO₂ e, assim, promovendo o adequado controle. Por outro lado, os governos deverão garantir financiamentos para transição sustentável àquelas indústrias que necessitarem, favorecer a demanda de materiais de baixo consumo de carbono e prever políticas compensatórias para os esforços dos setores industriais, sobretudo o siderúrgico, sem estabelecer obstáculos econômicos e, também, inovar no âmbito da regulação desse mercado de baixo carbono (WORLD STEEL ASSOCIATION, 2021b).

Aliado a esses desafios, encontra-se, ainda, o desenvolvimento de aços com ainda maior valor agregado, com níveis cada vez mais baixos de gases dissolvidos e inclusões não metálicas, como requisitos para aplicações de ponta. Em outras palavras, nos próximos anos a indústria de produtos siderúrgicos deverá otimizar sua qualidade ou, no mínimo, mantê-la, ao mesmo tempo em que impera uma necessidade precípua de preocupação com o impacto ambiental gerado no fluxo de produção. Adequar o processo sem perder o atributo de sanidade dos materiais deverá ser o enfoque do setor.

Diante disso, indubitavelmente, o futuro da indústria siderúrgica é desafiador, mas a ofensiva do ambiente competitivo pelos grupos empresariais do setor forçará a apresentação de tecnologias e estratégias suficientes para convergir aos resultados almejados.

2.2 Rota de produção de aços especiais

A rota de produção de aços varia de acordo com o produto. Aciarias produtoras de aços comuns são diferentes daquelas que produzem aços especiais. Nesse

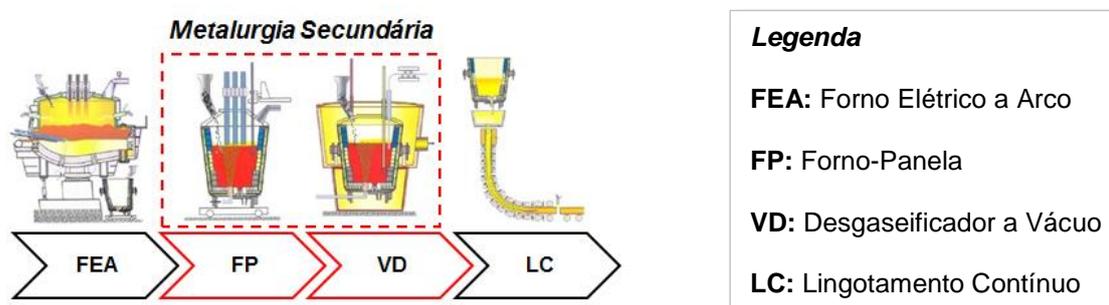
contexto, o fluxo de produção dentro de uma indústria siderúrgica de aços especiais é visto como mais desenvolvido, principalmente sob o ponto de vista dos equipamentos disponíveis na aciaria.

Basicamente, a rota de produção envolve uma sequência de processos até a obtenção do produto. Existem diferentes processos, técnicas e equipamentos disponíveis que são empregados para a produção siderúrgica. Oportunamente e dado o enfoque desta tese, apresenta-se uma rota de produção típica para aços especiais na Figura 3. Demais informações e detalhes sobre outras rotas de produção de aços podem ser encontradas em obras reconhecidas na área (FRUEHAN, 1998; MOURÃO *et al.*, 2007). Salienta-se que o aço estudado nesta tese (a ser apresentado no *Capítulo 3: Materiais e métodos*) foi produzido seguindo esse mesmo fluxo de produção apresentado e, diante do escopo do trabalho, um maior detalhamento de informações será concedido ao processo de Refino Secundário ou Metalurgia Secundária, etapa de importância onde se inaugura a engenharia de inclusões de qualquer corrida industrial de aço especial.

2.2.1 Metalurgia Secundária

Dentro da rota de produção de aços especiais, a etapa de Metalurgia Secundária (ou Refino Secundário) desempenha papel de grande importância. Trata-se de uma célula intermediária do processamento do aço líquido em uma aciaria, conforme ilustra a Figura 3, compreendendo, geralmente, dois equipamentos: Forno-Panela e Desgaseificador a Vácuo. É na estação de Metalurgia Secundária que o aço líquido sofre uma série de ajustes para garantir a sua plena entrega ao processo de solidificação, no Lingotamento Contínuo (LC).

Figura 3. Destaque para etapa de Metalurgia Secundária dentro da rota de produção de aço especial via aciaria elétrica.

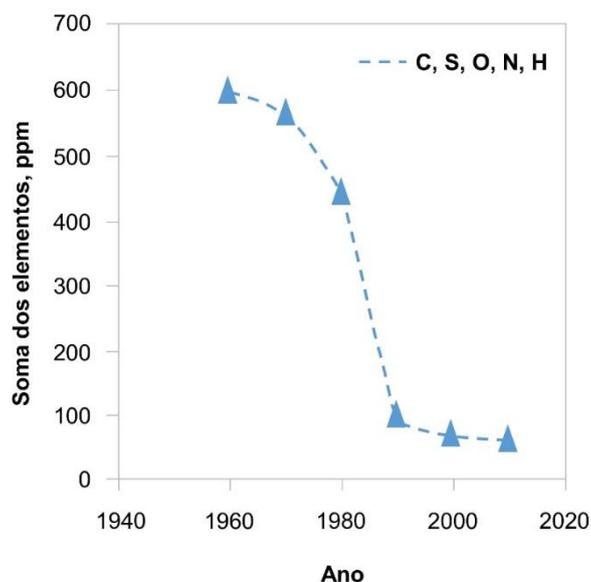


Fonte: Adaptado de Rizzo (2005).

Os ajustes que ocorrem na Metalurgia Secundária representam as próprias funções dessa etapa, conforme listado por Mourão *et al.* (2007) e, mais recentemente, por Kikuchi (2020), como as adições de elementos de liga, manutenção da temperatura do aço líquido, rinsagem (agitação) e a implementação de reações de refino do aço através da formação de escória.

O papel do Refino Secundário na garantia de produção de um aço de alta qualidade já é bastante difundido na área. É fato que os equipamentos evoluíram muito nos últimos anos, em termos de tecnologia e projeto, e esse desenvolvimento na engenharia dos equipamentos resulta em um aumento da capacidade de desempenhar suas funções de forma cada vez melhor, tornando mais perceptível o progresso desempenhado pela indústria do aço ano após ano. Nesse contexto, Buhr, Bruckhausen e Fahndrich (2016) publicaram através de série histórica (Figura 4) a evolução da presença de alguns elementos nos aços, como oxigênio, hidrogênio e enxofre, conforme o passar dos anos, desde a década de 1960.

Figura 4. Série história da evolução dos teores de elementos nos aços.



Fonte: Adaptado de Buhr, Bruckhausen e Fahndrich (2016).

É perceptível que, com o avanço dos anos, os aços produzidos ganharam mais qualidade, apresentando, na prática, maiores níveis de pureza, sob o ponto de vista dos gases dissolvidos, inclusões e outros elementos prejudiciais. De acordo com Buhr, Bruckhausen e Fahndrich (2016) houve uma queda mais acentuada da presença de elementos nocivos aos aços entre a década de 1980 e 1990, conforme ilustrado pela Figura 4.

É importante salientar que o aumento da qualidade dos aços em tempos recentes não é somente função da tecnologia de ponta dos equipamentos de aciaria, mas também tem relação direta com resultados de pesquisa e desenvolvimento realizados em todo mundo, na busca pela excelência de produção de aços. Em outras palavras, significa que a qualidade dos aços evoluiu (e continua evoluindo) devido à união de fatores tecnológicos e científicos.

2.2.2 Escórias de refino secundário: sistemas multicomponentes de óxidos

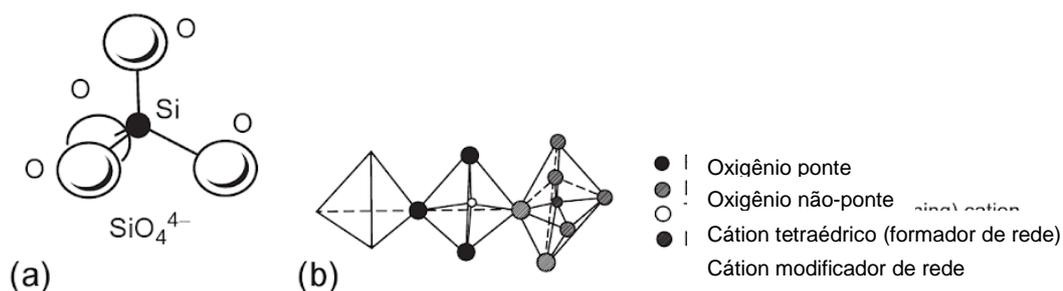
Na Metalurgia Secundária, os sistemas de óxidos compõem as escórias empregadas durante os processos de refino de aços. Esses sistemas variam de

acordo com os objetivos de cada etapa de refino durante a fabricação do aço líquido. Porém, antes de apresentar propriamente os sistemas de óxidos aplicados em Refino Secundário, é preciso compreender o conceito de escórias que, em poucas palavras, representam sistemas complexos multicomponentes de óxidos.

Mills (1993) esclarece que os silicatos representam a base da maioria das escórias metalúrgicas, cujas propriedades físicas são sensíveis à estrutura dos silicatos na escória líquida. Exemplos importantes de propriedades físicas das escórias podem ser representados pelas suas viscosidades, densidades, tensão superficial, coeficiente de expansão térmica etc. Adicionalmente, Mills *et al.* (2014) salientam que os silicatos fundidos possuem natureza iônica, envolvendo o fenômeno da transferência de elétrons.

A estrutura dos silicatos, introduzida no parágrafo anterior, consiste em íons Si^{+4} (na parte central) circundados por íons 4O^- através de uma geometria tetraédrica, conforme ilustra a Figura 5(a). Entretanto, a formação de uma rede de silicatos surge através da ligação dessas estruturas umas nas outras, devido à ligação com os íons divalentes de O^{2-} situados nas pontas dos tetraedros. Essa formação é visualizada pela Figura 5(b). A partir dessas ligações, a rede de silicatos, constituída na escória, desenvolve um índice de polimerização.

Figura 5. (a) Geometria tetraédrica de silicatos de forma isolada e (b) ligados a outros tetraedros formando uma rede de silicatos.

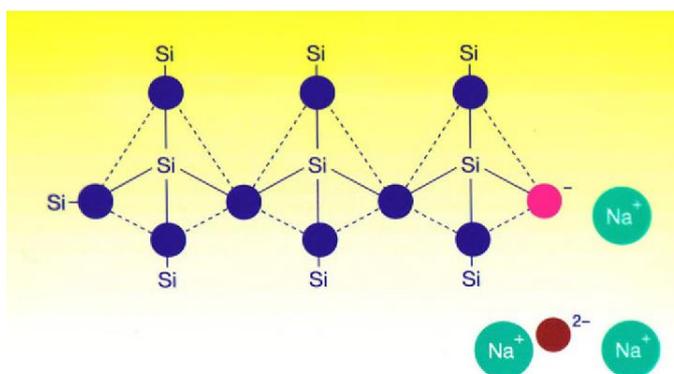


Fonte: Adaptado de Mills *et al.* (2014).

Na prática, há adição de outros elementos às escórias, tornando o sistema cada vez mais complexo em termos estruturais. A presença de íons Na^+ ou Ca^+ , que são adicionados na forma de Na_2O e CaO , respectivamente, junto à SiO_2 , promove a

quebra das ligações $\text{Si}^{4+}-\text{O}^-$. Com isso, ocorre o fenômeno da despolimerização das escórias, pois há formação de novas ligações iônicas (Na^+-O^- , por exemplo). Assim, os cátions (como o Na^+) são reconhecidos como “quebradores de rede”, pois maiores quantidades dessas espécies resultam em um aumento progressivo da despolimerização da escória (Figura 6).

Figura 6. Cadeia de silicatos com oxigênios ponte e não ponte e O^{2-} livre e Na^+ (cátion).



Fonte: Adaptado de Mills *et al.* (2014).

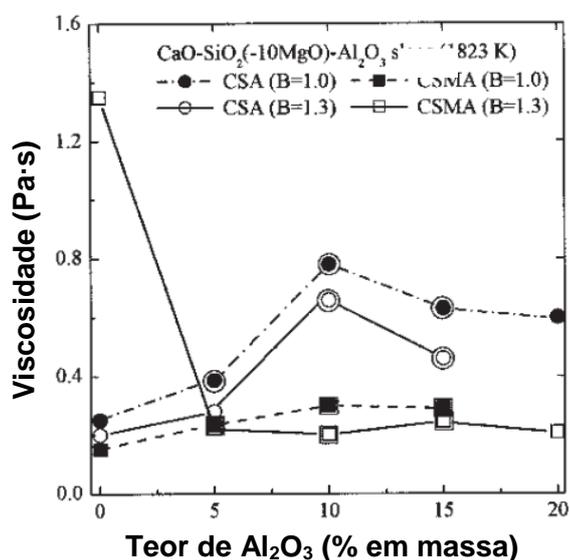
Salienta-se que as propriedades físicas das escórias possuem elevada dependência do seu grau de polimerização. Dessa forma, em termos de propriedades, a adição desses óxidos (Na_2O e CaO) promove a formação de cadeias menores que, por conseguinte, resultam em uma escória com menor viscosidade. Esses óxidos são denominados básicos, devido à tendência de doar íons O^{2-} e ocasionar a quebra da rede de silicatos.

Adicionalmente, as escórias siderúrgicas (de Refino Secundário, especialmente) contêm Al_2O_3 (alumina), que é introduzida na estrutura de silicato através dos íons Al^{3+} . Particularmente, esse composto exibe um comportamento denominado anfótero, atuando principalmente como formador ou quebrador de rede, a depender também da composição química da escória. Sun, Wang e Zhang (2018), em um estudo entre a estrutura das escórias e as suas propriedades físicas, relatam o efeito anfótero da Al_2O_3 em escórias aplicadas para aços rolamentos. Para escórias dos grupos C-S-A e C-S-A-M, observou-se que dentro da faixa de 5 a 20% em massa de Al_2O_3 com basicidades binárias variando entre 0,5 e 1,0, há inicialmente um

aumento de viscosidade com Al_2O_3 e, posteriormente, aumentando-se mais os teores de Al_2O_3 nota-se um decréscimo de viscosidade.

De acordo com Park, Min e Song (2004), quando os íons Al^{+3} existem na forma de tetraedros de AlO_4 incorporados nas unidades tetraédricas de SiO_4 , há formação de rede. Já na forma AlO_6 , os íons Al^{+3} atuam no papel de modificadores de rede. A Figura 7 apresenta o comportamento macroscópico (de viscosidade) devido a variações microscópicas na estrutura da escória, especificamente com respeito ao efeito da Al_2O_3 nas escórias $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-10}\%\text{MgO}$, em 1823 K ou 1550 °C.

Figura 7. Efeito da Al_2O_3 na viscosidade de escórias C-S-A-10%M em 1823 K.



Fonte: Park, Min e Song (2004).

A Figura 7 ilustra o efeito anfótero da Al_2O_3 , através de um aumento da viscosidade para teores de Al_2O_3 até 10% em massa e posterior redução da viscosidade, em teores de Al_2O_3 acima de 10% em massa. Além disso, identifica-se que as escórias com presença de MgO (em 10% em massa) apresentam um efeito anfótero menor, relacionado a Al_2O_3 , de modo que a variação na viscosidade é sutil, especialmente nas faixas com 5 a 15% em massa de Al_2O_3 .

Resumidamente, Mills *et al.* (2014) apresentam a classificação de alguns constituintes das escórias em:

- Formadores de rede: SiO_2 e Al_2O_3 (anfótero);
- Quebradores de rede: CaO , Na_2O , MgO , FeO e MnO .

Segundo Hollapa e Kaçar (2016), projetam-se as escórias para que se obtenha uma capacidade máxima de refino. Normalmente, adota-se a otimização de sua composição química para que se tenham modificações das propriedades físicas e, por conseguinte, proporcionar melhores condições de refino do aço. Nesse contexto, podem-se listar algumas das principais funções das escórias de panela (Metalurgia Secundária) quanto ao refino de aços, sendo elas:

- Proteger da (re)oxidação (FRUEHAN, 2004; PERSSON, 2007);
- Isolar termicamente o aço líquido (FRUEHAN, 2004);
- Remover impurezas (FRUEHAN, 2004; PERSSON, 2007; HOLAPPA e KAÇAR, 2016);
- Remover (e modificar) inclusões não metálicas (VALDEZ, SHANNON e SRIDHAR, 2006; BIELEFELDT, VILELA e HECK, 2013; REIS, BIELEFELDT e VILELA, 2014a, 2014b; ZHANG *et al.*, 2022).

A frase “*Cuide da escória e o aço cuidará de si mesmo*” (BAN-YA, 1993) representa bem a ideia de relação da escória com o aço líquido. Analisando-a, trata-se de uma frase didática, introduzida para o entendimento das funções da escória no processo de refino do aço líquido. De uma maneira geral, pode-se interpretar que uma boa escória tenderá a produzir um aço de boa qualidade. Em termos de limpeza inclusionária, a interpretação da frase permite também compreender que o controle da composição química da escória refletirá na população de inclusões presente no aço, tanto sob o ponto de vista da composição química dessas inclusões como também em sua quantidade. Esse efeito pode ser explicado através do próprio equilíbrio termodinâmico do sistema escória/aço. Na direção do equilíbrio, o sistema sofre reações que proporcionam alterações físicas e químicas, tanto da escória como do aço líquido.

Conforme salientado anteriormente, o Refino Secundário adota escórias à base de óxidos do tipo CaO-SiO_2 . Entre as espécies de escória, o sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ (C-S-A-M) é um dos mais comuns e disseminados nas indústrias siderúrgicas

na etapa de Refino Secundário, onde os teores de CaO, SiO₂, Al₂O₃ e MgO superam os 90% em massa de todos os demais compostos (minoritários). Óxidos instáveis como FeO e MnO, para produção de *clean steels*, devem apresentar os menores teores possíveis na escória, em torno de 1 a 3% em massa. Essa grande importância e disseminação dos sistemas C-S-A-M reforçam-se em algumas funções básicas e benéficas sob o ponto de vista da produção de aços de alta qualidade, citando-se, por exemplo a:

- Proteção dos refratários magnesianos;
- Alta capacidade de absorção de INMs;
- Elevado poder dessulfurante;
- Baixas viscosidades nas temperaturas de refino.

Para fins de pesquisa, podem-se considerar sistemas mais simples como, por exemplo, CaO-SiO₂-Al₂O₃ ou CaO-SiO₂-MgO, representando os sistemas ternários de óxidos mais abundantes na escória. A partir dessas simplificações, busca-se compreender fenômenos e desenvolver modelos aplicados na fabricação de aços. Em relação aos sistemas ternários comentados, o sistema quaternário (ou pseudoternário) C-S-A-M possui maior complexidade. Além disso, em alguns casos, pode-se empregar fluorita (CaF₂) na composição de escórias de Refino Secundário, produzindo-se escórias com menores viscosidades e favorecendo a interação com o aço líquido, devido a sua excelente atuação como fluxante. Todavia, reportam-se alguns efeitos negativos resultantes da adição de CaF₂, destacando-se, principalmente, a redução de vida útil de refratários de painéis siderúrgicos e a formação de gases prejudiciais para o meio ambiente (e até mesmo à saúde humana), devido à volatilização do flúor. Dessa forma, recentemente há uma preocupação em eliminar (ou reduzir), cada vez mais, o nível de CaF₂ empregado em escórias (MILLS *et al.*, 2014).

Nesta tese, em específico, a ênfase será dada quanto à função das escórias na remoção de INMs do aço. Por essa razão, esse aspecto será melhor detalhado nos capítulos seguintes, sendo, inicialmente, apresentado a teoria da formação, modificação e remoção de inclusões.

2.2.3 Inclusões não metálicas no aço líquido: formação, modificação e remoção

Neste capítulo busca-se esclarecer os três estágios das inclusões no aço líquido, sendo eles: (a) formação, (b) modificação e (c) remoção. Para adequar o entendimento, adota-se essa sequência na descrição dos estágios.

a) Formação

As INMs surgem de forma inevitável no aço líquido, devido a reações físico-químicas que ocorrem durante as rotas de produção do aço, principalmente após a prática de Refino Secundário da desoxidação. A origem das inclusões é conhecida e bastante difundida, devido ao alto fator de importância. Nesse contexto, Payandeh e Soltanieh (2007) listam as fontes possíveis de inclusões durante o processamento do aço líquido:

- Produtos da desoxidação e dessulfuração;
- Reações entre escória e aço;
- Oxidação;
- Reações entre escória e refratário;
- Reações entre metal (aço) e refratário.

De acordo com Costa e Silva (2018), com respeito à formação de inclusões, dois aspectos importantes devem ser levados em consideração: a nucleação e a morfologia da inclusão. Na prática, tem-se um processo de nucleação rápido, a partir da adição do elemento desoxidante. Quanto maior o teor de oxigênio dissolvido no aço líquido, maior será a quantidade de óxidos formados pela reação com o elemento desoxidante. A grande parte dos aços especiais é desoxidado ao alumínio (*Al-killed steels*), e o produto principal da desoxidação são as inclusões de alumina (Al_2O_3), que podem assumir diferentes morfologias e, inclusive, aglomerar-se em partículas maiores. Segundo Kang (2007), a aglomeração de inclusões é dependente das espécies inclusionárias e, em especial às inclusões de alumina, a aglomeração ocorre de forma rápida, através dos fenômenos de atração e aglomeração. Essas inclusões,

nucleadas a partir da desoxidação, podem ser chamadas de inclusões primárias. Por outro lado, as inclusões secundárias são aquelas formadas através da precipitação durante a solidificação do aço, tendo em vista que a solubilidade de óxidos (e sulfetos) diminui à medida que a temperatura é reduzida.

Outro ponto importante com relação à formação de inclusões está relacionado à interface entre escória e aço, podendo ser estudada através do viés da fluidodinâmica e da termodinâmica. Para a fluidodinâmica, tem sido fundamental o uso de ferramentas numéricas capazes de prever o escoamento do aço próximo à interface com a escória e, com isso, analisar o comportamento de partículas (inclusões) próximas a essa região. Assim, pode-se estabelecer, sob o ponto de vista da fluidodinâmica, possíveis ocorrências de formação e até remoção de inclusões nessa região interfacial. As reações entre escória e aço podem ocasionar o aparecimento de inclusões devido ao fenômeno da emulsificação da escória. Essa emulsificação pode ser principalmente gerada por processos de agitação mais intensa (FRUEHAN e PISTORIUS, 2014). No contexto das reações entre escória e aço, através da termodinâmica, é importante minimizar a ocorrência da reoxidação do aço, devido à possível geração de inclusões óxidas. Nesse sentido, Rocabois *et al.* (2003) comentam a importância de se empregar escórias de refino com baixos teores de FeO e MnO.

b) Modificação

Da formação de inclusões prejudiciais à qualidade dos aços, torna-se necessário o desenvolvimento de práticas para modificá-las ou removê-las. Com respeito à modificação de inclusões, Bielefeldt e Vilela (2011) salientam a utilização de cálcio (Ca) com o objetivo primário de modificar (ou transformar) inclusões sólidas de alumina em cálcio-aluminatos, que possuem menor ponto de fusão e uma maior deformabilidade. Atualmente, o cálcio tem sido utilizado largamente para o tratamento ou modificação de inclusões prejudiciais à qualidade dos aços. Além da modificação de inclusões para fins de qualidade, adições de liga à base de cálcio promovem, também, melhorias em termos de lingotabilidade. Essa prática de modificação de inclusões é bastante presente em usinas produtoras de aços especiais, que demandam aços com melhores propriedades mecânicas e maior limpeza interna.

Além da adição intencional de elementos ao aço líquido, como o Ca, as escórias também apresentam contribuição à modificação (ou tratamento) de inclusões. De acordo com Kumar e Pistorius (2016), devido à alta atividade de CaO nas escórias típicas de Refino Secundário e da alta atividade do Al presente no aço, pode-se reduzir o CaO na interface escória/aço, resultando em Ca dissolvido no aço. A partir desse instante, o Ca pode reagir com partículas de alumina (Al_2O_3) e/ou espinélio ($MgO-Al_2O_3$) e, por conseguinte, promover a transformação de inclusões. Todavia, no estudo de Kumar e Pistorius (2016) reportou-se uma baixa taxa de transferência do Ca da escória, sendo, assim, um fator limitante em situações de elevada concentração de inclusões no aço.

c) Remoção

Segundo Valdez, Shannon e Sridhar (2006), a remoção de inclusões do aço líquido ocorre pela escória. Portanto, nesse aspecto, a escória desempenha uma de suas funções essenciais: remover as inclusões (o quanto possível) do metal líquido. Deve-se salientar, no entanto, que essa prática não ocorre tão somente em uma panela siderúrgica, mas também pode ocorrer na última etapa da rota de produção do aço, no Lingotamento Contínuo, através do distribuidor e molde, pois nesses dois equipamentos também há presença de escória (fluxantes) capazes de desempenhar suas funções de refino.

Levando em consideração o escopo e objetivos desta tese, um maior aprofundamento será dado com respeito a esta etapa: remoção de inclusões não metálicas pela escória, no Capítulo 2.2.4.

2.2.4 Remoção de inclusões não metálicas pela escória

A partir da problemática estabelecida no Capítulo 1.2, inicia-se um debate em torno da busca por viabilizar estratégias que visem tornar o aço líquido mais limpo, com o mínimo de inclusões possível, tendo em vista os aspectos negativos que cerceiam as propriedades mecânicas e metalúrgicas do produto final siderúrgico. Durante o tratamento do aço líquido na estação de Metalurgia Secundária, ocorre a

geração, transformação e remoção das inclusões não metálicas. Em verdade, uma das funções do refino em panela é justamente a garantia de um aço íntegro, significando menor índice de gases dissolvidos, enxofre e inclusões.

Conforme já exposto, nas reações de refino, a escória possui um papel muito importante, atuando na captura de impurezas provenientes do banho líquido. Os gases, por sua vez, são removidos por processos de desgaseificação a vácuo com auxílio de técnicas de agitação como, por exemplo, via gás inerte (por *plug* poroso no fundo da panela) ou através de bobinas eletromagnéticas, que promovem uma maior exposição do aço pela abertura da escória para a atmosfera de vácuo. Adicionalmente, o processo a vácuo, além de remover gases indesejáveis, como é o caso do hidrogênio, atua na dessulfuração e também na remoção de inclusões (KANG, 2007; MÉDIONI, 2014; CAPURRO *et al.*, 2014; CAPURRO, CERRUTTI e CICUTTI, 2015; ROCHA, 2016; ROCHA *et al.*, 2017).

Com respeito à remoção de inclusões do aço líquido pela escória, relatam-se, basicamente, três mecanismos, que podem ocorrer tanto na panela, na estação de Refino Secundário, como também no distribuidor, durante o processo de lingotamento contínuo de aços (VALDEZ, SHANNON e SRIDHAR, 2006; REIS, BIELEFELDT e VILELA, 2014a), conforme esquematiza a Figura 8.

Figura 8. Esquema dos mecanismos da remoção de INMs do aço líquido pela escória.



Fonte: O autor.

O primeiro mecanismo, o fenômeno da flotação (item i, Figura 8), é relatado com um dos mais estudados, pois desde os anos de 1970, com a modelagem matemática dos fluidos, pôde-se estudar a remoção de inclusões com base nos fundamentos estabelecidos pelas equações de transporte (JÖNSSON e JONSSON,

2001). Mesmo antes do ano de 1957 (WAUDBY, 1973), já era reportada a flotação das inclusões através da Lei de *Stokes*, conforme estabelece a Equação 1.

$$R = \frac{2gr^2(d_1 - d_2)}{9\nu} \quad \text{Equação 1}$$

A Lei de *Stokes*, apresentada pela Equação 1, fornece a velocidade de ascendência (R) da partícula inclusionária, levando-se em consideração a aceleração da gravidade (g), raio da inclusão (r), densidade do líquido (d_1), densidade da inclusão (d_2) e viscosidade do metal líquido (ν). Fundamentalmente, a Equação 1 é válida para o banho em repouso. Dessa forma, a flotação de uma inclusão pode ser dada de forma natural. A convecção natural se encarrega de ascender as inclusões dentro do aço líquido, tendo em vista a diferença de densidade entre o aço líquido e as inclusões nas temperaturas de refino. Reporta-se, inclusive, que diferentes tamanhos de inclusões desenvolvem diferentes velocidades ao longo do processo de flotação ou ascendência até a escória, obedecendo à Lei de *Stokes*. Segundo ressalta Söder (2001), essa velocidade de ascensão aumenta com o tamanho da inclusão. Entretanto, a flotação forçada é uma estratégia importante e essencial na efetiva limpeza do aço, podendo ser realizada através da injeção de gases pelo fundo de uma panela siderúrgica, por exemplo. Com isso, formam-se bolhas no interior do metal líquido que são responsáveis por promover um fluxo ascendente, aglomerando INMs e conduzindo-as até a interface escória/aço para que o próximo mecanismo da remoção seja dado: a separação da inclusão do aço líquido (item ii, Figura 8).

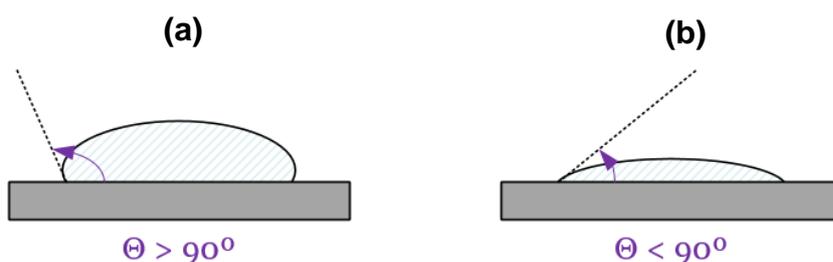
A separação da inclusão do aço líquido é altamente influenciada por propriedades interfaciais. Rocabois *et al.* (2003) descrevem o impulsionamento dessa etapa em função de energias interfaciais, relacionando-se a:

- Alta energia interfacial entre metal/inclusão;
- Alta energia interfacial entre metal/escória;
- Baixa energia interfacial entre escória/inclusão.

A definição das energias de interface é importante, pois como bem comentam os autores Rocabois *et al.* (2003), essas energias afetam a velocidade de ruptura do “filme” do aço líquido que existe entre a inclusão e a escória, imediatamente antes da separação efetiva ocorrer para uma inclusão isolada. Além disso, deve-se levar em consideração a influência de elementos tensoativos no aço, como é o caso do enxofre e oxigênio, que tendem a aumentar a energia interfacial.

As propriedades de interface estão diretamente relacionadas ao ângulo de contato, que afetam a propriedade de molhabilidade pela inclusão na escória. Esse ângulo é obtido entre a fase líquida que se encontra na superfície de um sólido e a tangente da superfície lateral do líquido, conforme ilustrado pela Figura 9.

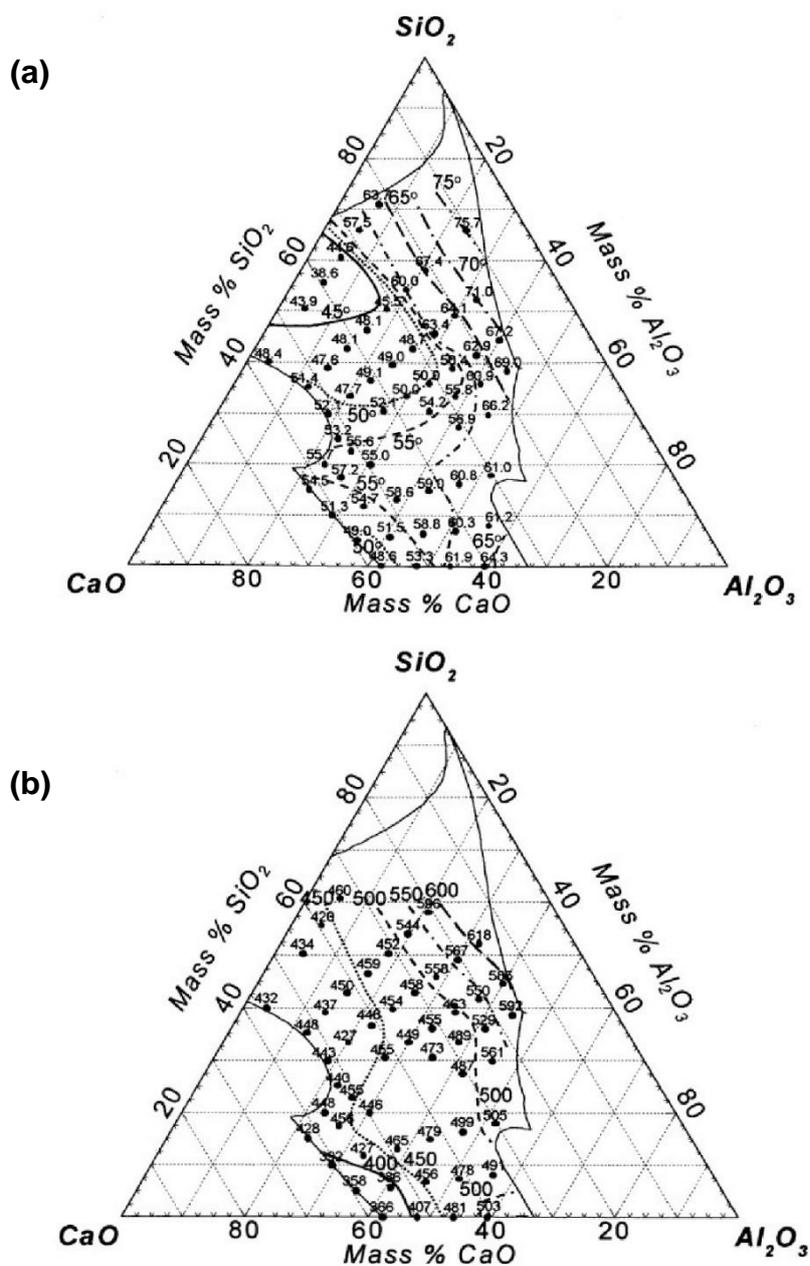
Figura 9. Ângulos de contato entre superfícies: (a) maior que 90° e (b) menor que 90° .



Fonte: O autor.

Segundo Keene (1995), se o ângulo de contato for maior do que 90° não há molhabilidade (Figura 9(a)). A molhabilidade é dada em ângulos de valores menores de 90° (Figura 9(b)). Quando o ângulo é exatamente zero, há molhabilidade completa. Dentro desse tópico, Choi e Lee (2003) fizeram um estudo experimental e bastante aprofundado com respeito às inclusões de alumina e escórias ternárias do sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (C-S-A). Os autores (CHOI e LEE, 2003) representaram os ângulos de contato entre uma inclusão de alumina e as escórias C-S-A e a relação de tensões interfaciais diretamente em diagramas ternários, através de uma análise de várias composições químicas a 1600°C , conforme apresentado pela Figura 10.

Figura 10. (a) Ângulo de contato e (b) tensão interfacial entre inclusão de alumina e escórias do sistema C-S-A a 1600 °C.



Fonte: Adaptado de Choi e Lee (2003).

Quanto menor a tensão superficial, menor o ângulo de contato e, assim, maior será a molhabilidade da inclusão pela escória. Pela Figura 10(a), os menores ângulos de contato, isto é, a melhor condição de molhabilidade é identificada na região de baixo teor de SiO_2 , em escórias com elevado teor de CaO . Nessa região, a Figura 10(b) apresenta os menores índices de tensão interfacial.

Após a etapa de separação, a escória encarrega-se de dissolver a inclusão, dependendo de condições termodinâmicas que favoreçam as reações de dissolução. O mecanismo de dissolução (item iii, Figura 8) constitui a última etapa da remoção de inclusões do aço líquido. A taxa de dissolução de partículas inclusionárias pelas escórias é função de sua temperatura e composição química (LEE *et al.*, 2001). Entretanto, o tipo de inclusão também afeta o potencial de dissolução. Além disso, a viscosidade das escórias também controla a taxa de dissolução de inclusões, sendo mais favoráveis aquelas de menor viscosidade, de acordo com Valdez *et al.* (2001). No entanto, deve-se estar atento que escórias menos viscosas são mais propensas a fenômenos de emulsificação, que podem afetar negativamente no grau de limpeza do aço pela incorporação de partículas inclusionárias no aço líquido. Nesse caso, conforme salienta Cramb e Jimbo² (1989 apud Bouris e Bergeles, 1998), viscosidades mais altas minimizam a ocorrência dessa possibilidade, dificultando que partículas localizadas próximas à interface escória/aço reentrem para o banho líquido, complementam Bouris e Bergeles (1998).

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

A viscosidade efetiva é, portanto, aplicada para melhor caracterizar uma escória de aciaria, pois é possível estimar a viscosidade de forma mais realista. Para o cálculo da viscosidade efetiva (η), pode-se adotar o modelo proposto por Roscoe–Einstein (ROSCOE, 1952), conforme a Equação 2.

$$\eta = \eta_l(1 - \rho f)^{-2.5} \quad \text{Equação 2}$$

² CRAMB, A.; JIMBO, I. Trans. ISS, I&SM, p. 43-53, 1989.

Na Equação 2, η_l representa a viscosidade do líquido e f a fração sólida. O fator ρ representa um parâmetro de interação sólida. Para uma concentração diluída de partículas esféricas de diferentes tamanhos, assume-se o valor 1 para ρ (BIELEFELDT, VILELA e HECK, 2014). O valor do expoente na Equação 2 está associado à forma geométrica da partícula sólida (ROSCOE, 1952). Todavia, a aplicação do modelo é limitada à suposição de que as partículas sólidas com baixa solubilidade na escória líquida estejam distribuídas de forma homogênea (SEOK *et al.*, 2007).

Recentemente, Sichen *et al.* (2022), trouxeram avaliações dignas de nota, no que diz respeito à viscosidade, entre outras propriedades das escórias. Os autores destacam a dificuldade de se obter valores confiáveis de viscosidade de escórias, levando-se em consideração a presença de fases sólidas e líquidas. A disposição da mistura sólida definida no tipo, tamanho e morfologia dessas partículas limita consideravelmente a extrapolação a nível real. Para fins de estudo e comparação, esses autores ainda propuseram estabelecer a fração sólida para uma dada mistura laboratorial contendo óleo e sílica para sistemas até 10% de volume de fase sólida, com diferentes tamanhos de partículas. O resultado identificou que a influência desses fatores impacta profundamente nos valores obtidos para viscosidade e, além disso, a diferença entre as viscosidades torna-se gradativamente maior à medida que a fração sólida aumenta. Portanto, caso a fração sólida fosse calculada puramente sem levar em consideração esses fatores, a viscosidade obtida a partir desses resultados carregaria equívocos que, por sua vez, afetaria o julgamento pelo aciarista.

De acordo com a revisão de Sichen *et al.* (2022), um estudo de viscosidade desenvolvido em laboratório com misturas sólidas de escória C-S-A-M, realizado por Wu *et al.* (2011), apontaram que a viscosidade da mistura aumenta na proporção de incremento do volume de fração sólida. Os autores apontam, ao plotar os valores de viscosidade medidos juntamente com previsões de modelos, que a aplicação do modelo *Roscoe–Einstein* poderia ser usado para misturas até 10% de volume em fração sólida. Reporta-se que valores mais elevados podem não ser confiáveis, com base na complexidade estabelecida para diferentes sistemas multicomponentes de escórias. Assim, diante desses apontamentos trazidos por Sichen *et al.* (2022), é importante estabelecer com ponderações as viscosidades de escórias e, respeitadas as limitações dos modelos, analisar com cautela a aplicabilidade de observações teóricas. Essas limitações podem explicar, em parte, a baixa correlação encontrada

em alguns estudos (REIS, BIELEFELDT e VILELA, 2014b; ROCHA *et al.*, 2017; ALVES *et al.*, 2021) envolvendo o comportamento de viscosidades calculadas de escórias contendo misturas de fase sólida e líquida e a tentativa de relacionar seus efeitos na limpeza de aços.

Holappa *et al.* (2013) através de um estudo envolvendo escórias de distribuidor (*tundish*) mostram o desafio que envolve o processo de otimização de escórias na operação de remover inclusões do aço. Os autores propõem que a capacidade de uma escória em absorver inclusões pode ser medida, a depender de uma série de fatores conectados entre si como a composição química da escória, termodinâmica, tensão superficial e viscosidade. Embora o estudo tenha sido desenvolvido para escórias de distribuidor, podem-se extrapolar os resultados para as escórias de Refino Secundário, tendo em vista a similaridade de composição (escórias básicas do sistema C-M-A) e o íntimo contato com o aço líquido. Ainda segundo Holappa *et al.* (2013), à medida que a escória se torna ajustada de maneira quimicamente estável com relação ao aço, sua capacidade de remover INMs tende a aumentar.

Assim, de uma maneira geral, a remoção de INMs através da escória pode ser avaliada sob dois pontos de vista: o termodinâmico e o cinético. O aspecto termodinâmico reside na condição de aplicação de uma escória líquida e não saturada (no composto a dissolver) e isso pode ser desenvolvido através do controle apropriado da composição química da escória. Por outro lado, o aspecto cinético relaciona-se através do transporte da inclusão até a interface escória/aço, que é influenciado pelo controle do padrão de fluxo ou escoamento do aço líquido, de modo que proporcione uma boa interação com a escória.

A abordagem termodinâmica e cinética da remoção de INMs pela escória será detalhada nos dois capítulos a seguir, 2.2.4.1 e 2.2.4.2, respectivamente.

2.2.4.1 Aspectos termodinâmicos

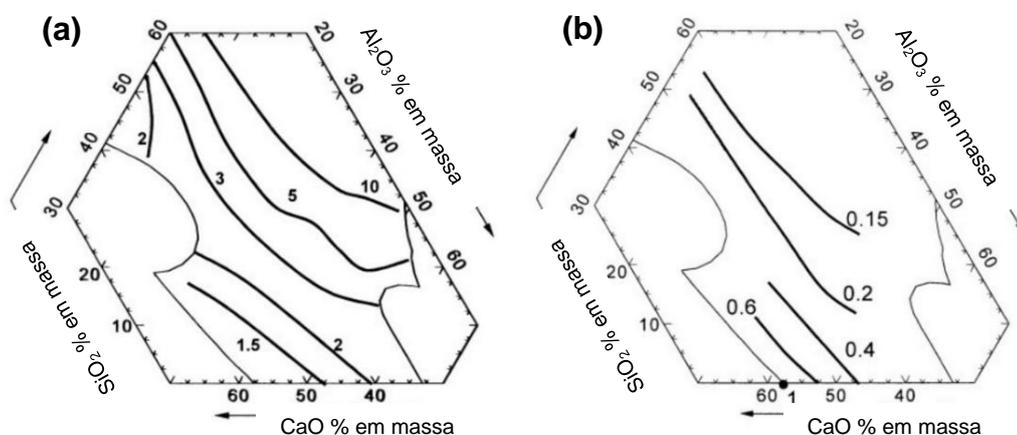
Com respeito à termodinâmica envolvida no processo de remoção de inclusões pela escória, Valdez, Shannon e Sridhar (2006) estudaram as condições de dissolução de inclusões, através de um cálculo de diferença de composição (ΔC) para Al_2O_3 , atribuindo uma força motriz para dissolução de inclusões de Al_2O_3 , conforme expressa a Equação 3.

$$\Delta C = [\%Al_2O_3]_{saturação} - [\%Al_2O_3]_{escória\ líquida} \quad \text{Equação 3}$$

Para o caso exemplificado de força motriz para dissolução de inclusões do tipo alumina, na Equação 3, o teor de saturação de Al_2O_3 na escória é representado quando a atividade desse óxido, na escória, atinge a unidade (REIS, BIELEFELDT e VILELA, 2014b). Dessa forma, segundo a Equação 3, a capacidade de uma escória em dissolver inclusões de Al_2O_3 é amplificada quanto maior for a diferença entre a composição de alumina na fase líquida e aquela de saturação, pois a força motriz (ΔC) torna-se ainda maior.

Outras relações, incluindo a viscosidade, foram obtidas com Choi, Lee e Kim (2002) e podem ser visualizadas através da Figura 11.

Figura 11. Linhas de (a) iso-viscosidades (em Poise, 1 P = 0,1 Pa.s) e (b) iso-dissolução de inclusões de Al_2O_3 para 1600 °C.



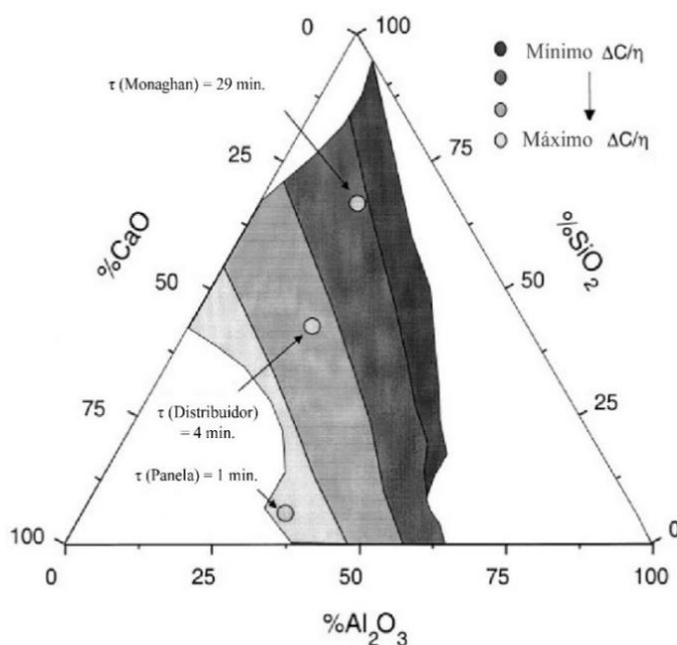
Fonte: Choi, Lee e Kim (2002).

É possível comparar as Figuras 11(a) e 11(b) e identificar que próximo a saturação em CaO, no sistema $CaO-SiO_2-Al_2O_3$, obtém-se a menor viscosidade de escória e maior nível de dissolução de inclusões. Dessa forma, a Figura 11 mostra uma clara relação direta da taxa de dissolução de inclusões com a viscosidade de escórias. De fato, conforme reportado por You *et al.* (2021), a viscosidade das escórias afeta a transferência de massa e, no contexto do refino, as reações entre escória e aço são controladas por transferência de massa e atividade de óxidos presentes.

Strandh *et al.* (2005) reforçam que a viscosidade das escórias é um parâmetro crítico para definir a efetiva remoção de uma inclusão, de modo que ela ultrapasse a barreira da interface entre escória e aço e não retorne para o metal líquido. Além disso, a temperatura também é reportada por Choi, Lee e Kim (2002) como uma variável de efeito na taxa de dissolução de partículas. Uma maior temperatura proporciona maior taxa de dissolução e, por conseguinte, menor tempo para o processo ocorrer.

Dentro da mesma linha de estudo e sistema ternário de escória, Valdez, Shannon e Sridhar (2006) tornaram possível compreender a capacidade das escórias do tipo CaO-SiO₂-Al₂O₃ em dissolver inclusões de Al₂O₃ através da leitura direta em um corte isotérmico do diagrama CaO-SiO₂-Al₂O₃, a 1600 °C, conforme mostra a Figura 12.

Figura 12. Sistema de escória do tipo C-S-A e regiões de potencial para dissolução de inclusões de alumina a 1600 °C.

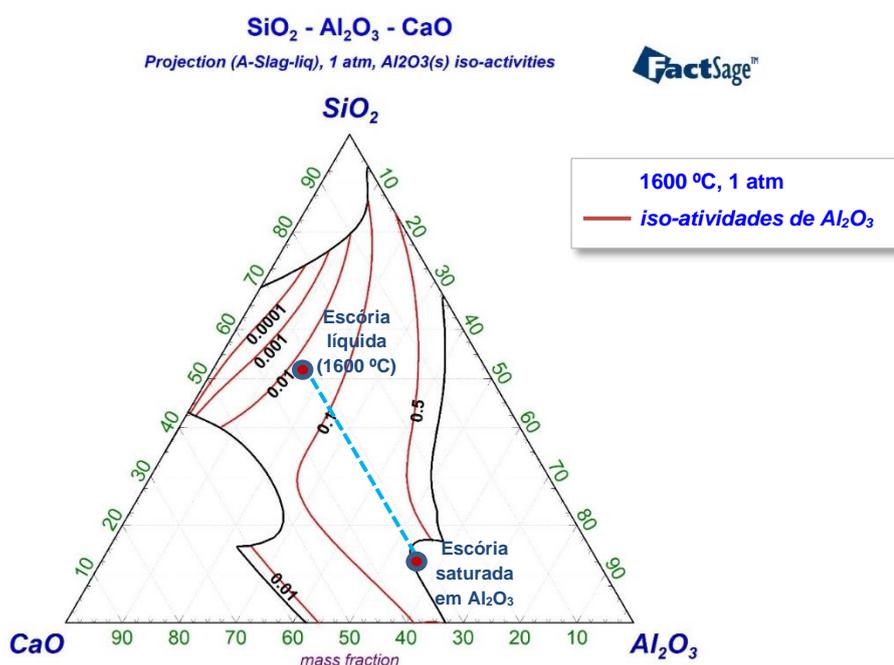


Fonte: Adaptado de Valdez, Shannon e Sridhar (2006).

Conforme ilustra a Figura 12, os autores (VALDEZ, SHANNON e SRIDHAR, 2006) conseguiram prever a dissolução de inclusões de alumina em escórias do sistema C-S-A. Visualmente, identifica-se que a região de maior relação $\Delta C/\eta$ encontra-se próximo à saturação de CaO, com os menores teores de Al₂O₃.

Visualmente, é possível identificar a condição de saturação em um diagrama de fases, ao considerar, por exemplo, um sistema de óxidos do tipo ternário com os compostos CaO , Al_2O_3 e SiO_2 , em uma dada temperatura e pressão constantes. Para fins de ilustração, apresenta-se a Figura 13, que ilustra o sistema ternário calculado via termodinâmica computacional para $1600\text{ }^\circ\text{C}$ e 1 atm .

Figura 13. Corte do sistema ternário $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ para $1600\text{ }^\circ\text{C}$ e 1 atm com iso-atividades de Al_2O_3 . Calculado via *FactSage*TM 7.3.



Fonte: O autor.

Na Figura 13 nota-se que a saturação do composto Al_2O_3 é representada pelo contorno em destaque onde se localiza a escória saturada hipotética, comparada a uma escória totalmente líquida (dentro da região do corte isotérmico onde há 100% líquido). Além disso, a região de saturação indica a maior atividade de Al_2O_3 , reforçando o comentário exposto anteriormente. Neste contexto, a força motriz é bastante alta para dissolução dessas inclusões, uma vez que a diferença entre os teores de Al_2O_3 (atividade) é elevado.

O conhecimento do grau de saturação de uma determinada escória é importante não apenas do ponto de vista da condição para dissolução de uma inclusão, mas, também, das reações na interface escória/refratário durante o

processamento de refino do aço líquido. Em particular, nessa interface, a formação de novas inclusões pode ser promovida se o projeto de escória não for adequado. Geralmente, almeja-se o uso de uma escória de alta compatibilidade com a parede refratária de uma panela siderúrgica. Na prática, essa compatibilidade está relacionada à saturação do composto da escória àquele constituído no refratário.

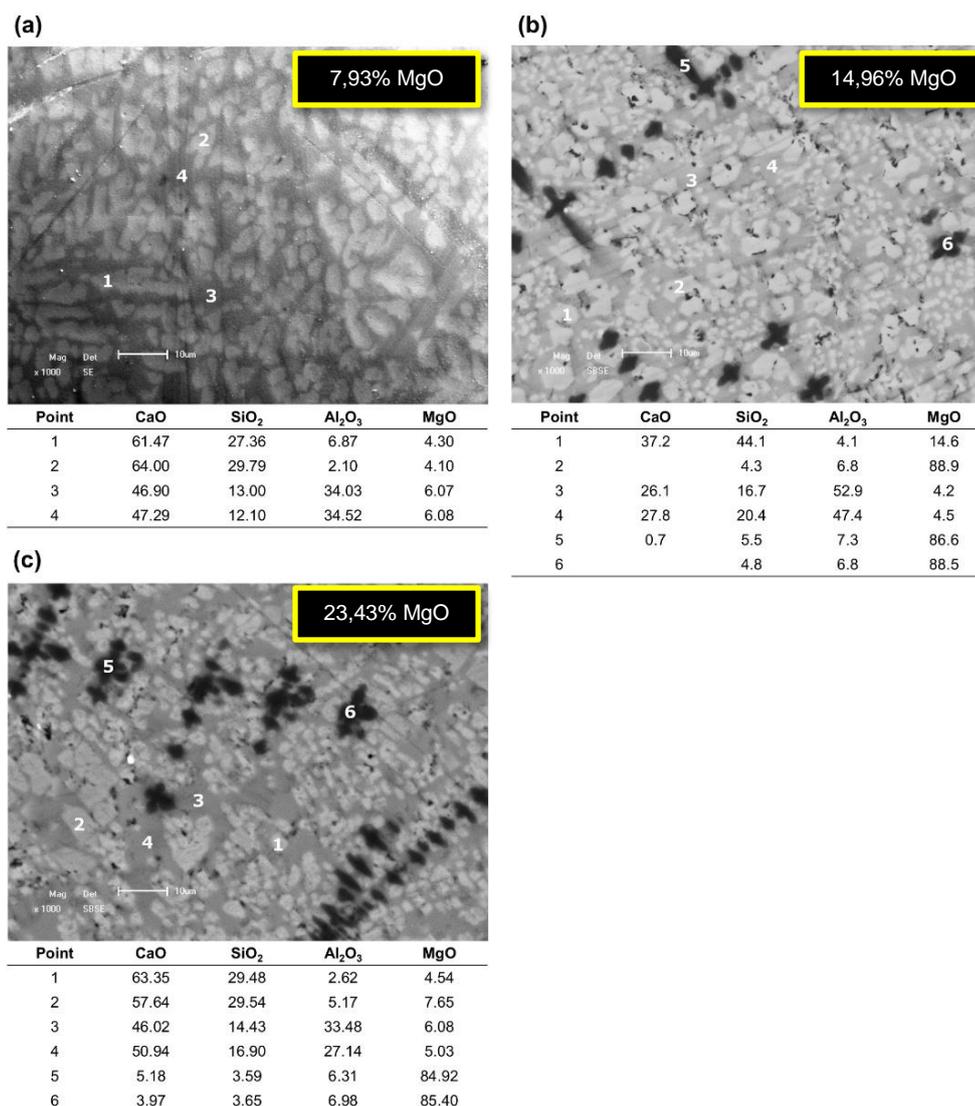
A maioria das panelas siderúrgicas empregadas para refino de aços é projetada com tijolos refratários à base de MgO–C, também conhecidos como magnesianos. Esses refratários apresentam boas propriedades térmicas e mecânicas, que abrangem um elevado ponto de fusão e vida útil (KWONG e BENNETT, 2002). Behera e Sarkar (2016) listam cinco vantagens dos refratários de MgO–C: (i) redução da molhabilidade pelo carbono que limita a penetração de escória líquida (BRAGANÇA, 2012); (ii) formação de uma camada densa de MgO na interface escória/refratário, prevenindo o ingresso de escória; (iii) redução do FeO pelo carbono para Fe metálico, evitando o ataque ao refratário pelo óxido de Fe; (iv) geração de CO e/ou Mg gasoso promovendo uma sobrepressão e resistindo à infiltração de escória/metalo; (v) baixa expansão térmica e alta condutividade térmica. Aliado às vantagens expostas em termos de processo, o seu baixo custo representa outra característica atrativa para a indústria do aço, tornando-se um dos refratários de maior sucesso e disponibilidade no mercado, complementam Behera e Sarkar (2016).

Em suma, ao utilizar desenhos refratários constituídos de MgO–C, a escória deve estar saturada em CaO-MgO (dupla saturação) ou em MgO, pois com isso é possível minimizar o ataque da escória ao refratário durante o processamento do aço líquido e, assim, prolongar sua vida útil (LUZ *et al.*, 2013).

Ainda que a saturação de escória seja necessária sob o ponto de vista do refratário, há limites que devem ser observados e que impactam na limpeza do aço. Estudos anteriores (ROCHA *et al.*, 2017b; 2019), envolvendo aplicação de termodinâmica computacional, apontam que a supersaturação em MgO de escórias de refino apresentam viscosidades maiores do que escórias simplesmente saturadas neste componente. A supersaturação pode ser entendida como uma condição em que há excesso de MgO além do ponto de saturação. Com esse excesso, a fração sólida da escória tende a aumentar de forma progressiva e, por conseguinte, aumentando sua viscosidade. A partir da Figura 14 é possível visualizar, através de imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), a precipitação de fases mais escuras

ricas em MgO na microestrutura de escórias do sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO, ao considerar incrementos de MgO na composição de 7,93 a 24,43% em massa.

Figura 14. Saturação em MgO (% em massa) de escórias observadas através de MEV para os sistemas (a) C-S-A-7,93%M, (b) C-S-A-14,96%M e (c) C-S-A-23,43%M.



Fonte: Rocha *et al.* (2019).

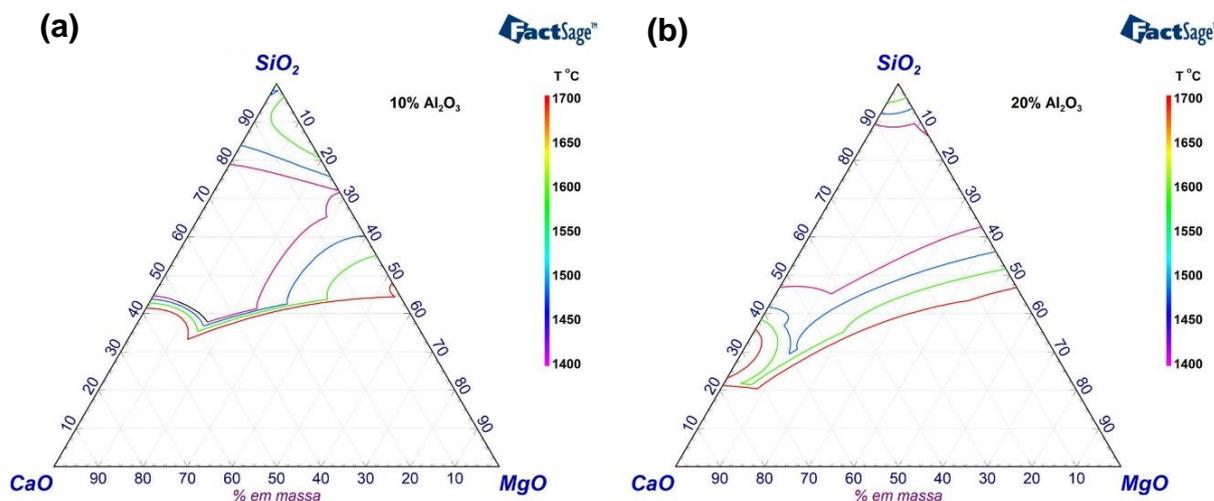
Através da análise da Figura 14 observa-se que a presença de regiões (fases) ricas em MgO aumenta à medida que o teor de MgO na escória também aumenta. Naturalmente, esse resultado é obtido através da condição de saturação em MgO pela escória que, uma vez atingida, favorece a precipitação de sólidos ricos nesse

composto. Esse estudo (ROCHA *et al.*, 2019) foi importante também por tornar evidente a capacidade de convergência das previsões termodinâmicas com observações experimentais, no que diz respeito à saturação em MgO das escórias.

Adicionalmente, Park, Gaye e Lee (2009) reportam que, quando o teor de MgO em uma escória excede o valor de saturação, há um acúmulo de partículas de MgO na interface entre escória e aço, promovendo uma queda da tensão interfacial. Em síntese, isso significa que uma inclusão levaria mais tempo para que fosse, de fato, sofrer o segundo mecanismo da remoção de inclusões pela escória, a separação (SHANNON, WHITE e SRIDHAR, 2008). Outrossim, com a injeção de gás inerte para agitação do sistema escória/aço, pode haver emulsificação da escória, fazendo com que essas partículas de MgO (presentes na interface) penetrem no banho de aço e permaneçam na forma de inclusão. Por essas razões, o processo de saturação da escória é relevante e deve ser bem controlado.

Com respeito às escórias de panela, um outro efeito interessante a ser considerado é a aplicação de componentes fluxantes, isto é, que têm efeito na redução da temperatura de fusão das escórias. A presença de maiores quantidades de Al_2O_3 nas escórias, fundamentalmente do tipo C-S-A-M, tende a aumentar a região de escória líquida para uma dada temperatura. Nesse contexto, a Figura 15 mostra o efeito do aumento do teor de Al_2O_3 de 10 para 20% em massa em escórias do tipo C-S-A-M para uma faixa de temperatura de 1400 a 1700 °C.

Figura 15. Projeção da escória líquida de 1400 a 1700 °C para os sistemas de óxidos C-S-A-M com (a) 10% de Al_2O_3 e (b) 20% Al_2O_3 (% em massa). Calculado via *FactSage*TM 7.3.



Fonte: O autor

O efeito ilustrado pela Figura 15 pode ser relacionado à capacidade das escórias no refino do aço líquido. Uma maior região líquida, dado por um sistema de óxidos C-S-A-M, por exemplo, significa um maior número de composições de escória (do sistema descrito) que apresentariam menor viscosidade e maior interação com o aço líquido, favorecendo as principais reações de refino, incluindo a capacidade de remover INMs. Todavia, ainda que o composto Al_2O_3 seja um bom agente fluxante em escórias C-S-A-M, deve-se reforçar a atenção às questões de emulsificação de escória com alta alumina.

Park e Park (2014) obtiveram relações com o teor de Al_2O_3 em escórias com o teor desse mesmo composto nas inclusões, mostrando que as inclusões são afetadas pela atividade da alumina na escória em equilíbrio com o aço líquido. Além disso, escórias de elevada fração líquida (baixa viscosidade) também podem estar relacionadas ao desgaste de paredes refratárias, com o aumento da molhabilidade dessas escórias com o refratário.

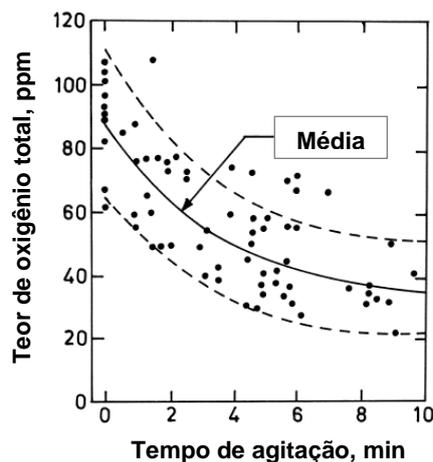
2.2.4.2 Aspectos cinéticos

As taxas das reações entre escória e aço são controladas primariamente por transferência de massa dos reagentes e produtos ao longo da interface escória/aço. Em sistemas agitados, por exemplo, com injeção de argônio, a região interfacial escória/aço é fortemente afetada conforme o grau de agitação (ou rinsagem) do banho (FRUEHAN, 1998). Portanto, o padrão de escoamento do aço líquido em uma panela siderúrgica ou até mesmo no distribuidor de lingotamento contínuo (através de válvulas tampão) auxilia na cinética de remoção de INMs pela escória. As próprias bolhas de gás inerte injetadas (via *plug* poroso) são capazes de levar a partícula inclusionária até a escória, descrito pelo fenômeno da flotação forçada, primeira etapa do processo de remoção de INMs. Esse processo inicia-se com a aproximação da inclusão à bolha de gás e finaliza com a flotação do agregado bolha-inclusão, dada após formação de um filme líquido entre inclusão e bolha e imediata ruptura desse filme formando um contato de três fases (bolha-inclusão-filme) (SMIRNOV, EFIMOVA e KRAVCHENKO, 2013).

Destaca-se que um dos principais motivos da agitação via gás inerte ser bem-sucedida é a flutuação de inclusões menores em direção à superfície (onde se

encontra a escória), através da adesão das bolhas do gás injetado nessas partículas (GHOSH, 2001). Assim, ao longo do processo de agitação do aço líquido, é possível notar uma queda do teor de oxigênio total presente no aço (Figura 16).

Figura 16. Evolução do oxigênio total em função do tempo de agitação.

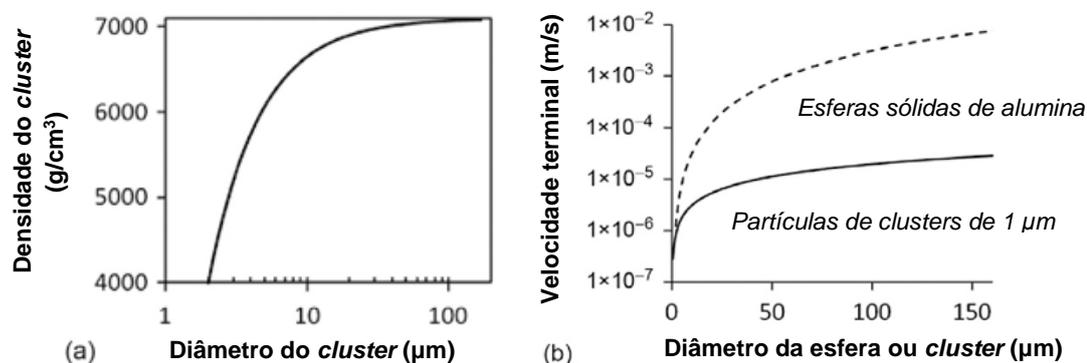


Fonte: Ghosh (2001).

Conforme mostrado pela Figura 16, o oxigênio total tende a atingir um valor praticamente constante, mesmo em tempos maiores de agitação. Em verdade, segundo Ghosh (2001), trata-se da presença do fenômeno da reoxidação de forma simultânea à remoção de partículas de óxidos, que pode ocorrer, principalmente, pelo contato do aço líquido com a atmosfera.

Em um recente estudo de modelagem numérica envolvendo o transporte e remoção de INMs, conduzido por Cao e Nastac (2018), apresentou-se o aspecto cinético de panelas agitadas por gás. No entanto, entre as observações dos autores, chama-se a atenção para três notas em específico com relação à remoção de inclusões: (a) a captura pela escória prevalece como o principal mecanismo de remoção de INMs; (b) a adesão da inclusão à bolha de gás também é um mecanismo importante; (c) a adesão de inclusões à parede refratária é a menos importante. Complementa-se que a remoção de inclusões pela escória é notavelmente otimizada pelo aumento do tamanho da partícula. De forma equivalente, Fruehan e Pistorius (2014) apresentam a relação do diâmetro de partículas de inclusões (alumina) na sua velocidade terminal (Figura 17).

Figura 17. (a) Densidade de inclusão em aglomerados (clusters) em função do seu diâmetro e (b) velocidades de partículas sólidas na forma de clusters e esferas.



Fonte: Fruehan e Pistorius (2014).

A Figura 17(a) mostra que quando se aglomeram inclusões de alumina, a densidade do *cluster* formado também aumenta. Assim, essas aglomerações apresentam valores menores de velocidade de ascendência no aço líquido, mesmo em diâmetros maiores (Figura 17(b)). Por outro lado, inclusões sólidas de alumina, com morfologia esférica, tendem a apresentar velocidades maiores que crescem em função do seu diâmetro.

Outra relação interessante sobre o aspecto cinético é relacionada à energia de agitação ao sistema escória/aço. Entretanto, mesmo com o benefício atrelado à injeção de gás inerte para fins de limpeza do aço, deve-se atentar a questões específicas e, principalmente, da prática industrial. Conforme salienta Costa e Silva (2018), a eficiência da remoção de INMs atinge um valor máximo em determinada condição de agitação. Isso significa que há uma queda do processo de limpeza se uma excessiva agitação (ou injeção) via gás é promovida. Esse fato está atrelado, com base em observações de Ek *et al.* (2010) e Malmberg *et al.* (2013), à possível erosão do refratário ou emulsificação de escória.

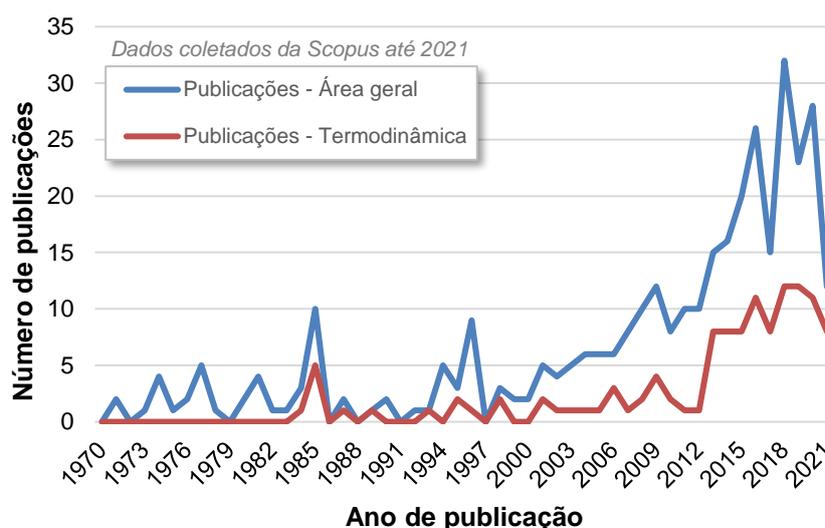
2.3 Estudos da remoção de inclusões do aço líquido no Brasil e em outros países

As inclusões não metálicas nos aços, por anos, vêm sendo linha de pesquisa de muitos grupos de pesquisa em diversos países. Esses estudos abrangem desde

seus aspectos de formação durante o processamento do aço líquido até seus efeitos deletérios no produto siderúrgico ou até mesmo durante o pleno funcionamento em serviço de algum componente em aço como, por exemplo, virabrequins, bielas etc.

Com o avanço dos anos, observa-se um crescente número de publicações com relação ao tema de produção de aços, escórias e inclusões não metálicas. Esse fato pode ser comprovado através de consulta à base de dados SCOPUS, disponível pelo Portal de Periódicos da CAPES³ (<http://www.periodicos.capes.gov.br/>). Dessa forma, pode-se desenvolver um estudo bibliométrico (Figura 18), ilustrando-se a ascensão do número de publicações em todo o mundo desde os anos 70, com relação aos temas anteriormente expostos.

Figura 18. Publicações na área de produção de aços com relação aos temas de escórias e remoção de inclusões no contexto geral desta tese e da termodinâmica, especificamente.



Fonte: O autor (com dados da SCOPUS).

O estudo bibliométrico é uma ferramenta aliada à pesquisa e permite tecer análises bastante relevantes, pois possibilita acompanhar as tendências acadêmicas e identificar pesquisas futuras promissoras, com base em séries históricas de registros

³ Resultado da busca na base de dados *Scopus* (*Elsevier*) pelos filtros de pesquisa e uso dos *strings* (entre parênteses):

Geral ((TITLE-ABS-KEY (inclusion AND removal) AND TITLE-ABS-KEY (slags))) AND (steel);

Fluidodinâmica (((TITLE-ABS-KEY (inclusion AND removal) AND TITLE-ABS-KEY (slags))) AND (steel)) AND (numerical AND simulation OR flow OR fluid);

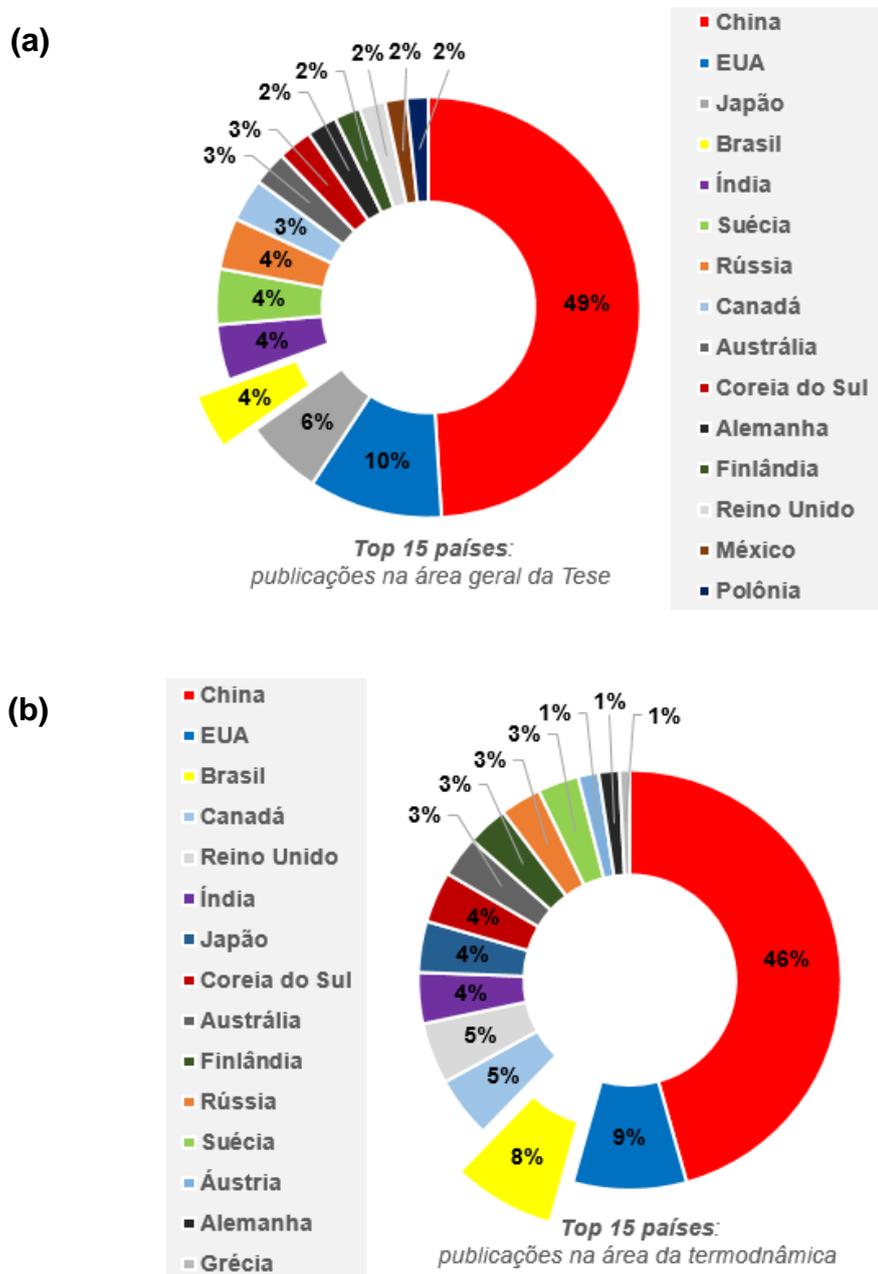
Termodinâmica/equilíbrio ((TITLE-ABS-KEY (inclusion AND removal) AND TITLE-ABS-KEY (slags))) AND (steel) AND (thermodynamic OR thermodynamics OR equilibrium).

em bases de dados acadêmicos. No contexto geral das escórias aplicadas para limpeza inclusionária de aços, nota-se que houve um intenso aumento de estudos publicados a partir dos anos 2000, conforme mostrado pela Figura 18. Muito provavelmente, esse fato está relacionado ao avanço tecnológico de processamento dos equipamentos e computadores para o desenvolvimento de pesquisas, somado à crescente colaboração entre instituições de ensino e pesquisa com as indústrias do setor siderúrgico, que demandam cada vez mais de aços competitivos e de alta qualidade.

Outro ponto a destacar, ainda com base na Figura 18, é o acompanhamento de tendência entre o nicho específico dos estudos termodinâmicos com os estudos de assuntos gerais sobre o tema das escórias e remoção de inclusões. Isso conduz à interpretação de que há uma relação direta entre esses estudos, isto é, a análise da limpeza de aços sob o ponto de vista da escória (de maneira geral) é difícil de ser realizada se não houver um apoio termodinâmico. Portanto, essa ascendência da quantidade de estudos realizados de natureza termodinâmica ao longo dos anos mostra o grau de relevância atribuído pelos pesquisadores nessa área. Todavia, é importante frisar que fatores cinéticos são igualmente importantes, mas a termodinâmica auxilia no processo de decisão do projeto de escórias, visando garantir máxima eficiência de refino, com a devida análise de composição química, fases formadas, grau de saturação e forças motrizes para o processo de refinamento do aço líquido.

A partir do estudo bibliométrico também é possível realizar uma outra análise interessante, sob o prisma da origem das publicações, estratificando os dados de publicações por diferentes países do mundo para o mesmo período, isto é, desde a década de 1970. A partir dessas informações, obteve-se, então, a Figura 19, que apresenta um *ranking* dos países que mais publicaram artigos referentes ao tópico da remoção de inclusões não metálicas do aço sobre os contextos previamente estabelecidos na Figura 18, até o último ano (2021) com os dados consolidados. Para fins ilustrativos, a Figura 19 considera os 15 países que mais publicaram no período.

Figura 19. 15 países que mais contribuíram com publicações no estudo de limpeza de aços nos contextos (a) geral e da (b) termodinâmica/equilíbrio desde a década de 70.



Fonte: O autor (com dados da SCOPUS).

A análise das Figuras 19(a) e 19(b), permite visualizar que a China desponta em quantidade de artigos publicados em periódicos de referência (indexados) nos contextos de pesquisa apresentados. Em segundo lugar, os Estados Unidos da América (EUA) aparecem com 10% do total. A China já havia sido apontada por Boom, Riaz e Mills (2010) como um dos países que mais crescia em número de publicações relacionadas às escórias. Dentro desse *ranking*, destacadamente, o Brasil apresenta

números menores, mas representativos. De acordo com dados da base SCOPUS, o Brasil ocupa 4% da fatia dos 15 países, empatando com países como Índia, Suécia e Rússia.

Por outro lado, ao considerar somente publicações no contexto da termodinâmica, os dados mostram o Brasil ganhando posições à frente, ocupando o terceiro lugar, com 8%. Imediatamente, em primeiro e segundo lugar, estabelecem-se a China e os EUA, respectivamente. Essa contribuição brasileira é, claramente, algo a se valorizar. Esse resultado é extremamente positivo, especialmente, quando se compara o nível de investimentos com pesquisa em países mais desenvolvidos. Em termos científicos, deve-se ressaltar que o Brasil ainda tem espaço para crescimento na área da ciência do aço, tendo em vista o grande parque siderúrgico instalado no país, mostrado no Capítulo 2.1, Figura 2.

Esse resultado positivo, certamente, é produto dos esforços conduzidos pelos pesquisadores e aciaristas no país, valendo o destaque para o próprio Laboratório de Siderurgia (LaSid) com respeito ao tema, aliado à demanda de aços especiais pelas siderúrgicas nacionais e as diversas parcerias firmadas entre o setor industrial e o setor acadêmico. O LaSid, com origem ao final da década de 70, no Departamento de Metalurgia (DEMET) da Escola de Engenharia (EE), na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), começou atuando em trabalhos envolvendo o processo de Redução Direta⁴. Porém, no ano de 2006, inaugurou-se o módulo intitulado “Forno Elétrico Resistivo”, atualmente sob coordenação do Prof. Dr. Eng. Wagner Viana Bielefeldt. A partir de 2006, com a instalação do módulo, obteve-se o desenvolvimento de um maior número de trabalhos relacionados à área, através do envolvimento gradativo de alunos de graduação e pós-graduação. Um aporte de infraestrutura muito importante ocorreu em 2007, quando foi adquirido um forno resistivo a alta temperatura, fabricado na Alemanha. Além disso, a aquisição da licença do programa computacional *FactSage*TM também representou um marco importante para a abordagem termodinâmica nos estudos e projetos em desenvolvimento.

Nos últimos oito anos, o tema de escórias ganhou destaque no LaSid/UFRGS, através de projetos de graduação e pós-graduação vinculados com empresas siderúrgicas da região Sul do Brasil. Isso contribui nos dados apresentados nas Figuras 18 e 19 que, juntamente com as demais universidades brasileiras, somam

⁴ Redução do minério de ferro a ferro metálico sem fusão da carga no reator, obtendo-se o produto metálico na fase sólida, conhecido como ferro-esponja ou DRI (*Direct Reduced Iron*) (MOURÃO *et al.*, 2007).

publicações relevantes para interessados em qualquer lugar do mundo. Salienta-se que no LaSid estudos envolvendo escórias de Refino Secundário quanto ao seu papel na produção de aços especiais é recente, e o resultado desses estudos podem ser visualizados em várias publicações em periódicos indexados classificados pelo índice *Qualis CAPES* e de alto impacto (Tabela 1), envolvendo alunos de graduação em engenharia, mestrado, doutorado e pós-doutorado.

Tabela 1. Estudos publicados em ordem cronológica pelo LaSid na área de escórias e limpeza inclusionária de 2014 a 2021.

Ano	Título original da publicação	Periódico	Qualis CAPES [▲]	Fator de Impacto (IF)
2014	Absorption of non-metallic inclusions by steelmaking slags – a review [Acesso direto]	<i>Journal of Materials Research & Technology</i>	A1	5,039
2014	Efficiency of Inclusion Absorption by Slags during Secondary Refining of Steel [Acesso direto]	<i>ISIJ International</i>	A2	1,739
2017	Evaluation of Secondary Steelmaking Slags and Their Relation with Steel Cleanliness* [Acesso direto]	<i>Metallurgical and Materials Transactions B</i>	A1	2,470
2017	Effective Viscosity of Slag and Kinetic Stirring Parameter Applied in Steel Cleanliness During Vacuum Degassing* [Acesso direto]	<i>Materials Research</i>	A2	1,898
2018	Review and planning of experiments with steel and slag in laboratory furnace** [Acesso direto]	<i>Journal of Materials Research & Technology</i>	A1	5,039
2018	Analysis of Secondary Refining Slag Parameters with Focus on Inclusion Cleanliness** [Acesso direto]	<i>Materials Research</i>	A2	1,898
2018	Assessment of viscosity calculation for calcium-silicate based slags using computational thermodynamics* [Acesso direto]	<i>REM – International Engineering Journal</i>	B1	0,633
2018	Laboratorial Analysis of Inclusions Formed by Reoxidation in Tundish Steelmaking** [Acesso direto]	<i>Steel Research International</i>	A1	2,126
2019	Experimental and thermodynamic analysis of MgO saturation in the CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO slag system melted in a laboratory resistive furnace* [Acesso direto]	<i>Journal of Materials Research & Technology</i>	A1	5,039
2020	Analysis of Spinel Based Inclusions During the Last Stage of The Steelmaking Process of SAE 52100** [Acesso direto]	<i>Materials Research</i>	A2	1,898
2021	Evaluation of Thermodynamic Driving Force and Effective Viscosity of Secondary Steelmaking Slags on the Dissolution of Al ₂ O ₃ -Based Inclusions from Liquid Steel** [Acesso direto]	<i>ISIJ International</i>	A2	1,739

* Publicações como primeiro autor.

** Publicações como co-autor.

▲Área de avaliação: Engenharias II.

[Acesso direto]: *Link* disponível na versão online para direcionamento à página da publicação.

Obs.: *Informações consultadas em Janeiro/2022.*

Fonte: O autor.

Portanto, através dos estudos listados na Tabela 1, o LaSid apresenta uma parcela importante do conhecimento compartilhado, contribuindo no âmbito nacional e, também, internacional. É de grande relevância salientar que a maioria das publicações listadas tiveram a aplicação de dados práticos (industriais) em consonância com a teoria desenvolvida dentro do LaSid, com uso da termodinâmica computacional. Isso evidencia a atuação do LaSid como um laboratório de formação de recursos humanos qualificados, procurando aliar conhecimento técnico-científico com a prática e, assim, contribuir tanto no ambiente acadêmico como no industrial. Salienta-se que os estudos envolvendo experimentos laboratoriais com a fusão de escória e aço conjuntamente, de modo a favorecer as condições de refino de aços, são muito recentes no LaSid, iniciando-se em 2018.

Tendo em vista o escopo desta tese, é de grande importância apresentar com detalhes estudos relevantes sobre o tema da remoção de INMs sob o ponto de vista da escória. As Tabelas 2, 3 e 4 resumem algumas informações sobre estudos com respeito ao tópico em questão, entre os anos de 2008 e 2022, através de experimentos com escória e aço em fornos de laboratório. Essas tabelas são apresentadas com informações dos autores em ordem cronológica (por ano) e devem ser interpretadas conjuntamente, uma vez que as informações desses estudos constam nas três tabelas apresentadas. Dessa forma, as Tabelas 2, 3 e 4 são complementares: na Tabela 2 constam os estudos e seus parâmetros e análises adotados, na Tabela 3 as composições químicas das escórias e, por fim, na Tabela 4, as composições químicas dos aços e/ou ligas empregadas para refino em laboratório.

Tabela 2. Estudos relevantes envolvendo INMs realizados em escala laboratorial com escória e aço.

Autor(es) (Ano)	Parâmetros de estudo e análise													
	1: C-S-A 2: C-M-A 3: C-S-A-M 4: C-S-A-M-F 5: C-S-A-M-FeO(-MnO)	Aço(s) estudado(s)	Abordagem			1: Forno resistivo 2: Forno indutivo	Material de cadinho	Dimensões do cadinho (HxØ _{int.} xØ _{ext.}) [■] [mm]	Temperatura [°C]	Proporção escória/aço [g/g]	Nº de experimentos	Análise de INMs		
			Experimental	Industrial	Termodinâmica computacional							1: MEV/EDS 2: AFA [▲] com MEV/EDS	Composição química	Densidade de INMs
Jiang <i>et al.</i> (2008)	3	42CrMo	●		●	1	MgO	-	1600	30/150	7	1	●	
Jiang <i>et al.</i> (2010)	3	-	●		●	1	MgO	-	1600	50/100	4	1	●	
Jiang, Wang e Wang (2010)	3	Aço mola	●		●	1	MgO	-	1600	50/100	29	1	●	
Wang <i>et al.</i> (2011)	3	-	●	●		1	MgO	-x30x-	1600	50/100	-	1	●	
Chen <i>et al.</i> (2012)	3	-	●	●	●	1	MgO	-	1600	-/-	15	1	●	
Jiang, Wang e Wang (2012)	3	-	●		●	1	MgO	-	1600	50/100	33	1	●	
Wang <i>et al.</i> (2012)	3	-	●	●	●	1	MgO	-x30x-	1600	50/100	34	1	●	
He <i>et al.</i> (2014)	3	-	●	●	●	1	MgO	-	1600	1/10	12	1	●	
Park e Park (2014)	4	Fe-Si-Mn-Cr	●		●	2	Al ₂ O ₃	120x52x60	1600	25/300	12	1	●	
Yu <i>et al.</i> (2015)	3	HSLA	●	●	●	1	MgO	-	1600	40/200	2	1	●	
Dong <i>et al.</i> (2016)	3	28MnCr5	●		●	1	MgO	120x46x-	1600	50/500	6	-	-	
Kumar e Pistorius (2016)	2, 3	-	●		●	2	MgO, ZrO ₂	-x61x-	1600	200/600; 15/100	3	1,2	●	
Park e Park (2016)	4	-	●		●	2	MgO, C	120x52x60	1600	25/235	12	1	●	
Piva e Pistorius (2016)	3	-	●		●	2	MgO	-x58x-	1600	182/620	2	1	●	
Ren <i>et al.</i> (2016)	4	18Cr8Ni	●		●	1	MgO	130x40x-	1600	30/150	19	2	●	●
Wang, Wang e Chou (2016)	4	Fe-13Cr	●		●	1	MgO	115x50x55	1600	70/400	5	1	●	
Zhao <i>et al.</i> (2016)	3	-	●	●	●	1	MgO	-	1600	35/-	12	1	●	
Shin, Chung e Park (2017)	4	-	●		●	1,2	MgO	120x52x60	1600	50/600	-	2	●	●
Tang <i>et al.</i> (2017)	2	50CrVA	●		●	1	MgO	100x50x-	1600	60/250	8	1	●	
Li <i>et al.</i> (2018)	5	55SiMnMo	●		●	1	MgO	145x45x55	1600	60/200	4	1	●	
Shin e Park (2018a)	4	Ni-Cr-V	●		●	2	MgO	120x52x60	1600	50/600	20	2	●	
Shin e Park (2018b)	4	-	●		●	1,2	MgO	120x52x60	1600	50/600	-	2	●	●
Zhao <i>et al.</i> (2021)	3	Fe-Mn-Al-C	●		●	1	MgO	100x45x-	1600	15/100	5	1	●	●
Wang <i>et al.</i> (2021)	4	-	●		●	1	MgO	100x42x-	1600	25/-	2	2	●	●
You <i>et al.</i> (2021)	1	-	●		●	1	Al ₂ O ₃	-	1600	20/300	-	1,2	●	●
Zhang <i>et al.</i> (2022)	3	430 SS	●		●	1	MgO	100x45x51	1600	30/160	7	2	●	●

(-) Dado(s) faltantes ou não fornecido(s) pelo(s) autor(es);

■ H = Altura, Ø_{int} = Diâmetro interno, Ø_{ext.} = Diâmetro externo;

▲ AFA: Automatic feature analysis.

Fonte: O autor.

Tabela 3. Composição química das escórias estudadas (continuação da Tabela 2).

Autor(es) (Ano)	Composição química das escórias, % em massa								
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaF ₂	FeO	MnO	CaO/SiO ₂	CaO/Al ₂ O ₃
Jiang <i>et al.</i> (2008)	55,89-61,82	11,01-13,06	16,22-20,89	2,25-7,88				4,70-5,07 [▲]	2,75-3,45 [▲]
Jiang <i>et al.</i> (2010)	42,43-44,90	6,26-6,95	39,37-40,50	6,56-10,90		0,24-0,72	0,038-0,048	6,14-7,07 [▲]	1,07-1,10 [▲]
Jiang, Wang e Wang (2010)	38,71-50,78	5,61-7,49	30,30-41,70	9,00-10,88				6,30-7,60 [▲]	0,93-1,15 [▲]
Wang <i>et al.</i> (2011)	41,65-56,44	5,73-11,86	22,69-41,87	6,70-9,55				4,8-7,68 [▲]	1,05-2,39 [▲]
Chen <i>et al.</i> (2012)	37,5-42,5	37,5-42,5	5-15	10				1,00 [▲]	2,50-8,50 [▲]
Jiang, Wang e Wang (2012)	41,68-52,61	5,72-15,69	23,26-41,33	7,00-10,88				3,33-7,60	1,05-2,26 [▲]
Wang <i>et al.</i> (2012)	41,65-56,44	5,73-11,86	22,69-41,87	6,70-9,55		0,16-0,59	0,058-0,12	6,30-7,60 [▲]	1,05-2,39 [▲]
He <i>et al.</i> (2014)	40	40	5-20	10				1,00-1,50 [▲]	8,00-2,00 [▲]
Park e Park (2014)	19,6-27,1 [■]	9,7-28,8 [■]	30,7-52,4 [■]	0-3,8 [■]	8,1-13,9 [■]		1,8-6,4 [■]	0,68-2,05 [▲]	0,38-0,64 [▲]
Yu <i>et al.</i> (2015)	51,81-51,94	11,44-15,82	21,22-26,12	9,56-9,76				3,27-4,54	1,98-2,44 [▲]
Dong <i>et al.</i> (2016)	49,8-63,5	0-13,7	15,9-41,4	6-6,9				4,63-10,8 [▲]	1,27-3,99
Kumar e Pistorius (2016)	47,50-50,30	0-9,10	36,40-42,30	7,10-7,40				5,22 [▲]	1,19-1,30 [▲]
Park e Park (2016)	23-53	20-47	0-15	0-15	10-30			0,49-2,00 [▲]	2,67-10,6 [▲]
Piva e Pistorius (2016)	47	8-35	8-35	10				1,34-5,88 [▲]	1,34-5,88 [▲]
Ren <i>et al.</i> (2016)	29,8-49,5	22,6-37,8	0,5-20	2,2-20	20			1,00-2,30	1,49-57,10 [▲]
Wang, Wang e Chou (2016)	44-51	19-24	11-21	10	5			1,83-2,58 [▲]	2,10-4,64 [▲]
Zhao <i>et al.</i> (2016)	45-51	5-9	34-44	6				5,67-9,00 [▲]	1,02-1,50 [▲]
Shin, Chung e Park (2017)	40	7-19	21-33	10	10			2,10-5,71 [▲]	1,21-1,90 [▲]
Tang <i>et al.</i> (2017)	49,2-65,6	8,5-18,7	18-35	6				3,00-7,00	1,41-3,64
Li <i>et al.</i> (2018)	51-62	10-25	15-23	6		0,8	0,2	2,10-6,20	2,20-3,50
Shin e Park (2018a)	40-64	10-16	5	5	10-40			4,00 [▲]	8,00-12,80 [▲]
Shin e Park (2018b)	30-50	15	15-35	10	10			3,33-2,00 [▲]	0,90-3,30
Zhao <i>et al.</i> (2021)	28,15-57,61	4,69-5,57	28,12-58,69	8,47-9,40				6,00-10,77	0,48-2,05
Wang <i>et al.</i> (2021)	51,5	7,3	24,3	6,1	10,8			7,05	2,12
You <i>et al.</i> (2021)	28-37	21	42-51						
Zhang <i>et al.</i> (2022)	31,7-46	8,6-31,6	18,4-43,8	5				1-5	0,7-2,5

■ Composição química das escórias no equilíbrio (autores não forneceram dados das escórias iniciais dos experimentos);

▲ Calculado pelo autor com base nas composições químicas fornecidas.

Fonte: O autor.

Tabela 4. Composição química dos aços estudados nos experimentos com escória e aço (continuação da Tabela 2).

Autor(es) (Ano)	Composição química dos aços, % em massa									
	C	Si	Mn	Al	S	P	Mo	Cr	Ni	V
Jiang <i>et al.</i> (2008)	0,42	0,25	0,65		0,002	0,01	0,20	1,15		
Jiang <i>et al.</i> (2010)	0,58	1,90	0,85		0,0047			0,19		
Jiang, Wang e Wang (2010)	0,58	1,70	0,80					0,18		
Wang <i>et al.</i> (2011)	0,35	0,24	0,62				0,23	1,13		
Chen <i>et al.</i> (2012)	0,63	0,18	0,62	0,0013	0,01	0,008				
Jiang, Wang e Wang (2012)	0,40-0,52	1,23-1,94	0,77-0,87					0,17-0,19		
Wang <i>et al.</i> (2012)	0,31-0,38	0,17-0,26	0,59-0,64	0,0051-0,01	0,0004-0,002	0,0078-0,0135		1,1-1,16		
He <i>et al.</i> (2014)	0,71	0,24	0,53	0,0006	0,01	0,008				
Park e Park (2014)		0,33-0,59	1,18-1,61	0,00095-0,00325				0,48-0,50		
Yu <i>et al.</i> (2015)	0,045	0,19	1,8		0,0012	0,0094				
Dong <i>et al.</i> (2016)	0,27	0,1	0,7		0,003	0,03		0,9		
Kumar e Pistorius (2016)		1,00		0,15-0,30						
Park e Park (2016)		0,40	1,50					0,50		
Piva e Pistorius (2016)	▪	0,25	1,25		0,0020					
Ren <i>et al.</i> (2016)	0,048	0,48	1,06	0,0018	0,003	0,024		18,11	8,00	
Wang, Wang e Chou (2016)	0,12	0,56	0,39	0,004	0,0019	0,0187		11,57	0,12	
Zhao <i>et al.</i> (2016)	0,11-0,16	0,10-0,50	1,00-1,60	0,015-0,070	≤ 0,020	≤ 0,025				0,03-0,10
Shin, Chung e Park (2017)	0,3	0,4	0,8	0,05						
Tang <i>et al.</i> (2017)	0,50-0,52	0,25-0,28	0,85-0,92	0,01-0,04	≤ 0,012	≤ 0,018		1,00-1,05		0,12-0,15
Li <i>et al.</i> (2018)	0,52	1,15	0,89	0,026	0,026	0,01	0,43			
Shin e Park (2018a)	0,25		0,3					1,5	3,00	0,5
Shin e Park (2018b)	0,4	0,7	1,4							0,2
Zhao <i>et al.</i> (2021)	0,70		15	10						
Wang <i>et al.</i> (2021)	1,00	0,3	0,39	0,03				1,563		
You <i>et al.</i> (2021)	0,0034		0,054		0,0027	0,0054				
Zhang <i>et al.</i> (2022)	0,04	0,3	0,6	0,015	0,002	0,02		16,15	0,1	

▪ médio C.

Fonte: O autor.

Resumidamente, observa-se que a maioria dos estudos mostrados através da Tabela 2 contemplam as abordagens experimental e de termodinâmica computacional sobre o tópico das inclusões e relações com a escória e o aço. Por outro lado, poucos estudos tratam do uso de dados industriais. Dessa forma, portanto, há de se contribuir nesse tipo de abordagem prática do estudo das inclusões, através do eixo industrial. A apresentação do tema com bases experimental, termodinâmica e industrial certamente enriquece a discussão dos resultados sob o ponto de vista prático.

A Tabela 2 mostra, também, que coincide a grande parte de alguns outros aspectos metodológicos entre os trabalhos apresentados como, por exemplo, o tipo de cadinho empregado (MgO), a temperatura de estudo do refino (1600 °C) e o método para análise de inclusões.

No estudo inclusionário, é importante conhecer os métodos de análise das partículas. Em 2003, um estudo do estado da arte do controle da limpeza de aços foi realizado por Zhang e Thomas (2003). Nesse estudo, os autores apresentaram uma revisão dos métodos disponíveis para avaliação da limpeza inclusionária de aços. Mais recentemente, Bartosiaki *et al.* (2015) apresentaram esses métodos, de forma atualizada. Desse mais recente trabalho, destaca-se a evolução dos métodos de caracterização de INMs em amostras de aços.

Pela Tabela 2, o método de análise de inclusões mais empregado é via equipamento MEV/EDS, com determinação da distribuição de composição química das inclusões. O método de análise inclusionária automático (AFA – *Automatic Feature Analysis*) é pouco empregado na literatura, provavelmente em função do alto custo para aquisição do equipamento. Porém, a análise automatizada permite identificar e classificar as inclusões presentes em uma determinada área de amostra de aço, tornando possível a avaliação da população de inclusões por amostra, no aspecto quantitativo e qualitativo. Por isso, os estudos de Ren *et al.* (2016), Shin, Chung e Park (2017), Shin e Park (2018b) e mais recentes como de Zhao *et al.* (2021), Wang *et al.* (2021), You *et al.* (2021) e Zhang *et al.* (2022), que utilizaram o método automatizado, são os únicos que apresentaram resultados com quantificação de partículas inclusionárias. Nos demais estudos, a análise via MEV/EDS é realizada com a identificação manual e aleatória de um número de partículas para sua caracterização. Dessa maneira, por se tratar de um método manual, a quantificação de inclusões torna-se, muitas vezes, uma tarefa inviável ou pouco prática. Assim,

nesses estudos, o enfoque é abordado em termos de formação e/ou evolução de INMs no aço líquido, tanto em relação à morfologia como também da composição química.

Adicionalmente, dentre os estudos listados pela Tabela 2, nenhum deles apresentou uma caracterização das inclusões nas amostras de aço previamente às reações entre escória e aço, nos experimentos. Essa análise torna-se bastante relevante para o estudo da capacidade das escórias na remoção de inclusões, pois dessa forma é possível identificar a variação da população de inclusões devido ao efeito da presença de escória. Portanto, com a presente tese, há de se contribuir também nesse aspecto.

O sistema de óxidos que compõem as escórias mais estudado é o C-S-A-M com e sem adição de CaF_2 , reforçando a importância e disseminação desse sistema. Em termos dos valores de composição química dessas escórias estudadas, nota-se que há uma cobertura ampla de faixas para o CaO , SiO_2 , Al_2O_3 e MgO (Tabela 3). Semelhantemente, vários tipos de aços foram investigados pelos muitos trabalhos listados, incluindo desde baixo (0,045% C) a médio-alto (0,63% C) carbono, conforme a Tabela 4.

2.4 Termodinâmica computacional e aplicações na limpeza de aços

É reconhecido que a tecnologia da computação revolucionou e continua revolucionando a engenharia. O poder de processamento das novas gerações de computadores permite “ousar” e considerar problemas cada vez mais complexos a serem resolvidos. Dentro do âmbito da termodinâmica, por exemplo, ferramentas computacionais têm sido empregadas com sucesso em estudos relacionados a várias áreas da engenharia.

Em específico à área de metalurgia, Jung (2010) comenta o volumoso investimento necessário no desenvolvimento de estruturas experimentais para compreender fenômenos complexos e resolver problemas práticos. Assim, os cálculos termodinâmicos, proporcionados com o auxílio da computação, conseguem reduzir tempo e investimento, inclusive, promover entendimentos mais profundos com a aplicação de banco de dados atualizados e adequados, fundamentais requisitos na obtenção de resultados acurados.

Costa e Silva (2018), recentemente, apresentou uma revisão profunda acerca dos bancos de dados para termodinâmica. No mercado da termodinâmica computacional, existe uma variedade de programas comerciais, todavia, destacam-se o *FactSage*TM e o *Thermo-Calc*TM. Esses programas são usados no mundo todo, com seus representantes comerciais espalhados em vários países. No Brasil, os dois programas são empregados, porém não somente para o estudo dos processos de fabricação do aço líquido. O poder de cálculo termodinâmico através das mais recentes bases de dados fornece condições de estudo e exploração para uma ampla faixa de áreas de pesquisa. Especificamente, na área de produção de aços, o volume de informações que pode ser obtido através da termodinâmica computacional é grande. No Brasil, verifica-se a disseminação do uso desse tipo de ferramenta através de trabalhos que são divulgados em importantes eventos científicos na área, como o *ABM Week*, promovido pela Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração.

Desde 1979, há um consórcio constituído por várias instituições que formam o SGTE (*Scientific Group ThermoData Europe*) (SGTE, 2022). Esse consórcio atua na avaliação crítica e compilação de dados termodinâmicos, além de promover consultorias e serviços especializados na área. A título de curiosidade, na época de sua fundação, existiam somente 7 membros, mas houve um crescimento e atualmente o SGTE conta com 14 membros, espalhados pela Europa e América do Norte. A Tabela 5 lista todos os países e suas instituições⁵ membro do SGTE.

⁵ Disponíveis para consulta em <https://www.sgte.net/en/members>

Tabela 5. Países e instituições membros do SGTE.

Países	Instituições e localização no país
Alemanha	<ul style="list-style-type: none"> ▪ RWTH Aachen University, Material Chemistry, Aachen ▪ GTT Technologies, Herzogenrath ▪ Forschungszentrum Jülich GmbH Institute for Energy Research, Jülich ▪ Technische Universität Bergakademie Freiberg, Freiberg ▪ Karlsruhe Institute of Technology, Karlsruhe
Canadá	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Thermfact, Montreal
Estados Unidos	<ul style="list-style-type: none"> ▪ National Institute of Standards and Technology (NIST), Gaithersburg
França	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Institut National Polytechnique de Grenoble (LTPCM), Grenoble ▪ Arcelor Research, Maizières-les-Metz
Grã-Bretanha	<ul style="list-style-type: none"> ▪ National Physical Laboratory (NPL), Teddington, represented by Hampton Thermodynamics
Suécia	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Royal Institute of Technology (KTH), Stockholm ▪ Thermo-Calc Software, Stockholm
Rússia	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Glushko Thermcenter of the Russian Academy of Sciences, Moscow ▪ National University of Science and Technology MISiS. Moscow

Obs.: Informações consultadas em Agosto/2022.

Fonte: SGTE (2022).

A termodinâmica computacional, para obtenção de resultados no equilíbrio, emprega a rotina de minimização da energia de *Gibbs*, que estabelece a fase mais estável para um determinado sistema, conforme expressa a Equação 4 (THE EQUILIB MODULE, 2022).

$$\begin{aligned}
 G = & \sum_{\text{gás ideal}} n_i (g_i^0 + RT \ln P)_i + \sum_{\substack{\text{fases} \\ \text{puras} \\ \text{condensadas}}} n_i g_i^0 \\
 & + \sum_{\text{solução 1}} n_i (g_i^0 + RT \ln X_i + RT \ln \gamma_i) \\
 & + \sum_{\text{solução 2}} n_i (g_i^0 + RT \ln X_i + RT \ln \gamma_i) + \dots
 \end{aligned}
 \tag{Equação 4}$$

Na Equação 4, leva-se em consideração o número de mols (n_i), pressão parcial do gás (P_i), fração molar (X_i), coeficiente de atividade (γ_i) e energia de *Gibbs* molar padrão (g_i^0). No *FactSage*TM, em particular, os procedimentos para os estudos termodinâmicos na ferramenta são, basicamente, os listados a seguir (FERROUS APPLICATIONS, 2015):

- 1) Inserção das informações de entrada (componentes, quantidades...);
- 2) Seleção de possíveis fases nos produtos (compostos sólidos, soluções líquidas, gases...);
- 3) Estabelecimento da temperatura e pressão do sistema;
- 4) Rotina de cálculos (via minimização da energia de *Gibbs*);
- 5) Obtenção da(s) fase(s) do sistema no equilíbrio.

Através dos passos listados anteriormente, obtém-se o arranjo de fases mais estável para uma dada temperatura e pressão finais, levando em consideração o sistema atribuído como informações de entrada. O *FactSage*TM, através do módulo de equilíbrio (*Equilib*), consegue determinar a combinação dos parâmetros n_i , P_i e X_i para minimizar a energia de *Gibbs* do sistema.

No âmbito da limpeza inclusionária de aços, o poder do uso da termodinâmica computacional torna-se ainda mais relevante. Conforme já exposto, as INMs são inevitáveis durante a fabricação do aço líquido, fazendo com que o seu controle seja sempre uma tarefa presente por parte do aciarista. Por isso, para fins de qualidade dos aços especiais produzidos, busca-se remover essas inclusões e/ou modificá-las, tornando sua presença o mínimo possível prejudicial.

Sabe-se que as concentrações de elementos dissolvidos no aço líquido influenciam diretamente as composições da população de inclusões. Termodinamicamente, as inclusões são extremamente sensíveis a variações de composição química do aço, para uma dada temperatura. Na engenharia de inclusões, portanto, é indispensável estabelecer a relação de termodinâmica entre o aço e as inclusões (JUNG, DECTEROV e PELTON, 2004). A relevância do uso de programas de termodinâmica computacional para avaliação de INMs em aços encontra-se na versatilidade da ferramenta em cálculos termodinâmicos em uma ampla faixa de temperatura e composição química (incluindo sistemas complexos multicomponentes) que, em alguns casos, nem mesmo dados experimentais estão

disponíveis. Todavia, Costa e Silva (2006) lembra da importância de se conhecer as limitações de uso, pois extrapolações para além dos limites referenciados pelo programa podem conduzir a conclusões equivocadas pelo usuário.

Nos estudos de refino de aços no *FactSage*TM, os principais bancos de dados selecionados provêm de duas grandes bases: *FACT databases* (*FToxid*, *FactPS* e *FTmisc*) e o *FactSage alloy databases* (*FSstel*). Cada um desses bancos possui uma especificidade e detalhes quanto à sua aplicação, brevemente apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Informações dos principais bancos de dados empregados nos estudos de refino de aços.

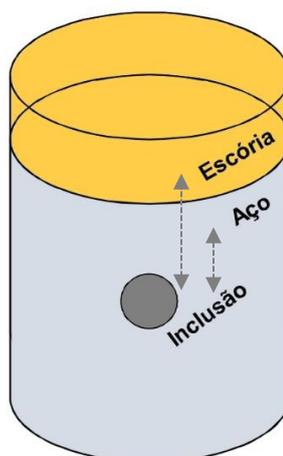
Base de dados	Conteúdo
FACT databases	
FToxid	<ul style="list-style-type: none"> Dados de óxidos puros e soluções de óxidos (sólido e líquido) formados entre Al_2O_3, CaO, FeO, Fe_2O_3, MgO, SiO_2 e combinações com outros óxidos entre As_2O_3, B_2O_3, BaO, CoO, CrO, Cr_2O_3, Cu_2O, GeO_2, K_2O, Na_2O, MnO, Mn_2O_3, NiO, P_2O_5, PbO, SnO, SrO_2, TiO_2, Ti_2O_3, ZnO, ZrO_2. Dados para sistemas $Al_2O_3-Re_2O_3$, onde $Re = La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$.
FactPS	<ul style="list-style-type: none"> Dados de substâncias puras (para > 4800 componentes)
FTmisc	<ul style="list-style-type: none"> Sistema S-Cu-Fe-Mn-Ni-Co-Cr. Sistema de <i>matte</i> fundido S-Cu-Fe-Ni-Co-Pb-Zn-As. Fe líquido com solutos dissolvidos: Al, B, Bi, C, Ca, Ce, Co, Cr, Mg, Mn, Mo, N, Nb, Ni, O, P, Pb, S, Sb, Si, Te, Ti, V, W, Zn, Zr. [<i>FTmisc-FeLQ</i>]
FactSage alloy databases	
FSstel	<ul style="list-style-type: none"> Dados para 140 sistemas binários de ligas, 100 ternários e 20 quaternários que incluem os elementos Al, B, Bi, C, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Hf, La, Mg, Mn, Mo, N, O, Nb, Ni, P, Pb, S, Sb, Si, Sn, Ta, Te, Ti, V, W, Zr.

Fonte: Bale *et al.* (2016) e *Summary of databases* (2018).

Informações mais detalhadas e atualizadas, incluindo outros bancos de dados presentes no programa, podem ser acessadas diretamente na documentação online⁶ do *FactSage*TM.

O desenvolvimento simultâneo de cálculos termodinâmicos estabelecidos entre escória, aço e inclusões é extremamente importante para a otimização de processos siderúrgicos, representando uma vantagem consistente, até mesmo quando seja necessário adotar simplificações de sistemas mais complexos, ainda garantindo boas estimativas termodinâmicas. Assim, o estudo termodinâmico do sistema escória/aço/inclusão é relevante para entender o comportamento da escória frente à sua função na limpeza de aços. A Figura 20 ilustra, de forma simplificada, esse sistema.

Figura 20. Representação simplificada do sistema escória/aço/inclusão.



Fonte: O autor.

A Figura 20 mostra que uma partícula de inclusão, presente no aço líquido, apresenta interfaces com o aço e, com sua flotação, com a escória. Nessas interfaces ocorrem reações, cujos resultados podem ser estimados via termodinâmica. No *FactSage*TM é possível realizar esse tipo de cálculo termodinâmico, adotando dois caminhos possíveis: através da aplicação de *Streams* (armazenando misturas e seus resultados no equilíbrio) ou via ferramenta de macroprocessamento, através de

⁶ Disponível para consulta em <http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/FSDData.htm#overview>

tabelas desenvolvidas em *MS Excel*. De acordo com Jung (2014), devem-se realizar dois cálculos em separado através das reações entre escória/aço e escória/inclusão, assim o resultado é “compartilhado” entre os cálculos. Dessa forma, a influência da escória na composição das inclusões, por exemplo, pode ser obtida de maneira indireta pela alteração na composição química do aço. Na prática, isso significa calcular o equilíbrio, primeiramente, para escória e aço, e armazenar o resultado da mistura em uma *Stream*. Posteriormente, essa *Stream* pode ser selecionada e calculada em conjunto com a inclusão. Dessa forma, estabelece-se o equilíbrio para o sistema completo ilustrado anteriormente pela Figura 20.

A termodinâmica computacional também pode auxiliar no estudo da capacidade das escórias na remoção de INMs, uma vez que é possível desenvolver cálculos das propriedades das escórias, com base em sua composição química e temperatura de operação, que podem ser confrontados com resultados experimentais e industriais. As informações das escórias quanto às fases formadas e suas proporções, bem como viscosidades, por exemplo, são alguns dos principais parâmetros que podem ser relacionados à sua capacidade de refino do aço, servindo, dessa forma, como guia para estudo e investigações profundas no âmbito da limpeza inclusionária de aços.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

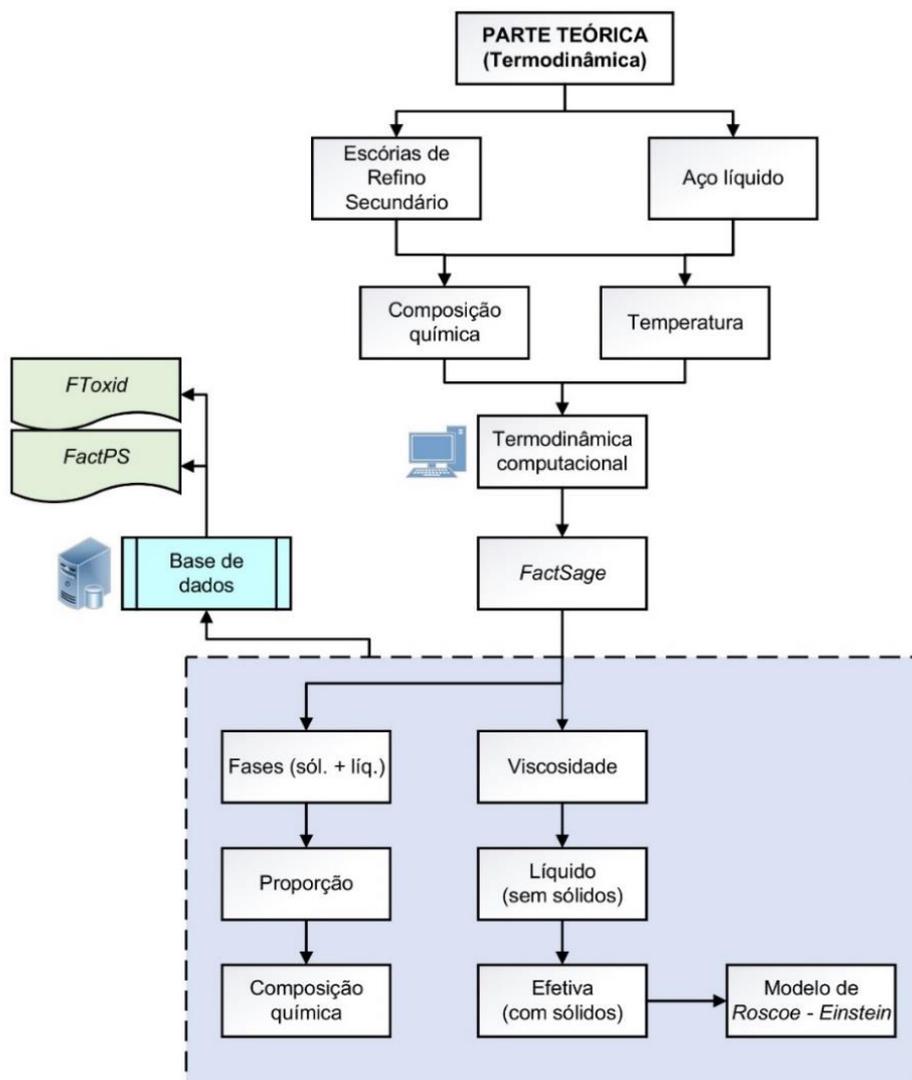
A metodologia adotada nesta tese é apresentada neste capítulo, onde os meios empregados para o alcance dos objetivos são detalhados, bem como os materiais utilizados para cumprimento deste estudo e a estrutura de todas as etapas realizadas. Imagens reais, sempre que possível, e representações ilustradas serão empregadas para facilitar a compreensão dos métodos aplicados.

3.1 Fluxogramas de trabalho

A presente tese é desenvolvida em três abordagens, previamente estabelecidas, a teórica, contendo a avaliação termodinâmica das escórias, a experimental, incluindo a rotina de fusões em forno resistivo de laboratório e, por fim, a industrial, representando a análise prática dos achados acadêmicos com base na coleta de amostras de aço e escória em aciaria de aços especiais. Frisa-se que a parte teórica é interdependente das partes experimental e industrial, uma vez que os conhecimentos obtidos através da termodinâmica são, necessariamente, utilizados para a interpretação dos resultados encontrados tanto pela prática experimental quanto industrial.

Para fins de facilitar o entendimento, apresenta-se, separadamente e sequencialmente, cada uma dessas abordagens em maiores detalhes, nas Figuras 21, 22 e 23.

Figura 21. Fluxograma da parte termodinâmica.



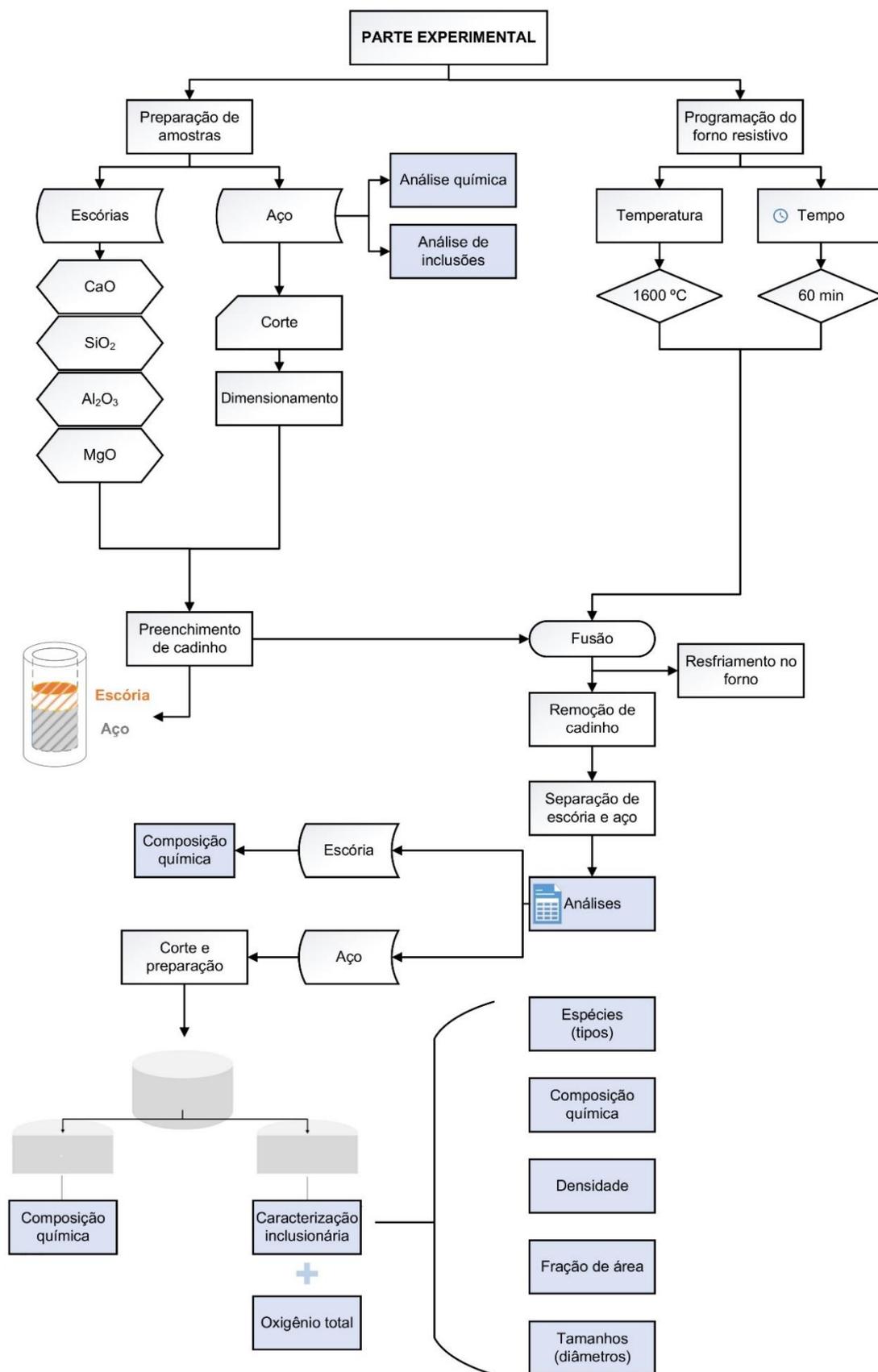
Fonte: O autor.

A parte da termodinâmica, representada pelo fluxograma desenhado na Figura 21, reflete justamente o estudo da termodinâmica das escórias que será empregado paralelamente às partes experimental e industrial. Nessa etapa, a termodinâmica computacional, através do programa comercial *FactSage*TM, será de vital importância, garantindo a realização dos cálculos termodinâmicos para as escórias e a obtenção dos resultados de equilíbrio, necessários para o aprofundamento do tópico desta tese, subsidiando as interpretações no âmbito experimental e industrial.

A região sombreada (em azul claro), na Figura 21, contém as informações de “saída” (*output*) do *FactSage*TM, após inserção dos dados de entrada (*input*) das

escórias, sendo elas: composição química e temperatura. O estabelecimento prévio das condições de equilíbrio permite conduzir os experimentos com o conhecimento necessário das escórias e criar expectativas com relação ao seu potencial de refino, levando-se em consideração propriedades de saturação em MgO, distribuição de fases e viscosidade. Com o projeto das escórias estabelecido, desenvolve-se, então, os experimentos em laboratório, com base no fluxograma esquematizado na Figura 22.

Figura 22. Fluxograma da parte experimental.



Fonte: O autor.

Estabelecer as condições experimentais ideais exige esforço, a fim de se buscar os melhores resultados práticos. O fluxograma apresentado na Figura 22 foi desenvolvido baseado em apontamentos das referências listadas através das Tabelas 2, 3 e 4, objetivando-se projetar as melhores condições possíveis para a realidade de desenvolvimento da presente tese.

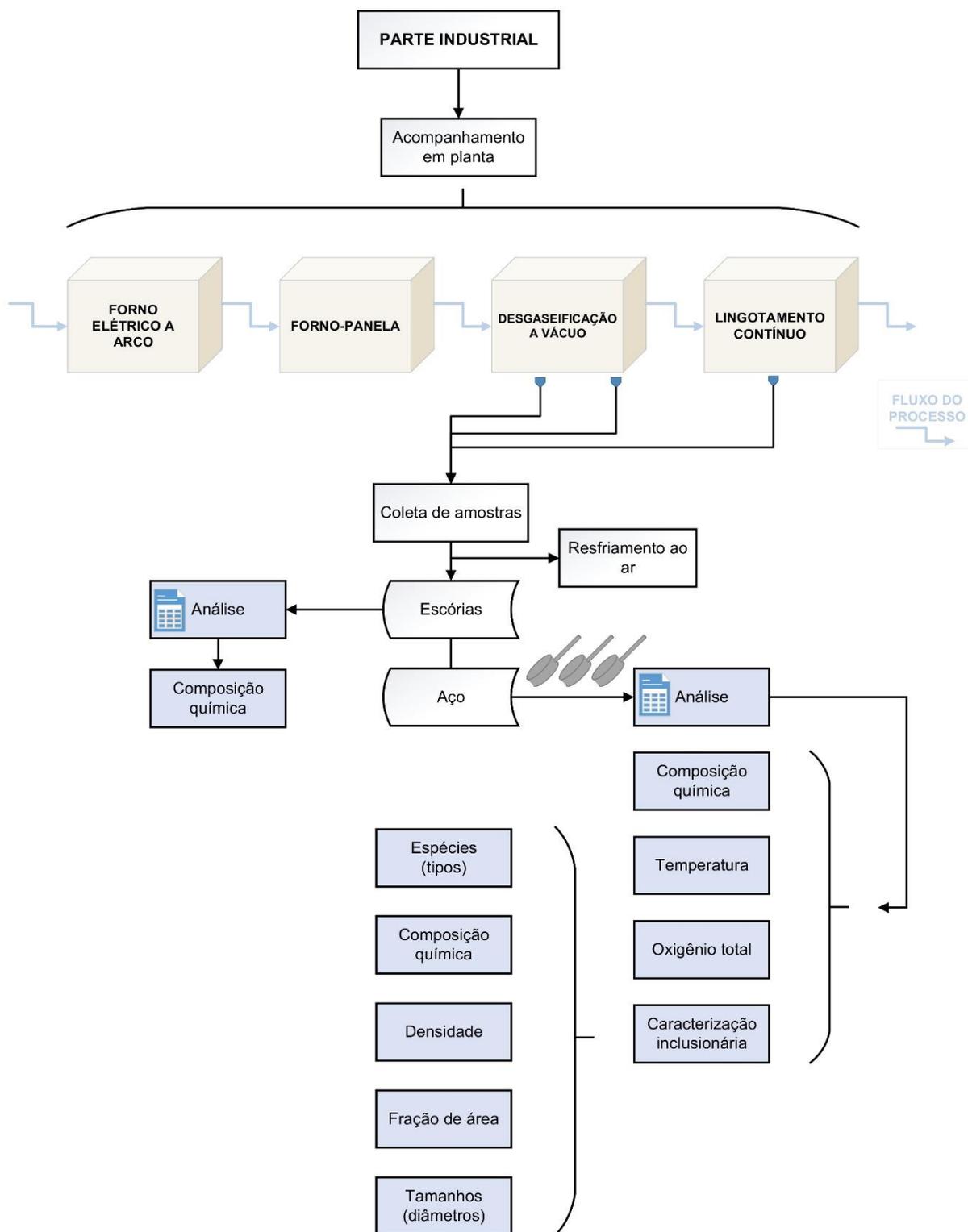
Pela Figura 22, nota-se que a parte experimental se divide na atividade de preparação das amostras de aço e escória para posterior fusão em forno resistivo a alta temperatura. Em todos os experimentos empregou-se a temperatura de 1600 °C e o tempo de 60 min, visando se aproximar ao máximo da realidade prática de planta industrial, em uma aciaria de aços especiais.

Os experimentos laboratoriais de fusão foram desenvolvidos em cadinhos de MgO, seguindo a adoção de quase todos os estudos apresentados pela Tabela 2. Após fusão e resfriamento no forno, com uma taxa de resfriamento de 10 a 15 °C/min, as amostras foram devidamente separadas e analisadas quanto a composição química (escória e aço) e população inclusionária presente no aço. A análise de inclusões demanda preparação e detalhes específicos, bastante relevantes para esta tese e, por essa razão, será apresentada especificamente nos Capítulos 3.2.3 e 3.3.2.

As amostras de aço empregadas nos experimentos descritos foram obtidas de uma única barra de aço laminada (DIN 25MoCr4) com, aproximadamente, 30 cm de comprimento e 10 cm de diâmetro, proveniente de planta industrial de aço especial, justamente da primeira corrida do sequenciamento padrão acompanhado. Trata-se de um aço acalmado ao Al que apresenta formação de INMs à base de Al_2O_3 , motivo pelo qual foi objeto de estudo nesta tese. No entanto, por serem oriundas de processo de refino industrial, essas amostras são consideradas com elevado índice de limpeza, sendo, na parte experimental, refundidas na presença de escória.

As corridas industriais acompanhadas para fins desta tese constituem a parte industrial e obedecem ao fluxograma ilustrado pela Figura 23.

Figura 23. Fluxograma da parte industrial.



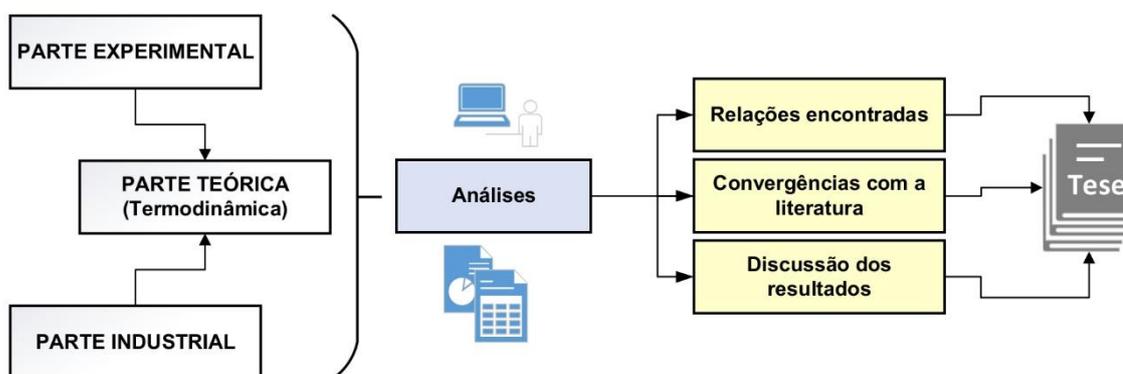
Fonte: O autor.

A parte industrial, além de produzir as amostras de aço para a etapa experimental, conforme mencionado anteriormente, promoveu o levantamento de dados e resultados relevantes para o tópico desta tese. Adicionalmente, entende-se que o uso de dados de planta industrial, conjuntamente com resultados de laboratório, permite reunir apontamentos e avaliações de interesse acadêmico, tendo em vista, principalmente, a pouca quantidade de trabalhos disponíveis na literatura que consegue apresentar tais informações. Portanto, a parte industrial, tem o viés de enriquecer o trabalho com resultados práticos e, especialmente, permitir avaliar as extrapolações realizadas através de experimentos em escala laboratorial, atendidas as ponderações com respeito às limitações teóricas.

É importante destacar a diferença no processo de resfriamento das amostras entre as partes experimental e industrial. No fluxo industrial, as amostragens seguem sempre o procedimento padrão estabelecido na planta, isto é, são coletadas e encaminhadas ao laboratório químico, responsável pelas análises. Até o envio para análise, as amostras sofrem contato com o ar, submetendo-se ao resfriamento. Na parte experimental, as amostras foram resfriadas dentro do forno, conforme o fluxograma já apresentado pela Figura 22. As análises referentes aos impactos observados na população de inclusões serão detalhadas a partir do Capítulo 4 (Resultados e discussão).

Por fim, na Figura 24, apresenta-se a avaliação final considerando todas as abordagens (partes) descritas anteriormente, consistindo na consolidação da estrutura principal da tese para o cumprimento dos objetivos definidos.

Figura 24. Esquema com a análise consolidada das partes constituintes da tese.



Fonte: O autor.

Dessa forma, os resultados a serem obtidos nas partes teórica, experimental e industrial serão reunidos e analisados de maneira relacional, para fins de atender ao objetivo geral desta tese, isto é, estudar a capacidade das escórias do sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ na remoção de INMs do aço líquido, com foco dedicado às inclusões à base de Al_2O_3 , diante da problemática enfrentada pela indústria siderúrgica. Essa análise consolidada pela ilustração da Figura 24 permite uma investigação completa e sistemática dos vários efeitos a serem observados. Adicionalmente, salienta-se que ambos os resultados (da parte experimental e industrial) serão submetidos à análise estatística, visando atribuir significância e expor os resultados à avaliação de análise de variância.

3.2 Materiais e recursos

O estudo vinculado a esta tese emprega materiais e equipamentos disponíveis no Laboratório de Siderurgia, localizado no Centro de Tecnologia (CT) da UFRGS, e outros advindos de cooperação e parceria com empresas privadas e demais laboratórios da universidade. Uma listagem desses materiais e recursos empregados é apresentada na Tabela 7, dividindo-se entre as partes (abordagens) usadas.

Tabela 7. Materiais e demais recursos empregados no desenvolvimento da tese.

Materiais e recursos utilizados	Parte termodinâmica	Parte experimental	Parte industrial
Prog. computacional <i>FactSage</i> TM (v. 7.3, com <i>FToxid</i> , <i>FactPS</i> , <i>FTmisc</i> e <i>Melts</i>)	●	●	●
Pós puros (99%) de CaO, SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , MgO (escória sintética)		●	
Cadinhos de MgO		●	
Forno resistivo a alta temperatura (<i>HT-2100-Vac-Graphit-Special</i>)		●	
Termopar Tipo-B		●	
Câmera termográfica		●	
Tubos de gás inerte de alta pureza (Argônio – 99.999%, Argônio 5.0)		●	
Misturador giratório automatizado		●	
Torno mecânico		●	
Cortadora metalográfica		●	●
Máquina para polimento (politriz)		●	●
Amostras de aço especial DIN 25MoCr4 (produzidas da barra laminada)		●	
Equipamento ASPEX <i>Explorer</i>		●	●
Espectrômetro de emissão óptica		●	●
LECO		●	●
Equipamento de fluorescência de raios X		●	●
Amostradores de escória e aço (aço: <i>lollipops</i>)			●
Amostradores sem desoxidante (para análise de inclusões)			●
Vareta para medição de temperatura			●

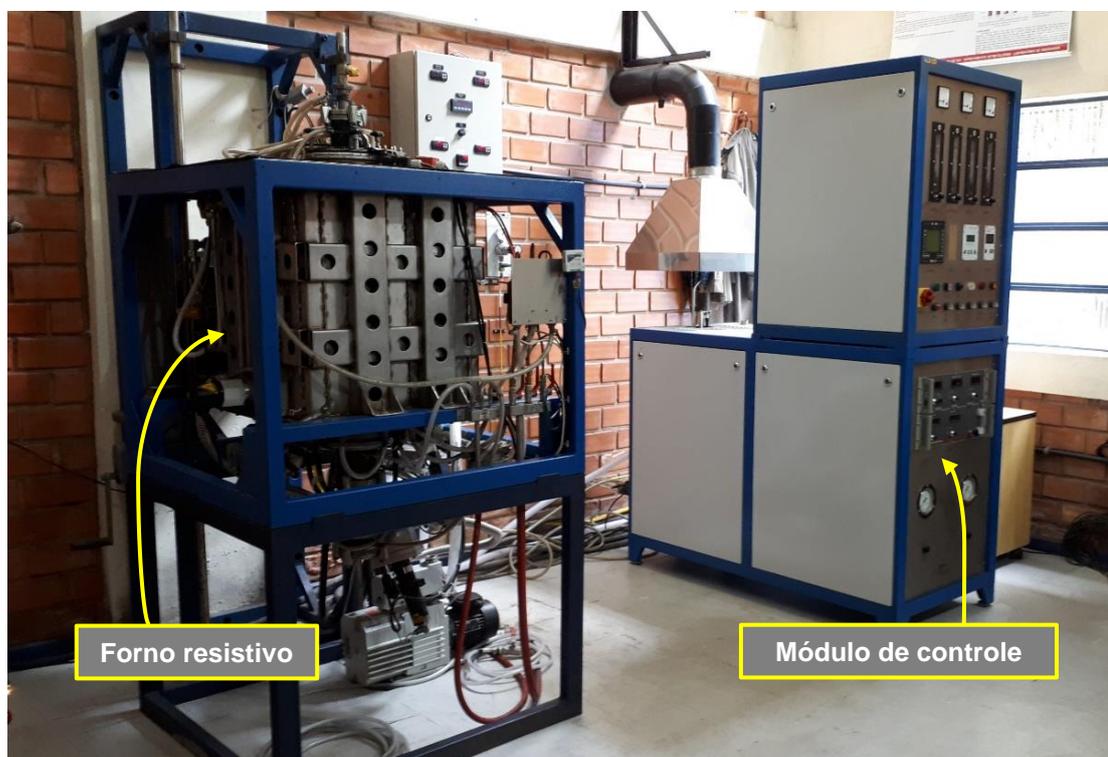
Fonte: O autor.

É importante observar que, conforme a Tabela 7, as partes experimental e industrial compartilham o uso de equipamentos para análises químicas e de inclusões. Nos Capítulos 3.2.1, 3.2.2, 3.2.3 e 3.2.5 são descritos, em maiores detalhes, os equipamentos listados que foram empregados nesta tese.

3.2.1 Forno resistivo a alta temperatura

O forno resistivo é um dos principais equipamentos utilizado para o desenvolvimento do estudo envolvendo escórias de refino e aço. Esse equipamento possui uma estrutura complexa e divide-se, basicamente, em duas partes: sua estrutura propriamente dita, contendo a carcaça, e o módulo de controle, com painel (*display*) para interação, conforme ilustra a Figura 25.

Figura 25. Forno resistivo a alta temperatura (à esquerda) e módulo de controle e operação (à direita).



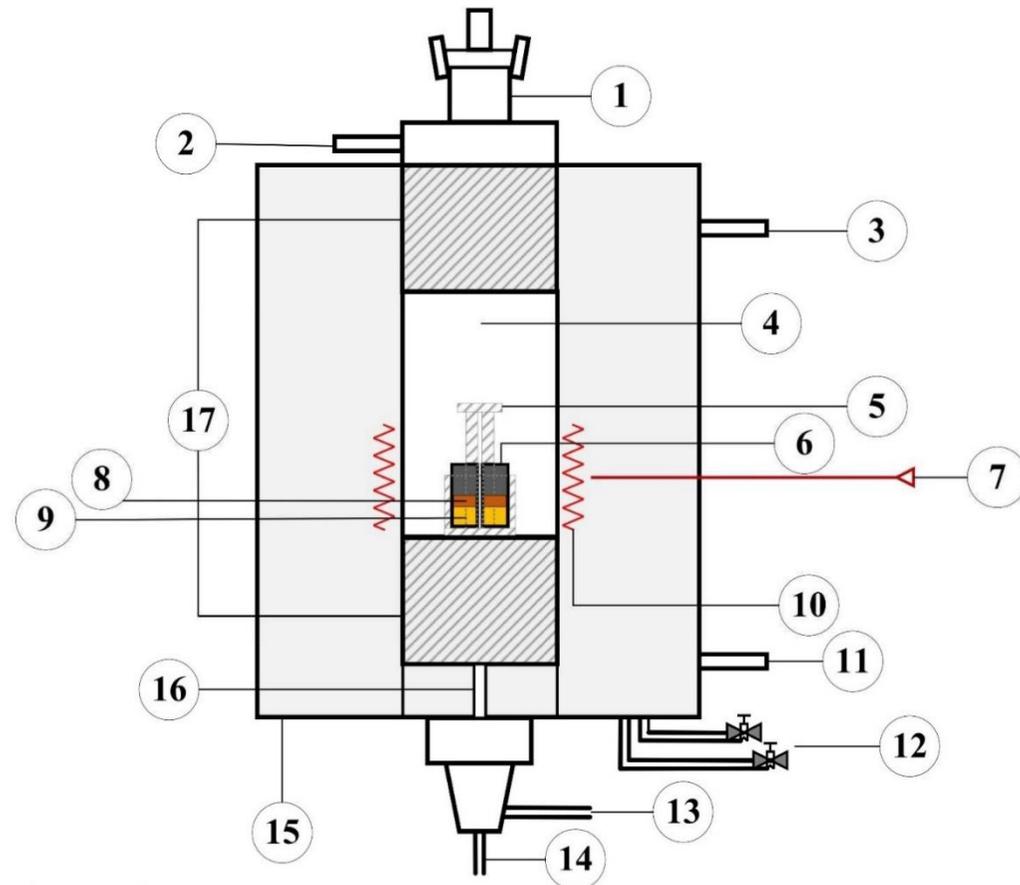
Fonte: O autor.

Na posição à esquerda da Figura 25, tem-se o forno resistivo propriamente dito, onde a amostra a ser fundida é devidamente acondicionada, através de sua abertura na parte superior da carcaça. Esse forno conta com um sistema de resfriamento à água e, para isso, é composto por diversas mangueiras em pontos essenciais de sua estrutura, visando garantir a adequada refrigeração e preservação do equipamento.

O módulo de controle, à direita, na Figura 25, é onde se realiza a programação do experimento, com a seleção da temperatura máxima, vazão de gás inerte e tempo do processo (na temperatura máxima) para fins de garantir homogeneidade térmica e o atingimento do equilíbrio termodinâmico, para uma pequena quantidade em gramas de amostra (escória e aço).

Contudo, nesta tese torna-se interessante, ainda, uma representação esquemática do forno resistivo, onde é possível visualizar as partes internas e os principais instrumentos do equipamento, conforme ilustra a Figura 26. Trata-se da parte da carcaça do forno resistivo (lado esquerdo da Figura 25, apresentada anteriormente).

Figura 26. Representação ilustrada do forno resistivo a alta temperatura com indicação de suas principais partes e instrumentos.



15 cm

Legenda

1	Porta de acesso ao forno
2	Tubo de entrada de gás
3	Câmara de entrada de gás
4	Tubo de grafita
5	Suporte de cadinhos (MgO-C)
6	Cadinho
7	Termopar do forno resistivo
8	Amostra de escória
9	Amostra de aço
10	Resistência elétrica
11	Câmara de saída de gás
12	Entrada/Saída de água (resfriamento)
13	Entrada para bomba de vácuo
14	Entrada para filtro de gás
15	Carcaça de aço inoxidável
16	Tubo de saída de gás
17	Isolante térmico

Fonte: O autor.

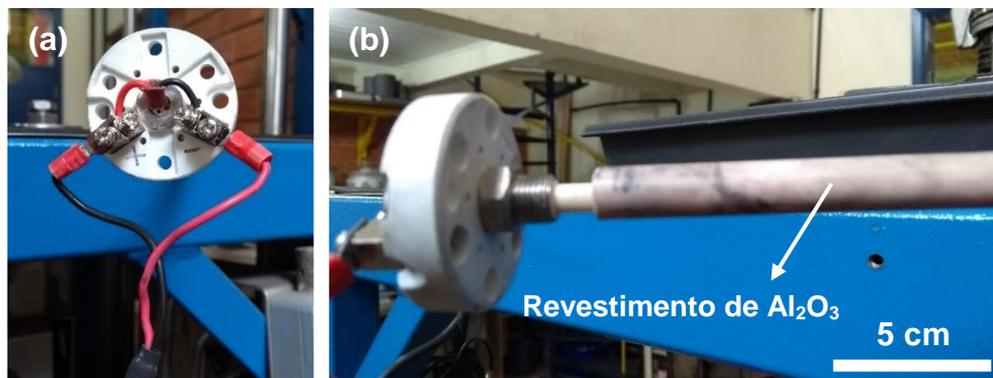
3.2.1.1 Medições de temperatura nos experimentos

O tubo de grafita, mostrado pela Figura 26 (item 4), possui um diâmetro de 150 mm e uma altura total de 470 mm. A altura útil (considerando o sistema de isolantes térmicos acoplados) é de 350 mm. Para os experimentos adotou-se gás inerte Argônio de alta pureza ou Argônio 5.0 (com 99.999%, $O_2 < 1$ ppm e $N_2 < 3$ ppm) como atmosfera no tubo de grafita. Nos experimentos, mantém-se o fluxo de gás constante e com valor de 82 l/h. Esse gás inerte atua como proteção no interior do forno, reduzindo a pressão parcial de O_2 que, em baixos níveis, inibe a ocorrência de eventos de reoxidação (YAN *et al.*, 2015).

Quanto à temperatura, todos os experimentos foram conduzidos na temperatura de 1600 °C, mantida por um período de 60 min. No forno resistivo, a taxa de aquecimento (a partir de 25 °C) é de 5 °C/minuto. O forno possui um termopar próprio, indicado na Figura 26 pelo item 7, do tipo *Mantel-thermocouple WRe 6/25*. Além do termopar do forno resistivo, utilizou-se, também, um termopar Tipo-B (Figura 27) para verificação da temperatura presente dentro do tubo de grafita até a região dos cadinhos, exatamente onde estão as amostras de escória e aço. Esse termopar é inserido pela porta de acesso na região do item 1 da Figura 26, que, posteriormente, é devidamente vedada para evitar contaminações com o ar atmosférico e perdas térmicas.

Nas condições experimentais foi possível realizar o controle da temperatura em até três modos: através de termopar Rh/Pt Tipo-B, câmera termográfica e termopar WRe, próprio do forno resistivo. O termopar Tipo-B foi conduzido para, especialmente, aferir a temperatura dentro do tubo de grafita do forno, onde estão acondicionadas as amostras, compará-la com a temperatura medida pelo termopar WRe do próprio forno resistivo e, também, para verificar a distribuição de temperatura ao longo desse tubo (Figura 26, item 4), através do seu deslocamento controlado na direção vertical concomitantemente ao registro da temperatura. A câmera termográfica, por sua vez, pôde ser empregada na tentativa de se verificar a distribuição radial da temperatura dentro do tubo de grafita. Salienta-se que o termopar do forno resistivo (WRe) foi o principal utilizado ao longo dos experimentos, em função da praticidade da medição e coleta dos dados durante cada experimento e, especialmente, por representar fielmente as temperaturas em que as amostras estão submetidas, após confirmação com as medidas coletadas a partir do termopar Tipo-B (Figura 27).

Figura 27. Termopar Tipo-B utilizado nos experimentos em alta temperatura nas vistas (a) superior e (b) lateral.

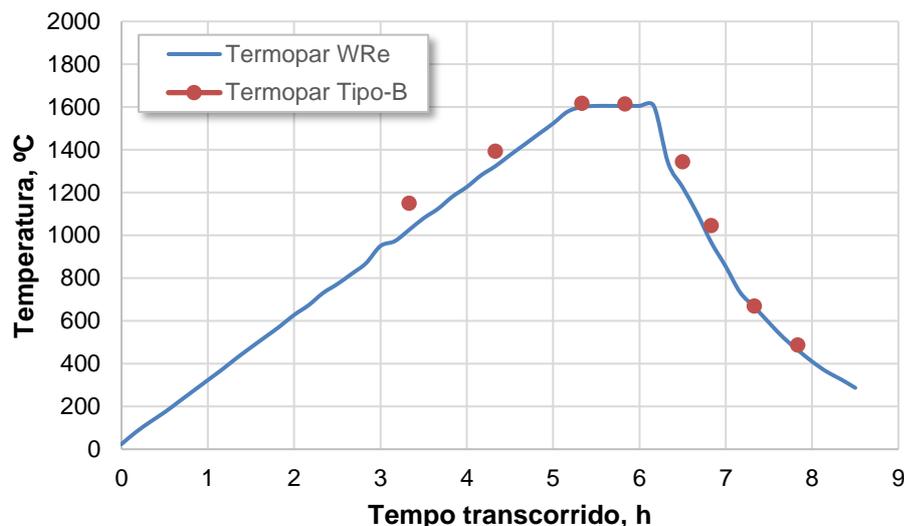


Fonte: O autor.

As ligações dos fios do termopar Tipo-B mostradas na Figura 27(a), na parte superior, são bastante sensíveis e demandam atenção extra no momento de encaixe no forno resistivo. Esse termopar possui um revestimento de proteção à base de alumina (Al_2O_3), que funciona como uma “capa protetora” ao longo de todo seu comprimento, para evitar danos às partes principais do equipamento de medição devido à exposição em alta temperatura, conforme destacado pela Figura 27(b).

Em trabalho anterior nesse mesmo forno resistivo (Rocha *et al.*, 2019), reportava-se uma diferença de temperatura entre a medida pelo termopar do forno resistivo (WRe) e o termopar inserido no tubo de grafita (Tipo-B) que poderia chegar em até 100 °C. Porém, posteriormente, houve uma troca da resistência elétrica do forno por uma resistência nova, tendo em vista o término de vida útil da anterior e, com isso, novas medições e comparações com os termopares mostraram que a diferença entre as medidas caiu expressivamente, conforme mostrado pela Figura 28, mostrando uma melhor adequação entre as medições dos termopares.

Figura 28. Comparação das temperaturas medidas entre os termopares WRe e Tipo-B até 1600 °C.

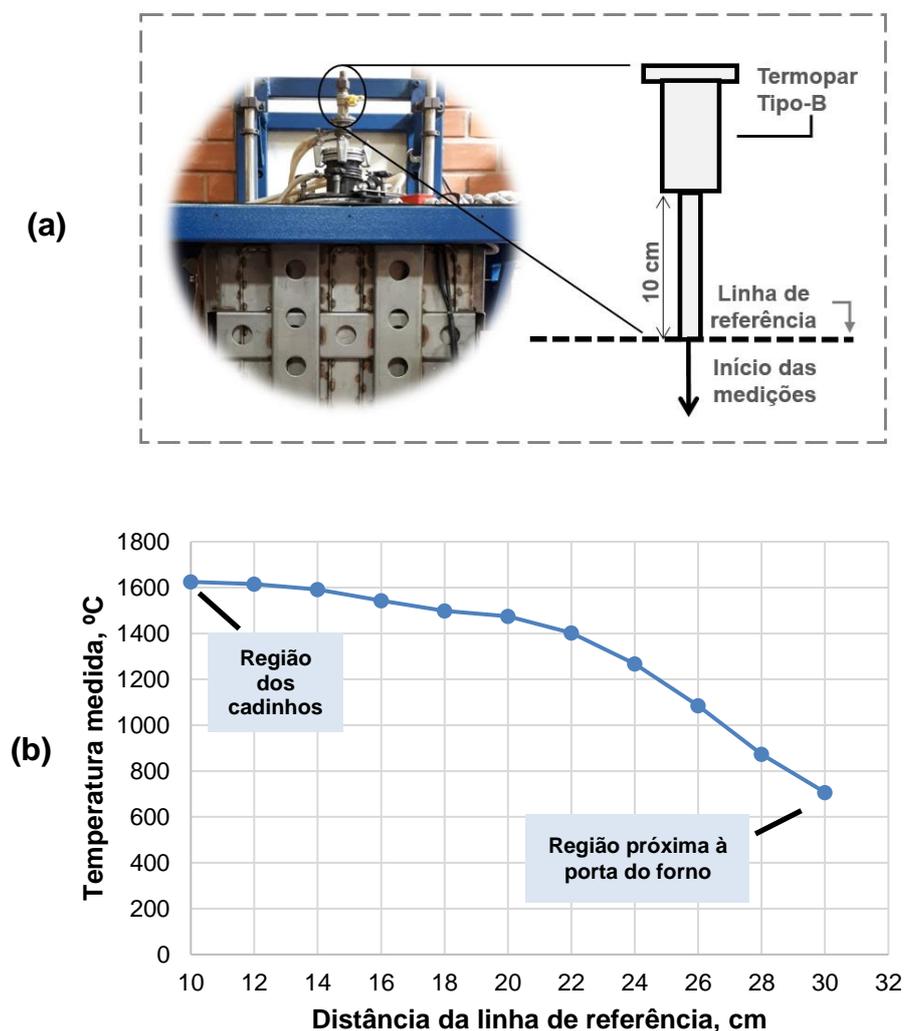


Fonte: O autor.

A Figura 28 mostra uma boa correspondência entre as temperaturas medidas pelo termopar próprio do forno resistivo e pelo termopar Tipo-B, inserido manualmente no interior do tubo até, aproximadamente, 3 cm do fundo, região das amostras (cadinhos). Dessa forma, verifica-se que o termopar WRe apresenta uma ótima capacidade de medição da temperatura durante os experimentos, especialmente levando-se em consideração a maior praticidade para coleta dos valores medidos. Adicionalmente, salienta-se que o fluxo de gás inerte de proteção empregado não afetou a medição dos resultados de temperatura.

Outro aspecto relacionado à temperatura do forno e também avaliado foi a distribuição da temperatura na direção vertical do tubo interno de grafita. A Figura 29(a) ilustra o sistema adotado como método para condução dessa atividade e, na Figura 29(b), as medições obtidas.

Figura 29. (a) Posição do termopar Tipo-B na porta de acesso do forno resistivo para início das medições de temperatura ao longo do tubo de grafita e (b) perfil de temperatura obtido.



Fonte: O autor.

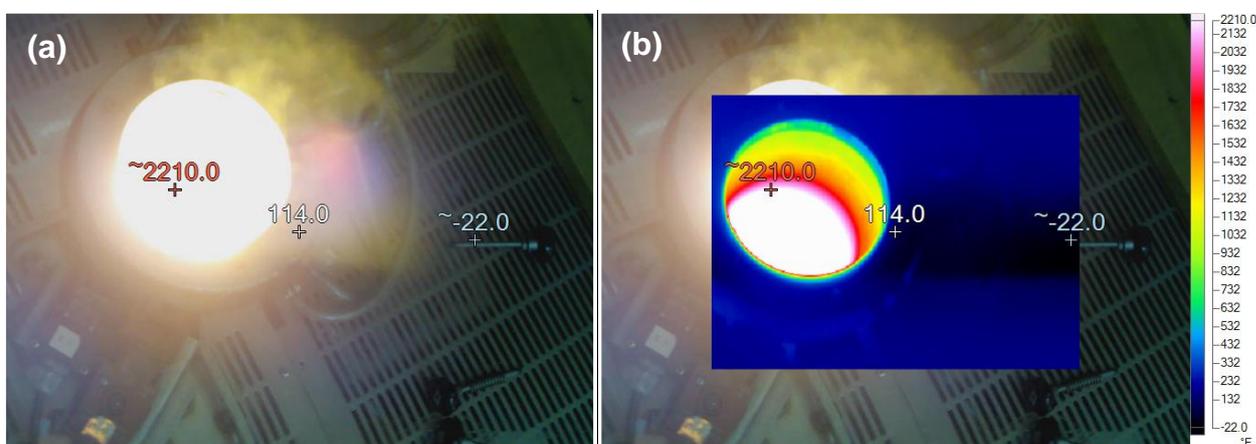
A Figura 29(a) ilustra a posição do termopar Tipo-B quando inserido dentro do tubo de grafita, através da porta de entrada do forno para início das medições. Já a Figura 29(b) mostra o resultado obtido dessas medições, isto é, a variação de temperatura observada ao longo do tubo de grafita do forno na direção vertical, da região dos cadinhos até próximo à porta de entrada do forno resistivo. Em cada ponto distante da linha de referência, aguardou-se aproximadamente 3 minutos para fazer a coleta da temperatura, a fim de garantir a correta aferição, tendo em vista a sensibilidade do termopar Tipo-B.

A variação de temperatura ao longo do forno resistivo é esperada, uma vez que a resistência elétrica do forno circunda somente a região onde os cadinhos com as

amostras estão acondicionados (Figura 26, itens 6 e 10), na parte inferior, fazendo com que fora dessa região ou em pontos mais distantes ocorra, naturalmente, uma diferença de temperatura, sendo essas medições conduzidas para, justamente, quantificá-la. Conforme a Figura 29(b), a temperatura atinge os menores valores na região próxima à porta de entrada do forno, em aproximadamente 707 °C. Essa diferença de temperatura é capaz de impulsionar um processo de convecção natural no interior do tubo do forno, otimizando a interação do sistema metal/escória. Esse é um importante efeito a ser destacado, tendo em vista a ausência de agitação forçada no forno resistivo empregado.

Adicionalmente e em momento oportuno, sem a presença das amostras (para evitar a oxidação com o ar atmosférico) e com o forno ativo a 1600 °C, operou-se a abertura da porta de acesso a fim de aferir a temperatura dentro do tubo através de uma câmera termográfica, com resultados apresentados pela Figura 30. As câmeras termográficas são ferramentas interessantes para se obter um resultado visual da temperatura, através da aplicação de uma escala de cores indicando a temperatura medida. No entanto, esses equipamentos apresentam um elevado custo, que é diretamente proporcional ao limite de detecção de temperatura, isto é, quanto maior a temperatura máxima detectável, maior o seu custo. A câmera termográfica empregada para medição possui um limite superior de temperatura em, aproximadamente, 1300 °C.

Figura 30. Perfil de temperatura (°F) obtido com câmera termográfica (a) sem escala e (b) com escala de cores.



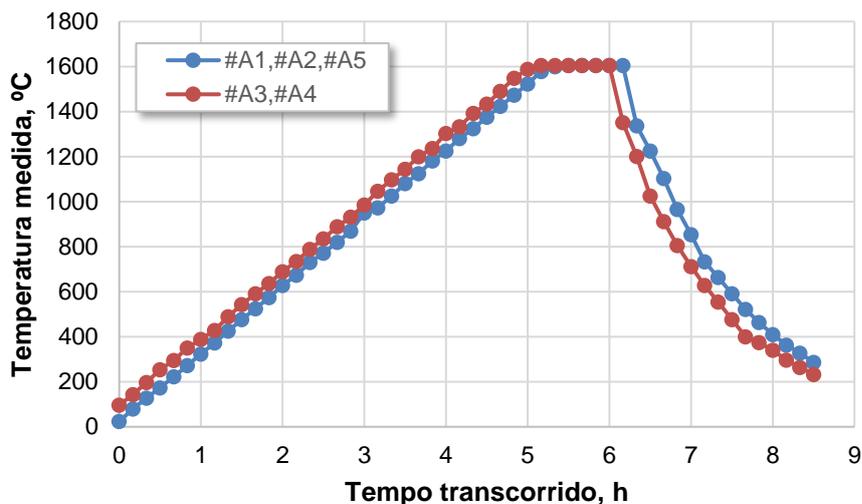
Fonte: O autor.

A Figura 30 ilustra as temperaturas medidas pela parte superior do forno resistivo, através de sua porta de acesso (Figura 26, item 1). A câmera foi apontada para dentro do tubo de grafita para que a temperatura pudesse ser medida. Como o procedimento é conduzido para uma alta temperatura (1600 °C), todos os cuidados com segurança devem ser atendidos, entre eles, adotar uma distância segura, tanto para o equipamento de medição quanto, principalmente, para a própria integridade física pessoal, uma vez que a câmera termográfica é operada usando as mãos. Dessa forma, destaca-se que houve uma dificuldade no alinhamento da câmera diretamente para o fundo do tubo de grafita do forno (até a região onde ficam as amostras durante os experimentos), pois há uma transferência de calor muito intensa por radiação que prejudica a medida com as mãos, mesmo com uso de todos os equipamentos de proteção individual (EPIs) necessários e a aproximação física. Adicionalmente, conforme já comentado, com a faixa superior de temperatura que a câmera termográfica consegue capturar (até ~1300 °C), a medição torna-se não tão conveniente para experimentos com aço líquido, comparado a outros métodos de medição e controle da temperatura, com menores taxas de exposição e maior garantia na precisão na medida, como os termopares WRe e Tipo-B, previamente apresentados.

Apesar de todas as limitações expostas, a câmera termográfica proporciona um resultado visual bastante interessante, que merece ser apresentado. Assim, a partir da Figura 30 é possível identificar as partes frias do forno resistivo, na região da carcaça de aço inox e na borda da porta de entrada do tubo de grafita. À medida que se avança para o interior do forno, a temperatura aumenta, de forma esperada e em acordo com as medições obtidas com o termopar Tipo-B mostradas anteriormente.

Conforme já exposto, o termopar do forno resistivo (WRe) foi a principal ferramenta adotada para medição e coleta dos valores de temperatura durante os experimentos. Dessa forma, permite-se estabelecer os perfis de temperatura para os experimentos em laboratório. A Figura 31 exhibe esses perfis obtidos em função do tempo de experimento.

Figura 31. Perfis de temperatura durante os experimentos com escória e aço no forno resistivo.



Fonte: O autor.

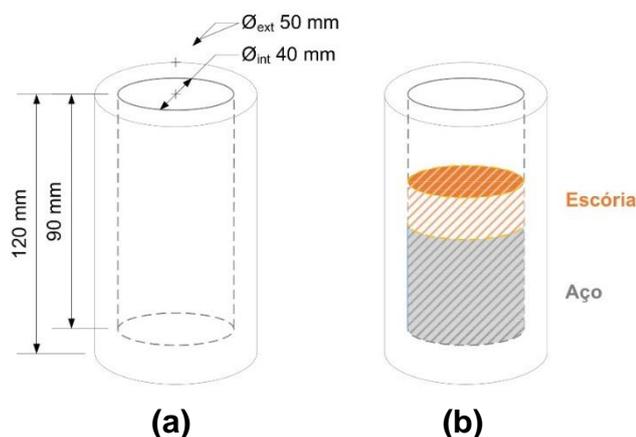
A Figura 31 mostra os perfis de temperatura obtidos para os experimentos conduzidos em laboratório. Nesses experimentos, utiliza-se uma taxa inicial de aquecimento de 25 °C/min até 1600 °C e, após permanecer 60 min nessa temperatura, procede-se ao resfriamento. É interessante destacar que o tempo total de experimento atinge praticamente dois turnos de um dia (aproximadamente 8 h e 30 min). Durante todo esse período há pessoal acompanhando os experimentos, procedendo ao monitoramento e controle dos indicadores do forno, e em mobilização para atuar em caso de qualquer emergência ou intervenção que seja necessária durante o seu funcionamento.

3.2.1.2 Cadinhos de MgO

Os experimentos de fusão no forno resistivo foram todos conduzidos com o uso de cadinhos de MgO de alta pureza, na cor branca, com características ilustradas na Figura 32. Em cada experimento no forno resistivo é possível empregar até 3 (três) cadinhos nas dimensões ilustradas pela Figura 32(a), proporcionando economia e produtividade durante a etapa experimental. A configuração da montagem das amostras de escória e aço nos cadinhos obedece ao esquema da Figura 32(b).

As quantidades de material respeitam a proporção escória/aço de 0,20, aplicada como padrão nesta tese com base em avaliações e práticas adotadas em estudos anteriores (JIANG *et al.*, 2008; YU *et al.*, 2015; KUMAR e PISTORIUS, 2016; WANG, WANG e CHOU, 2016; ALVES *et al.*, 2018) e, também, de modo a atender as limitações de altura dos cadinhos. Nessas condições, para os experimentos com aço especial, a quantidade de escória e aço foi de 45 e 225 g, respectivamente, em cada experimento. Conjuntamente, esses materiais ocupam mais da metade da altura útil (90 mm) do cadinho.

Figura 32. (a) Dimensões do cadinho de MgO e (b) configuração da montagem das amostras de escória e aço para os experimentos de refino em forno resistivo.



Fonte: O autor.

Uma análise da composição química do material refratário dos cadinhos foi desenvolvida para fins de avaliação da qualidade do material e condição de uso, e o resultado se encontra na Tabela 8. Salienta-se que a análise foi realizada via técnica de fluorescência de raios X em um pedaço de cadinho de um mesmo lote recebido pelo fornecedor, sendo utilizado unicamente os cadinhos provenientes desse lote para desenvolver os experimentos.

Tabela 8. Composição química dos cadinhos de MgO (% em massa).

Elemento	MgO	Al₂O₃	SiO₂	Na₂O	FeO	P₂O₅
% em massa	95,24	3,43	0,84	0,35	0,13	0,01

Fonte: O autor.

Como esperado, os cadinhos possuem alto teor de MgO (> 95% em massa) em sua composição. Dessa forma, portanto, sendo mais indicados para os experimentos com escórias do sistema C-S-A-M, estudadas nesta tese e em demais referências citadas anteriormente na Tabela 2, com a devida atenção aos aspectos de saturação e equilíbrio já comentados com profundidade no Capítulo 2.2.4.1. Os cadinhos de MgO são os mais empregados em estudos envolvendo escória e aço, quando estudados em nível laboratorial, conforme levantamento mostrado a partir da Tabela 2.

3.2.2 Equipamentos para preparação de amostras experimentais

Além do forno resistivo, outras estruturas físicas foram essenciais para o desenvolvimento desta tese. As amostras experimentais, incluindo escória e aço, foram devidamente preparadas através dos seguintes equipamentos:

a) *Misturador giratório automático*

O misturador (ou homogeneizador), representado pela Figura 33, foi empregado para a efetiva mistura dos pós contendo a formulação dos componentes das escórias experimentais. Trata-se de um equipamento giratório automatizado utilizado em bancada.

Figura 33. Misturador giratório empregado na preparação das amostras experimentais de escória.



Fonte: O autor.

O equipamento utiliza um sistema (eixo) de rotação pré-selecionado e o controle do tempo é realizado pelo próprio usuário ou operador. Para a devida preparação das amostras, empregou-se um tempo de homogeneização de cerca de 3 horas para cada amostra de escória.

b) Cortadora metalográfica

Uma cortadora metalográfica (Figura 34) da fabricante *Teclago*, modelo *CM 100*, foi empregada para o corte inicial da barra laminada de aço, para obtenção de peças (amostras) menores. Essas peças menores foram encaminhadas para usinagem em torno mecânico, a fim de prepará-las para os experimentos propriamente ditos, nas dimensões apropriadas.

Figura 34. Cortadora metalográfica para corte de amostras em aço.



Fonte: O autor.

A máquina de corte utilizada é do tipo com disco e possui um sistema de alimentação com água (com ou sem lubrificante) direcionado para a zona de corte. Conforme a Figura 34, há uma porta frontal com proteção em acrílico transparente para o corte com segurança e, também, possibilita a visualização completa do processo. Essa mesma máquina de corte foi essencial também para a divisão das amostras de aço após a etapa experimental, para condução das análises químicas e de inclusões.

c) Torno mecânico

A usinagem em torno mecânico foi fundamental para a preparação final das amostras de aço, garantindo as dimensões adequadas para início dos experimentos com aço e escória nos cadinhos de MgO. É importante salientar que atingir as dimensões dessas amostras é vital para o pleno acondicionamento no interior dos cadinhos e, também, garantir o correto valor de massa nos experimentos. O torno mecânico empregado é de propriedade da Oficina Mecânica (Setor de Mecânica) do Instituto de Física, localizado no Campus do Vale, da UFRGS.

d) *Politriz*

Uma politriz da fabricante *Arotec*, modelo *Aropol E*, representada na Figura 35, foi empregada para o preparo das amostras de aço após etapa experimental.

Figura 35. Politriz para preparo de amostras de aço após etapa experimental.



Fonte: O autor.

Esse equipamento (Figura 35) possui um disco metálico na parte superior para acoplamento de lixas circulares que gira em sentido horário ou anti-horário, em diferentes velocidades programadas pelo usuário, a fim de realizar o processo de preparo das amostras de aço. As lixas empregadas em laboratório para as amostras obedeceram a sequência de número ANSI 120, 220, 400 e 600.

Há um sistema com alimentação de água para limpeza de particulados que podem ficar dispersos na superfície da lixa, provenientes da amostra ou do próprio desgaste natural da lixa, além de auxiliar no processo como lubrificante. Pasta de diamante (1 μm) é aplicado ao final do processo, junto de um pano metalográfico, para polimento e espelhamento da superfície de interesse da amostra de aço que será encaminhada às análises posteriores de inclusões. A análise química não requer polimento, mas as amostras devem apresentar superfícies uniformes para garantir a correta medição.

3.2.3 Equipamentos de análise

As análises das amostras obtidas experimentalmente e na planta industrial foram conduzidas através do uso de equipamentos específicos, baseando-se na natureza das amostras e no objetivo da análise.

Para análise de composição química das amostras de escórias empregou-se a técnica quantitativa de fluorescência de raios X (FRX), através do equipamento da fabricante *Philips*, modelo *PW2600*. A técnica de FRX fornece a identificação e quantificação do elemento presente na amostra em função da energia envolvida de forma característica por cada elemento químico. Em poucas palavras, a amostra recebe a incidência de um feixe de raios X que, por sua vez, promove uma excitação dos seus átomos a um nível mais energético. Ao retornar ao seu estado mais estável, há a emissão de energia e, dessa forma, o equipamento consegue identificar o elemento presente e seu conteúdo correspondente.

Para análise de composição química das amostras de aço o equipamento utilizado foi um espectrômetro de emissão óptica (*ARL 4460 Optical Emission Spectrometer*). Diferentemente, para a análise dos elementos C, S, O (total) e N (total) o equipamento empregado foi o LECO, modelos *CS-444LS* e *TC-436*.

Por fim, para análise de inclusões nas amostras de aço, utilizou-se um equipamento de alta tecnologia capaz de identificar e classificar as inclusões presentes nessas amostras. Trata-se do *ASPEX Explorer*, ilustrado pela Figura 36.

Figura 36. Equipamento *ASPEX Explorer*.



Fonte: FEI DOCUMENTS (2018).

O ASPEX é equipado com tecnologias de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão em Energia (EDS), que automatiza a análise da população de inclusões em uma determinada área retangular de amostra de aço, definida pelo usuário. Esse equipamento representa a aplicação de uma das técnicas mais utilizadas na análise de inclusões em aços atualmente. Todavia, deve-se ter conhecimento dos filtros utilizados pelo sistema, tendo em vista que a análise é considerada semiquantitativa, o que pode gerar possível distorção ou desvios nos resultados. Os detalhes e parâmetros adotados para as análises em ASPEX propriamente ditos serão descritos no Capítulo 3.3.2.

3.2.4 Arranjos experimental e industrial

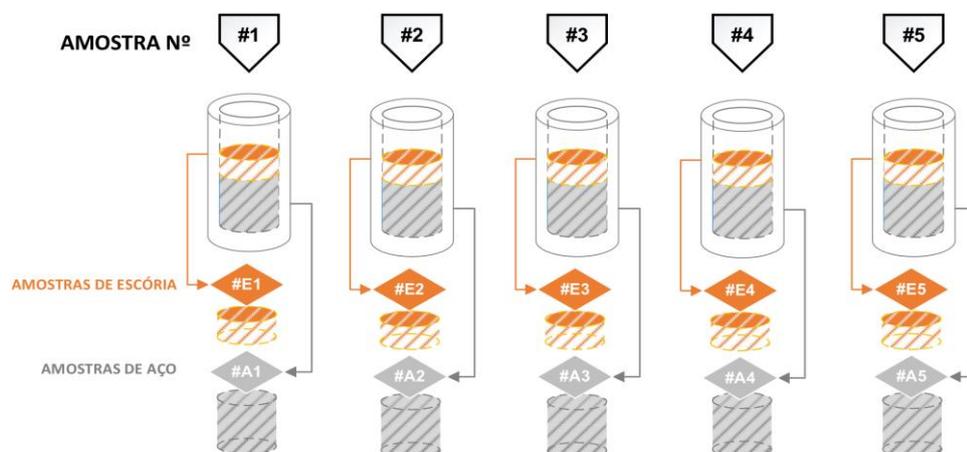
A fim de conferir rigor na capacidade de análise dos resultados, foram conduzidos duas linhas de estudo, paralelamente à investigação termodinâmica: uma experimental e outra industrial. O ambiente laboratorial permite controlar variáveis e aprofundar o conhecimento científico, por outro lado, o nível industrial permite enriquecer a análise, unindo a teoria à prática e é, obviamente, de interesse direto para o setor produtivo. Além disso, resultados industriais são pouco explorados em demais trabalhos acadêmicos, tendo em vista o desafio e complexidade do grande volume de dados com variáveis atuantes fora do controle do pesquisador.

Com o intuito de minimizar as fontes de ruído na interpretação de resultados, foram acompanhadas algumas corridas, presencialmente, na planta industrial. Essas corridas, todas pertencentes do mesmo sequenciamento e do mesmo aço objeto desta tese, DIN 25MoCr4, foram selecionadas para estudo. Sendo assim, o aço aplicado na parte experimental é exatamente o mesmo estudado na parte industrial.

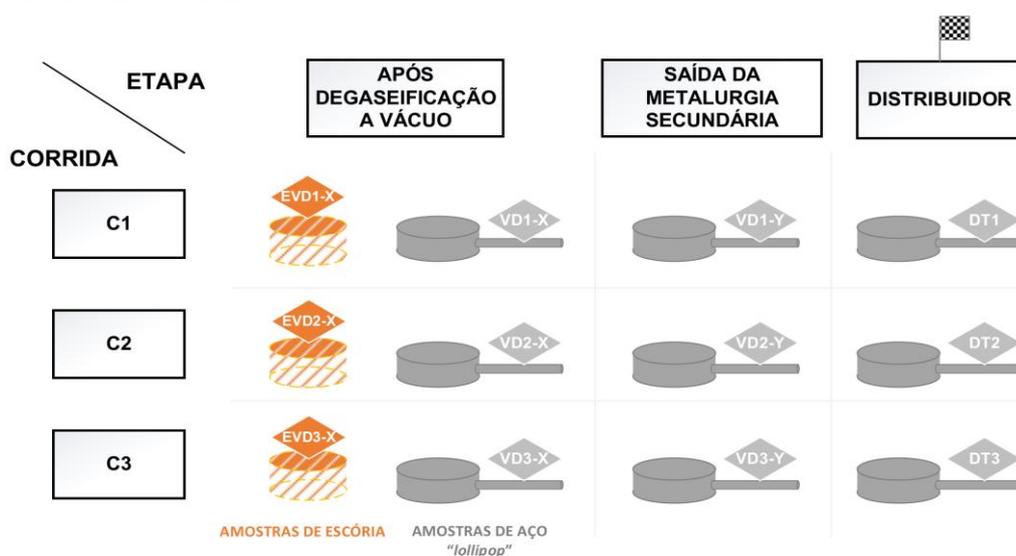
A Figura 37 ilustra em detalhes a configuração dos arranjos experimental e industrial descritos.

Figura 37. Configuração das amostras durante etapa experimental e amostragem industrial.

PARTE EXPERIMENTAL



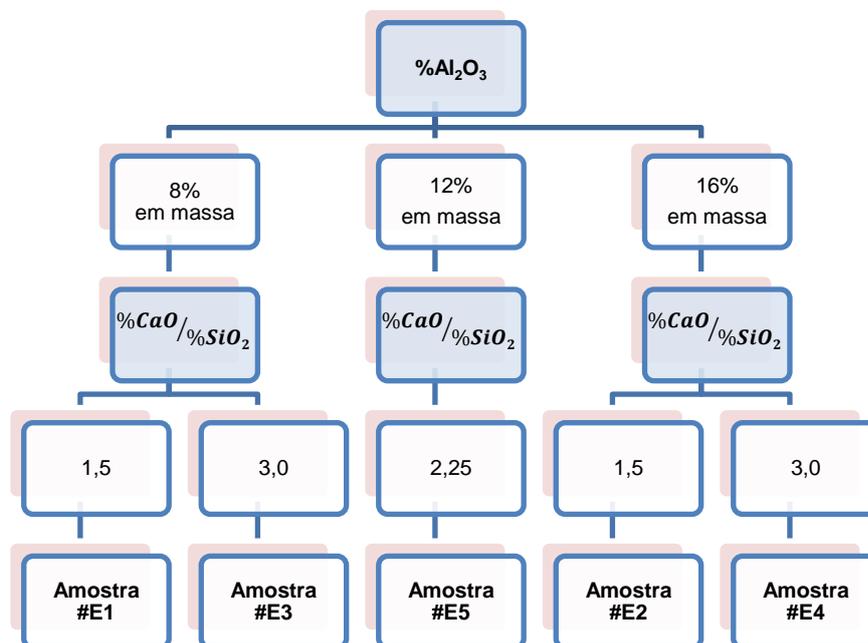
PARTE INDUSTRIAL



Fonte: O autor.

As amostras de aço, originadas da barra laminada, foram preparadas de maneira uniforme. Desse modo, em cada experimento se garantiu a mesma massa de aço. As composições utilizadas para as escórias do sistema C-S-A-M foram desenvolvidas considerando a avaliação em 3 (três) níveis de Al_2O_3 (8%, 12% e 16% em massa) e basicidade binária (1,5, 2,25 e 3), conforme ilustrado pelo fluxo da Figura 38. No sistema C-S-A-M, o teor de MgO inicial permaneceu constante em 12% em massa. As escórias foram elaboradas a partir da mistura de pós puros (99%) com base em cada componente.

Figura 38. Fluxograma com níveis de composição química das escórias para experimentos de refino de aço.



Fonte: O autor.

A Figura 38 indica que cada extremo do teor de Al_2O_3 , isto é, 8 e 16% em massa, foi combinado com dois níveis diferentes de basicidade binária, isto é, razão CaO/SiO_2 . Apenas no nível intermediário para o teor de Al_2O_3 , 12% em massa, aplicou-se um nível de basicidade binária, também em valor intermediário (2,25) em relação aos observados nos demais teores de Al_2O_3 na escória. O principal propósito dessas composições é estabelecer uma faixa de conteúdo em Al_2O_3 e basicidade binária, visando cobrir a faixa industrial e, sobretudo, garantir níveis adequados (com variações) de composição de escória visando verificar circunstâncias para remover inclusões à base de alumina do aço líquido, criando diferentes condições termodinâmicas nas escórias com base nessas alterações de composição química.

Na parte industrial, coletas de amostras foram realizadas em uma usina de aços especiais, na etapa de Metalurgia Secundária até o Lingotamento Contínuo, na aciaria. A rota completa de produção de aço pela usina está expressa no próprio fluxograma da Figura 23, juntamente com os momentos de amostragens, sendo eles:

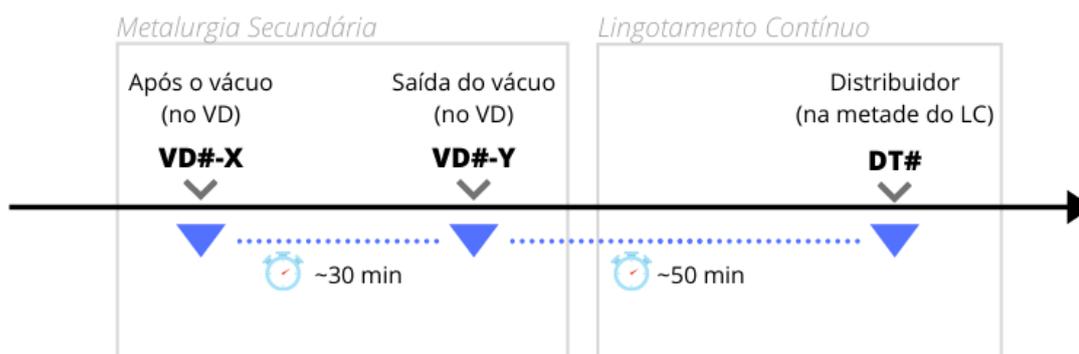
- Imediatamente após a desgaseificação a vácuo – **VD#-X**;
- Na saída da célula de Metalurgia Secundária – **VD#-Y**;
- No distribuidor (quando o nível de aço na panela atinge sua metade) – **DT#**.

O símbolo “#” coincide com o respectivo número da corrida. Nas amostras VD#-X, coletaram-se amostras de escória e aço. Nas demais, somente aço, uma vez que a escória do processo já é bem estável, sem sofrer alterações. Uma coleta “extra” de aço é realizada em cada momento de amostragem com o uso de um amostrador sem desoxidante, para fins de análise de inclusões posteriormente.

Para os fins de análise, três corridas (C1, C2 e C3) foram acompanhadas e, no total, 9 amostras de aço e 3 amostras de escória foram coletadas. As análises foram desenvolvidas para o aço DIN 25MoCr4, tratado na abordagem experimental desta tese e, assim, foi possível apresentar o aspecto de aplicabilidade dos resultados experimentais com respeito à capacidade das escórias de refino na remoção de inclusões do aço líquido.

O método de obtenção das amostras obtidas através da parte industrial é detalhado através da Figura 39.

Figura 39. Fluxo de amostragem ao longo do processo em planta industrial.



Fonte: O autor.

A Figura 39 esclarece em quais etapas ocorreram as coletas de cada amostra de escória e aço na planta industrial, juntamente com os tempos estabelecidos entre a coleta de cada uma delas. Cabe salientar dois detalhes muito importantes que

afetam de maneira direta a população de inclusões presente no aço e que, notadamente, presenciam-se entre a coleta das amostras VD#-X e VD#Y: as adições de Al e Ca. Esses elementos são introduzidos no aço líquido através de arames (fios), que são ricos nesses componentes. Essas adições afetam as inclusões devido à influência direta no grau de oxidação do aço. O Al atua como desoxidante (além de atender a grade de composição química estabelecida na norma do aço) e, o Ca, principalmente, no tratamento das inclusões formadas pela adição do Al, transformando-as em cálcio-aluminatos. Sendo assim, os efeitos resultantes dessas adições na população de inclusões no aço também serão avaliados.

Nas corridas industriais as medidas típicas de composição química de escória, com relação aos teores de Al_2O_3 e basicidades, na saída da célula de Metalurgia Secundária, são os estabelecidos no quadro da Figura 40.

Figura 40. Esquema com os componentes e índices típicos de corridas industriais do aço DIN 25MoCr4 com faixas mínimas e máximas.

Al_2O_3	$\% \text{CaO} / \% \text{SiO}_2$	$\% \text{CaO} / \% \text{Al}_2\text{O}_3$
<ul style="list-style-type: none"> • 7% em massa (min.) • 9,4% em massa (máx.) 	<ul style="list-style-type: none"> • 1,5 (min.) • 1,9 (máx.) 	<ul style="list-style-type: none"> • 4,9 (min.) • 7,2 (máx.)

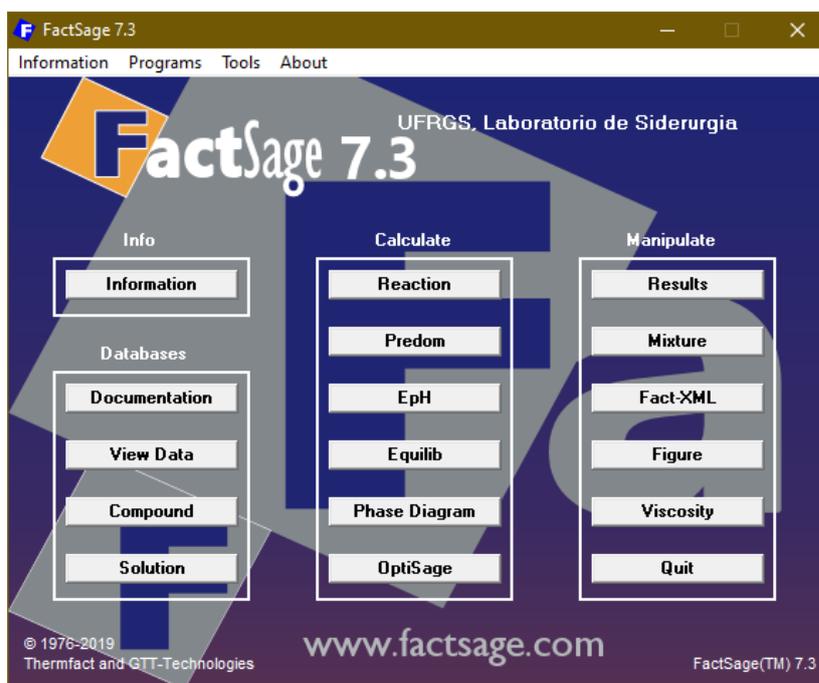
Fonte: O autor.

Da observação da Figura 40, nota-se que as medidas de composição das escórias do aço DIN 25MoCr4, analisadas em diferentes corridas em planta industrial, apresentam faixa estreita. No entanto, com a parte experimental, esses valores são extrapolados para, no nível acadêmico, estabelecer os efeitos e graus de significância com relação ao potencial de refino dessas escórias com vistas à limpeza inclusionária do aço.

3.2.5 Ferramenta de termodinâmica computacional

Nesta tese empregou-se ferramenta de termodinâmica computacional, através do *FactSage*TM, a fim de conduzir análises mais profundas envolvendo as escórias de refino estudadas. Sendo assim, o uso da termodinâmica computacional (via *FactSage*TM) e suas bases de dados (*FToxid*, *FactPS*, *FTmisc* e *Melts*), para discussão aprofundada do tema, inclui-se na parte teórica do presente estudo, conduzindo-se assim uma abordagem termodinâmica. A tela principal do *FactSage*TM na sua versão empregada nesta tese pode ser conferida pela Figura 41.

Figura 41. Tela principal do *FactSage*TM na versão empregada nesta tese e seus módulos disponíveis.



Fonte: *FactSage*TM.

A partir da Figura 41, observa-se que se trata da versão 7.3 do *FactSage*TM. Nesta tese, os módulos empregados foram 3 (três) e estão disponíveis na tela principal (Figura 41), sendo eles:

- (1) *Equilib*: para obtenção das frações sólida e líquida das escórias e suas composições químicas, condição de equilíbrio termodinâmico entre escória e aço e cálculos termodinâmicos para saturação das escórias em MgO e Al₂O₃;
- (2) *Phase Diagram*: para construção de diagramas de fases (ternários e pseudoternários) contendo sistemas complexos de óxidos em altas temperaturas.
- (3) *Viscosity*: para cálculos de viscosidade de escórias líquidas;

As unidades empregadas nesta tese, durante aplicação do *FactSage*TM, foram as seguintes:

- Temperatura: °C
- Pressão: atm
- Energia: J
- Massa: g
- Volume: L

Cada um dos módulos utilizados será detalhado quanto ao seu método de uso nos Capítulos 3.2.5.1 a 3.2.5.3.

3.2.5.1 Cálculos termodinâmicos de equilíbrio

A ferramenta de equilíbrio do *FactSage*TM é muito interessante e, ao mesmo tempo, de grande aplicabilidade. Esse módulo, intitulado *Equilib*, é de simples utilização, uma vez que se tenha conhecimento do seu modo de funcionamento. É a partir desse módulo que se obtém as condições de equilíbrio para uma dada composição química de escória, por exemplo, quando submetida a temperatura e pressão definidas. Esse módulo permite obter diversas informações termodinâmicas para um dado sistema de interesse, sendo essencial como ponto de partida para outras definições do programa computacional.

Basicamente, conforme item (1) da listagem do capítulo anterior, o módulo *Equilib* estabelece quais as fases formadas e suas respectivas quantidades. A partir

disso, pode-se determinar, facilmente, as proporções de fase sólida e líquida e a condição de equilíbrio para um sistema escória-aço.

Além de se obter informações necessárias referentes aos experimentos conduzidos e acompanhamentos em planta industrial, nesta tese, o módulo *Equilib* foi essencial para calcular a distribuição de fases em diagramas ternários específicos, visando estabelecer as regiões com percentual de líquido em três níveis: 50, 75 e 100%. Posteriormente, na análise de inclusões, que será devidamente detalhada nos capítulos seguintes, tornou-se possível plotar as inclusões sobre essas regiões e, então, concluir sobre seus estados termodinâmicos e proceder a uma análise inclusionária mais completa e diferenciada. A partir desse mesmo módulo foi possível, também, calcular os pontos de saturação de escórias em MgO e Al₂O₃ e determinar as viscosidades nas condições de refino.

3.2.5.2 Cálculos termodinâmicos da saturação das escórias em MgO e Al₂O₃

Os cálculos referentes à obtenção dos pontos de saturação em MgO são essenciais para o estudo das escórias C-S-A-M. O método de cálculo termodinâmico empregado no *FactSage*TM, para obtenção dos teores de saturação em MgO obedeceu ao método já empregado por Rocha *et al.* (2017b; 2019) em estudos prévios. Inclusive, salienta-se que os resultados do *FactSage*TM quanto à capacidade de obtenção da saturação em MgO de escórias C-S-A-M foram confirmados experimentalmente pela investigação em MEV (ROCHA *et al.*, 2019).

A obtenção da saturação das escórias em Al₂O₃, por sua vez, foi determinante para o cálculo do índice de força motriz (ΔC) das escórias na remoção de inclusões, estudado por Valdez, Shannon e Sridhar (2006) e estabelecido pela Equação 3 (Capítulo 2.2.4.1). O método para cálculo dos teores de Al₂O₃ de saturação é o mesmo adotado para o caso do MgO (com as devidas substituições dos componentes durante aplicação no *FactSage*TM) e também já foi apresentado oportunamente no trabalho de Alves *et al.* (2021). Desse modo, para facilitar a apresentação do método e torná-la mais concisa, somente o cálculo para MgO será detalhado.

Para dar início aos cálculos de saturação via *FactSage*TM, aplicou-se o fluxo descrito através das Equações 5 a 10. Essas equações auxiliam no processo de

inserção dos dados no módulo *Equilib* do *FactSage*TM. Destaca-se que a saturação em MgO das escórias foi estimada com base em seu projeto de composição química inicial. O cálculo termodinâmico de saturação em MgO também foi empregado nas escórias das corridas industriais estudadas, considerando suas composições químicas medidas. Ademais, é importante salientar que a soma de todos os componentes (com seus teores) deve ser sempre igual a 100%, partindo-se, portanto, da Equação 5, para escórias C-S-A-M.

$$CaO + SiO_2 + Al_2O_3 + MgO = 100 \quad \text{Equação 5}$$

O teor de MgO é valorado como $\langle A \rangle$ e a relação de basicidade binária é estabelecida, respectivamente, conforme as Equações 6 e 7.

$$MgO = \langle A \rangle \quad \text{Equação 6}$$

$$CaO = B_2 * SiO_2 \quad \text{Equação 7}$$

A critério do interesse do usuário, $\langle A \rangle$, que corresponde ao teor de MgO na escória, pode assumir diferentes valores ou faixas de valores. Na presente tese, adotou-se a faixa de 0 a 35% em massa, com o intuito de se identificar, nessa faixa, o início do processo de saturação das escórias.

A seguir, combinando-se as Equações 6 e 7 com a Equação 5, obtém-se a Equação 8:

$$(B_2 + 1) * SiO_2 + Al_2O_3 + \langle A \rangle = 100 \quad \text{Equação 8}$$

Reformulando, tem-se a Equação 9 para SiO_2 :

$$SiO_2 = \frac{100 - Al_2O_3 - \langle A \rangle}{B_2 + 1} \quad \text{Equação 9}$$

Agora, para se obter a relação para CaO, insere-se a Equação 9 na Equação 7 e, então, forma-se a Equação 10:

$$CaO = B_2 * \left(\frac{100 - Al_2O_3 - \langle A \rangle}{B_2 + 1} \right) \quad \text{Equação 10}$$

Finalmente, na tela de inserção dos dados dos componentes do sistema de escória, deve-se obedecer as relações obtidas pelas equações anteriores. A Tabela 9 exemplifica exatamente como as informações devem ser inseridas no módulo *Equilib* do *FactSage*TM.

Tabela 9. Dados de entrada para constituintes do sistema de escórias no *FactSage*TM.

Quantidade (g)	Espécie
$\langle A \rangle$	<i>MgO</i>
$\frac{100 - Al_2O_3 - \langle A \rangle}{B_2 + 1}$	<i>SiO₂</i>
$B_2 * \left(\frac{100 - Al_2O_3 - \langle A \rangle}{B_2 + 1} \right)$	<i>CaO</i>
Valor direto de composição	<i>Al₂O₃</i>

Fonte: O autor.

Após a inserção das informações no programa, conforme a Tabela 9, é importante que o usuário confirme o somatório da quantidade das espécies consideradas. A partir disso, os cálculos termodinâmicos podem ser iniciados.

Através da aba de resultados do *FactSage*TM, obtida após conclusão dos cálculos termodinâmicos, os dados são exportados diretamente para o programa *MS Excel*, para fins de tratamento desses resultados e elaboração dos gráficos desejados para a análise da condição de saturação. Geralmente, adota-se gráficos contendo a fração de sólidos em função do teor de MgO nas escórias (% em massa).

A fração de sólidos é obtida somando-se todos os sólidos formados para um dado teor de MgO e dividindo-os por 100. Tendo em vista que a soma dos componentes de entrada (*input*) no *FactSage*TM deve ser igual a 100%, o resultado fica expresso em g/g. Conforme mencionado anteriormente, o cálculo é realizado de 0 a 35% em massa de MgO, aplicando-se passos de 1% em massa, resultando em

35 pontos para a construção da curva de saturação em MgO em cada sistema de escória.

Para o cálculo da saturação das escórias em Al_2O_3 , deve-se substituir o < A > por Al_2O_3 e inserir o valor direto de composição para o MgO, isto é, ocorre a inversão desses componentes nos dados de entrada estabelecidos na Tabela 9.

3.2.5.3 Cálculo de viscosidade das escórias

O módulo *Viscosity*, no *FactSage*TM, apresenta-se na forma de uma tabela, onde cada coluna representa um componente químico e, as linhas, cada composição de interesse para cálculo da respectiva viscosidade. Após esgotar os componentes químicos, há uma coluna destinada para inserção da temperatura. Destaca-se que todos os dados inseridos devem observar as unidades estabelecidas previamente pelo próprio usuário. Nesta tese, a viscosidade apresenta-se em Pa.s e o banco de dados aplicado pelo módulo é denominado *Melts*.

É importante salientar que o *FactSage*TM, no módulo *Viscosity*, calcula somente a viscosidade para sistemas totalmente líquidos, isto é, nesse caso, a porção sólida da escória deverá ser de 0%. Por essa razão, é muito importante utilizar somente a fração líquida das escórias nesses cálculos, que é obtida diretamente no módulo *Equilib*. Em estudo anterior (ROCHA *et al.*, 2018), as viscosidades para sistemas líquidos de óxidos obtidas via *FactSage*TM apresentaram boa correspondência com valores medidos experimentalmente.

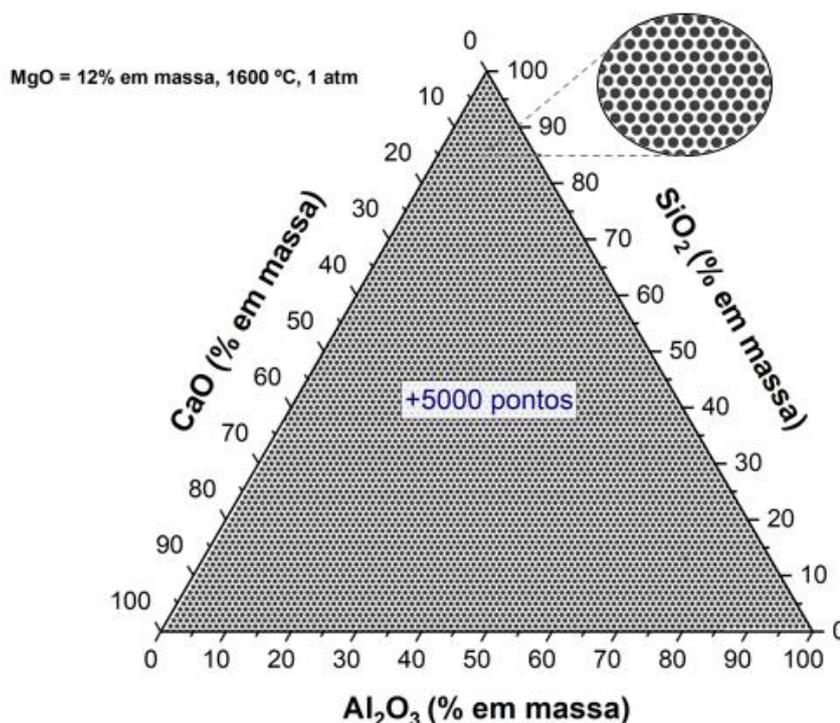
Para o cálculo de viscosidade no *FactSage*TM, basta alimentar o módulo *Equilib* com os dados de entrada de composição química das escórias em termos dos óxidos presentes (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 e MgO) na temperatura (1600 °C) e pressão (1 atm) empregadas e estabelecer o cálculo pelo programa computacional. Na tela de resultados, facilmente é possível identificar a porção líquida e a sólida para fins de análise e suas respectivas composições. Caso o usuário preencha o módulo *Viscosity* diretamente com a composição química medida, por exemplo, durante uma amostragem em planta industrial, sem diferenciar porções líquidas e sólidas, os resultados referentes à viscosidade calculada conterão erro e, assim, inviabilizaram a investigação de fenômenos relacionados. Uma rota detalhada sobre o procedimento

de cálculo de viscosidade no *FactSage*TM está disponível na dissertação de Rocha (2016).

O módulo *Viscosity* é essencial para a determinação do fator da viscosidade líquida (η_l) na Equação 2 (Capítulo 2.2.4), para assim obter, posteriormente, a viscosidade efetiva (levando-se em consideração o efeito dos sólidos) através do modelo de *Roscoe–Einstein*.

Para fins de obtenção de curvas de contorno das fases líquidas e viscosidades em diagramas apropriados foram considerados mais de 5000 pontos no sistema de óxido apresentado pela Figura 42. Esses pontos representam as diferentes composições químicas possíveis dentro desse sistema C-S-A-12%M, e foram devidamente inseridas no módulo *Equilib* do *FactSage*TM para fins de cálculo de equilíbrio termodinâmico. Os resultados obtidos foram aplicados, também, para o cálculo de viscosidades de escórias que, posteriormente, foram implementadas na forma de linhas de iso-viscosidade.

Figura 42. Sistema pseudoternário (C-S-A-12%M) com distribuição de pontos para cálculos termodinâmicos.



Fonte: O autor.

Dessa forma, tanto os resultados de equilíbrio (da distribuição de fases) como de viscosidade, puderam ser representados de maneira gráfica, usando método de interpolação dos resultados do *FactSage*TM através de cada ponto representado pela Figura 42, tornando a avaliação termodinâmica das escórias mais interessante e relevante sob o ponto de vista prático e acadêmico. Essa representação pode ser obtida utilizando-se linguagens de programação robustas, entre elas *Python* e *R* ou, ainda, programas gráficos de uso comercial.

A construção de diagramas usando o método mostrado anteriormente pela Figura 42, interpolando-se os valores de fase líquida para sistemas óxidos, também foi importante para desenvolvimento dos sistemas ternários (C-A-S e C-A-M) para plotagem de inclusões. Esses sistemas receberam curvas de fase líquida de interesse (50, 75 e 100%) a fim de identificar as inclusões e suas posições nesses diagramas. Esses diagramas ternários propostos são inovadores em termos de representação gráfica e bastante úteis para uma análise de inclusões mais detalhista.

3.3 Métodos para avaliação dos resultados

Este capítulo dedica-se a detalhar as formas de análise empregadas nesta tese, incluindo a avaliação dos resultados de limpeza inclusionária e sua relação com as escórias de refino projetadas nas partes experimental e industrial.

3.3.1 Composição química de escória e aço

Todas as análises químicas das amostras de escória e aço foram desenvolvidas através de equipamentos disponibilizados por parceiros, incluindo outros laboratórios da universidade e empresas, e estão devidamente referenciados em capítulos anteriores.

Particularmente, para a análise de oxigênio total nas amostras de aço, emprega-se o determinador simultâneo de oxigênio e nitrogênio. O oxigênio é medido pela detecção de radiações na região do infravermelho, enquanto o nitrogênio é detectado pela condutividade térmica. O equipamento de análise simultânea desses

elementos exige uma preparação específica da amostra, conforme ilustrado pela Figura 43.

Figura 43. Amostra de aço para análise simultânea de oxigênio e nitrogênio.



Fonte: O autor.

A amostra preparada assemelha-se a um “palito”, mostrado pelo número 2 na Figura 43, que é obtido através da usinagem (com cortes) da amostra maior, representada pelo número 1, na Figura 43. A amostra dedicada à análise química simultânea deve possuir as dimensões aproximadas de 1 mm² em sua seção quadrada e aproximadamente 30 mm de comprimento. Durante a análise, pequenas fatias dessa amostra são cortadas na direção longitudinal para a medição dos teores correspondentes de oxigênio e nitrogênio em equipamento LECO.

3.3.2 Análise de inclusões não metálicas

A análise de inclusões constitui etapa essencial desta tese e o método empregado será detalhado em duas partes: a caracterização das partículas inclusionárias (Capítulo 3.3.2.1) e a avaliação da relação de limpeza inclusionária dos aços com as escórias de refino (Capítulo 3.3.2.2). O método adotado para análise de inclusões também pode ser conferido em estudos de Rocha (2016), Rocha *et al.* (2017a; 2017b), Alves *et al.* (2018), Pereira *et al.* (2018) e Alves *et al.* (2021).

3.3.2.1 Caracterização inclusionária

Na análise inclusionária, caracterizou-se as inclusões no aço através de equipamento ASPEX, mencionado anteriormente, incluindo informações da população de inclusões, considerando as condições anterior e posterior aos experimentos, levando-se em consideração, pois, a interação com a escória. Isso permite identificar, de fato, a capacidade da escória na limpeza de INMs dos aços.

A área considerada para fins de análise corresponde à região ilustrada pelo corte na Figura 44. Para análise, as amostras foram preparadas conforme a norma ASTM E3-11 (*Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens*) e os parâmetros de análise estão representados na Tabela 10, com base na norma ASTM E 2142-01. Yoshioka (2016) descreve detalhadamente os parâmetros que o ASPEX *Explorer* emprega com base nessas normas. Adicionalmente, a mesma autora (YOSHIOKA, 2016) fornece todas as informações sobre o método do equipamento na determinação do tamanho das partículas identificadas, ponto relevante para qualquer estudo relacionado à limpeza inclusionária de aços. De forma sucinta, quando uma partícula é encontrada, através de uma intensidade de pixel pré-definida, o equipamento ASPEX realiza as medições: diâmetro mínimo, máximo, médio e outros. Conforme adotado por Yoshioka (2016), tomou-se como parâmetro para análise as partículas com diâmetro máximo a partir de 4 μm . Atendidos esses e demais parâmetros, o espectro de EDS é ativado e os dados são classificados e registrados no sistema (YOSHIOKA, 2016).

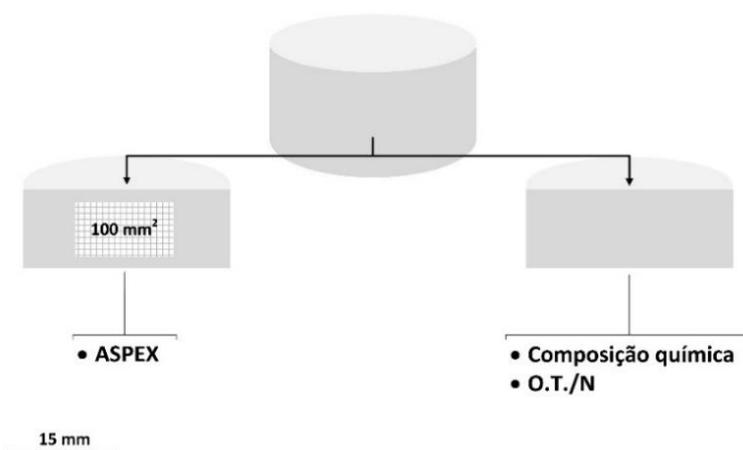
Tabela 10. Parâmetros de análise no ASPEX Explorer.

Parâmetros	Valores
Ângulo entre superfície e feixe de elétrons	90°
Energia do feixe	20 kV
Distância (foco)	~17 mm
Área analisada	100 mm ²
Tamanho mínimo	4 μm
Tamanho máximo	225 μm

Fonte: O autor.

A barra laminada de aço, que origina as amostras menores para os experimentos de fusão, foi analisada em ASPEX previamente com relação à população de inclusões, a fim de se conhecer a condição inicial presente. Após os experimentos de fusão, as amostras de aço são cortadas conforme a representação ilustrada pela Figura 44, a fim de proceder à análise de inclusões em ASPEX.

Figura 44. Região de corte e separação das amostras de aço para análise inclusionária após fusão.



Fonte: O autor.

Conforme é possível notar pela Figura 44, as amostras de aço foram divididas ao meio em duas partes iguais e cada uma dessas partes foi utilizada para as devidas análises. Uma das partes foi submetida à análise de composição química (incluindo a análise de oxigênio total – O.T. e nitrogênio total – N.T.). E a outra metade foi então direcionada para a análise de inclusões propriamente dita, no ASPEX *Explorer*. A região de análise no ASPEX foi a mesma para todas as amostras, com uma área de varredura de 100 mm², localizada do meio à parte superior, onde ocorrem as reações (interações) com a escória. Isso favorece o estudo que busca avaliar a capacidade de diferentes escórias de refino na limpeza do aço.

Para a classificação de inclusões, o ASPEX *Explorer* emprega filtros através de algoritmos de condição para determinar cada uma das inclusões identificadas nas amostras de aço. É importante destacar que somente as inclusões devidamente identificadas e classificadas pelo equipamento foram consideradas nesta tese. Os filtros para classificação estão listados na Tabela 11, conforme adotado também por Yoshioka (2016).

Tabela 11. Filtros de classificação de inclusões no ASPeX Explorer.

Espécie	Regra de classificação
{Unclassified}	Counts<1000
{Unclassified}	Cl>=10
{Unclassified}	K>=10 and Al<10
{Unclassified}	Na>=20
REJECT	Si>=75 and Nb<10
Mg Ovr 75	Mg>=75
{Unclassified}	Ti>=30 and Mn<10 and S>=5 and Al<20
{Unclassified}	Ti>=20 and Mn>=10 and S>=5 and Al<20
{Unclassified}	Ti>=65 and Mn<15 and S<10
{Unclassified}	Ti>=10 and Al>=10 and Ca>=10
{Unclassified}	Ti>=10 and Ca>=10 and Al<10
TiAlMg	Ti>=10 and Al>=10 and Mg>=5 and (Ti+Al)>=65
{Unclassified}	Ti>=10 and Al>=10
Alumina	Al>=90 and Ca<3 and Mg<3
Spinel Pure	Al>=35 and Mg/(Al+Mg+Ca)>=0,15 and (Al+Mg)>=70 AND (100*S/(Ca+Al+S))<10 and Mn<10 and Si<8 and Ca<5
Spinel Rich	Al>=30 and Mg/(Al+Mg+Ca)>=0,10 and Ca<20
MgO 25	Mg>=25
Mn Si Al	Mn>=10 and Si>=10 and Al>=10 and S<5
Mn Si Al	Mn>=20 and Si>=10 and Al>=10
Low Mg Spinel	Al>=35 and Mg/(Al+Mg+Ca)>=0,15 and (Al+Mg)>=70
Spinel light	Al>=35 and Mg/(Al+Mg+Ca)>=0,15 and (Al+Mg)>=70 and Mg>=2
CaS	Ca>=20 and S>=20 and Si<5 and (Mn+Al+Mg)<15
CaS MnS	Ca>=20 and S>=20 and Mn>=20 and Al<20
CaS Other	Ca>=20 and S>=20
C3A	(Ca+Al)>=50 and Al/Ca>=0,2 and Al/Ca<0,4 and Si<20
C12A7	(Ca+Al)>=50 and Al/Ca>=0,4 and Al/Ca<0,8 and Si<20
CA	(Ca+Al)>=45 and Al/Ca>=0,8 and Al/Ca<1,5 and Si<20
CA2	(Ca+Al)>=45 and Al/Ca>=1,5 and Al/Ca<3 and Si<20
CA6	(Ca+Al)>=45 and Ca>2,5 and Al/Ca>=3 and Si<20
Ca Si Al Over 5	Si>=5 and Ca>=5 and Al>=5
Mn Si	Mn>=20 and Si>=10 and S<10 and Al<3
Mn Si S	Mn>=20 and Si>=10 and S>=10 and Al<3
Alumina	Al>=65
Al Si	Al>=10 and Si>=10 and (Al+Si)>=70 and Ca<10
CaSiAlMg	Ca>=10 and Si>=5 and Al>=10 and Mg>=5
CaSiAl	Ca>=10 and Si>=5 and Al>=10
CaSi	Ca>=10 and Si>=5
{Unclassified}	Mn>=10 and S>=10 and (Mn+S)>=50

Fonte: Yoshioka (2016).

3.3.2.2 Avaliação da remoção de inclusões pela escória

Posteriormente à identificação do perfil inclusionário dos aços, é possível avaliar a remoção de inclusões pela escória, através da observação de vários parâmetros relacionados às inclusões: espécies classificadas, composição química, densidade e distribuição de tamanho (diâmetro). A densidade de inclusões é obtida diretamente pela razão do número de inclusões classificadas e da área da amostra, conforme Equação 11.

$$Densidade\ de\ inclusões = \frac{Número\ de\ inclusões}{Área\ de\ amostra\ [mm^2]} \quad \text{Equação 11}$$

Tendo-se a caracterização inclusionária nas amostras de aço anteriores ao ensaio de refino dos experimentos, é possível avaliar todas as alterações ocorridas devido à interação entre escória e aço. Isso é possível uma vez que após a interação do aço com a escória há uma nova análise inclusionária. A ação da escória (com diferentes composições químicas) sobre a amostra de aço deverá promover modificações e, principalmente, evolução na densidade e composição química de inclusões presentes no início de cada experimento que serão devidamente identificadas pela análise em ASPEX.

3.3.3 Análise estatística dos resultados

Os resultados encontrados sobre a limpeza inclusionária através da escória passaram por avaliação estatística. Uma das principais motivações de se empregar um método estatístico para análise dos resultados é a característica de elevada limpeza dos aços especiais (com população de inclusões reduzida), o qual apresentam antes mesmo da reação de refino com as escórias projetadas nos experimentos. Dessa forma, em muitos casos, pode não ser tão trivial avaliar índices de limpeza com uma análise mais rasa. Por essa razão, a análise estatística torna-se ponto chave para a determinação de efeitos que, de fato, sejam significativos para o

estudo. Além disso, a avaliação estatística permite interpretar os resultados de forma ainda mais consistente e sistemática, possibilitando a verificação e avaliação mesmo que de pequenas variações observadas dos efeitos de estudo.

A avaliação será contemplada através da técnica de análise de variância ANOVA *One-way* (fator único), tratando-se de uma metodologia estatística bem desenvolvida que avalia a significância entre grupos distintos. No estudo das escórias quanto a sua capacidade de remover INMs, essa avaliação se concentra na análise das diferentes composições químicas consideradas e da verificação da real significância quanto às diferenças observadas em termos da população de inclusões. Inicialmente, a técnica ANOVA exige a consideração de duas hipóteses:

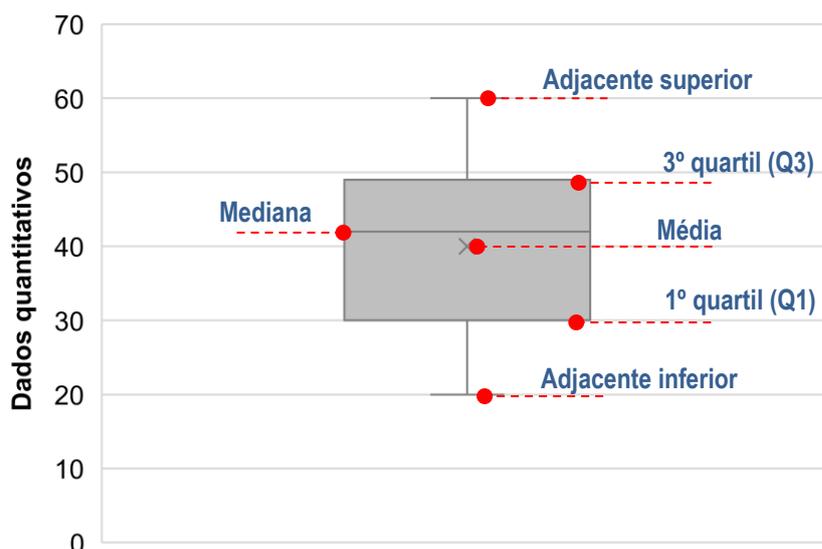
- Hipótese nula (H_0): Todas as médias são iguais
- Hipótese alternativa (H_a): Nem todas as médias são iguais

O resultado é obtido através da análise do p-valor. Quando o p-valor é menor que 0,05 rejeita-se a hipótese H_0 . Isso significa que há diferenças significativas entre as médias dos grupos, provocado pelo fator controlável em estudo (RIBEIRO e CATEN, 2014). No entanto, deve-se estar atento que não são em quaisquer pares que as diferenças são significativas. Para isso pode-se empregar outros métodos, que aplicam comparação entre médias, como o Tukey, para identificar quais pares diferem significativamente entre si.

A análise de variância (ANOVA) a ser realizada será desenvolvida através do programa *Minitab*TM, que é capaz de analisar os dados inseridos e projetar gráficos e relatórios analíticos. No entanto, essa mesma análise pode ser realizada também em outros programas comerciais, como o *MS Excel* através da aplicação de pacotes estatísticos disponíveis como *Add-ins*.

Outra ferramenta estatística empregada nesta tese é através do diagrama de caixa ou *boxplot*. Trata-se de um método gráfico para descrição de um determinado conjunto de dados que apresenta o valor mínimo, valor máximo, mediana, primeiro e terceiro quartil dos dados quantitativos. A Figura 45 ilustra um *boxplot* exemplificativo em detalhes.

Figura 45. Exemplo de representação de dados quantitativos em formato *boxplot*.



Fonte: O autor.

Para fins de esclarecimento das nomenclaturas identificadas na Figura 45, tem-se:

- *1º quartil (Q1)*: 25% dos dados apresentam-se abaixo desse valor;
- *Mediana (ou 2º quartil)*: 50% dos dados apresentam-se abaixo desse valor;
- *3º quartil (Q3)*: 75% dos dados apresentam-se abaixo desse valor;
- *Adjacente inferior*: Mínimo entre os valores até $Q1 - 1,5(Q3 - Q1)$;
- *Adjacente superior*: Máximo entre os valores até $Q3 + 1,5(Q3 - Q1)$.

Atualmente, diversas ferramentas de análise de dados calculam de maneira automática e plotam os gráficos *boxplot* facilmente a partir dos dados disponíveis, como é o caso do próprio *MS Excel*. Nesta tese, o uso dessa representação gráfica será aplicado especialmente para as medidas de oxigênio e nitrogênio totais das amostras de aço, diante das múltiplas medições realizadas por amostra e a avaliação dessas medições requerer que as informações a respeito da distribuição dos valores sejam agregadas e os desvios considerados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na literatura, os estudos que contemplam uma análise apoiada por resultados experimentais e de plantas industriais, conjuntamente, e aplicadas para um mesmo aço objeto de estudo, são escassos. Entende-se, na maioria dos casos, que isso seja reflexo de uma dificuldade de obtenção de dados industriais junto a empresas siderúrgicas, seja por questões envolvendo confidencialidade ou a simples disponibilidade de agenda para acompanhamento da rota de produção. Todavia, nesta tese, a fim de conduzir uma avaliação mais completa e aprofundada sobre o tema de limpeza inclusionária através da escória, torna-se de grande valia a apresentação de resultados experimentais e industriais.

Portanto, neste capítulo, esses resultados serão devidamente apresentados e discutidos, através da divisão entre partes experimental e industrial, a fim de facilitar a compreensão pelo leitor. A abordagem teórica, desenvolvida pela termodinâmica computacional, acompanha ambas as partes.

4.1 Parte experimental

A análise dos resultados será, primeiramente, iniciada pela parte experimental. Assim, ao longo deste capítulo, serão apresentados e discutidos todos os aspectos relacionados ao estudo desenvolvido em escala laboratorial.

4.1.1 Análises químicas

Neste capítulo, os resultados de composição química das amostras de escória e aço da parte experimental serão apresentados.

4.1.1.1 Composição química das amostras de escória

A Tabela 12 consolida as composições químicas medidas das escórias experimentais, após refino dos aços em forno resistivo, através da análise de fluorescência de raios X.

Tabela 12. Composição químicas (% em massa) medida das escórias experimentais.

Amostras	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	FeO	%CaO/ %SiO ₂	%CaO/ %Al ₂ O ₃
#E1	51,32	32,60	7,26	8,68	0,133	1,57	7,06
#E2	39,36	24,69	14,14	21,59	0,205	1,59	2,78
#E3	55,68	19,95	6,15	18,08	0,124	2,79	9,05
#E4	51,69	20,32	13,23	14,67	0,074	2,54	3,90
#E5	54,07	26,06	10,21	9,55	0,098	2,07	5,29

Fonte: O autor.

A Tabela 12 mostra que há uma ampla faixa de basicidade binária e razão C/A (CaO/Al₂O₃) para as escórias estudadas, o que garante uma avaliação mais robusta com relação aos objetivos desta tese. De fato, as amostras foram projetadas para cobrir diferentes faixas de Al₂O₃ e basicidades (vide Figura 38), de modo a identificar os efeitos na limpeza inclusionárias dos aços, isto é, na performance dessas escórias no processo remoção de inclusões do aço líquido.

É importante salientar que a presença de FeO em baixos teores nas escórias detectadas nas amostras pós-experimentais e mostrada na Tabela 12 é resultante das reações envolvendo as amostras de aço com a escória inicial, elaborada a partir de pós puros e sem a presença desse composto. Sabe-se que a presença de FeO, ainda que em pequenas proporções, afeta a viscosidade das escórias (SEOK *et al.*, 2007) e, por essa razão, foi considerada para análise. Com relação ao composto MnO, as escórias apresentaram valores muito baixos, com média de 0,07% em massa. Dessa

forma, a fim de reduzir a complexidade dos cálculos termodinâmicos, não foram considerados.

4.1.1.2 Composição química das amostras de aço

A Tabela 13 mostra as composições químicas das amostras de aço DIN 25MoCr4 da parte experimental, desenvolvida em laboratório. A amostra #A0 identifica a condição inicial das fusões em forno resistivo, isto é, antes do efetivo contato e reação com as escórias de refino em alta temperatura (1600 °C). Ressalta-se que essa amostra foi obtida com o corte e dimensionamento adequado da barra laminada do respectivo aço.

Tabela 13. Composição química medida das amostras de aço experimentais.

Amostras	% em massa												ppm	
	C	Si	Mn	Mo	Al	P	S	Cr	Ni	W	V	Ca	Análise simultânea (via LECO)	
													O.T.	N.T.
#A0	0,21	0,21	0,84	0,38	0,019	0,018	0,024	0,74	0,10	0,007	0,006	0,0009	21/20/15 (18,7)	59/60/65 (61,3)
#A1	0,20	0,27	0,83	0,39	0,006	0,019	0,008	0,73	0,11	0,007	0,006	0,0003	12/7/5 (8)	48/49/49 (48,7)
#A2	0,19	0,30	0,79	0,39	0,005	0,019	0,006	0,73	0,11	0,007	0,005	0,0003	13/6/9 (9,3)	47/47/37 (43,7)
#A3	0,19	0,23	0,83	0,38	0,010	0,019	0,002	0,73	0,11	0,007	0,006	0,0003	3.4/0.6/- (2)	51/50/50 (50,3)
#A4	0,19	0,23	0,82	0,37	0,011	0,019	0,002	0,72	0,10	0,007	0,006	0,0003	8/9/- (8,5)	49/48/50 (49)
#A5	0,20	0,26	0,84	0,42	0,009	0,019	0,003	0,73	0,11	0,007	0,005	0,0003	-/3/4 (3,5)	55/55/54 (54,7)

#A0: amostra inicial de aço (barra laminada);
 () média aritmética entre as medidas;
 - sem medida ou valores muito baixos.

Fonte: O autor.

A análise da Tabela 13 permite assegurar sobre a composição química do aço DIN 25MoCr4 através dos experimentos desenvolvidos. Em termos de composição e comparativamente à amostra inicial (#A0), as maiores variações são observadas nos elementos de enxofre (S), alumínio (Al), Ca (cálcio), oxigênio total (O.T.) e nitrogênio total (N.T.). Ressalta-se que, durante os experimentos, não houve adições de elementos no aço, portanto as alterações observadas são resultantes da ação das escórias.

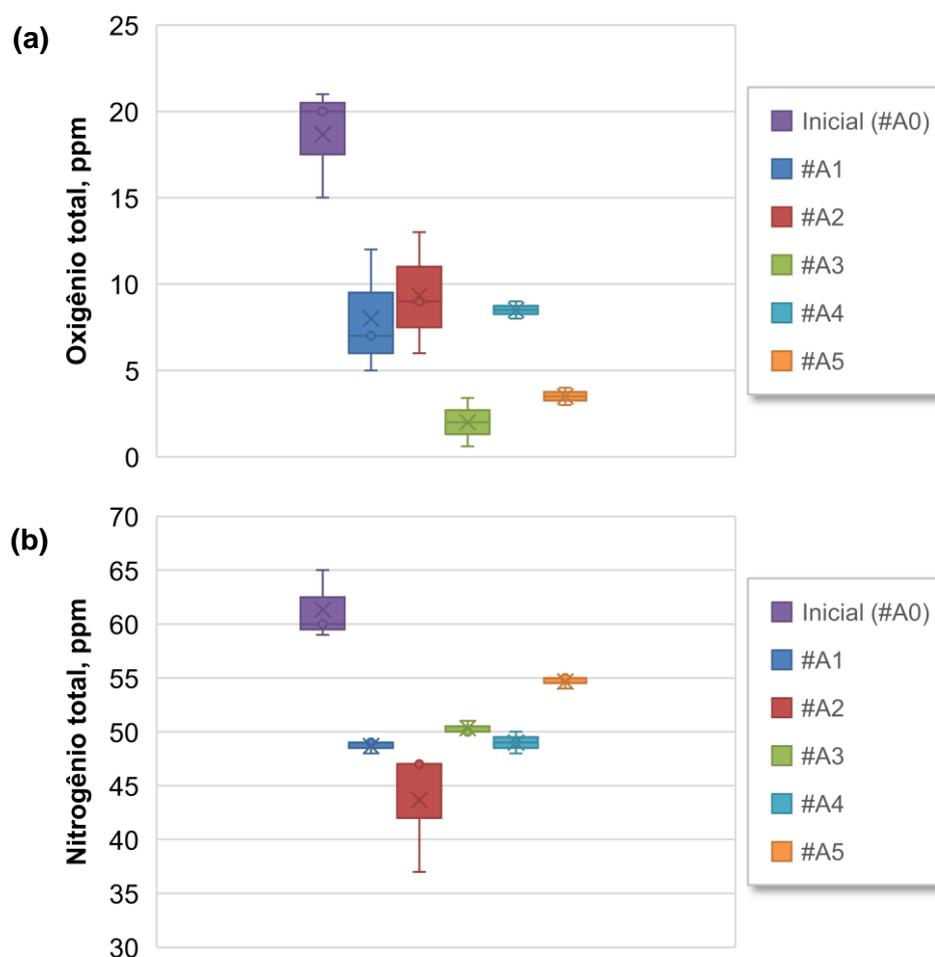
De acordo com as medidas, o cálcio diminuiu seu teor inicial no aço de 9 ppm para 3 ppm em todas as amostras experimentais. Nesse caso, não houve transferência de cálcio da escória para o aço. Nota-se, também, decréscimo nos teores de Al, S e nas medições simultâneas de O.T. e N.T. Esses casos serão detalhados a partir do Capítulo 4.1.2.

4.1.2 Efeitos e relações com o oxigênio total e enxofre do aço

O oxigênio total exerce papel importante no cenário de limpeza de aços. Isso porque o oxigênio total representa um índice de limpeza dos aços capaz de ser medido de maneira mais prática e rápida, quando comparado a uma análise de inclusões, por exemplo. É, assim, muito empregado em ambiente industrial e possibilita de maneira indireta a obtenção do grau de limpidez de um determinado aço especial.

Nesse âmbito descrito, a Figura 46 mostra, em formato *boxplot*, os teores de oxigênio total e nitrogênio total medidos nas amostras de aço submetidas ao estudo experimental, complementando a Tabela 13 das composições químicas das amostras de aço.

Figura 46. *Boxplots* dos teores de (a) oxigênio total e (b) nitrogênio total medidos nas amostras experimentais do aço DIN 25MoCr4.



Fonte: O autor.

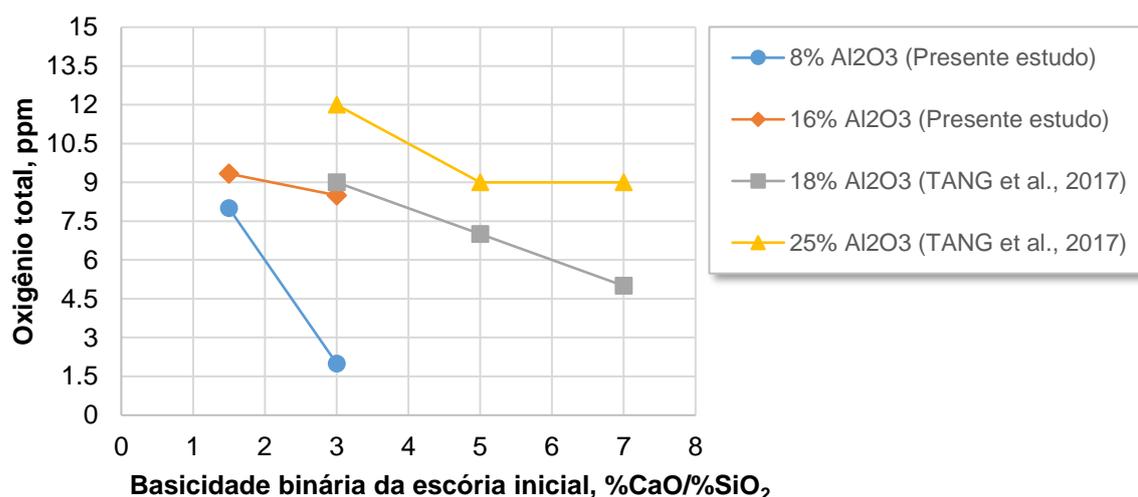
O *boxplot*, ferramenta gráfica e estatística para representar a distribuição de dados, mostra-se de grande valia para as análises de oxigênio e nitrogênio totais. Isso porque a análise de oxigênio total em aços, em particular, é bastante sensível às condições da amostra, portanto se torna altamente aconselhável a realização de mais de uma medida em cada amostra. Dessa forma, verifica-se que as medidas realizadas podem apresentar elevados desvios uma das outras, para uma mesma amostra.

Nos *boxplots* da Figura 46, o “x” no interior das caixas representa a média aritmética das medições realizadas em cada amostra de aço, considerando até 3 medidas. A Figura 46 mostra, claramente, a queda do oxigênio total médio nos aços, em comparação com a amostra inicial. Nas amostras experimentais, parte-se de um teor médio de 18,7 (amostra #A0) para, no máximo, 9,3 ppm (amostra #A2). Nas

demais amostras, os valores médios medidos ficaram abaixo desse limite, indicando ainda melhores condições de limpeza nos aços.

A diminuição do oxigênio total dos aços é explicada por reações físico-químicas que ocorrem durante o processo de refino, seja de forma forçada (através de práticas industriais) ou mesmo natural como, por exemplo, a flotação de óxidos em direção à escória, que ascendem no aço líquido por diferença de densidade e tamanho. Salienta-se, contudo, que esse mecanismo de flotação é limitante para partículas maiores. Durante o processo de refino em meio industrial, os fatores mecânicos são os predominantes. Fato é que as escórias, pela sua simples presença cobrindo o aço líquido, desencadeiam a ocorrência de reações. Essas reações moldam o produto siderúrgico, pois são capazes de afetar diretamente as suas características químicas e, especialmente, suas propriedades mecânicas (GU *et al.*, 2019; SUN *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2020; XIAO *et al.*, 2021). No contexto dessas reações, a Figura 47 ilustra o comportamento do oxigênio total dos aços frente às alterações na composição da escória inicial, em termos da basicidade binária (CaO/SiO_2) e do teor de Al_2O_3 , concomitantemente.

Figura 47. Efeito da basicidade binária e do teor de Al_2O_3 na escória inicial no oxigênio total do aço durante etapa experimental.



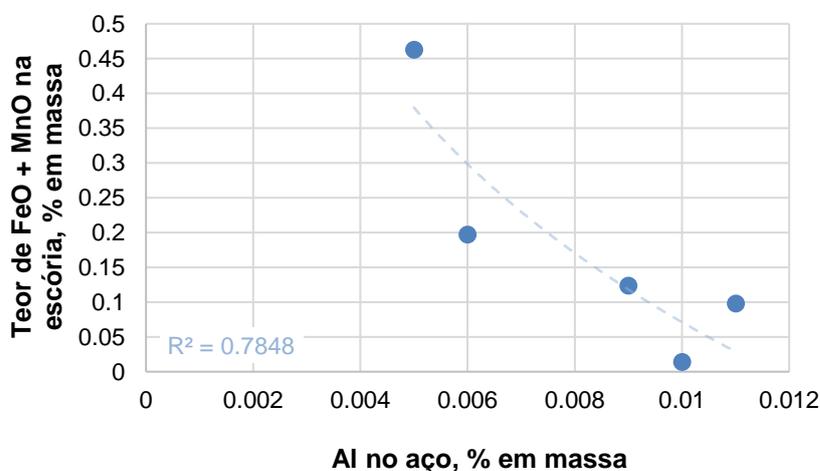
Fonte: O autor.

Para a indústria do aço, especialmente a de aços especiais, a redução do oxigênio é essencial para garantir o produto de qualidade almejado. O projeto de

escórias é uma estratégia poderosa para isso, conforme evidencia a Figura 47. Alterações de basicidade binária para teores específicos de Al_2O_3 já se mostram eficazes na redução do oxigênio total dos aços. A Figura 47 ilustra, ainda, que para um mesmo teor de Al_2O_3 na escória inicial e variando-se a basicidade binária, tem-se uma redução do oxigênio total no aço. Esse mesmo efeito foi observado por Tang *et al.* (2017), ao estudar também um aço especial (50CrVA) com médio teor de carbono, para fabricação de molas de suspensão de automóveis e maiores teores de Cr e V, comparativamente ao aço desta tese. De acordo com os autores (TANG *et al.*, 2017), o aumento da basicidade provoca o aumento da atividade de CaO na escória e a redução das atividades da SiO_2 e Al_2O_3 , e a capacidade da escória na absorção de Al_2O_3 , portanto, aumenta, sendo ponto chave para o decréscimo das inclusões no aço, bem como para obtenção de menores níveis de oxigênio total. Adicionalmente, com relação ao efeito dos teores de Al_2O_3 na escória inicial, a Figura 47 mostra para um mesmo aço e para uma mesma basicidade binária inicial que quanto menor a Al_2O_3 , tanto menor é o oxigênio total medido. É importante particularizar que essa análise só é possível diante de níveis iguais ou similares de Al_2O_3 na escória para diferentes basicidades binárias.

Outro efeito a ser observado é com relação à oxidação da escória, isto é, aos teores de FeO e MnO presentes com a própria composição química do aço, em termos de Al, conforme apresentado pela Figura 48.

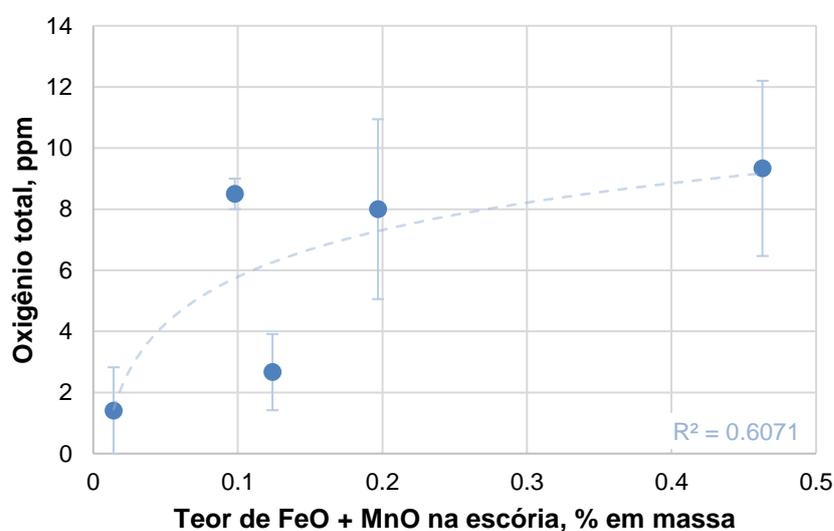
Figura 48. Conteúdos de FeO e MnO na escória em função do Al presente no aço.



Fonte: O autor.

A Figura 48 mostra um comportamento de decréscimo do índice de oxidação da escória em amostras de aço com maiores níveis de Al. Isso pode ser um indicador para uma possível relação entre o índice de oxidação da escória com o do aço, uma vez que o Al atua como desoxidante, diminuindo o nível de oxigênio ativo do aço. Nessa circunstância, apresenta-se a Figura 49, que mostra a relação da escória com o aço, em termos de oxidação.

Figura 49. Efeito dos conteúdos de FeO e MnO da escória no oxigênio total do aço.

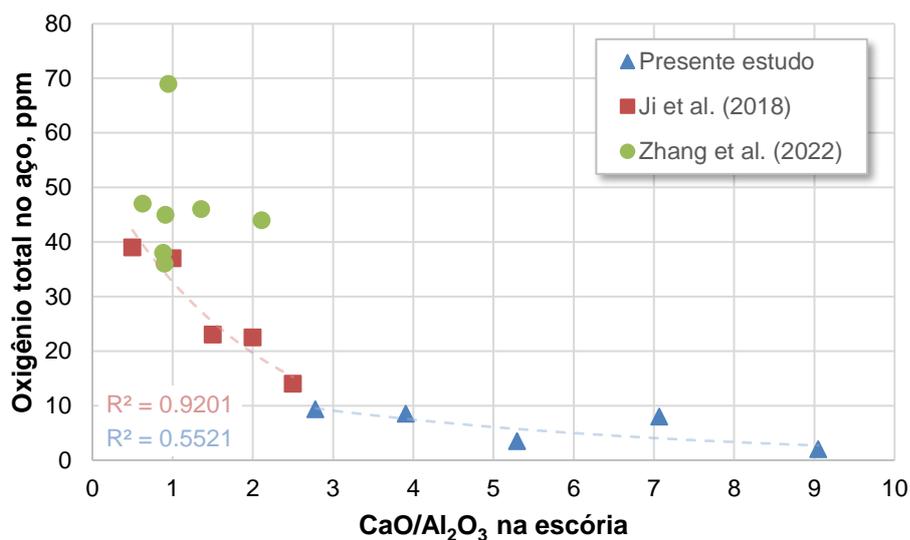


Fonte: O autor.

Os teores de FeO e MnO são frequentemente usados como indicadores indiretos do grau de oxidação do banho líquido, especialmente no ambiente industrial, levando-se em consideração observações de Ji *et al.* (2018). Nesse sentido, a Figura 49 mostra que ainda que os teores de FeO somados ao MnO e a própria diferença entre eles seja pequena, não excedendo a valores de 0,46% em massa, nota-se uma razoável relação com a oxidação do aço. À medida que a escória apresenta maiores níveis de FeO e MnO, há uma crescente condição para um aço mais oxidado, isto é, com maior teor de oxigênio total. Esse comportamento exemplifica que a composição química da escória traz reflexos para o aço, reforçando a relação do grau de oxidação no sistema escória/aço.

Ainda nesse contexto dos reflexos das escórias no aço líquido, apresenta-se a Figura 50, que trata a respeito do efeito da razão C/A na escória nos teores de oxigênio total medidos.

Figura 50. Efeito da razão C/A da escória inicial no oxigênio total do aço.



Fonte: O autor.

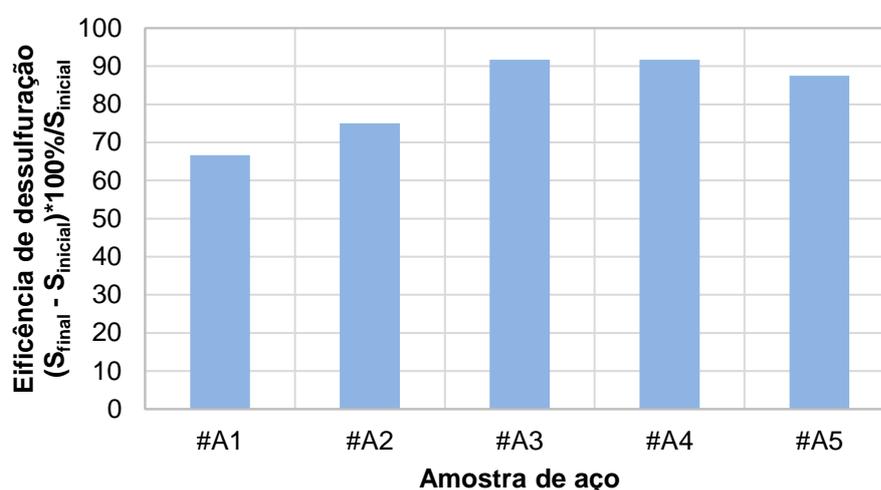
A influência da razão C/A também exerce papel relevante no oxigênio total do aço, conforme mostrado pela Figura 50. A queda do oxigênio total com o incremento da razão C/A na escória foi igualmente exposta em estudo conduzido por Ji *et al.* (2018). Por outro lado, nos resultados de Zhang *et al.* (2022), apesar de não se identificar correlação clara, com base nos dados coletados em seu trabalho, é importante salientar a influência de menores razões de C/A na escória no oxigênio total do aço. O conjunto total de dados informa a tendência global de incremento na oxidação do aço com uso de escórias de baixas razões C/A, especialmente menores de 1.

A interpretação evidenciada pela Figura 50 também vai ao encontro da ilustração em sistema ternário C-S-A do estudo de Valdez *et al.* (2006), que apresenta o ganho de força motriz para dissolução de inclusões à base de Al₂O₃ quando se aproxima a escória da região de saturação de CaO e, por conseguinte, aumento da razão C/A. Nesse mesmo entendimento, Ji *et al.* (2018) complementam que aumentar

a razão C/A promove um ganho de capacidade das escórias na absorção de inclusões.

Avançando para o contexto da dessulfuração, de maneira esperada, o teor de enxofre (S) apresentou variações nas amostras de aços, tomando-se como base o teor inicial presente na amostra #A0. A Figura 51 mostra, em forma gráfica, o comportamento da evolução do S nessas amostras, levando-se em consideração a diferença observada nesses teores e o estabelecimento da eficiência de dessulfuração em escala de 0 a 100%.

Figura 51. Eficiência da dessulfuração (%) identificada em cada amostra de aço.



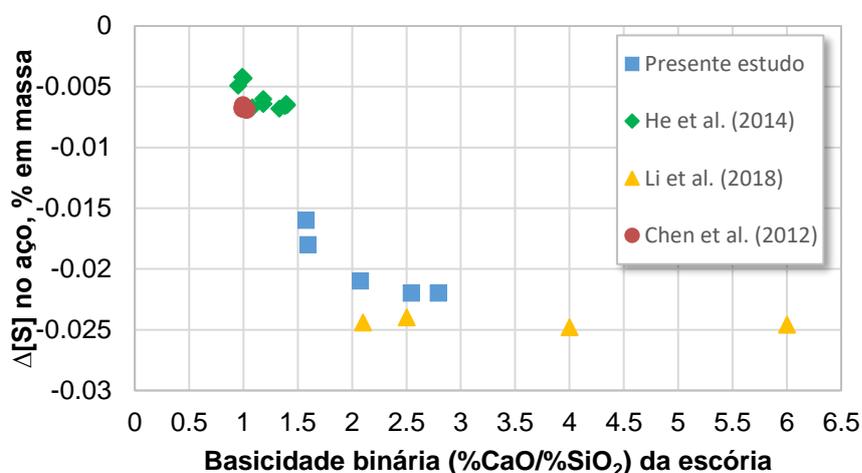
Fonte: O autor.

Tendo em vista que a eficiência de dessulfuração foi positiva em todos os cenários, conforme apontado pela Figura 51, nota-se que a variação de S foi de queda nas amostras de aço. Em todas as amostras, a eficiência da dessulfuração superou 66%, apresentando valores de até 91,6%. Esse processo de dessulfuração é atribuído à presença de escória do sistema C-S-A-M, sendo resultado das reações envolvidas com o aço, conduzidas em alta temperatura, e que convergem com as observações de Steneholm *et al.* (2013). Na prática industrial, reduções de S na ordem de 50% são comuns e podem ser observadas, por exemplo, em cerca de 20 min de processo de degaseificação a vácuo, em relação às concentrações iniciais desse elemento (STENEHOLM *et al.*, 2013; ROCHA, 2016). No entanto, para fins de atendimento a

especificações de composição química de aços, é comum existir a prática de injeção de fios de S, o que inviabiliza, nesses casos, a avaliação de dessulfuração pelas escórias nas condições industriais.

Uma vez que o processo de dessulfuração efetivo necessita de uma boa interação entre escória e aço, pode-se inferir que nos experimentos conduzidos no forno resistivo houve tal interação, pela queda expressiva de S, uma vez que não houve nenhum outro processo interventivo. É importante destacar que essa condição de interação do sistema escória/aço é essencial, também, para o processo de limpeza inclusonária. Além do estabelecimento dessa interação, proporcionada pelo íntimo contato da escória com o aço líquido, é notável, ainda, que as alterações no teor de enxofre nos aços são diretamente afetadas pela composição química das escórias. Diante disso, apresenta-se a Figura 52, que identifica o efeito da variação do S no aço em função do teor da basicidade binária das escórias.

Figura 52. Efeito no enxofre do aço em função da basicidade binária das escórias.



Fonte: O autor.

A Figura 52 mostra o efeito, já conhecido e difundido na literatura (CHEN *et al.*, 2013; HE *et al.*, 2014; LI *et al.*, 2018) da basicidade binária das escórias na redução do enxofre do aço, isto é, da dessulfuração. No desenvolvimento do presente estudo, o aumento da razão CaO/SiO₂ da escória levou a um maior decréscimo do teor de S no aço, favorecendo a dessulfuração. Um bom exemplo prático e didático de se

representar esse fenômeno pode ser estabelecido pela Reação 1 (MOURÃO *et al.*, 2007).



A Reação 1 mostra a dessulfuração de um aço ao Al em contato com uma escória rica em CaO. Dessa forma, o sentido da reação é estabelecido da esquerda para a direita, onde o S dissolvido no aço é removido através da interação com o CaO da escória, originando CaS. Assim, quanto maior o teor de CaO (ou maior basicidade binária) da escória fundida, a Reação 1 é deslocada para a direita, favorecendo o fenômeno da dessulfuração.

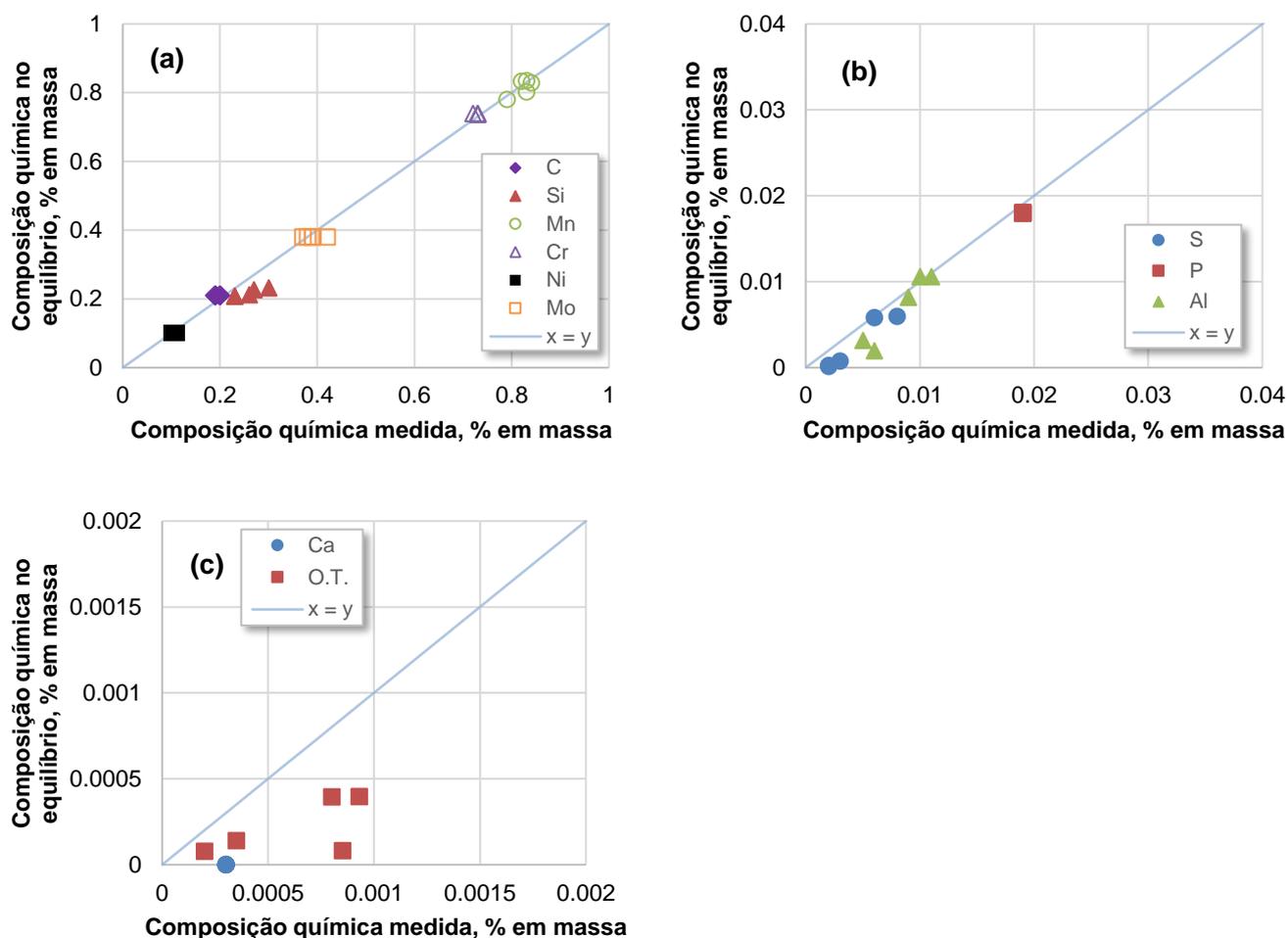
Esse comportamento relacionado à composição química da escória foi observado também em experimentos realizados por outros estudos, em que ambos os resultados também estão ilustrados na Figura 52, para uma ampla faixa de basicidade binária. A maior queda do enxofre, ou o maior efeito dessulfurante, foi observado pelo aço estudado nesta tese durante a parte experimental, em que o aumento da basicidade binária, de 1,57 a 2,79, resultou no maior índice de variação do enxofre, indo de -160 a -220 ppm, comparado ao teor inicial de enxofre na amostra de aço (de 240 ppm ou 0,024% em massa).

4.1.3 Equilíbrio termodinâmico entre escória e aço

Com a análise das diferentes composições químicas de escória e aço apresentados na Tabela 13, torna-se relevante, também, verificar o comportamento do equilíbrio termodinâmico para essas amostras estudadas, considerando a temperatura experimental de 1600 °C. A partir disso, torna-se conveniente comparar os resultados reais (medidos) com os calculados (previstos) termodinamicamente. Essa análise é importante por indicar o distanciamento ou aproximação das amostras à condição de equilíbrio, tendo-se como ponto de partida as composições iniciais de escória e aço. As Figuras 53(a), 53(b) e 53(c) mostram os resultados obtidos, via termodinâmica computacional, para a condição de equilíbrio das amostras iniciais de

aço (#A0), em termos dos elementos listados na Tabela 13, quando na presença das composições de escórias iniciais projetadas (Figura 38).

Figura 53. Comparação das composições químicas medidas e calculadas (no equilíbrio) em termos dos elementos (a) C, Si, Mn, Cr, Ni, Mo, (b) S, P, Al, (c) Ca e O.T. presentes no aço. Cálculos via *FactSage*TM 7.3.



Fonte: O autor.

A Figura 53 mostra, no eixo x, as composições medidas para cada elemento químico do aço e, no eixo y, as composições previstas termodinamicamente pelo *FactSage*TM. A partir disso, comparam-se os valores medidos com os calculados. A linha $x = y$ indica os valores em que as medições são exatamente iguais às previsões termodinâmicas. Assim, para qualquer ponto localizado nessa linha equivale afirmar que o equilíbrio foi perfeitamente atingido. Portanto, a análise da Figura 53 permite

observar que os resultados medidos são muito similares aos obtidos para o equilíbrio termodinâmico, uma vez que os pontos estão muito próximos à linha $x = y$. Nesse contexto, evidencia-se que, nos experimentos, a condição de equilíbrio foi atingida para a maioria dos elementos, com exceção ao Ca, O.T. e, em parte, para o Al. A maior diferença é observada para o O.T., que pode ser explicada pela maior sensibilidade das medições em LECO, proporcionando elevadas amplitudes de valores medidos (vide Figura 46) e afetando, assim, a comparação com o equilíbrio termodinâmico.

4.1.4 Termodinâmica das escórias

Neste capítulo, o estudo termodinâmico das escórias será desenvolvido, tendo em vista os resultados obtidos pelo uso de termodinâmica computacional.

4.1.4.1 Distribuição de fases e viscosidade das escórias

Inicialmente, apresentam-se os resultados dos cálculos termodinâmicos relacionados à distribuição de fases sólida e líquida das escórias experimentais, mostrados na Tabela 14, que também apresenta a composição química de suas fases líquidas.

Tabela 14. Distribuição de fases nas escórias antes e após etapa experimental e respectiva composição química da fase líquida a 1600 °C.

Amostra de escória	Etapa experimental	Distribuição da fração de fases		Composição química da fase líquida (SLAGA_#1)*						
		Sólida	Líquida	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	FeO	MgO	%CaO/%SiO ₂	%CaO/%Al ₂ O ₃
#E1	Antes	0,22	0,78	10,21	31,58	45,14	-	13,07	1,43	4,42
	Após	0,36	0,64	11,35	31,09	45,49	0,20	11,87	1,46	4,01
#E2	Antes	0	1,00	16,00	28,80	43,20	-	12,00	1,50	2,70
	Após	0,11	0,89	15,80	27,64	44,05	0,19	12,32	1,59	2,79
#E3	Antes	0,57	0,43	18,31	18,56	58,11	-	5,02	3,13	3,17
	Após	0,66	0,34	18,07	18,59	58,07	0,28	4,99	3,12	3,21
#E4	Antes	0,13	0,87	18,32	18,57	58,07	-	5,03	3,13	3,17
	Após	0,29	0,71	18,61	19,41	56,03	0,09	5,87	2,89	3,01
#E5	Antes	0,35	0,65	18,43	20,89	53,71	-	6,97	2,57	2,91
	Após	0,43	0,57	17,80	22,07	52,32	0,16	7,66	2,37	2,94

* Composição química normalizada para 100%.

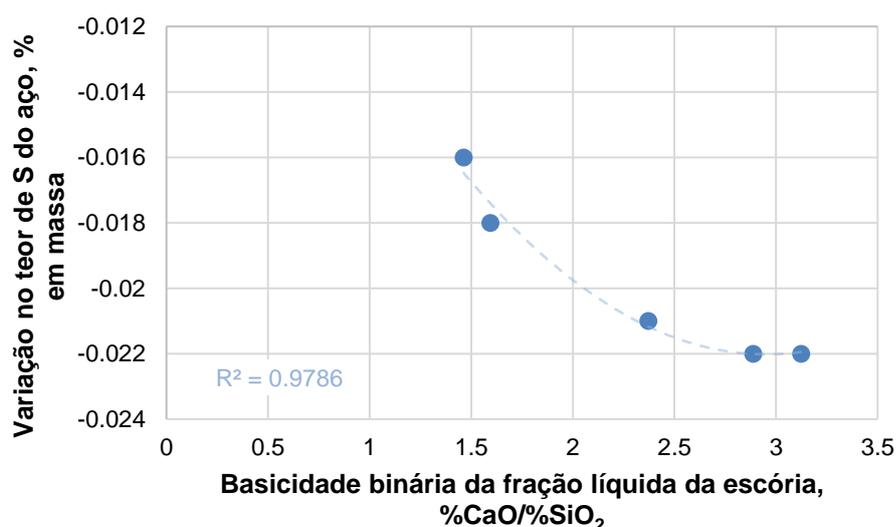
(-) Nas amostras iniciais não há presença de FeO;

Fonte: O autor.

A apresentação da distribuição das fases das escórias a 1600 °C e, especialmente, a composição química da parte líquida é muito relevante, levando-se em consideração que a parte líquida das escórias possui uma maior reatividade e, portanto, maior participação nas reações de refino do aço. A Tabela 14 mostra que, em termos de composição química entre as amostras antes e após experimentos de refino, não houve diferença expressiva, apesar do aparecimento de baixos teores de FeO, pela reação da escória inicial (sem FeO) com a amostra de aço, rica em ferro (Fe). Além do efeito resultante da interação no sistema escória-aço, esse resultado para FeO também pode ser atribuído ao arraste de gotículas de aço líquido para a escória durante os experimentos, fazendo com que a análise de fluorescência de raios X converta para FeO. Na distribuição de fases sólida e líquida, ao contrário, nota-se diferenças mais claras no contexto dos diferentes momentos considerados para as amostras de escória.

Obter informações acerca da porção líquida permite arguir com maior riqueza de detalhes os aspectos do refino de aços. Nesse contexto, por exemplo, é possível realizar uma avaliação do efeito da basicidade binária da porção líquida das escórias no processo de dessulfuração (Figura 54), comparando-o com aquele observado com a basicidade da composição medida, exposto previamente na Figura 52.

Figura 54. Efeito da basicidade binária da fração líquida no teor de S no aço a 1600 °C.



Fonte: O autor.

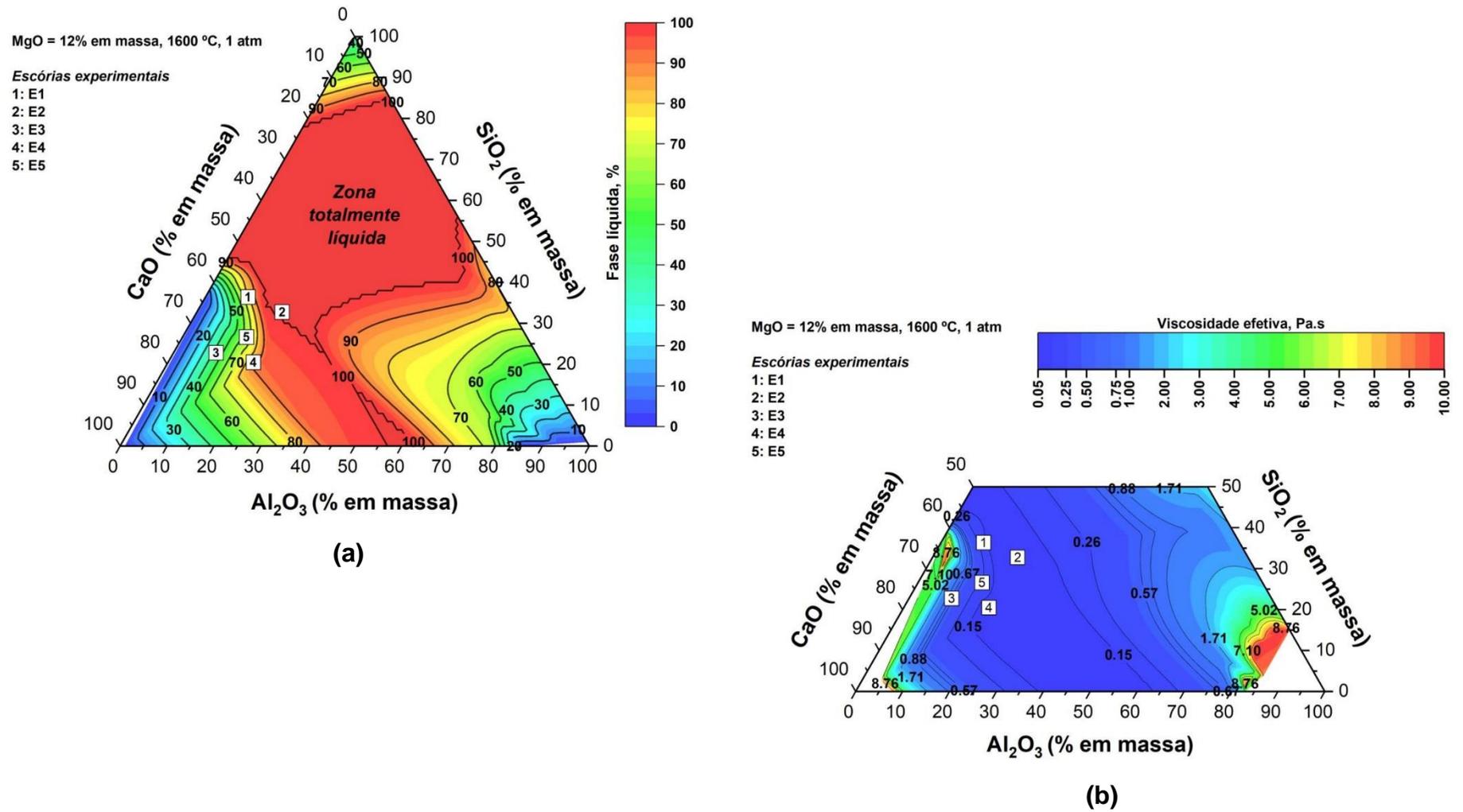
A Figura 54 mostra o mesmo comportamento ilustrado pela Figura 52, que estabelece a redução do S no aço, à medida que se tem um incremento da basicidade binária da escória. Nota-se, ainda, que há um elevado coeficiente de determinação (R^2) para a curva ajustada na Figura 54. Isso denota a maior capacidade reativa dessa porção líquida, ganhando maior relevância no contexto da reação de dessulfuração.

A Tabela 14 indica, ainda, as distribuições de fases típicas de escórias de refino secundário que não são totalmente (100%) líquidas, ou seja, na prática há também presença de sólidos (>0%). No acompanhamento industrial desta tese serão apresentadas as frações de fase das escórias nas corridas industriais e será, então, possível realizar uma comparação e verificação dessa situação.

Com o intuito de se difundir o conhecimento em relação às viscosidades de escórias calculadas pelo *FactSage*TM e via modelo *Roscoe–Einstein*, ou seja, para composições químicas dentro e fora da região líquida, desenvolveu-se um método gráfico, conforme detalhado no Capítulo 3.2.5.3, em diagrama pseudoternário. Esses diagramas são capazes de prever, para diferentes composições químicas, as estimativas para proporções entre fases líquida e sólida e, especialmente, viscosidades. Ainda, esses diagramas podem ser interpretados como ferramenta para mapeamento e tomada de decisão junto ao processamento de aço líquido através da escória, atendidas as ponderações relacionadas às limitações das previsões termodinâmicas e modelo *Roscoe–Einstein*.

Na Figura 55(a) tem-se a distribuição da fase líquida ao longo de todo o diagrama e, na Figura 55(b), as iso-viscosidades na região delimitada até 50% em massa de SiO_2 juntamente com a escala de cores correspondente. Em ambos os casos, os diagramas são válidos para 1600 °C. As composições químicas das escórias experimentais estão plotadas nesses diagramas, de modo a mapear essas composições diante de todo o sistema de óxidos e potencializar a análise termodinâmica dessas escórias.

Figura 55. Diagrama pseudoternário C-S-A-12%M a 1600 °C com (a) curvas de nível contendo percentual de fase líquida e (b) curvas de iso-viscosidade em Pa.s.

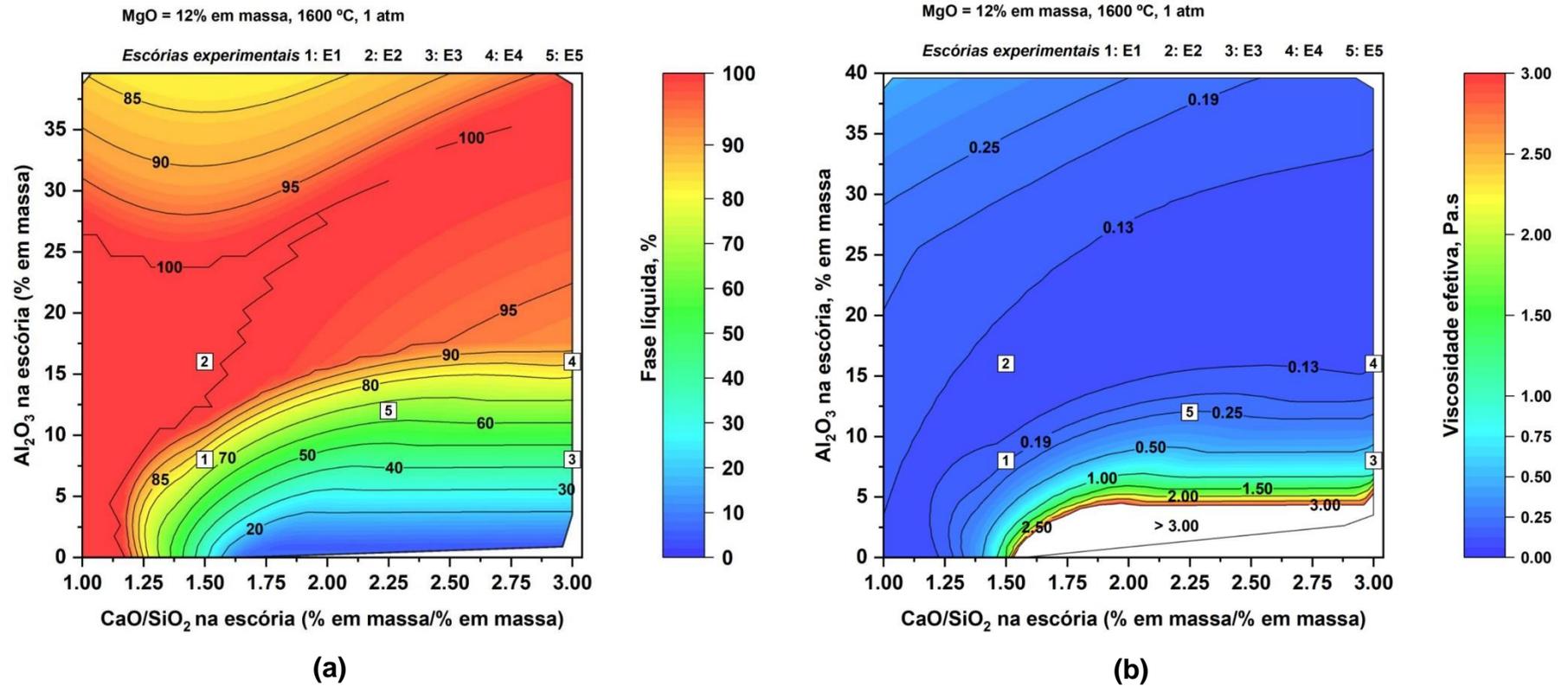


Fonte: O autor.

Na prática, os diagramas da Figura 55 não são utilizados em sua totalidade, tendo em vista que as regiões de interesse para o ambiente de Metalurgia Secundária são restritas a baixos teores de SiO_2 e Al_2O_3 . Portanto, para a indústria siderúrgica, o interesse reside na metade inferior do sistema ternário apresentado. No entanto, para fins acadêmicos, é indispensável o conhecimento do sistema completo. Frisa-se que os diagramas apresentados na Figura 55 representam as previsões termodinâmicas exclusivamente para o sistema C-S-A-M com 12% em massa de MgO, isto é, C-S-A-12%M. Nesse caso, a análise de escórias com composições diferentes em MgO ou outros sistemas de óxidos não são aplicáveis.

Pela Figura 55, na zona 100% líquida, a viscosidade claramente diminui à medida que se afasta da região da SiO_2 e se avança em direção a saturação de CaO. Considerando-se fora da zona líquida, há um aumento de complexidade do comportamento da viscosidade, dita efetiva (fase líquida com presença de sólidos). Assim, a viscosidade efetiva, identificada pelas linhas mais finas (Figura 55(b)), é afetada pela natureza das fases sólidas formadas (PEREIRA, 2021). Dessa forma, torna-se pertinente adotar, também, outra abordagem gráfica, extraída diretamente a partir dos dados da Figura 55, ao considerar diferentes basicidades binárias e teores de Al_2O_3 , com valores usuais das escórias empregadas na fabricação de aços especiais, principalmente no que diz respeito a esta tese e do aço especial em estudo que é produzido na aciaria. Essa abordagem gráfica encontra-se representada na Figura 56.

Figura 56. Região restrita extraída do sistema pseudoternário C-S-A-12%M a 1600 °C para diferentes basicidades binárias e teores de Al_2O_3 , considerando (a) proporção de fase líquida (%) e (b) viscosidade efetiva Pa.s.

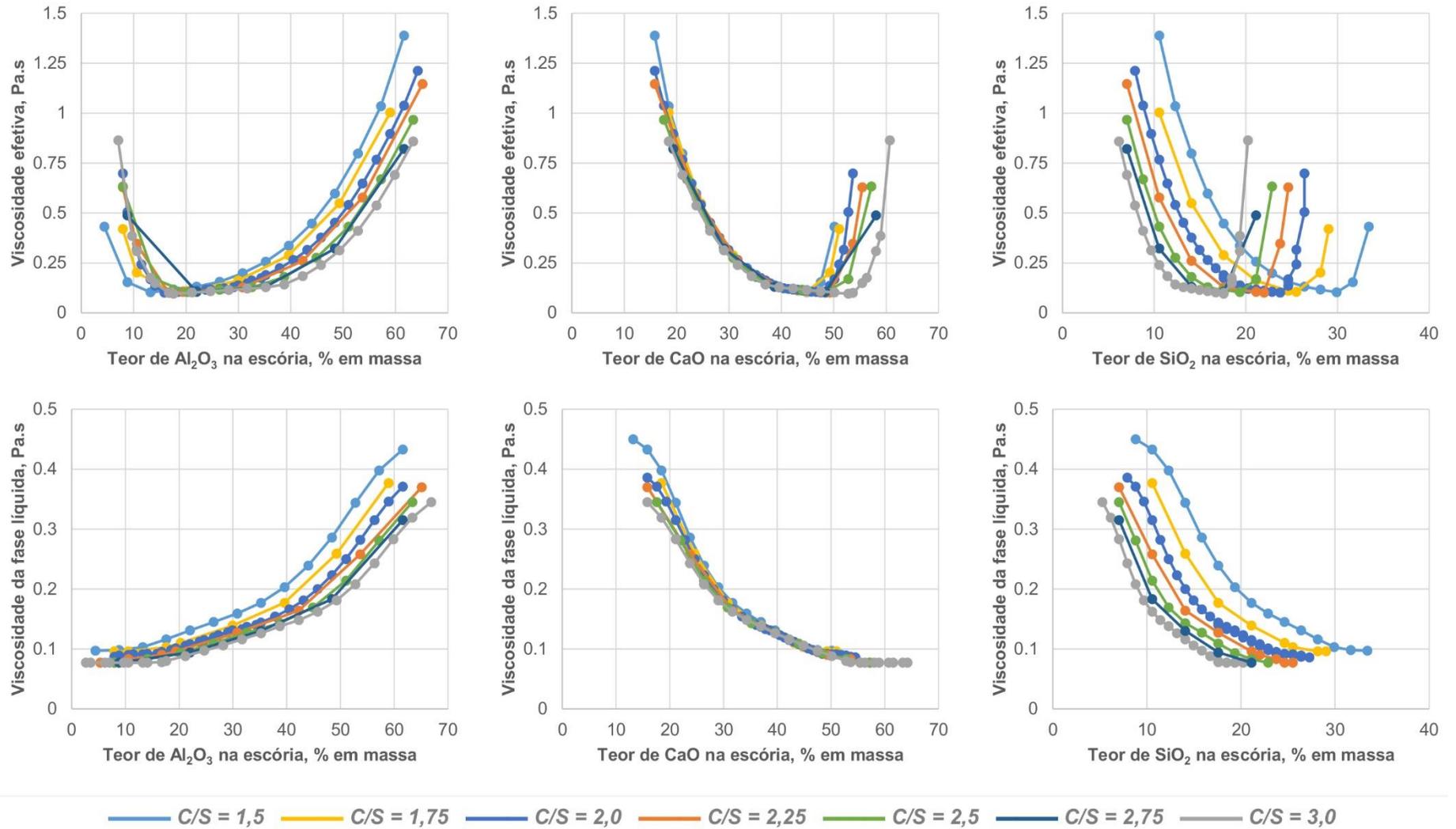


Fonte: O autor.

De maneira esperada, ao comparar as Figuras 56(a) e 56(b), as viscosidades efetivas são menores nas regiões de maior proporção de fase líquida e maiores naquelas regiões onde há pouco percentual de fase líquida. É possível identificar, também, a possibilidade de se atingir os mesmos valores de viscosidade ou fase líquida mesmo que sejam realizadas alterações da composição química do sistema de óxidos. Isso caracteriza, de fato, o conceito de iso-viscosidade, em que relaciona uma mesma viscosidade em qualquer ponto (composição química) sobre a correspondente linha de viscosidade no diagrama de óxidos. Esse comportamento respeita a natureza das fases que são formadas em todo o sistema de óxidos e, portanto, influencia na distribuição dessas curvas de iso-viscosidade ao longo do diagrama.

Basicamente, a viscosidade sofre efeito da composição química e temperatura das escórias (PERSSON, 2006; SEOK et al., 2007; ROCHA *et al.*, 2017b; PEREIRA, 2021). Assim, em uma investigação mais detalhada sobre o efeito de cada óxido presente em sistemas C-S-A-12%M, de maneira isolada e em relação a diferentes valores de basicidade binária, apresenta-se a Figura 57.

Figura 57. Efeito de componentes óxidos das escórias C-S-A-12%M nas suas viscosidades efetivas e das fases líquidas a 1600 °C em Pa.s.



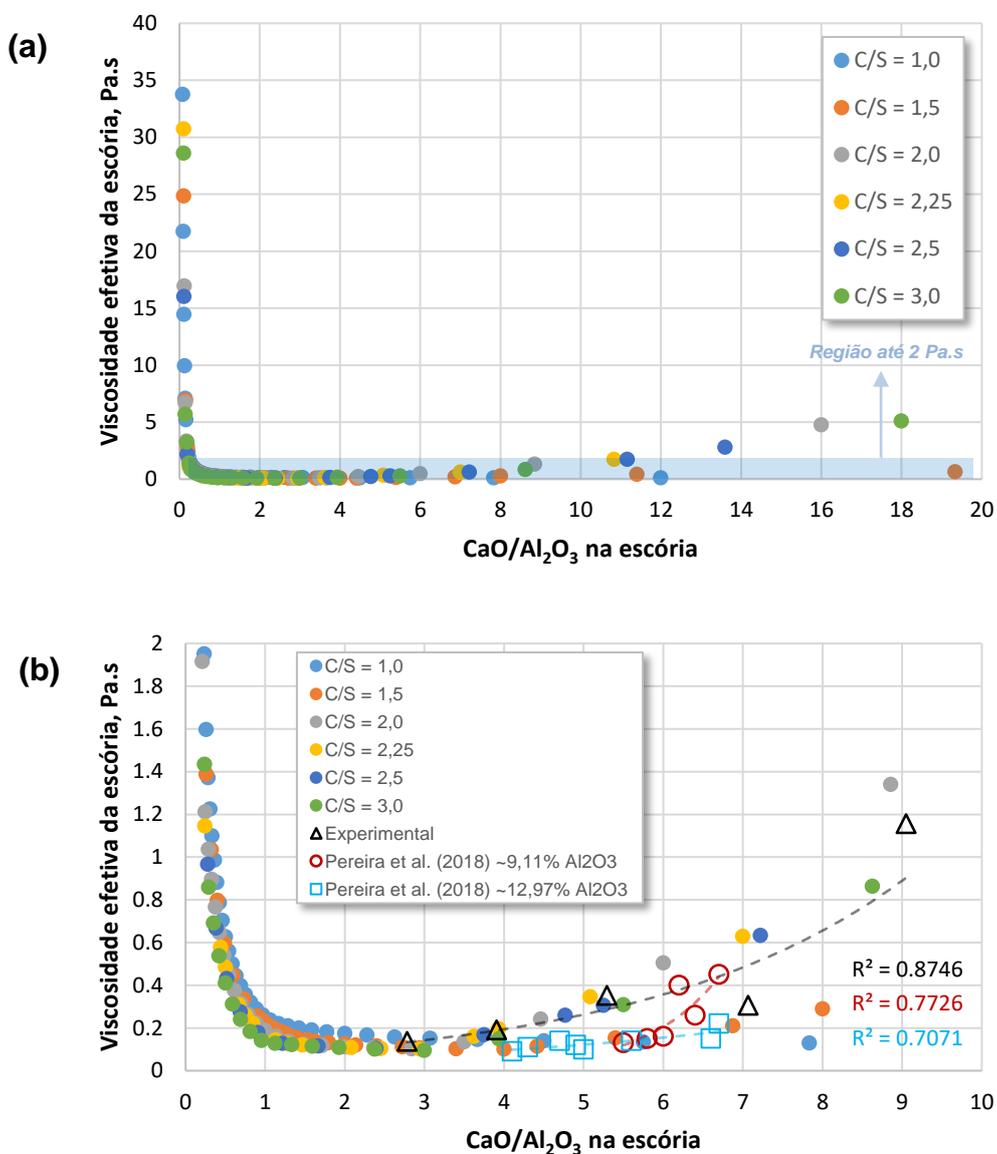
Fonte: O autor.

A Figura 57 mostra que para um dado teor fixo de componente da escória, como Al_2O_3 , CaO ou SiO_2 , as viscosidades da fase líquida são superiores para basicidades binárias (C/S) menores. Com relação à viscosidade efetiva, esse comportamento não é sempre válido, tendo em vista a característica de inflexão das curvas para teores específicos de óxidos. Desse modo, fixando-se SiO_2 (até 17% em massa, aproximadamente), uma menor basicidade (a partir de 1,5) promove maior viscosidade efetiva. Fixando-se Al_2O_3 , esse mesmo comportamento ocorre a partir de 25% em massa desse composto. Por outro lado, fixando-se CaO , somente a partir de 47% aproximadamente desse composto é que se torna evidente a diferenciação das viscosidades para as basicidades consideradas de 1,5 a 3,0. Para teores de CaO abaixo de 47% em massa há sobreposição das curvas e a viscosidade não se apresenta sensível às variações de basicidade binária das escórias.

Adicionalmente, através da Figura 57 é possível identificar dois tipos de comportamentos, independente da basicidade binária das escórias. Os gráficos que avaliam a viscosidade efetiva apresentam uma característica de função parabólica, onde, para a faixa de teores considerados para Al_2O_3 , CaO e SiO_2 , a viscosidade efetiva mostra-se descendente para teores menores e ascendente para teores maiores nesses óxidos. Por outro lado, ao analisar os gráficos da viscosidade da fase líquida das escórias, os efeitos são caracterizados por funções do tipo exponencial, em que as tendências são claramente definidas para os óxidos de Al_2O_3 , CaO e SiO_2 , com a viscosidade sendo aumentada ou reduzida para toda a faixa de óxidos considerada. Essa distinção noticiada entre os comportamentos da viscosidade efetiva e da fase líquida diante dos óxidos é explicada pela influência dos sólidos. Essa influência considerada exclusivamente no cálculo da viscosidade efetiva, manifestada na concepção da Equação 2 de *Roscoe–Einstein*, desenvolve a característica observada na Figura 57. A consideração da presença de sólidos torna evidente o ganho de complexidade das escórias em termos de suas viscosidades.

A relação $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (C/A), além da basicidade binária, representa um importante indicador para a escória e já foi objeto de estudo com respeito ao seu efeito à viscosidade por Pereira *et al.* (2018). Nas escórias experimentais há uma faixa ampla de razão $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, que pode representar também variações em termos de viscosidade. Nesse contexto, a Figura 58 indica a influência da razão C/A na viscosidade efetiva das escórias do sistema C-S-A-12%M, a 1600 °C, através de cálculos termodinâmicos no *FactSage*TM.

Figura 58. Efeito da razão C/A na viscosidade efetiva das escórias C-S-A-12%M a 1600 °C com diferentes basicidades binárias em (a) versão ampliada e (b) com destaque para região até 2 Pa.s.



Fonte: O autor.

A Figura 58 apresenta o efeito da razão C/A na viscosidade da escória, através de cálculos termodinâmicos no *FactSage*TM, partindo-se de uma versão ampliada (Figura 58(a)) e outra considerando uma faixa mais estreita de viscosidade (Figura 58(b)) com representação de dados experimentais e de literatura. Essa abordagem é importante, pois em muitos casos ao se considerar, deliberadamente, uma faixa específica de C/A, pode-se obter interpretações equivocadas, tendo em vista o comportamento global evidenciado pela Figura 58.

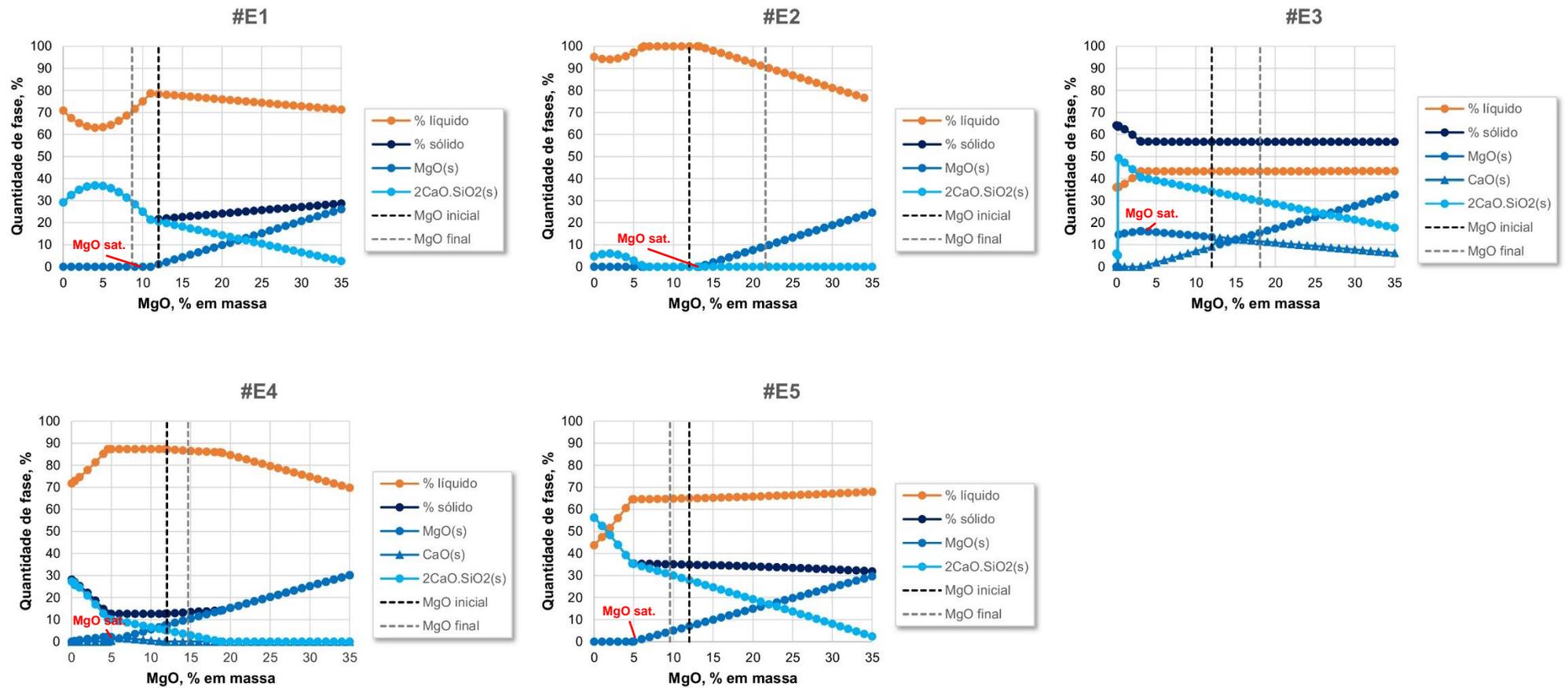
Para valores em torno de até a unidade de C/A, nota-se uma queda abrupta da viscosidade efetiva de, aproximadamente, 35 para menos de 5 Pa.s. No entanto, para fins de Refino Secundário de aços, tipicamente se opera com escórias com viscosidades mais baixas, de modo a favorecer a interação e reações com o aço líquido. Por essa razão, torna-se conveniente adotar a investigação da região em destaque (azul claro) da Figura 58(a), que representa a faixa de viscosidade usual de escórias adotadas no ambiente de Metalurgia Secundária, até 2 Pa.s.

A partir de $C/A = 1$, inicia-se, segundo a Figura 58(b), um comportamento parabólico, fazendo com que haja uma inversão de tendência de queda da viscosidade em torno de $C/A = 4$. Desse modo, há uma inflexão na curva e a viscosidade passa a aumentar, juntamente com a razão C/A. Portanto, resumidamente, o aumento ou a diminuição da viscosidade efetiva das escórias depende da faixa de C/A que se esteja considerando, tendo em vista a clara dependência evidenciada pela Figura 58. A Figura 58(b) ilustra, ainda, essa situação comparativamente a resultados práticos e indica que há convergência, mostrando aumento de viscosidade efetiva em todos os dados com o aumento de C/A na faixa de 2,7 a 9, aproximadamente. Em especial, no estudo conduzido por Pereira *et al.* (2018), com dados de planta industrial, houve boa correlação entre a razão C/A e a viscosidade da escória, mostrando adequação com a previsão termodinâmica e a repercussão experimental.

4.1.4.2 Saturação das escórias em MgO

A saturação das escórias em MgO visa minimizar reações da escória com a parede refratária, que é rica nesse composto. Essas reações são capazes de desencadear a formação de novas inclusões (exógenas), proporcionando um produto siderúrgico de baixa qualidade, uma vez que inclusões ricas em MgO possuem um elevado ponto de fusão (MONAGHAN, CHEN e SORBE, 2005; WANG, GLASER e SICHEN, 2015; ZHAO *et al.*, 2022). Nessa circunstância, o *FactSage*TM, apresenta-se como uma poderosa ferramenta que ajuda na obtenção das condições de saturação das escórias. A Figura 59 ilustra as curvas calculadas via *FactSage*TM para identificação da saturação em MgO das escórias (#E1 a #E5) estudadas nesta tese, além de fornecer informações adicionais sobre outras fases formadas.

Figura 59. Curvas de distribuição de fases líquida e sólida a 1600 °C nas amostras de escória em função do teor de MgO. Cálculos via FactSage™ 7.3.



Fonte: O autor.

A Figura 59 mostra, em linha tracejada, os teores de MgO inicial (cor preta) e MgO final (cor cinza) nas escórias estudadas. Conforme comentado inicialmente, as escórias experimentais foram projetadas para apresentar um mesmo teor de MgO nas amostras, visando atender à comparabilidade de resultados e, ao mesmo tempo, garantir a condição de saturação ou quase saturação. Portanto, o teor de MgO não é considerado como variável, pois se apresenta em quantitativo inicial fixo em 12% em massa em todos os casos. Adicionalmente, o estabelecimento da composição inicial em MgO nas escórias experimentais levou em consideração os teores aplicados na prática industrial, a fim de garantir representatividade.

Dentre as escórias da Figura 59, a amostra #E2 foi a que apresentou maior variação entre esses dois teores, relativamente entre MgO inicial e final. Nesse contexto, há duas hipóteses que podem ter contribuído para obtenção dessa maior diferença, comparativamente às outras amostras de escória. Primeiramente, é possível que, após o experimento, na etapa de separação das amostras de escória e aço dos cadinhos, tenha ocorrido contaminação de partículas ricas em MgO provenientes do cadinho diretamente para a escória, uma vez que parte da escória, em condição pós-fusão, encontra-se em camada incrustada na parede do cadinho. Assim, durante a remoção dessa camada aderente de escória, mesmo que realizada de forma cuidadosa, existe a probabilidade de se arrastar partículas ricas de MgO, próprias do material do cadinho, favorecendo o aumento do teor desse elemento na composição de escória analisada. Por outro lado, a segunda hipótese diz respeito à interação entre escória e cadinho, durante o processo de fusão, em 1600 °C. Através da Figura 59, a escória #E2, na condição inicial, apesar de estar próxima a sua condição de plena saturação em MgO, mostra-se em condição totalmente líquida. Em outras palavras, não há formação de nenhuma fase sólida. Essa escória a 1600 °C, por estar 100% líquida, apresenta um elevado potencial de interação com o material refratário do cadinho, rico em MgO. E, dessa forma, pode proporcionar a incorporação de partículas desse material para sua estrutura, alterando-se sua composição química com aumento de MgO, especialmente. Esse efeito foi reportado por Bartosiaki *et al.* (2014).

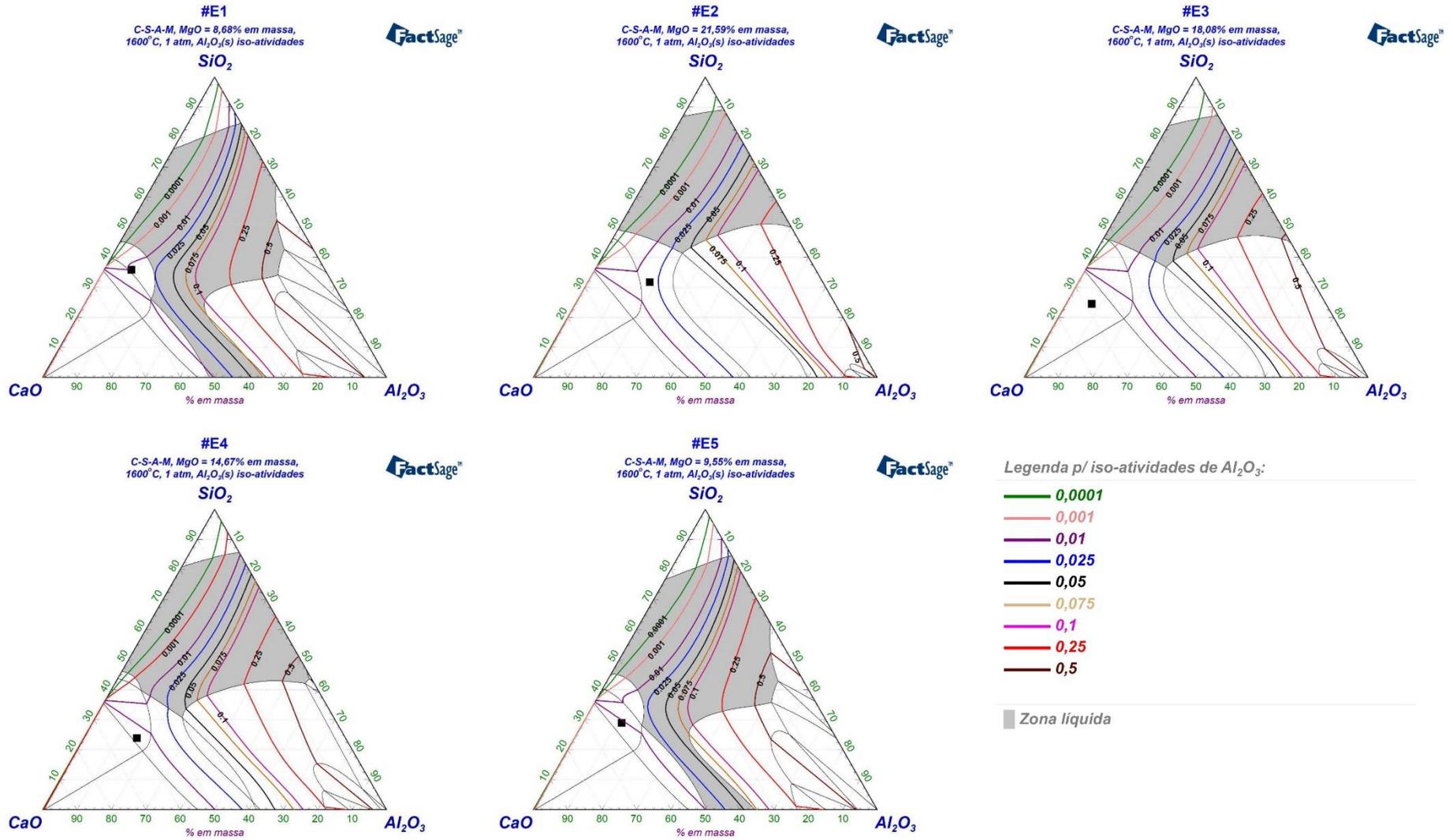
As demais escórias não apresentaram, para toda a faixa de MgO considerada na Figura 59, fase totalmente líquida, noticiando, assim, variações de MgO menores, comparadas à amostra #E2. De fato, variações pequenas são esperadas, tendo em vista a condição da saturação atendida, prevista termodinamicamente via *FactSage*TM.

O emprego de escórias com teores iniciais muito elevados de MgO (condição de supersaturação) não é indicado, pois estimula a formação de inclusões ricas em MgO no aço líquido, originadas de partículas sólidas de MgO precipitadas na interface metal/escória (PARK, GAYE e LEE, 2009; JIANG, WANG e WANG, 2012). No contexto do estudo de tensões interfaciais entre escória e aço, Park, Gaye e Lee (2009) reportam que o uso de escórias com MgO que excedem o seu ponto de saturação, promove diminuição dessa tensão interfacial, justamente pela presença de partículas de MgO aprisionadas na interface escória/aço. Sob o ponto de vista da limpeza de aços, esse decréscimo na tensão interfacial significa que as inclusões levariam mais tempo para se separarem do aço líquido (SHANNON, WHITE e SRIDHAR, 2008), contribuindo para uma menor eficiência no processo de limpeza inclusionária dos aços.

4.1.4.3 Iso-atividades das escórias

No contexto termodinâmico, a atividade das escórias em Al_2O_3 também desempenha papel relevante na capacidade dessas escórias na limpeza inclusionária (YOON *et al.*, 2002; YU *et al.*, 2016; CHEN, HE e WANG, 2020). Sistemas ternários ajudam a estabelecer essas atividades em termos de linhas, ou iso-curvas, que são valoradas em termos da composição química em determinado componente da escória. No caso aplicado nesta tese, apresentam-se as linhas de iso-atividades para Al_2O_3 em sistemas C-S-A-M na Figura 60.

Figura 60. Iso-atividades de Al₂O₃ nas escórias experimentais a 1600 °C. Cálculos via FactSage™ 7.3.



Fonte: O autor

Termodinamicamente, pela Figura 60, em cada sistema pseudoternário a atividade da alumina aumenta em direção ao vértice desse óxido (Al_2O_3) em uma escala de atividade que varia de 0 a 1. Todavia, para fins de melhor ilustração e visualização, estabeleceu-se linhas de iso-atividades espaçadas de 0,0001 a 0,5. As escórias estão representadas em cada diagrama correspondente, com base no teor de MgO. Segundo Yeo, Um e Chung (2021) a atividade das escórias em Al_2O_3 influencia em sua capacidade de refino com respeito a esse componente. Aponta-se que escórias com atividades de Al_2O_3 menores são capazes de apresentar maior potencial de refino do que escórias com elevada atividade desse componente. Isso porque as escórias associadas à alta atividade de Al_2O_3 apresentam menor transferência de massa (YOU *et al.*, 2021). Por conseguinte, é possível inferir que o estudo de atividade das escórias pode ser empregado como ferramenta termodinâmica na indicação de circunstâncias potenciais para limpeza do aço. Inclusive, estudos anteriores (YOON *et al.*, 2002; YU *et al.*, 2016; CHEN, HE e WANG, 2020) identificaram que há relação entre a atividade em Al_2O_3 da escória com a produção de aços mais limpos em termos de oxigênio total, tendo em vista a remoção de óxidos à base de Al_2O_3 do aço líquido.

Portanto, ao analisar a Figura 60 é possível visualizar que a escória #E2 apresentou a maior atividade de Al_2O_3 entre as escórias, aproximadamente de 0,025, o que, comparativamente, leva a uma menor capacidade de remoção de inclusões dessa espécie do aço líquido. Por essa razão, ao levar em consideração somente esse parâmetro termodinâmico, infere-se que a escória #E3 representa-se como a mais indicada no processo de limpeza de inclusões à base de Al_2O_3 , tendo em vista a sua menor atividade, abaixo da iso-curva de atividade 0,01, atendendo, assim, a uma melhor condição para esse fenômeno de refino do aço.

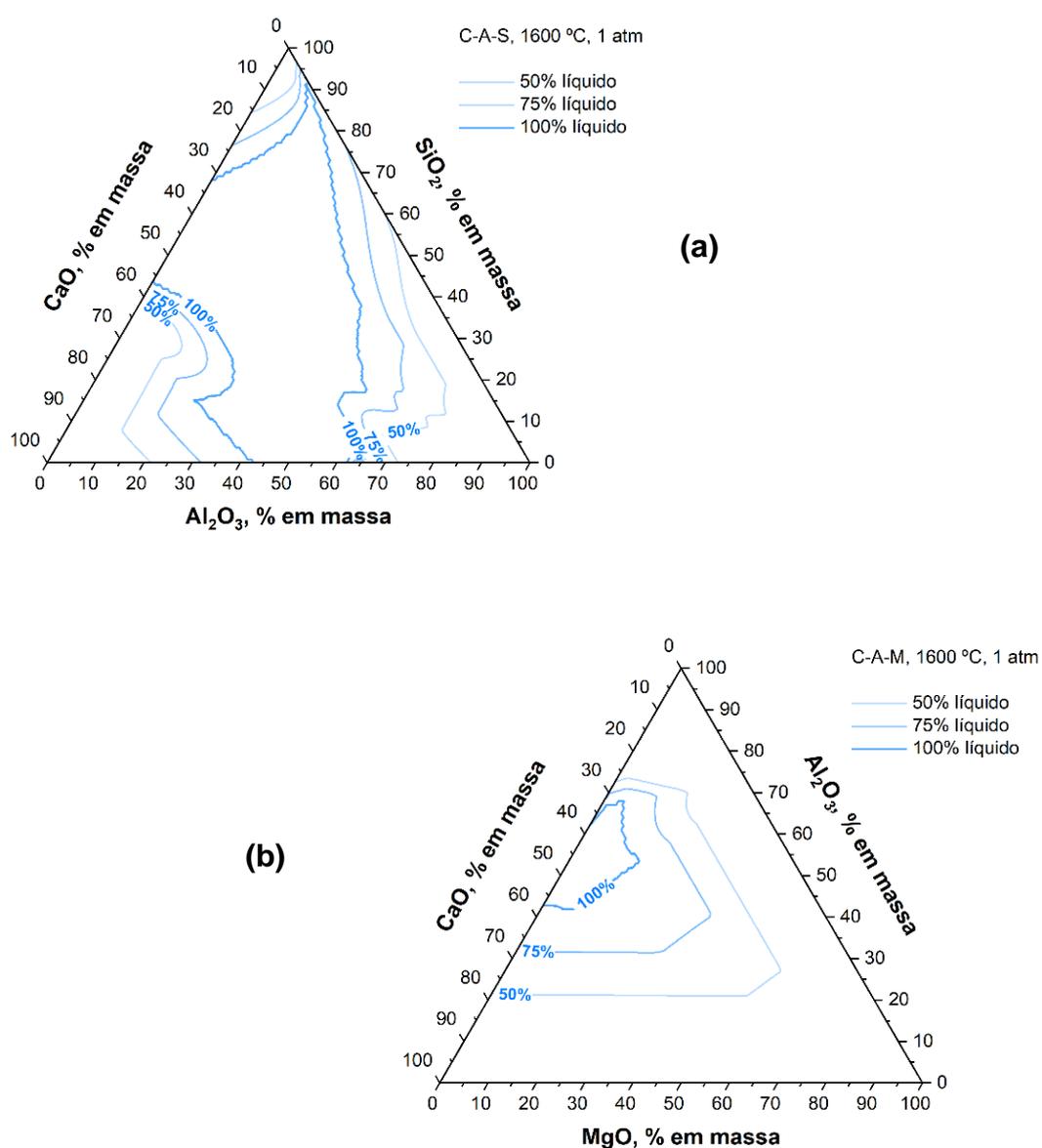
4.1.5 Análise de inclusões não metálicas

Neste capítulo será dada ênfase à análise de inclusões presentes nas amostras de aço, com a devida investigação em torno da população de inclusões nessas amostras e, igualmente, na análise dos efeitos observados com respeito à presença das diferentes escórias de refino estudadas experimentalmente.

4.1.5.1 Composição química de inclusões

Inicialmente, os resultados obtidos com os cálculos termodinâmicos (via *FactSage*TM) foram projetados em sistemas ternários adequados, visualizados pela Figura 61. Esses ternários são capazes de representar em maior detalhe a distribuição de inclusões identificada em cada amostra de aço.

Figura 61. Construção de diagramas ternários com regiões de fase líquida em 50, 75 e 100% nos sistemas de óxidos (a) C-A-S e (b) C-A-M a 1600 °C. Cálculos via *FactSage*TM 7.3.



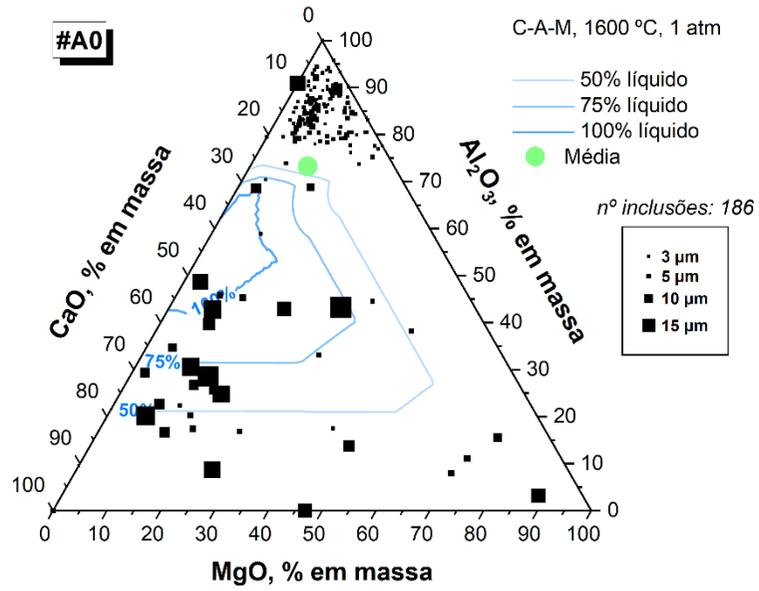
Fonte: O autor.

A partir dos diagramas da Figura 61, previamente apresentados, as inclusões são devidamente plotadas e sua distribuição analisada. Sob o ponto de vista acadêmico, essa representação ganha destaque e é singular em relação à maneira comumente utilizada na literatura.

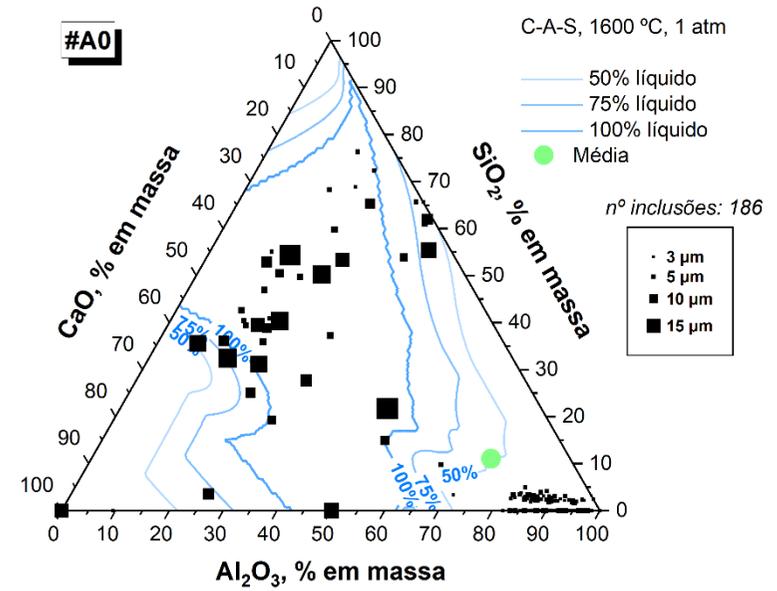
A Figura 62 já mostra o resultado da análise de inclusões para a amostra inicial do aço (#A0) DIN 25MoCr4 e com as composições das inclusões devidamente plotadas nos diagramas ternários que foram desenvolvidos através do *FactSage*TM (vide Figura 61). Salienta-se que cada sistema ternário ilustrado, C-A-S e C-A-M, representa o mesmo conjunto de inclusões.

Figura 62. Distribuição de inclusões na amostra inicial do aço (#A0) nos sistemas (a) C-A-M e (b) C-A-S.

(a)



(b)



Fonte: O autor.

A Figura 62 mostra a condição inicial para os experimentos através do aço #A0, a fim de identificar a distribuição e caracterização inclusionária, tratando-se de dois sistemas ternários contendo o mesmo conjunto de inclusões. Essa amostra inicial compreende a amostra de laminado DIN 25MoCr4 obtido junto à planta industrial. A legenda, ao lado de cada ternário, representa a escala de tamanho das partículas, de 3 a 15 μm . Partículas com diâmetro acima de 15 μm , superam o tamanho máximo dessa escala no interior do ternário.

Como é possível observar pela Figura 62, tratam-se, na maior parte, de inclusões sólidas concentradas na região próxima à borda de Al_2O_3 , com diâmetro médio próximo de 5 μm . Essas inclusões apresentam, pois, um elevado teor de Al_2O_3 em sua composição química. As inclusões dessas espécies são conhecidas pelo elevado ponto de fusão e são consideradas extremamente prejudiciais aos aços, devido à alta dureza e baixa deformabilidade associada (ZHANG *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2019). Essas espécies inclusionárias representam, portanto, a problemática do aço objeto desta tese, quando produzido no ambiente industrial. Por essa razão, torna-se vital direcionar as condições de refino a fim de potencializar (otimizar) a limpeza do aço com respeito a essas inclusões. Em termos visuais, são as típicas inclusões mostradas na Tabela 15, nas imagens à direita.

Na Figura 62, existe, também, uma distribuição de partículas maiores que são formadas, basicamente, pelas espécies de óxidos complexos tipo $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e estão distribuídas em grande parte nas regiões com percentual de líquido superior a 50%.

Tabela 15. Inclusões típicas da amostra de aço inicial (#A0) identificadas pelo ASPEX.

Id.	Tamanho	Composição elementar (%)	Classificação	Imagem														
#48	6,44 μm	<table border="1"> <caption>Composição elementar (%) para #48</caption> <thead> <tr> <th>Elemento</th> <th>Porcentagem (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Mg</td> <td>~5</td> </tr> <tr> <td>Al</td> <td>~65</td> </tr> <tr> <td>Si</td> <td>~2</td> </tr> <tr> <td>S</td> <td>~10</td> </tr> <tr> <td>Ca</td> <td>~10</td> </tr> <tr> <td>Mn</td> <td>~5</td> </tr> </tbody> </table>	Elemento	Porcentagem (%)	Mg	~5	Al	~65	Si	~2	S	~10	Ca	~10	Mn	~5	Cálcio-aluminato	
Elemento	Porcentagem (%)																	
Mg	~5																	
Al	~65																	
Si	~2																	
S	~10																	
Ca	~10																	
Mn	~5																	
#77	5,85 μm	<table border="1"> <caption>Composição elementar (%) para #77</caption> <thead> <tr> <th>Elemento</th> <th>Porcentagem (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Mg</td> <td>~10</td> </tr> <tr> <td>Al</td> <td>~75</td> </tr> <tr> <td>Si</td> <td>~2</td> </tr> <tr> <td>S</td> <td>~5</td> </tr> <tr> <td>Ca</td> <td>~2</td> </tr> <tr> <td>Mn</td> <td>~5</td> </tr> </tbody> </table>	Elemento	Porcentagem (%)	Mg	~10	Al	~75	Si	~2	S	~5	Ca	~2	Mn	~5	Espineló	
Elemento	Porcentagem (%)																	
Mg	~10																	
Al	~75																	
Si	~2																	
S	~5																	
Ca	~2																	
Mn	~5																	
#83	3,93 μm	<table border="1"> <caption>Composição elementar (%) para #83</caption> <thead> <tr> <th>Elemento</th> <th>Porcentagem (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Mg</td> <td>~15</td> </tr> <tr> <td>Al</td> <td>~70</td> </tr> <tr> <td>Si</td> <td>~2</td> </tr> <tr> <td>S</td> <td>~5</td> </tr> <tr> <td>Ca</td> <td>~2</td> </tr> <tr> <td>Mn</td> <td>~5</td> </tr> </tbody> </table>	Elemento	Porcentagem (%)	Mg	~15	Al	~70	Si	~2	S	~5	Ca	~2	Mn	~5	Espineló	
Elemento	Porcentagem (%)																	
Mg	~15																	
Al	~70																	
Si	~2																	
S	~5																	
Ca	~2																	
Mn	~5																	
#140	3,47 μm	<table border="1"> <caption>Composição elementar (%) para #140</caption> <thead> <tr> <th>Elemento</th> <th>Porcentagem (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Mg</td> <td>~5</td> </tr> <tr> <td>Al</td> <td>~75</td> </tr> <tr> <td>Si</td> <td>~2</td> </tr> <tr> <td>S</td> <td>~5</td> </tr> <tr> <td>Ca</td> <td>~2</td> </tr> <tr> <td>Mn</td> <td>~5</td> </tr> </tbody> </table>	Elemento	Porcentagem (%)	Mg	~5	Al	~75	Si	~2	S	~5	Ca	~2	Mn	~5	Espineló	
Elemento	Porcentagem (%)																	
Mg	~5																	
Al	~75																	
Si	~2																	
S	~5																	
Ca	~2																	
Mn	~5																	
#171	5,40 μm	<table border="1"> <caption>Composição elementar (%) para #171</caption> <thead> <tr> <th>Elemento</th> <th>Porcentagem (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Mg</td> <td>~5</td> </tr> <tr> <td>Al</td> <td>~65</td> </tr> <tr> <td>Si</td> <td>~2</td> </tr> <tr> <td>S</td> <td>~10</td> </tr> <tr> <td>Ca</td> <td>~2</td> </tr> <tr> <td>Mn</td> <td>~10</td> </tr> </tbody> </table>	Elemento	Porcentagem (%)	Mg	~5	Al	~65	Si	~2	S	~10	Ca	~2	Mn	~10	Alumina	
Elemento	Porcentagem (%)																	
Mg	~5																	
Al	~65																	
Si	~2																	
S	~10																	
Ca	~2																	
Mn	~10																	
#156	5,00 μm	<table border="1"> <caption>Composição elementar (%) para #156</caption> <thead> <tr> <th>Elemento</th> <th>Porcentagem (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Mg</td> <td>~10</td> </tr> <tr> <td>Al</td> <td>~60</td> </tr> <tr> <td>Si</td> <td>~2</td> </tr> <tr> <td>S</td> <td>~10</td> </tr> <tr> <td>Ca</td> <td>~2</td> </tr> <tr> <td>Mn</td> <td>~10</td> </tr> </tbody> </table>	Elemento	Porcentagem (%)	Mg	~10	Al	~60	Si	~2	S	~10	Ca	~2	Mn	~10	Espineló	
Elemento	Porcentagem (%)																	
Mg	~10																	
Al	~60																	
Si	~2																	
S	~10																	
Ca	~2																	
Mn	~10																	
#73	3,93 μm	<table border="1"> <caption>Composição elementar (%) para #73</caption> <thead> <tr> <th>Elemento</th> <th>Porcentagem (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Mg</td> <td>~5</td> </tr> <tr> <td>Al</td> <td>~65</td> </tr> <tr> <td>Si</td> <td>~2</td> </tr> <tr> <td>S</td> <td>~10</td> </tr> <tr> <td>Ca</td> <td>~2</td> </tr> <tr> <td>Mn</td> <td>~10</td> </tr> </tbody> </table>	Elemento	Porcentagem (%)	Mg	~5	Al	~65	Si	~2	S	~10	Ca	~2	Mn	~10	Alumina	
Elemento	Porcentagem (%)																	
Mg	~5																	
Al	~65																	
Si	~2																	
S	~10																	
Ca	~2																	
Mn	~10																	

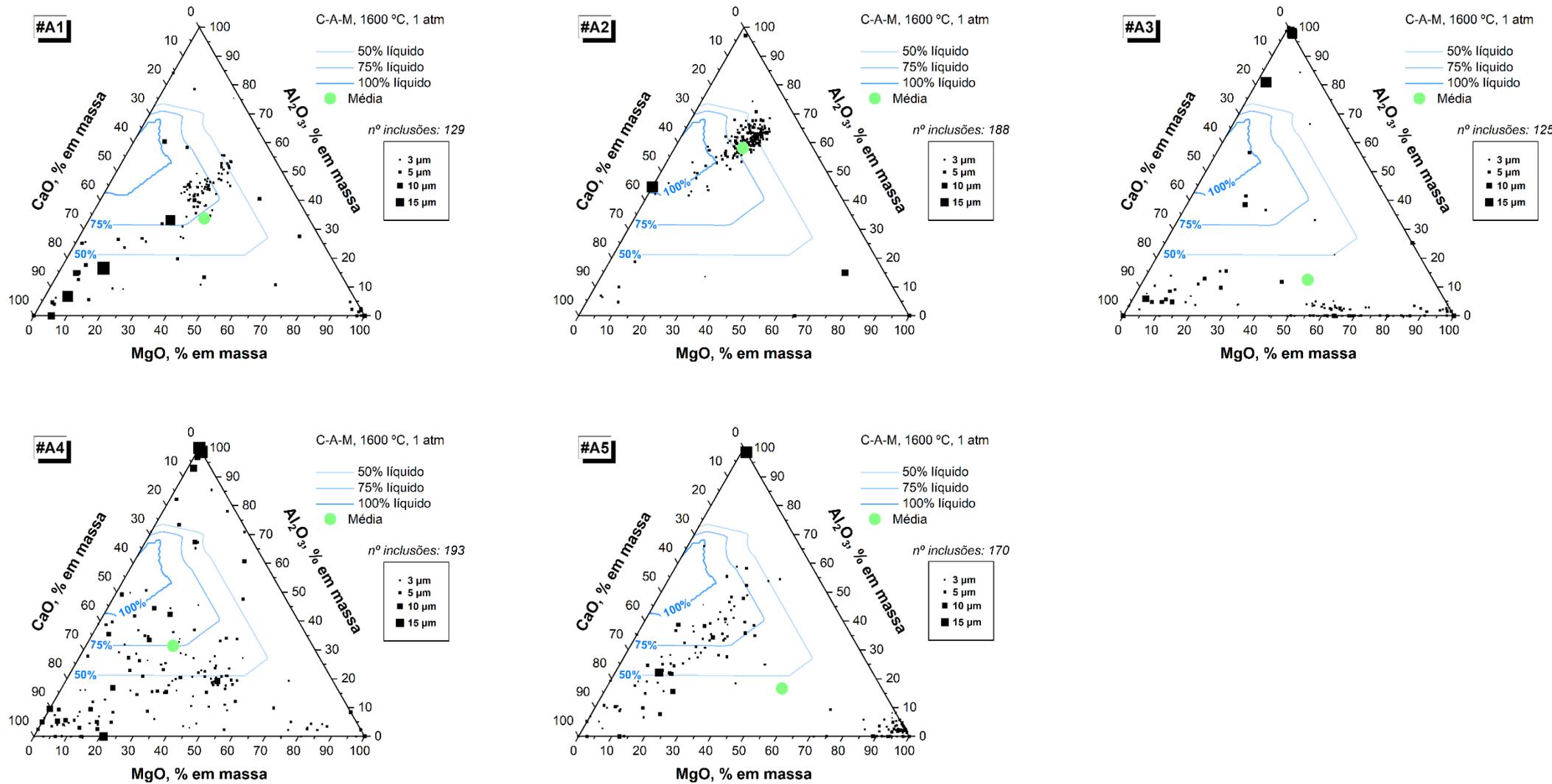
Fonte: O autor.

A Tabela 15 mostra que as inclusões tipicamente identificadas e classificadas na amostra inicial, proveniente da barra laminada e empregada nos experimentos, possuem níveis elevados de Al em suas composições. Essas inclusões ricas em Al apresentam uma aparência mais facetada, com teores próximos de 75% nesse elemento. Em alguns casos há presença de valores mais altos de Mg nas inclusões, caracterizando-as como um tipo de espinélio rico em Al_2O_3 . As inclusões, concordando com a Figura 62 (ternários), indicaram teores muito baixos de Si e Ca. A classificação inclusionária, conforme regras estabelecidas na Tabela 11 pelos teores elementares detectados, apresenta-se, predominantemente, conforme critérios de leitura do equipamento ASPEX *Explorer*, em *Alumina* (Alumina), *Spinel Rich* (Espinélio), *Spinel Pure* (Espinélio) e *CA6* (Cálcio-aluminato), e estão ilustradas juntamente à Tabela 15. As inclusões óxidas apresentadas são rodeadas por sulfetos (CaS ou MnS).

O conhecimento da condição inicial da amostra em termos de limpeza inclusionária é essencial para se entender a evolução das inclusões nas situações pós-experimentais e, também, para avaliar a eficiência de diferentes composições de escória na remoção de inclusões do aço. Confrontando-se as condições iniciais e finais, isto é, pós-experimentais, é possível estabelecer relações e efeitos relevantes observados, considerando as variáveis controláveis.

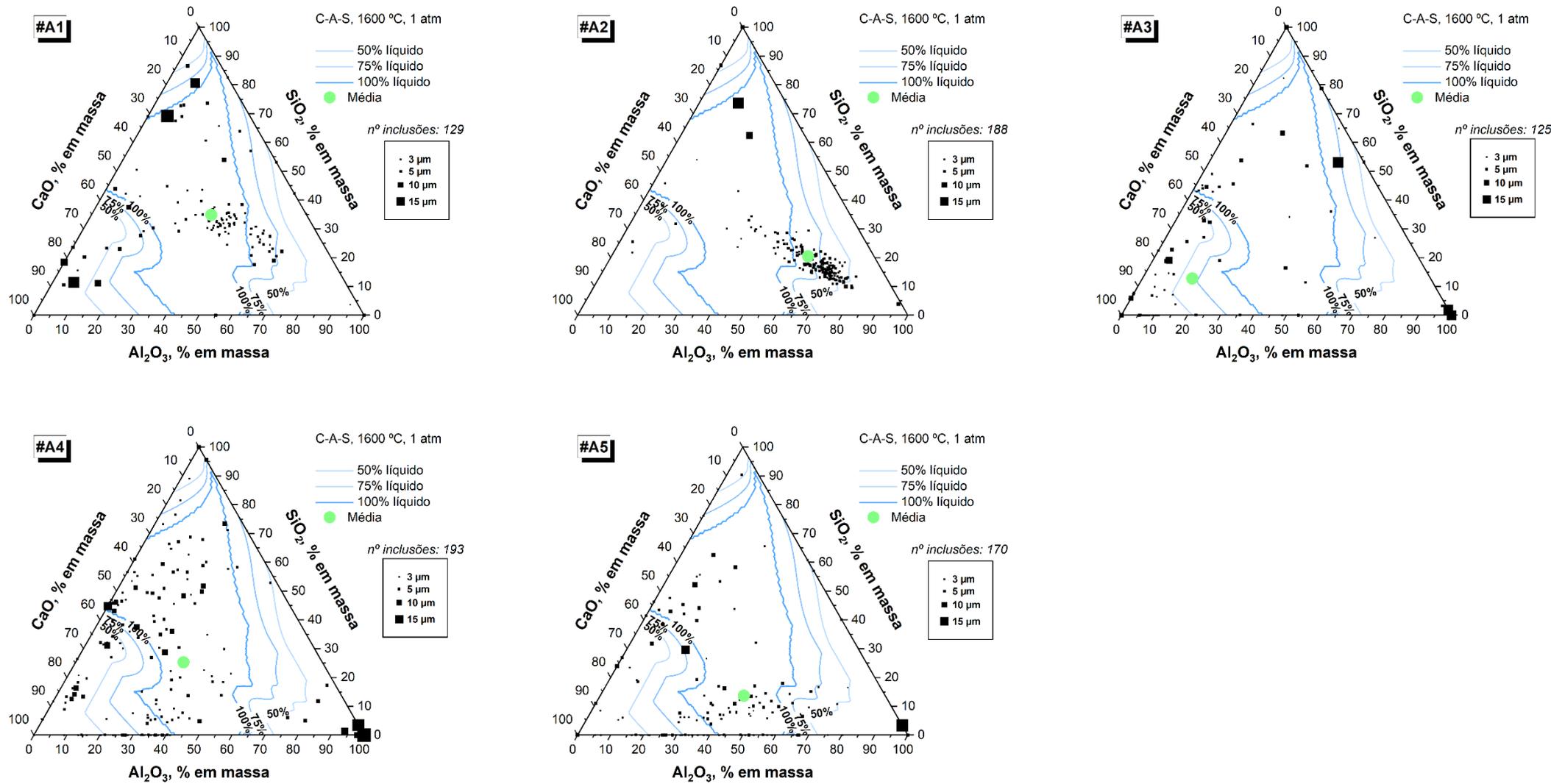
As distribuições da população inclusionária nas amostras de aço após experimentos são mostradas a partir das Figuras 63 e 64, através dos sistemas ternários C-A-M e C-A-S, respectivamente. A representação das inclusões em diagramas ternários também é uma ferramenta de análise importante, especialmente diagramas projetados com as curvas de percentual de líquido, obtidas com o auxílio da termodinâmica computacional. Nas Figuras 63 e 64 os sistemas contêm a distribuição de tamanho de partícula, com a respectiva escala de 3 a 15 μm e as médias de composição química, em verde claro.

Figura 63. Distribuição de inclusões nas amostras experimentais em sistemas C-A-M.



Fonte: O autor.

Figura 64. Distribuição de inclusões nas amostras experimentais em sistemas C-A-S.



Fonte: O autor.

Analisando-se as Figuras 63 e 64, observa-se alguns comportamentos interessantes. Para isso, é necessário rerepresentar as composições químicas das escórias iniciais dos experimentos, conforme fluxograma da Figura 38. À medida que o conteúdo de Al_2O_3 aumenta na escória, o volume de inclusões resulta nas regiões próximas do vértice da Al_2O_3 . Em outras palavras, escórias mais ricas em Al_2O_3 favorecem o aparecimento de maior quantidade de inclusões ricas nesse composto, por consequência da busca pelo equilíbrio. Apesar desse comportamento não ser tão claro para a amostra #A4, para a amostra #A2 essa condição se torna mais evidente. Nessa linha, Tang *et al.* (2017), relatam que o aumento de Al_2O_3 na escória reduz o gradiente de concentração de Al_2O_3 durante as reações de transferência que ocorrem entre escória e aço (para um aço com inclusões ricas em Al_2O_3 e elevado teor de oxigênio total).

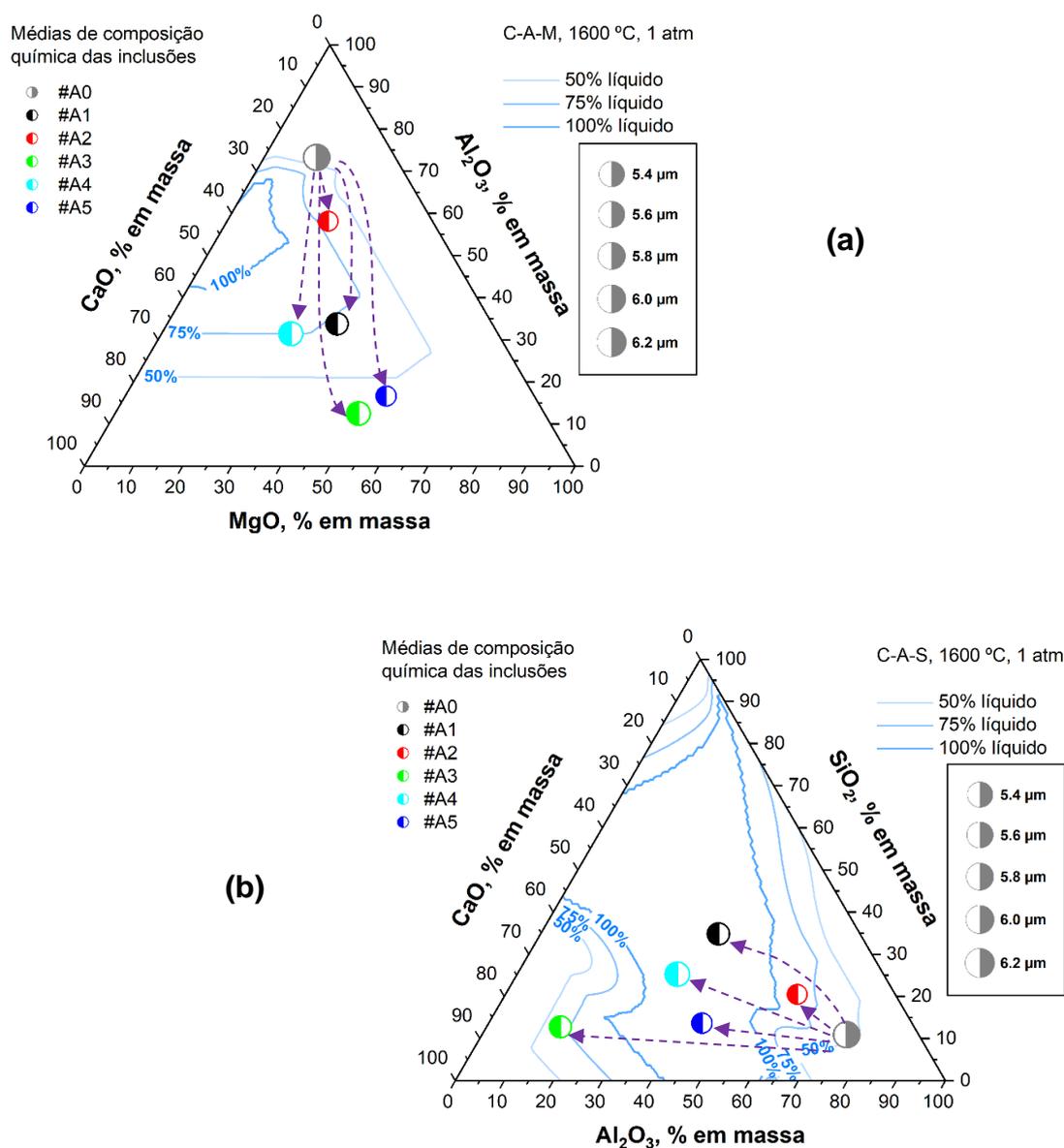
Em suma, uma escória deve atender a, basicamente, dois critérios para garantir um aço mais limpo possível: apresentar uma molhabilidade substancial com as inclusões e possuir altas taxas de dissolução. A molhabilidade é determinada pelo ângulo de contato entre escória e inclusão. Conforme trabalho conduzido por Choi, Lee e Kim (2002) e Choi e Lee (2003), o aumento da razão C/A da escória (dentro da região líquida do sistema C-S-A a 1600 °C), por exemplo, proporciona uma diminuição do ângulo de contato que, por sua vez, resulta em aumento da molhabilidade. Já a taxa de dissolução das inclusões pela escória, especialmente, inclusões à base de Al_2O_3 , é impulsionada para composições de escória próximas à saturação de CaO. Isso porque aumentar a relação C/A na escória facilita o atingimento da região de saturação do composto de CaO. Recentemente, dentro desse contexto, Wang *et al.* (2020), confirmaram a atuação de escórias com maiores razões de C/A no favorecimento de maiores taxas de dissolução de inclusões à base de Al_2O_3 .

As distribuições de inclusões nos diagramas ternários das Figuras 63 e 64 mostram que para as amostras de aço refinadas por escórias de maior basicidade na composição inicial, a saber, 3,0 (#A3, #A4) e 2,25 (#A5), obteve-se os menores níveis de Al_2O_3 nas inclusões. No entanto, deve-se atentar, também, ao conteúdo de Al_2O_3 nessas escórias iniciais, conforme apontamentos do parágrafo anterior. Quando esse conteúdo de Al_2O_3 é mais alto, 16% em massa, tem-se uma queda da eficiência das escórias na limpeza do aço para inclusões à base de Al_2O_3 . Portanto, torna-se bastante interessante considerar a razão C/A, que leva em consideração o teor de CaO e, também, de Al_2O_3 . Assim, as maiores razões de C/A são atingidas para

elevados teores de CaO e baixos de Al_2O_3 , observando-se adicionalmente as considerações e quantificações realizadas através da Figura 58, que trata do efeito de C/A na viscosidade das escórias. O conteúdo de Al_2O_3 deve ser alto suficiente para formar escória com alta porção líquida (menor viscosidade) sem prejudicar, no entanto, o processo de remoção das inclusões.

É interessante, também, observar em diagramas únicos (Figura 65), a distribuição das médias de composição química das inclusões nas amostras de aço.

Figura 65. Distribuição da média de composição química das inclusões nas amostras experimentais em sistema (a) C-A-M e (b) C-A-S.

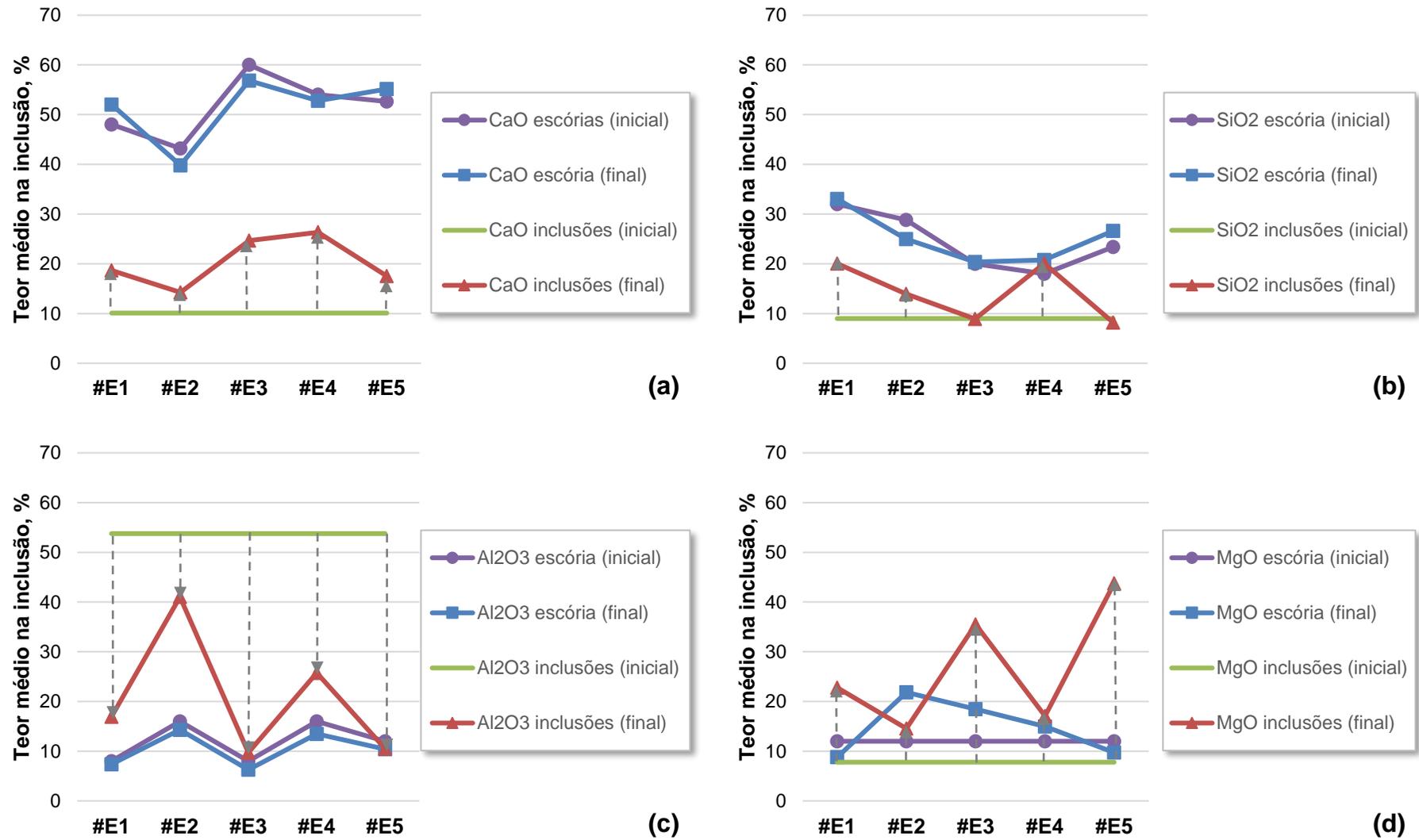


Fonte: O autor.

A Figura 65 ajuda a visualizar, comparativamente, o deslocamento de composição das inclusões após a etapa experimental. Para todas as amostras, nota-se que há um afastamento da composição média das inclusões da região de alto teor de alumina. Destacadamente, para a amostra #A3, esse deslocamento foi mais expressivo, conforme aponta a Figura 65. Por outro lado, o menor deslocamento de composição é observado na amostra #A2.

A trajetória desse deslocamento está intimamente relacionada à composição química das escórias empregadas para refino de cada amostra em particular. As amostras de escória referentes às amostras #A2 e #A3, apresentaram, respectivamente, o maior e menor índice de atividade da Al_2O_3 . Isso reforça os comentários e embasamentos desenvolvidos anteriormente com respeito ao efeito da composição da escória em Al_2O_3 no desempenho direcionado à limpeza dos aços. Dessa forma, de modo a comparar a evolução das composições químicas entre escórias e inclusões em cada amostra, apresenta-se a Figura 66.

Figura 66. Variação de composição química das inclusões e escórias em termos dos óxidos (a) CaO, (b) SiO₂, (c) Al₂O₃ e (d) MgO durante experimentos.



Fonte: O autor.

A partir da Figura 66 é possível realizar uma avaliação que leva em consideração que os óxidos presentes nas escórias e inclusões são puros, sendo, assim, um fator limitante. Entretanto, trata-se de uma análise interessante que permite estabelecer relações entre as evoluções de composição no sistema escória/inclusão. A Figura 66 indica que há um comportamento característico na modificação de composição inclusionária, em que essa composição evolui em direção à composição química das escórias. Esse efeito é visível para todos os óxidos, com maior ênfase para a Al_2O_3 , devido a maior diferença entre composições evidenciadas. Dessa forma, é possível considerar a escória inicial com o maior potencial para remoção/transformação das inclusões à base de Al_2O_3 , tendo em vista esse maior desequilíbrio (ou diferença) entre os teores identificados inicialmente.

As escórias não apresentaram variações expressivas entre si, entre as condições iniciais e finais, salvo para o caso do MgO , em função do fenômeno da saturação que, nessa situação, para a escória #E2, houve um maior deslocamento.

Em estudos anteriores (CAPURRO, CERRUTI e CICUTTI, 2015; ROCHA, 2016) esse mesmo comportamento da variação de composição das inclusões em relação à escória foi observado, sendo bastante pronunciada especialmente em ambiente industrial, pelas condições cinéticas impostas pela agitação do aço e sob baixa pressão (durante etapa de vácuo). Como consequência, nesses estudos, notam-se aproximações entre as composições médias das inclusões e escórias de maneira mais pronunciada em comparação às encontradas na Figura 66.

4.1.5.2 Densidade de inclusões e espécies identificadas

Após a apresentação da distribuição das inclusões identificadas nas amostras de aço nos diagramas das Figuras 62 a 65, procede-se à apresentação das densidades de inclusões e respectivas variações observadas, tendo como referência sempre a amostra inicial de aço. A Tabela 16 apresenta as densidades de inclusões para cada faixa de tamanho (diâmetro) de partícula e, ainda, as densidades totais para todas as amostras de aço consideradas na parte experimental.

Tabela 16. Densidade total de inclusões em diferentes faixas de diâmetro para cada amostra.

Faixas de diâmetro médio, μm	Amostra de aço					
	#A0	#A1	#A2	#A3	#A4	#A5
≤ 3	0,02	0,04 (↑)	0,03 (↑)	0,07 (↑)	0,09 (↑)	0,13 (↑)
(3,5]	1,21	0,87 (↓)	1,62 (↑)	0,84 (↓)	1,08 (↓)	1,11 (↓)
(5,7]	0,33	0,25 (↓)	0,2 (↓)	0,2 (↓)	0,37 (↑)	0,38 (↑)
(7,9]	0,07	0,04 (↓)	0 (↓)	0,05 (↓)	0,21 (↑)	0,05 (↓)
(9,11]	0,04	0 (↓)	0 (↓)	0,04 (•)	0,04 (•)	0,01 (↓)
(11,13]	0,06	0,01 (↓)	0,01(↓)	0,01 (↓)	0,07 (↑)	0 (↓)
(13,15]	0,01	0,01 (•)	0 (↓)	0 (↓)	0,02 (↑)	0 (↓)
(15,17]	0,03	0 (↓)	0 (↓)	0 (↓)	0 (↓)	0,01 (↓)
(17,18]	0,02	0,01 (↓)	0 (↓)	0,02 (•)	0 (↓)	0 (↓)
> 18	0,07	0,06 (↓)	0,02 (↓)	0,02 (↓)	0,05 (↓)	0,01 (↓)
Densidade total (por mm^2)	1,86	1,29 (↓)	1,88 (↑)	1,25 (↓)	1,93 (↑)	1,7 (↓)

Legenda para símbolos: (↑) houve aumento; (↓) houve redução; (•) sem alteração;

Fonte: O autor.

A Tabela 16 ilustra que, em termos do número de inclusões totais por mm^2 de amostra de aço analisada, isto é, densidade de inclusões, há duas amostras que apresentaram os maiores decréscimos, a saber, #A1 e #A3. De maneira sutil, a amostra #A5 apresentou, também, uma queda. As amostras remanescentes tiveram um leve aumento em relação à amostra inicial de aço, sem ultrapassar o número de 2 inclusões por mm^2 .

É interessante também avaliar a densidade de inclusão em um maior nível de detalhamento como, por exemplo, as variações ocorridas para diferentes faixas de diâmetro de partícula, conforme mostra a Tabela 16, de ≤ 3 a > 18 μm . Para diferentes faixas de diâmetro de inclusão, é possível perceber as variações ocorridas em termos quantitativos, sempre comparadas à condição inicial da amostra de aço, #A0, proveniente da barra laminada. A Tabela 16 mostra que, na maior parte, houve redução da quantidade (ou densidade) de inclusões em óxidos para determinadas faixas de diâmetro. Nos casos em que houve aumento, nota-se que não foi tão elevado, comparado à amostra inicial, salvo para a amostra #A4, na faixa de tamanho

de 7 a 9 μm , em que é possível identificar um valor três vezes maior que o da amostra inicial. Nos demais casos, como já mencionado, o aumento apresentou-se de maneira sutil, especialmente levando-se em consideração as densidades totais de inclusões. A Tabela 16 ainda mostra casos em que não houve alterações.

O ponto mais importante a ser destacado da Tabela 16 é que nas dimensões maiores de inclusões, notadamente a partir de 15 μm , houve decréscimo em todas as amostras após experimentos com as escórias. Esse é um fato bastante relevante, pois as inclusões maiores tendem a ser as mais prejudiciais para os aços (GU *et al.*, 2019), podendo-se levar a falhas catastróficas quando esse aço está, por exemplo, sendo empregado para um determinado fim com cargas atuantes em sua estrutura. Nesse contexto, portanto, pode-se afirmar que as escórias cumpriram sua função de refino.

Adicionalmente, nota-se pela Tabela 16 que a frequência de inclusões se concentra, principalmente, na faixa de 3 a 7 μm . Algumas inclusões maiores também são identificadas, destacadamente na amostra inicial de aço, atingindo até 7 partículas com tamanho maior de 18 μm . Uma vez que a amostra inicial apresenta um nível mais elevado de oxigênio total (18,7 ppm), é de se esperar uma maior população de inclusões. Nas demais amostras, consideradas após reação com as escórias, ressalta-se a redução da quantidade de inclusões, especialmente em relação às maiores em diâmetro.

As informações contidas na Tabela 16 podem ser conferidas, também, através do Apêndice A, na Figura 87, com histogramas para cada amostra de aço, relacionando à frequência de inclusões em cada faixa determinada de diâmetro médio, em μm .

No plano de análise da população inclusionária é importante considerar o esclarecimento da sua densidade com respeito a cada espécie de partícula identificada. Para isso, a Tabela 17 reúne informações mais detalhadas, incluindo a composição química elementar média obtida por amostra de aço.

Tabela 17. Informações detalhadas sobre as inclusões identificadas nas amostras experimentais.

Amostra	Densidade de inclusões, mm ⁻² {φ diâmetro médio, μm}						Composição elementar média (%) na amostra
	Óxidos	Alumina	Espinélio	Sulfetos	CA	Total	
#A0	0,35 {φ10,02}	0,06 {φ3,96}	0,38 {φ4,14}	0,05 {φ11,63}	1,02 {φ4,80}	1,86 {φ5,80}	
#A1	1,26 {φ5,75}	—	0,02 {φ3,64}	0,01 {φ4,91}	—	1,29 {φ5,71}	
#A2	0,47 {φ5,82}	0,01 {φ6,86}	1,39 {φ4,28}	0,01 {φ3,68}	—	1,88 {φ4,67}	
#A3	0,73 {φ4,98}	0,07 {φ9,65}	0,02 {φ3,09}	0,42 {φ3,95}	0,01 {φ46,28}	1,25 {φ5,20}	
#A4	1,15 {φ5,02}	0,29 {φ10,53}	0,05 {φ5,38}	0,41 {φ4,03}	0,03 {φ8,84}	1,93 {φ5,71}	
#A5	1,16 {φ4,56}	0,01 {φ21,45}	0,05 {φ4,23}	0,48 {φ4,05}	—	1,70 {φ4,51}	

Óxidos = Al-Si, Ca-Si(-Al), Mg Rich, MgO 25, Mg Over 75, Mn-Si(-Al), Ti-Al;

CA = C12A7, C3A, CA2, CA6;

Sulfetos = CaS(-MnS);

Espinélio = Spinel Rich, Spinel Pure;

Alumina = Alumina;

{ } diâmetro médio inclusionário, em μm;

(-) sem valor identificado.

Fonte: O autor.

A Tabela 17 reforça a queda na densidade de inclusões observadas pelas amostras #A1, #A3 e #A5. No entanto, há outras informações relevantes que podem ser extraídas e que também dizem respeito à densidade inclusionária. A Tabela 17 mostra que, apesar do aumento na quantidade de inclusões caracterizadas como

óxidos, houve redução importante dos tipos à base de alumina e espinélio, tornando o valor total por amostra menor àquele da condição inicial. Inclusões do tipo CA também foram identificadas em maior decréscimo, perante a amostra inicial de aço.

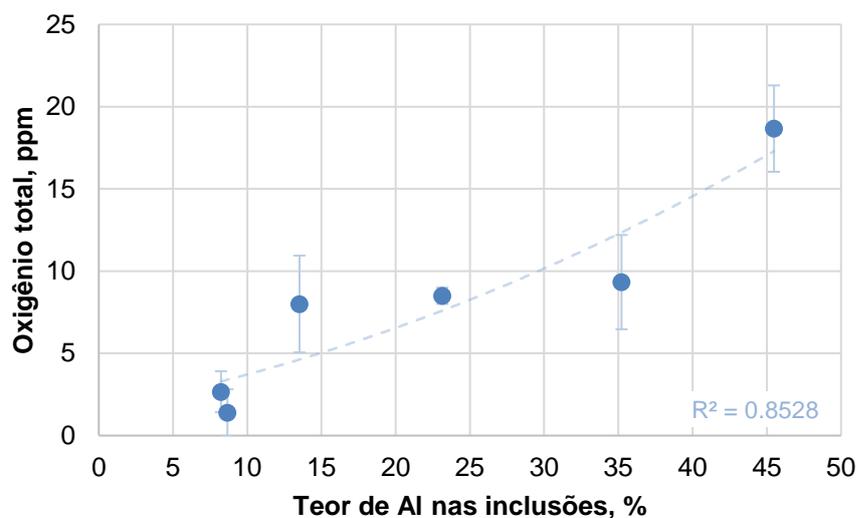
As escórias empregadas para o refino do aço inicial (#A0) reduziram o nível inclusionário em dadas condições, conforme comentado anteriormente. A população de inclusões à base de Al_2O_3 , contida na amostra inicial, favoreceu o aumento do teor de Al nessas inclusões identificadas, conforme também previsto pela Tabela 17, e sofreu efeitos significativos⁷ em termos quantitativos e qualitativos, pois não somente houve decréscimo da densidade de inclusões como, também, de maneira esperada, houve mudanças de composição química das inclusões, afetando as espécies formadas. O teor médio de Mg também é visivelmente maior confrontando-se ao medido na amostra #A0, relacionando-se ao aumento da densidade de inclusões em óxidos.

De fato, a Tabela 17 identifica que o Al médio nas inclusões reduziu de forma expressiva comparada à amostra inicial, #A0, e essa redução foi maior nas amostras #A5, #A3 e #A1, nessa ordem. Relacionando-as com as composições de escórias utilizadas (Tabela 12), nota-se que são as escórias com os menores teores de Al_2O_3 . Estudos anteriores (VALDEZ, SHANNON e SRIDHAR, 2006; REIS, BIELEFELDT e VILELA, 2014b; ALVES *et al.*, 2021) apontaram que essa menor oferta de Al_2O_3 pela escória impulsiona a força motriz para a eliminação de inclusões ricas nesse composto, decorrente especialmente de um gradiente de concentração que se desenvolve. As amostras #A2 e #A4, por sua vez, conforme Tabela 17, apresentaram sutil redução do teor de Al nas inclusões, coincidindo com uma maior oferta de Al_2O_3 pela escória, o que estreita o gradiente de concentração de Al_2O_3 entre a escória e as inclusões. Dessa forma, as condições ideais para a limpeza dessas inclusões tornam-se menos expressivas. Esses efeitos observados vão ao encontro dos resultados termodinâmicos da atividade em Al_2O_3 das escórias estudadas, conforme apresentado no Capítulo 4.1.4.3, anteriormente.

O aumento do teor de Al nas inclusões é um indicativo da presença de maiores quantidades de inclusões à base de Al_2O_3 que, por sua vez, influencia diretamente no conteúdo de oxigênio total no aço. Esse efeito pode ser observado através da Figura 67.

⁷ Comprovado pela análise de variância, ANOVA, no Capítulo 4.1.6.

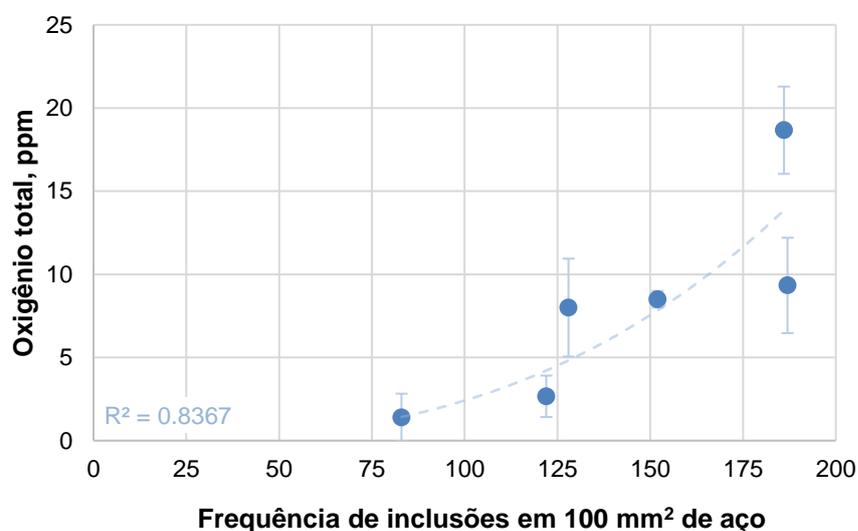
Figura 67. Oxigênio total no aço e efeito do teor de Al nas inclusões.



Fonte: O autor.

Conforme se verifica pela Figura 67, o processo de remoção de inclusões à base de Al_2O_3 favorece diretamente o abaixamento do oxigênio total. Portanto, remover inclusões ricas em Al (reduzindo seu teor médio nas inclusões), fornece condições suficientes para se ter um menor índice de oxidação do banho de aço. Dessa forma, espera-se, também, que essa redução geral seja acompanhada de uma queda do oxigênio total (Figura 68).

Figura 68. Oxigênio total em função da população das inclusões de óxidos.



Fonte: O autor.

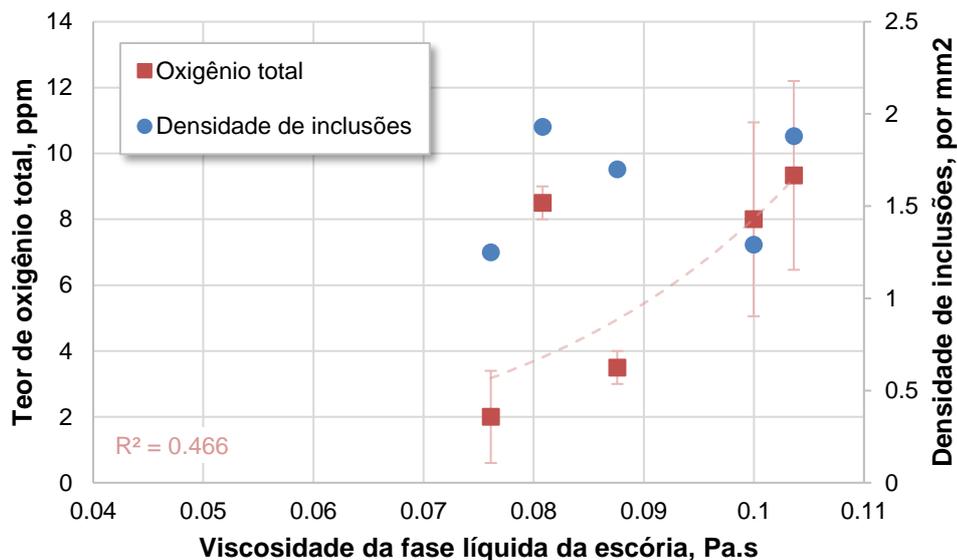
A Figura 68 mostra que há uma relação da população (em frequência) de inclusões com o oxigênio total, atendendo à expectativa mencionada anteriormente da remoção de inclusões afetar o teor de oxigênio total no aço. Em outras palavras, a Figura 68 aponta que maior quantidade de inclusões significa também maior teor de oxigênio total. Isso está em comum acordo com a literatura (HE *et al.*, 2021), até mesmo porque o oxigênio total possui duas parcelas somadas: oxigênio ativo (dissolvido) e o oxigênio na forma de óxidos (ZHANG e THOMAS, 2003; BARTOSIAKI *et al.*, 2015).

4.1.5.3 Relações das escórias com a limpeza inclusionária

É possível obter medidas de capacidade de refino das escórias, através de uma análise quanto aos efeitos de algumas de suas propriedades, levando-se em consideração informações sobre a evolução da limpeza do aço. Nesse sentido, muitos comentários já foram construídos e apresentados ao longo de capítulos anteriores no que diz respeito a tópicos desses efeitos proporcionados pelas escórias estudadas. Entretanto, o objetivo deste capítulo é explorar de maneira mais expressa e dedicada os principais efeitos e relações obtidas frente aos dados provenientes da análise de inclusões nas amostras de aço.

A fase líquida da escória requer atenção no estudo de refino de aços e pode ser conhecida através de um estudo termodinâmico. Nesse contexto, da análise da oxidação do aço frente a diferentes viscosidades da fase líquida nas escórias, apresenta-se a Figura 69.

Figura 69. Oxigênio total do aço em função da viscosidade da fase líquida da escória.

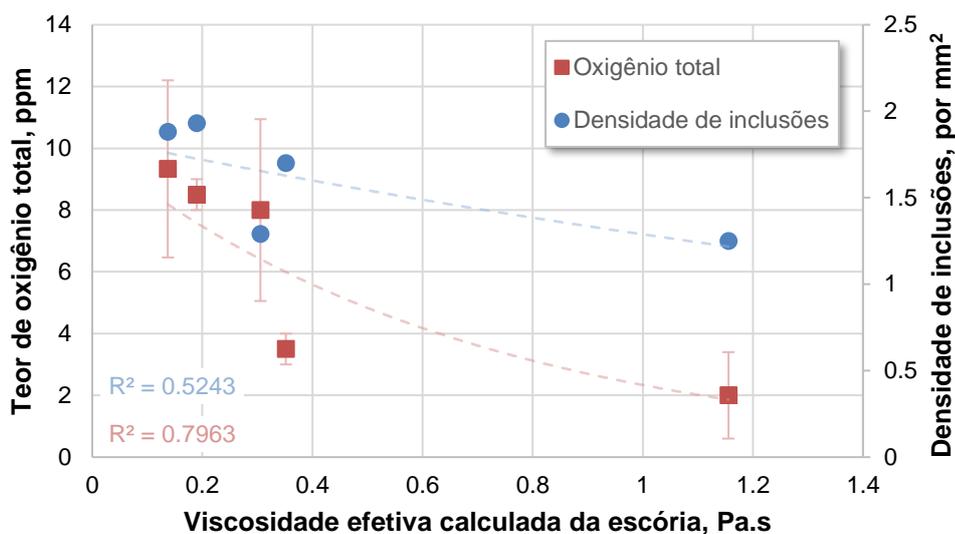


Fonte: O autor.

À proporção que se reduz a viscosidade da fase líquida da escória, coerentemente, observa-se, pela Figura 69, a queda no oxigênio total do aço. Em outras palavras, o aço torna-se mais limpo. Estima-se que essa condição se mostra favorável à limpeza do aço pela boa interação entre a fase líquida da escória com o aço e as inclusões que são removidas à ação dessa fase reativa. No entanto, ao correlacionar a viscosidade da fase líquida com a densidade de inclusões identificada em cada amostra de aço, não há resultado conclusivo.

Por outro prisma de análise mais complexa da viscosidade, apresenta-se a Figura 70, que mostra o efeito da viscosidade efetiva (calculada em função da presença da fase sólida) no oxigênio total do aço.

Figura 70. Oxigênio total do aço em função da viscosidade efetiva da escória.



Fonte: O autor.

Apesar das viscosidades efetivas apresentadas na Figura 70 serem relativamente baixas, em até 1,16 Pa.s e, em sua maioria, menores de 0,4 Pa.s, identifica-se um comportamento inesperado sob o ponto de vista de outros trabalhos em relação ao tema (VALDEZ, SHANNON e SRIDHAR, 2006; REIS, BIELEFELDT e VILELA, 2014a; 2014b), que firmam o entendimento de que baixas viscosidades são benéficas para o processo de remoção de inclusões. Surpreendentemente, a Figura 70 mostra uma tendência de queda do oxigênio total e densidade de inclusões do aço para maiores valores de viscosidade efetiva de escória, atingindo até 1,16 Pa.s. Diante disso, torna-se razoável realizar algumas ponderações.

Os teores de oxigênio totais medidos nas amostras de aço e a densidade de inclusões são bastante baixos. Portanto, tem-se um desafio tácito de se verificar diferenças do efeito da viscosidade de escórias nessa estreita faixa em oxigênio já considerada muito baixa (YANG *et al.*, 2011; LI *et al.*, 2016) de 9 a 2 ppm, aproximadamente, fazendo com que possa surgir uma leitura equivocada.

Adicionalmente, em termos de viscosidade de escórias, destacam-se duas linhas de considerações que merecem reflexão e que já foram citadas anteriormente: escórias com viscosidades mais baixas podem apresentar fenômenos de emulsificação mais facilmente, ocasionando aprisionamento de inclusões próximas à interface escória/aço e, assim, dificultar a limpeza do aço; viscosidades mais altas

reduzem a taxa de transferência de massa e, assim, afetam negativamente na taxa de dissolução de inclusões, fazendo com que uma inclusão demore mais tempo para ser completamente dissolvida pela escória (MICHELIC *et al.*, 2006) e, igualmente, obstaculizando o processo de limpeza.

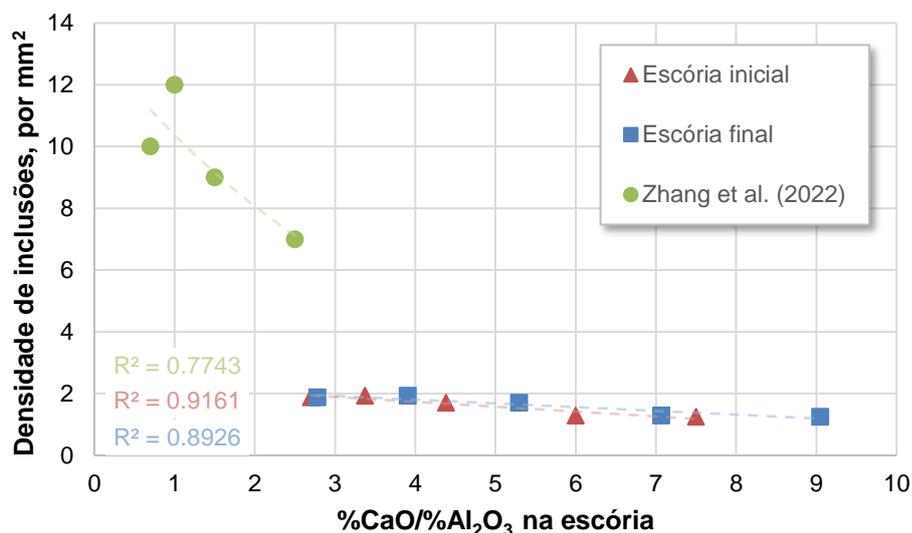
Os estudos disponibilizados na literatura sobre o tema de limpeza de aços não estabelecem comumente a relação da viscosidade assim como mostrada pela Figura 70. A tentativa de se correlacionar esses fatores pode ser frustrada pelo nível de complexidade atribuído às medições e/ou cálculos para viscosidade de escórias a 1600 °C, fazendo com que os resultados apresentem baixas correlações (ROCHA *et al.*, 2017; ALVES *et al.*, 2021). Ainda, não se pode perder de vista as limitações impostas sobre o cálculo de viscosidade pelo modelo *Roscoe–Einstein*, dada as observações de Sichen *et al.* (2022), que certamente impactam nos valores de viscosidade efetiva calculados, tendo em vista que nenhuma escória experimental apresentou quantidade de fase líquida superior a 90%. Conforme Sichen *et al.* (2022), a limitação do modelo fica mais clara à medida que o volume de sólido na escória aumenta para valores acima de 10%.

Desse modo, diante da relação observada nos resultados experimentais da Figura 70 e das ponderações realizadas, reflete-se que se deve pautar por outros fatores importantes relacionados às escórias que merecem atenção conjunta, especialmente diante do baixíssimo nível de oxigênio observado. Dessa forma, percebe-se que não é aconselhado, para fins de investigação da capacidade de refino de escórias, observar isoladamente a viscosidade como principal propriedade físico-química. Nessa esteira de avaliação, por exemplo, ao tomar a atividade da Al_2O_3 na escória e a diferença entre a composição de escória inicial com a composição das inclusões, em termos de Al_2O_3 , o resultado torna-se mais claro e coerente com observações da literatura (VALDEZ, SHANNON e SRIDHAR, 2006; REIS, BIELEFELDT e VILELA, 2014a; 2014b), conforme apontado pelas Figuras 60, 65 e 66.

Resumidamente, não há que se falar em baixa viscosidade de escória para melhoria na limpeza inclusionária do aço, se não houver outras condições termodinâmicas suficientemente favoráveis para prover as reações de dissolução das inclusões. Portanto, reforça-se, a importância de se considerar mais fatores das escórias para fins de esclarecimento dos seus efeitos na remoção de inclusões dos aços. Nesse contexto, a fim de maior aprofundamento na análise da escória na

limpeza do aço, pode-se considerar, diretamente, relações de composição da escória de refino com a densidade de inclusões, conforme apresentado pela Figura 71.

Figura 71. Efeito da relação $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ da escória na densidade de inclusões do aço.



Fonte: O autor.

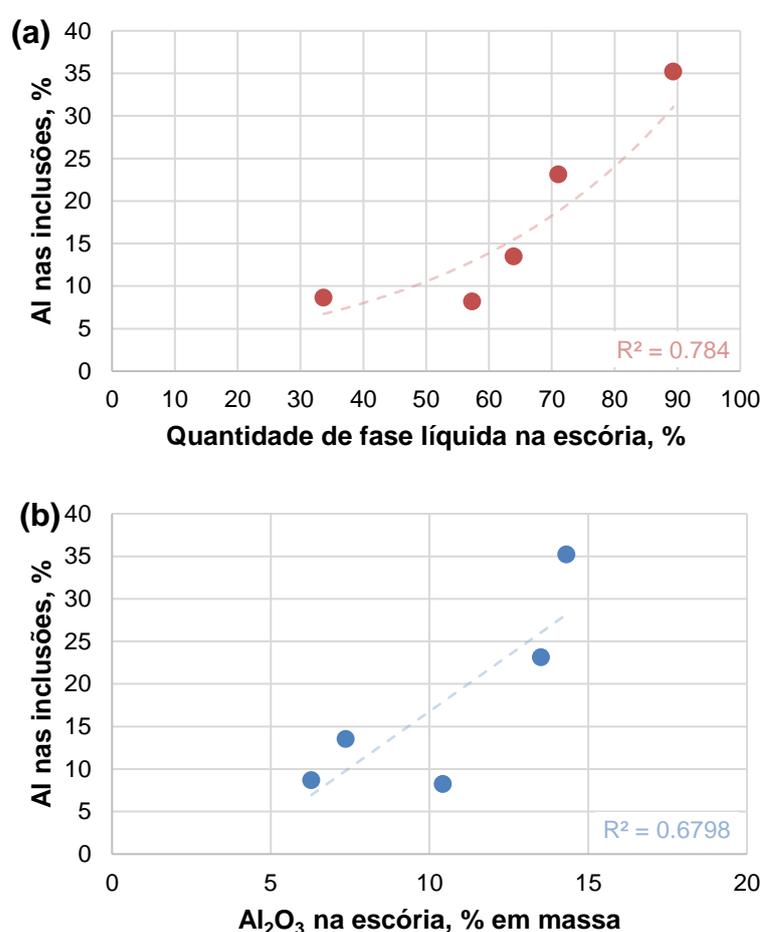
A Figura 71 ilustra a queda da população de inclusões à medida que a razão C/A na escória aumenta. Convergentemente, Zhang *et al.* (2022), em seu recente estudo também desenvolvido com escórias do sistema C-S-A-M, porém com 5% em massa de MgO, encontraram a mesma relação para amostras de aço inoxidável 430, na presença de uma densidade muito maior de inclusões, tornando o efeito ainda mais claro e acentuado, conforme dados complementados na Figura 71. No caso do presente estudo experimental, o aço é mais limpo e, portanto, apresenta-se com desafio ainda maior, abaixo do nível de 2 inclusões por mm^2 . Por essa razão, observa-se que a alteração de C/A da escória torna-se menos sensível em relação à densidade inclusionária, apesar da boa correlação descendente encontrada na Figura 71.

Apesar de valores superiores a 4 de C/A acarretarem incremento na viscosidade das escórias C-S-A-12%M (vide Figura 58), a influência dessa razão se sobrepõe na remoção de mais inclusões pelo efeito da redução do teor de Al_2O_3 na escória e, por conseguinte, menor atividade desse composto no sistema. Esse efeito é, então, vislumbrado em uma escória com melhor potencial para remoção das

inclusões ricas nesse componente, apesar da escória apresentar-se com viscosidades maiores.

Além do efeito quantitativo na população de inclusões nas amostras de aço, as escórias afetam a distribuição elementar dessas inclusões, destacadamente para o conteúdo de Al, conforme ilustra a Figura 72.

Figura 72. Relação da (a) fase líquida da escória e (b) Al_2O_3 (% em massa) no teor de Al nas inclusões.

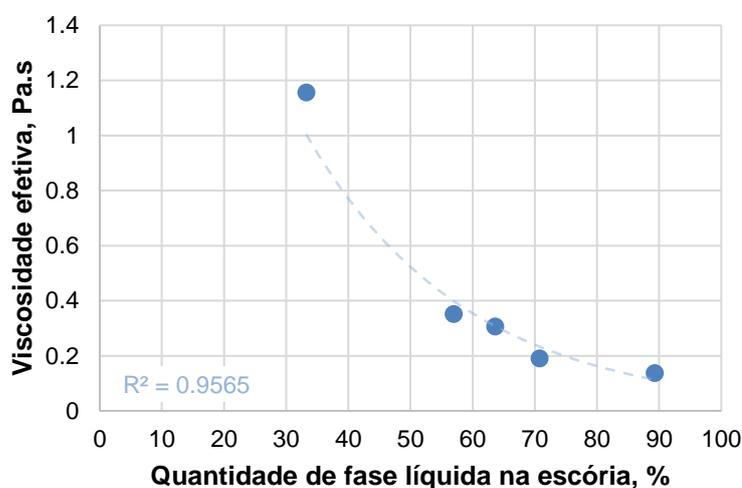


Fonte: O autor.

A Figura 72(a) mostra que o aumento na quantidade de líquido presente na escória favorece o incremento de Al nas inclusões, para até valores próximos de 35% em massa em cerca de 90% de fase líquida formada. Essa presença de maior proporção líquida na escória, favorece o fenômeno da emulsificação e menor capacidade de retenção de partículas inclusionárias que, por sua vez, ficam

aprisionadas no banho de aço. Por essa razão, também, a composição de Al_2O_3 na escória relaciona-se a maiores teores de Al nas inclusões (HE *et al.*, 2014), mostrado pela Figura 72(b). A maior atividade de Al_2O_3 na escória reduz sua capacidade de remover inclusões ricas nesse composto, além de contribuir no aumento de fase líquida em excesso, impactando na viscosidade. A Figura 73 ilustra essa dependência da viscosidade efetiva pela quantidade de fase líquida formada na escória.

Figura 73. Efeito da quantidade de fase líquida da escória na sua viscosidade efetiva.

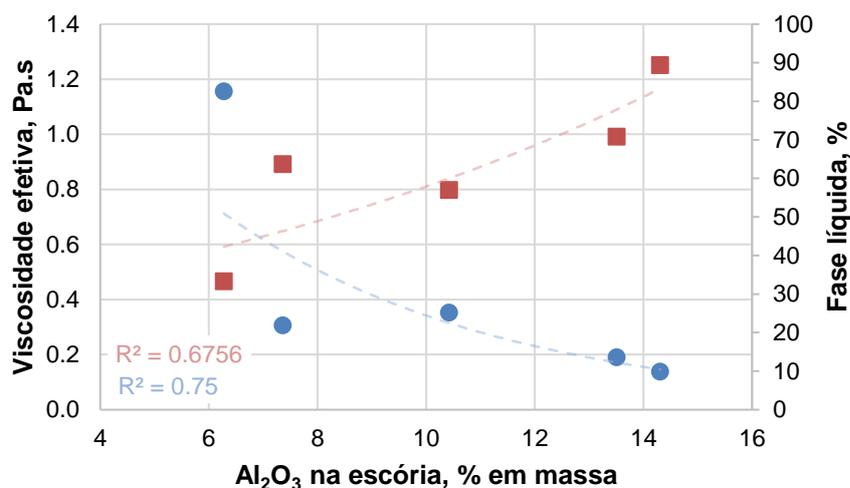


Fonte: O autor.

Esperadamente, a Figura 73 mostra que à medida que a quantidade de líquido na escória aumenta, a viscosidade efetiva é reduzida. Esse é um fenômeno esperado e previsto pela própria Equação 2, do modelo de *Roscoe–Einstein*. Essa baixa viscosidade proporcionada pela expressiva quantidade de líquido (até cerca de 90%), reforça a condição de maior tendência à emulsificação e contribui para aumento do teor de Al nas inclusões.

O controle da viscosidade das escórias passa pelo ajuste de sua composição química. Nesse contexto, os teores de Al_2O_3 , além de promover efeitos diretos em termos termodinâmicos, como na atividade de óxido, apresenta também relação com a fluidez da escória, conforme ilustra a Figura 74.

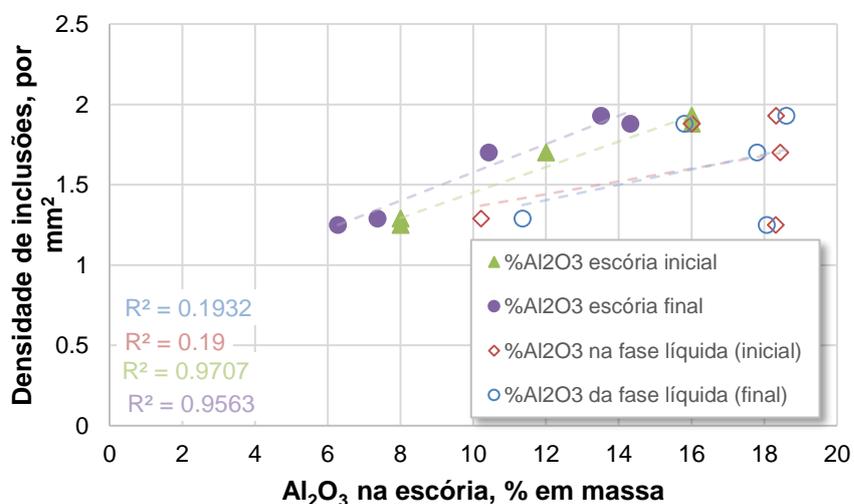
Figura 74. Influência do teor de Al_2O_3 da escória na sua fluidez.



Fonte: O autor.

Pela Figura 74 verifica-se a existência de relações da composição química em termos da presença de Al_2O_3 , com o grau de fluidez dessa escória, nos aspectos da viscosidade e quantidade de fase líquida formada. O teor de Al_2O_3 nas escórias C-S-A-12%M contribui para reduzir a viscosidade e, conseqüentemente, aumentar a fase líquida formada. O contraponto desse fenômeno da presença de Al_2O_3 nas escórias é visualizado em termos da limpeza do aço, diretamente na densidade de inclusões (Figura 75).

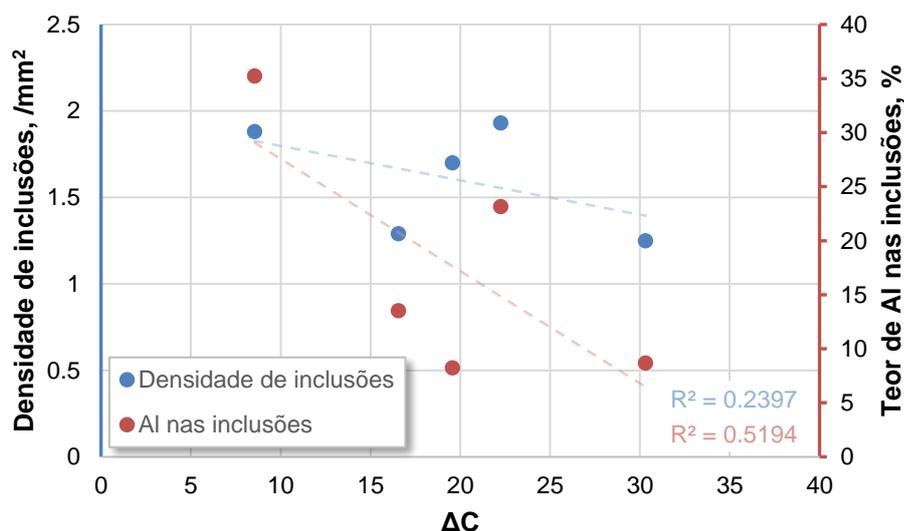
Figura 75. Efeito do teor de Al_2O_3 da escória na densidade de inclusões no aço.



Fonte: O autor.

Pela Figura 75 se observa uma excelente correlação entre o teor de Al_2O_3 na escória, nas condições de composição bruta (medida). Em relação à composição de Al_2O_3 exclusiva da fase líquida, a correlação é baixa com a densidade de inclusões identificada nas amostras de aço. No entanto, a Figura 75 mostra com clareza uma tendência ascendente importante a ser considerada com respeito à densidade de inclusões e composição em Al_2O_3 pela escória. Esse comportamento está diretamente relacionado com o maior potencial de refino das escórias com relação às inclusões à base de Al_2O_3 , tendo em vista sua força motriz (ΔC), conforme apresentado na Figura 76.

Figura 76. Efeito da força motriz (ΔC) das escórias na limpeza inclusionária do aço, em termos de densidade e teor de Al nas inclusões.



Fonte: O autor.

Apesar da Figura 76 trazer à tona a limitação de se considerar inclusões de Al_2O_3 com óxidos puros (assim como na Figura 66), há uma relação muito interessante e pertinente aos resultados encontrados para as escórias e a limpeza do aço, corroborando com interpretações semelhantes encontradas pela literatura (VALDEZ, SHANNON e SRIDHAR, 2006; REIS, BIELEFELDT e VILELA, 2014a; 2014b; ROCHA *et al.*, 2016; ROCHA, 2016; ALVES *et al.*, 2021). Nesse contexto, analisando-se os teores de Al nas inclusões, a Figura 76 identifica que a condição de maior força motriz para limpeza de inclusões é aquela obtida para maiores valores de ΔC , que é

calculado pela diferença entre a Al_2O_3 de saturação da escória e da Al_2O_3 presente em fase líquida (vide Equação 3). Essa diferença, quanto maior, desenvolve um gradiente de concentração que é chave para obtenção de menores densidades de inclusões. Portanto, à medida que essa força motriz se torna mais elevada, nota-se, também, a queda nos teores médios de Al identificados na população inclusionária, através de uma tendência descendente estabelecida pela Figura 76.

Por fim, diante dos resultados apresentados em respeito às escórias estudadas, pôde-se verificar a importância de se considerar outros fatores além da viscosidade. Não obstante o exposto grau de importância atribuído à viscosidade das escórias, deve-se atentar para a questão da emulsificação, em que inclusões ainda não totalmente dissolvidas pela escória retornam para o aço líquido devido a maior facilidade de interação pela viscosidade reduzida. Nesse caso, ressaltam Bouris e Bergeles (1998) que a viscosidade deve ser alta suficiente para dificultar esse reaprisionamento de partículas inclusionárias dentro do aço líquido. Sendo assim, o aciarista deve buscar certo equilíbrio entre os fatores que favoreçam a remoção de inclusões do aço pela escória. A consideração de fatores de maneira isolada não é razoável e nem aconselhada, diante da complexidade de se estudar a influência de diferentes composições de escória na limpeza de aços especiais.

4.1.6 Análises de variância dos resultados experimentais

A análise estatística para os resultados apresentados da parte experimental são mostradas a partir da Tabela 18, com a relação de significância, primeiramente, em termos do oxigênio total das amostras de aço e, na Tabela 19, em termos do conteúdo de Al nas inclusões. Os métodos empregados são dois: análise de variância (ANOVA) e método Tukey, para comparação de médias e determinação da comparação entre amostras com diferenças significativas. Os resultados completos das análises estatísticas realizadas podem ser conferidos ao final desta tese, a partir do Apêndice C.

Tabela 18. Quadro da análise estatística para oxigênio total das amostras experimentais.

ANOVA – Oxigênio total					
Hipótese nula	Todas as médias são iguais				
Hipótese alternativa	Nem todas as médias são iguais				
Nível de significância	$\alpha = 0.05$				
Análise de Variância					
Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	p-Valor
Fator	5	442.60	88.520	10.45	0.002
Erro	9	76.25	8.473		
Total	14	518.85			
Comparações Emparelhadas de Tukey					
Fator	N	Média	Agrupamento		
A0	3	18.67	A		
A2	3	9.33	B		
A4	2	8.500	B		
A1	3	8.00	B		
A5	2	3.500	B		
A3	2	2.00	B		

Fonte: O autor.

A Tabela 18 indica que as diferenças observadas nas amostras de aço quanto aos teores de oxigênio total são significativas (considerando $\alpha = 0,05$), pois o p-valor apresentado é menor que 0,05, rejeitando-se a hipótese nula, que considera que todas as médias são iguais. No entanto, cabe, ainda, identificar entre quais amostras essa diferença ocorre. Para isso, o método de Tukey é apresentado em conjunto, na Tabela 18.

Os resultados do método Tukey indicam que essa diferença significativa reside no par de comparação de todas as amostras experimentais com a amostra inicial de aço, uma vez que as médias que não compartilham uma letra (A ou B) no agrupamento definido na Tabela 18 são significativamente diferentes. Assim, resumidamente, em todos os casos a redução do oxigênio total em relação à amostra inicial de aço foi significativa. No entanto, apesar de se verificar valores muito baixos de oxigênio totais entre 2 e 3,5 ppm (amostras #A3 e #A5, respectivamente), cabe destacar que não houve diferença significativa, a nível estatístico ($\alpha = 0,05$), na comparação entre as amostras #A1, #A2, #A3, #A4 e #A5. Nesse caso, é possível observar na Tabela 18 o mesmo agrupamento pela letra B.

O baixo conteúdo de significância entre as amostras pós-experimento no oxigênio total é reflexo direto da elevada sensibilidade e dificuldade da medida desse

elemento, causando maior dispersão (desvio-padrão) dos dados e sendo fator crítico, portanto, para análise. Segundo Bielefeldt (2009), esse elevado desvio-padrão é explicado pela qualidade metalúrgica das amostras, com presença de óxidos (inclusões) e poros que afetam as medidas na região de análise. Esse comportamento torna-se ainda mais evidente em amostras industriais, em que a qualidade dessas amostras é ainda menor.

Portanto, no contexto descrito e com respeito exclusivamente ao teor de oxigênio total, as escórias empregadas para refino dos aços #A1 a #A5 apresentam igual efeito, sem diferenças significativas entre si, conforme atestado pela análise estatística. O ponto de destaque é que as escórias foram efetivas na queda do grau de oxidação dos aços comparados à amostra inicial, cumprindo com o objetivo de refino de cada escória.

Diante da similaridade estatística no potencial de redução do oxigênio total do aço entre as escórias estudadas, é necessário investigar se dentro do contexto de composição da população inclusionária, houve diferenças significativas em relação às escórias aplicadas para refino. Para isso, apresenta-se a Tabela 19, que trata do estudo estatístico dos teores de Al nas inclusões observados nas amostras de aço.

Tabela 19. Quadro da análise estatística para o teor de Al nas inclusões das amostras experimentais.

ANOVA – Teor de Al nas inclusões					
Hipótese nula	Todas as médias são iguais				
Hipótese alternativa	Nem todas as médias são iguais				
Nível de significância	$\alpha = 0.05$				
Análise de Variância					
Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	p-Valor
Fator	5	195114	39022.8	97.96	0.000
Erro	976	388785	398.3		
Total	981	583899			
Comparações Emparelhadas de Tukey					
Fator	N	Média	Agrupamento		
A0	186	45.48	A		
A2	188	35.212	B		
A4	193	23.40	C		
A1	129	13.512	D		
A3	125	8.67	D		
A5	170	8.227	D		

Fonte: O autor.

A Tabela 19 indica que as diferenças observadas nas amostras de aço quanto aos teores de Al nas inclusões são significativas (considerando $\alpha = 0,05$), pois o p-valor apresentado é menor que 0,05. Assim, rejeita-se a hipótese nula e identifica-se os grupos de amostras que diferem entre si em relação ao teor de Al nas inclusões.

Pelo método Tukey, novamente, nota-se que em relação à amostra inicial, houve diferença significativa entre os valores de Al nas inclusões, em razão dos demais agrupamentos serem diferentes de A (Tabela 19). No contexto do refino do aço, salienta-se que esse efeito é exclusivo da presença da escória, uma vez que não há qualquer alteração forçada como, por exemplo, adições no sistema escória/aço, durante os experimentos.

Observa-se que só não há diferenças significativas entre as amostras #A1, #A3 e #A5, por pertencer ao mesmo agrupamento D, conforme atesta a Tabela 19. Entre as demais amostras a diferença é significativa estatisticamente, pelos diferentes agrupamentos identificados (A, B, C e D). Em outras palavras, as escórias empregadas produziram diferentes (e significativas) composições de inclusões, ressaltando-se que as escórias #E1, #E3 e #E5 não diferiram estatisticamente entre si na composição em Al das inclusões. Em especial, essas escórias representam os níveis mais baixos de Al_2O_3 iniciais (8 a 12% em massa) e, por essa razão, garantiram gradientes similares para limpeza das inclusões à base de alumina, o que corroborou para a similaridade estatística.

Sendo assim, apesar do efeito entre as escórias ter se apresentado sem diferenças estatísticas relevantes em termos de oxigênio total, na composição das inclusões o resultado é distintamente significativo.

4.2 Parte industrial

A partir deste capítulo, apresentam-se os resultados obtidos através da análise em corridas sequenciais do aço DIN 25MoCr4 em planta industrial, conduzida por acompanhamento e coleta de amostras durante os processos que ocorrem nas estações de Metalurgia Secundária e Lingotamento Contínuo. A avaliação dos resultados é realizada em torno das amostragens de escória e aço, inclusive para fins de cálculos termodinâmicos importantes para o processo de análise.

4.2.1 Análises químicas

Neste capítulo, os resultados de composição química das amostras de escória e aço da parte industrial serão apresentados.

4.2.1.1 Composição química das amostras de escória

As amostras de escória foram coletadas na estação de Metalurgia Secundária e submetidas, imediatamente, à análise química, seguindo os padrões de análise da planta industrial. Essa análise é instantânea e os resultados são apresentados através da Tabela 20.

Tabela 20. Composição química (% em massa) das amostras de escória estudadas na parte industrial.

Corrida	Amostras	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	FeO	MnO	S	%CaO/ %SiO ₂	%CaO/ %Al ₂ O ₃
C1	EVD1-X	51,14	27,86	7,03	13,24	0,548	0,41	0,61	1,84	7,27
C2	EVD2-X	50,88	26,63	8,36	12,48	0,546	0,41	0,95	1,91	6,09
C3	EVD3-X	46,19	29,88	9,46	9,49	0,746	0,47	0,83	1,55	4,89

Fonte: O autor.

A Tabela 20 lista as composições químicas das amostras de escória coletadas em cada uma das três corridas acompanhadas na planta industrial, a saber, C1, C2 e C3. Para as amostras de escória são mostradas somente aquelas coletadas e analisadas após a desgaseificação a vácuo (amostras EVD#-X), compondo a etapa de Metalurgia Secundária, por ser a última amostra de escória no fluxo do processo da planta e, adicionalmente, por ser a mais homogênea em termos de dissolução dos compostos formadores de escória. As escórias EVD#-X representam a condição final de ajuste de composição química, garantindo a estabilidade na composição, justamente por não haver mais adições até o final do processo em panela. Dessa forma, considera-se como a escória atuante para fins de limpeza de aço, na captação

de inclusões ao longo do processo final em Metalurgia Secundária e Lingotamento Contínuo (na torre do distribuidor), refinando o aço das amostras VD#-Y e DT#.

A Tabela 20 mostra que nas três corridas acompanhadas neste estudo, os componentes das escórias sofrem pequenas variações, porém que produzem efeitos visíveis para as condições termodinâmicas, afetando propriedades físicas que, notadamente, são fundamentais para uma análise de limpeza inclusionária. Adicionalmente, de forma mais expressiva, nota-se maiores diferenças com respeito às razões de $\%CaO/\%Al_2O_3$.

Comparativamente aos teores de FeO das escórias da parte experimental (Tabela 12), o conteúdo das amostras industriais é superior devido ao menor controle da atmosfera durante a prática industrial, quando comparada à atmosfera protegida e inerte no forno resistivo de laboratório, onde as amostras experimentais foram fundidas. Além disso, os compostos de escória aplicados nos experimentos são considerados puros. Analisando-se as composições químicas das escórias nas amostras industriais (Tabela 20), os teores de FeO atingiram valores até 7,6 vezes maiores, comparados ao caso experimental (Tabela 12), baseando-se, por exemplo, nas amostras #E5 e EVD3-X.

4.2.1.2 Composição química das amostras de aço

Similarmente à análise química das escórias, a análise das amostras de aço é imediata, a partir da coleta na panela siderúrgica. No entanto, para alguns elementos, em especial ao oxigênio total, exigem-se preparação e práticas específicas (descritas no Capítulo 3.3.1) como, por exemplo, o corte das amostras nas dimensões adequadas. Por isso, essa análise não é tão instantânea como a dos demais elementos químicos presentes.

De maneira consolidada, a Tabela 21 apresenta a composição química completa para todas as amostras de aço DIN 25MoCr4 coletadas na planta industrial para as corridas C1, C2 e C3.

Tabela 21. Composição química das amostras de aço DIN 25MoCr4 estudadas na parte industrial.

Corrida	Amostras	% em massa										ppm				
		C	Si	Mn	Mo	Al	P	S	Cr	Ni	V	Ca	Ti	N	Análise simultânea (via LECO)	
															O.T.	N.T.
C1	VD1-X	0,18	0,20	0,84	0,36	0,004	0,016	0,013	0,74	0,11	0,005	3	13	54	33/79/26 (46)	61/60/60 (60,3)
	VD1-Y	0,19	0,22	0,85	0,38	0,022	0,017	0,023	0,73	0,11	0,005	17	19	57	25/34/35 (31,3)	58/59/58 (58,3)
	DT1	0,20	0,22	0,85	0,39	0,019	0,019	0,024	0,75	0,11	0,005	12	18	65	30/28/- (29)	64/62/- (63)
C2	VD2-X	0,19	0,22	0,85	0,38	0,006	0,020	0,016	0,75	0,10	0,004	1	15	56	26/60/61 (49)	62/61/- (61,5)
	VD2-Y	0,20	0,24	0,85	0,39	0,026	0,019	0,025	0,76	0,10	0,004	15	17	67	72/17/- (44,5)	58/61/61 (60)
	DT2	0,20	0,24	0,85	0,40	0,022	0,019	0,023	0,76	0,10	0,004	15	17	55	13/26/10 (16,3)	57/59/56 (57,3)
C3	VD3-X	0,20	0,23	0,85	0,32	0,006	0,017	0,016	0,74	0,11	0,004	1	15	50	43/91/52 (62)	58/55/58 (57)
	VD3-Y	0,20	0,24	0,88	0,37	0,029	0,018	0,020	0,74	0,11	0,005	16	16	55	37/17/62 (38,7)	58/57/58 (57,7)
	DT3	0,20	0,24	0,86	0,39	0,024	0,018	0,022	0,77	0,11	0,005	13	14	66	15/24/18 (19)	58/58/59 (58,3)

C#: corrida número “#” na planta industrial;

VD#-X: amostra de aço coletada da corrida número “#” após a degaseificação a vácuo (no VD);

VD#-Y: amostra de aço coletada da corrida número “#” na saída da Metalurgia Secundária (no VD);

DT#: amostra de aço coletada da corrida número “#” no distribuidor (panela com ½ de aço líquido no LC);

() média aritmética entre as medidas;

- sem medida ou valores muito baixos.

Fonte: O autor.

A Tabela 21 mostra que a composição do aço apresenta estabilidade na maioria dos elementos presentes, com exceção para Al, S, Ca e O.T. que sofrem variações conforme se avança nas etapas do fluxo produtivo da aciaria. Conforme mencionado ao final do Capítulo 3.2.4, entre as amostras de saída da desgaseificação a vácuo (VD#-X) e da saída da Metalurgia Secundária (VD#-Y) há um aumento do teor de Al devido à prática de adição de fio de alumínio para garantir a faixa de composição química do produto final. Destaca-se que além de se atingir as especificações químicas, há o favorecimento de reações com o aço líquido. Adicionalmente, confirma-se o incremento de Ca na composição do aço entre as amostras VD#-X e VD#-Y em todas as corridas avaliadas, resultante também da prática de injeção de arames (fios) ricos em cálcio, para tratamento de inclusões (BIELEFELDT, 2009).

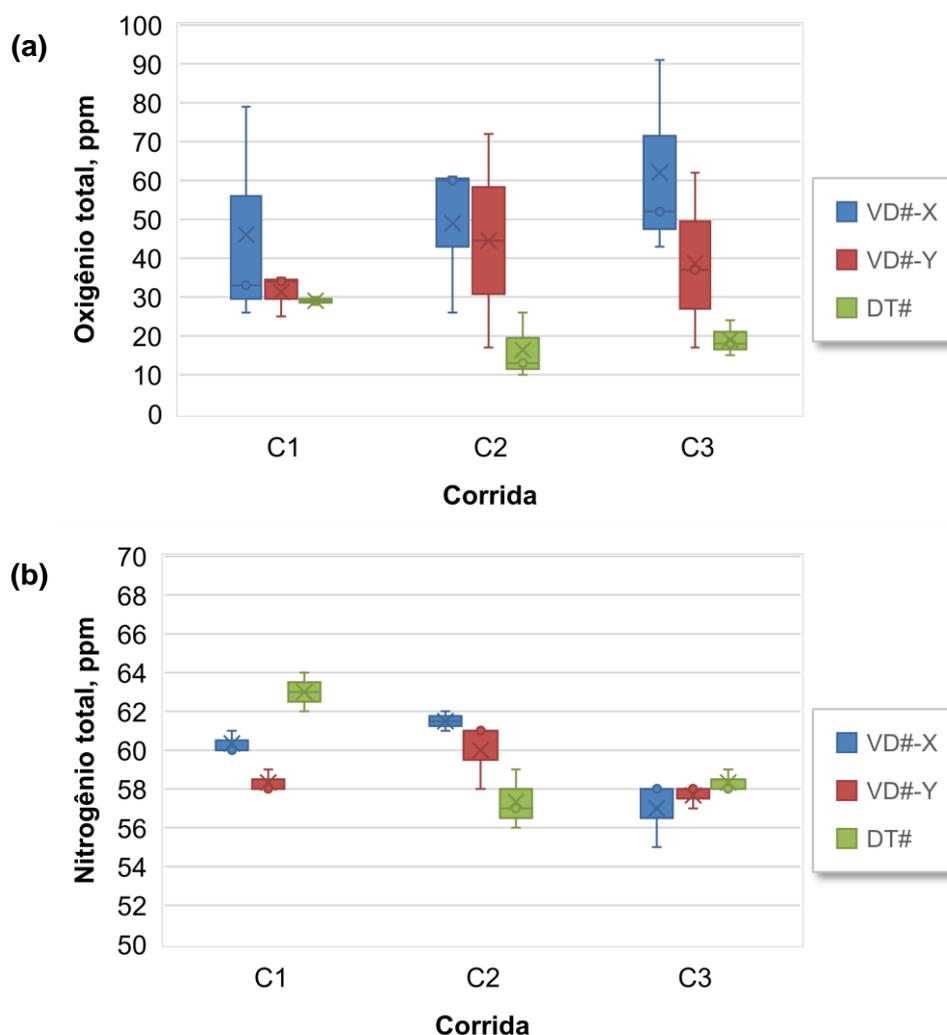
As variações reportadas na Tabela 21 para o elemento S são resultados diretos da ação da escória (dessulfuração) e da prática de injeção de fios de S, que visam garantir a especificação química. O oxigênio total das amostras, por sua vez, apresenta níveis decrescentes à medida que o processo alcança o distribuidor, no LC. Esse fato é observado para todas as três corridas listadas (C1, C2 e C3).

Nos capítulos seguintes serão comentados com maiores detalhes os efeitos observados em relação ao comportamento desses elementos.

4.2.2 Efeitos nos teores de oxigênio e nitrogênio totais

A Figura 77 mostra, em *boxplot*, as medições de oxigênio total e nitrogênio total realizadas durante acompanhamento em planta industrial para o aço DIN 25MoCr4 em três corridas em sequência, na Metalurgia Secundária até o Lingotamento Contínuo da aciaria, com base nas medidas apresentadas na Tabela 21.

Figura 77. Medições de (a) oxigênio total e (b) nitrogênio total de corridas em planta industrial durante Metalurgia Secundária e Lingotamento Contínuo.



Fonte: O autor.

Na Figura 77, para cada uma das amostras, foram realizadas até três medições de oxigênio e nitrogênio totais, conforme condições metalúrgicas dessas amostras. Essas múltiplas medições permitem estabelecer os desvios na Figura 77. Comparativamente, nas amostras de experimentos laboratoriais (Tabela 13), onde o ambiente é mais controlado, tem-se desvios bem menores em relação ao oxigênio total, com base na análise direta das Figuras 46 e 77. Isso evidencia que, quanto mais homogênea a amostra se apresenta, menores são os desvios entre as medidas de oxigênio total. Amostras coletadas durante o processo industrial, por sua vez, apresentam-se menos homogêneas, pois estão associadas a defeitos internos, como

vazios e presença de grande quantidade de óxidos, afetando diretamente as medições realizadas em uma mesma amostra.

Essa heterogeneidade das amostras industriais é representada na própria diferença dos elevados desvios visualizados na Figura 77(a) entre as análises de oxigênio total. Portanto, ainda que a tentativa de se realizar numerosas medições seja árdua e em alguns casos inviabilizada, especialmente pela disponibilidade amostral, essa prática torna-se muito importante a fim de garantir valores mais próximos possíveis à realidade, com a obtenção de um valor médio. As medidas de nitrogênio total, na Figura 77(b), por sua vez, foram menos sensíveis às variações e condições das amostras de aço, apresentando-se com desvios bem menores para todas as corridas.

Os teores de oxigênio total apresentados pela Figura 77 mostram uma tendência geral de decréscimo à medida que o aço líquido vai sendo direcionado para as últimas etapas da rota de produção siderúrgica, no distribuidor (DT#). Além disso, claramente, há uma maior estabilização dos teores de oxigênio total na última amostra – DT#, onde os desvios entre as medições por amostra tornam-se bem menores. A redução dos teores de oxigênio total observada nas amostras de aço é esperada, uma vez que durante o processamento do aço líquido ocorrem práticas para provocar justamente esse efeito. Entre essas práticas estão a adição de componentes na escória a fim de promover alterações de sua composição química, proporcionando maior potencial de refino e, também, a adição de elementos no aço líquido como, por exemplo, o alumínio (Al). Além disso, há um processo de refino contínuo do aço, pois mesmo durante o LC, a panela que alimenta o distribuidor mantém um processo de rinsagem (agitação) e, dessa forma, possibilita a manutenção da flotação de óxidos para a escória.

4.2.3 Efeitos no teor de enxofre do aço

Tendo em vista a demanda por uma faixa de enxofre no produto, o aço DIN 25MoCr4 sofre uma adição desse elemento (em fios) logo após tratamento de degaseificação a vácuo, antes da panela ser transportada à estação de Lingotamento Contínuo. Na maioria dos casos, a garantia de uma faixa de enxofre nos aços é considerada positiva para os processos de transformação mecânica, que ocorrem

posteriormente na cadeia produtiva. Relata-se uma melhoria expressiva da usinabilidade desses aços (BHATTACHARYA, 1981; ÅNMARK, KARASEV e JÖNSSON, 2015) comparados àqueles sem faixa de enxofre.

Sendo assim, a adição de enxofre, naturalmente, resulta em um aumento do seu teor no produto final, evoluindo de uma média de 150 para 230 ppm de S, para o caso do aço em estudo, DIN 25MoCr4, conforme apontado pela Tabela 21 anteriormente. Portanto, nesse caso, não há como se avaliar a eficiência ou o grau de dessulfuração das escórias de Metalurgia Secundária, uma vez que o resultado é de aumento do enxofre e não de redução, como seria esperado para uma condição sem adição de enxofre, conforme observado na parte experimental.

4.2.4 Desoxidação com Al e tratamento de inclusões com Ca

No processo industrial estudado, há a injeção de Al e Ca, na forma de arames (fios), conforme mencionado ao final do Capítulo 3.2.4. Ressalta-se que essa prática produz reflexos importantes na limpeza do aço líquido. Dessa forma, torna-se necessário apresentar algumas considerações a esse respeito, limitando maiores aprofundamentos a trabalhos focados em torno desse tema na produção de aços especiais, como os de Bielefeldt (2005; 2009).

A adição de Al, além de atender à faixa de composição química, provoca o fenômeno da desoxidação do aço. Nesse contexto, é possível verificar, através da Tabela 21, entre as amostras VD#-X e VD#-Y um aumento do Al e, no oxigênio total médio, uma redução. Esse comportamento é observado para as três corridas (C1, C2 e C3), sendo plausível e esperado, levando-se em consideração que uma maior quantidade de Al presente no aço promoveria, no equilíbrio, uma menor quantidade de oxigênio dissolvido ou ativo (que compõe o cálculo de oxigênio total), com base na Reação 2:



Reação 2

Com a maior oferta de Al no aço líquido, a Reação 2 desloca-se para a direita, com a formação de Al_2O_3 e, por conseguinte, a diminuição de O (ativo) no aço. Essa é uma das principais reações relatadas como fonte para inclusões à base de alumina (YANG *et al.*, 2012).

O produto da desoxidação com Al (inclusões ricas em Al_2O_3) por ser prejudicial à sanidade dos aços especiais, requer um tratamento. Na rota de produção do aço estudado, a adição de Ca compõe esse tratamento. Dessa forma, essas inclusões de Al_2O_3 são transformadas em cálcio-aluminatos (BIELEFELDT, 2005; 2009). Por essa razão, há um aumento do teor de Ca na Tabela 21 em todas as amostras de aço coletadas na etapa de Metalurgia Secundária, entre as amostras iniciadas com o termo “VD”.

4.2.5 Avaliação das escórias industriais através da termodinâmica

Estudos de limpeza de aços envolvendo dados de planta industrial sempre se apresenta como um desafio, diante da quantidade de fatores não controláveis por parte do pesquisador. No entanto, avaliar a limpeza de aços especiais utilizando amostras coletadas durante o processamento do aço líquido em planta industrial traz resultados de impacto, tendo em vista a escassez ou a falta de disponibilidade de acesso a dados industriais nos principais estudos sobre o tema.

No contexto das escórias de panela, foi possível obter, via *FactSage*TM, informações relevantes acerca da termodinâmica das escórias estudadas. Nesse contexto, inicia-se mostrando, através da Tabela 22, as frações de fases (sólida e líquida) e a respectiva composição química da porção líquida. As temperaturas para as escórias das corridas C1, C2 e C3 foram, respectivamente, 1598, 1600 e 1597 °C, durante coleta das amostras EVD#-X. Apesar da pouca diferença entre essas temperaturas, os cálculos termodinâmicos foram desenvolvidos com base nessas medições exatas da planta industrial, durante Metalurgia Secundária.

Tabela 22. Informações da distribuição de fases na escória e composição química da fase líquida.

Amostra de escória (Corrida)	Distribuição da fração de fases		Composição química da fase líquida (SLAGA_#1)*						
	Sólida	Líquida	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	FeO	MgO	%CaO/ %SiO ₂	%CaO/ %Al ₂ O ₃
EVD1-X (C1)	0,53	0,47	15,09	25,54	48,96	0,91	9,50	1,92	3,24
EVD2-X (C2)	0,46	0,54	15,89	24,39	49,98	0,86	8,88	2,05	3,15
EVD3-X (C3)	0,16	0,84	11,76	30,43	45,65	0,91	11,24	1,50	3,88

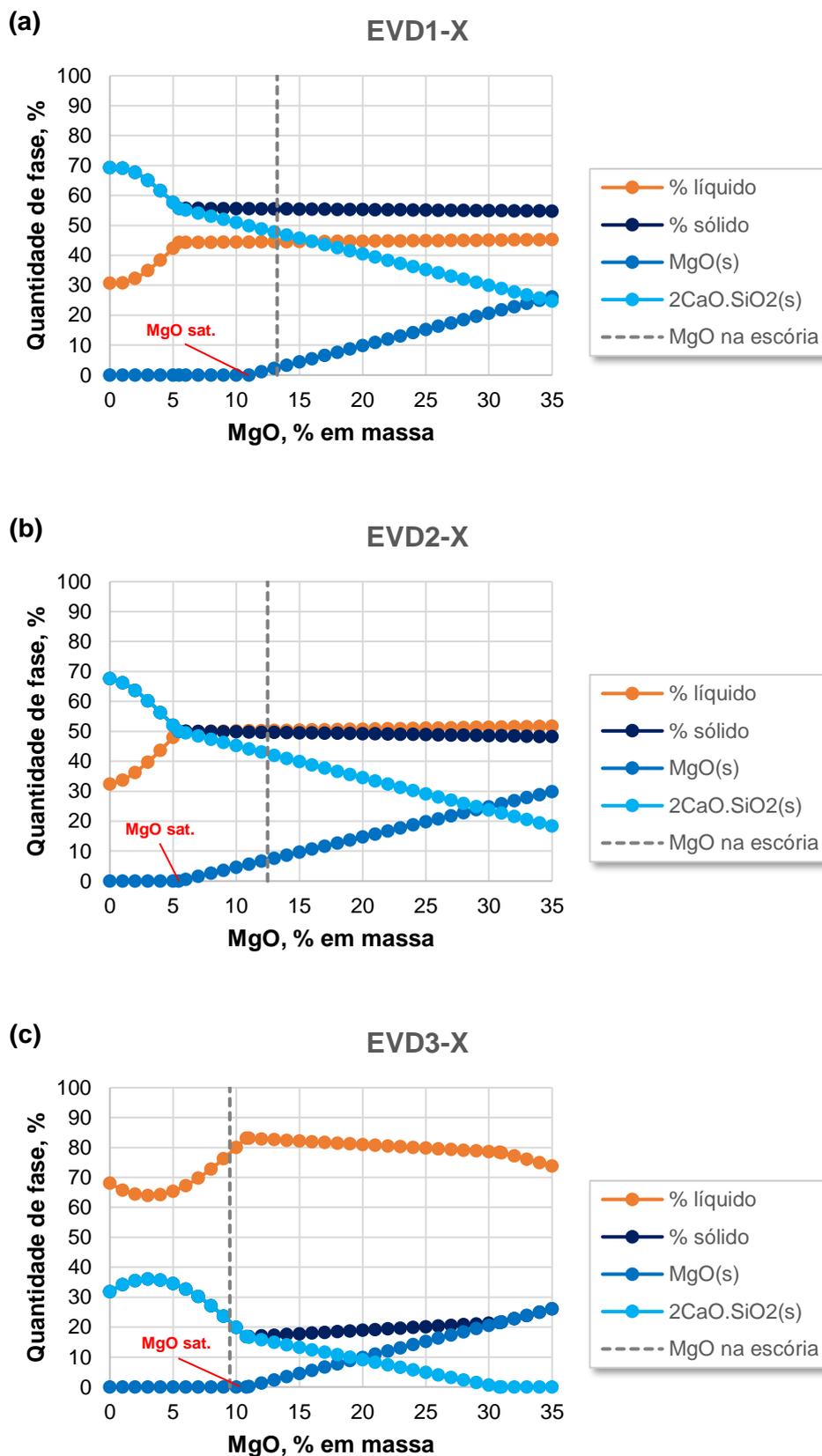
* Composição química normalizada para 100%.

Fonte: O autor.

Como é possível notar pela Tabela 22, a fração líquida é maior para a escória da corrida C3, ultrapassando 80%. Para as demais, essa fração mostra-se próxima de 50%. Tendo em vista que as temperaturas são praticamente as mesmas (~1600 °C), o efeito da temperatura na fração líquida das escórias pode ser descartado. Dessa forma, resta o efeito das diferentes composições químicas entre as escórias. Adicionalmente, confirma-se a informação mencionada na parte experimental deste estudo, no que diz respeito à presença, na prática, de fase sólida pelas escórias industriais, ou seja, dificilmente se tem escórias 100% líquidas nesse ambiente. Realmente, há presença de mistura de fases sólida e líquida, variando-se em proporção.

Um retrato da distribuição das fases formadas permite, de forma complementar à Tabela 22, analisar a presença de saturação em MgO dessas escórias, dada a importância já mencionada desse fenômeno para o processo. Nesse sentido, a Figura 78 ilustra as curvas obtidas para cada fase prevista pelo *FactSage*TM e as respectivas quantidades formadas para a faixa de MgO considerada.

Figura 78. Curvas de fases formadas nas escórias em função do teor de MgO (% em massa) nas amostras (a) EVD1-X, (b) EVD2-X e (c) EVD3-X.

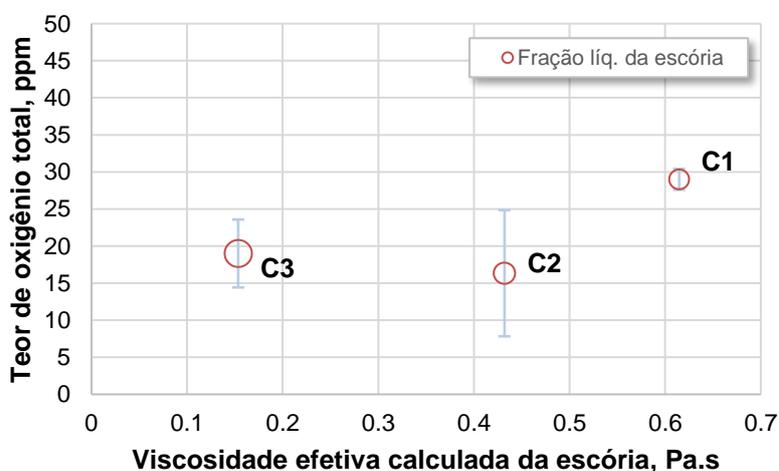


Fonte: O autor.

A Figura 78 identifica que, para as escórias das amostras EVD1-X e EVD2-X a saturação foi atingida, com o teor de MgO na escória localizado acima da zona de formação de fase sólida rica nesse composto (MeO_A#1). Para a amostra EVD3-X, a saturação ainda não foi atingida, com a presença de fase sólida de C₂S (aC2SA). Essa condição de saturação afeta diretamente no grau de viscosidade das escórias, tendo em vista que a presença de precipitados de MgO (pelo atingimento da saturação) alimenta a fração sólida da escória e influencia, portanto, no nível de interação na interface escória/aço (PARK, GAYE e LEE, 2009).

Voltando à análise da Tabela 22, observa-se que a composição química da fração líquida é diferente entre as escórias. Na amostra de escória da corrida C3 nota-se uma porção líquida com menor teor de Al₂O₃, juntamente com uma quantidade maior de fração líquida, promovendo, naturalmente, uma menor viscosidade. Dessa forma, a viscosidade, por também ser um fator termodinâmico importante das escórias, foi calculada através de termodinâmica computacional e o resultado é mostrado na Figura 79. A interação do aço com a escória, por favorecer as reações de refino, tendem a promover efeitos diretos na oxidação do banho. Por essa razão, a Figura 79 também mostra uma tentativa de se observar o efeito da viscosidade das escórias da planta industrial no oxigênio total medido no aço na última etapa do processo siderúrgico, isto é, no distribuidor.

Figura 79. Efeito da viscosidade efetiva e fração líquida da escória de Metalurgia Secundária no oxigênio total do aço no distribuidor da planta industrial.



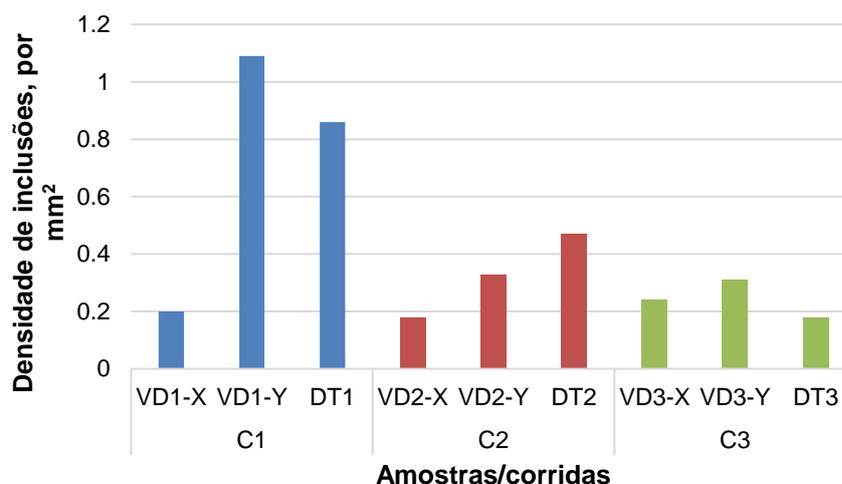
Fonte: O autor.

A Figura 79 mostra que há uma viscosidade efetiva mínima que foi obtida pela escória da corrida C3, no valor de 0,15 Pa.s. Essa viscosidade é a mais baixa em relação às demais escórias, principalmente pelo impacto da grande quantidade de fase líquida presente, representado pelo tamanho dos pontos plotados.

Apesar dos desvios obtidos durante as medidas de oxigênio total nas amostras de aço coletadas durante o processamento industrial, observa-se que há, de forma sutil, um aumento dos níveis de oxigênio total para a corrida C1. Essa corrida apresentou uma escória com a maior viscosidade efetiva, comparada às demais corridas, o que pode ter afetado, negativamente, sua capacidade de absorver óxidos presentes no aço líquido e, dessa forma, conduzindo ao maior nível de oxidação do banho. Contudo, ainda que a Figura 79 ilustre poucos dados, esse resultado vai de encontro ao obtido na parte experimental. No entanto, deve-se ponderar sobre a diferença nos teores de oxigênio total da parte industrial daqueles observados nos experimentos laboratoriais, que são bem menores e restritos a uma estreita faixa de 9 a 2 ppm, aproximadamente. Na parte industrial, por sua vez, a Figura 79 indica valores de 29 a 16 ppm, em média. Desse modo, é plausível considerar que o efeito da viscosidade da escória torna-se mais evidente, à medida que escórias com menor fluidez afetam negativamente o processo de interação e limpeza do aço, em termos de oxidação.

4.2.6 Análise de inclusões não metálicas e relações com a escória

A Figura 80 apresenta a densidade de inclusões totais observada em cada amostra coletada na planta industrial, para cada corrida: C1, C2 e C3.

Figura 80. Densidade de inclusões nas amostras das corridas C1, C2 e C3.

Fonte: O autor.

A população de inclusões nas amostras das corridas em planta industrial não apresenta similaridades em termos quantitativos entre si, exceto para as amostras iniciais de cada corrida (VD#-X). A Figura 80 mostra que a primeira corrida da sequência (C1) apresentou a maior densidade de inclusões, especialmente na posição de saída da Metalurgia Secundária (VD1-Y) e no distribuidor (DT1). Alguns estudos (JÚNIOR, 2009; PEREIRA *et al.*, 2018) têm mencionado que a primeira corrida de uma determinada sequência tende a mostrar maior quantidade de inclusões, comparada às corridas subsequentes. Explicações para esse comportamento dizem respeito às condições iniciais relacionadas, por exemplo, a uma nova panela e novo distribuidor de aço.

Com base na Figura 80, a segunda amostra (VD#-Y) apresentou, para todos os casos, um aumento na quantidade de inclusões, sendo mais expressivo para a amostra da corrida C1. Esse fenômeno é explicado pela injeção de fios contendo Al, Ca e S entre as amostras VD#-X e VD#-Y, ocorrendo a formação de novas inclusões, através das reações com o aço líquido, além de provocar, ainda que de maneira sutil, algum grau de oxidação do aço devido à exposição do banho ao ar.

De maneira complementar à Figura 80, ao se avaliar de maneira mais detalhada a distribuição de inclusões em cada amostra de aço, é possível identificar condições de aumento ou redução na densidade de inclusões por faixa de diâmetro dessas partículas, conforme apresenta a Tabela 23.

Tabela 23. Densidade de inclusões (óxidos) para amostras coletadas na planta industrial.

Faixas de diâmetro médio, μm	Amostras de aço					
	VD1-Y	DT1	VD2-Y	DT2	VD3-Y	DT3
≤ 3	0,14	0,15 (\uparrow)	0,02	0,1 (\uparrow)	0,03	0,01 (\downarrow)
(3,5]	0,65	0,46 (\downarrow)	0,08	0,17 (\uparrow)	0,07	0,08 (\uparrow)
(5,7]	0,14	0,09 (\downarrow)	0,04	0,06 (\uparrow)	0,03	0,05 (\uparrow)
(7,9]	0,09	0,04 (\downarrow)	0,02	0,02 (\bullet)	0,06	0 (\downarrow)
(9,11]	0,02	0,01 (\downarrow)	0,01	0,02 (\uparrow)	0,01	0,02 (\uparrow)
(11,13]	0,01	0,04 (\uparrow)	0,01	0,02 (\uparrow)	0,02	0,01 (\downarrow)
(13,15]	0,01	0 (\downarrow)	0	0 (\bullet)	0,02	0 (\downarrow)
(15,17]	0,02	0 (\downarrow)	0	0,01 (\uparrow)	0,02	0 (\downarrow)
(17,18]	0	0 (\bullet)	0	0 (\bullet)	0	0 (\bullet)
> 18	0,01	0,07 (\uparrow)	0,15	0,07 (\downarrow)	0,05	0,01 (\downarrow)
Densidade total (por mm^2)	1,09	0,86 (\downarrow)	0,33	0,47 (\uparrow)	0,31	0,18 (\downarrow)

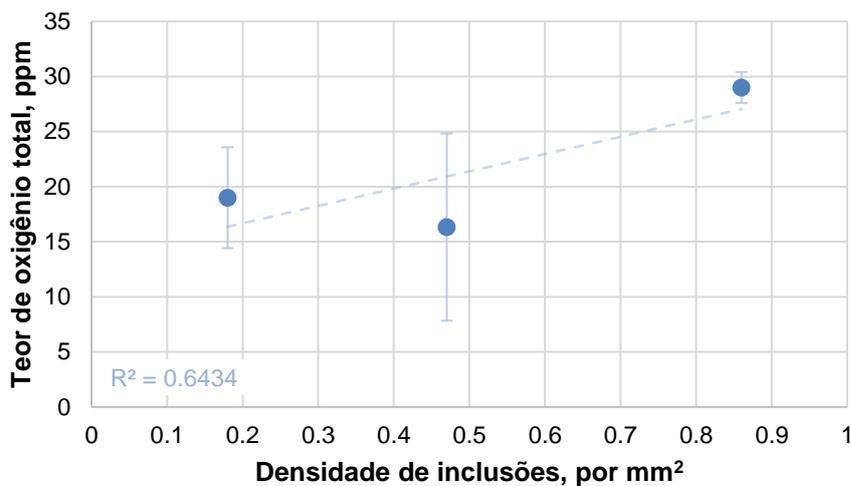
Legenda para símbolos: (\uparrow) houve aumento; (\downarrow) houve redução; (\bullet) sem alteração

Fonte: O autor.

Considerando o efeito na densidade de inclusões entre as amostras de aço da Metalurgia Secundária (VD#-Y) e do Lingotamento Contínuo (DT#), verifica-se, pela Tabela 23, que os aumentos e diminuições na população de inclusões varia de acordo com a faixa de tamanho, em μm . Destacadamente, para as inclusões maiores, a saber, acima de 13 μm , em sua maior parte houve queda ou estagnação na sua quantidade. A exceção se apresenta para a amostra DT1 (na faixa $> 18 \mu\text{m}$) e DT2 (na faixa 15 a 17 μm).

Ainda com relação à densidade de inclusões, a Figura 81 aponta um efeito direto na oxidação do aço líquido, ou seja, em termos de oxigênio total.

Figura 81. Relação do oxigênio total medido com a densidade de inclusões no aço.



Fonte: O autor.

A Figura 81 mostra que, apesar do maior desvio observado na densidade de 0,47 inclusões/mm² (amostra DT2), observa-se um incremento do oxigênio total com a contagem de inclusões por unidade de área de amostra de aço. Repercussões convergentes sobre a influência da densidade de inclusões no oxigênio total do aço foram reportadas em estudos de Wang *et al.* (2012), Li *et al.* (2016), He *et al.* (2021) e Yuan *et al.* (2022). Esse mesmo comportamento também foi identificado na parte experimental (Figura 68).

Ao longo do processo siderúrgico de fabricação de aço, muitos fenômenos ocorrem. Além dos efeitos observados na quantidade de inclusões em cada posição de coleta das amostras de aço, é relevante avaliar, também, o tamanho dessas inclusões, tendo em vista ser um fator importante na determinação de integridade do produto. Nesse contexto, a Tabela 24 traz maiores informações e detalhes sobre as inclusões em cada ponto de coleta (amostragem).

Tabela 24. Informações detalhadas sobre as inclusões identificadas nas amostras industriais.

Corrida	Amostra	Densidade de inclusões, mm ⁻² {φ diâmetro médio, μm}						Composição elementar média (%) na amostra
		Óxidos	Alumina	Espinélio	Sulfetos	CA	Total	
C1	VD1-X	0,16 {φ7,68}	—	0,01 {φ10,85}	0,01 {φ7,46}	0,02 {φ7,65}	0,20 {φ7,82}	
	VD1-Y	0,13 {φ8,96}	0,04 {φ5,02}	0,12 {φ4,50}	0,37 {φ3,84}	0,43 {φ4,74}	1,09 {φ4,92}	
	DT1	0,04 {φ16,26}	—	0,14 {φ17,22}	0,07 {φ4,22}	0,61 {φ4,59}	0,86 {φ7,15}	
C2	VD2-X	0,17 {φ16,99}	0,01 {φ8,96}	—	—	—	0,18 {φ16,54}	
	VD2-Y	0,16 {φ26,48}	0,01 {φ2,21}	0,02 {φ4,30}	0,04 {φ5,72}	0,10 {φ20,92}	0,33 {φ20,20}	
	DT2	0,09 {φ22,63}	—	0,04 {φ2,85}	0,13 {φ4,17}	0,21 {φ10,72}	0,47 {φ10,52}	
C3	VD3-X	0,21 {φ15,41}	0,02 {φ21,07}	—	—	0,01 {φ5,69}	0,24 {φ15,48}	
	VD3-Y	0,12 {φ19,63}	0,07 {φ6,51}	0,01 {φ1,22}	0,02 {φ2,35}	0,09 {φ7,94}	0,31 {φ11,56}	
	DT3	0,04 {φ10,18}	0,07 {φ4,22}	—	0,01 {φ9,15}	0,06 {φ5,59}	0,18 {φ6,28}	

Óxidos = Al-Si, Ca-Si(-Al), Mg Rich, MgO 25, Mg Over 75, Mn-Si(-Al), Ti-Al;

CA = CA, C12A7, C3A, CA2, CA6;

Sulfetos = CaS(-MnS);

Espinélio = Spinel Rich, Spinel Pure;

Alumina = Alumina;

{φ} diâmetro médio inclusionário, em μm; (—) sem valor identificado.

Fonte: O autor.

A Tabela 24 mostra que há uma aproximação dos tamanhos para a faixa entre 6,2 e 10,5 μm ao atingir o distribuidor, no Lingotamento Contínuo. Com exceção para a corrida C1, que já apresentava tamanho inclusionário relativamente baixo comparado às demais corridas, há uma clara diminuição do tamanho médio das inclusões para as corridas C2 e C3 no produto final. Essa redução do tamanho das inclusões observado nas amostras é forte indício do efeito da flotação e remoção das inclusões maiores, já que essas são mais facilmente removidas, em função de sua maior velocidade de ascensão no interior da panela de aço em direção à fase de escória (SÖDER, 2001; DAOUD, 2006; FRUEHAN e PISTORIUS, 2014).

Outro aspecto evidenciado na Tabela 24 é com relação à composição elementar das inclusões nas amostras de aço, ilustrando todas as composições médias elementares estabelecidas para as amostras coletadas na planta industrial. Nota-se que o teor de Al é claramente aumentado nas inclusões, seguindo a ordem das amostras em cada corrida, como consequência da adição de fios de Al que ocorre entre as amostras VD#-X e VD#-Y. Até a amostra final, no distribuidor, o Al reage com o aço líquido e forma inclusões mais ricas nesse elemento, ao mesmo tempo que promove a desoxidação. Somado a isso, com a adição de Ca logo após, a formação de inclusões de cálcio-aluminatos é dada, aumentando-se a densidade dessas inclusões, conforme também mostrado pela Tabela 24.

Comparativamente à parte experimental (Tabela 17) é possível identificar que a formação de inclusões em óxidos foi menor. Na abordagem experimental, houve a formação de quantidades de óxidos de até 1,26 inclusões/ mm^2 , frente ao máximo de 0,21 inclusões/ mm^2 na planta industrial (Tabela 24). Em alguns casos, a formação de sulfetos também foi superior experimentalmente.

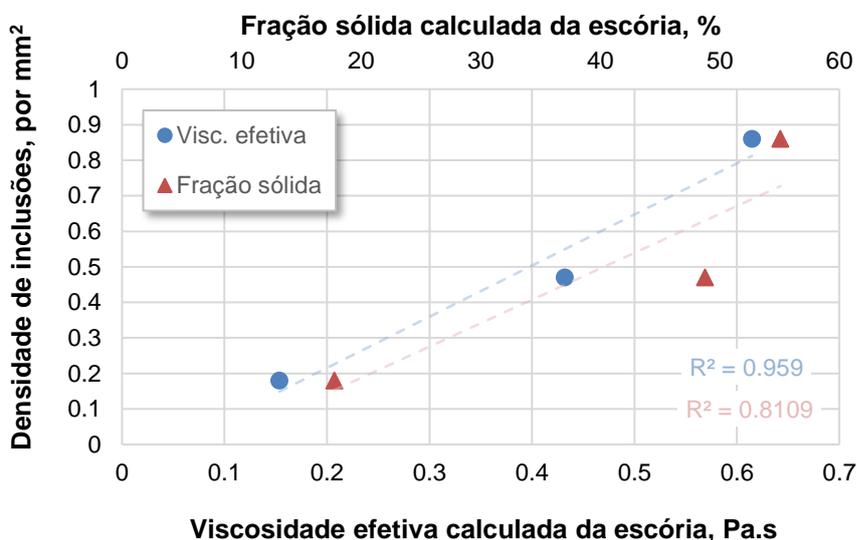
Salienta-se que na parte experimental, o aparecimento de maior quantidade de inclusões em óxido pode ser dado pela identificação de inclusões de escória, presentes próximos à região de interface escória/aço nas amostras analisadas via ASPEX. Isso porque as amostras experimentais são pequenas, restringindo muito a área de análise no aço próximo à zona da escória. Comparativamente, na amostragem industrial, a amostra de aço obtida para análise de inclusões é almejada fora da região interfacial escória/aço, visando evitar contaminações por partículas oxidadas da escória.

Esse fenômeno das diferentes quantidades nos tipos de inclusões pode ser explicado também pelas diferentes taxas de resfriamento que as amostras de aço

foram submetidas, sendo maior na planta industrial (ao ar) e menor no estudo experimental (no forno). Segundo Zhang *et al.* (2019), em taxas menores de resfriamento há mais tempo disponível para que as transformações de inclusões ocorram. Já em condições de resfriamento mais rápido, o tempo de reação é menor e as inclusões não são completamente transformadas. Nesse sentido, o autor observou a formação de inclusões à base de sulfeto e MgO (óxidos) em condições com menores taxas de resfriamento, em amostras de aço especial baixo carbono, contendo 15 ppm de S, 16 ppm de Ca e 12 ppm de O. Assim, há um impacto na população inclusionária que, no entanto, nesse contexto, não tem relação direta com a capacidade de refino das escórias.

A fim de complementar a análise, apresenta-se a Figura 82, que mostra justamente o efeito da condição termodinâmica das escórias (viscosidade e distribuição de fases) na limpeza do aço, especificamente, em termos de densidade de inclusões nessas amostras coletadas durante as corridas na planta.

Figura 82. Densidade total de inclusões no distribuidor em função da viscosidade efetiva e fração sólida das escórias.



Fonte: O autor.

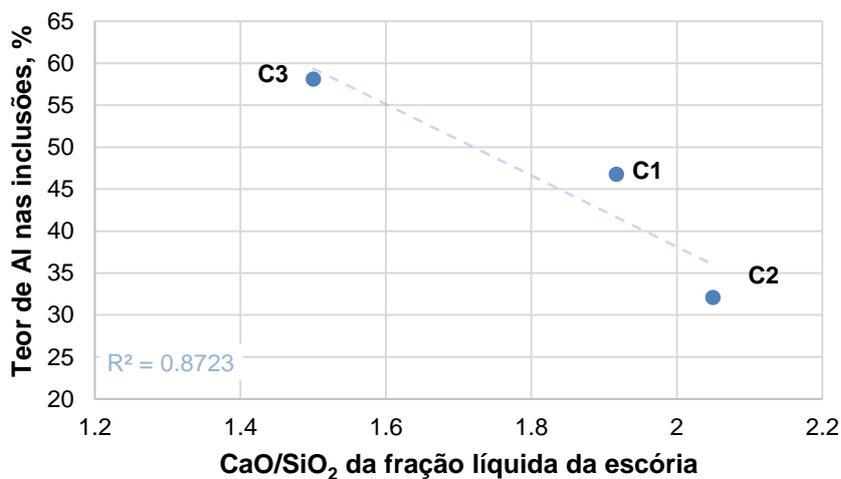
De forma esperada, a Figura 82 ilustra o idêntico comportamento da viscosidade efetiva das escórias com suas frações de fase sólida na densidade de

inclusões. Naturalmente, quanto maior a quantidade de sólidos presentes em uma escória, menor será sua fluidez, isto é, resultará em maior viscosidade. No entanto, a condição de uma escória com maior fluidez é dominante para se ter uma melhor interação com o aço líquido. De maneira geral, pela Figura 82, tem-se um potencial de refino maior para escórias mais líquidas, mostrando que uma menor presença de fase sólida na escória promove no aço uma quantidade menor de inclusões por mm² de amostra.

Ainda que os valores de viscosidade efetiva das escórias, sob o ponto de vista do refino (SUI *et al.*, 2015), apresentam-se relativamente baixos (na faixa de 0,15 a 0,6 Pa.s), essa observação é relevante para o projeto de escórias, visando o objetivo de produção de aços mais limpos. Entretanto, ressaltando o efeito contrário obtido na parte experimental, deve-se ponderar o resultado da relação da viscosidade das escórias na remoção de inclusões do aço, uma vez que na panela siderúrgica, o efeito da agitação forçada (via gás inerte) ativa melhores condições cinéticas para o direcionamento das inclusões para a fase de escória. Na parte experimental, por sua vez, com a ausência de agitação forçada, a convecção natural (por diferença de densidade e tamanho de partícula) se encarrega do processo de flotação das inclusões, mantendo-se a escória estável na superfície do aço. Dessa forma, a interação no sistema escória/aço torna-se distinta, contribuindo nos efeitos observados na população de inclusões e, por essa razão, a análise deve ser realizada com essas ressalvas. Além disso, outro fator crítico é a limitação do modelo aplicado para cálculo de viscosidade efetiva de sistemas de escória, já comentado na parte experimental.

Relações termodinâmicas da escória também permitem estabelecer avaliações com relação ao teor elementar das inclusões. Nesse sentido, a Figura 83 mostra o efeito da basicidade binária da escória líquida no teor de Al das inclusões identificadas.

Figura 83. Teor de Al nas inclusões em função da basicidade binária da escória líquida.

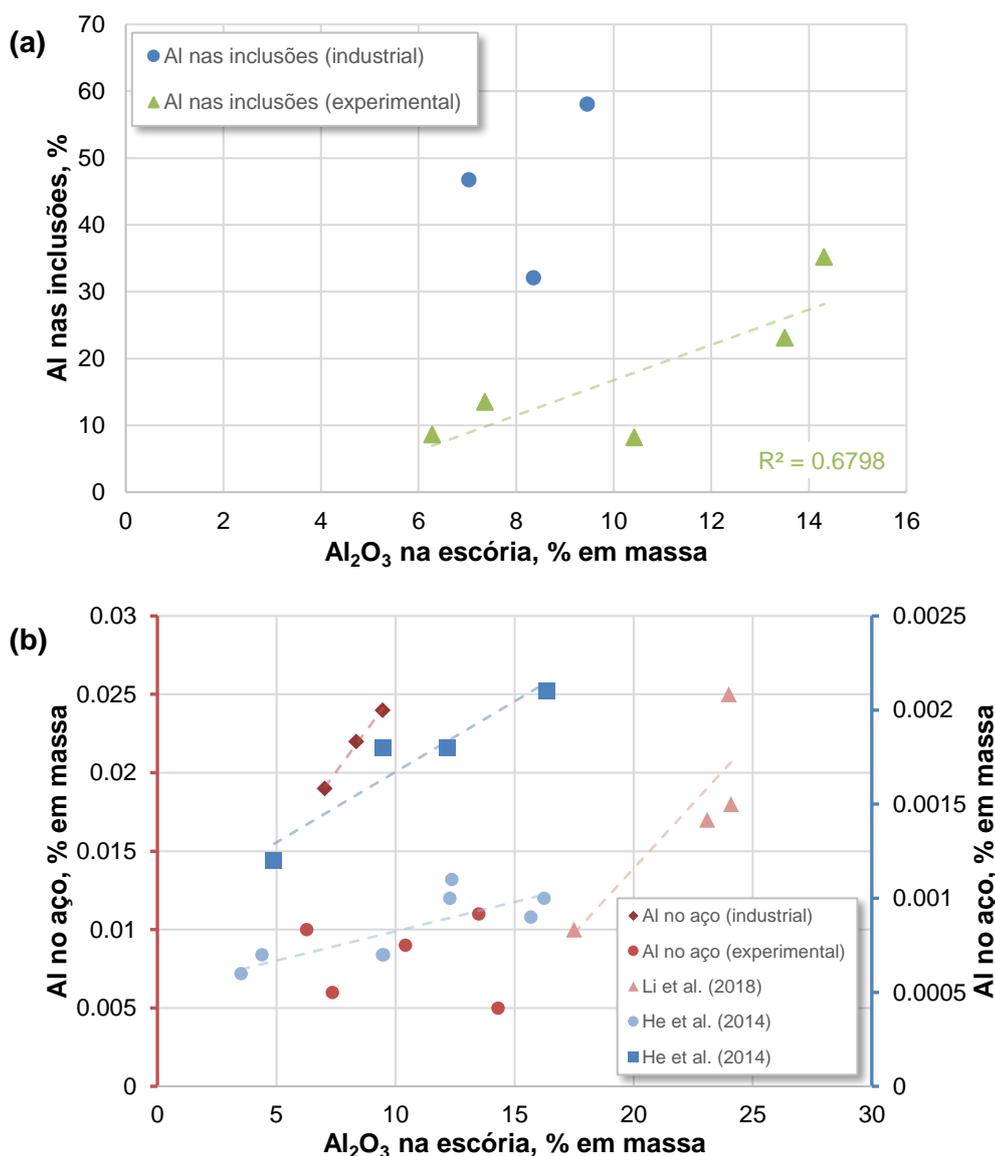


Fonte: O autor.

O efeito retratado pela Figura 83 enaltece outro cenário da contribuição da fração líquida da escória, através de sua composição química, na população inclusionária. O teor de Al é influenciado não somente pela relação com a escória, mas também devido ao próprio tratamento com cálcio via injeção direta, que tem a capacidade de promover a engenharia de inclusões, mencionada em ocasião anterior. Por outro lado, aliado a uma boa fluidez da escória, maiores razões de CaO/SiO₂ especialmente na fase líquida também colabora no tratamento inclusionário, oferecendo maior quantidade de CaO em interação com as inclusões à base de alumina e, dessa forma, podendo atuar em paralelo ao efeito do Ca livre nessas inclusões.

Outra possível relação da escória no teor de Al nas inclusões pode ser observada pela Figura 84.

Figura 84. Influência do teor de Al_2O_3 da escória no (a) teor de Al nas inclusões e (b) Al no aço.



Fonte: O autor.

As condições do cenário industrial, em uma aciaria, dificultam o atingimento do equilíbrio termodinâmico, especialmente devido ao tempo do processo, o elevado número de ações realizadas em torno do sistema escória/aço, com adições, agitação etc. (BJÖRKLUND, ANDERSSON e JÖNSSON, 2007; SILVA *et al.*, 2019). Isso impacta, portanto, na tentativa de se correlacionar o teor de Al_2O_3 da escória com o teor de Al nas inclusões, mostrado pela Figura 84(a), tornando-se inconclusivo. Desse modo, reporta-se que não há influência somente da escória, mas de outros fatores como, por exemplo, a adição de cálcio na etapa de Metalurgia Secundária, que modifica o conteúdo das inclusões e compartilha efeitos nos seus teores. Todavia, a

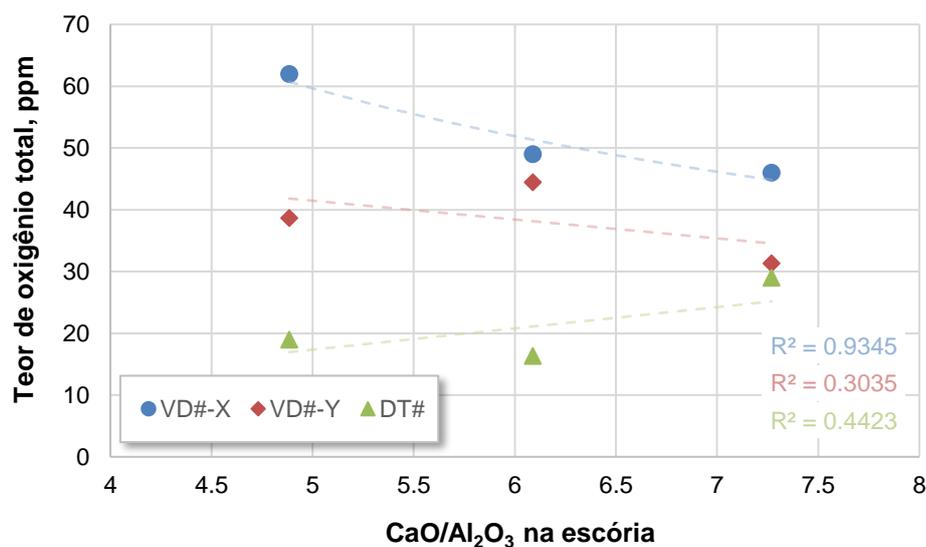
tendência da curva linearizada obtida pelos resultados experimentais, também estabelecidos na Figura 84(a), fornece a estimativa de que, ao atingir-se o equilíbrio, tende-se a obter mais Al nas inclusões, à medida que se tem maior quantidade de Al_2O_3 na escória. Esse mesmo comportamento foi comentado por He *et al.* (2014).

Por outro lado, a quantidade de Al_2O_3 presente na escória apresenta uma excelente correspondência com o teor de Al presente no aço no ambiente industrial. De acordo com a Figura 84(b), quanto mais Al_2O_3 , maior será o conteúdo de Al no aço. Esse efeito observado está de acordo com estudos de He *et al.* (2014) e Li *et al.* (2018), que reforçam que o teor de Al no aço é controlado pelas reações entre escória e aço. Seguindo essa mesma linha, Zhao *et al.* (2016) afirmam que o Al dissolvido no aço é determinado pela atividade da Al_2O_3 na escória, a partir de um dado balanço entre escória e aço, com oxigênio total controlado a um determinado valor. Entretanto, de acordo com esses autores, pode haver casos em que esse balanceamento entre escória e aço não ocorra completamente e, assim, o teor de Al no aço passa a depender principalmente da atividade da Al_2O_3 das inclusões.

Essa diferença de correlação entre o Al nas inclusões e do aço (especialmente na prática industrial), expressa, possivelmente, a necessidade de um tempo maior para o processo envolvendo o sistema escória/aço, de modo que o Al da escória consiga ser incorporado nas inclusões, ou melhor, que o equilíbrio entre a escória e as inclusões seja atingido. Notadamente, Riyahimalayeri (2012) relata que as características das inclusões podem ser bem diferentes e variar expressivamente ao longo do processo industrial, para um mesmo aço, mas se observa que há um movimento para uma condição de equilíbrio. Adicionalmente, Björklund, Andersson e Jönsson (2007), ao conduzirem um estudo em planta industrial (com forno-painel tipo ASEA-SKF), reportaram que em um processo industrial é mais provável que o aço atinja o equilíbrio com as inclusões do que a escória. Isso é explicado pelas reações e trocas envolvidas entre o aço e as inclusões que são dadas, essencialmente, em função da maior área de contato, comparada à condição da escória que cobre o aço líquido.

Outra abordagem relacionada às escórias e a limpeza dos aços pode ser visualizada pela Figura 85, assim como foi conduzida para o estudo experimental, que trata do efeito da razão C/A da escória.

Figura 85. Influência da razão C/A da escória no teor de oxigênio total do aço líquido por amostra.



Fonte: O autor.

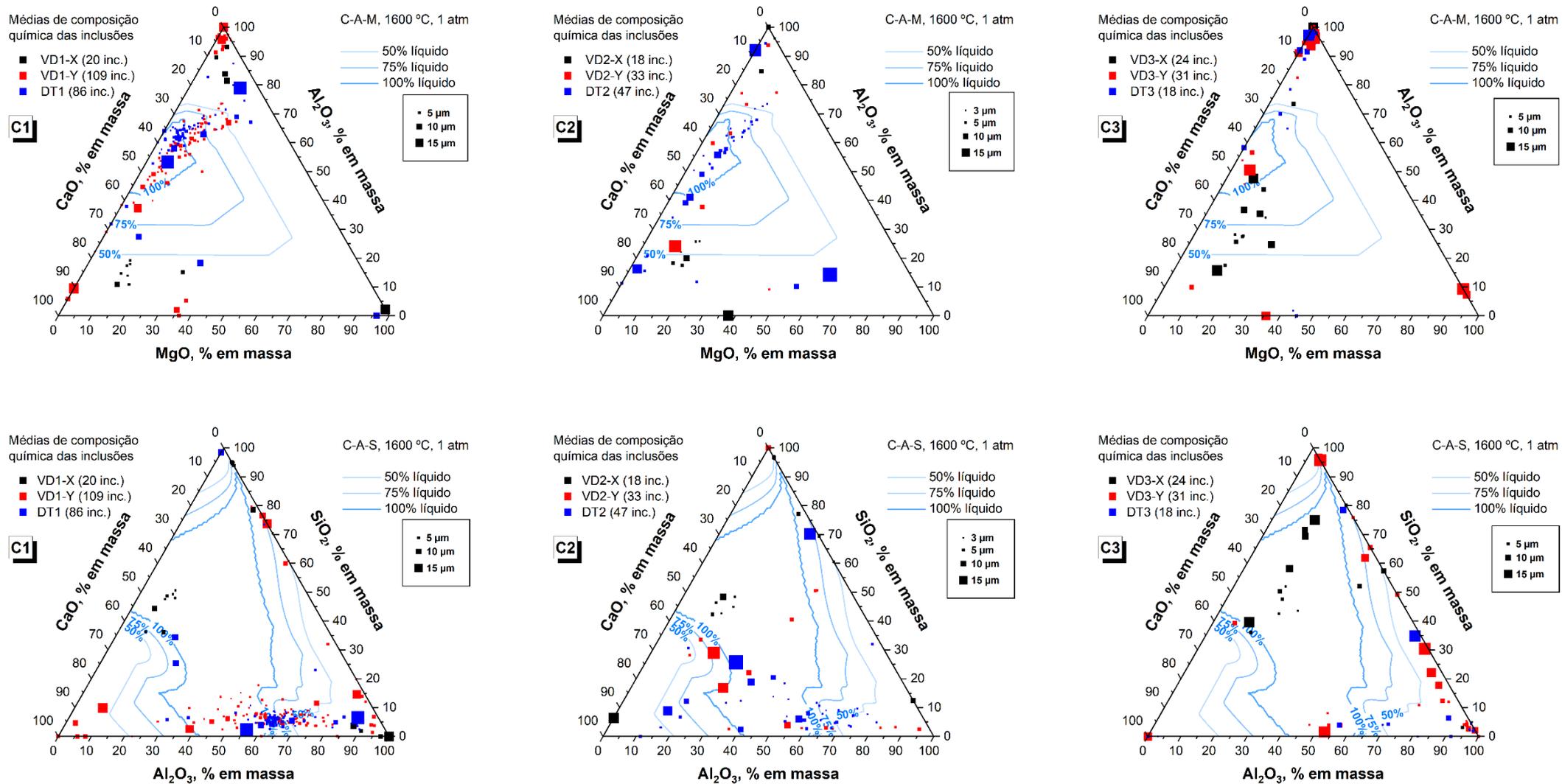
Comparando com o efeito observado em laboratório, na parte experimental, e com os apontamentos realizados na literatura (JI *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2022), as correspondências obtidas na Figura 85 para as amostras coletadas logo após a desgaseificação a vácuo (VD#-X) e imediatamente antes da saída da panela da estação de Metalurgia Secundária (VD#-Y) foram as mais coerentes, no que diz respeito a sua tendência. Para as amostras VD#-Y, a correlação foi menor devido a outros fatores à parte da relação direta com a escória, no caso, índice C/A. Entre esses fatores, cita-se, novamente, a injeção de elementos como Al e Ca no aço líquido, que ocorre antes da coleta dessas amostras. Conforme já mencionado em ocasião anterior, esses elementos influenciam a população inclusionária e, também, no grau de oxidação do aço, reduzindo-o.

Entretanto, inesperadamente, as medidas de oxigênio total obtidas para as amostras do distribuidor (DT#) apresentaram uma relação de ascendência com o aumento da razão C/A na escória, conforme observado na Figura 85, isto é, o aço apresentou oxidação. O valor de C/A = 7,27 corresponde ao maior valor de O.T. (29 ppm) e representa a corrida C1 que, por ser a corrida de abertura de sequenciamento, pode ocasionar fenômenos de oxidação, direcionando a tendência positivamente na relação ilustrada pela Figura 85. Sendo assim, condições operacionais também devem ser levadas em consideração como, por exemplo, a proteção deficiente do aço

líquido no distribuidor contra o ar atmosférico e o uso comum de materiais com sílica, que já se mostraram prejudiciais à limpeza de aços especiais, contribuindo para formação de inclusões e aumento de oxigênio total (ALVES *et al.*, 2018).

Com o intuito de se avaliar a distribuição das inclusões quanto à composição química é conveniente realizar a representação em sistemas ternários. Nesse sentido, a Figura 86 ilustra, em diagramas ternários, nos sistemas C-S-A e C-A-M, a distribuição das inclusões para cada corrida (C1, C2 e C3) e amostra correspondente. Igualmente à metodologia apresentada na parte experimental, esses sistemas possuem três linhas que indicam a quantidade de fase líquida formada na região, sendo elas: 50, 75 e 100%.

Figura 86. Distribuição das inclusões nas amostras industriais das corridas C1, C2 e C3 em sistema C-A-M e C-A-S.



Fonte: O autor.

Uma análise da Figura 86 permite reportar pelo menos três efeitos: (1) de modo geral, o aço após desgaseificação a vácuo (VD#-X) possui uma boa limpeza inclusionária, pela análise da reduzida quantidade de inclusões; (2) nas amostras da saída da estação de Metalurgia Secundária (VD#-Y), observa-se um aumento da quantidade de inclusões, deslocando-se ao vértice da Al_2O_3 e, também, com concentrações próximas à região de $CaO-Al_2O_3$; (3) ao final do processo, na última amostragem (DT#), em distribuidor, tem-se uma razoável redução da quantidade de inclusões e composições que variam entre as regiões de cálcio-aluminatos e alumina.

O efeito do processo de desgaseificação a vácuo já foi reportado em trabalhos anteriores (CAPURRO *et al.*, 2014; MÉDIONI, 2014; CAPURRO, CERRUTTI e CICUTTI, 2015; ROCHA, 2016; ROCHA *et al.*, 2017a) como determinante para elaboração de aços limpos (*clean steels*). Isso porque além de remover gases prejudiciais à qualidade do aço, o processo a vácuo, aliado à agitação, atua também na flotação forçada das inclusões, fazendo com que um grande volume de partículas inclusionárias sejam direcionadas para a escória que, tendo as propriedades favoráveis, consegue absorvê-las, limpando de maneira efetiva o aço líquido.

Mesmo após a adição de Ca para tratamento de inclusões, nota-se que se mantém a presença de algumas inclusões de Al_2O_3 pelos diagramas ternários. Isso pode ocorrer em função do curto intervalo de tempo de coleta da amostra na saída da Metalurgia Secundária, que ocorre poucos minutos após as adições. Pelo menos para a corrida C3 há presença de inclusões ricas em Al_2O_3 na última amostra coletada em planta industrial, no distribuidor. Além de apresentar, ainda, nas demais corridas, quantidade razoável de inclusões de outras espécies, na região dos cálcio-aluminatos e óxidos complexos ($CaO-Al_2O_3-MgO$) com presença de altos teores de Al_2O_3 , conforme também informações detalhadas na Tabela 24.

Dessa forma, torna-se relevante o efeito das escórias de refino empregadas que, embora todas sejam do tipo C-S-A-M, há diferenças de composição química que afetam propriedades importantes das escórias quanto a sua capacidade de proporcionar um aço mais limpo, isto é, captando e eliminando inclusões o quanto possível.

4.2.7 Análises de variância dos resultados de planta industrial

Igualmente ao apresentado na parte experimental, inicia-se pela análise estatística do oxigênio total (Tabela 25) e, posteriormente, das inclusões em termos de composição em Al (Tabela 26). Os resultados completos dessas análises estatísticas realizadas podem ser conferidos ao final desta tese, a partir do Apêndice D.

Tabela 25. Quadro da análise estatística do oxigênio total das amostras industriais.

ANOVA – Oxigênio total Amostras VD1-X; VD2-X; VD3-X						ANOVA – Oxigênio total Amostras VD1-Y; VD2-Y; VD3-Y						ANOVA – Oxigênio total Amostras DT1; DT2; DT3					
Hipótese nula		Todas as médias são iguais				Hipótese nula		Todas as médias são iguais				Hipótese nula		Todas as médias são iguais			
Hipótese alternativa		Nem todas as médias são iguais				Hipótese alternativa		Nem todas as médias são iguais				Hipótese alternativa		Nem todas as médias são iguais			
Nível de significância $\alpha = 0,05$						Nível de significância $\alpha = 0,05$						Nível de significância $\alpha = 0,05$					
Análise de Variância						Análise de Variância						Análise de Variância					
Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	p-Valor	Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	p-Valor	Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	p-Valor
Fator	2	434,0	217,0	0,35	0,720	Fator	2	216,0	108,0	0,21	0,818	Fator	2	203,3	101,67	2,69	0,161
Erro	6	3754,0	625,7			Erro	5	2589,8	518,0			Erro	5	188,7	37,73		
Total	8	4188,0				Total	7	2805,9				Total	7	392,0			
Comparações Emparelhadas de Tukey						Comparações Emparelhadas de Tukey						Comparações Emparelhadas de Tukey					
Fator	N	Média	Agrupamento			Fator	N	Média	Agrupamento			Fator	N	Média	Agrupamento		
VD3-X	3	62,0	A			VD2-Y	2	44,5	A			DT1	2	29,00	A		
VD2-X	3	49,0	A			VD3-Y	3	38,7	A			DT3	3	19,00	A		
VD1-X	3	46,0	A			VD1-Y	3	31,33	A			DT2	3	16,33	A		

Fonte: O autor

Apesar da visível queda na média de oxigênio total, à medida que se avança para as amostras do distribuidor (DT#), estatisticamente, essas diferenças não foram significativas entre as amostras, conforme aponta a Tabela 25. Isso porque em nenhuma das comparações entre as amostras houve p-valor menor de 0,05, o que denota uma condição sem significância para o nível estatístico considerado. Nesse sentido, é importante, novamente, ressaltar o alto desvio-padrão entre as medidas de oxigênio total, que é consequência da baixa qualidade das amostras industriais e elevada sensibilidade das medidas. Esse fato contribui para que os métodos estatísticos não definam significância nos níveis encontrados.

Quanto aos teores de Al nas inclusões das amostras industriais, a análise estatística apresenta os resultados na Tabela 26.

Tabela 26. Quadro da análise estatística do teor de Al nas inclusões das amostras industriais.

ANOVA – Teor de Al nas inclusões Amostras VD1-X; VD2-X; VD3-X	ANOVA – Teor de Al nas inclusões Amostras VD1-Y; VD2-Y; VD3-Y	ANOVA – Teor de Al nas inclusões Amostras DT1; DT2; DT3
Hipótese nula Todas as médias são iguais Hipótese alternativa Nem todas as médias são iguais Nível de significância $\alpha = 0,05$	Hipótese nula Todas as médias são iguais Hipótese alternativa Nem todas as médias são iguais Nível de significância $\alpha = 0,05$	Hipótese nula Todas as médias são iguais Hipótese alternativa Nem todas as médias são iguais Nível de significância $\alpha = 0,05$
Análise de Variância	Análise de Variância	Análise de Variância
Fonte GL SQ (Aj.) QM (Aj.) Valor F p-Valor Fator 2 605,9 303,0 0,54 0,583 Erro 59 32859,1 556,9 Total 61 33465,0	Fonte GL SQ (Aj.) QM (Aj.) Valor F p-Valor Fator 2 5747 2873,5 6,17 0,003 Erro 170 79233 466,1 Total 172 84980	Fonte GL SQ (Aj.) QM (Aj.) Valor F p-Valor Fator 2 10890 5445,2 17,28 0,000 Erro 148 46644 315,2 Total 150 57535
Comparações Emparelhadas de Tukey	Comparações Emparelhadas de Tukey	Comparações Emparelhadas de Tukey
Fator N Média Agrupamento VD3-X 24 20,75 A VD1-X 20 18,54 A VD2-X 18 13,17 A	Fator N Média Agrupamento VD3-Y 31 44,44 A VD1-Y 109 36,96 A VD2-Y 33 25,79 B	Fator N Média Agrupamento DT3 18 58,12 A DT1 86 46,80 B DT2 47 32,10 C

Fonte: O autor

É possível perceber que não há variação significativa do teor de Al nas inclusões para a condição imediatamente após a degaseificação a vácuo (amostras VD#-X), uma vez que o p-valor apresentou-se maior que 0,05. Por outro lado, nas duas amostragens seguintes (VD#-Y e DT#) tem-se uma diferença significativa a um nível de significância de 5%. Isso porque o p-valor, índice para avaliação da hipótese estatística (juntamente com o valor de $F > F_{\text{crítico}}$), mostra-se muito menor que 0,05 (5%) em ambas as amostras de aço.

Tendo em vista que a mesma quantidade de adições foi realizada nas três corridas, é razoável considerar que essa diferença significativa de Al nas inclusões seja reflexo das condições das escórias, que são diferentes para as três corridas estudadas. A análise de Tukey, especialmente nas amostras finais de processo, DT#, indicam que a diferença significativa ocorreu nas três corridas, com base no agrupamento distinto observado na Tabela 26 (A, B e C). Em outras palavras, dadas as condições das corridas, em termos de Al nas inclusões, houve variações significativas nos teores inclusionários na comparação entre si das corridas C1, C2 e C3.

Similarmente aos resultados experimentais, apesar do efeito entre as escórias ter se apresentado sem diferenças estatísticas relevantes em termos de oxigênio total, dado os elevados desvios-padrão, na composição das inclusões o resultado é distintamente significativo.

5 CONCLUSÕES

A partir da análise dos resultados experimentais e de planta industrial, verifica-se o atingimento dos objetivos da tese, depreendendo-se, destacadamente, as seguintes conclusões:

i) Parte experimental

- A composição química das amostras de aço foi afetada pelas escórias de refino, especialmente em termos dos elementos S e O.T.. Houve variações de 66 a 91,6% na eficiência de dessulfuração com uso de escórias de razão CaO/SiO_2 de 1,5 a 3,0, respectivamente, e o uso de escórias com 8% em massa de Al_2O_3 e CaO/SiO_2 de 3,0 promoveu o maior decréscimo de O.T., de 18,7 para 2 ppm, em média.
- A condição de equilíbrio termodinâmico para as amostras de aço foi atingida para a maioria dos elementos, com exceção ao Ca, O.T. e, em parte, para o Al.
- A frequência de inclusões nas amostras de aço se concentrou principalmente na faixa de 3 a 7 μm , com expressiva queda na densidade de inclusões maiores de 15 μm provenientes da amostra inicial de aço.
- Após as reações envolvendo as amostras de escória e aço, houve um afastamento da composição média das inclusões da região de alto teor de Al_2O_3 em direção à composição química das escórias iniciais. Esse efeito é visível para todos os óxidos, com maior ênfase para a Al_2O_3 .
- Não é aconselhado observar unicamente a viscosidade como principal propriedade físico-química para fins de investigação da capacidade de refino de escórias. Uma vez que não há que se falar em baixa viscosidade de escórias, se não houver força motriz suficiente para prover as reações de limpeza inclusionária.
- A condição de maior força motriz para limpeza de inclusões é aquela obtida para maiores valores de ΔC , dentro da faixa de 8,5 a 30,3.

ii) Parte industrial

- O oxigênio total das amostras apresentou níveis decrescentes à medida que o processo alcança as etapas finais na aciaria, variando de 49 a 16,3 ppm, em média.
- Estima-se que ao se atingir o equilíbrio, tende-se a obter mais Al nas inclusões, à medida que se tem maior oferta de Al_2O_3 na escória. Adicionalmente, a quantidade de Al_2O_3 presente na escória também apresenta correspondência com o teor de Al presente no aço no ambiente industrial. Essas observações convergiram com a investigação experimental.
- A relação C/A das escórias apresentou comportamento coincidente com a parte experimental quanto ao efeito no O.T. nos aços, especialmente na estação de Metalurgia Secundária, com redução da oxidação (até 31,3 ppm) com incrementos (até 7,27) de C/A.
- De modo geral, após desgaseificação a vácuo, o aço apresenta uma boa limpeza inclusionária, pela análise da reduzida quantidade de inclusões. Nas amostras da saída da estação de Metalurgia Secundária, observa-se um aumento da quantidade de inclusões, deslocando-se ao vértice da Al_2O_3 e, também, com concentrações próximas à região de $CaO-Al_2O_3$. No distribuidor, tem-se uma razoável redução da quantidade de inclusões, localizadas em regiões de cálcio-aluminatos e alumina.
- A maioria das corridas apresentou condições satisfatórias sob o ponto de vista da limpeza de aço, com destaque para a escória EVD3-X, C3, que assumiu protagonismo. A composição química dessa escória apresenta similaridade com a melhor condição experimental em termos do teor de Al_2O_3 , que é baixo (9,4% em massa) dentro do espectro estudado na parte experimental (de 8 a 16% em massa).
- Os resultados industriais foram importantes sob dois aspectos, ao esclarecer a origem das inclusões à base de Al_2O_3 durante o processamento do aço líquido e, na medida do possível, dadas as limitações comparativas, estabelecer conexões com a parte experimental em relação à importância da atuação das escórias e a limpeza de aços.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Novos tipos de aços especiais ganham, cada vez mais, espaço no ambiente de produção, tendo em vista o leque de aplicações que vai se tornando maior. Acima de tudo, o mercado do aço vai se tornando mais exigente, pleiteando soluções mais robustas e de maior qualidade, com tolerância aos limites de impurezas cada vez mais estreitas e, agora, mais sustentáveis.

A produção de aços especiais via aciarias elétricas é, notoriamente, uma atrativa alternativa, promovendo a reciclagem de materiais metálicos e moldando novos produtos a partir de equipamentos de alta tecnologia agregada e boas práticas fundadas em conhecimentos desenvolvidos ao longo dos anos.

Para manter seus produtos competitivos, as siderúrgicas precisarão continuar investindo em pesquisa e inovação, e a engenharia de inclusões representa um dos pilares fundamentais pela busca à excelência na qualidade. Os aços limpos (*clean steel/s*) devem ser encarados como o presente e o futuro do setor e o projeto de escórias deve ser requisito para o progresso desses produtos. É nesse contexto que esta tese busca apresentar contribuição, ao desenvolver e apresentar métodos para o projeto de escórias com o foco direcionado na limpeza de inclusões à base de alumina. Essas inclusões apresentam propriedades deletérias aos aços, que impactam não somente a produtividade na aciaria, mas também nos processos seguintes de conformação mecânica. Ao se solidificarem no interior dos aços, afetam a sanidade do material, causando elevados níveis de rejeição nos ensaios não destrutivos realizados em etapas finais e, principalmente, originando defeitos associados a redução da vida útil do produto e de propriedades mecânicas requeridas em aplicações de ponta. Esses impactos devem ser objeto de conhecimento do aciarista, perfazendo sua visão ampla e sistemática da cadeia produtiva até a aplicação. Dessa forma, considerar aspectos do efeito das inclusões nos processos além da aciaria são essenciais para o sucesso da produção de aços especiais de alta qualidade e competitividade.

No contexto da presente tese, a ênfase experimental se mostrou como ferramenta importante para esclarecimento dos efeitos observados na prática industrial. A investigação comparativa de resultados experimentais e industriais

mostra-se promissora na avaliação de tendências, tornando-se útil para projeto e avaliação de casos práticos. Aliado a isso, tem-se a termodinâmica computacional que, na proporção do avanço tecnológico, consegue dar suporte no embasamento técnico para tomada de decisão. Isso porque com o ascendente poder de processamento da computação, torna-se cada vez mais possível o desenvolvimento de ferramentas para auxílio direto do aciarista ou engenheiro de planta.

Por fim, diante da análise dos resultados obtidos e da perspectiva em que esta tese se insere, propõe-se algumas sugestões para potenciais trabalhos futuros:

- Investigar aspectos da cinética na limpeza do aço especial DIN 25MoCr4, com uso de modelagem física e/ou numérica;
- Aprofundar as análises para outros tipos de aços, como aços de rolamento, que apresentam práticas operacionais distintas e elevada dependência da composição química da escória;
- Integrar ferramentas de termodinâmica computacional com modelagem numérica, visando o estudo conjunto dos efeitos termodinâmicos e cinéticos entre escórias e aço líquido;
- Investigar experimentalmente o processo de dissolução de inclusões à base de alumina nas escórias C-S-A-12%M em função da composição química, tamanho das partículas, temperatura e tempo;
- Investigar o processo de refino do aço DIN 25MoCr4 empregando escórias do sistema C-S-A-M com adições de CaF_2 e comparar com os resultados obtidos nesta tese, sob o ponto de vista termodinâmico das escórias envolvidas e da capacidade de produzir aços mais limpos;

Essas sugestões propostas representam apenas algumas potenciais possibilidades que poderiam acrescentar o conhecimento na área desta tese. Isso posto, incentiva-se que estudantes e pesquisadores considerem essas sugestões em seus trabalhos futuros com o intuito de disseminar mais conhecimento para acadêmicos e profissionais da indústria do aço.

7 REFERÊNCIAS

ALVES, P. C.; PEREIRA, J. A. M.; ROCHA, V. C.; BIELEFELDT, W. V.; VILELA, A. C. F. Laboratorial Analysis of Inclusions Formed by Reoxidation in Tundish Steelmaking. **Steel Research International**, v. 89, n. 11, p. 1-11, 2018.

ALVES, P. C.; ROCHA, V. C.; PEREIRA, J. A. M.; BIELEFELDT, W. V.; VILELA, A. C. Evaluation of Thermodynamic Driving Force and Effective Viscosity of Secondary Steelmaking Slags on the Dissolution of Al₂O₃-Based Inclusions from Liquid Steel. **ISIJ International**, v. 61, n. 7, p. 2092-2099, 2021.

ALVES, P. C.; ROCHA, V. C.; PEREIRA, J. A. M.; BIELEFELDT, W. V.; VILELA, A. C. F. Review and planning of experiments with steel and slag in laboratory furnace. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 7, n. 3, p. 387-394, 2018.

ÅNMARK, N.; KARASEV, A.; JÖNSSON, P. G. The Effect of Different Non-Metallic Inclusions on the Machinability of Steels. **Materials**, v. 8, n. 2, p. 751-783, 2015

ASTM E 2142-01. **Test Method for Rating and Classifying Inclusions Steel Using the Scanning Electron Microscope**. Disponível em: <https://www.astm.org/Standards/E2142.htm>. Acesso em: 15 out. 2018.

ASTM E 3-11. **Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens**. Disponível em: <https://www.astm.org/Standards/E3.htm>. Acesso em: 15 out. 2018.

BALE, C. W. *et al.* FactSage thermochemical software and databases, 2010 – 2016. **CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v. 54, p. 35-53, 2016.

BARTOSIAKI, B. G.; PEREIRA, J. A. M.; BIELEFELDT, W. V.; VILELA, A. C. F. Assessment of inclusion analysis via manual and automated SEM and total oxygen content of steel. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 4, n. 3, p. 235-240, 2015.

BARTOSIAKI, B. G.; PEREIRA, J. A. M.; W.V. BIELEFELDT, W. V.; VILELA, A. C. F. Estudo de inclusões não-metálicas em aços durante tratamento em desgaseificador a vácuo e início do lingotamento contínuo. *In: SEMINÁRIO DE ACIARIA INTERNACIONAL*, 45., 2014, Porto Alegre. **Anais do Seminário de Aciaria, Fundição e Metalurgia de Não-Ferrosos**, São Paulo: ABM, 2014. p. 2033-2042

BEHERA, S.; SARKAR, R. Nano carbon containing low carbon magnesia carbon refractory: an overview. **Protection of metals and physical chemistry of surfaces**, v. 52, n. 3, p. 467-474, 2016.

BHATTACHARYA, D. Effect of Sulfur and Zirconium on the Machinability and Mechanical Properties of AISI 1045 Steels. **Metallurgical Transactions A**, v. 12, p. 973-985, 1981.

BIELEFELDT, W. V. **Estudo do tratamento de inclusões com cálcio na fabricação do aço SAE 8620**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

BIELEFELDT, W. V. **Tratamento de inclusões não-metálicas com cálcio nos aços SAE 1141 e SAE 8620**. 2009. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de pós-graduação em engenharia de minas, metalúrgica e de materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

BIELEFELDT, W. V.; VILELA, A. C. F. Estudo Termodinâmico de Inclusões Não-Metálicas em Aço Acalmado ao Alumínio e Tratado com Cálcio. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v. 8, n. 2, p. 109-114, 2011.

BIELEFELDT, W. V.; VILELA, A. C. F.; HECK, N. C. Thermodynamic evaluation of the slag system CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃. *In: CONGRESSO INTERNACIONAL ABM*, 68., 2013, Belo Horizonte. **Anais do Congresso Anual da ABM** São Paulo: ABM, 2013. p. 1630-1641.

BIELEFELDT, W. V.; VILELA, A. C. F.; HECK, N. C. Thermodynamic evaluation of the slag system CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃. *In: AISTECH 2014 – THE IRON AND STEEL TECHNOLOGY CONFERENCE AND EXPOSITION, 2014, Indianapolis. 2014 AISTech Conference Proceedings*, USA, 2014. p. 1433-1445.

BJÖRKLUND, J.; ANDERSSON, M.; JÖNSSON, P. Equilibrium between slag, steel and inclusions during ladle treatment: comparison with production data. **Ironmaking & Steelmaking**, v. 34, n. 4, p. 312-324, 2007

BOOM, R.; RIAZ, S.; MILLS, K. C. A boost in research on slags: a doubling in publications from literature since 2003. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 37, n. 7, p. 476-481, 2010.

BOURIS, D.; BERGELES, G. Investigation of inclusion re-entrainment from the steel-slag interface. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 29, p. 641-649, 1998.

BRAGANÇA, S. R. Corrosão de refratários utilizados na siderurgia. Parte ii: propriedades físicas dos refratários e fatores operacionais. **Cerâmica**, v. 58, p. 459-464, 2012.

BUHR, A.; BRUCKHAUSEN, R.; FAHNDRICH, R. The steel industry in Germany – trends in clean steel technology and refractory engineering. **Refractories World Forum**, v. 8, n. 1, 2016.

CAO, Q.; NASTAC, L. Numerical modelling of the transport and removal of inclusions in an industrial gas-stirred ladle. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 45, n. 10, p. 984-991, 2018.

CAPURRO, C.; CERRUTTI, G.; CICUTTI, C. Influence of vacuum degassing on steel cleanliness. *In: INTERNATIONAL CONFERENCE AND EXHIBITION ON CLEAN STEEL, 9., 2015, Budapest, Hungary.*

CAPURRO, C.; CERRUTTI, G.; CICUTTI, C.; LIZ, C.; BILANCIERI, A.; TRAINI, P. Effect of vacuum treatment on liquid steel inclusion population. *In: IAS STEEL CONFERENCE, 20., 2014, Rosário, Argentina. p. 60-70.*

CHEN, G.; HE, S.; WANG, Q. Dissolution behavior of Al_2O_3 into tundish slag for high-al steel. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 5, p. 11311-11318, 2020.

CHEN, S.; JIANG, M.; HE, X.; WANG, X. Top slag refining for inclusion composition transform control in tire cord steel. **International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials**, v. 19, n. 6, p. 490-498, 2012.

CHOI, J. Y.; LEE, H. G.; KIM, J. S. Dissolution Rate of Al_2O_3 into Molten $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Slags. **ISIJ International**, v. 42, n. 8, p. 852-860, 2002.

CHOI, Y.; LEE, G. Wetting of solid Al_2O_3 with molten $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. **ISIJ Internacional**, v. 43, n. 9, p. 1348-1355, 2003.

COSTA E SILVA, A. L. V. Cálculos de Equilíbrio em Aciaria Através da Termodinâmica Computacional. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v. 3, n.1, p. 45-52, 2006.

COSTA E SILVA, A. L. V. Non-metallic inclusions in steels – origin and control. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 7, n. 3, p. 283-299, 2018.

DAI, F. Z.; ZHOU, Y. A Modified Theoretical Model of Intrinsic Hardness of Crystalline Solids. **Science Reports**, v. 6, p. 1-8, 2016.

DAOUD, I. L. A. **Estudo numérico do escoamento e do comportamento de inclusões não-metálicas em distribuidores de lingotamento contínuo de aço**. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

DONG, W.; NI, H.; ZHANG, H.; LÜ, Z. Effect of slag composition on the cleanliness of 28MnCr5 gear steel in the refining processes. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v. 23, n. 3, p. 269-275, 2016.

EK, M.; WU, L.; VALENTIN, P.; SICHEN, D. Effect of inert gas flow rate on homogenization and inclusion removal in a gas stirred ladle. **Steel Research International**, v. 81, n. 12, 2010.

FactSage documentation. **Summary of databases.** Disponível em: <http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/FSDData.htm>. Acesso em: 17 ago. 2022.

FEI DOCUMENTS. **ASPEX Explorer.** Disponível em: http://www.fei.co.jp/_documents/DS0149-05-2014_Aspex_Explorer-WEB.pdf. Acesso em: 20 ago. 2018.

Ferrous Applications – Engineering Thermodynamics. **Review of engineering thermodynamics.** Disponível em: http://www.crct.polymtl.ca/factsage/FactSage_Applications/Workshop_Fe_Thermodynamics-2015.pdf. Acesso em: 17 ago. 2022.

FRUEHAN, R. J. **The Making, Shaping, and Treating of Steel – Steelmaking and Refining.** 11th ed. The AISE Steel Foundation, 1998.

FRUEHAN, R. J. Unique functions of slags in steelmaking. *In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON MOLTEN SLAGS FLUXES AND SALTS, 7.,* The South African Institute of Mining and Metallurgy, 2004. p. 263-270.

FRUEHAN, R. J.; PISTORIUS, P. C. Applications. *In: SEETHARAMAN, S.; MCLEAN, A.; GUTHRIE, R.; SRIDHAR, S. Treatise on process metallurgy – process phenomena.* United Kingdom: Elsevier, 2014. v.2, cap. 1.7, p. 347-372.

GHOSH, A. **Secondary steelmaking – principles and applications.** Kanpur: CRC Press, 2001.

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. 1-15, 2019.

HE, X. F.; WANG, X. H.; CHEN, S. H.; JIANG, M.; HUANG, F. X.; WANG, W. J. Inclusion composition control in tyre cord steel by top slag refining. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 41, n. 9, p. 676-684, 2014.

HE, X.; WANG, M.; HU, C.; XUA, L. Study of the relationship among total oxygen, inclusions and fatigue properties of gear steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 827, p. 1-11, 2021.

HOLAPPA, L *et al.* Active Tundish Slag. **Steel Research International**, v. 84, n. 7, p. 683-648, 2013.

HOLAPPA, L.; KAÇAR, Y. Slag formation – thermodynamic and kinetic aspects and mechanisms. *In*: INTERNATIONAL CONFERENCE ON MOLTEN SLAGS, FLUXES AND SALTS, 10., 2016, Seattle. **Advances in Molten Slags, Fluxes, and Salts TMS**, 2016. p. 1017-1024.

HOLAPPA, L.; WIJK, O. Inclusion engineering. *In*: SEETHARAMAN, S.; MCLEAN, A.; GUTHRIE, R.; SRIDHAR, S. **Treatise on process metallurgy – industrial processes, part A**. United Kingdom: Elsevier, 2014. v. 3, cap. 1.7, p. 347-372.

INSTITUTO AÇO BRASIL. Anuário Aço Brasil 2022. 2022. Disponível em: https://acobrasil.org.br/site/wp-content/uploads/2022/07/AcoBrasil_Anuario_2022.pdf. Acesso em: 27 ago. 2022.

INSTITUTO AÇO BRASIL. **Parque Siderúrgico**. 2021. Disponível em: <https://acobrasil.org.br/site/parque-siderurgico>. Acesso em: 27 mai. 2022.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Iron and Steel Technology Roadmap – Towards more sustainable steelmaking**. 2021. Disponível em: https://aceroplatea.es/docs/Iron_and_Steel_Technology_Roadmap_IEA.pdf. Acesso em: 3 fev. 2022.

JI, Y.; LIU, C.; LU, Y.; YU, H.; HUANG, F.; WANG, X. Effects of FeO and CaO/Al₂O₃ Ratio in Slag on the Cleanliness of Al-Killed Steel. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 49, p. 3127-3136, 2018.

JIANG, M.; WANG, X. H.; WANG, W. J. Study on refining slags targeting high cleanliness and lower melting temperature inclusions in Al-killed steel. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 39, n. 1, p. 20-25, 2012.

JIANG, M.; WANG, X.; CHEN, B.; WANG, W. Formation of MgO-Al₂O₃ Inclusions in High Strength Alloyed Structural Steel Refined by CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO Slag. **ISIJ International**, v. 48, n. 7, p. 885-890, 2008.

JIANG, M.; WANG, X.; CHEN, B.; WANG, W. Laboratory Study on Evolution Mechanisms of Non-metallic Inclusions in High Strength Alloyed Steel Refined by High Basicity Slag. **ISIJ International**, v. 50, n. 1, p. 95-104, 2010.

JIANG, M.; Wang, X.H.; Wang, W.J. Control of Non-metallic Inclusions by Slag-metal Reactions for High Strength Alloying Steels. **Steel Research International**, v. 81, n. 9, p. 759-765, 2010.

JIANG, X.; ZHAO, J.; JIANG, X. Correlation between hardness and elastic moduli of the covalent crystals. **Computational Materials Science**, v. 50, n. 7, p. 2287-2290, 2011.

JÖNSSON, P. G.; JONSSON, L. T. I. The Use of Fundamental Process Models in Studying Ladle Refining Operations. **ISIJ International**, v. 41, n. 11, p. 1289-1302, 2001.

JUNG, I. H. Overview of the applications of thermodynamic databases to steelmaking processes. **CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v. 34, p. 332-362, 2010.

JUNG, I. H. The Use of FactSage in Steelmaking Processes - 2014. Disponível em: www.in-ho-group.mcgill.ca/publicfiles.php. Acesso em: 14 mai. 2018.

JUNG, I. H.; DECTEROV, S. A.; PELTON, A. D. Computer Applications of Thermodynamic Databases to Inclusion Engineering. **ISIJ International**, v. 44, n. 3, p. 527-536, 2004.

JÚNIOR, V. G. S. **Verificação do efeito de injeção de gás através de válvulas submersas multiporos sobre a lingotabilidade e limpeza do aço**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

KANG, Y. **Some aspects of non-metallic inclusions during vacuum degassing in ladle treatment - with emphasize on liquid CaO-Al₂O₃ inclusions**. 2007. Tese (Doutorado) – KHT Royal Institute of Technology, Stockholm, 2007.

KARR, U.; SCHÖNBAUER, B.; FITZKA, M.; TAMURA, E.; SANDAJI, Y.; MURAKAMI, S.; MAYER, H. Inclusion initiated fracture under cyclic torsion very high cycle fatigue at different load ratio. **International Journal of Fatigue**, v. 122, p. 199-207, 2019.

KEENE, B. J. Interfacial tension between ferrous melts and molten slags. *In: **Slag Atlas***. 2nd ed. VDEh Publisher Verlag Stahleisen GmbH 1995, p. 463-511, 195.

KIKUCHI, N. Development and Prospects of Refining Techniques in Steelmaking Process. **ISIJ International**, v. 60, n. 12, p. 2731-2744, 2020.

KUMAR, D.; PISTORIUS, P. C. A Study On Calcium Transfer From Slag To Steel And Its Effect On Modification Of Alumina And Spinel Inclusions. *In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON MOLTEN SLAGS, FLUXES AND SALTS, 10.*, 2016, Seattle. **Advances in Molten Slags, Fluxes, and Salts** TMS, 2016. p. 145-153.

KWONG, K.; BENNETT, J. P. Recycling Practices of Spent MgO-C Refractories. **Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering**, v. 1, n. 2, p. 69-78, 2002.

LEE, S. H. *et al.* Separation and dissolution of Al₂O₃ inclusions at slag/metal interfaces. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 282, p. 41-48, 2001.

LEIGHLY, H. P.; BRAMFITT, B. L.; LAWRENCE, S. J. RMS Titanic: A metallurgical problem. **Practical Failure Analysis**, v. 1, n. 2, p. 10-13, 2001.

LI, J. Z.; JIANG, M.; HE, X.; SUN, W.; WANG, X. Investigation on Nonmetallic Inclusions in Ultra-Low-Oxygen Special Steels. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 47, p. 2386-2399, 2016.

LI, S.; DU, X. Effect of Al₂O₃ in Refining Slag on the Cleanliness and Fatigue Property of Ultra-low-carbon Automotive Steel. **Materials Research**, v. 25, p. 1-10, 2022

LI, X.; WANG, L.; YANG, S.; ZHUANG, C. Effect of slag composition on the cleanliness of drill rod steel. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 46, n. 5, p. 416-423, 2018

LUZ, A. P.; LEITE, F. C.; BRITO, M. A. M.; PANDOLFELLI, V. C. Slag conditioning effects on MgO–C refractory corrosion performance. **Ceramics International**, v. 39, p. 7507–7515, 2013.

MALMBERG, K. *et al.* Optimisation of stirring conditions during vacuum degassing in order to lower inclusion content in tool steel. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 40, n. 3, p. 231-237, 2013.

MATLOCK, D. K. Perspective on industry/university partnerships to support innovations in the steel industry. **Iron and Steel Technology (AISTech)**, v. 11, n. 8, p. 75-89, 2014.

MÉDIONI, C. **Influence of stirring on the inclusion characteristics during vacuum degassing in a ladle**. 2014. Tese (Doutorado) – KHT Royal Institute of Technology, Stockholm, 2014.

MICHELIC, S. *et al.* Study on Oxide Inclusion Dissolution in Secondary Steelmaking Slags using High Temperature Confocal Scanning Laser Microscopy. **Steel Research International**, v. 87, n. 1, p. 57-67, 2016.

MILLS, K. C. *et al.* The Structure and Properties of Silicate Slags. *In*: SEETHARAMAN, S.; MCLEAN, A.; GUTHRIE, R.; SRIDHAR, S. **Treatise on process metallurgy – industrial processes, part A**. United Kingdom: Elsevier, 2014. v. 1, cap. 2.2, p. 149-279.

MILLS, K. C. The Influence of Structure on the Physico-chemical Properties of Slags. **ISIJ International**, v. 33, n. 1, p. 148-155, 1993.

MONAGHAN, B. J.; CHEN, L.; SORBE, J. Comparative study of oxide inclusion dissolution in CaO–SiO₂–Al₂O₃ slag. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 32, n. 3, p. 258-264, 2005.

MOURÃO, M. B. *et al.* **Introdução à siderurgia**. 2ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2007.

PARK, J. H.; MIN, D. J.; SONG, H. S. Amphoteric behavior of alumina in viscous flow and structure of CaO-SiO₂(-MgO)-Al₂O₃ slags. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 35, p. 269-275, 2004.

PARK, J. S.; PARK, J. H. Effect of Physicochemical Properties of Slag and Flux on the Removal Rate of Oxide Inclusion from Molten Steel. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 47, n. 6, p. 3225-3230, 2016.

PARK, J. S.; PARK, J. H. Effect of Slag Composition on the Concentration of Al₂O₃ in the Inclusions in Si-Mn-killed Steel. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 45, n. 3, p. 953-960, 2014.

PARK, S. C.; GAYE, H.; LEE, H. G. Interfacial tension between molten iron and CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-FeO slag system. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 36, n. 1, p. 3-11, 2009.

PAYANDEH, Y.; SOLTANIEH, M. Oxide inclusions at different steps of steel production. **Journal of Iron and Steel Research International**, v. 14, n. 5, p. 39-46, 2007.

PEREIRA, A. L. **Iso-viscosity curves for secondary steelmaking slags in the CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO system at temperatures 1500, 1600 and 1700 °C**. 2021. Trabalho de Diplomação em Engenharia Metalúrgica. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2021.

PEREIRA, J. A. M.; ROCHA, V. C.; ALVES, P. C.; BIELEFELDT, W. V.; VILELA, A. C. F. Analysis of Spinel Based Inclusions During the Last Stage of The Steelmaking Process of SAE 52100. **Materials Research**, v. 23, n. 1, p. 1-11, 2020.

PEREIRA, J. A. M.; ROCHA, V. C.; YOSHIOKA, A.; BIELEFELDT, W. V.; VILELA, A. C. F. Analysis of Secondary Refining Slag Parameters with Focus on Inclusion Cleanliness. **Materials Research**, v. 21, n. 5, p. 1-11, 2018.

PERSSON, M. **Densities and Viscosities of Slags – Modeling and Experimental Investigations**. 2006. Tese (Doutorado) – KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, 2006.

PERSSON, M. **Investigations of slags properties and reactions**. 2007. Tese (Doutorado) – KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, 2007.

PIVA, S. P. T.; PISTORIUS, P. C. Effect of Ladle Furnace Slag Composition in Si-Mn Killed Steel Transient Inclusion Changes. *In*: INTERNATIONAL CONFERENCE ON MOLTEN SLAGS, FLUXES AND SALTS, 10., 2016, Seattle. **Advances in Molten Slags, Fluxes, and Salts** TMS, 2016. p. 117-125.

REIS, B. H.; BIELEFELDT, W. V.; VILELA, A. C. F. Absorption of non-metallic inclusions by steelmaking slags – a review. **Journal of Materials and Research Technology**, vol. 3, n.2, p. 179-185, 2014a.

REIS, B. H.; BIELEFELDT, W. V.; VILELA, A. C. F. Efficiency of inclusion absorption by slags during secondary refining of steel. **ISIJ International**, v. 54, n. 7, p. 1584-1591, 2014b.

REN, Y.; ZHANG, L.; FANG, W.; SHAO, S.; YANG, J.; MAO, W. Effect of Slag Composition on Inclusions in Si-Deoxidized 18Cr-8Ni Stainless Steels. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 47, n. 2, p. 1024-1034, 2016.

RIBEIRO, J. L. D.; TEN CATEN, C. S. **Projeto de experimentos**. Porto Alegre: Série Monográfica Qualidade, 2014. 169 p.

RIYAHIMALAYERI, K. **Slag, Steel, Ladle and Non-Metallic Inclusions Equilibria in an ASEA-SKF Ladle Furnace**. 2012. Tese (Doutorado) – KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, 2012.

RIZZO, E. M. S. **Introdução aos processos siderúrgicos**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, 2005.

ROCABOIS, P. *et al.* Non-metallic inclusion entrapment by slags: laboratory investigation. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 30, n. 2, p. 95-100, 2003.

ROCHA, V. C. **Viscosidade efetiva de escórias e parâmetro cinético de agitação aplicados na limpeza inclusonária de aços especiais durante desgaseificação a vácuo**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

ROCHA, V. C.; ALVES, P. C.; PEREIRA, J. A. M.; LEAL, L. P.; BIELEFELDT, W. V.; VILELA, A. C. F. Experimental and thermodynamic analysis of MgO saturation in the CaO–SiO₂–Al₂O₃–MgO slag system melted in a laboratory resistive furnace. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 1, p. 861-870, 2019.

ROCHA, V. C.; PEREIRA, J. A. M.; YOSHIOKA, A. ; BIELEFELDT, W. V. ; VILELA, A. C. F. . Evaluation of Secondary Steelmaking Slags and Their Relation with Steel Cleanliness. **Metallurgical and Materials Transactions B**, Process Metallurgy and Materials Processing Science, v. 48, p. 1423-1432, 2017b.

ROCHA, V. C.; PEREIRA, J. A. M.; YOSHIOKA, A.; BIELEFELDT, W. V.; VILELA, A. C. F. Effective Viscosity of Slag and Kinetic Stirring Parameter Applied in Steel Cleanliness During Vacuum Degassing. **Materials Research-Ibero-american Journal of Materials**, v. 20, n. 6, p. 1480-1491, 2017a.

ROCHA, V. C.; SILVA, M. L.; BIELEFELDT, W. V.; VILELA, A. C. F. Assessment of viscosity calculation for calcium-silicate based slags using computational thermodynamics. **REM, International Engineering Journal**, v. 71, n. 2., p. 243-252, 2018.

ROSCOE, R. The viscosity of suspensions of rigid spheres. **British Journal of Applied Physics**, v. 3, p. 267-269, 1952.

SCOPUS. **Base de dados da Elsevier**. Disponível em: <https://www.scopus.com/home.uri>. Acesso em: 10 jan. 2022.

SEOK, S-H.; JUNG, S-M.; LEE, Y-S.; MIN, D-J. Viscosity of highly basic slags. **ISIJ International**, v. 47, n. 8, p. 1090-1096, 2007.

SGTE. **Scientific Group Thermodata Europe**. Disponível em: <https://www.sgte.net/en/about-sgte>. Acesso em: 17 ago. 2022.

SHANNON, G.; WHITE, L.; SRIDHAR, S. Modeling inclusion approach to the steel/slag interface. **Materials Science and Engineering A**, v. 495, n. 1-2, p. 310-315, 2008.

SHIN, J. H.; CHUNG, Y.; PARK, J. H. 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.

SHIN, J. H.; PARK, J. H. Effect of CaO/Al₂O₃ Ratio of Ladle Slag on Formation Behavior of Inclusions in Mn and V Alloyed Steel. **ISIJ International**, v. 58, n. 1, p. 88–97, 2018b.

SHIN, J.; PARK, J. Effect of CaF₂ content in refining slag on formation behavior of spinel inclusion in Ni–Cr–V-alloyed special steel. **Journal of Iron and Steel Research International**, v. 25, n. 2, p. 157-163, 2018a.

SICHEN, D.; HUSS, J.; VICKERFÄLT, A.; BERG, M.; MARTINSSON, J.; ALLERTZ, C.; KOJOLA, N. The Laboratory Study of Metallurgical Slags and the Reality. **Steel Research International**, v. 93, p. 1-17, 2022.

SILVA, V. L. F.; JÚNIOR, L. S. L.; SANTOS, E. A.; SILVA, A. C. S.; COSTA E SILVA, A. L. V. Evaluating slag–metal deoxidation equilibrium in secondary steelmaking. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 4, p. 3453-3458, 2019.

SMIRNOV, A. N.; EFIMOVA, V. G.; KRAVCHENKO, A. V. Flotation of nonmetallic inclusions during argon injection into the tundish of a continuous-casting machine, Part 1. **Steel in Translation**, vol. 43, n. 11, p. 673-677, 2013.

SÖDER, M. **Impact of slag refractory lining reactions on the formation of inclusions in steel**. 2001. Tese (Doutorado) – KHT Royal Institute of Technology, Stockholm, 2001.

STENEHOLM, K. *et al.* Removal of hydrogen, nitrogen and sulfur from tool steel during vacuum degassing. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 40, n. 3, p. 199-205, 2013.

STRANDH J.; NAKAJIMA, K.; ERIKSSON, R.; JÖNSSON, P. Solid inclusions transfer at a steel–slag interface with focus on tundish conditions. **ISIJ International**, v. 45, n. 11, p. 1597-1606, 2005.

SUI, Y.; YUE, C.; PENG, B.; WANG, C.; GUO, M.; ZHANG, M.; SEETHARAMAN, S. Optimization of Slag Chemistry Toward Inclusion Control for 28CrMo47 Drill Pipe Steel Based on Viscosity and Equilibration Studies. **Steel Research International**, v. 87, n. 6, p. 752-760, 2015.

SUN, F.; GENG, K.; YU, F.; LUO, H. Relationship of Inclusions and Rolling Contact Fatigue Life for Ultra-Clean Bearing Steel. **Acta Metall Sin**, v. 56, n. 5, p. 693-703, 2020.

SUN, Y.; WANG, H.; ZHANG, Z.. Understanding the Relationship Between Structure and Thermophysical Properties of CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃ Molten Slags. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 49, n. 2, p. 677-687, 2018.

TANG, H.; WANG, Y.; WU, G.; LAN, P.; ZHANG, J. Inclusion evolution in 50CrVA spring steel by optimization of refining slag. **Journal of Iron and Steel Research, International**, v. 24, n. 9, p. 879-887, 2017.

TARDY, P. The history of ten clean steel conferences. *In*: INTERNATIONAL CONFERENCE ON CLEAN STEEL, 10., 2018, Budapest. **Proceedings of The 10th International Conference on Clean Steel**, 2018, p. 1-6.

The Equilib module. **Regular features**. Disponível em: <http://www.crct.polymtl.ca/fact/factsage/EquiSage.pdf>. Acesso em: 17 ago. 2022.

TIAN, Y.; XU, B.; ZHAO, Z. Microscopic theory of hardness and design of novel superhard crystals. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 33, p. 93-106, 2012.

VALDEZ, M.; PRAPAKORN, K.; CRAMB, A. W.; SEETHARAMAN, S. A study of the dissolution of Al_2O_3 , MgO and MgAl_2O_4 particles in a $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ slag. **Steel Research International**, v. 72, n. 8, p. 291-297, 2001.

VALDEZ, M.; SHANNON, G. S.; SRIDHAR, S. The ability of slags to absorb solid oxide inclusions. **ISIJ International**, vol. 46, n. 3, p. 450-457, 2006.

WANG, H.; GLASER, B.; SICHEN, D. Improvement of Resistance of MgO -Based Refractory to Slag Penetration by In Situ Spinel Formation. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 46, p. 749-757, 2015.

WANG, J.; ZHANG, L.; CHENG, G.; REN, Q.; REN, Y.. Dynamic mass variation and multiphase interaction among steel, slag, lining refractory and nonmetallic inclusions: Laboratory experiments and mathematical prediction. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v. 28, p. 1298-1308, 2021.

WANG, M.; XIAO, W.; GAN, P.; GU, C.; BAO, Y. Study on Inclusions Distribution and Cyclic Fatigue. **Metals**, v. 10, n. 2, p. 1-15, 2020.

WANG, Q.; WANG, L.; CHOU, K. Effect of Al_2O_3 content in top slag on cleanness of stainless steel. *In*: INTERNATIONAL CONFERENCE ON MOLTEN SLAGS, FLUXES AND SALTS, 10., 2016, Seattle. **Advances in Molten Slags, Fluxes, and Salts TMS**, 2016. p. 155-163.

WANG, R.; BAO, Y.; LI, Y.; LI, T.; CHEN, D. Effect of slag composition on steel cleanliness in interstitial-free steel. **Journal of Iron and Steel Research International**, v. 24, n. 6, p. 579-585, 2017.

WANG, R.; BAO, Y.; YAN, Z.; LI, D.; KANG, Y. Comparison between the surface defects caused by Al_2O_3 and TiN inclusions in interstitial-free steel auto sheets. **International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials**, v. 26, p. 178-185, 2019.

WANG, X.; JIANG, M.; CHEN, B.; LI, H. Study on formation of non-metallic inclusions with lower melting temperatures in extra low oxygen special steels. **Science China Technological Sciences**, v. 55, n. 7, p. 1863-1872, 2012.

WANG, X.; JIANG, M.; CHEN, B.; LI, H. Study on formation of non-metallic inclusions with lower melting temperatures in extra low oxygen special steels. **Science China Technological Sciences**, v. 55, p. 1863-1872, 2012.

WANG, X.; JIANG, M.; CHEN, B.; WANG, W. Study of Non-metallic Inclusions in High Strength Alloy Steel Refined by Using High Basicity and High Al₂O₃ Content Slag. *In*: Weng, Y.; Dong, H.; Gan, Y. **Advanced Steels**. Berlin: Springer, p. 485-494, 2011.

WAUDBY, P. E. **The formation of non-metallic inclusions during steelmaking**. 1973. Tese (Doutorado) – Sheffield Hallam University, United Kingdom, 1973.

WORLD STEEL ASSOCIATION. **Climate change and the production of iron and steel**. 2021b. Disponível em: <https://worldsteel.org/wp-content/uploads/Climate-change-and-the-production-of-iron-and-steel.pdf>. Acesso em: 3 fev. 2022.

WORLD STEEL ASSOCIATION. **World Steel in Figures 2022**. 2022a. Disponível em: <https://worldsteel.org/steel-topics/statistics/world-steel-in-figures-2022/>. Acesso em: 27 ago. 2022.

WU, L.; EK, M.; SONG, M.; SICHEN, D. The Effect of Solid Particles on Liquid Viscosity. **Steel Research International**, v. 82, n. 4, p. 388-397, 2011.

WÜNNERNBERG, K. *et al.* **IISI study on clean steel: State of the art and process technology in clean steelmaking**. Brussels: International Iron and Steel Institute, 2004.

XIAO, W.; BAO, Y.; GU, C.; WANG, M.; LIU, Y.; HUANG, Y.; SUN, G. Ultrahigh cycle fatigue fracture mechanism of high-quality bearing steel obtained through different deoxidation methods. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v. 28, p. 804-815, 2021.

YAN, P.; ARNOUT, S.; VAN ENDE, M. A.; ZINNGREBE, E.; JONES, T.; BLANPAIN, B.; GUO, M. Steel reoxidation by gunning mass and tundish slag. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 46, n. 3, p. 1242-1251, 2015.

YANG, C.Y.; LUAN, Y. K.; LI, D. Z.; LI, Y. Y. Very high cycle fatigue properties of bearing steel with different aluminum and sulfur content. **International Journal of Fatigue**, v. 116, p. 396-408, 2018.

YANG, J., WANG, Xh., JIANG, M.; WANG, W. Effect of Calcium Treatment on Non-Metallic Inclusions in Ultra-Low Oxygen Steel Refined by High Basicity High Al₂O₃ Slag. **Journal of Iron and Steel Research International**, v. 18, p. 8-14, 2011.

YANG, S.; WANG, Q.; ZHANG, L.; LI, J.; PEASLEE, K. Formation and Modification of MgO·Al₂O₃-Based Inclusions in Alloy Steels. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 43, p. 731-750, 2012

YEO, S.; UM, H.; CHUNG, Y. The Effect of Alumina Activity on Dissolution Behavior of Alumina Particles in CaO–Al₂O₃–SiO₂ Slags. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 52, p. 3938-3945, 2021.

YOON, B. H.; HEO, K. H.; KIM, J. S.; SOHN, H. S. Improvement of steel cleanliness by controlling slag composition. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 29, n. 3, p. 214-217, 2002.

YOSHIOKA, A. **Estudo de escória e inclusões do aço DIN 38MnSiVS6**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

YOU, D.; BERNHARD, C.; MAYERHOFER, A.; MICHELIC, S. K. Influence of Slag Viscosity and Composition on the Inclusion Content in Steel. **ISIJ International**, v. 61, n. 12, p. 2991-2997, 2021.

YU, H.; WANG, X.; ZHANG, J.; WANG, W. Characteristics and Metallurgical Effects of Medium Basicity Refining Slag on Low Melting Temperature Inclusions. **Journal of Iron and Steel Research International**, v. 22, n. 7, p. 573-581, 2015.

YU, H.; XU, J.; ZHANG, J.; WANG, X. Effect of Al₂O₃ content on metallurgical characteristics of refining slag. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 43, n. 8, p. 607-615, 2016.

YUAN, B.; LIU, J.; ZENG, J.; ZHANG, M.; HUANG, J.; YANG, X. Evolution of Inclusions and Cleanliness in Ti-Bearing IF Steel Produced via the BOF–LF–RH–CC Process. **Metals**, v. 12, n. 3, p. 1-22, 2022.

ZHANG, H.; PENG, Y.; ZHANG, S.; LIU, C.; CHENG, R.; NI, H. Effects of Refining Slag on Transformation and Removal of Inclusions in Type 430 Stainless Steel. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 53, p. 702-715, 2022.

ZHANG, L.; GUO, C.; YANG, W.; REN, Y.; LING, H. Deformability of Oxide Inclusions in Tire Cord Steels. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 49, p. 803-811, 2018.

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

ZHANG, X.; YANG, W.; XU, H.; ZHANG, L. Effect of Cooling Rate on the Formation of Nonmetallic Inclusions in X80 Pipeline Steel. **Metals**, v. 9, n. 4, p. 1-11, 2019

ZHAO, J.; CHU, J.; LIU, X.; WANG, M.; CAI, X.; MA, H.; BAO, Y. Source and Transformation of MgO-Based Inclusions in Si-Mn-Killed Steel with Lime-Silicate Slag. **Metals**, v. 12, n. 8, p. 1-13, 2022.

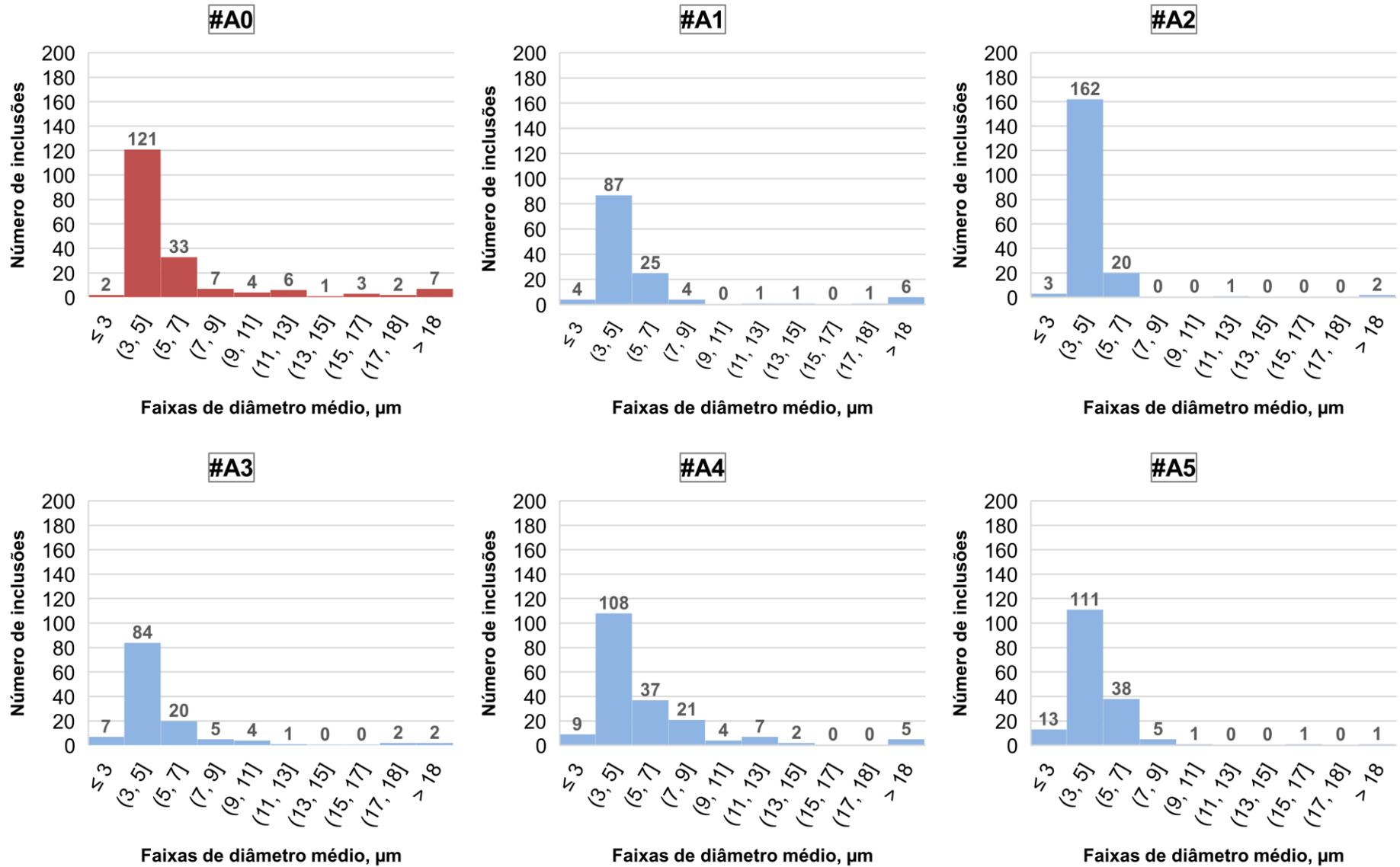
ZHAO, J.; ZHU, H.; WANG, L.; SONG, M.; LI, J.; XUE, Z. Effect of CaO/Al₂O₃ ratio on desulphurization and non-metallic inclusions in low-density steel. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 49, n. 3, p. 302-310, 2021.

ZHAO, S.; HE, S. P.; GUO, Y. T.; CHEN, G. J.; LV, J. C. Effect on cleanliness of molten steel with different refining slag systems for low alloy ship plate. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 43, n. 10, p. 790-798, 2016.

APÊNDICE A – HISTOGRAMAS DA DISTRIBUIÇÃO DE INCLUSÕES POR AMOSTRA: PARTE EXPERIMENTAL

Nesta seção, na Figura 87, apresentam-se os histogramas da distribuição inclusionária para cada amostra (#A0, #A1, #A2, #A3, #A4 e #A5) correspondente à parte experimental.

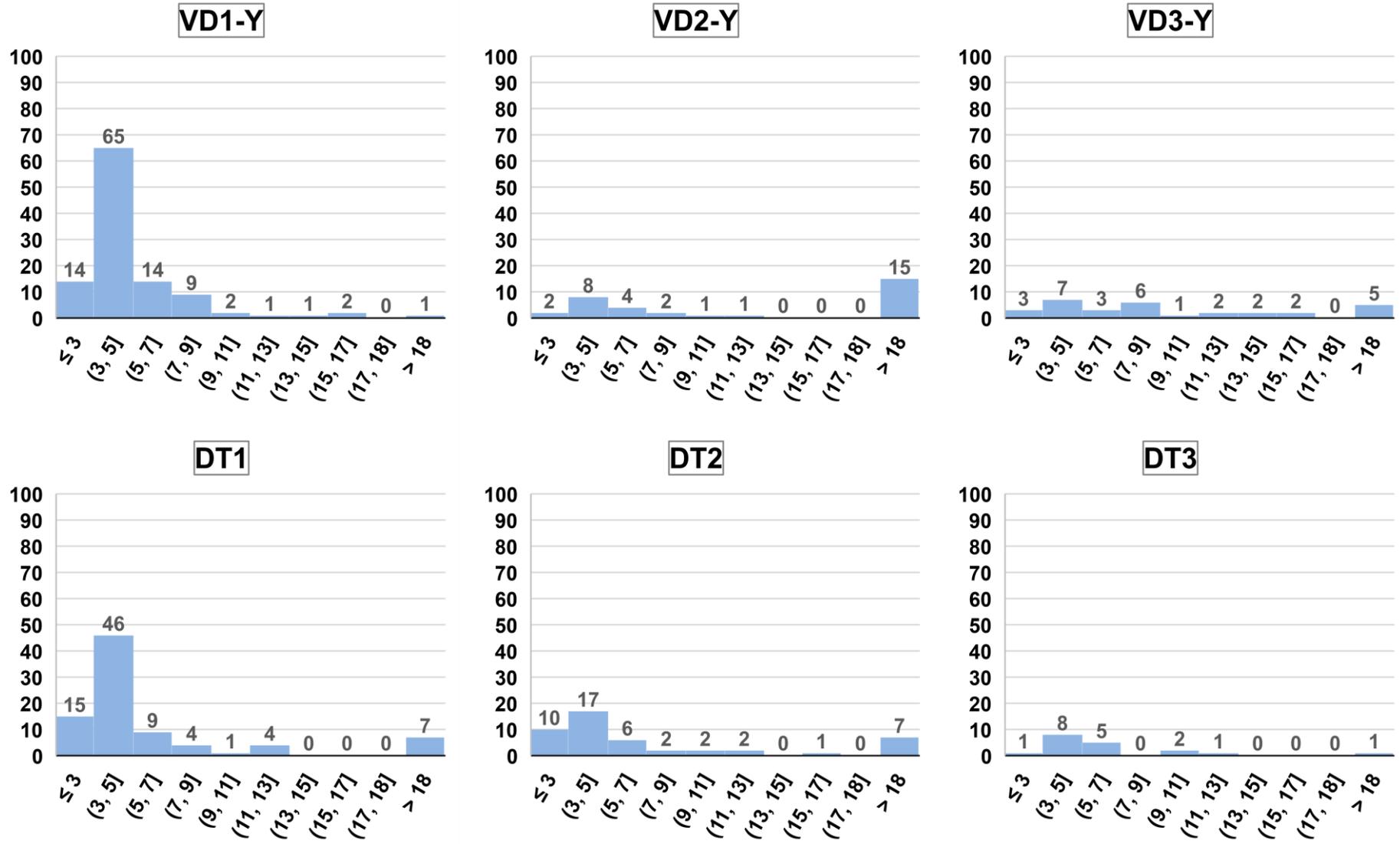
Figura 87. Histograma da frequência de inclusões classificadas em diferentes faixas de diâmetro para o aço DIN 25MoCr4 nos experimentos.



APÊNDICE B – HISTOGRAMAS DA DISTRIBUIÇÃO DE INCLUSÕES POR AMOSTRA: PARTE INDUSTRIAL

Nesta seção, na Figura 88, apresentam-se os histogramas da distribuição inclusionária para cada amostra (VD1-Y, DT1, VD2-Y, DT2, VD3-Y e DT3) correspondente à parte industrial.

Figura 88. Histograma da frequência de inclusões classificadas em diferentes faixas de diâmetro para o aço DIN 25MoCr4 na planta industrial.



APÊNDICE C – INFORMAÇÕES COMPLEMENTARES DAS ANÁLISES ESTATÍSTICAS: PARTE EXPERIMENTAL

Nesta seção, nas Tabelas 27 e 28, apresentam-se informações complementares em relação às análises estatísticas desenvolvidas no Capítulo 4.1.6, incluindo resultados e gráficos gerados para a parte experimental.

Tabela 27. Quadro completo da análise estatística para oxigênio total das amostras experimentais.**One-way ANOVA: A0; A1; A2; A3; A4; A5**

Method

Null hypothesis All means are equal

Alternative hypothesis At least one mean is different

Significance level $\alpha = 0.05$

Equal variances were assumed for the analysis.

Factor Information

Factor	Levels	Values
Factor	6	A0; A1; A2; A3; A4; A5

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Factor	5	442.60	88.520	10.45	0.002
Error	9	76.25	8.473		
Total	14	518.85			

Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
2.91077	85.30%	77.14%	65.27%

Means

Factor	N	Mean	StDev	95% CI
A0	3	18.67	3.21	(14.87; 22.47)
A1	3	8.00	3.61	(4.20; 11.80)
A2	3	9.33	3.51	(5.53; 13.13)
A3	2	2.00	1.98	(-2.66; 6.66)
A4	2	8.500	0.707	(3.844; 13.156)
A5	2	3.500	0.707	(-1.156; 8.156)

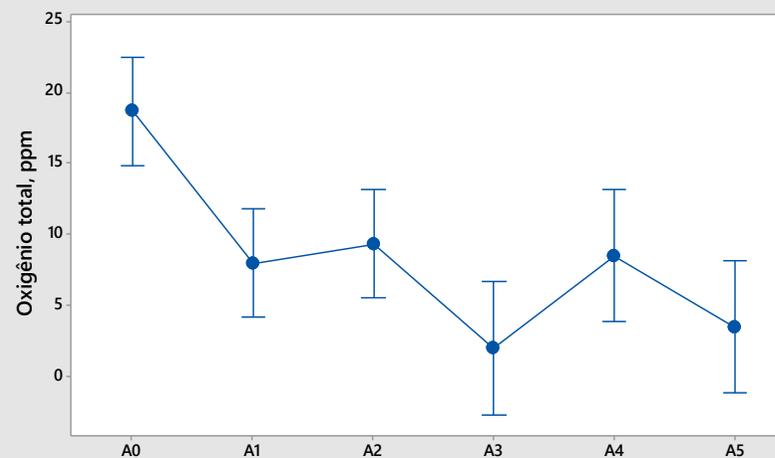
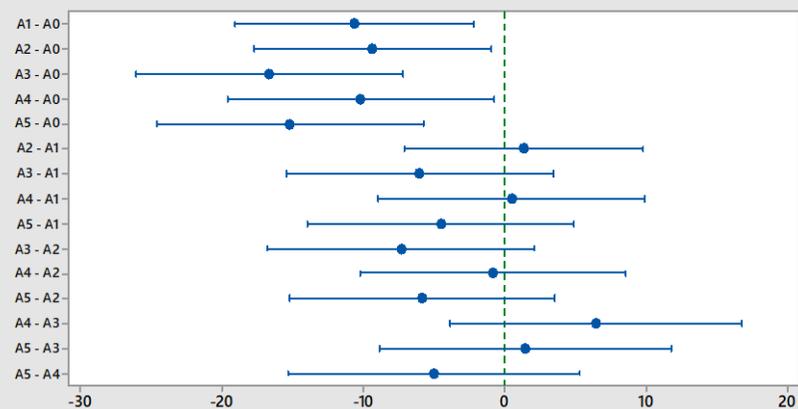
Pooled StDev = 2.91077

Tukey Pairwise Comparisons

Grouping Information Using the Tukey Method and 95% Confidence

Factor	N	Mean	Grouping
A0	3	18.67	A
A2	3	9.33	B
A4	2	8.500	B
A1	3	8.00	B
A5	2	3.500	B
A3	2	2.00	B

Means that do not share a letter are significantly different.

Intervalo de O.T. por amostra de aço
IC de 95% para a média**ICs Simultâneos de 95% de Tukey**
Diferenças de médias para O.T.

Se um intervalo não contiver zero, as médias correspondentes são significativamente diferentes.

Fonte: O autor.

Tabela 28. Quadro completo da análise estatística para o teor de Al nas inclusões nas amostras experimentais.

One-way ANOVA: A0; A1; A2; A3; A4; A5

Method
 Null hypothesis All means are equal
 Alternative hypothesis At least one mean is different
 Significance level $\alpha = 0.05$

Equal variances were assumed for the analysis.

Factor Information

Factor	Levels	Values
Factor	6	A0; A1; A2; A3; A4; A5

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Factor	5	195114	39022.8	97.96	0.000
Error	976	388785	398.3		
Total	981	583899			

Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
19.9586	33.42%	33.07%	32.62%

Means

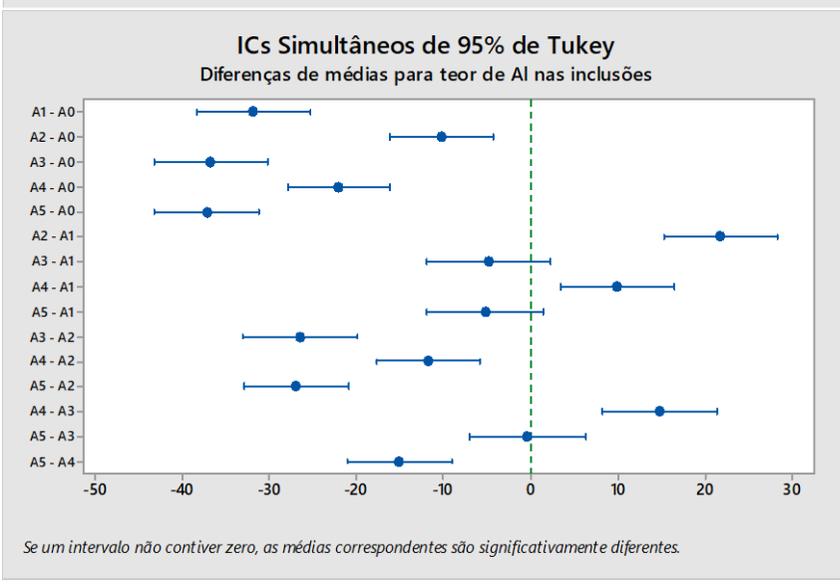
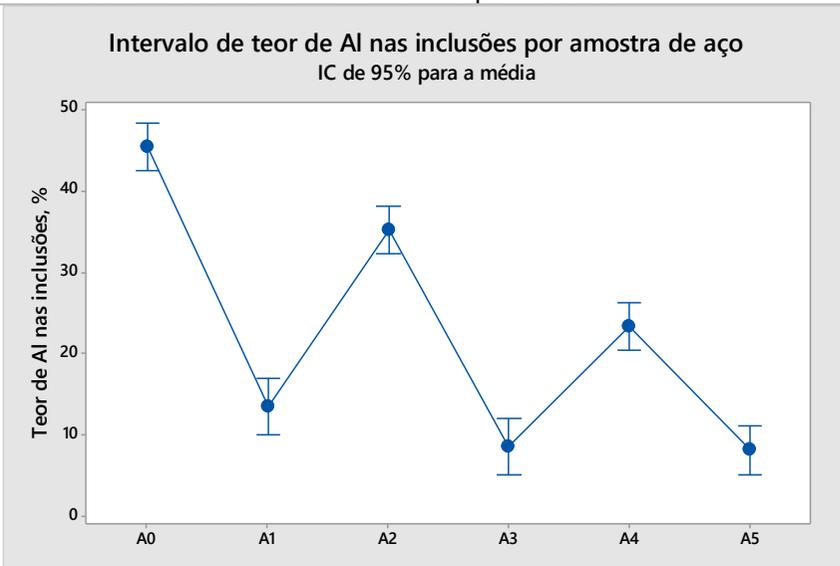
Factor	N	Mean	StDev	95% CI
A0	186	45.48	20.11	(42.61; 48.35)
A1	129	13.512	9.216	(10.064; 16.961)
A2	186	35.212	11.109	(32.340; 38.084)
A3	125	8.67	22.64	(5.16; 12.17)
A4	186	23.40	32.53	(20.53; 26.27)
A5	170	8.227	11.124	(5.223; 11.231)

Pooled StDev = 19.9586

Tukey Pairwise Comparisons
 Grouping Information Using the Tukey Method and 95% Confidence

Factor	N	Mean	Grouping
A0	186	45.48	A
A2	186	35.212	B
A4	186	23.40	C
A1	129	13.512	D
A3	125	8.67	D
A5	170	8.227	D

Means that do not share a letter are significantly different.



Fonte: O autor.

APÊNDICE D – INFORMAÇÕES COMPLEMENTARES DAS ANÁLISES ESTATÍSTICAS: PARTE INDUSTRIAL

Nesta seção, nas Tabelas 29 a 34, apresentam-se informações complementares em relação às análises estatísticas desenvolvidas no Capítulo 4.2.7, incluindo resultados e gráficos gerados para a parte industrial.

Tabela 29. Quadro completo da análise estatística para oxigênio total das amostras industriais VD#-X.**One-way ANOVA: VD1-X; VD2-X; VD3-X**

Method

Null hypothesis All means are equal

Alternative hypothesis At least one mean is different

Significance level $\alpha = 0.05$

Equal variances were assumed for the analysis.

Factor Information

Factor	Levels	Values
Factor	3	VD1-X; VD2-X; VD3-X

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Factor	2	434.0	217.0	0.35	0.720
Error	6	3754.0	625.7		
Total	8	4188.0			

Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
25.0133	10.36%	0.00%	0.00%

Means

Factor	N	Mean	StDev	95% CI
VD1-X	3	46.0	28.8	(10.7; 81.3)
VD2-X	3	49.0	19.9	(13.7; 84.3)
VD3-X	3	62.0	25.5	(26.7; 97.3)

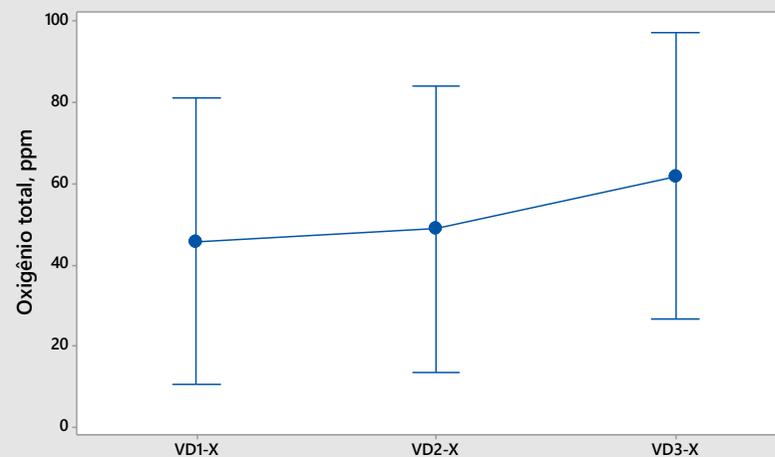
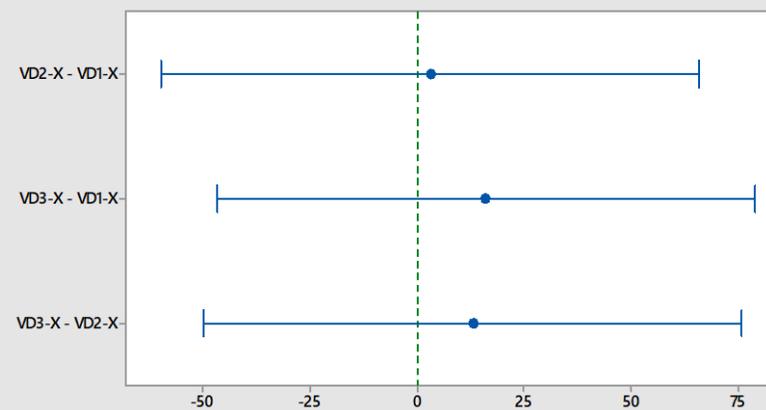
Pooled StDev = 25.0133

Tukey Pairwise Comparisons

Grouping Information Using the Tukey Method and 95% Confidence

Factor	N	Mean	Grouping
VD3-X	3	62.0	A
VD2-X	3	49.0	A
VD1-X	3	46.0	A

Means that do not share a letter are significantly different.

Intervalo de O.T. por amostra de aço
 IC de 95% para a média

ICs Simultâneos de 95% de Tukey
 Diferenças de médias para O.T.


Se um intervalo não contiver zero, as médias correspondentes são significativamente diferentes.

Fonte: O autor.

Tabela 30. Quadro completo da análise estatística para oxigênio total das amostras industriais VD#-Y.

One-way ANOVA: VD1-Y; VD2-Y; VD3-Y

Method
 Null hypothesis All means are equal
 Alternative hypothesis At least one mean is different
 Significance level $\alpha = 0.05$

Equal variances were assumed for the analysis.

Factor Information

Factor	Levels	Values
Factor	3	VD1-Y; VD2-Y; VD3-Y

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Factor	2	216.0	108.0	0.21	0.818
Error	5	2589.8	518.0		
Total	7	2805.9			

Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
22.7589	7.70%	0.00%	0.00%

Means

Factor	N	Mean	StDev	95% CI
VD1-Y	3	31.33	5.51	(-2.44; 65.11)
VD2-Y	2	44.5	38.9	(3.1; 85.9)
VD3-Y	3	38.7	22.5	(4.9; 72.4)

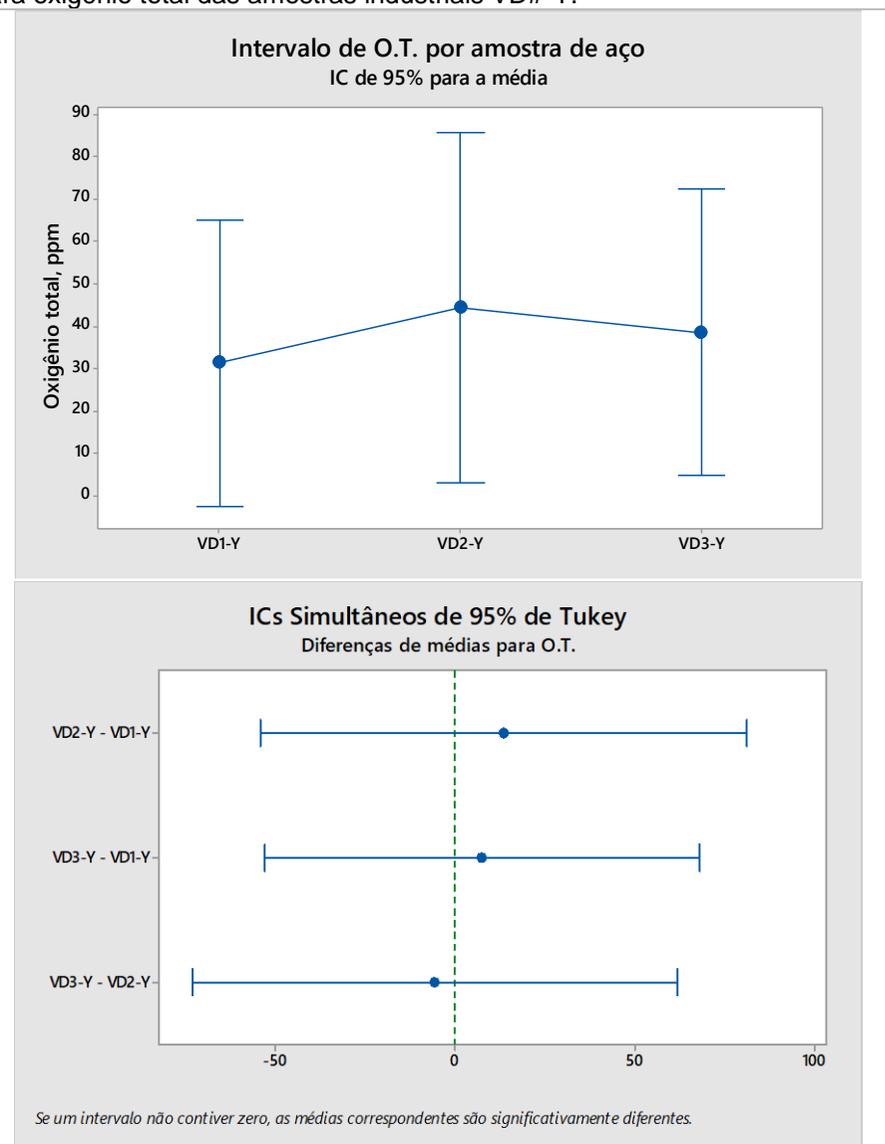
Pooled StDev = 22.7589

Tukey Pairwise Comparisons

Grouping Information Using the Tukey Method and 95% Confidence

Factor	N	Mean	Grouping
VD2-Y	2	44.5	A
VD3-Y	3	38.7	A
VD1-Y	3	31.33	A

Means that do not share a letter are significantly different.



Fonte: O autor.

Tabela 31. Quadro completo da análise estatística para oxigênio total das amostras industriais DT#.

One-way ANOVA: DT1; DT2; DT3

Method
 Null hypothesis All means are equal
 Alternative hypothesis At least one mean is different
 Significance level $\alpha = 0.05$

Equal variances were assumed for the analysis.

Factor Information

Factor	Levels	Values
Factor	3	DT1; DT2; DT3

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Factor	2	203.3	101.67	2.69	0.161
Error	5	188.7	37.73		
Total	7	392.0			

Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
6.14275	51.87%	32.62%	0.00%

Means

Factor	N	Mean	StDev	95% CI
DT1	2	29.00	1.41	(17.83; 40.17)
DT2	3	16.33	8.50	(7.22; 25.45)
DT3	3	19.00	4.58	(9.88; 28.12)

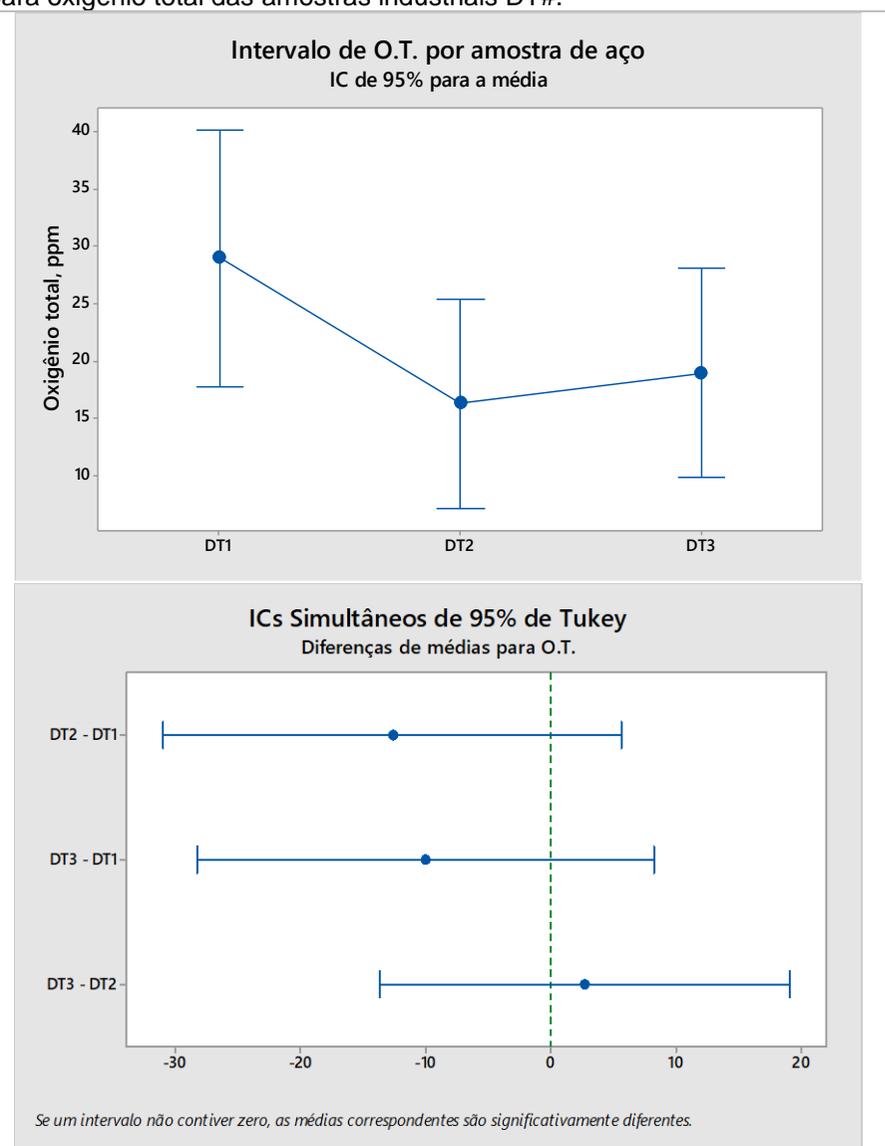
Pooled StDev = 6.14275

Tukey Pairwise Comparisons

Grouping Information Using the Tukey Method and 95% Confidence

Factor	N	Mean	Grouping
DT1	2	29.00	A
DT3	3	19.00	A
DT2	3	16.33	A

Means that do not share a letter are significantly different.



Fonte: O autor.

Tabela 32. Quadro completo da análise estatística para o teor de Al nas inclusões nas amostras industriais VD#-X.

One-way ANOVA: VD1-X; VD2-X; VD3-X

Method
Null hypothesis All means are equal
Alternative hypothesis At least one mean is different
Significance level $\alpha = 0.05$

Equal variances were assumed for the analysis.

Factor Information

Factor	Levels	Values
Factor	3	VD1-X; VD2-X; VD3-X

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Factor	2	605.9	303.0	0.54	0.583
Error	59	32859.1	556.9		
Total	61	33465.0			

Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
23.5994	1.81%	0.00%	0.00%

Means

Factor	N	Mean	StDev	95% CI
VD1-X	20	18.54	27.63	(7.99; 29.10)
VD2-X	18	13.17	17.96	(2.04; 24.30)
VD3-X	24	20.75	23.66	(11.11; 30.39)

Pooled StDev = 23.5994

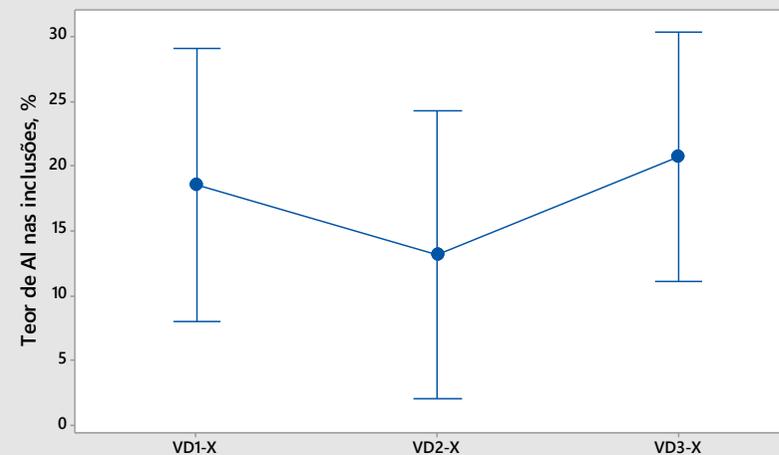
Tukey Pairwise Comparisons

Grouping Information Using the Tukey Method and 95% Confidence

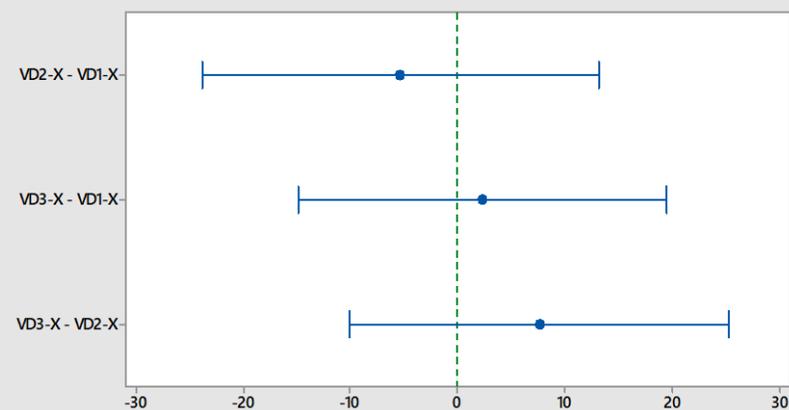
Factor	N	Mean	Grouping
VD3-X	24	20.75	A
VD1-X	20	18.54	A
VD2-X	18	13.17	A

Means that do not share a letter are significantly different.

Intervalo de teor de Al nas inclusões por amostra de aço
IC de 95% para a média



ICs Simultâneos de 95% de Tukey
Diferenças de médias para teor de Al nas inclusões



Se um intervalo não contiver zero, as médias correspondentes são significativamente diferentes.

Fonte: O autor.

Tabela 33. Quadro completo da análise estatística para o teor de Al nas inclusões nas amostras industriais VD#-Y.

One-way ANOVA: VD1-Y; VD2-Y; VD3-Y

Method
Null hypothesis All means are equal
Alternative hypothesis At least one mean is different
Significance level $\alpha = 0.05$

Equal variances were assumed for the analysis.

Factor Information

Factor	Levels	Values
Factor	3	VD1-Y; VD2-Y; VD3-Y

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Factor	2	5747	2873.5	6.17	0.003
Error	170	79233	466.1		
Total	172	84980			

Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
21.5888	6.76%	5.67%	2.60%

Means

Factor	N	Mean	StDev	95% CI
VD1-Y	109	36.96	18.27	(32.88; 41.05)
VD2-Y	33	25.79	21.04	(18.37; 33.21)
VD3-Y	31	44.44	31.10	(36.79; 52.10)

Pooled StDev = 21.5888

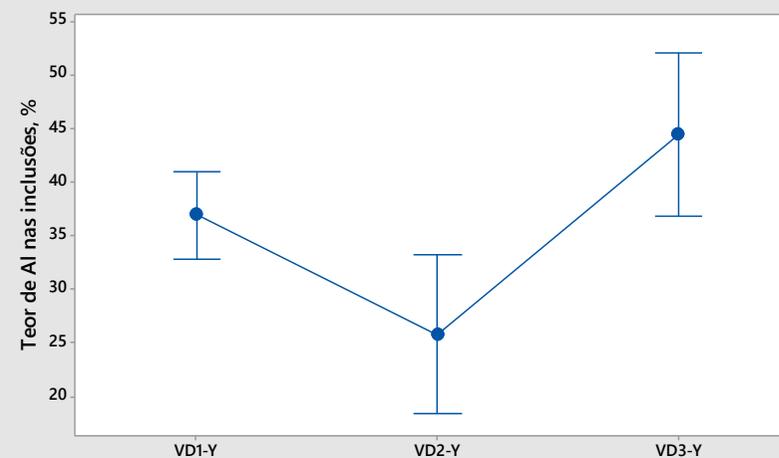
Tukey Pairwise Comparisons

Grouping Information Using the Tukey Method and 95% Confidence

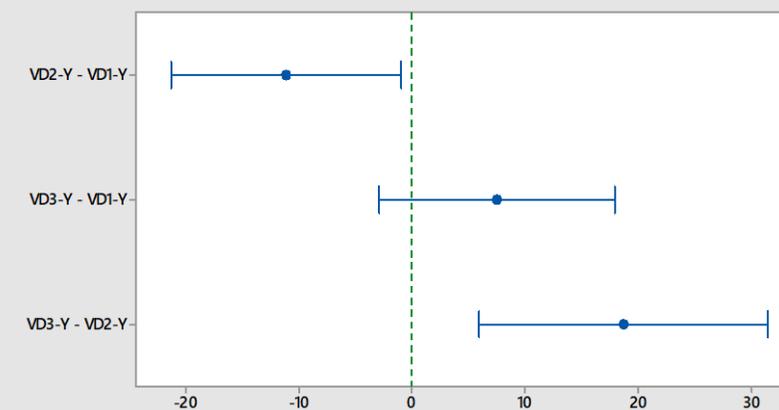
Factor	N	Mean	Grouping
VD3-Y	31	44.44	A
VD1-Y	109	36.96	A
VD2-Y	33	25.79	B

Means that do not share a letter are significantly different.

Intervalo de teor de Al nas inclusões por amostra de aço
IC de 95% para a média



ICs Simultâneos de 95% de Tukey
Diferenças de médias para teor de Al nas inclusões



Se um intervalo não contiver zero, as médias correspondentes são significativamente diferentes.

Fonte: O autor.

Tabela 34. Quadro completo da análise estatística para o teor de Al nas inclusões nas amostras industriais DT#.

One-way ANOVA: DT1; DT2; DT3

Method
Null hypothesis All means are equal
Alternative hypothesis At least one mean is different
Significance level $\alpha = 0.05$

Equal variances were assumed for the analysis.

Factor Information

Factor	Levels	Values
Factor	3	DT1; DT2; DT3

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Factor	2	10890	5445.2	17.28	0.000
Error	148	46644	315.2		
Total	150	57535			

Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
17.7529	18.93%	17.83%	13.67%

Means

Factor	N	Mean	StDev	95% CI
DT1	86	46.80	13.54	(43.01; 50.58)
DT2	47	32.10	17.64	(26.98; 37.22)
DT3	18	58.12	31.38	(49.85; 66.39)

Pooled StDev = 17.7529

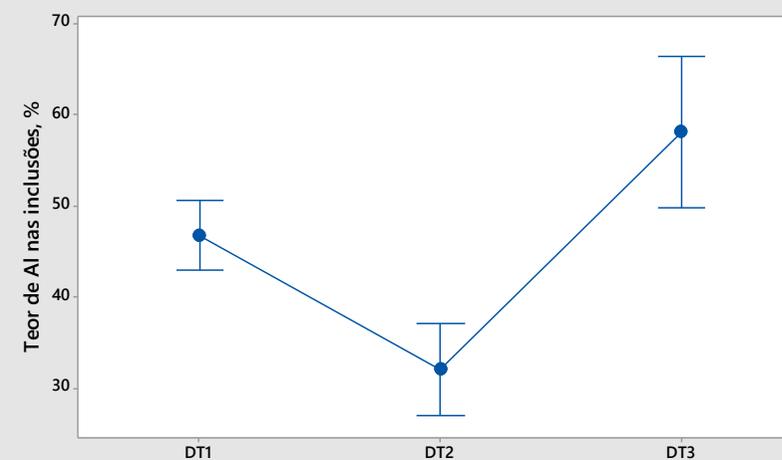
Tukey Pairwise Comparisons

Grouping Information Using the Tukey Method and 95% Confidence

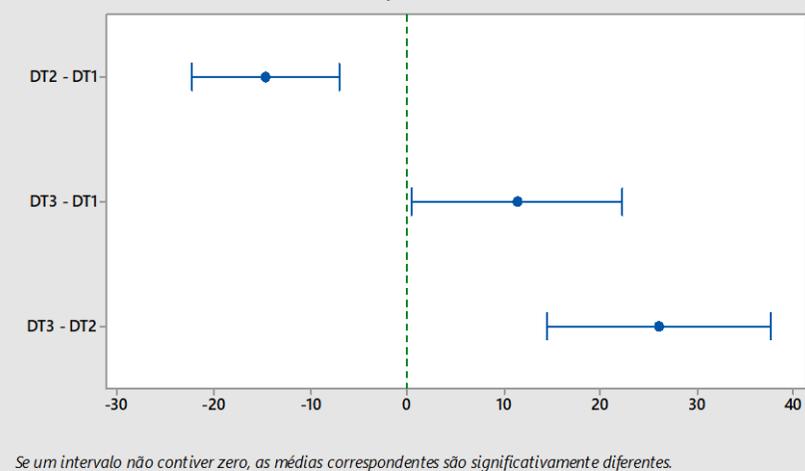
Factor	N	Mean	Grouping
DT3	18	58.12	A
DT1	86	46.80	B
DT2	47	32.10	C

Means that do not share a letter are significantly different.

Intervalo de teor de Al nas inclusões por amostra de aço
IC de 95% para a média



ICs Simultâneos de 95% de Tukey
Diferenças de médias para teor de Al nas inclusões



Fonte: O autor.