

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA METALÚRGICA

FRANK WEBSTON PONTES DOS ANJOS

**CARACTERIZAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DA ESCÓRIA DE UM
FORNO ELÉTRICO A ARCO**

FORTALEZA
2010

FRANK WEBSTON PONTES DOS ANJOS

**CARACTERIZAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DA ESCÓRIA DE
UM FORNO ELÉTRICO A ARCO**

Monografia submetida à
Coordenação do Curso de
Engenharia Metalúrgica, da
Universidade Federal do Ceará,
como requisito para obtenção do
grau de Bacharel em Engenharia
Metalúrgica.

Orientador: Prof. Dr. Alex Maia do
Nascimento

FORTALEZA
2010

FRANK WEBSTON PONTES DOS ANJOS

**CARACTERIZAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DA ESCÓRIA DE
UM FORNO ELÉTRICO A ARCO**

Monografia submetida à
Coordenação do Curso de
Engenharia Metalúrgica, da
Universidade Federal do Ceará,
como requisito para obtenção do
grau de Bacharel em Engenharia
Metalúrgica.

Aprovada em ___/___/_____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Alex Maia do Nascimento (Orientador).
Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu.
Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. Elineudo Pinho De Moura.
Universidade Federal do Ceará

***A Emanuela, por entender minha ausência nos momentos
felizes de sua vida que juntos deveríamos compartilhar;
Aos meus pais,
pela preciosa e indispensável formação.***

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida.

Aos meus pais Francinete Ribeiro da Ponte e Antonio Bandeira da Silva, pelo Amor, que me dá forças para vencer os desafios de cada dia.

A minha namorada Emanuela Lopes Viana, companheira de todas as horas que despendeu a mim muita compreensão, paciência, carinho e que mesmo nos momentos mais difíceis esteve ao meu lado.

A meus irmãos Franklin Weverson Pontes dos Anjos e Gabriela Pontes Bandeira, pela força e confiança.

Aos Amigos do Laboratório de pesquisa e análises siderúrgicas (LAPS) pela ajuda no desenvolvimento das atividades deste e de outros trabalhos e pelos momentos de descontração.

Ao Prof. Dr. Alex Maia do Nascimento, pela amizade, incentivo, conselhos, paciência e orientação ao longo desta árdua jornada.

Aos todos os Amigos do LACAM em especial aos Amigos Víctor Moita Pinheiro, Luís Flávio Gaspar Herculano e Nathanael Wagner Sales Moraes sem os quais seria impossível a realização da parte experimental deste trabalho.

A toda equipe da Aciaria da Gerdau Cearense, em especial aos amigos Marcos Alberto Fernandes, José Raimundo de Sales Nunes, Adriano Leite de Souza e Roberto Sandro Eduardo de Souza.

A equipe do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Física, em especial ao Professor Dr. Eduardo Bedé e o doutorando Raffael Costa de Figueiredo Pinto

A todos os professores do departamento de Engenharia Metalúrgica da UFC em especial aos Professores Hamilton Ferreira Gomes de Abreu, Elineudo Pinho De Moura, Ricardo Emílio F. Quevedo Nogueira e Francisco Marcondes pela simplicidade e intimidade com que ensinam, estando sempre apto a também aprenderem com os alunos.

Aos amigos Paulo Marcelo Alves Vasconcelos, João Rodrigues de Barros Neto, Thiago Ferreira da Silva, Victor Torquarto Araújo, Francisco Edval Sampaio e Francisco Diego Araruna da Silva pela ajuda na superação dos obstáculos encontrados durante o período de graduação.

Aos outros colegas de graduação, pelo companheirismo e amizade que foi cultivado em sala de aula;

Ao Amigo e secretário do Departamento de Engenharia metalúrgica Francisco José de Souza Júnior por toda a ajuda e paciência durante a graduação.

RESUMO

A necessidade de permanecer em condições de competitividade, através da redução dos custos e do aumento da produtividade com a simultânea melhoria da qualidade, tem levado as indústrias siderúrgicas a transformações que buscam a melhoria contínua do processo de fabricação do aço líquido. Neste sentido, o conceito de engenharia de escória ou otimização da escória tornou-se bastante comentado nos últimos anos, principalmente em trabalhos que relatam avanços tecnológicos do processo de fabricação do aço em Fornos Elétricos a Arco (FEA). Para garantir a eficiência da remoção das impurezas e a separação dos compostos indesejáveis, é necessário que algumas propriedades da escória como viscosidade, ponto de fusão, densidade e tensão superficial sejam cuidadosamente controladas. Todas estas características estão interligadas, tornando a técnica de otimização da escória uma tarefa complicada. Este trabalho tem como objetivo realizar uma caracterização de uma típica escória do FEA utilizando técnicas avançadas de caracterização de materiais. Outro objetivo deste trabalho é fazer uma aplicação da técnica de engenharia de escória visando o desempenho ótimo de um FEA. Foram analisados quatro estudos de casos com diferentes práticas de adição de cales e carburante. A técnica de fluorescência de raios-X (FRX), difração de raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram utilizadas para caracterização da escória. A Caracterização mostrou que a escória formada no FEA possui fases ricas em Ca, Fe e Mg. As análises mostraram a influência das diferentes propriedades da escória com os principais índices de qualidade da mesma (%FeO, índice de espumação, MgO de saturação), avaliando também os ganhos paralelos com energia, consumo de eletrodo e consumo de refratário. Em termos do %FeO, a análise mostrou que o melhor resultado para o FEA estudado foi obtido com uma razão Carbono total/oxigênio de 0,735. Em termos do índice de espumação e do MgO de saturação, verificou-se melhores resultados com a prática de injeção de 10 kg/t de Carburante com MgO utilizando somente cal calcítica (34 kg/t).

Palavras-chave: Escória; Forno Elétrico a Arco (FEA); Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

ABSTRACT

The need to remain competitive conditions by reducing costs and increasing productivity with simultaneous improvement of quality has led the steelmakers to changes which seek continuous improvement in steelmaking process. In this way, the concept of slag engineering or slag optimization became much comment in recent years, particularly in papers that include technological advances in Electric Arc Furnace (EAF). To ensure the efficient removal of impurities and separation of undesirable compounds, it is necessary that some slag's properties such as viscosity, melting point, density and surface tension are carefully controlled. All these characteristics are interrelated, making the slag optimization a complicated technique. This work aims to make the characterization of a typical EAF slag using advanced techniques of materials characterization. Another objective is to make an application of slag engineering technique aiming at the optimum EAF performance. It was analyzed four cases with different practices of adding coke and slag formers. The technique of x-ray fluorescence, x-ray diffraction and Scanning Electron Microscope (SEM) were used for characterization of slag in all cases. The characterization showed that the EAF slag has phases which are rich in Ca, Fe and Mg. The analysis showed the influence of the different properties of the slag with the main quality indexes (% FeO, the foaming index, MgO saturated), also evaluating the gains with energy, electrode and refractory consumption. In terms of %FeO, the analysis showed that the best results were obtained with a ratio Total carbon / oxygen of 0.735. In terms of foaming and MgO saturation, it was found better results with the practice of injection of 10 kg / t of injecting MgO using only lime (34 kg / t).

Key Words: Slag, Electric Arc Furnace (EAF), Scanning Electron Microscope (SEM)

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO AÇO.....	2
FIGURA 2. AVANÇO DA PARTICIPAÇÃO DAS PLANTAS MINI-MILLS NA PRODUÇÃO MUNDIAL DE AÇO. ADAPTADO DE [3].	3
FIGURA 3. EVOLUÇÃO DOS FORNOS ELÉTRICOS A ARCO. ADAPTADO DE [4].	3
FIGURA 4. DIAGRAMA DE ELLINGHAM DE ESTABILIDADE DOS ÓXIDOS. ADAPTADO DE [15].	10
FIGURA 5. ISOTERMAS LIQUIDUS DO SISTEMA CAO-SIO ₂ -FEO. ADAPATADA DE [13].	12
FIGURA 6. DIAGRAMA TERNÁRIO DO SISTEMA CAO-SIO ₂ -FEO. SEÇÃO ISOTERMA DE 1600°C . ADAPATADO DE [13].	13
FIGURA 7. EFEITO DO MGO NA SOLUBILIDADE DOS SILICATOS DE CÁLCIO (C ₂ S E C ₃ S) EM SISTEMA (CAO+MGO) – SIO ₂ – FEO EM EQUILÍBRIO COM O FERRO PURO A 1600 °C [7].	14
FIGURA 8. SOLUBILIDADE DO CAO EM (CAO-MGO-SIO ₂ -FEO) SATURADAS COM 2CAO.SIO ₂ EM 1600°C. ADAPTADO DE [13].	14
FIGURA 9. ISOCONCENTRAÇÕES DE MGO PARA ESCÓRIAS DO TIPO CAO-MGO-SIO ₂ -FEO SATURADAS COM OLIVINE E MAGNÉSIA-WUSTITE EM EQUILÍBRIO COM O FERRO LIQUIDO EM 1600 °C [20].	15
FIGURA 10. SOLUBILIDADE DO MGO (MAGNÉSIO-WUSTITE) NO SISTEMA CAO-MGO-SIO ₂ -FEO EM 1600°C COMO UMA FUNÇÃO DA BASICIDADE B E A CONCENTRAÇÃO DO FEO [20].	15
FIGURA 11. RELAÇÕES DO ÓXIDO DE FERRO COM O CARBONO. ADAPTADO DE [14].	17
FIGURA 12. MODELO DA REAÇÃO ENTRE O CARBONO CONTIDO NA GOTA METÁLICA E O CONTEÚDO DE FEO DA ESCÓRIA LÍQUIDA ATRAVÉS DO HALO GASOSO [6].	19
FIGURA 13. ESFORÇO CISALHANTE DAS MOLÉCULAS [30].	20
FIGURA 14. BALANÇO DE MASSA MÉDIO DE 31 CORRIDAS PARA UM FORNO ELÉTRICO COM CAPACIDADE PARA 100 TONELADAS. ADAPTADO DE [34].	22
FIGURA 15. VOLUME DE CONTROLE UTILIZADO EM APLICAÇÕES DE BALANÇO DE MASSA EM FORNOS ELÉTRICO A ARCO. ADAPTADO DE [35].	23
FIGURA 16. DIAGRAMA BINÁRIO CAO-MGO. ADAPATADO DE [10].	25
FIGURA 17. BENEFÍCIOS DA ESCORIA ESPUMANTE. ADAPTADO DE [30].	26
FIGURA 18. RELAÇÃO ENTRE O ÍNDICE DE ESPUMAÇÃO E A VISCOSIDADE EFETIVA. ADAPTADO DE [10].	28
FIGURA 19. DIAGRAMA DE SOLUBILIDADE DO SISTEMA CAO-FEO-MGO-SIO ₂ PARA BASICIDADE IGUAL A 1,5 A 1600 °C [10].	29
FIGURA 20. SOLUBILIDADE DE MGO PARA ESCÓRIAS QUE SÃO DUPLA SATURADAS EM CAO E MGO EM TEMPERATURA DE 1600°C. ADAPTADO DE [36].	31

FIGURA 21. ESPECTRÔMETRO UTILIZADO PARA ANÁLISE QUÍMICA DAS SUCATAS DO FEA ESTUDADO.	33
FIGURA 22. ARRANJO FÍSICO INTERNO DO ESPECTRÔMETRO DE EMISSÃO ÓTICA [6].	35
FIGURA 23. CURVA DE CALIBRAÇÃO (INTENSIDADE DE CORRENTE ELÉTRICA X CONCENTRAÇÃO QUÍMICA DO ELEMENTO) [6].	35
FIGURA 24. A-COLETA DE AMOSTRA DE ESCÓRIAS UTILIZANDO UMA VARA METÁLICA. B-ESCÓRIA SOLIDIFICADA NA SUPERFÍCIE DA VARA.....	36
FIGURA 25. EQUIPAMENTO DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X UTILIZADO PARA DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS ESCÓRIAS DO FEA ESTUDADO (EDX-720 DA MARCA SHIMADZU).	37
FIGURA 26. PREPARAÇÃO DA ESCÓRIA PARA ANÁLISE QUÍMICA. (A) E (B) MOAGEM NO MOINHO DE BOLAS. (C) E (D) PENEIRAMENTO ATÉ A PULVERIZAÇÃO. (E) INSERIR PÓ NO COPO PORTA AMOSTRA.....	37
FIGURA 27. DIFRATÔMETRO DE RAIOS-X UTILIZADO NA ANÁLISE DAS FASES DA ESCÓRIA DO FEA ESTUDADO.....	38
FIGURA 28. POLITRIZ USADA PARA O LIXAMENTO E POLIMENTO DAS AMOSTRAS DE ESCÓRIAS.	39
FIGURA 29. AMOSTRA DE ESCÓRIA EMBUTIDA CORTADA E POLIDA.	39
FIGURA 30. MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA PHILLIPS XL 30.	40
FIGURA 31. PRINCÍPIOS DE FUNCIONAMENTO DO MEV [47].....	41
FIGURA 32. RESULTADO DA DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DA ESCÓRIA DO FEA EM ESTUDO.	42
FIGURA 33. SISTEMA FEO-CAO-SIO ₂ EM A 30°C.	43
FIGURA 34. MICROESTRUTURA DA ESCÓRIA OBTIDA COM MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA. AUMENTO DE 1000 X	44
FIGURA 35. MAPA DE RAIOS-X DA AMOSTRA DE ESCÓRIA ANALISADA. A) CA; B) FE; C) SI; D) MG; E) AL; F) VISTA DO MEV.....	45
FIGURA 36. LEVANTAMENTO DO PERCENTUAL DE FEO DA ESCÓRIA DO FEA ESTUDADO DURANTE O PERÍODO DE 2007 A 2009.	46
FIGURA 37. RELAÇÃO ENTRE O %FEO E O NO.	48
FIGURA 38. VOLUME DE CONTROLE UTILIZADO NO BALANÇO DE MASSA PROPOSTO. OBSERVE AS ENTRADAS E SAÍDAS DO BALANÇO E BOA CONVERGÊNCIA ENTRE OS RESULTADOS REAIS E SIMULADOS.	50
FIGURA 39. ÍNDICE DE ESPUMAÇÃO COMO FUNÇÃO DO %FEO E BASICIDADE TERNÁRIA (B3 = $CaOSiO_2 \times Al_2O_3$). ADAPTADO DE [10].....	52
FIGURA 40. PERFIL DA EVOLUÇÃO DO %FEO AO LONGO DO TEMPO DE REFINO.....	52
FIGURA 41. PROGRAMA DE VAZÃO DE GRAFITE SUGERIDO PARA REDUÇÃO DAS PERDAS POR OXIDAÇÃO DO FE NA ESCÓRIA DO FEA ESTUDADO.....	54
FIGURA 42. ESQUEMA COMPARATIVO DO MECANISMO DA ESPUMAÇÃO DA ESCÓRIA COM DIFERENTES VAZÕES DE CARBURANTE. ADAPTADO DE [24].....	54
FIGURA 43. ACOMPANHAMENTO MENSAL DO %FEO DA ESCÓRIA DO FEA ESTUDADO. ...	55

FIGURA 44. DOSADOR DE CAL UTILIZADO PARA A ADIÇÃO DE CALES NO FEA ESTUDADO.....	56
FIGURA 45. ESCORIFICANTES UTILIZADOS NO CASOS A, B E C	57
FIGURA 46. QUANTIDADE DE CAO E MGO DE CADA CASO ESTUDADO.	57
FIGURA 47. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA ESCÓRIA DO PERÍODO DE ESTUDO PARA AS DIFERENTES PRÁTICAS DE ADIÇÃO DE CALES. $B_{3A} = 0,96$; $B_{3B} = 0,65$; $B_{3C} = 1,2$	58
FIGURA 48. ÍNDICE DE ESPUMAÇÃO OBTIDO PARA OS DIFERENTES CASOS DE ADIÇÃO DE ESCORIFICANTE ESTUDADO.....	59
FIGURA 49. COMPORTAMENTO DO ÍNDICE DE ESPUMAÇÃO COM A VARIAÇÃO DA BASICIDADE DA ESCÓRIA.....	60
FIGURA 50. CONSUMO DE ENERGIA E DE ELETRODO MÉDIO PARA OS DIFERENTES CASOS DE ADIÇÃO DE ESCORIFICANTES EM ESTUDO.....	61
FIGURA 51. REPRESENTAÇÃO DOS CASOS DE ADIÇÃO DE ESCORIFICANTES NO SISTEMA FEO-SIO ₂ -CAO. SISTEMA EM EQUILÍBRIO COM O FE PURO A 1600 °C	62
FIGURA 52. DIAGRAMA TERNÁRIO DESTACANDO AS ISOTERMAS DO SISTEMA FEO – SIO ₂ – CAO. ADAPTADO DE [10].	63
FIGURA 53. CONSUMO DE REFRATÁRIO PARA OS DIFERENTES CASOS EM ESTUDO.	64
FIGURA 54. DIAGRAMA DE SOLUBILIDADE PARA UMA BASICIDADE (B ₃) DE 1,2 COM TEMPERATURA DE 1600°C. ONDE C ₂ S, MW E L SÃO RESPECTIVAMENTE 2 CAO.SIO ₂ , MGO.FEO E ESCÓRIA LÍQUIDA. ADAPTADO DE [49].....	65

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. COMPOSIÇÕES TÍPICAS DE ESCÓRIAS DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO AÇO EM FORNOS ELÉTRICOS A ARCO (FEA).	8
TABELA 2. ÍNDICES DE BASICIDADE USADOS NA PRÁTICA INDUSTRIAL. ADAPTADO DE [11].....	11
TABELA 3. PONTO DE FUSÃO DOS ÓXIDOS PUROS [10].....	24
TABELA 4. CONDIÇÕES QUE PODEM EXISTIR EM PRÁTICAS DO FEA [10].....	26
TABELA 5. PERCENTUAL DE CARBONO OBTIDO COM AS ANÁLISES QUÍMICAS DAS SUCATAS DO FEA EM ESTUDO	34
TABELA 6. ANÁLISE QUÍMICA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X DA ESCÓRIA UTILIZADA PARA NA DRX.....	43
TABELA 7. PRÁTICA OPERACIONAL DO FEA ESTUDADO NO PERÍODO DA ANÁLISE PRELIMINAR (2007 A 2009).....	47
TABELA 8. APLICAÇÃO DA EQUAÇÃO 18	49
TABELA 9. CONSUMO DE O ₂ PARA UM FEA OBJETIVADO OBTIDO ATRAVÉS DO CÁLCULO DE BALANÇO DE MASSA PROPOSTO.....	51
TABELA 10. FORMULAÇÕES UTILIZADAS PARA O CÁLCULO DO ÍNDICE DE ESPUMAÇÃO [6,11,32].....	59
TABELA 11. COMPARAÇÃO ENTRE O MGO DE SATURAÇÃO E T LIQUIDUS DOS DIFERENTES CASOS DE ADIÇÃO DE ESCORIFICANTES. TEMPERATURA DE 1650°C...	63

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	OBJETIVOS	5
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1.	PROCESSO NO FORNO ELÉTRICO A ARCO.....	6
3.2.	ESCÓRIA.....	7
3.3.	A FORMAÇÃO DA ESCÓRIA	8
3.4.	OXIDAÇÃO DOS ELEMENTOS DO BANHO NA FORMAÇÃO DA ESCÓRIA DO FEA.....	9
3.5.	BASICIDADE DE ESCÓRIAS	10
3.6.	DIAGRAMAS TERNÁRIOS DE ÓXIDOS	12
3.7.	ÓXIDOS DE FERRO EM ESCÓRIAS	16
3.8.	OXIDAÇÃO DO CARBONO E REDUÇÃO DO FeO	16
3.9.	DENSIDADE DE ESCÓRIAS	19
3.10.	VISCOSIDADE DE ESCÓRIAS	20
3.11.	TENSÃO SUPERFICIAL DE ESCÓRIAS	21
3.12.	BALANÇO DE MASSA NO FEA	22
3.13.	EFEITOS DA DILUIÇÃO DE ÓXIDOS NA TEMPERATURA <i>SOLIDUS</i> E <i>LIQUIDOS</i> DA ESCÓRIA...	24
3.14.	FUNDAMENTOS DE ESCÓRIA ESPUMANTE.....	26
3.15.	SATURAÇÃO EM MgO	30
4.	METODOLOGIA E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	33
4.1.	ANÁLISE DA CARGA FRIA.....	33
4.2.	ANÁLISE DE ESCÓRIAS	36
4.3.	ANÁLISE DAS FASES COM A DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX).....	37
4.4.	ANÁLISE MICROESTRUTURAL.....	38
4.5.	ANÁLISES DA TEMPERATURA <i>LIQUIDUS</i> DA ESCÓRIA E DIAGRAMA DE FASES.....	41

5.	RESULTADOS	42
5.1.	CARACTERIZAÇÃO DA ESCÓRIA DO FEA ESTUDADO (ABORDAGEM EM LABORATÓRIO).....	42
5.1.1	Caracterização por difração de Raio-X (DRX).....	42
5.1.2	Análise no Microscópio Eletrônico de varredura e EDS	44
5.2.	APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE OTIMIZAÇÃO DA ESCÓRIA (ABORDAGEM EM CAMPO)	45
5.2.1.	Análise Preliminar do índice de FeO	46
5.2.2.	Balço de massa visando a redução do %FeO	49
5.2.3.	Verificação da Evolução do %FeO na Escória	52
5.2.4	Comportamento do %FeO da escória depois das modificações	55
5.2.5.	Avaliação das diferentes práticas de adição de escorificantes	55
5.2.6.	Análise da espumação da escória para os diferentes casos estudados	58
5.2.7	Análise do MgO de saturação para os diferentes casos estudados.....	62
6.	CONCLUSÕES	66
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	68
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69

1. INTRODUÇÃO

No atual estágio de desenvolvimento da sociedade, é impossível imaginar o mundo sem o uso do aço. A produção desse material é um forte indicador do estágio de desenvolvimento econômico de um país, pois seu consumo cresce proporcionalmente à construção de edifícios, fabricação de veículos, instalação de meios de comunicação e produção de equipamentos domésticos e industriais. Esses produtos já se tornaram comuns em nosso cotidiano tornando a técnica de fabricação do aço bem conhecida. Porém, a necessidade de permanecer em condições de competitividade, através da redução dos custos e do aumento da produtividade com a simultânea melhoria de qualidade, vem exigindo dos grupos siderúrgicos diversos estudos no sentido de otimização do processo produtivo e da melhoria contínua da tecnologia de fabricação.

O grande responsável por esta mudança foi o surgimento e a rápida ascensão das mini-mills ou plantas semi-integradas [1]. Estas introduziram um novo modelo de operação e organização afetando, mais do que os produtos e tecnologia, a redução intensiva em capital e mão-de-obra, diminuindo as barreiras de entrada ao negócio e viabilizando as empresas a atuação global e o atendimento flexível a nichos específicos de mercado.

As mini-mills são comumente identificadas como usinas siderúrgicas que operam aciarias com Fornos Elétricos a Arco (FEA), os grandes consumidores de sucata. Estas partem da fusão da carga metálica que é constituída basicamente por sucata reciclada, havendo variações no mix com o emprego de determinados percentuais de ferro gusa sólido para compensar algum déficit de carbono no processo ou a própria falta de sucata no mercado onde a planta está inserida. Portanto, em plantas semi-integradas a matéria-prima fundamental é a sucata reciclada. As mini-mills se diferenciam das integradas, pois possuem um fluxo de produção mais curto que as tradicionais usinas integradas, partindo direto etapa de refino.

No processo integrado há necessidade de etapas adicionais para preparação do coque e sinterização, atividades predecessoras à redução do minério de ferro em Altos Fornos para obtenção do ferro gusa líquido. A **Figura 1** mostra o fluxograma das duas grandes rotas do processo de fabricação do aço, destacando a Rota mini-mill.

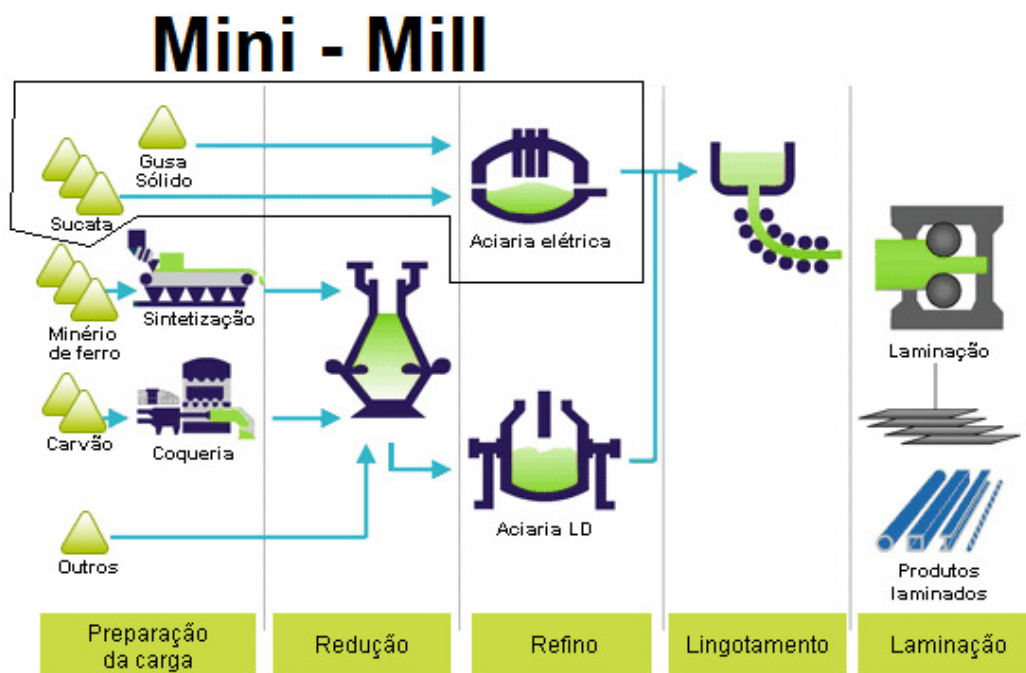


Figura 1. Fluxograma simplificado do processo de fabricação do Aço.

Adaptado de [2].

Nos últimos anos a participação das operações de plantas integradas vem diminuindo sensivelmente em relação às mini-mills, semi-integradas (**Figura 2**). A favor das mini-mills estão: menor custo de capital, menor impacto ambiental, maior produtividade de mão-de-obra, reduzido custo operacional e redução da escala mínima ótima de produção [4].

Por isso, a tecnologia de fabricação do aço via Fornos Elétricos a Arco foi forçada a se adaptar as novas condições de mercado, apresentando significativa evolução, como pode ser visto na **Figura 3**. O acelerado crescimento econômico mundial, mais especificamente do mercado asiático, aumentou a demanda mundial por matérias-primas para fornos FEA's e conseqüentemente, a necessidade de se "perder" cada vez menos matéria-prima, insumos e energia durante a fabricação do aço, ou seja, aumentar a

produtividade e o rendimento dos processos de fusão e refino dos FEA's sem afetar a qualidade do aço.

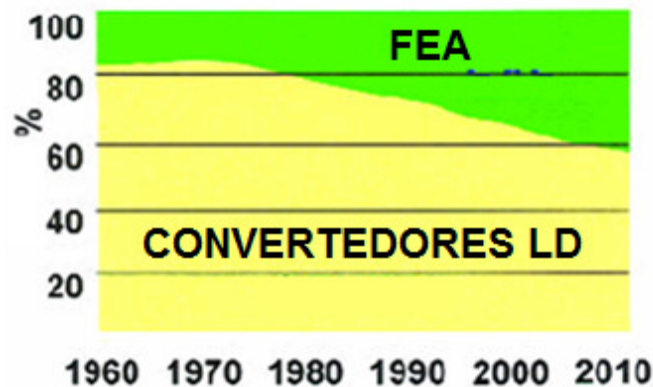


Figura 2. Avanço da participação das Plantas Mini-mills na produção mundial de aço. Adaptado de [3].

Observando a **Figura 3**, verifica-se que no início dos anos 80 a tecnologia de escória espumante tornou-se uma realidade em fornos elétricos a arco. A partir daí, o conceito de “engenharia de escória” ou “otimização da escória” vem sendo bastante citado em trabalhos de aciaria, principalmente aqueles que envolvem avanços tecnológicos do FEA.

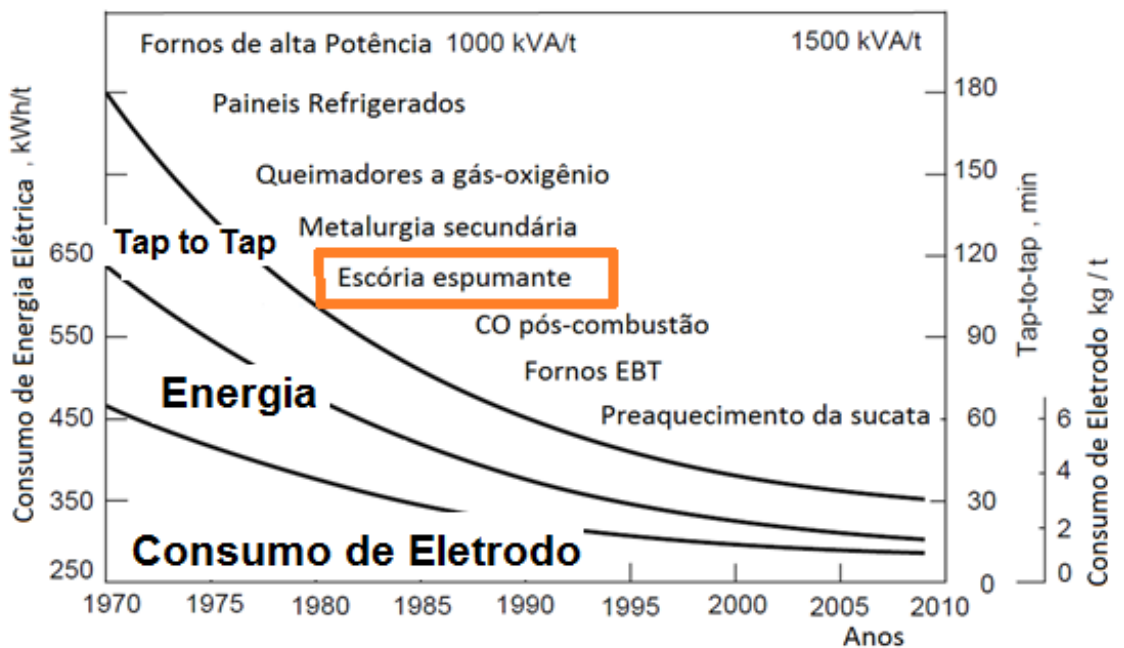


Figura 3. Evolução dos Fornos elétricos a arco. Adaptado de [4].

E é neste sentido de melhoria da escória do FEA que se baseia este trabalho. A escória tem papel fundamental nas reações de refino influenciando tanto na cinética das reações quanto na composição final do aço devido ao equilíbrio escória-banho. A escória é também importante no desempenho dos refratários do forno que são sensíveis a qualquer alteração efetuada tanto em suas propriedades físicas quanto químicas. Portanto, uma melhoria da qualidade da escória do FEA pode levar ao ótimo desempenho do mesmo, impactando diretamente em um aço de qualidade e com um menor valor agregado.

2. OBJETIVOS

Este trabalho busca fazer a caracterização da escória do FEA comparando as fases obtidas da análise experimental com os resultados propostos nos diagramas de fases presente em Literatura específica. Busca-se também comparar os resultados dos diferentes métodos de caracterização e mostrar o aspecto visual das fases que compõem a escória do FEA.

Baseado nos conceitos de engenharia de escória, este trabalho tem como objetivo fazer a aplicação da técnica de engenharia de escória visando o desempenho ótimo de um FEA, avaliando os impactos da modificação nos principais índices de controle do custo de produção do aço (consumo de energia, consumo de eletrodo e consumo de Refratário). No primeiro momento, busca-se verificar as diferentes práticas de adição de oxigênio e carburante que resulta em um valor de FeO objetivado. No segundo momento o objetivo será avaliar diferentes métodos de adição de escorificantes e verificar o melhor caso na realidade do FEA estudado.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Processo no Forno Elétrico a Arco

O forno elétrico a arco opera como um processo de lotes. Cada “lote” de aço produzido é chamado de “corrida”. O ciclo de operação de um FEA é denominado ciclo “tap-to-tap”. O ciclo “tap-to-tap” consiste das seguintes operações: Carregamento do Forno, Fusão, Refino e Vazamento. O primeiro passo na produção de qualquer corrida é a seleção do tipo de aço a ser produzido. O Pátio de Sucata irá carregar o FEA de acordo com o tipo de aço que será produzido [1].

A operação de refino nos fornos FEA tradicionalmente envolve a remoção de fósforo, alumínio, silício, manganês e carbono. Nos últimos tempos, gases dissolvidos no banho também fazem parte desta lista, especialmente nitrogênio e hidrogênio [5]. O refino ocorre após a fusão da carga metálica, a partir do momento que toda a carga metálica encontra-se líquida (banho plano). As reações de refino são todas dependentes do oxigênio disponível [3]. O oxigênio é adicionado ao banho para reduzir o teor de carbono para o nível desejado no vazamento. A maior parte dos componentes que deverão ser removidos durante o refino tem mais afinidade pelo oxigênio que o carbono [4].

Desta forma, o oxigênio irá reagir preferencialmente com esses elementos para formar óxidos, os quais irão para a escória. Nas operações atuais de refino primário o oxigênio é adicionado ao banho ao longo de toda corrida. Como resultado, algumas das operações de refino ocorrem durante a fusão.

A maioria das impurezas, tais como fósforo, silício, alumínio e cromo são parcialmente removidas através da transferência para a escória. Normalmente a escória da fusão deve ser removida e uma segunda escória deve ser produzida. O controle dos constituintes metálicos do banho é importante, pois determina as propriedades do produto final. Usualmente, o processo do FEA irá objetivar níveis mais baixos no banho que os especificados para o produto final. O oxigênio reage com alumínio, silício e manganês para formar óxidos metálicos que são componentes da escória.

O teor de manganês irá normalmente ser diminuído para cerca de 0,06% no banho [6]. A reação do carbono com o oxigênio no banho para produzir CO é importante, pois fornece energia ao banho e é responsável por reações de refino ao mesmo tempo. Nas operações modernas do FEA a combinação do oxigênio com o carbono pode fornecer de 30% a 40% do total de energia introduzido no forno [4].

A evolução do monóxido de carbono é muito importante para a espumação da escória. Atrelado a uma escória básica, as bolhas de CO vão ajudar a “inflar” a escória o que auxiliará a submergir o arco. Isto fornece uma grande melhoria da eficiência térmica e permite o forno a operar com altas voltagens de arco mesmo quando o estado de banho plano é atingido.

Ao final do refino, a temperatura do banho é medida e coleta-se amostra do material. Se a temperatura é muito baixa, deve-se aplicar energia ao banho. A operação de retirada da escória do forno (escorificação) é realizada para retirar as impurezas do forno. Durante as operações de fusão e refino, alguns materiais indesejáveis do banho são oxidados e passam para a escória [7].

Por isso é vantajoso remover o máximo de fósforo possível para a escória o mais cedo possível durante a corrida (enquanto a temperatura do banho ainda está baixa). Então, a escória é lançada para fora do forno através da porta de escória. A remoção da escória elimina a possibilidade de reversão do fósforo [8].

3.2. Escória

A definição de escória de acordo com o dicionário da língua portuguesa é [9]: “**1** Resíduos metálicos da fusão de metais ou da redução de minérios, mais leves do que estes, e que portanto sobrenadam (definição aplicada em processos pirometalúrgicos). **2** Matéria estranha, misturada com uma substância, e que resta como resíduo sólido, após a queima ou tratamento industrial desta. **3** A parte mais desprezível. **4** Baixeza, vileza. *E. social*: ralé.”

Porém a definição acima se encontra ultrapassada. Os profissionais do ramo metalúrgico costumam considerar a escória como uma fase que é crucial para as práticas metalúrgicas modernas, não sendo necessariamente uma fase “má” ou uma fase desprezível como mostra a definição do dicionário. Há um

ditado clássico em siderurgia que diz [10,15,13]: “Cuide da escória e o metal cuidará de si mesmo”, que reflete a importância dada pelos operadores de processos de refino a composição e comportamento da escória.

A definição mais aceita entre os aciaristas e pesquisadores da área é [11, 12, 13, 14]: Escória é uma solução iônica consistindo de óxidos metálicos fundidos que sobrenada o aço líquido e que são formados a partir das reações de oxidação necessárias para a fabricação do aço.

A escória tem diversas funções nos processo de aciaria elétrica, dentre estas destaca- se [7,10,13]:

- Cobrir o arco para proteger o revestimento refratário da radiação emitida pelo arco elétrico.
- Promover a qualidade do aço, absorvendo os produtos de oxidação (SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , MnO ...) e inclusões;
- Promover uma eficiente desfoforação e dessulfuração do aço;
- Proteger o metal da oxidação atmosférica;
- Proteger o aço da absorção de nitrogênio e hidrogênio do ambiente;
- Minimizar perda de calor, concentrando a energia do arco no banho de aço líquido;
- Minimizar o consumo do revestimento refratário.;
- Melhorar o rendimento de liga nas práticas de metalurgia da panela.

3.3. A formação da escória

A escória do FEA é usualmente expressa em termos do percentual em peso dos óxidos presentes nesta. A **Tabela 1** apresenta composições típicas de escórias dos processos de refino do aço em Fornos Elétricos a Arco.

Tabela 1. Composições típicas de escórias do processo de fabricação do aço em fornos elétricos a arco (FEA).

%FeO	%Al ₂ O ₃	%SiO ₂	%CaO	%MgO	%P ₂ O ₅	%MnO	%Outros
30	5	20	30	8	1	5	2

Estes óxidos têm diferentes origens. Abaixo será descrito a origem de cada um destes [8,10]:

- CaO: Proveniente da Cal calcítica (90% a 98% de CaO) e da cal dolomítica (50% a 58% de CaO);
- MgO: Proveniente da cal dolomítica (30% a 38% de MgO) ,dos refratários (Magnésio-Carbono e dolomítico) e de carburantes ricos em MgO (20% a 50 % de MgO);
- SiO₂: Oxidação do Si na sucata ($\underline{\text{Si}} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2$); Desoxidação do aço ($2\underline{\text{Q}} + \underline{\text{Si}} = \text{SiO}_2$); areia e impurezas presente na sucata;
- Al₂O₃ : Oxidação do Al na sucata ($2\underline{\text{Al}} + \frac{3}{2} \text{O}_2 = \text{Al}_2\text{O}_3$) e desoxidação do aço ($2\underline{\text{Al}} + 3\underline{\text{Q}} = \text{Al}_2\text{O}_3$).
- FeO: Oxidação do Fe do banho ($2\underline{\text{Fe}} + \text{O}_2 = 2\text{FeO}$) e FeO proveniente de sucata oxidada (com Ferrugem).
- MnO: Oxidação do Mn no banho ($2\underline{\text{Mn}} + \text{O}_2 = 2\text{MnO}$) e redução do FeO da escória ($\text{FeO} + \underline{\text{Mn}} = \underline{\text{Fe}} + \text{MnO}$);
- P₂O₅: Oxidação do P do banho de aço líquido ($2\underline{\text{P}} + \frac{5}{2} \text{O}_2 = \text{P}_2\text{O}_5$).

3.4. Oxidação dos elementos do banho na formação da escória do FEA

A oxidação começa pelos elementos com maior afinidade ao oxigênio, tais como o Si e o Al [8, 15]. No entanto, a oxidação dos demais elementos do banho com menor afinidade (Fe e Mn, por exemplo) também é realizada em conjunto com as demais. Evidentemente existem exceções à regra tais como os aços inoxidáveis ou outros tipos de aços de alta liga onde é possível inclusive ter-se elementos que se oxidarão antes que o silício (Ti) [7].

A velocidade e extensão destas reações serão comandadas pelo potencial de oxigênio da região (conforme ilustrado na **Figura 4**), pela composição da escória que já foi formada, além dos teores de Si, Mn e Fe.

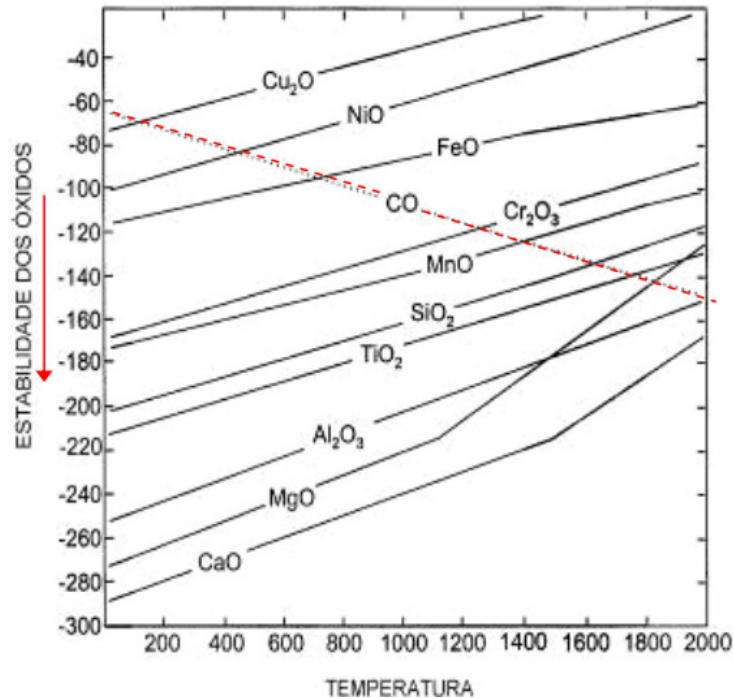


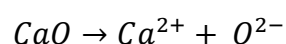
Figura 4. Diagrama de Ellingham de estabilidade dos óxidos. Adaptado de [15].

Por outro lado, após o início da dissolução dos cales, mais dois óxidos serão incorporados ao sistema, o CaO e o MgO. A entrada destes dois óxidos, como era de se esperar, irá modificar as atividades dos óxidos pré-existentis abaixando a atividade da SiO₂ (favorecendo a oxidação do Si) e aumentando a atividade do FeO e do MnO (favorecendo a redução dos mesmos) [8].

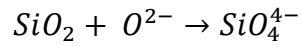
3.5. Basicidade de escórias

Um dos desafios que sempre preocupou cientistas e engenheiros ligados ao ramo siderúrgico foi encontrar um parâmetro universal que pudesse ser aplicado para aferir escórias com diferentes características [1111].

Uma classificação útil para os óxidos, dentro do modelo iônico de escórias é distingui-los entre doadores ou receptores de íons O²⁻. Assim, pode-se classificar os óxidos que constituem as escórias entre doadores e receptores de íon O²⁻. Os óxidos doadores de O²⁻ são classificados como óxidos básicos (**Equação 1**) e os receptores, ácidos (**Equação 2**).



Equação 1



Equação 2

A definição ideal de basicidade (B) para escórias seria, então, similar a definição de pH para soluções aquosas. Vários pesquisadores [11, 12, 16, 17, 19,19] propuseram que a basicidade das escórias de aciaria é uma função da atividade de oxigênio livre na escória.

Esta definição esbarra, entretanto, na dificuldade experimental de medir a atividade do íon oxigênio ($a_{O^{2-}}$). Para contornar este problema, diversos indicadores indiretos são definidos para quantificar o caráter da escória com respeito à atividade do íon O^{2-} . Várias fórmulas empíricas [10, 11, 12, 13] têm sido propostas, baseadas na teoria molecular. A **Tabela 2** indica os principais indicadores usuais [11].

Porém, deve-se ter cuidado ao utilizar estas relações empíricas. Escórias de FEA's contém CaO e MgO não dissolvidos e análise química pode apresentar resultados de basicidade que não refletem a realidade. Na prática, haverá uma basicidade “aparente” que seria aquela dada pela análise química da amostra retirada do processo e outra “efetiva” que seria a basicidade da fração líquida que realmente vai atuar quimicamente (com CaO e MgO dissolvido). A composição da fração líquida nem sempre é bem conhecida e o conceito de basicidade nestas regiões se torna de pouca importância [8,10,11,12].

Tabela 2. Índices de basicidade usados na prática industrial. Adaptado de [11].

Basicidade	$\frac{(\%CaO)}{(\%SiO_2)}$	Binária (B2)
	$\frac{(\%CaO)}{(\%SiO_2) + (\%Al_2O_3)}$	Ternária (B3)
	$\frac{(\%CaO) + (\%MgO)}{(\%SiO_2) + (\%Al_2O_3)}$	Quaternária (B4)

Apesar das limitações mencionadas, as relações da **Tabela 2** apresentam uma boa aceitação industrial e são de fácil aplicação.

3.6. Diagramas ternários de óxidos

Escórias de FEA são compostos formados basicamente por 4 óxidos: CaO, SiO₂, MgO, FeO. Só para se ter uma idéia, a soma da concentração destes óxidos encontra-se na faixa de 78% a 90% [7]. Portanto, uma simples consideração de um sistema quartenário pode ser considerada.

Considerando inicialmente um sistema ternário CaO-SiO₂-FeO. As linhas isotermas do sistema são mostradas na **Figura 5**. Esta representação é a projeção da superfície liquidus no plano de basedo sistema ternário CaO-SiO₂-FeO. Esta figura mostra que a temperatura é representada por isotermas das superfícies liquidus, podendo então ser representada em duas dimensões, com intervalos uniformes de temperatura de modo análogo às curvas de nível de mapas topográficos [13].

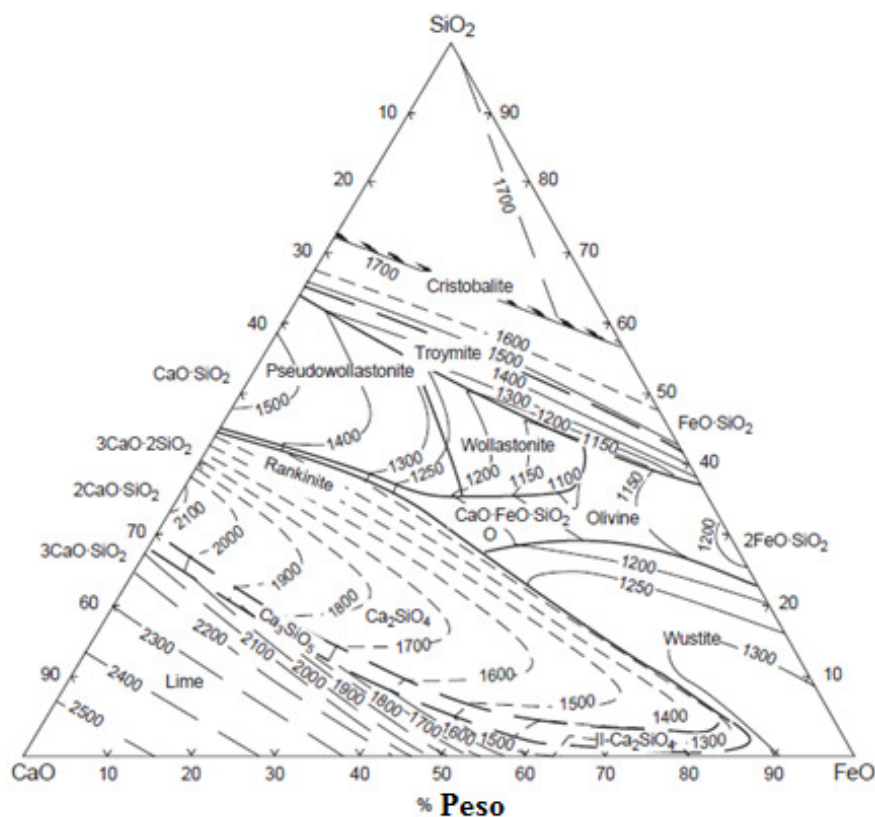


Figura 5. Isothermas liquidus do sistema CaO-SiO₂-FeO. Adaptada de [13].

A seção isoterma do diagrama de composição na **Figura 6** mostra o equilíbrio de fase na temperatura típica dos processos de fabricação do aço líquido (1600 °C) [3,7,8]. Observa-se nesta figura quatro regiões de duas fases (regões das linhas pontilhadas) onde a fase líquida encontra-se saturada em SiO_2 , $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_2S), $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_3S) ou CaO ; duas regiões de três fases ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 + 3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 + \text{liquido}$ e $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{liquido}$); e uma região líquida.

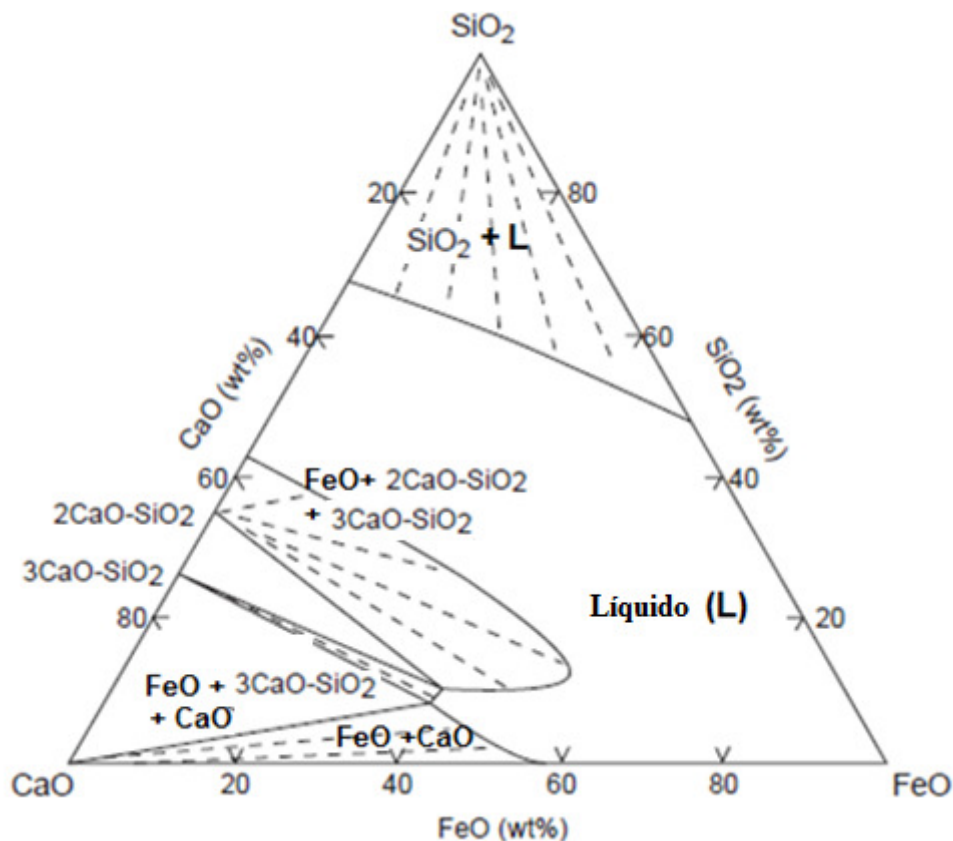


Figura 6. Diagrama ternário do sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$. Seção isoterma de 1600 °C . adaptado de [13].

O MgO é outro importante óxido da escória. O efeito do MgO na solubilidade dos silicatos de cálcio e do CaO é mostrado na **Figura 7**. A linha tracejada delimita a região de saturação da escória fundida com o silicato de cálcio (magnésio) sólido e a solução sólida MgO-FeO (magnésio-wustite). Os efeitos da concentração de MgO e FeO na solubilidade do CaO em escórias saturadas com C_2S é mostrada na **Figura 8**.

Tromel et al. [20] fizeram um estudo detalhado da saturação do MgO em escórias com presença de Ferro-silicato de cálcio. Os dados de solubilidade são mostrados na **Figura 9** como isoconcentrações de MgO para escórias do tipo CaO-MgO-SiO₂-FeO saturadas com olivine (Mg, Fe)₂SiO₄ e Magnésia-Wustite em equilíbrio com o Ferro puro a 1600°C. **Na Figura 10** é possível verificar a solubilidade de MgO como uma função da basicidade e da concentração do FeO na escória.

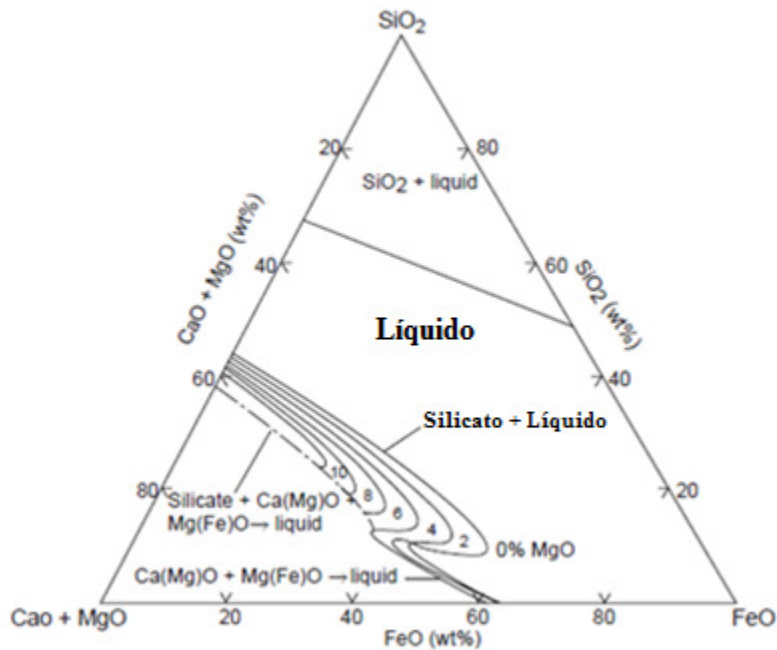


Figura 7. Efeito do MgO na solubilidade dos silicatos de cálcio (C₂S e C₃S) em sistema (CaO+MgO) – SiO₂ – FeO em equilíbrio com o Ferro puro a 1600 °C [7].

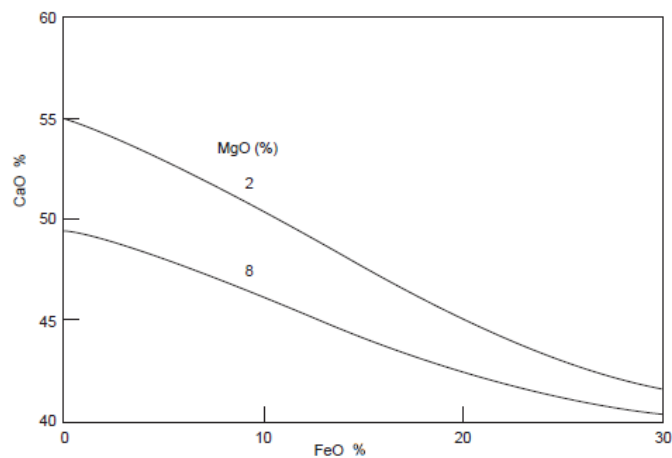


Figura 8. Solubilidade do CaO em (CaO-MgO-SiO₂-FeO) saturadas com 2CaO.SiO₂ em 1600°C. Adaptado de [13].

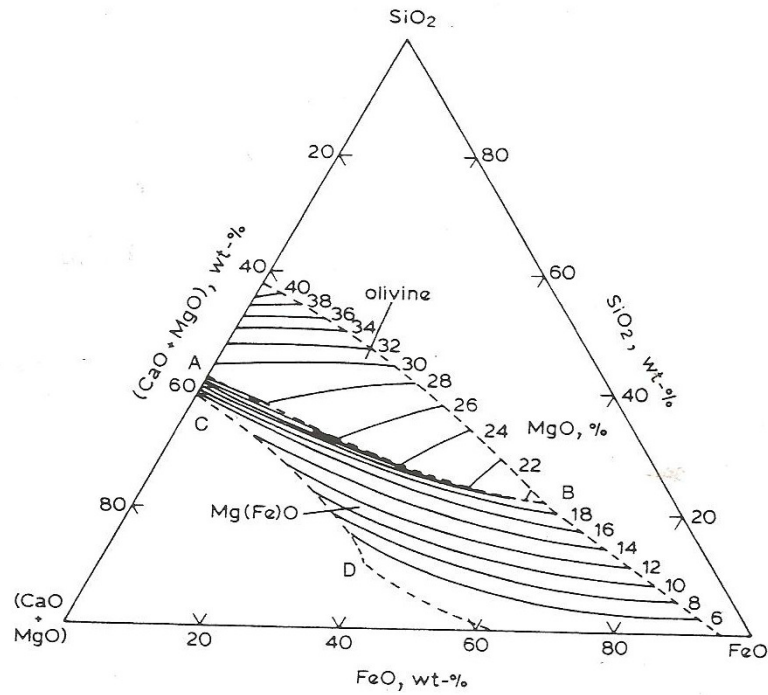


Figura 9. Isoconcentrações de MgO para escórias do tipo CaO-MgO-SiO₂-FeO saturadas com olivine e magnésia-wustite em equilíbrio com o Ferro liquido em 1600 °C [20].

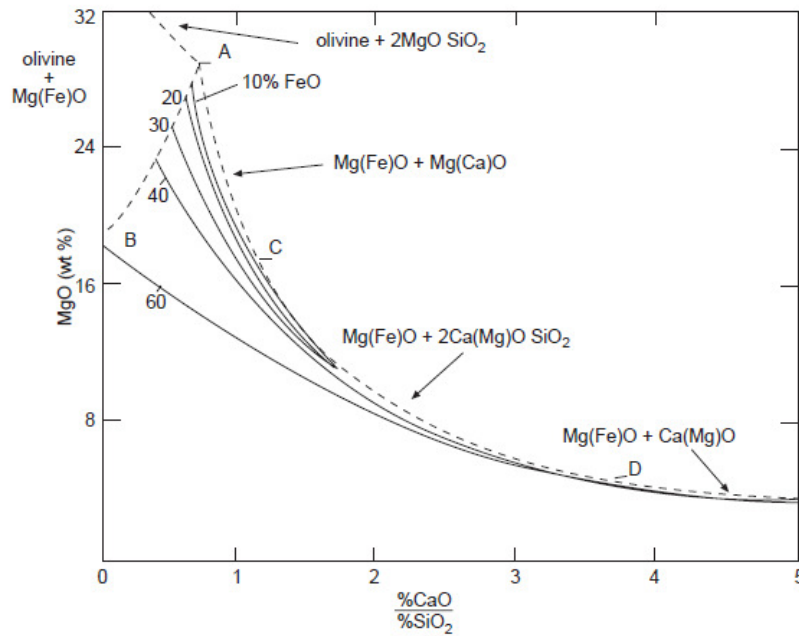


Figura 10. Solubilidade do MgO (magnésio-wustite) No sistema CaO-MgO-SiO₂-FeO em 1600 °C como uma função da basicidade B e a concentração do FeO [20].

3.7. Óxidos de Ferro em escórias

Oxido de Ferro dissolve em escórias em dois estados de valência: Cátions ferrosos divalentes (Fe^{2+}) e cátions ferrosos trivalentes (Fe^{3+}). A razão Fe^{3+}/Fe^{2+} depende da temperatura, do potencial de oxigênio e composição química da escória [13]. Nas formulações da constante de equilíbrio das reações escória-metal e da atividade termodinâmica de óxidos na escória, o total de ferro dissolvido na escória é usualmente representado pela relação estequiométrica **Equação 3**.

$$\%Fe_tO = \%FeO \text{ (analisado)} + 0,9 \times \%Fe_2O_3 \text{ (analisado)} \quad \text{Equação 3.a}$$

$$\%Fe_tO = 1,286 \times \%Fe \quad \text{Equação 3.b}$$

$$\%Fe_tO = \%FeO \text{ (analisado)} + 0,9 \times \%Fe_2O_3 \text{ (analisado)} \quad \text{Equação 3.c}$$

Por questão de simplicidade, o subscrito t é omitido quando se analisa óxido de ferro em escórias de aciaria.

3.8. Oxidação do Carbono e redução do FeO

A reação de descarburização (**Equação 4**) é uma das mais relevantes na fabricação do aço por ser a que irá impor o ritmo de produção. Além disso, ela também determina o teor de FeO na escória, afetando diretamente o rendimento metálico e o refino [14].



Quando se injeta oxigênio no forno, uma tremenda quantidade de gás está envolvida, formando uma emulsão gás-metal-escória a qual é de três a quatro vezes maior em volume que a massa de escória-metal não emulsificada. As reações químicas ocorrem entre as gotas metálicas, escória e gases em emulsão. Essas reações têm sido amplamente observadas em laboratórios utilizando técnicas de raios-x indicando em muitos casos que a fase gasosa

(principalmente CO) separa a escória e o metal e cumpre importante papel na descarburização [21, 22, 23].

Quando o oxigênio inicia o contato com o banho líquido este reage primeiro com o ferro (**Equação 5**), apesar de, do ponto de vista da termodinâmica, ser mais favorável à reação com o carbono. Este fato deve-se a abundância de ferro em relação ao carbono [13].



Logo após, o carbono no líquido difunde-se para a interface, reduzindo o FeO (**Equação 6**):



Fruehan e Petrorius [14, 24] mostraram em suas pesquisas que para altas concentrações de carbono, a taxa de transferência de massa é elevada, de maneira que a maior parte do FeO formado é reduzido. Porém, abaixo de um teor crítico de carbono a transferência de massa é insuficiente para reduzir todo o FeO formado e desta forma, o conteúdo de FeO na escória aumenta rapidamente. A **Figura 11** mostra o comportamento do FeO com a cinética de descarburização.

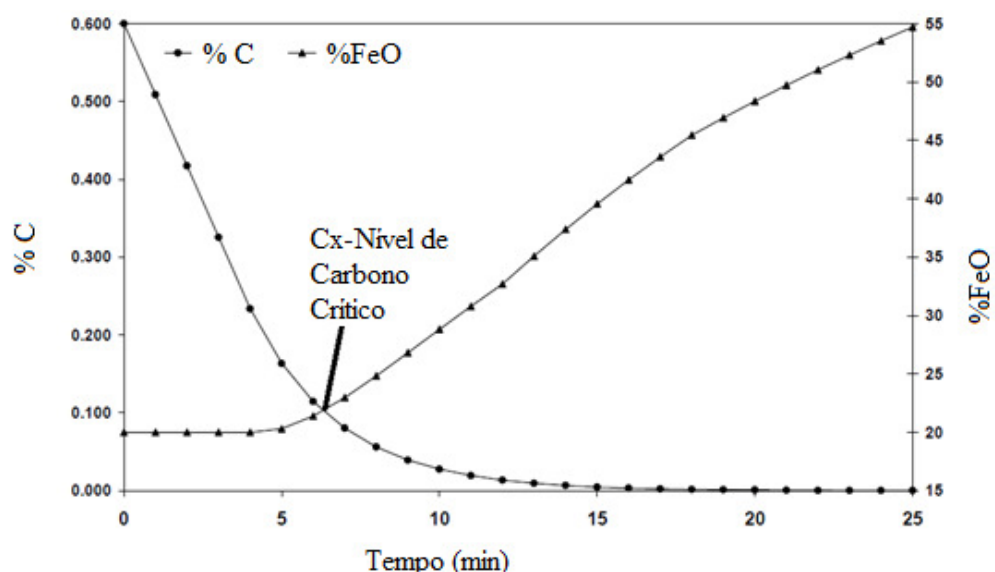


Figura 11. Relações do óxido de Ferro com o carbono. Adaptado de [14].

Após o percentual de carbono do aço atingir o nível de Carbono crítico, os níveis de FeO da escória podem chegar valores elevados (superiores 45-50% da massa de escória). Nesta condição tem-se um banho plano, com formação de escórias com uma baixa capacidade de espumação, acarretando em um elevado consumo de energia elétrica e de refratário do forno [14].

O consumo de refratário é oriundo da alta exposição da parede e do teto do forno à radiação direta do arco. Para que esta situação seja evitada, tem-se uma “janela” na qual a composição da escória, formada principalmente por óxidos de ferro, é adequada para manter as propriedades de espumação de maneira a isolar a radiação do arco. Estas são as razões pelas quais se faz necessário manter a oxidação do ferro sob controle durante a fusão e refino da carga [23].

Para que isso seja possível, ao longo dos últimos anos a injeção de materiais carbonáceos para reduzir os óxidos de ferro em escórias complexas de fornos tem se tornado uma prática comum. Vários modelos matemáticos [21, 22, 23,24] desta reação de redução foram publicados. Estes descrevem com detalhes os mecanismos da reação química entre as partículas carbonáceas e o FeO em escórias complexas de fornos, injetadas através de lanças injetoras. A taxa de redução cinética do FeO é estimada como função dos parâmetros da lança e propriedades físico-químicas da escória, as quais dependem do tempo.

Min e Fruehan [25] mediram de maneira mais detalhada a geração de gás CO ao redor da gota metálica utilizando um medidor de fluxo de massa gasosa e observaram, com o auxílio de uma filmadora acoplada a um raios-X de fluorescência a sua interação com a escória. Desta forma eles determinaram a taxa de reação para diferentes composições de escórias e gotas metálicas e identificaram os passos para controlarem a cinética desta reação. O modelo por eles proposto possui duas reações separadas que ocorrem em dois sítios distintos com o CO₂ atuando como agente transportador do oxigênio através de uma camada gasosa conforme a **Figura 12**. Essas reações apresentam o seguinte comportamento:

- Transferência de massa de íons de Fe⁺² e O⁻² para a escória líquida;
- Reação na interface escória/halo gasoso: $FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2$

- Difusão de gás CO_2 funcionando como agente transportador do oxigênio através do halo gasoso;
- Reação na interface gás/metál: $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2 \text{CO}$
- Transferência de massa (difusão) do carbono da gota metálica.

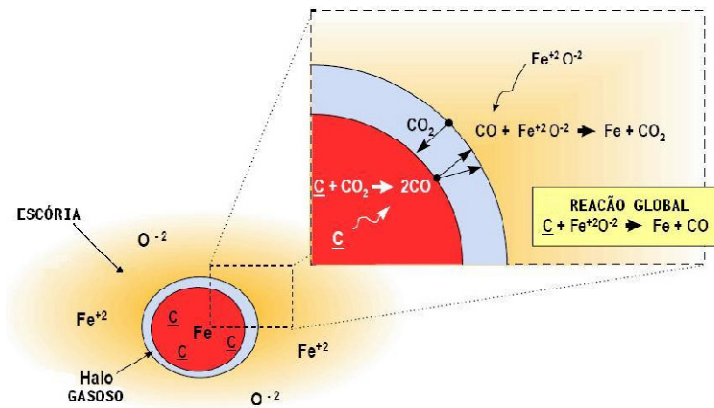


Figura 12. Modelo da reação entre o carbono contido na gota metálica e o conteúdo de FeO da escória líquida através do Halo Gasoso [6].

3.9. Densidade de escórias

A literatura vem mostrando vários métodos para estimar o valor da densidade através de resultados de composição química das escórias [6, 11, 13, 26,27,28]. Estas metodologias tornam-se interessante uma vez que remove as dificuldades encontradas com interpolação nos diagramas ternários [11].

Nascimento [6] propôs um modelo para estimar a densidade de escórias em fornos elétricos baseando-se na análise de composição química instantânea da escória e a sua temperatura. O resultado é mostrado na **Equação 7**. Esta equação torna-se interessante em operações de FEA uma vez que a mesma leva em consideração o efeito da temperatura.

$$\rho \left[\frac{g}{cm^3} \right] = (\%CaO + \%MgO + \%SiO + \%Al_2O_3) x \rho_1 + (\%FeO + \%MnO) x \rho_2 \quad \text{Equação 7. a}$$

$$\rho_1 = 1,4 + \frac{1290}{T_c} + 3,3 \times 10^{-4} (\%CaO + \%MgO)^2 + 1,3 \times 10^{-4} (\%Al_2O_3)^2 + 4,8 \times 10^{-5} (\%SiO_2)^2 \quad \text{Equação 7. b}$$

$$\rho_2 = \left(3,6 + \frac{1290,08}{T_c} \right) \quad \text{Equação 7. c}$$

3.10. Viscosidade de escórias

A viscosidade da escória é uma das variáveis de processo mais importantes. A resistência que se opõe ao fluxo de fluido é um fator significativo em muitos sistemas metalúrgicos, influenciando, por exemplo, a capacidade de retirar a escória do forno, a eficiência de separação do metal e da escória, o grau de espuma da escória, o desempenho do fluxo do lingotamento contínuo e cinética das reações do refino [29].

Conforme mostrado na **Figura 13**, a aplicação de uma força externa em um sistema de fluido é responsável pela formação das forças cisalhantes que percorrem as moléculas. O grau de deslizamento dependerá do tipo de vínculo que existe entre as moléculas em questão. Os valores de viscosidade que são tipicamente encontrados nos sistemas metalúrgicos são entre 10^{-3} e 10^{-2} Pa.s para metais líquidos e 10^{-2} e 10^{10} Pa.s para a escória [30].

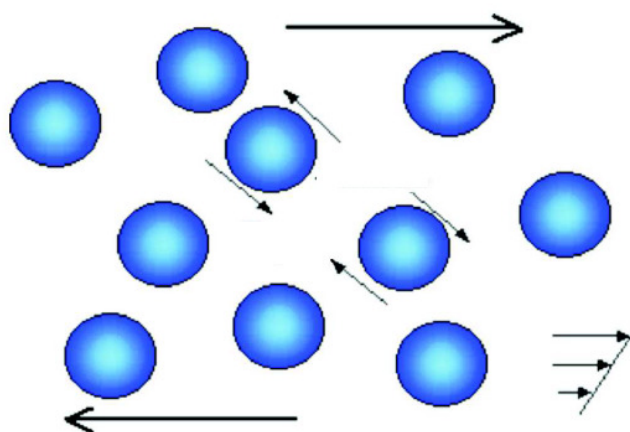


Figura 13. Esforço cisalhante das moléculas [30]

A fase de equilíbrio e o comportamento viscoso são determinados pela composição da escória, da pressão parcial de oxigênio e da temperatura. Na verdade, os componentes químicos, como SiO_2 e P_2O_5 (óxidos ácidos) apresentam uma forte ligação do oxigênio com o metal, fato que escórias a base destes elementos altamente viscosas. Em um comportamento oposto, óxidos alcalinos e metais alcalinos terrosos, que são formados por ligações

iônicas, constituem, portanto, líquidos de baixa viscosidade. A sua adição a sílica fundida tem o efeito de mudar a relação entre o metal e o oxigênio e diminuir a viscosidade. A magnitude desses efeitos depende fortemente dos

Ao longo dos anos, muitos modelos têm sido desenvolvidos para tentar prever a viscosidade a partir da composição química e da estrutura da escória [7,10,11,13]. No entanto, o conhecimento atual da estrutura da escória é insuficiente para formular um modelo capaz de compreender de uma maneira eficaz os valores de viscosidade [34].

Um razoável modelo empírico foi proposto por Ribaud ET Al [31] que pode ser visualizado na **Equação 8**:

$$\mu = AT \exp\left(\frac{B}{T}\right)$$

$$B = 31140 - 23896(X_{CaO} + X_{FeO} + X_{MgO} + X_{MnO}) + 68833X_{Al_2O_3} \quad \text{Equação 8}$$

$$\ln A = -19,81 + 1,732(X_{CaO} + X_{FeO} + X_{MgO} + X_{MnO}) + 35,76X_{Al_2O_3}$$

Sendo X as frações molares dos diferentes óxidos, com A expresso em $(0,1N.s/m^2.K)$ e B em (K) .

Roscoe [32] observou que a presença de partículas de segunda fase na escória muda a viscosidade propondo uma equação que leva em conta este aspecto (**Equação 9**):

$$\mu_e = \mu (1 - 1,35xf)^{-2,5} \quad \text{Equação 9}$$

Onde μ_e é viscosidade efetiva ou aparente, μ é a viscosidade calculada a partir da Equação 23 e f é a fração de partículas de segunda fase.

3.11. Tensão superficial de escórias

A tensão superficial da mistura de óxidos, que é definida como a força linear específica que age na interface da escória e do metal, é normalmente expressa pela **Equação 10** [33]. A tensão superficial atua na molhabilidade da escória do FEA, sendo um dado importante na avaliação do consumo de refratário [10].

$$\sigma = 754,24 - 569,4 \left(\frac{\%SiO_2}{100} \right) - 137,13 \left(\frac{\%FeO}{100} \right)$$

Equação 10

Como se pode ver a tensão superficial diminui à medida que o SiO_2 e o FeO aumenta. Geralmente, a tensão superficial para as escórias varia de 200 a 600 (mN/m) [30].

3.12. Balanço de Massa no FEA

Denomina-se como balanço de massa o estudo comparativo entre entradas e saídas do forno elétrico. Os objetivos do balanço são, por exemplo, a determinação das reações metalúrgicas (C, Si, Mn, Fe), a massa de ar infiltrado e a saída de gases em adição a dados bem conhecidos tais como carga metálica, consumo de eletrodo, produtividade, escória, etc. A **Figura 14** ilustra o resultado do balanço de massa médio de 31 corridas, realizado por Pfeifer [34], para um forno elétrico de 100 t de capacidade.

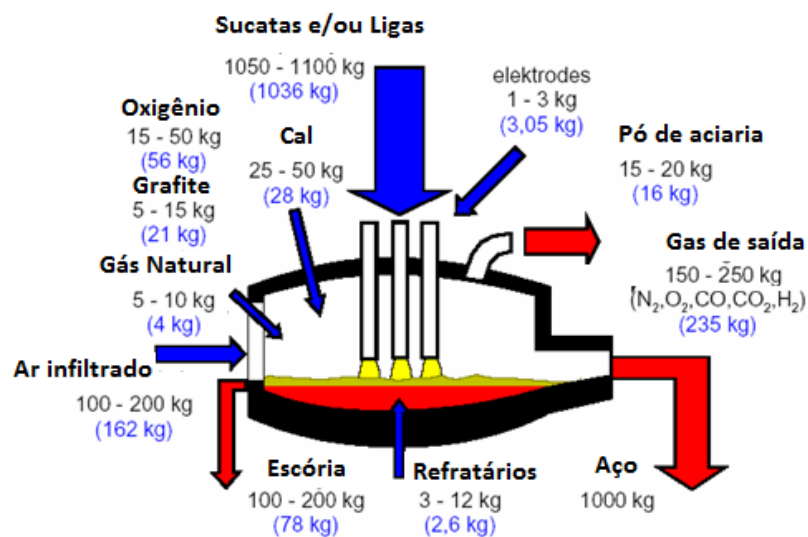


Figura 14. Balanço de massa médio de 31 corridas para um forno elétrico com capacidade para 100 toneladas. Adaptado de [34].

Com respeito ao volume de controle (VC) definido no esquema presente na **Figura 15**, pode-se estabelecer a lei da conservação da massa (**Equação 11**) [35]:

$$\dot{N}_{in} - \dot{N}_{out} + \dot{N}_{ac} = 0 \quad \text{Equação 11}$$

Onde \dot{N}_{in} é a taxa de massa que entra no volume de controle, \dot{N}_{out} é a taxa de massa que sai do volume de controle e \dot{N}_{ac} é a taxa de acúmulo de massa dentro do volume de controle. A expressão integral para o balanço de massa em um genérico volume de controle pode ser visualizada na **Equação 12** [35]:

$$\frac{\partial}{\partial t} \iiint \rho \, dV + \iint \rho (\vec{v} \cdot \vec{n}) \, dA = 0 \quad \text{Equação 12}$$

Assumindo-se que a taxa de acúmulo de massa é nula tem-se a **Equação 13** [35]:

$$\iint \rho (\vec{v} \cdot \vec{n}) \, dA = \dot{N}_{in} - \dot{N}_{out} \quad \text{Equação 13}$$

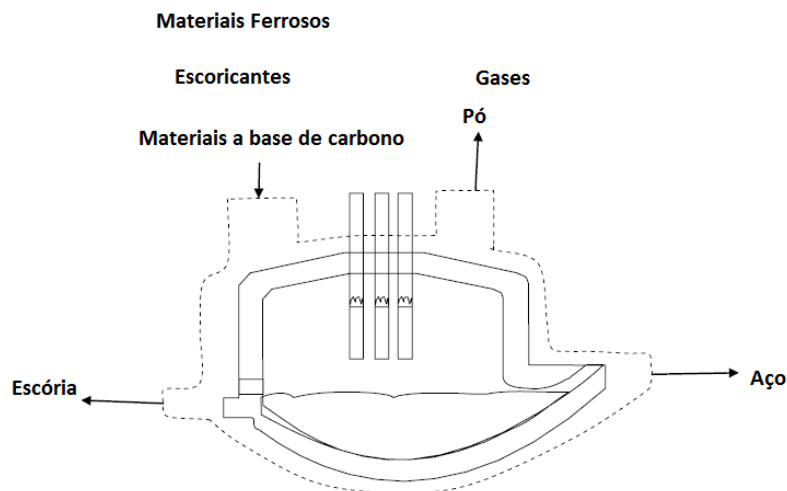


Figura 15. Volume de controle utilizado em aplicações de balanço de massa em Fornos Elétrico a arco. adaptado de [35]

O balanço de massa torna-se uma importante ferramenta em técnicas de otimização de escória uma vez que o mesmo pode ser usado para aproximar a composição da escória do FEA, dando ao aciarista condições de ajuste dos escorificantes, fluxo de oxigênio e carbono que resulte em uma escória objetivada [10].

Na utilização do balanço de massa, é importante considerar todas as contribuições para a escória do FEA [10]:

- Escória residual do FEA
- O conteúdo de Si e Al da sucata;
- A quantidade de impureza (SiO_2 , Al_2O_3 , CaO e MgO) vinda da sucata;
- O percentual de oxidação da Sucata (enferrujada);
- A composição de todos os escorificantes adicionados (Cal calcítica e cal dolomítica)
- A quantidade de escória que é perdida durante as operações de espumação.

3.13. Efeitos da diluição de óxidos na temperatura *solidus* e *liquidus* da escória

Como comentado anteriormente, escórias de aciaria consistem de vários óxidos. Um óxido individual funde em temperaturas elevadas. A **Tabela 3** mostra a temperatura *liquidus* de óxidos puros.

Tabela 3. Ponto de fusão dos óxidos puros [10]

Oxido	Ponto de Fusão (°C)
SiO_2	1720
CaO	2600
MgO	2800
Al_2O_3	2030
FeO	1370
MnO	1850
Cr_2O_3	2260

Ao misturar diferentes óxidos, ocorre a redução da temperatura *liquidus* da escória. Por isso é que se torna possível trabalhar com escórias líquidas em temperaturas de fabricação do aço líquido. Porém nem todos os óxidos apresentam este comportamento. Costuma-se dividir os componentes das escórias em dois grupos distintos [10]:

- Óxidos refratários: óxidos que, quando adicionados, na escória aumenta a temperatura *liquidus* da mesma. Ex: CaO e MgO;
- Óxidos fluxantes: são óxidos que, quando adicionados, diminuem a temperatura *liquidus* da mesma. Ex: SiO₂, Al₂O₃, FeO;

Os componentes individuais CaO(2600 °C) e MgO(2800°C) são muito refratários. Porém, quando estes óxidos são adicionados formando uma solução CaO e MgO ocorre um efeito fluidificante na escória podendo a mesma está líquida em temperaturas próximas da de fabricação do aço. A **Figura 16** mostra o efeito da diluição na redução de temperatura *liquidus* da escória para um sistema binário CaO e MgO.

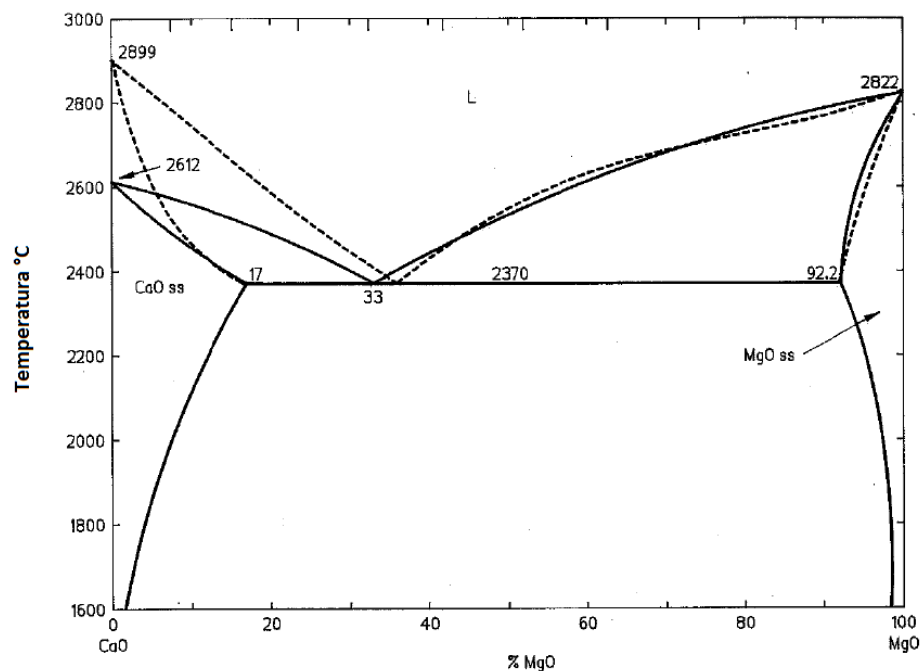


Figura 16. Diagrama binário CaO-MgO. Adaptado de [10].

A **Tabela 4** dá uma idéia das diferentes combinações de óxidos fluxantes e refratários que podem existir em práticas de fabricação do aço líquido.

Tabela 4. Condições que podem existir em práticas do FEA [10].

Tipo de escória	Condição	Consequência
Escória Dura	Rica em CaO ou MgO	Poucos benefícios metalúrgicos (dessulfuração ou desfosforação)
Escória Cremosa	Balanceda entre óxidos refratários e óxidos fluxantes	Ideal para proteção do refratário e para as práticas metalúrgicas
Escória Fluida	Escória apresentando alto teor de óxidos fluxantes	Alta agressividade aos refratários

3.14. Fundamentos de escória espumante

Independente da tecnologia de forno elétrico utilizada, o controle da espumação da escória é uma preocupação de todo aciarista. Os benefícios da escória espumante em prática do FEA são cada vez mais evidentes ao longo do tempo. O aspecto principal é que a imersão do arco elétrico na espuma que aumenta eficiência de transferência de calor. Além disso, como mostrado na **Figura 17**, ao contrário do caso da escoria convencional, com a espuma, as paredes e a abobada do forno são protegidas da radiação proveniente do arco [10,23,30,32].

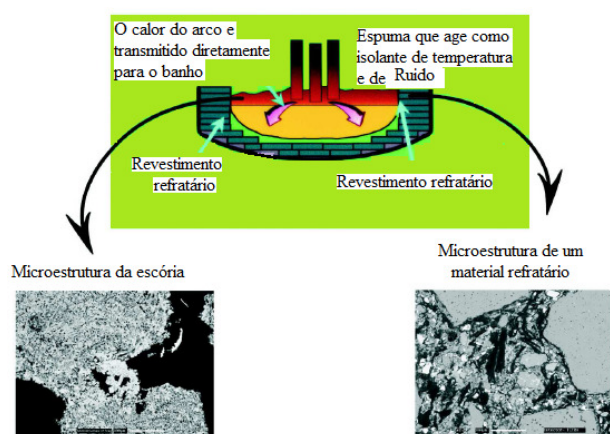


Figura 17. Benefícios da escoria espumante. Adaptado de [30].

Como consequência, já não é mais necessário diminuir a corrente elétrica para preservar o forno. Além disso, os painéis refratários que estão em contato com a escória sofrem um ataque químico menor. Outros benefícios são: menor desgaste dos eletrodos, diminuição do ruído do arco e menor absorção de nitrogênio pelo topo do forno [10,30].

Infelizmente, a manutenção de uma boa espumação, previsível e consistente, não é tarefa fácil. A maioria das vezes a espumação ocorre no início de refino, mas diminui com a evolução da corrida. Essa variabilidade no comportamento da espumação força os aciaristas a produzirem no forno elétrico um aço baixo carbono genérico, independente do teor de carbono da especificação final. O acerto de carbono é feito na panela. A perda de rendimento de ferro, decorrente dessa prática, é compensada pela escória espumante [24,30,36].

As escórias que possuem as melhores características de espumação são as que apresentam uma consistência adequada (nem muito líquidas, nem muito viscosas) obtidas com a presença de uma fase sólida. Essa fase pode ser CaO (como C_2S), MgO (como magnésio-wustita) ou ambos. As partículas dessa segunda fase servem como sítios de nucleação, que favorecem a formação de pequenas bolhas de gás dando melhor consistência à espuma [10].

A espuma é formada principalmente devido à dispersão das bolhas do gás de CO e CO₂ liberados pela descarbonização. Normalmente, quando um gás é injetado em uma coluna de líquido, as bolhas se deslocam independentemente uma da outra. No entanto, se o líquido não espuma, ou seja, não apresenta viscosidade e tensão superficial adequadas, as bolhas fogem imediatamente a partir da superfície do líquido [7,13]. Por outro lado, se o líquido tem as condições específicas, as bolhas se movem com mais dificuldade e são incapazes de escapar pela superfície, pois antes que isso aconteça, outras bolhas são adicionadas a anterior, formando a espuma de superfície.

Vários pesquisadores buscaram formulações para quantificar a qualidade do comportamento da espuma em escórias [7,37,38].

Dentre as diversas formulações presentes na literatura, destaca-se a formulação proposta por Kim ET AL. (**Equação 14**) [38]:

$$\Sigma = C \frac{\mu}{\sqrt{\sigma\rho}}$$

Equação 14

Sendo a constante C dependente da natureza da escória: por exemplo, 214 para escórias que se baseia em CaO, e 999 para escórias saturadas em MgO.

É importante comentar que o índice de espumação tem unidade de tempo e representa o tempo médio para o gás atravessar a espuma [7].

Observe que a escória que apresenta melhor desempenho em espumação é aquela que apresenta viscosidade e tensão superficial adequadas apresentando uma consistência cremosa. Isto significa que a ótima escória não está completamente líquida e é saturada em CaO ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) e/ou MgO (solução sólida Magnesia-Wustita) apresentando partículas de segunda fase que funcionam como sítios de nucleação dos gases necessários para aumentar o volume da escória [7,10].

A **Figura 18** mostra a relação entre o índice de espumação e a viscosidade efetiva. Quando a viscosidade é aumentada o tempo de residência do gás na espuma é prolongado estendendo a estabilidade e conseqüentemente à vida da espuma. Observando a **Figura 18** nota-se um ponto que a partir desse o aumento da viscosidade resulta em um decréscimo do índice de espumação. Neste ponto a escória torna-se dura prejudicando o fluxo de gases na espuma e conseqüentemente diminuindo o desempenho da espumação [36].

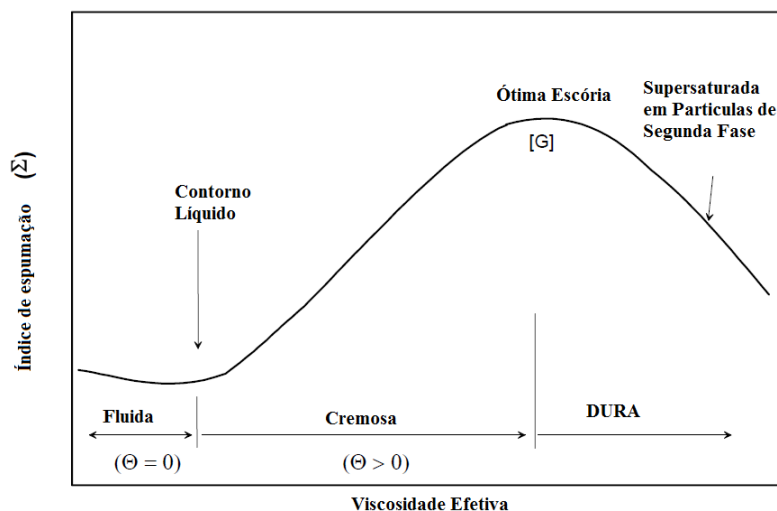


Figura 18. Relação entre o índice de espumação e a viscosidade efetiva. Adaptado de [10].

A **Figura 19** mostra o diagrama de solubilidade na isoterma de 1600°C para o sistema CaO-FeO-MgO-SiO₂, para uma basicidade igual a 1,5. Uma escória com a composição 1, no início da fusão, com baixo teor de FeO apresenta uma grande quantidade de sólidos e não é adequada para espumação. Com o progresso da corrida, o teor de FeO aumenta (devido a injeção de oxigênio) e a escória atinge a região próxima à curva de *liquidus*, ainda no campo de saturação de C₂S, onde as condições de espumação são boas. Com um pequeno aumento no teor de FeO a escória atinge o campo de escória líquida dificultando a espumação.

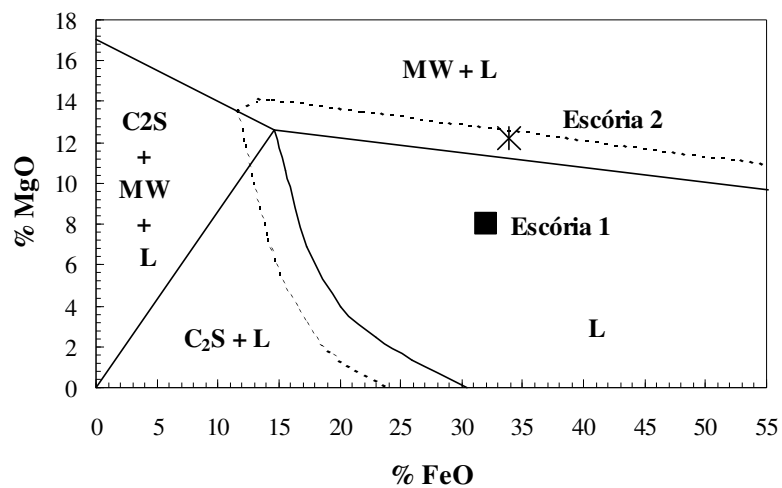


Figura 19. Diagrama de solubilidade do sistema CaO-FeO-MgO-SiO₂ para basicidade igual a 1,5 a 1600 °C [10].

Para a escória 2 ter-se-ia, a princípio, as mesmas condições da escória 1 no início de fusão. Quando o teor de FeO aumenta e a escória atinge a região próxima à curva de saturação de MgO (magnésio-wustita) as propriedades de espumação melhoram. Entretanto, a partir desse ponto o aumento do FeO, que dilui o teor de MgO, não afeta a condição de espumação da escória pela presença da segunda fase (magnésio-wustita), ao contrário da escória 1 que se torna totalmente líquida. A escória 2 não só é totalmente compatível com o refratário para todos os teores de FeO, mas sua capacidade de espumação é menos sensível ao teor de FeO.

3.15. Saturação em MgO

Um dos fatores que influenciam o custo do aço produzido em FEA's é o consumo de refratários. Vários fatores operacionais influenciam o desgaste dos refratários do FEA. Um dos mecanismos importantes de desgaste decorre da interação dos refratários com a escória empregada, sendo que as características da escória empregada têm grande importância nestes fenômenos. Dentre os mecanismos de interação considerados, a dissolução dos refratários na escória é considerada um dos mais importantes. Uma maneira eficiente para controlar a dissolução dos refratários na escória consiste em controlar a composição química da escória. Como os refratários mais empregados são magnesianos, uma escória saturada em MgO, a princípio, não dissolverá o MgO dos refratários [39]. Assim, é importante conhecer as condições que permitem obter escórias saturadas em MgO às temperaturas de operação. Por outro lado, o excesso de MgO na escória do FEA, além de aumentar o custo do processo associado a adições, compromete a capacidade de dessulfuração, diminui a quantidade de escória líquida e pode influenciar desfavoravelmente a desfosforação [36].

A escória do FEA possui várias características importantes na definição de sua interação com os refratários tais como: velocidade de dissolução dos óxidos (que influencia o comportamento do refino), viscosidade e solubilidade dos componentes dos refratários e solubilidade dos óxidos que constituem os refratários [10].

Diversas formulações vêm sendo propostas na literatura [7, 8, 10, 12, 36,39]. No entanto a que é a de melhor aplicação em FEA's é a formulação proposta Petrorius [36]. Petrorius determinou os pontos de dupla saturação com respeito ao CaO e MgO (Ca_2SiO_4) e (Fe,Mg)O. O MgO contido na dupla saturação é representado na **Figura 20** como uma função da basicidade (CaO/SiO_2) em 1600 °C. Esta figura mostra que o limite de saturação em MgO diminui com o aumento da basicidade. O dado na **Figura 20** torna-se muito importante uma vez que define a mínima quantidade de MgO requerida na escória para ser compatível com os refratários básicos do FEA.

Para escórias com basicidade maior que 3,5 o limite de solubilidade de MgO mantém uma faixa constante de 6 a 5,5%. Outra importante observação

desta figura é o significativo aumento do MgO de saturação para escórias com basicidades menores que 2. Em alguns casos, a escória inicial que é formada no FEA apresenta baixa basicidade, resultando em uma alta solubilidade de MgO da escória. A adição de cal dolomítica irá melhorar os percentuais de MgO da escória reduzindo assim o consumo excessivo dos refratários [10].

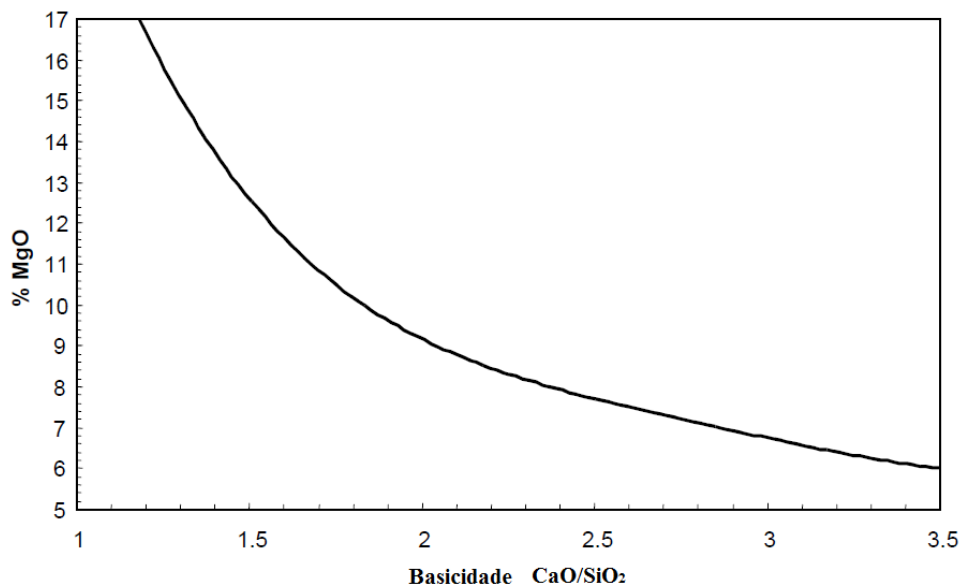


Figura 20. Solubilidade de MgO para escórias que são dupla saturadas em CaO e MgO em temperatura de 1600°C. Adaptado de [36]

Willians ET AL [40] estudaram o efeito do Al₂O₃ na solubilidade do MgO e verificou que este óxido aumenta o MgO necessário para a saturação. O Efeito da Al₂O₃ na solubilidade do MgO pode ser visualizado na **Equação 15** [36]:

$$\%MgO_{Sat} = \%MgO_{ref}(B3) - \text{Fator}_{Al_2O_3} \quad \text{Equação 15}$$

Onde:

- $\%MgO_{ref}(B3)$ é o MgO de referência utilizando a basicidade ternária $B3\left(\frac{CaO}{SiO_2+Al_2O_2}\right)$ na **Figura 20**;
- $\text{Fator}_{Al_2O_3}$ é o fator de correção da Al₂O₃ e vale:

$$\text{Fator}_{Al_2O_3} = 0,615 \times B3 \times (\%MgO_{ref}(B3) - 6)$$

Petrorius [10,36] verificou o efeito da temperatura na solubilidade de MgO e propôs a **Equação 16** que possibilita o cálculo do MgO de saturação em função da temperatura:

$$\%MgO_T = \%MgO_{sat} + 0,0175 \times (T(^{\circ}C) - 1600)$$

Equação 16

4. METODOLOGIA E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão descritas as técnicas e procedimentos experimentais utilizados ao longo deste trabalho.

4.1. Análise da Carga Fria

Para a determinação da composição química das sucatas do FEA estudado foi utilizado o espectrômetro da Shimadzu modelo PDA-7000 (**Figura 21**), utilizando o método PDA (Pulse Height Distribution Analysis) em sua configuração básica. Devido à grande diversidade de composição química, foram realizadas para cada tipo de sucata diversas análises onde se retirou um valor médio do percentual de carbono. A **Tabela 5** mostra o valor de composição de carbono obtido com as análises da sucata.



Figura 21. Espectrômetro utilizado para análise química das sucatas do FEA estudado.

O espectrômetro de emissão ótica industrial consiste basicamente em [41]:

- Uma fonte de centelhamento;
- Uma câmara de vácuo;
- Uma câmara para inserção de amostra;
- Um sistema de circuitos eletrônicos e
- Um software dedicado.

Tabela 5. Percentual de carbono obtido com as análises químicas das sucatas do FEA em estudo

SUCATA	%C	ERRO % (+-)
A	0,2	0,1
B	2,0	0,2
C	0,25	0,05
D	0,2	0,01
E	0,016	0,001
F	0,09	0,001
G	0,017	0,01

Estes equipamentos fazem com que a amostra a ser analisada emita uma luz branca com a descarga de um arco elétrico em sua superfície, esta luz é então canalizada e incidida sobre uma placa de superfície refratária, semelhante à superfície de um Compact Disc (CD), chamada de GRADE DE DIFRAÇÃO. Esta grade é capaz de difratar a luz branca da mesma forma que ocorre no fenômeno natural do arco-íris e as tonalidades de cores diferentes tal qual se observa nas superfícies dos CDs [42].

O feixe de luz difratado consiste num arranjo de feixes de luzes coloridas bem definidas, sendo cada um característico de um elemento químico e a variação da intensidade da luz de cada elemento função de sua concentração na amostra. Sabendo-se disso cada feixe de luz colorida é canalizada para equipamentos sensíveis às tonalidades e intensidades destas luzes, estes equipamentos conhecidos como foto-tubos são capazes de converter a energia luminosa em intensidade de corrente elétrica (**Figura 22**). Dessa forma quanto maior for a concentração do elemento na amostra maior será a corrente elétrica gerada pelo foto-tubo posicionado para detectá-lo, esta relação intensidade de luz e corrente elétrica fornece dados para o levantamento de curvas de calibração para cada elemento, bastando apenas que a intensidade de corrente elétrica medida seja aplicada à equação da curva para se ter uma estimativa da concentração do elemento na amostra em questão [42] (**Figura 23**).

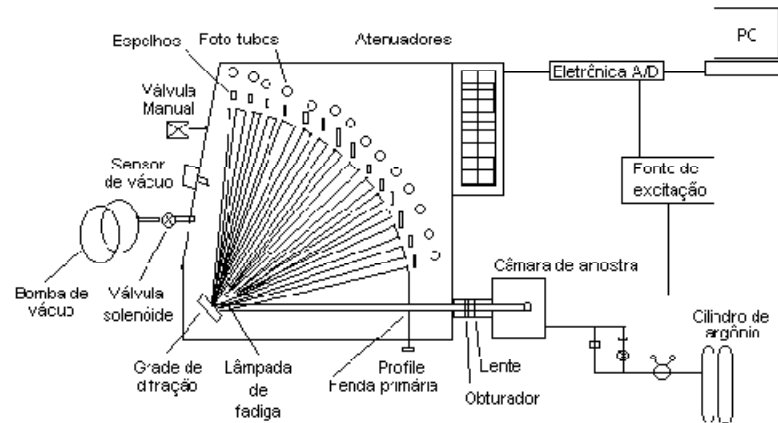


Figura 22. Arranjo físico interno do espectrômetro de emissão ótica [6].

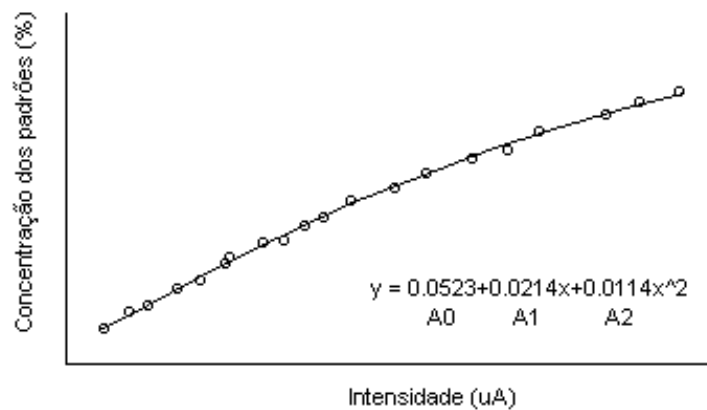


Figura 23. Curva de calibração (intensidade de corrente elétrica x concentração química do elemento) [6].

Devido as suas limitações para verificação de materiais com elevados percentuais de carbono, o espectrômetro não foi utilizado para a caracterização química de sucatas que contém percentual de carbono superior a 0,6 (Ferro Fundido e Ferro Gusa). A análise do Gusa é feita no próprio fornecedor sendo utilizados diferentes tipos de análise, tais como via úmida e espectrômetro. No caso do Ferro fundido, a composição química utilizada é baseada na literatura sobre o assunto [43].

4.2. Análise de Escórias

As amostras de escória para o presente trabalho foram coletadas de duas formas:

- Uma amostra logo após a etapa de vazamento do FEA e
- Nove amostras durante a etapa de refino do FEA.

Para todas estas, utilizou-se uma “vara” que é inserida na porta escória do FEA (**Figura 24-a**). A escória é resfriada ao ar, solidificando-se na superfície da vara (**Figura 24-b**).

No caso das amostras retiradas durante a etapa de refino do FEA é identificada nas mesmas o valor de energia elétrica do momento da retirada. Com esses parâmetros, consegue-se rastrear todas as informações de parâmetros de processo da corrida no exato momento da amostragem.



Figura 24. a-Coleta de amostra de escórias utilizando uma vara metálica. b-escória solidificada na superfície da vara.

Para a caracterização química de escória, utilizou-se a técnica de fluorescência de raios-X. Esta técnica opera a partir da irradiação de um feixe de alta energia, excitando os raios-x característicos de cada elemento presente na amostra. Os comprimentos de ondas individuais são analisados a partir de um sistema composto de cristais e detectores, nos quais intensidades específicas são acumuladas para cada elemento [44]. Quando necessário, as concentrações químicas de cada elemento são estabelecidas através de dados padrões armazenados no equipamento. A **Figura 25** mostra o equipamento de fluorescência de raio-x utilizado para realização das análises de escória (EDX-720 da marca shimadzu).



Figura 25. Equipamento de fluorescência de raio-x utilizado para determinação da composição química das escórias do FEA estudado (EDX-720 da marca shimadzu).

Para a análise química, a escórias são previamente preparadas. Elas são transformadas em pó com granulometria menor que $150 \mu m$ utilizando um moinho de bolas e uma peneira de 100 mesh. A **Figura 26** mostra o procedimento de preparação de escórias para análise química.

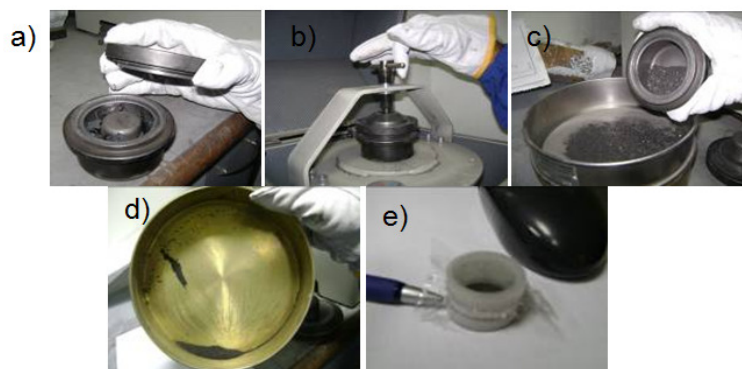


Figura 26. Preparação da escória para análise química. (a) e (b) moagem no Moinho de bolas. (c) e (d) peneiramento até a pulverização. (e) Inserir pó no copo porta amostra.

4.3. Análise das Fases com a difração de raios-x (DRX)

Na técnica de DRX um elétron de alta velocidade pode colidir e substituir um elétron fortemente ligado próximo ao núcleo ionizando o átomo. Quando certa camada interna de um átomo é ionizada desta maneira, um elétron de uma camada mais externa pode ocupar a vacância criada emitindo um raio-x

característico do átomo envolvido. Este fenômeno permite identificar fases químicas presentes em diversos materiais [45]

Utilizou-se DRX para a caracterização das fases presentes na escória do FEA estudado. Na análise efetuada, utilizou-se um difratômetro da marca Rigaku, modelo D/MAX B (**Figura 27**), do laboratório de difração de raios-x do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, com tubo de cobre e intervalo de varredura de 2 a 70° e radiação de 40 kV e 15 μ A. A velocidade adotada no ensaio foi de 1,2 graus por minuto com duração de 70 minutos. A análise dos resultados é processada por meio do software x-e High Score que compara o pico de incidência de elétrons com um banco de dados disponíveis para a caracterização das fases constituintes.



Figura 27. Difratômetro de raios-x utilizado na análise das fases da escória do FEA estudado.

4.4. Análise microestrutural

Para a realização da análise microestrutural, amostras de escórias foram embutidas utilizando resina polimérica. O plano de interesse foi lixado utilizando lixas d'água na seguinte sequência de granulometria: 100, 220, 320, 400, 600, 1200. O polimento foi realizado com pasta de diamante sintético de granulometria de 1 μ m. Tanto o lixamento quanto o polimento foram realizados sem a utilização de água em uma politriz rotativa automática do Laboratório de Caracterização Microestrutural (LACAM) do Departamento de Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal do Ceará, mostrada na **Figura 28**.

A **Figura 29** mostra as amostras de escórias após a preparação para a análise em Microscópio.



Figura 28. Politriz usada para o lixamento e polimento das amostras de escórias.

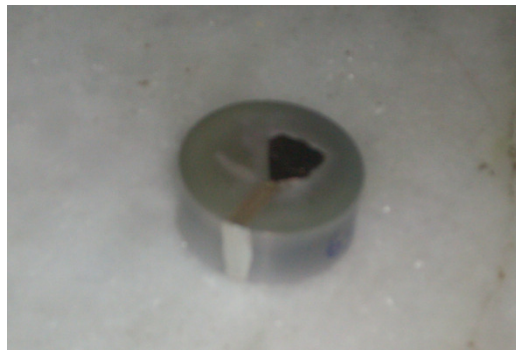


Figura 29. Amostra de escória embutida, cortada, polida e metalizada com uma fina camada de ouro.

A visualização das microestruturas foi permitida com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura-MEV acoplado com sistema EDX (**Figura 30**) pertencente ao LACAM.



Figura 30. Microscópio eletrônico de varredura Phillips XL 30.

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que permite a observação e a caracterização de diferentes tipos de materiais, a partir da emissão e interação de feixes de elétrons sobre uma amostra, sendo possível caracterizá-los do ponto de vista da sua morfologia, sua organização e sua composição química. A imagem observada no MEV é o resultado da variação de contraste que ocorre quando um feixe de elétrons primário varre a superfície da amostra em análise ponto a ponto. O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 kV. Essa variação de voltagem permite a variação de aceleração dos elétrons e também provoca o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (Eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando em uma aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção do percurso dos feixes (**Figura 31**) é realizada pelas lentes condensadoras que alinham o feixe em direção a abertura da objetiva que ajusta o foco antes que os elétrons atinjam a amostra analisada [46].

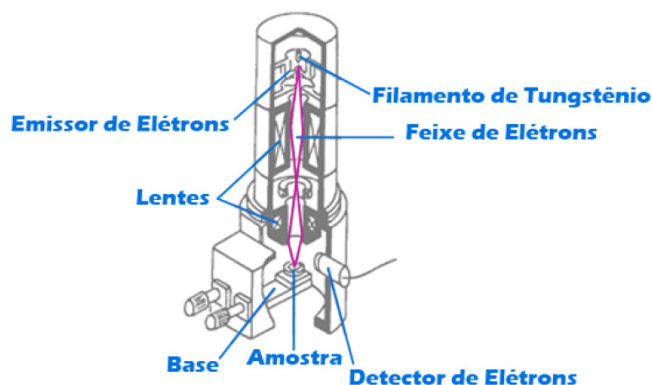


Figura 31. Princípios de funcionamento do MEV [47].

Devido a sua baixa condutividade elétrica, a amostra de escória foi metalizada com uma fina camada de ouro (da ordem de nm). Para confirmação das fases identificadas na DRX foi utilizado o EDX do MEV que avalia a composição química de uma determinada área da imagem analisada elaborando um mapeamento de imagens.

4.5. Análises da Temperatura *liquidus* da escória e diagrama de Fases

A partir da composição química da escória foram feitas simulações no Thermo-Calc, versão 5, empregando o banco de dados SLAG2 para óxidos. Os objetivos das simulações foram o mapeamento das faixas de estabilidade das diferentes fases da escória e verificação da temperatura *liquidus* da mesma.

Thermo-Calc é um poderoso software utilizado para realizar cálculos termodinâmicos e diagrama de fases para sistemas multi-componentes de importância prática. Os cálculos são baseados em dados termodinâmicos produzidos por avaliação de bancos de dados experimentais utilizando o método CALPHAD [47].

5. RESULTADOS

A seguir serão apresentados os resultados obtidos a partir dos estudos realizados com as amostras de escória do FEA estudado. As análises comportarão abordagens em laboratório e em campo.

No primeiro momento das análises, serão analisados os resultados obtidos com a caracterização da escória através da técnica de difração de raios x e microscopia eletrônica. No segundo momento, serão comentados os resultados obtidos em campo com a aplicação da técnica de otimização da escória visando à melhoria do processo do FEA.

5.1. Caracterização da escória do FEA estudado (Abordagem em Laboratório)

5.1.1. Caracterização por difração de Raio-X (DRX)

A **Figura 32** apresenta o difratograma de raios-X da escória do FEA. Antes de interpretar o resultado obtido, vale ressaltar que uma escória de FEA pode apresentar uma composição bastante complexa. Isto é função das reações que podem ocorrer dentre os diversos constituintes utilizados na obtenção do aço e das próprias características do processamento.

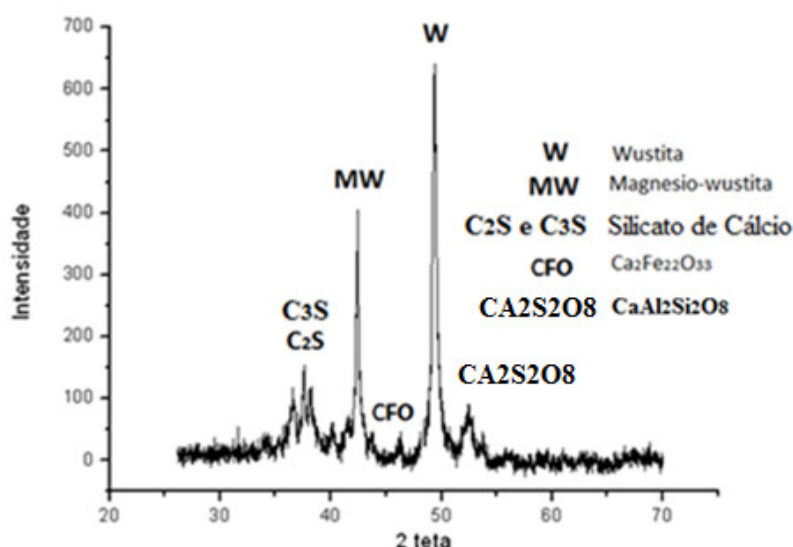


Figura 32. Resultado da difração de raio-x da escória do FEA em estudo.

Foram identificados picos de difração associados a fases cristalinas predominantemente formadas de Ca, Fe e Mg. As fases ricas em Ca são os Silicatos de cálcio II e III ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, C_2S e $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, C_3S respectivamente). Já o Fe está presente na forma de wustita (FeO). Picos de difração de baixa intensidade de MgO também foram identificados, indicando este óxido na forma ligada com o FeO formando a fase Magnésio - wustita ($\text{MgO}\cdot\text{FeO}$, MW). Estes resultados estão de acordo com informações presentes no digrama Ternário da **Figura 33** e com os resultados obtidos através da técnica de fluorescência de raios-X (FRX) apresentados na **Tabela 6**.

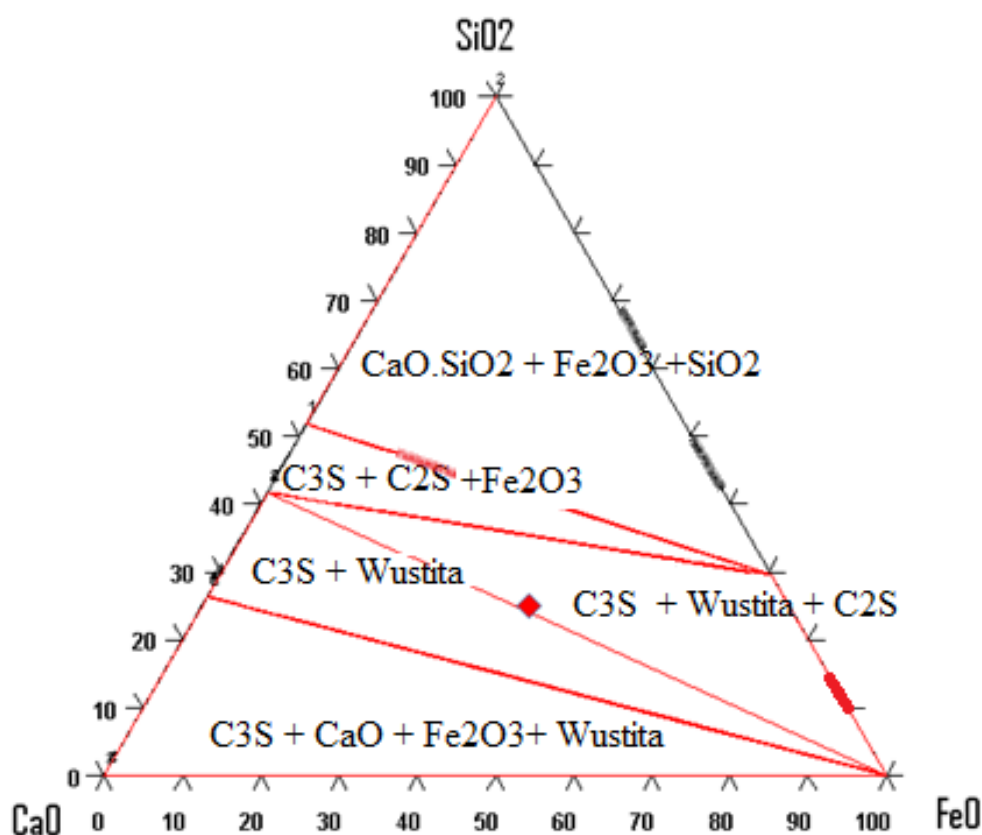


Figura 33. Sistema FeO-CaO-SiO_2 em a 30°C .

Tabela 6. Análise química por fluorescência de Raio-X da escória utilizada para na DRX.

CaO	SiO ₂	MnO	Al ₂ O ₃	MgO	FeO	Cr ₂ O ₃	P ₂ O ₅	S	TiO ₂
24,7	18,3	3,4	10,9	7,9	31,3	0,9	1,2	0,09	0,7

5.1.2. Análise no Microscópio Eletrônico de varredura e EDS

A **Figura 34** apresenta a micrografia obtida por MEV das partículas de escória do FEA após o polimento e metalização. Observe a existência de microestruturas distintas com um maior percentual da fase mais clara. De acordo com os resultados obtidos com a FRX e com a DRX, é de se esperar que a fase clara seja rica em FeO, uma vez que o FeO encontra-se em maior percentual em relação aos outros óxidos (**Tabela 15**). Porém, a comprovação de tal fato só pode ser feita com uma análise mais detalhada desta fase.

Para isto, foi feito o mapeamento de imagem utilizando a técnica de EDS (Energy Dispersive Spectrometry). A **Figura 35** apresenta os mapas de raio-x característicos dos elementos analisados na microestrutura da **Figura 34**. Observa-se que a fase clara apresenta um maior percentual de Fe, logo esta fase é wustita (FeO). A região escura que se encontra na vizinhança da wustita mostrou-se altamente concentrada em Ca e Si. Portanto esta última fase é o silicato de cálcio (C_2S e/ou C_3S).

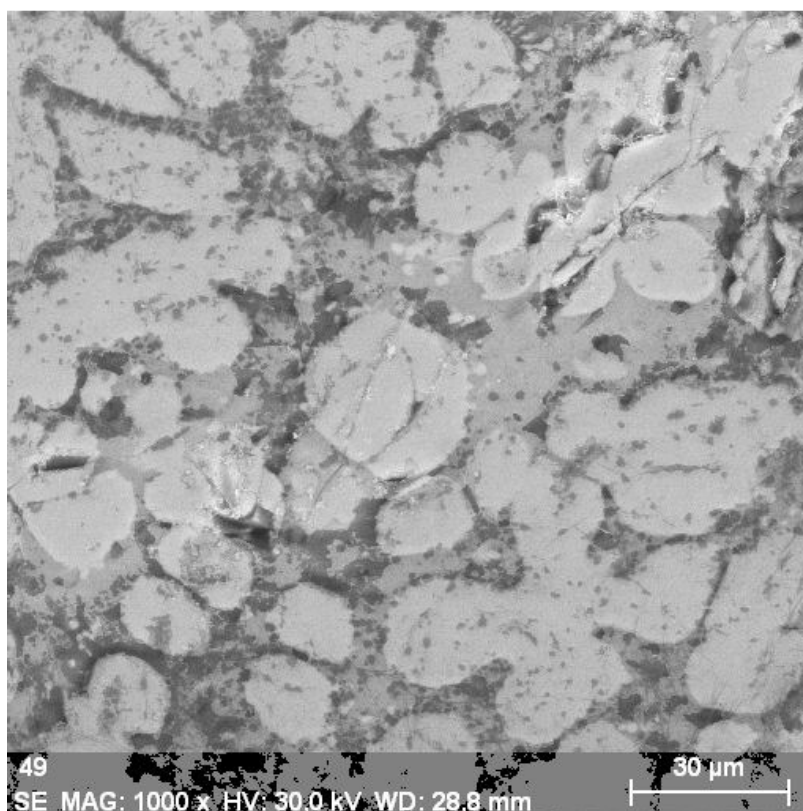


Figura 34. Microestrutura da escória obtida com Microscopia eletrônica de varredura. Aumento de 1000 x

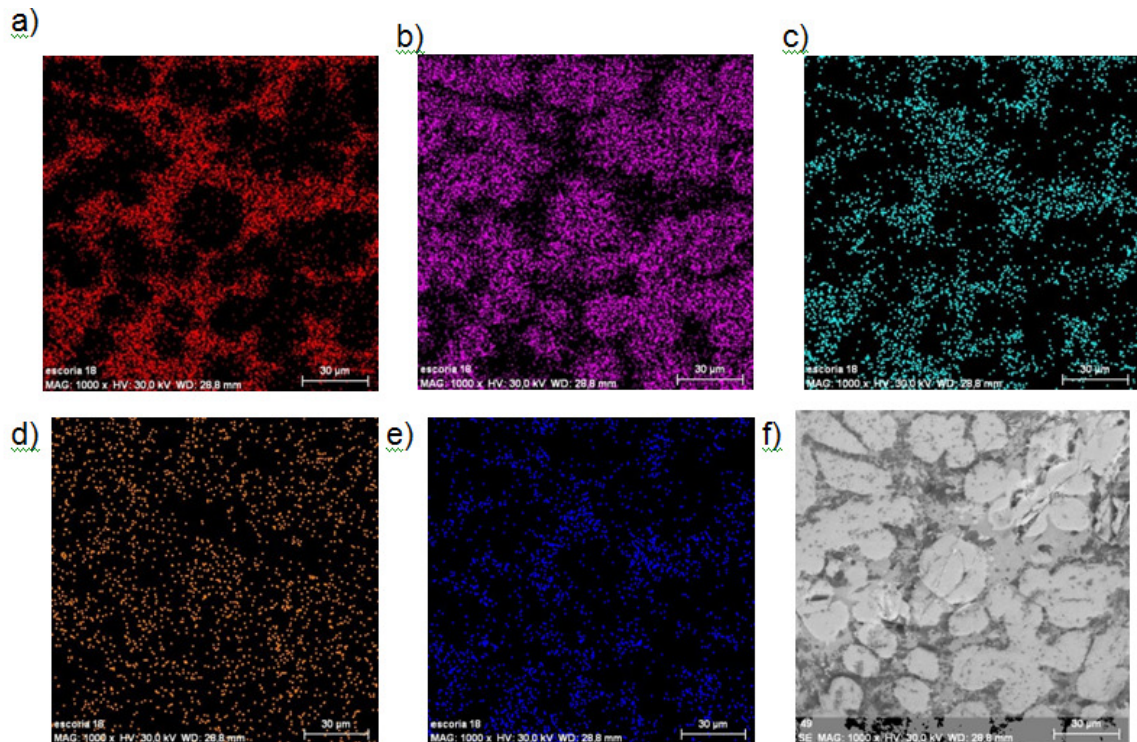


Figura 35. Mapa de raio-x da amostra de escória analisada. A) Ca; b) Fe; c) Si; d) Mg; e) Al; f) Vista do MEV

Observe na **Figura 35** que o MgO encontra-se praticamente na mesma área onde está presente o FeO. Portanto a Fase clara é composta tanto de FeO como também MgO, formando a fase MW (Magnésio-wustita). A Alumina encontra-se na região de contorno da wustita apresenta uma forte ligação com o silicato de cálcio.

Os resultados obtidos foram bem semelhantes aos resultados encontrados na análise química com a FRX e DRX, confirmando assim os compostos encontrados anteriormente e mostrando os elevados teores de óxido de ferro e de cálcio presentes na escória do FEA estudado;

5.2. Aplicação da técnica de otimização da escória (Abordagem em Campo)

A priori, a análise será dirigida à melhoria do índice de FeO do FEA estudado através das diferentes práticas de adição de oxigênio e carburante. Logo após será analisado três diferentes práticas de adição de escorificantes

que são possíveis para a realidade do FEA estudado avaliando-se os ganhos obtidos em cada caso.

5.2.1. Análise Preliminar do índice de FeO

O %FeO é um índice de controle da aciaria que impacta diretamente no rendimento metálico e influencia no valor do preço do aço. Maiores percentuais de FeO correspondem a maiores perdas metálicas contribuindo assim para o aumento do custo de fabricação do aço.

Os valores mensais do % FeO do FEA estudado no ano de 2009 estão apresentados na **Figura 36** bem como os valores do ano de 2007 e 2008. Estes valores são resultados médios das análises químicas realizadas durante os meses do período preliminar a melhoria.

Os principais índices operacionais que influenciam no %FeO do FEA podem ser vistos na **Tabela 7** [14,35]. Observando a **Figura 36**, verifica-se que %FeO médio do ano de 2009 encontra-se na faixa de 33% sendo este valor superior ao valor obtido no ano de 2008 (%FeO = 30,5). Esta análise mostrou que existe uma grande oportunidade de redução e controle do %FeO do FEA estudado.

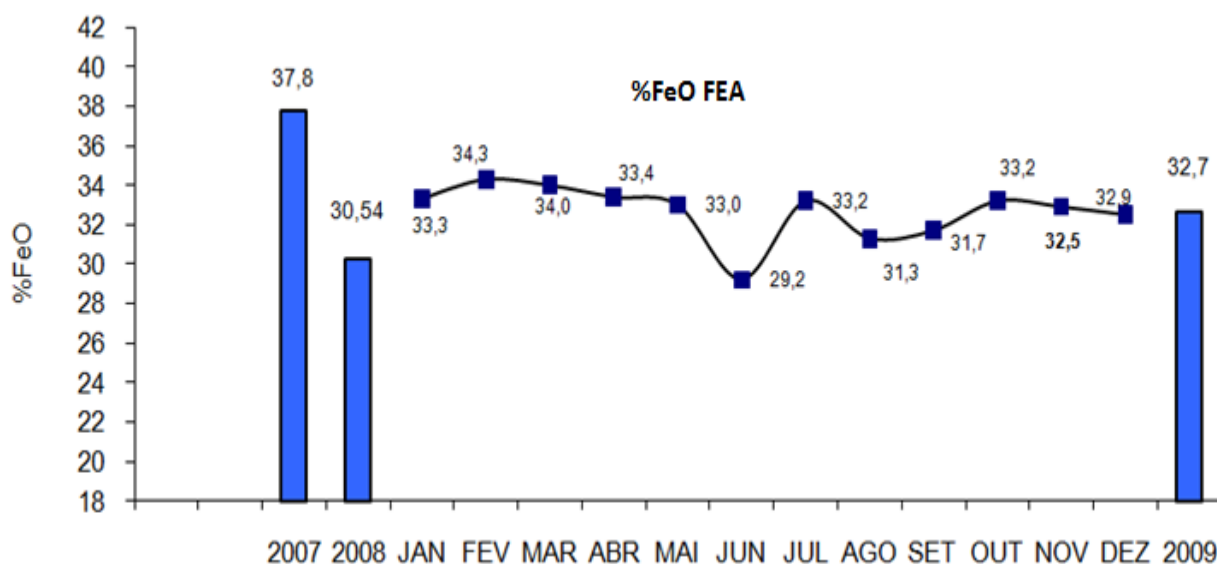


Figura 36. Levantamento do percentual de FeO da escória do FEA estudado durante o período de 2007 a 2009.

Tabela 7. Prática operacional do FEA estudado no período da análise preliminar (2007 a 2009).

Grafite injetado (kg/t)	Quantidade de O ₂ (Nm ³ /t)	Cal dolomítico (kg/t)	Cal calcítico (kg/t)	Carbono na carga Fria (kg/t)	FeO impureza sucata (kg/t)
5	22	17	17	9	17

Dentre esses índices, o oxigênio e o carbono exercem um papel importantíssimo na formação do FeO da escória do FEA. Segundo LeMar ET AL [14], a reação de descarburização é uma das mais relevantes na fabricação do aço por ser a que irá impor o ritmo de produção. A termodinâmica mostra que o oxigênio tem maior afinidade ao carbono até certa composição C_x tal que a partir desta o oxigênio reagirá com o Fe em maior intensidade, aumentando assim o percentual de FeO (Vê **Figura 11**) [7,14]. Portanto é de se esperar uma forte correlação entre o %FeO com o Carbono e Oxigênio.

Tendo em vista este fato, foi definido uma razão que procurou avaliar o nível de oxidação da escória (**Equação 17**):

$$NO = \frac{C^t}{O_2^t} \quad \text{Equação 17}$$

Onde:

NO : índice de oxidação

C^t : Carbono total que entra no FEA (Carbono da sucata + carbono injetado)

O_2^t : Nm³ de O₂ utilizado para a queima da sucata.

Observando a **Equação 17**, verifica-se que baixos NO's refletem muito oxigênio e pouco carbono no banho, logo espera-se um FeO mais alto na escória. Valores altos de NO's refletem em uma maior quantidade de carbono no banho e um menor %FeO na escória. Porém, este último caso não se torna desejado em práticas industrial, uma vez que o alto teor de carbono residual no FEA produz explosões que são extremamente perigosas aos profissionais de siderurgia.

Segundo Chevrand [48] dependendo do teor de carbono do aço líquido, da temperatura e do nível de oxidação da escória, o FeO reage com o carbono de maneira instantânea (explosiva). Com o processo de injeção de oxigênio com o carbono ainda a baixas temperaturas (1500 °C), a reação do FeO da escória com o carbono se passa de maneira lenta, no entanto o aumento de temperatura aumenta também a velocidade desta reação e acima de 1610°C a reação de oxidação do carbono torna-se termodinamicamente favorável (Vê **Figura 4**) gerando instantaneamente um alto volume de CO na interface metal/escória projetando o material líquido.

Portanto, é necessário encontrar uma janela de valores de NO's que reflitam em um %FeO desejado sem problemas de carbono residual alto. Para isto, foi realizado o acompanhamento de 30 corridas onde se verificou o %FeO da escória de final de corrida e a razão NO. A 1 mostra a correlação entre o %FeO e a razão NO.

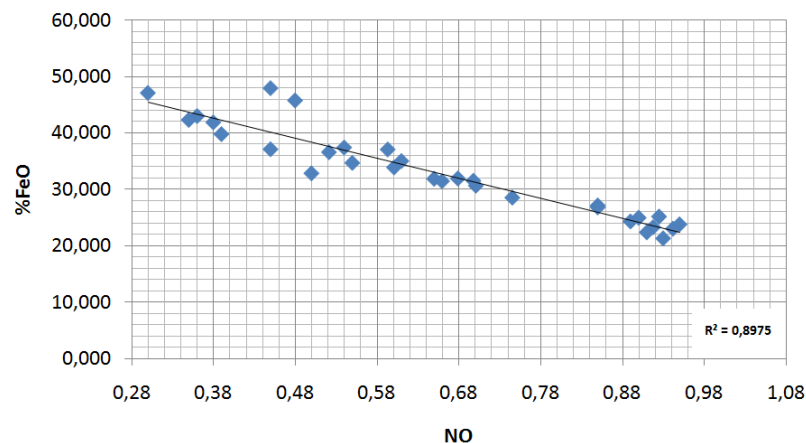


Figura 37. Relação entre o %FeO e o NO.

De acordo com o resultado da **Figura 37**, pode-se definir a **Equação 18** que quantificou o %FeO da escória do FEA estudado em função da razão NO:

$$\%FeO = 55,998 - 35,337NO \qquad \text{Equação 18}$$

A **Equação 18** permitiu verificar o NO que resultará em um %FeO desejado. A

Tabela 8 apresenta valores de FeO e NO após a utilização desta equação.

Tabela 8. Aplicação da **Equação 18**.

NO	%FeO
0,615	34,27
0,6508	33
0,735	30
0,875	25

Quando se aplicou os dados da **Tabela 7** na **Equação 18** encontrou-se um valor de %FeO de 33%. Este resultado está de acordo com a realidade do FEA estudado mostrando que a **Equação 18** pode ser aplicada para o controle do %FeO do FEA estudado.

A partir dos resultados acima, pode-se afirmar que o %FeO diminui com o aumento da razão NO. Portanto, se faz necessário:

- Diminuir a quantidade de O₂ que entra no interior do banho de aço líquido. Neste caso deve-se ter um teor de oxigênio suficiente para queimar os elementos residuais e evitar reações por carbono residual alto.
- Aumentar o carbono total que entra no FEA. Neste caso pode-se atuar na carga metálica (aumentar o percentual de sucata que apresenta carbono elevado) e aumentar a vazão de carbono injetado durante a fase de refino.

Embora seja possível aumentar o carbono total (C^t) do FEA estudado, esta prática torna-se financeiramente inviável, uma vez que o custo da carga metálica com alto carbono (GUSA) e o custo do carburante injetado têm grande influência no preço final do aço. Portanto, a opção que se torna mais atrativa a realidade do FEA estudado é a redução do consumo de oxigênio.

5.2.2. Balanço de massa visando a redução do %FeO

Com vista na oportunidade de estabilização e redução do índice de FeO, foi realizado um balanço de massa aplicado a obtenção do oxigênio mínimo

necessário para o alcance de um %FeO objetivado. Desta forma, foi realizado a critério de comprovação experimental, o balanço de 30 corridas consecutivas medindo-se todas as entradas e saídas do Forno. A **Figura 38** mostra as entradas e saídas medidas.

Pode-se também verificar na **Figura 38** uma comparação entre os valores obtidos com o balanço de massa proposto e os dados reais de saída do FEA estudado. Observa-se uma boa convergência nos resultados do balanço de massa, mostrando que este método é uma boa ferramenta na obtenção do oxigênio mínimo necessário para a fabricação do aço líquido.

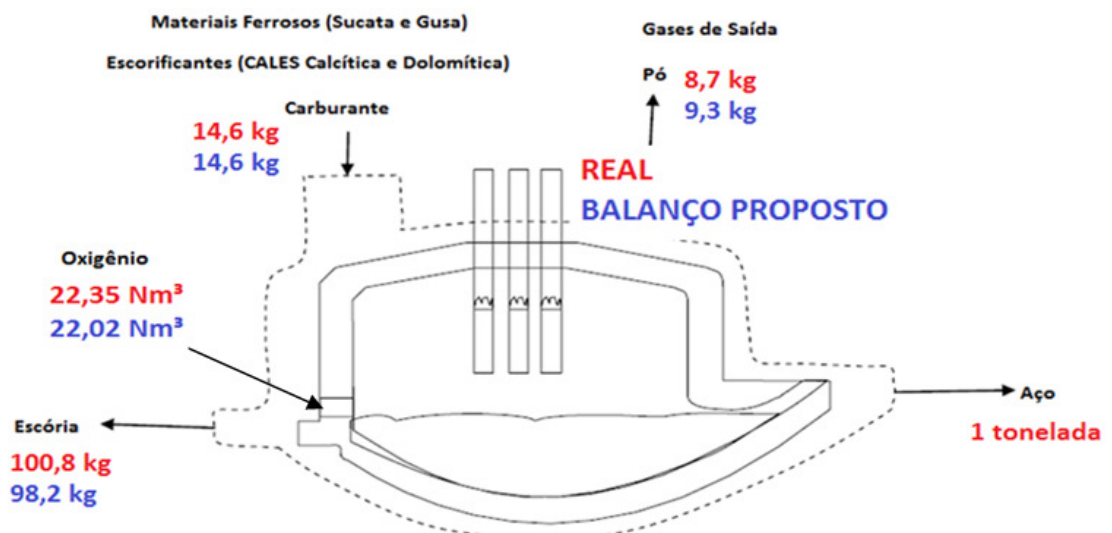


Figura 38. Volume de controle utilizado no balanço de massa proposto. Observe as entradas e saídas do balanço e boa convergência entre os resultados reais e simulados.

Após a calibração do balanço de massa, Pode-se calcular o oxigênio mínimo para a queima do carbono sem perdas consideráveis de Fe para a escória. A **Tabela 9** mostra os resultados (%FeO x O₂) obtidos através do calculo de balanço de massa proposto com a quantidade de carburante fixo.

Tabela 9. Consumo de O₂ para um FeO objetivado obtido através do cálculo de balanço de massa proposto.

% FeO	Consumo de O ₂ (Nm ³ /t)
33	22,23
30	21,35
25	19,85
20	18,59

Após estas observações, procurou-se reduzir 3 pontos percentuais do %FeO (33% para 30%). Para isto, o consumo de oxigênio foi reduzido de 22,36 Nm³/t para 21,35 Nm³/t (economia de 4% de O₂). É importante comentar que esta redução de 3 pontos percentuais foi apenas uma sugestão operacional, uma vez que este valor já foi obtido em práticas anteriores (ano de 2008) e não gerou problemas de carbono residual alto ou escória muito viscosa que prejudica as reações metalúrgicas e a eficiência na espumação.

Segundo Petrorius [10] o FeO tem efeito fluxante na escória, assim é de se esperar que quanto menor o FeO maior a viscosidade da escória. Por isso o controle do FeO é importante uma vez que este parâmetro influencia na viscosidade e, conseqüentemente na espumação [33]. Porém deve-se ter certo cuidado quando se reduz os níveis de FeO em aplicações que visam melhorar a espumação. Valores relativamente baixos (%FeO ≈ 18%) podem gerar uma escória sólida que prejudica a espumação e as reações metalúrgica de refino [10]. A **Figura 39** mostra o comportamento do índice de espumação com o %FeO.

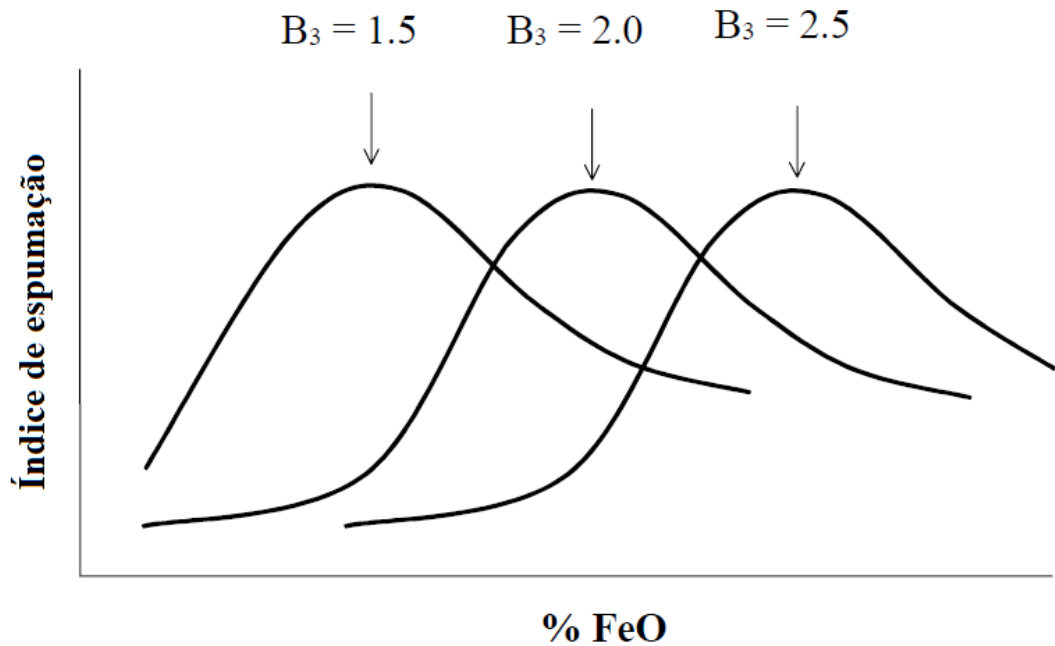


Figura 39. Índice de espumação como função do %FeO e Basicidade ternária ($B_3 = \frac{CaO}{SiO_2 \times Al_2O_3}$). Adaptado de [10].

5.2.3. Verificação da Evolução do %FeO na Escória

A evolução e comportamento do %FeO ao longo da corrida torna-se fundamental na tentativa da redução das perdas de Ferro pela escória. Para isto, foram retiradas 9 amostras de escórias durante o refino de uma corrida aleatória. A **Figura 40** mostra o comportamento do %FeO ao longo da etapa de refino (Após a fusão da Carga metálica). Observou-se que com o passar do tempo ocorreu a redução do %FeO da escória. Este resultado é consequência da reação $FeO + C \rightarrow Fe + CO$ [13].

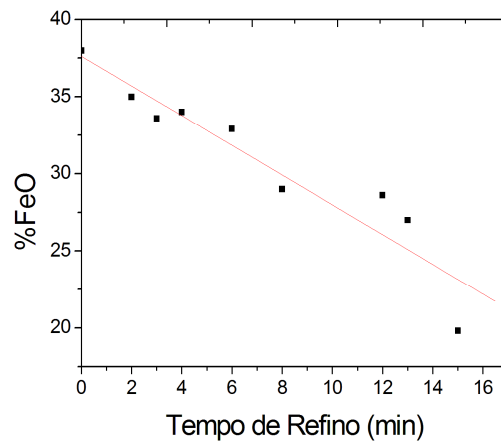


Figura 40. Perfil da evolução do %FeO ao longo do tempo de Refino.

Visando a redução das perdas de Fe pela escória, foi modificado o programa de injeção de grafite do FEA estudado, dividindo o período de refino em 3 momentos distintos.

Inicialmente, a vazão de grafite foi reduzida com o objetivo de diminuir o volume da escória e adiar a saída da mesma (**Figura 41**) evitando perdas excessivas de Fe escória. Observa-se que uma menor quantidade de carbono no início do refino irá produzir uma menor quantidade de gás CO (Relação estequiométrica C:CO de 1:1). Sabendo que o gás CO atua no sentido de aumentar o volume da escória [7,10,13] , espera-se então que esta prática gere uma escória de menor volume. A **Figura 42** mostra como a quantidade de gás gerado pela reação de redução do FeO impacta no volume da escória.

O menor volume de escória retarda o momento no qual a massa total do FEA alcança o patamar da porta causando transbordamento da escória para fora do mesmo. Portanto, o adiamento da saída da escória faz com que a mesma saia com níveis mais baixos de %FeO.

No segundo momento do refino (3 min – 11 min) a vazão de carburante é aumentada visando obter uma melhor eficiência na redução do FeO. Neste momento a escória não apresenta percentuais tão elevados de FeO uma vez que a mesma já passou por etapas de pré-redução no primeiro momento do refino. Nesta etapa o volume da escória aumenta devido ao aumento da massa de gás CO que é gerado pela reação do C com o FeO e a escória atinge o patamar da porta do FEA causando transbordamento.

No terceiro momento do refino (após 11 min) o programa de a vazão de carburante é reduzido com o intuito de diminuir a quantidade de Carbono que entra no FEA. Neste momento espera-se um %FeO (Vê **Figura 40** em 11 min) mais baixo e uma quantidade elevada de injeção de carburante poderia aumentar o carbono residual do aço e gerar explosões, além de gerar uma escória bastante viscosa (escória de baixo %FeO) que pode prejudicar as reações metalúrgicas de refino e a eficiência na espumação.

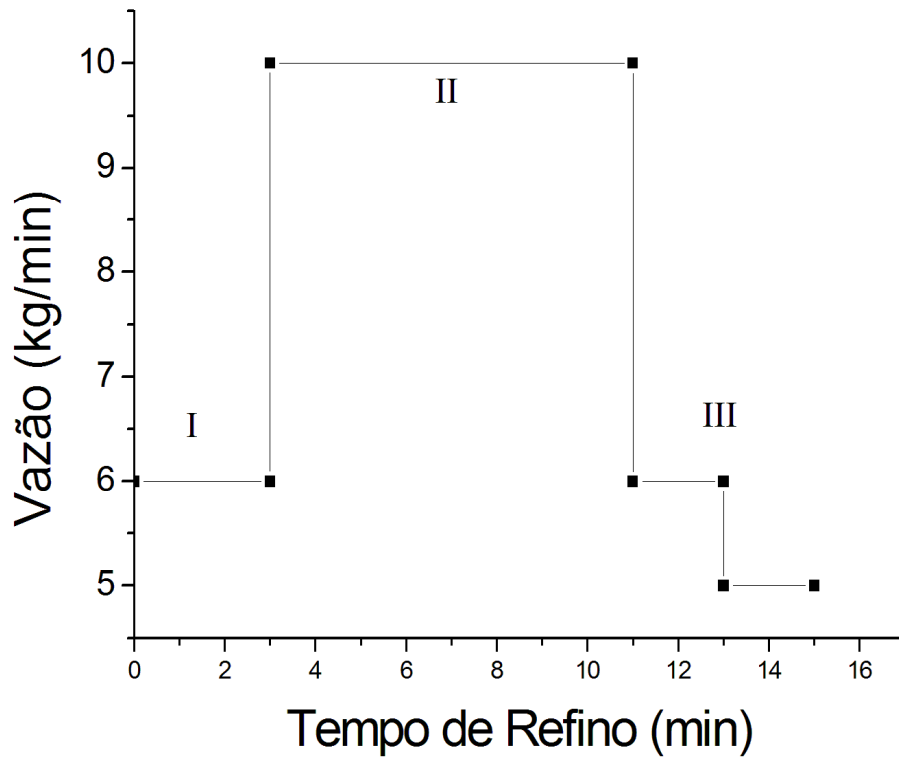


Figura 41. Programa de vazão de grafite sugerido para redução das perdas por oxidação do Fe na escória do FEA estudado.

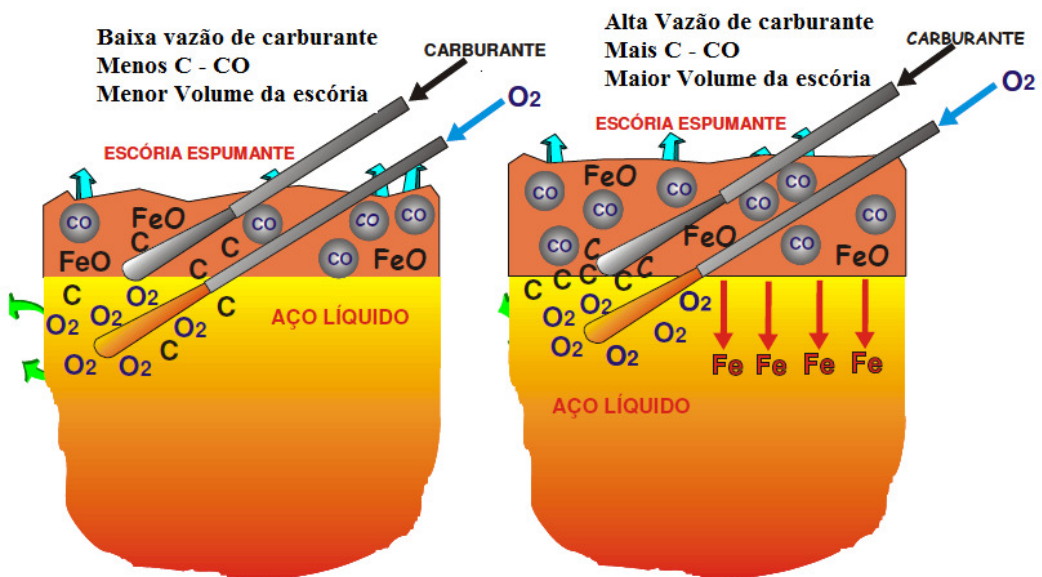


Figura 42. Esquema comparativo do Mecanismo da Espumação da Escória com diferentes vazões de carburante. Adaptado de [24].

5.2.4 Comportamento do %FeO da escória depois das modificações

A **Figura 43** mostra os resultados obtidos com as modificações propostas. Quando comparado com o %FeO da análise preliminar (**Figura 36**), observa-se uma boa redução deste índice. O valor real do FeO (média de 30,1 %) está coerente com o valor planejado durante a análise da redução de oxigênio sugerida (30 % de FeO), reforçando assim a validade da **Equação 18** na previsão do FeO do FEA estudado.

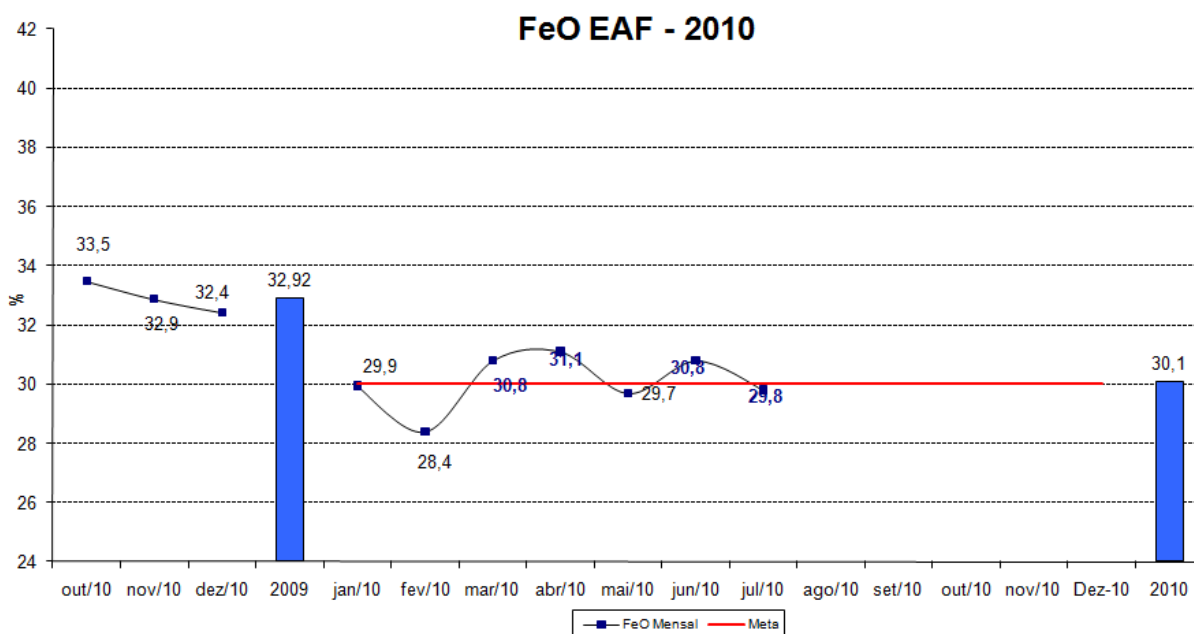


Figura 43. Acompanhamento mensal do %FeO da escória do FEA estudado.

5.2.5. Avaliação das diferentes práticas de adição de escorificantes

Para o FEA em estudo, os principais escorificantes utilizados são a cal calcítica (94% CaO), a cal dolomítica (56% CaO – 32% MgO) e o Carburante com MgO (70% de C e 30% de MgO). A adição de cales é necessária uma vez que podem garantir a eficiência na remoção das impurezas do aço e a na separação de compostos indesejáveis. Propriedades importantes da escória como viscosidade, ponto de fusão, densidade e tensão superficial são influenciadas diretamente pelas práticas de adição destes escorificantes.

Para o FEA em estudo, a adição de cales é realizada através de um equipamento chamado dosador de cal (**Figura 44**). Este equipamento tem

volume interno limitado proporcionando assim um valor fixo da quantidade de cales que pode ser utilizada no FEA. Assim, verifica-se um valor fixo de 34 kg de cales por tonelada de aço produzido, podendo este valor variar somente em números múltiplos de 34 (68 kg/t, 102 kg/t,...).

Anteriormente a realização deste trabalho, Práticas operacionais verificaram que valores de consumo de cal maiores do que 48 kg/t tornam-se inviável na realidade do FEA estudado, podendo gerar uma escória muito viscosa que poderia dificultar as interações metalúrgicas de refino e a formação de uma boa escória espumante. Devido esta limitação do equipamento, neste estudo serão analisadas apenas práticas de 34 kg/t.



Figura 44. Dosador de cal utilizado para a adição de cales no FEA estudado.

Tendo em vista a quantidade e o tipo de escorificantes que podem ser adicionados no FEA em estudo, As práticas de adição de cales podem ser separadas em três casos distintos:

- Caso A: 17 kg/t de Cal calcítico e 17 kg/t de Cal dolomítico. Prática existente.
- Caso B: 34 kg/t de Cal dolomítico;
- Caso C: 34 kg/t de Cal calcítico com 10 kg/t de carburante com MgO;

A **Figura 45** e A **Figura 46** mostram as principais diferenças entre os casos estudados. Observe que o caso C é o caso que apresentou maior

quantidade de CaO e menor quantidade de MgO. Enquanto o caso B apresentou a menor quantidade de CaO e maior quantidade de MgO. O Caso A teve valores de CaO e MgO intermediários. Em resumo pode-se verificar:

- $CaO_{Caso\ C} > CaO_{Caso\ A} > CaO_{Caso\ B}$
- $MgO_{Caso\ B} > MgO_{Caso\ A} > MgO_{Caso\ C}$

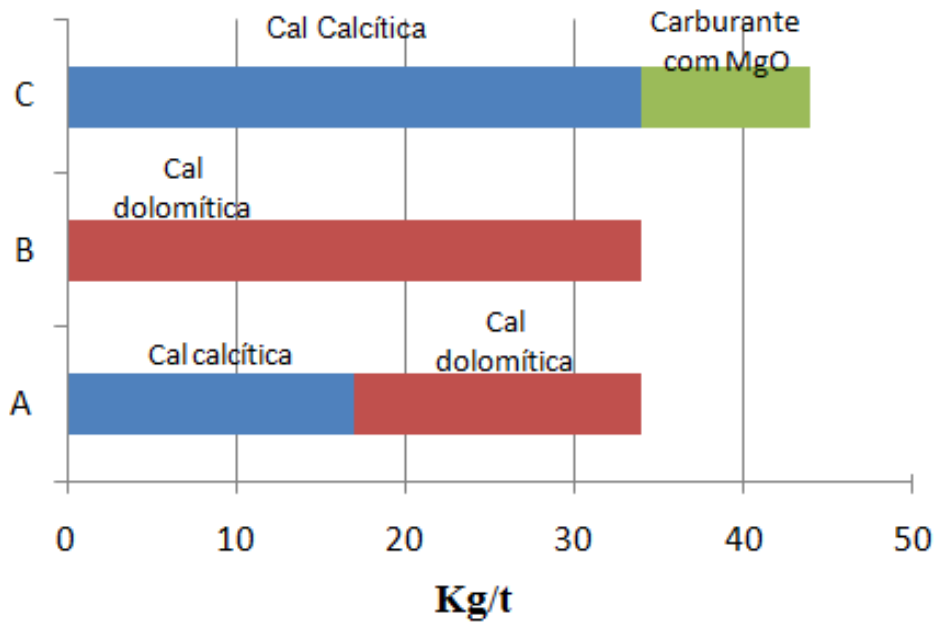


Figura 45. Escorificantes utilizados no casos A, B e C .

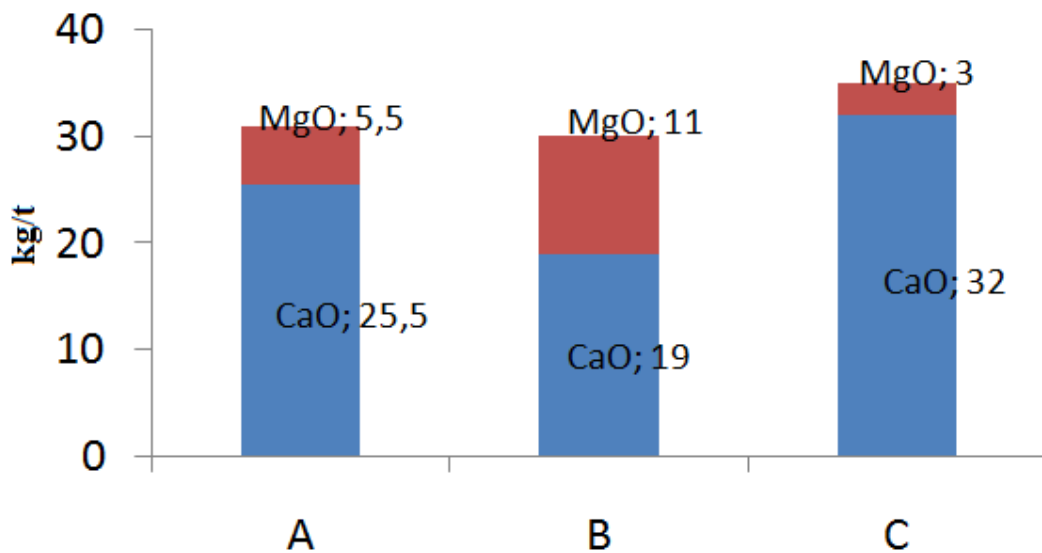


Figura 46. Quantidade de CaO e MgO de cada caso estudado.

Para cada prática foi realizado um acompanhamento de 60 corridas no qual se coletou os seguintes dados: composição química da escória, energia elétrica, temperatura de vazamento do aço, consumo de refratário e consumo de eletrodos. A partir dos dados de composição química torna-se possível obter outros valores que são importantes para aferir a qualidade das escórias formadas. A **Figura 47** mostra os resultados de composição química da escória obtidos durante o período de estudo bem como os valores das basicidades ternárias (B_3).

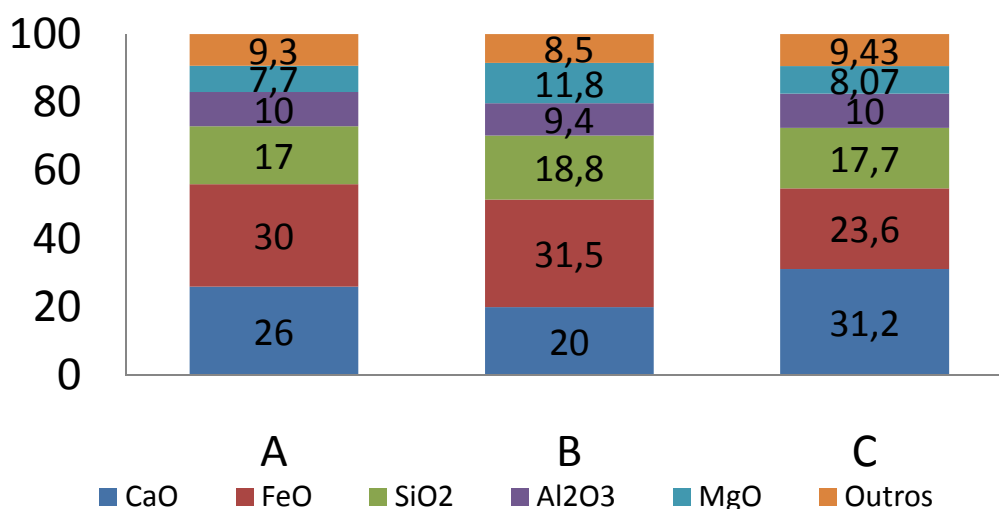


Figura 47. Composição química da escória do período de estudo para as diferentes práticas de adição de cales. $B_3^A = 0,96$; $B_3^B = 0,65$; $B_3^C = 1,2$.

5.2.6. Análise da espumação da escória para os diferentes casos estudados

Para o cálculo do índice de espumação dos diferentes casos foi necessário utilizar algumas metodologias presente na literatura que avaliam a viscosidade, tensão superficial e densidade das escórias. A **Tabela 10** apresenta as formulações utilizadas neste trabalho.

A **Figura 48** mostra o índice de espumação médio obtido com os diferentes casos. Ao compará-los, verifica-se que o caso C apresenta o melhor resultado em termos de índice de espumação. A prática C, na qual houve um aumento do percentual de óxido de cálcio (CaO) devido ao aumento da massa de cal cálcica que entra no FEA, proporcionou uma maior viscosidade a

escória e conseqüentemente aumentou a capacidade de espumação da mesma. O caso B apresentou o pior resultado em termos de espumação uma vez que esta prática fornece a menor quantidade de CaO para o FEA e conseqüentemente menor viscosidade (vê **Figura 18**).

Tabela 10. Formulações utilizadas para o cálculo do índice de espumação [6,11,32]

Viscosidade μ (Pa.s)	$\mu = AT \exp\left(\frac{B}{T}\right)$ $B = 31140 - 23896(X_{CaO} + X_{FeO} + X_{MgO} + X_{MnO}) + 68833X_{Al_2O_3}$ $\ln A = -19,81 + 1,732(X_{CaO} + X_{FeO} + X_{MgO} + X_{MnO}) + 35,76X_{Al_2O_3}$
Tensão Superficial σ (mN/m)	$\sigma = 754,24 - 569,4\left(\frac{\%SiO_2}{100}\right) - 137,13\left(\frac{\%FeO}{100}\right)$
Densidade ρ (kg/m ³)	$\rho = (\%CaO + \%MgO + \%SiO + \%AlO) \times 1000\rho_1 + (\%FeO + \%MnO) \times 1000\rho_2$ $\rho_1 = 1,4 + \frac{1290}{T_{\text{°C}}} + 3,3 \times 10^{-4}(\%CaO + \%MgO)^2 + 1,3 \times 10^{-4}(\%Al_2O_3)^2 + 4,8 \times 10^{-5}(\%SiO_2)^2$ $\rho_2 = \left(3,6 + \frac{1290,08}{T_{\text{°C}}}\right)$

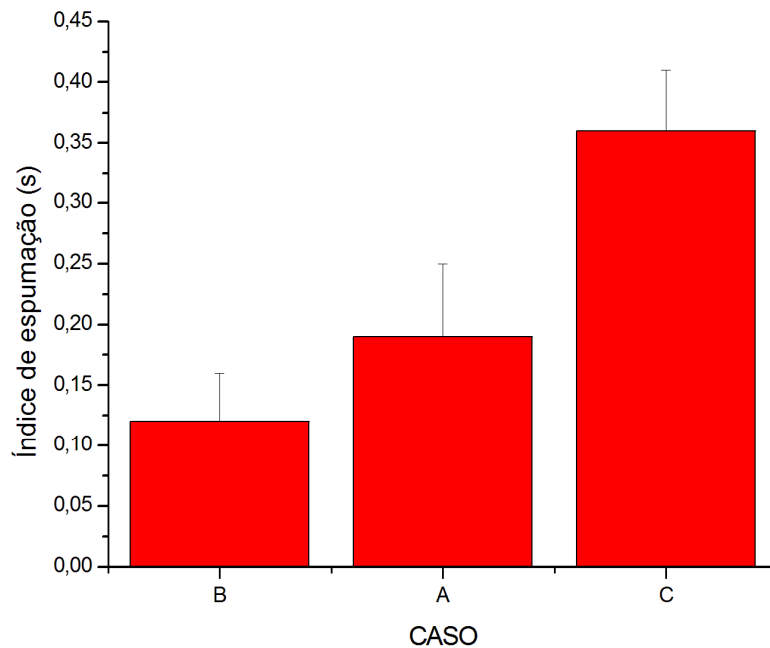


Figura 48. Índice de espumação obtido para os diferentes casos de adição de escorificante estudado.

A **Figura 49** mostra a relação entre o índice de espumação e a basicidade binária ($\frac{CaO}{SiO_2}$) das escórias dos diferentes casos. Observe a tendência exponencial do índice de espumação em relação à basicidade. Esse comportamento está de acordo com os resultados propostos na literatura (vê **Figura 18**) uma vez que o aumento da basicidade aumenta a viscosidade e esta propriedade tem uma relação exponencial com o índice de espumação [10].

Como já comentado, a escória espumante pode trazer diversos benefícios que resultam no aumento da produtividade e na redução dos custos da aciaria. O recobrimento do arco pela escória concentra energia no aço evitando assim perdas térmicas excessiva para os painéis refrigerados do FEA. Assim é de se esperar um menor tempo de forno ligado (Power on) e conseqüentemente um menor consumo de energia e eletrodo. A **Figura 50** mostra os consumos de energia e de eletrodo obtidos com as diferentes praticas de adição de escorificantes. Observe que o caso C mostrou-se o melhor caso, reforçando o benefício da espumação em práticas do FEA.

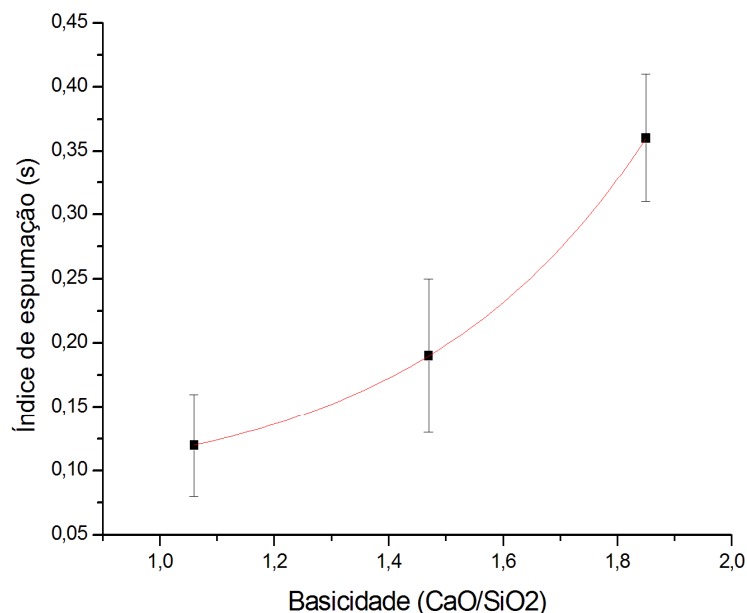


Figura 49. Comportamento do índice de espumação com a variação da basicidade da escória.

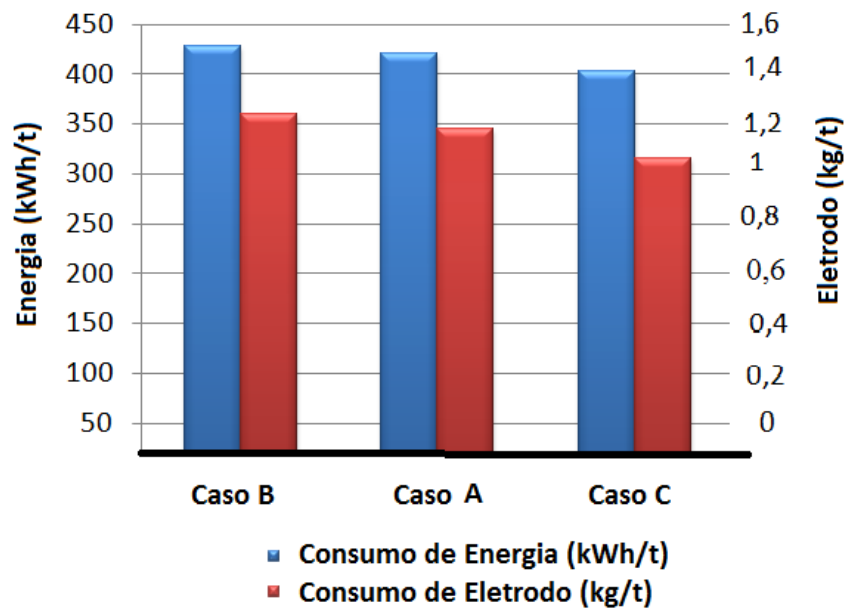


Figura 50. Consumo de energia e de eletrodo médio para os diferentes casos de adição de escorificantes em estudo.

A **Figura 51** mostra a localização de cada caso estudado no diagrama ternário do sistema FeO-SiO₂-CaO após uma devida normalização. Observe que o caso B apresentou-se mais distante da linha de saturação em silicato de cálcio II (C₂S, Região S+L) quando comparado com os outros casos, apresentando assim uma escória mais fluida que, como visto, dificultou a espumação. O caso C apresentou-se mais próximo a região formada por um líquido saturado em partículas de segunda fase (C₂S) refletindo assim em uma escória mais viscosa e com melhor capacidade de espumação. Embora a escória do FEA estudado não seja um sistema formado somente por 3 óxidos, o diagrama da **Figura 51** pode ser aceitável uma vez que a escória do FEA estudado é formada praticamente por estes três óxidos ($\approx 73\%$).

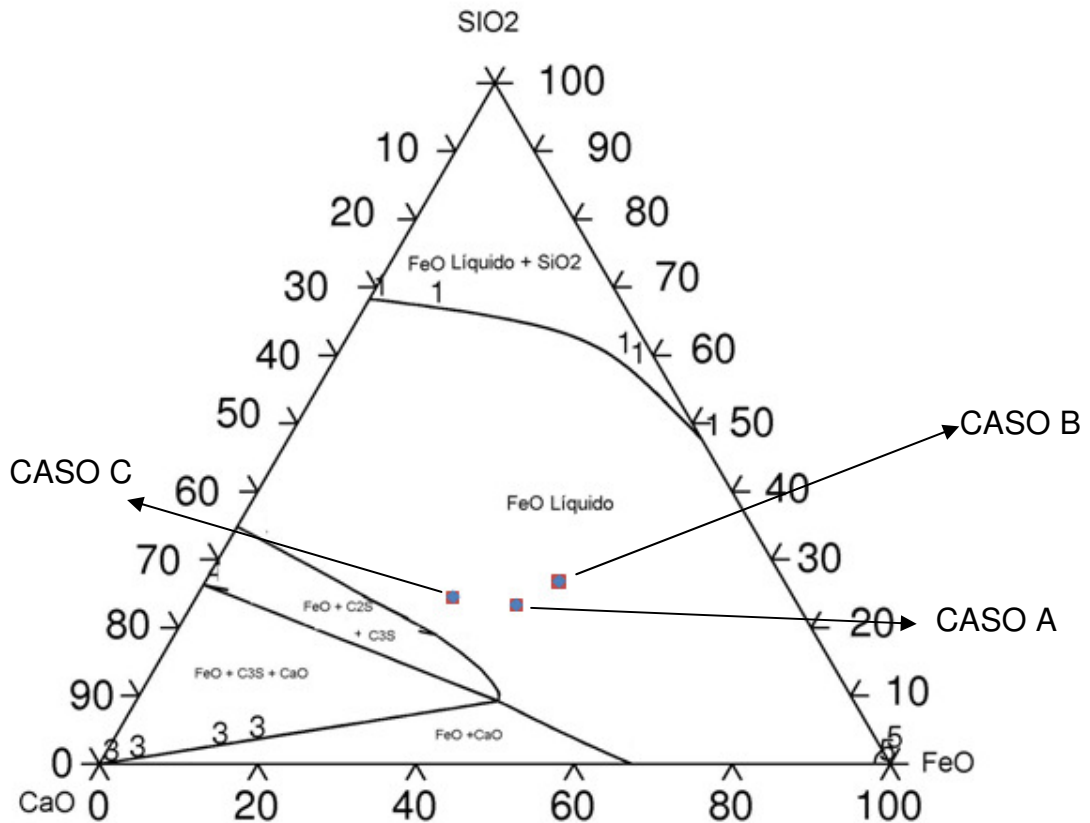


Figura 51. Representação dos casos de adição de escorificantes no sistema FeO-SiO₂-CaO. Sistema em equilíbrio com o Fe puro a 1600 °C

5.2.7 Análise do MgO de saturação para os diferentes casos estudados

Continuando a análise, verifica-se na **Tabela 11** os resultados do MgO de saturação obtidos utilizando a formulação da **Equação 15**. Verifica-se que o caso C apresenta o menor MgO de saturação e portanto um menor gradiente de MgO (diferença entre o %MgO presente na escória e o %MgO necessário para a saturação).

Os dados de temperatura *liquidus* da **Tabela 11** foram retirados do diagrama de isotermas da **Figura 52** após uma devida normalização. É importante comentar que estes dados são utilizados apenas para uma aferição dos diferentes casos em estudo, não refletindo a temperatura liquidus real da escória. Na análise com o diagrama da **Figura 52**, leva-se em consideração apenas 3 óxidos e de acordo com Petrorius [10] a adição de mais óxidos

diminui a temperatura *liquidus*. Portanto, em termos práticos, é de se esperar temperatura liquidus menores para todos os casos.

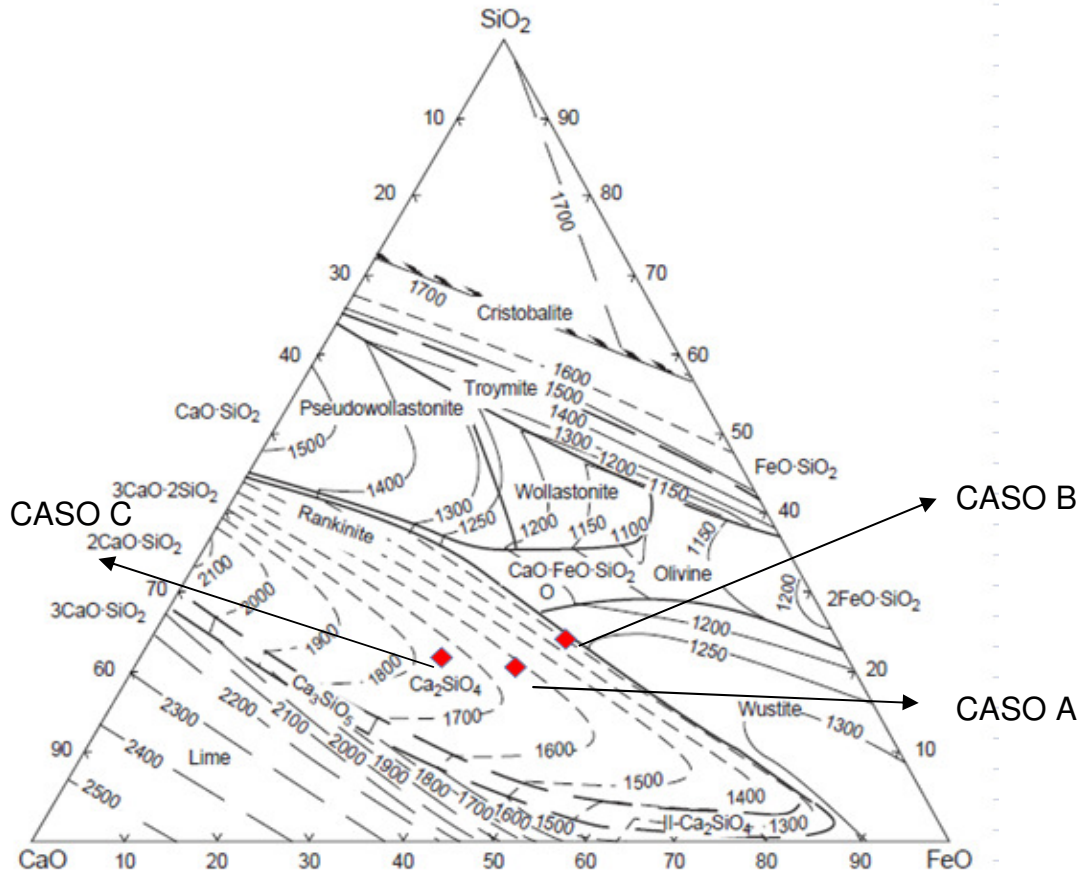


Figura 52. Diagrama ternário destacando as isotermas do sistema FeO – SiO₂ – CaO. Adaptado de [10].

Tabela 11. Comparação entre o MgO de Saturação e T liquidus dos diferentes casos de adição de escorificantes. Temperatura de 1650 °C.

	%MgO de Saturação	%MgO escória	ΔMgO	T _{liquidus} °C	ΔT _{liquidus}
Caso A	17	8,3	-9,4	1600	-50
Caso B	23	11,8	-11,1	1300	350
Caso C	14,8	8	-6,7	1700	50

Ao contrário do que se pensava, o caso B, mostrou-se o de pior desempenho em relação ao valor do gradiente de MgO. Embora o caso B seja o caso que tenha maior quantidade de MgO no FEA devido a utilização de uma maior quantidade de Cal dolomítica, o mesmo apresenta um menor percentual de CaO (19,9 %). A teoria termodinâmica explica que quanto menor a basicidade ($\%CaO/\%SiO_2$) presente na escória do FEA maior será a quantidade de MgO necessária para saturar a escória em MgO (observe a **Figura 20**) [36].

O conhecimento da solubilidade do MgO em escórias de aciaria é um fator importante para o controle da vida dos revestimentos refratários. O consumo de refratário ocorre devido a dissolução dos mesmos em escórias que estão pobres em MgO e longe da saturação. Assim, quanto mais negativo o gradiente de MgO da escória, maior será o consumo de refratário do FEA. Na **Figura 53** pode-se verificar a confirmação desse comportamento.

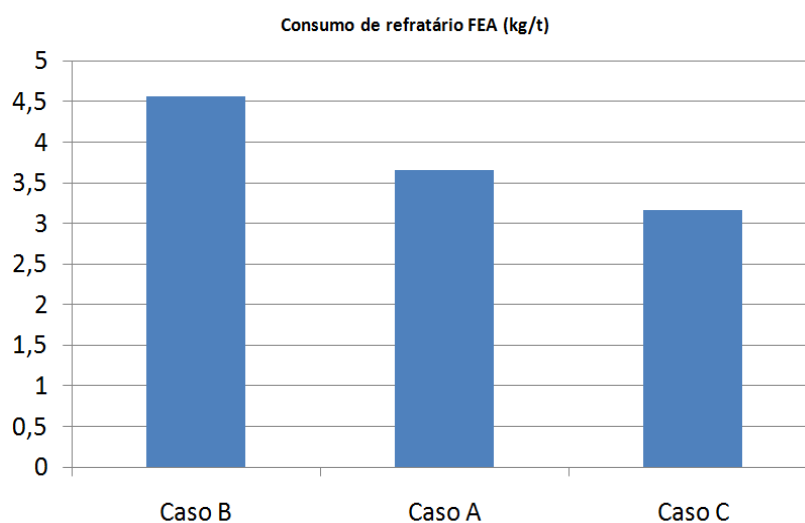


Figura 53. Consumo de Refratário para os diferentes casos em estudo.

Observa-se também na **Tabela 11** que o caso C foi o que apresentou uma escória com maior $T_{liquidus}$ e conseqüentemente o maior $\Delta T_{liquidus}$ (diferença entre $T_{liquidus}$ e a temperatura máxima de operação do FEA). Para um menor consumo de refratário a temperatura $T_{liquidus}$ da escória deve ser próxima ou superior das temperaturas de operações do FEA apresentando assim um $\Delta T_{liquidus}$ mais positivo. Quanto maior a temperatura de processo em relação à

T_{liquidus} , mais líquida e agressiva aos refratários fica a escória. Além disso, uma escória líquida reduz a viscosidade e reduz o índice de espumação [7,10,11].

Embora o caso C apresente o melhor resultado, verifica-se neste um percentual de MgO ainda distante do MgO de saturação revelando assim um alto potencial de consumo de refratário do FEA em estudo. Esse resultado é consequência do alto percentual de óxido de Alumínio ($\% \text{Al}_2\text{O}_3 \approx 10\%$) presente na escória. Este óxido tem efeito fluxante aumentando a molhabilidade e agressividade da escória, uma vez que uma escória fluida consegue penetrar mais facilmente no revestimento refratário [36].

A **Figura 54** mostra a representação da escória do caso C no diagrama de estabilidade do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ com $B_3 = 1,2$ para uma temperatura de $1600\text{ }^\circ\text{C}$. De acordo com Petrorius [10,45] a representação dos diagramas de estabilidade é uma ótima ferramenta no sentido de previsão da saturação e espumação da escória, sendo a região em destaque a região de ótima espumação com uma escória líquida mais partículas sólidas de uma segunda fase. Observe que o caso C encontrou-se na região líquida do diagrama, mostrando que ainda existe uma grande oportunidade de melhoria no que diz respeito a saturação e espumação da escória do FEA estudado. Em relação ao diagrama de estabilidade, os outros casos não foram analisados neste trabalho uma vez que os mesmos apresentaram basicidades ternárias (B_3) menores que a unidade, sendo que este fato leva a utilização de diagramas de estabilidade que são de difícil localização na literatura.

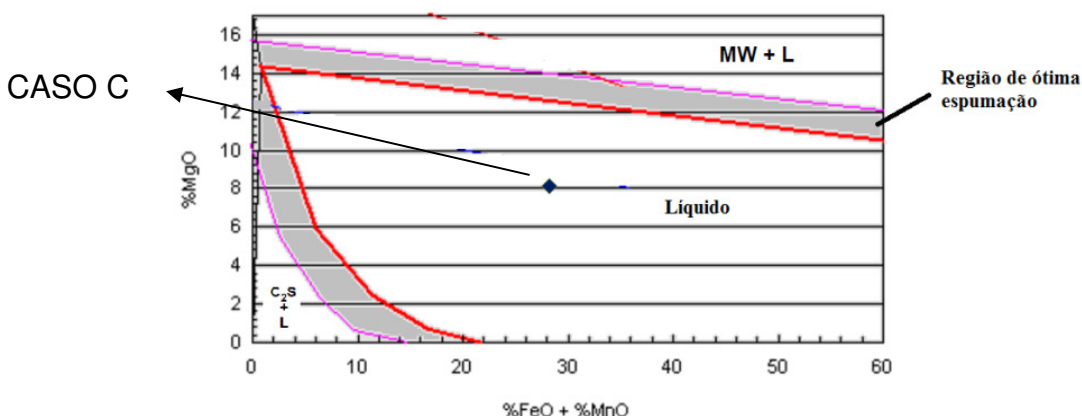


Figura 54. Diagrama de Solubilidade para uma basicidade (B_3) de 1,2 com Temperatura de $1600\text{ }^\circ\text{C}$. Onde C_2S , MW e L são respectivamente $2\text{ CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $\text{MgO}\cdot\text{FeO}$ e escória líquida. Adaptado de [49].

6. CONCLUSÕES

Com relação à caracterização da escória do FEA estudado pode concluir que:

- Wustita (FeO), Silicato de cálcio ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, C_2S e $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, C_3S) e Magnésio-wustita ($\text{MgO}\cdot\text{FeO}$) são as fases em maior quantidade na escória do FEA;
- A técnica de microscopia eletrônica de varredura aliada com o mapeamento de imagem realizado com o EDX confirmou os resultados obtidos com a DRX;
- A escória do FEA apresenta uma microestrutura bastante complexa e heterogeneia;

Considerando os resultados obtidos com a técnica de otimização da escória, pode-se concluir em relação à melhoria no percentual de FeO que:

- Existe uma boa correlação entre o percentual de FeO e a razão NO (Carbono total do banho/quantidade de Oxigênio que entra no FEA);
- A formulação proposta (**Equação 18**) adequou-se bem a realidade do FEA estudado e serviu como uma ferramenta de previsão da quantidade de oxigênio necessário para obtenção de um FeO objetivado;
- O valor real do FeO (média de 30,1%) foi coerente com o valor planejado durante a análise preliminar deste trabalho (30 % de FeO);
- O melhor resultado para o FEA estudado foi obtido com uma razão Carbono total/oxigênio de 0,735;
- Quanto mais cedo à escória sair pela porta, maior será o teor de Fe presente e, por conseguinte, maior as perdas no Rendimento Metálico. Por isso, procurou-se retardar a saída de escória do FEA modificando o programa de vazão de carburante;
- A escória teve um maior tempo de permanência no FEA que possibilitou menores perdas de Fe devido a uma melhor eficiência de redução do Carbono injetável (observe a **Equação 6**).

Com relação ao estudo dos diferentes casos de adição de escorificantes, pode-se concluir que:

- O caso C (34 kg/t de Cal calcítico com 10 kg/t de MgO injetado) é o melhor caso para a realidade do FEA estudado. Este apresentou o melhor índice de espumação, melhor ΔMgO e o melhor $\Delta T_{\text{liquidus}}$;
- A prática C refletiu em um menor consumo de refratário, menor consumo de eletrodo e de menor consumo de energia;
- Verificou-se uma boa correlação do índice de espumação com a basicidade (Curva com uma tendência exponencial crescente);
- O caso B (34 kg/t de Cal dolomítico) foi o caso que apresentou os piores resultados. Embora se pensasse que este poderia diminuir o consumo de refratário (maior quantidade de MgO no FEA devido a maior quantidade de cal dolomítica), verificou-se com ele o pior resultado de ΔMgO e conseqüentemente o maior consumo de refratário;
- Existe ainda uma grande oportunidade de melhoria da espumação da escória, uma vez que o melhor caso apresentou-se em uma zona distante da região de ótima espumação do diagrama de estabilidade para o sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$;
- Maior massa de cal dolomítica no FEA não garante um menor consumo de refratário. Este fato foi confirmado com o caso B;
- O MgO de saturação é dependente da basicidade. Quanto menor a basicidade, maior será o MgO de saturação;
- Todos os casos apresentaram gradientes de MgO negativos. Isso mostra que a escória do FEA em estudo tem um elevado potencial de consumo de refratários;
- O fato de a escória possuir elevados percentuais de Al_2O_3 ($\approx 10\%$), leva a mesma a ter altos níveis de MgO de saturação, explicando assim os elevados gradientes de MgO.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Verificar o %FeO ótimo que possibilite um bom rendimento metálico e que não interfira nas cinética das reações metalúrgicas;
- Verificar, com maior detalhes, a relação entre basicidade e índice de espumação do FEA estudado;
- Verificar uma equação forneça o valor do MgO de saturação para a condição do FEA estudado;
- Fazer um estudo cinético da evolução dos diferentes óxidos da escória;
- Elaborar uma rede neural para prevê o comportamento dos principais índices de controle do FEA estudado.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **Figueira, Renato Minelli.** *ACI – 504 Operação do FEA*. Belo Horizonte : GERDAU MODULOS DE ACIARIA, 2007.
2. Instituto Aço Brasil. *IAB*. [Online] [Citado em: 05 de 12 de 2010.] <http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/index.asp>
3. **SteelUniversity** www.steeluniversity.org. *Steel University*. [Online] Developed by International Iron and Steel Institute and. [Citado em: 05 de 12 de 2010.]
4. **Toulouevski, Yuri N. e Zinurov, Ilyaz Y.** *Innovation in Electric Arc*. Canada : springer, 2010.
5. **Rizzo, E. M.S.** *Introdução aos processos de refino primário dos aços nos fornos elétricos a arco*. São Paulo -Brasil : ABM, 2006.
6. **Nascimento, C.C.** Modelamento do Rendimento Metálico Em Fornos Elétricos a Arco. *Dissertação de Mestrado UFF*. 2008.
7. **Fruehan, Richard J.** *The making, shaping and treating of steel*. Carnegie Mellon University : The AISE Steel Foundation, 1998. Vol. 10.
8. **Falcone, V.** *Tecnologia de fabricação do Aço líquido*. Belo Horizonte : ABM, 1980. Vol.1.
9. Dicionário Da Língua Portuguesa. [Online] [Citado em: 05 de 12 de 2010.] <http://michaelis.uol.com.br/moderno/portugues/index.php?lingua=portugues-portugues&palavra=esc%F3ria>.
10. **Petrorius, E.** *Fundamentals of EAF and Ladle Slags and Ladle Refining Principles*. s.l. : Baker refractories, 1998.

11. *Slag Atlas*. **Eisenhutten, V. D.** September de 1996. 2.
12. **Costa e Silva, A. L.V.** *Termodinâmica Aplicada a Aciaria - Escória*. Volta Redonda- RJ - Brasil : s.n., 1998. 1.
13. **Turkdogan, E. T.** *Fundamentals of Steelmaking*. London : Institute of Materials, 1996.
14. **LeMar, D. e Petrorius, E.** Implementation of slag engineering techniques at CO-steel Raritan to Improve Melting and Refining Practices. 1999.
15. **Ghosh, A.** *SECONDARY STEELMAKING - Principles and Applications*. Kanpur, Indian : AICTE Emeritus Fellow, 2001.
16. **Ban-ya, S.** ISIJ International. 1993, p. 33.
17. **DUFFY, J. A. e INGRAM, M.** *Establishment of an Optical Scale for Lewis Basicity in Inorganic Oxyacids, Molten Salts, and Glasses. Vol. .. P.* s.l.: J. Am. Ceram. Soc., 1971. 93.
18. **Ghosh, A.** *Thermodynamic Fundamentals*. 2002.
19. **NAKAMURA, T., UEDA, Y. e TOGURI, J. M.** Critical review of optical basicity on metallurgical applications. 27-29 de June de 1998, pp. 146-149.
20. **Tromel, G.** Arch. Eisenhuttenwes. 1969, 40.
21. **H.H.Rodriguez e Morales, A.N.Ceneljo.** Decarburization and Slag Formation Model for EAF "Theoretical analysis of the interfacial phenomena during. 2001, steel research, pp. 298-303.
22. **Morales, R.D., et al.** A Mathematical Model for the Reduction Kinetics of Iron Oxide in Electric Furnace Slags by Graphite Injection. 1997, Vol. 37, ISIJ Internatio

23. **Nyssen, P., et al.** On-line EAF control with dynamic metallurgical model. 2005, AISTECH
24. **Fruehan, R. J.** Ironmaking and Steelmaking. 1976, p. 33.
25. **Min, D. J. e Fruehan, R. J.** Rate of reduction of FeO in slag by Fe-C Drops. 1992, Vol. 23, Metallurgical Transactions B.
26. **K.C.Mills e B.J.Keene.** Inter.Met.Rev. 1981, Vol. 26.
27. **L.R.Barret e A.G.Thomas.** J.Glass Technol. 1971.
28. **Y.E.Lee e Gaskell, D.R.** Metall. Trans. . 1974, Vol. 5.
29. **Kozakevith, P.** Viscosity of lime-silica melts between 1660^a to 2100 °C. *INTERNATIONAL symposium AIME.* 1959.
30. **GEMO, L.** MODELLIZZAZIONE DI ALCUNI PROCESSI DEL FORNO ELETTRICO AD ARCO. 2003.
31. **Riboud, Paul V., et al.** Improvement of Continuous Casting Powders. 1981, Fachberichte Hüttenpraxis Metallweiterverarbeitung, pp. 859-869.
32. **Pretorius, E. B. e Carlisle, R. C.** Foamy slag fundamentals and their practical applications to electric furnace steelmaking. 1988, Electric Furnace Conference Proceedings, pp. 275-292.
33. **A. Sima, E. Hossein.** The Effect Of Foamy Slag In The Electric. Isfahan Institute of Technology.
34. **Pfeifer, H., Kirschen, M. e Simões, J. P.** Thermodynamic analysis of EAF electrical energy demand. 2005, ECC Birmingham.

35. **R.Fortes e R.Costa.** *SCRAP OPTIMIZER SYSTEM (SOS)*. s.l. : GERDAU, 2009.
36. **Petrorius e Oltmann, H.** *EAF fundamentals*. s.l. : LWB refractories, 1992.
37. **Zhang, Y. e Fruehan, R. J.** *Metall Trans. B* 26B. 1995.
38. **H. S. Kim, D. J. Ming and J. H. Park.** *ISIJ International*. 2001, 41, pp. 317-324.
39. **W.B.Chrisóstomo, Pereira, C.L. e Silva, A.L.Costa e.** AVALIAÇÃO DA SOLUBILIDADE DE MGO EM ESCÓRIAS DE ACIARIA ATRAVÉS DE DIFERENTES MÉTODOS DE CÁLCULO. 2002.
40. **P.willians e Quin, J.** The Use of Slag Characterisation to Monitor Steelmaking Processes with Partircular Reference to Metallurgical Control and Refractory performance. 1986, SEASI MALAYSIA Conference.
41. Shimadzu. [Online] [Citado em: 05 de 12 de 2010.] <http://www.shimadzu.com.br/>.
42. Wikipédia. [Online] [Citado em: 5 de 12 de 2010.] <http://pt.wikipedia.org/wiki/Espectr%C3%B4metro>.
43. **Chaverini, V.** *Aços e Ferros Fundidos*. São Paulo : ABM, 1977. 4.
44. **Scapin, V. O.** Aplicação da fluorescência de raios X (WDXRF): Determinação da espessura e composição química de filmes finos. 2002.
45. **Cullity, B.D.** *Elements of X-ray diffraction*. 1978. 2.
46. **Souza, G. M.** *Estudo experimental de escórias de aciaria para fins de caracterização tecnológica como material de lastro ferroviário em viassinalizadas*. 2007.

47. Thermocalc. [Online] [Citado em: 05 de 12 de 2010.]
<http://www.thermocalc.com/Software.htm>.

48. **L.Chevrand.** Acidentes em Aciaria. *XXXV Seminário de Fusão, Refino e Solidificação de Metais*. 2004.

49. e-tech. [Online] LWB refractories. [Citado em: 05 de 12 de 2010.]
<http://etech.lwbref.com/Home/home.aspx>.