

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINIENSE
PÓLO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ESTUDO DA TAXA DE DESOXIDAÇÃO NO
REFINO SECUNDÁRIO EM AÇOS
DESOXIDADOS AO SILÍCIO E MANGANÊS

THALES BOTELHO

ORIENTADOR: Prof. Ph.D. José Adilson de
Castro

VOLTA REDONDA

2019



Thales Botelho

**ESTUDO DA TAXA DE DESOXIDAÇÃO NO REFINO SECUNDÁRIO
EM AÇOS DESOXIDADOS AO SILÍCIO E MANGANÊS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica. Área de concentração: Modelagem e Simulação de Processos Siderúrgicos

ORIENTADOR: Prof. Ph.D. José Adilson de Castro

COORIENTADOR: Prof. Ph.D. André L. V. da Costa e Silva

Volta Redonda

2019

THALES BOTELHO

ESTUDO DA TAXA DE DESOXIDAÇÃO NO REFINO SECUNDÁRIO EM AÇOS DESOXIDADOS AO SILÍCIO E MANGANÊS

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica. Área de concentração: Modelagem e Simulação de Processos Siderúrgicos

Aprovado em 22 de fevereiro de 2019.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Ph.D. José Adilson de Castro - Orientador
Universidade Federal Fluminense

Prof. Ph.D. André Luiz V. da Costa e Silva –Co-Orientador
Universidade Federal Fluminense

Prof. D.Sc.. Prof. Fernando Tadeu de Medeiros
Universidade Federal Fluminense

D.Sc. Bruno Amaral Pereira
Consultor / Vale

**Volta Redonda
2019**

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus pelas oportunidades e por ter me sustentado até aqui. Agradeço aos meus pais por serem meu maior incentivo e por sempre acreditarem em mim. À minha amada Adriane pela paciência e compreensão.

Agradeço aos amigos da Gerdau Cosigua Bruno Breder e Gabriel Medeiros por terem viabilizado a realização deste projeto e pela orientação. À equipe operacional do forno e forno panela pelas amostras e coleta de dados.

Agradeço ao Cnpq/Firjan pela concessão da bolsa via programa Inova talentos de 2017.

Agradeço ao meu orientador José Adilson de Castro e ao meu coorientador André Costa e Silva pelo apoio e por ter me ajudado a concluir mais esta etapa.

A todos vocês meus sinceros agradecimentos.

Resumo

O presente estudo buscou avaliar as características da desoxidação para aços desoxidados ao Si-Mn em aciarias que utilizam fornos elétricos a arco. Utilizando a metodologia DOE, foi visto que a atividade de oxigênio no forno panela, nos instantes iniciais do processo de refino secundário, depende quase que exclusivamente da atividade de oxigênio de vazamento no FEA, apresentando uma correlação de 0,77. O modo de adição do CaC₂ como desoxidante não demonstrou ter influência direta na desoxidação do aço. Utilizando a equação cinética de primeira ordem foram estimadas as constantes de desoxidação no início do processo no forno panela. Os valores obtidos experimentalmente foram $5,3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ e $3,6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Estes valores são superiores ao estimado para a redução do teor de oxigênio total baseado na energia de agitação que foi de $1,67 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. O modelo de escória mostrou uma fração sólida considerável na chegada ao forno panela entre 8% e 35% e a atividade da sílica na escória variando entre $4,5 \times 10^{-4}$ e $1,0 \times 10^{-4}$, valores bem abaixo do esperado. Assim, as limitações, potenciais e aplicabilidade do modelo são discutidas, visando definir as próximas etapas para um modelo completo de adições de ferro-ligas para os aços desoxidados ao Si-Mn

Palavras-chave: DOE, Aços ao Si-Mn, oxigênio, desoxidação, modelo físico, cinética, termodinâmica.

Abstract

This work has aimed to evaluate the deoxidation characteristics for Si-Mn deoxidized steels in steelmaking that use electric arc furnaces. Using the DOE methodology, it has been concluded that the oxygen activity in the ladle furnace in the beginning of the secondary refining process, depends almost exclusively on the oxygen activity in the FEA, presenting a correlation of 0.77. The way of addition of CaC₂ as a deoxidizer has not been shown to have a direct influence on the deoxidation of the steel. Using the first order kinetic equation, the deoxidation constants were estimated at the beginning of the ladle furnace process. The experimental values were $5.3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ and $3.6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. These values have been higher than that estimated for the reduction of the total oxygen content based on the agitation energy, which was $1.67 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. The slag model has showed a considerable solid fraction in the beginning of the ladle furnace with values between 8% and 35% and silicon oxide activity in the slag, ranging from $4.5 \cdot 10^{-4}$ to $1.0 \cdot 10^{-4}$, below that has been expected. Thus, the limitations, potentials and applicability of each model are discussed, aiming at defining the next steps for a complete model of ferro-alloys additions to Si-Mn steels.

Key words: DOE, Si-Mn steels, oxygen, deoxidation, physical model, kinetics, thermodynamic

Lista de Figuras

Figura 1 - Classificação Processos Siderúrgicos	14
Figura 2 - Estimativa de produção anual de aço por aciarias com fornos elétricos (FEA) e aciarias à oxigênio (BOF) nos Estados Unidos ⁽⁴³⁾	15
Figura 3 - Fases da fusão da sucata no FEA ⁽⁴⁵⁾	17
Figura 4 - Adição de ligas no vazamento do FEA para panela marcando início do refino secundário. Adaptado ⁽²⁾	18
Figura 5 - Estação de Refino Secundário Forno Panela ⁽²⁾	19
Figura 6 - Atividade do enxofre a 1600°C no sistema Fe-S e no sistema Fe-4%C-S ⁽¹¹⁾	25
Figura 7 - Equilíbrio de Desoxidação de Alguns Desoxidantes ⁽²⁾	27
Figura 8 - Variação de Oxigênio Solúvel Seguido da adição de Alumínio em Diferentes Métodos ⁽²⁰⁾⁽¹²⁾	32
Figura 9 - Variação de oxigênio solúvel em solução e total seguido da adição de silício ⁽²⁹⁾	33
Figura 10 - Barreira Energética para Nucleação Homogênea ⁽¹²⁾	34
Figura 11 - Efeito da energia de agitação sobre o grau de desoxidação ⁽²¹⁾	36
Figura 12 - Efeito da potência de agitação sobre a constante de remoção de oxigênio em diferentes reatores ⁽³⁷⁾⁽⁴⁷⁾	37
Figura 13 – Concentração de oxigênio total no aço líquido em função do tempo de rinsagem ⁽²¹⁾	38
Figura 14 – Reoxidação do Aço Durante Rinsagem no Forno Panela ⁽³⁶⁾	38
Figura 15 - Esquema de Funcionamento dos Softwares de Termodinâmica Computacional ⁽²²⁾	40
Figura 16 - Ilustração da Amostrador de Aço e as Posições Recomendadas para Análise no Aparelho de Espectrometria Ótica (26)	42
Figura 17 - Ilustração da Medição de Oxigênio Ativo e Temperatura do Aço Líquido (26)	42
Figura 18 - Ilustração da Amostragem de Escória no Forno Panela (26)	43
Figura 19 - Sequência de Amostragem para Identificação das Variáveis Críticas de Vazamento	46
Figura 20 - Sequência de Amostragens para Determinação Cinética de Remoção do Oxigênio do Aço.	49
Figura 21 - Estimativa de Escória Passante em uma das Corridas do Teste ⁽³⁹⁾	51
Figura 22 - Análise de Regressão Múltipla pelo Software MINITAB.....	54
Figura 23 - Pareto do Efeito das Variáveis de Vazamento sobre a Concentração de Oxigênio no Forno Panela	55
Figura 24 - $\ln((O_t - O_{eq}) / (O_i - O_{eq}))$ versus tempo	56
Figura 25 - Estimativa do Teor de Oxigênio Solúvel a Partir das Constantes Cinéticas da Equação de Primeira Ordem.....	57
Figura 26 - Estimativa de Si no Aço a partir das Constantes de Desoxidação	58
Figura 27 - Evolução do Oxigênio Solúvel ao Longo do Forno Panela.....	58
Figura 28 - Efeito da rinsagem no grau de desoxidação ^(21, 37) . Linha vermelha representa uma regressão linear para corridas agitadas por injeção de argônio.	60
Figura 29 - Variação da basicidade da Escória	62
Figura 30 - Evolução da Fração Sólida na Escória (28)	64
Figura 31 - Fração sólida na escória na chegada ao forno panela.....	64
Figura 32 - Variação da atividade da sílica até a chegada ao forno panela na corrida 1.	65

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Composição Química do 1010	41
Tabela 2 - Variáveis de processo de vazamento.....	47
Tabela 3 - Variáveis de Entrada Testadas	47
Tabela 4 - Comparação entre os Valores DOE e os Experimentais.....	48
Tabela 5 - Energias de Agitação das Corridas	59
Tabela 6 - Escória ao final do vazamento do FEA e o teor de CaO de saturação	62
Tabela 7 - Comparação entre os valores de basicidade estimados pelo modelo de escória e valores reais	63

Lista de Abreviaturas

$[M]$ – Desoxidante solúvel no aço líquido

(M_xO_y) – Produto da desoxidação do aço na forma de óxidos

k – Constante de equilíbrio

$a_{m_xo_y}$ - Atividade do produto da desoxidação

h_m – Coeficiente de atividade Henriana do elemento

h_o - Coeficiente de atividade Henriana do oxigênio

a_i – Atividade

γ_i^0 – Coeficiente de atividade raoultiana

X_i - Fração molar

γ_B – Coeficiente de atividade do elemento B

e_i^j – Coeficiente de interação do soluto i em j

K_{Si} – Constante de equilíbrio do silício

G_{i-o-i} – Energia de formação de células simétricas

$G_{i_xo}^0$ - Energia de formação de células assimétricas

η - Fator de ajuste

E_{ii-jj} – Energia de interação entre células simétricas

ω - Trabalho para formar um núcleo esférico homogêneo

σ - Tensão interfacial entre o aço líquido e o produto da desoxidação

r - Raio do núcleo

v - Volume molar do produto de desoxidação

k_B – Constante de Boltzman

k_m - Constante de transferência de massa do metal

k_{sl} - Constante de transferência de massa na escória

C_s - Concentração molar de escória.

C_m - Concentração molar de metal.

$X_{MO_\sigma}^*$ - Representa a fração molar do óxido na interface da escória

X_m^* - Fração molar da espécie metálica na interface

X_O^* - Fração molar de oxigênio na interface

M_M - Massa molar da espécie metálica e do oxigênio

MM_O - Massa molar do oxigênio

k_m^M - Coeficientes de transferência de massa no metal da espécie metálica

$k_{sl}^{MO_\sigma}$ - Coeficiente de transferência de massa na escória do óxido

O_0 - Concentração de oxigênio inicial

O_{eq} - Concentração do oxigênio de equilíbrio

O_t - Concentração de oxigênio no instante t

k_c - Constante cinética

ε' - Energia de agitação

k_{CaO} - Constante cinética da dissolução da cal

CaO_{sat} - Concentração de saturação na escória

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
1.1	Processo Siderúrgico.....	14
1.2	Forno Elétrico a Arco (Aciarias Elétricas).....	15
1.3	Refino Secundário	18
2	MOTIVAÇÃO	21
3	OBJETIVOS	22
3.1	Objetivo Geral.....	22
3.2	Os Objetivos Específicos	22
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
4.1	Desoxidação no Refino Secundário	23
4.2	Termodinâmica da Desoxidação.....	23
4.2.1	Comportamento das Soluções Diluídas – Lei De Henry.....	24
4.2.2	Interações Entre Solutos (Formalismo de Wagner).....	25
4.2.2.1	Termodinâmica da Desoxidação Complexa	26
4.2.2.2	Atividade dos Componentes da Escória.....	28
4.2.2.2.1	Modelo de Kapoor-Frohberg-Gaye.....	28
4.2.2.2.2	Modelo de Escória Ohta e Suito.....	30
4.3	Cinética da Desoxidação	31
4.3.1	Nucleação e Crescimento dos Produtos Da Desoxidação	33
4.3.2	Efeitos da Rinsagem na Desoxidação e Remoção de Inclusões.....	36
4.4	Termodinâmica Computacional e o Método Calphad.....	39
5	MATERIAIS E MÉTODOS	41
5.1	Aço Objeto de Estudo.....	41
5.2	Equipamentos Utilizados	41
5.2.1	Amostragem de Aço	41
5.2.2	Medição Oxigênio Solúvel e Temperatura.....	42
5.2.3	Amostragem de Escória.....	43
5.2.4	Análise Química do Aço.....	43
5.2.5	Análise Química da Escória	44
6	METODOLOGIA	45
6.1	Desenvolvimento do Modelo.....	45
6.2	Etapas Experimentais e Métodos de Ajuste para Evolução da Composição do Aço 46	
6.2.1	Identificação das Variáveis Industriais Críticas para Evolução do Si e O	46

6.2.2	Determinação da Cinética de Remoção do Oxigênio e Evolução do Si no Aço....	48
6.3	Etapas Experimentais e Métodos de Ajuste para Formação da Escória	50
6.3.1	Determinação da Escória Passante	50
6.3.2	Dissolução da Cal	52
7	RESULTADOS E DISCUSSÕES	54
8	CONCLUSÃO	67
9	SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS	68
10	REFERÊNCIAS	69

1 INTRODUÇÃO

1.1 Processo Siderúrgico

As usinas siderúrgicas, geralmente, são classificadas conforme os respectivos processos produtivos em integradas e semi-integradas ⁽²⁾. Em relação à tecnologia para a obtenção do aço líquido vai depender da matéria-prima a ser utilizada para a fabricação do aço ⁽²⁾.

Nas usinas integradas a fabricação do aço ocorre a partir da utilização de minério de ferro, neste caso é necessário que haja a etapa de redução nos altos fornos anterior à etapa de refino na aciaria. Nestas aciarias são utilizados os fornos à oxigênio (BOF), mais popularmente conhecidas como aciarias LD ⁽²⁾.

Nas usinas semi-integradas a fabricação do aço acontece a partir da utilização de sucata ou de ferro esponja. Neste caso a carga é fundida em fornos que utilizam a eletricidade, normalmente os fornos elétricos a arco (FEA) ⁽¹¹⁾. Esta é exatamente a rota utilizada pelo presente trabalho

A figura 1 ilustra resumidamente as diferenças entre as usinas integradas e semi-integradas.

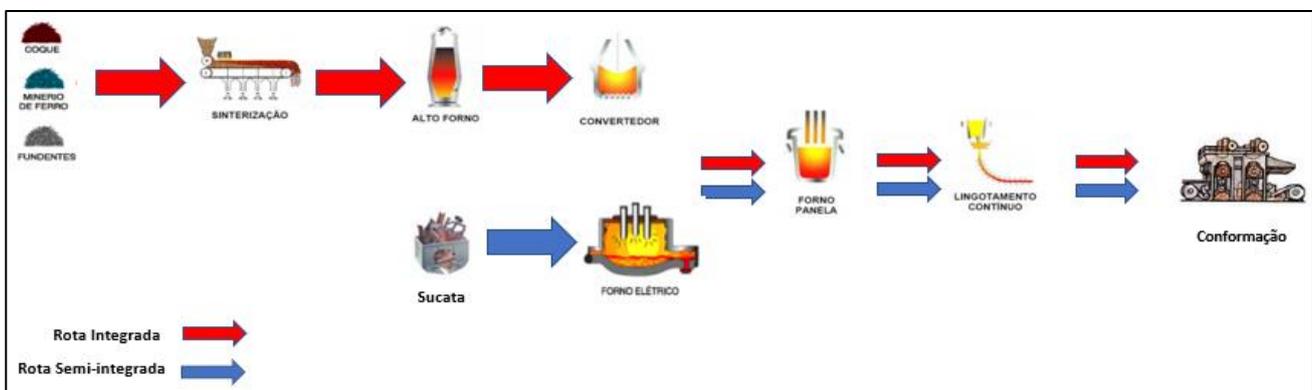


Figura 1 - Classificação Processos Siderúrgicos

1.2 Forno Elétrico a Arco (Aciarias Elétricas)

As aciarias com fornos elétricos e lingotamento contínuo surgiram a partir do conceito das “mini-mills” na década de 1960 ⁽¹⁾. O conceito de “mini-mill” associada à utilização dos fornos elétricos a arco ocorreu da necessidade de reduzir os custos na produção de aços para construção civil que até então eram produzidas pela rota integrada (alto forno e fornos à oxigênio) ⁽¹⁾.

Devido aos custos de implantação, avanços tecnológicos e a versatilidade dos fornos elétricos as aciarias elétricas representam atualmente uma proporção considerável na produção de aço ⁽¹⁾⁽¹¹⁾.

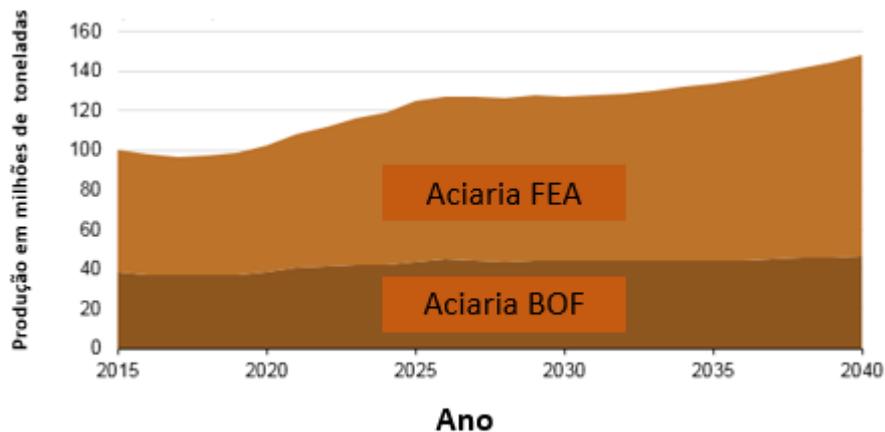


Figura 2 - Estimativa de produção anual de aço por aciarias com fornos elétricos (FEA) e aciarias à oxigênio (BOF) nos Estados Unidos ⁽⁴³⁾.

O ciclo de produção em uma aciaria com forno elétrico a arco se inicia com a montagem dos carregamentos de sucata. Nesta etapa, a montagem da carga nos cestos é feita de acordo com a densidade, tamanho e composição química ⁽⁴⁴⁾. A montagem é feita de maneira que, promova em um menor tempo possível a fusão da sucata de forma estável sem que haja queda de material sólido sobre os eletrodos ocasionando possíveis quebras ⁽⁴⁴⁾. A maior parte das operações contam com 2 ou 3 carregamentos ⁽⁴⁴⁾.



Figura 3 – Ciclo de produção com forno elétrico. Adaptado de ⁽⁴⁹⁾

Após a montagem dos cestos de carregamento, se inicia a etapa de fusão. Inicialmente a fusão da sucata ocorre devido à radiação do arco elétrico ⁽⁴⁴⁾. Conforme ocorre a fusão da sucata nas camadas superiores há a perfuração das camadas inferiores de sucata, de maneira que, o arco esteja sempre coberto pelo material que ainda não fundiu ⁽⁴⁴⁾. Este momento é marcado por uma alta instabilidade do arco elétrico ⁽¹¹⁾⁽⁴⁴⁾. Conforme a carga é fundida e há a formação de líquido no interior do forno, o arco elétrico se torna mais estável ⁽⁴⁴⁾. O fim da fusão é marcado por uma estabilidade ⁽⁴⁴⁾ do arco quando a maior parte da sucata já foi fundida e então se inicia o próximo carregamento ou a etapa de refino.

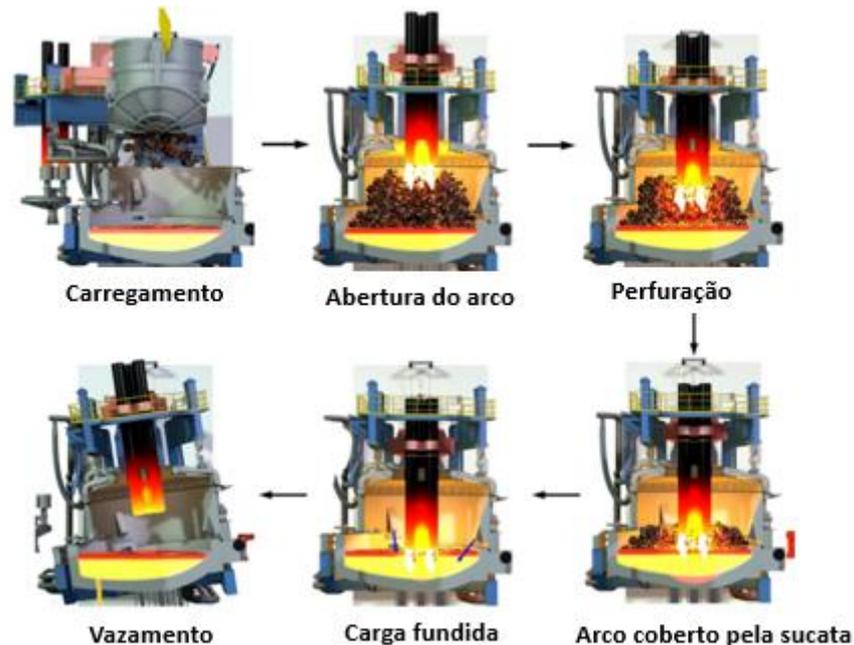
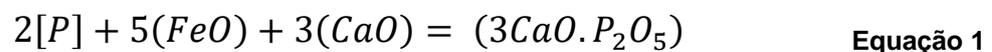


Figura 3 - Fases da fusão da sucata no FEA ⁽⁴⁵⁾.

Além da energia elétrica como fonte de calor para fusão da sucata, há ainda a energia química vinda dos queimadores, das reações de oxidação altamente exotérmicas e as reações de pós-combustão ⁽¹¹⁾⁽⁴⁴⁾.

Após a fusão dos carregamentos de sucata se inicia a etapa de refino. Devido às configurações dos fornos atuais privilegiarem uma fusão mais rápida, ou seja, uma injeção maior de oxigênio ⁽¹¹⁾, além da fusão, busca-se realizar a remoção do fósforo na etapa de refino. A equação 1 demonstra que, para desfosforação ocorrer é necessário que haja uma escória oxidada (FeO) e com alta basicidade (CaO) ⁽¹¹⁾. Além de que, temperaturas mais altas desfavorecem a remoção de fósforo do banho ⁽¹¹⁾.



Ajustadas as condições de vazamento como teor de fósforo, nível de oxidação e temperatura, inicia-se a etapa de vazamento do aço líquido para o processo de refino secundário.

1.3 Refino Secundário

O processo de refino secundário se inicia a partir das adições de ligas e escorificantes (CaO e CaF_2) no vazamento. A partir deste momento ocorrem a dissolução dos materiais adicionados e simultaneamente reações de desoxidação do aço e da escória. Após o vazamento, a panela é transportada para a estação de tratamento no forno panela.

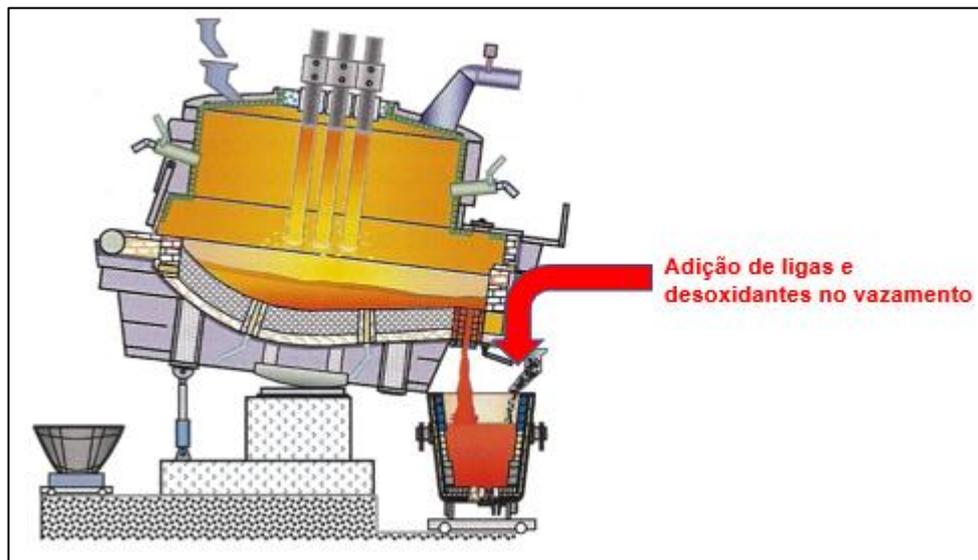


Figura 4 - Adição de ligas no vazamento do FEA para panela marcando início do refino secundário.
Adaptado ⁽²⁾

O forno panela é constituído basicamente de uma abóbada equipada com eletrodos (normalmente são utilizados três eletrodos), os sistemas de adição de ligas e amostragens de temperatura e composição, dispositivos para agitação do banho com injeção de gases inertes ou equipamentos eletromagnéticos, sistema de captação de fumos e dispositivos auxiliares para deslocamento do carro panela ⁽²⁾.

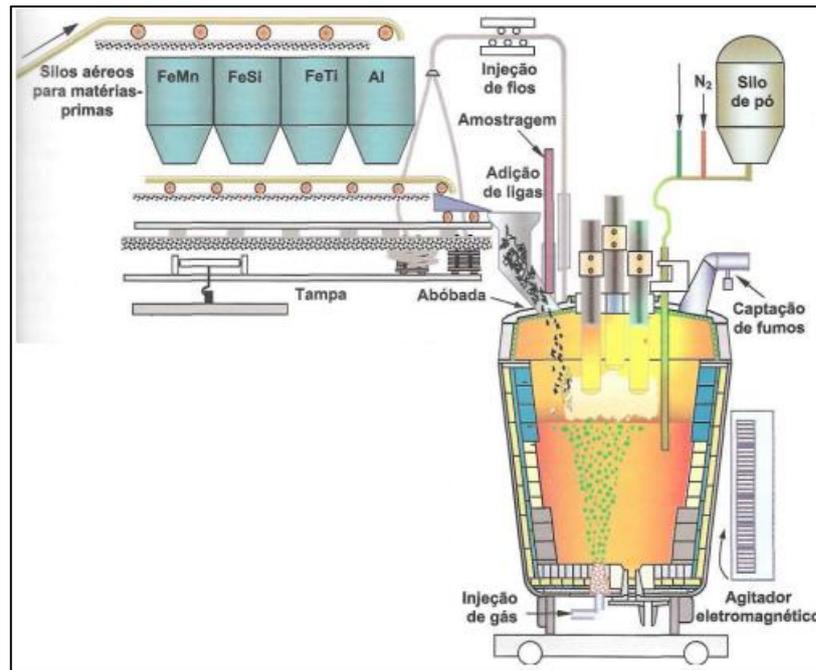


Figura 5 - Estação de Refino Secundário Forno Panela ⁽²⁾.

Após a chegada da panela com o aço líquido, o operador, realiza, primeiramente, a amostragem de temperatura e composição química do aço. Após o resultado das análises e com base na composição do aço a ser produzido são feitas as adições de ligas e o aquecimento da corrida.

As ligas adicionadas além de terem a função de ajuste de composição química atuam também como desoxidantes ⁽²⁾. Desta forma, parte do que está sendo adicionado não é necessariamente incorporado à composição química do aço. Sendo assim, as adições de ligas têm como função secundária controlar o grau de oxidação ⁽⁴⁾.

Em usinas que não possuem nenhum sistema de auxílio do cálculo de ligas, a estimativa das quantidades a serem adicionadas dependem da habilidade do operador. Entretanto, as variações intrínsecas ao processo impedem que o operador consiga saber qual o melhor momento para fazer os ajustes de composição química devido ao alto grau de oxidação do banho, ocasionando erros na quantidade adicionada.

Além do ajuste de composição química e controle da oxidação, a etapa de refino secundário tem os seguintes objetivos ⁽²⁾.

- Controle da temperatura
- Dessulfuração

- Controle da morfologia e remoção de inclusões não-metálicas.

Por ser uma etapa intermediária do processo da aciaria, normalmente o operador do forno panela tem que cumprir todos os objetivos citados em um intervalo de tempo limitado para não gerar interrupções entre as etapas do FEA e o lingotamento contínuo.

2 MOTIVAÇÃO

Os ajustes de composição química em unidades que não contam com nenhuma ferramenta de apoio, fazem com que as adições dependam da habilidade do operador do forno panela resultando em uma dispersão da quantidade de ligas adicionadas. Isto ocorre pois, entre uma corrida e outra há variações de processo como temperatura e nível de oxidação, que podem não ser percebida pelos operadores.

Outro fator que contribui para os desvios das adições é o tempo relativamente curto de processo, que faz com que algumas decisões sobre o controle de oxidação e ajuste de composição química tenham que ser antecipadas

A fim de reduzir o consumo de ligas e propor ferramentas que tenham uma precisão maior nos ajustes de composição química, alguns trabalhos e modelos têm sido propostos. Por exemplo, Das e Mukherjee ⁽⁵⁾ trabalharam na otimização das adições durante as operações de refino secundário e demonstraram o efeito adverso da concentração de oxigênio e da escória do FEA no consumo de ligas ⁽⁴⁾⁽⁵⁾. Anil e colaboradores ⁽⁴⁾ criaram um modelo de otimização de adições de ligas para uma aciaria LD sem que seja necessária qualquer intervenção do operador. Kevin, ⁽¹⁰⁾ utilizando o conceito de fluxos acoplados, também desenvolveu um modelo capaz de prever a composição química durante o processo de refino secundário.

Baseado na necessidade de criar uma ferramenta que auxilie na correção de composição química, o estudo atual visa propor um modelo de predição do teor de oxidação do aço entre o vazamento e a chegada ao forno panela. Sendo assim, a abordagem sob a cinética do processo de desoxidação permite prever o tempo necessário, entre estas duas etapas, para se atingir determinada concentração de oxigênio no aço possibilitando evitar as variações de composição química e adições de ligas incorretas no forno panela.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é criar um modelo que seja capaz de prever a variação da atividade de oxigênio no aço de acordo com as adições e as condições de vazamento no forno elétrico a arco (FEA).

3.2 Os Objetivos Específicos

- Identificação das variáveis industriais críticas de vazamento no FEA para a evolução do Si e O
- Determinar as constantes de desoxidação no forno panela e ser capaz de prever o teor de oxigênio solúvel no aço
- Modelar e prever a formação de escória na panela em função da escória passante, aço vazado e adições realizadas.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Desoxidação no Refino Secundário

A operação de desoxidação tem como objetivo retirar parte do oxigênio contido no aço líquido ⁽¹¹⁾. Os agentes desoxidantes mais comuns são: alumínio, silício e manganês ⁽²⁾. Enquanto o alumínio é normalmente adicionado como metal puro, o silício e o manganês são adicionados sob a forma de ferro ligas ⁽⁹⁾.

No forno panela durante o tratamento da corrida há uma série de reações químicas acontecendo simultaneamente. O que a grande maioria delas tem em comum é que são influenciadas de diferentes maneiras pelo teor de oxidação do banho ou da escória.

O rendimento e a incorporação dos elementos de liga no aço também são afetados pelo grau de oxidação ⁽¹¹⁾⁽¹⁰⁾. Desta forma, pelo fato do objetivo do presente trabalho ser criar um modelo que seja capaz de prever o oxigênio no aço na chegada ao forno panela, de acordo com as adições, somente as reações de desoxidação serão detalhadas.

4.2 Termodinâmica da Desoxidação

A reação de desoxidação do aço pode ser representada da seguinte maneira:



Onde, M representa o desoxidante, e M_xO_y é o produto da desoxidação. A constante de equilíbrio para equação 2 é:

$$k = \left\{ \frac{a_{m_x O_y}}{[h_m]^x [h_o]^y} \right\} \quad \text{Equação 3}$$

A atividade do produto da desoxidação na equação 2 é representada por $a_{m_x O_y}$, enquanto que a atividade do oxigênio e do desoxidante utilizado no aço são dados pela atividade Henriana h_m e h_o ⁽¹⁰⁾.

Para compreender o conceito de atividade Henriana é necessário conhecer o comportamento das soluções diluídas e como a interação entre os solutos afetam a atividade das demais espécies em solução.

4.2.1 Comportamento das Soluções Diluídas – Lei De Henry

Pode-se definir a atividade para soluções diluídas, como é o caso da maioria dos aços, onde as concentrações dos solutos (C, O, Si, etc) são inferiores a 1%, conforme a lei de Henry ⁽¹²⁾.

$$a_i = \gamma_i^0 X_i \quad \text{Equação 4}$$

Onde, γ_i^0 representa o desvio da idealidade para soluções diluídas e X_i a fração molar. Entretanto, a fração molar é uma unidade muito pouco utilizada em siderurgia. É mais conveniente expressar a atividade em função da percentagem em peso ⁽¹¹⁾.

Se a quantidade de soluto estiver em uma faixa de composição em que a lei de Henry é obedecida, pode-se expressar a atividade henriano como:

$$h_i = w_i \quad \text{Equação 5}$$

Uma vez que a lei de Henry é válida apenas para soluções infinitamente diluídas, o coeficiente de atividade henriano $f_i = \frac{\gamma_i}{\gamma_i^0}$ é usado como uma medida de afastamento da lei de Henry para o conteúdo de soluto finito em soluções diluídas.

4.2.2 Interações Entre Solutos (Formalismo de Wagner)

Sabe-se que os solutos em um sistema de solução multicomponente interagem uns com os outros e assim influenciam as atividades dos outros solutos ⁽¹²⁾.

Em vários casos, o comportamento dos solutos é alterado pela presença de outro soluto na solução, especialmente quando os dois solutos interagem entre si ⁽¹¹⁾, conforme mostra a figura 6.

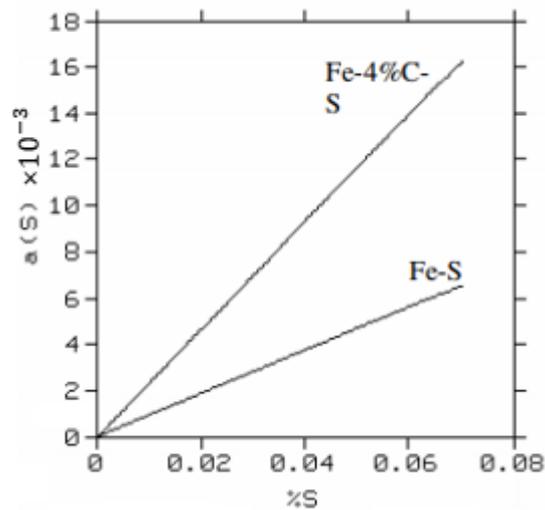


Figura 6 - Atividade do enxofre a 1600°C no sistema Fe-S e no sistema Fe-4%C-S ⁽¹¹⁾.

Wagner ⁽¹⁴⁾ analisou o comportamento destas soluções e identificou a função $\gamma_B = f(X_A, X_B, X_C, \dots)$ ⁽¹³⁾. Ele propôs um formalismo matemático que se ajusta bastante ao comportamento real das soluções multicomponentes diluídas ⁽¹¹⁾.

O procedimento de Wagner foi o desenvolvimento em uma série de Taylor da função $\ln \gamma_B$ para um sistema multicomponente (A-B-C-D-E) ⁽¹³⁾.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_0 + X_B \varepsilon_B^B + X_C \varepsilon_B^C + X_D \varepsilon_B^D + X_E \varepsilon_B^E \quad \text{Equação 6}$$

Representando a equação em porcentagem em massa, tem-se:

$$\log f_i = \sum_{j=2}^c e_i^j (\% j) \quad \text{Equação 7}$$

Onde, $e_i^j = \left[\frac{\partial (\log f_j)}{\partial w_i} \right]$.

Embora pelo formalismo de Wagner haja termos de mais alta ordem e que permitem calcular a atividade do soluto i em regiões em que há desvio em relação a lei de Henry ⁽¹¹⁾, a equação acima refere-se somente aos termos de primeira ordem. Experimentalmente, basta a determinação dos parâmetros de interação em função da temperatura e do solvente ⁽¹³⁾.

4.2.2.1 Termodinâmica da Desoxidação Complexa

Na literatura normalmente a desoxidação é classificada de duas maneiras: desoxidação simples, quando é utilizado somente um desoxidante, e desoxidação complexa quando se utiliza mais de um desoxidante ⁽¹²⁾.

Na prática, a maioria dos processos industriais utiliza a desoxidação complexa⁽¹⁰⁾, como por exemplo, a desoxidação com: Si-Mn, Si-Mn-Al, Ca-Si, e Ca-Si-Al .

Uma das vantagens da desoxidação complexa é que com o uso combinado de mais de um desoxidante é possível atingir menores concentrações de oxigênio ⁽¹²⁾.

Considere a desoxidação pelo silício.

$$K_{Si} = \frac{[h_{Si}][h_O]^2}{(a_{SiO_2})} = \frac{[W_{Si}][W_O]^2}{(a_{SiO_2})} \quad \text{Equação 8}$$

Se somente o silício for adicionado, então o produto da desoxidação é sílica pura ($a_{SiO_2} = 1$). Por outro lado, a adição simultânea de FeSi e FeSiMn em proporções adequadas levam a formação do composto líquido MnO-SiO₂ ⁽¹²⁾. Conseqüentemente, a_{SiO_2} é menor que 1, e então o produto $[W_{Si}][W_O]^2$ é inferior ao obtido pela a adição somente do FeSi ⁽¹²⁾. Portanto, para certa concentração de Si no aço o teor de oxigênio será inferior para a desoxidação complexa ⁽¹²⁾⁽¹⁰⁾.

O motivo da desoxidação complexa ser mais eficiente que a desoxidação simples, é uma maior interação entre os solutos o que influencia a atividade das outras espécies, neste caso o oxigênio⁽¹²⁾⁽¹⁰⁾.

A figura 7 mostra o poder de desoxidação de alguns desoxidantes. Na figura são observadas a não linearidade das curvas de equilíbrio ⁽¹⁰⁾. O resultado é que mesmo em situações de desoxidação simples a interação entre os outros solutos influencia o comportamento da atividade, situação que é mais intensa na desoxidação complexa ⁽¹⁰⁾.

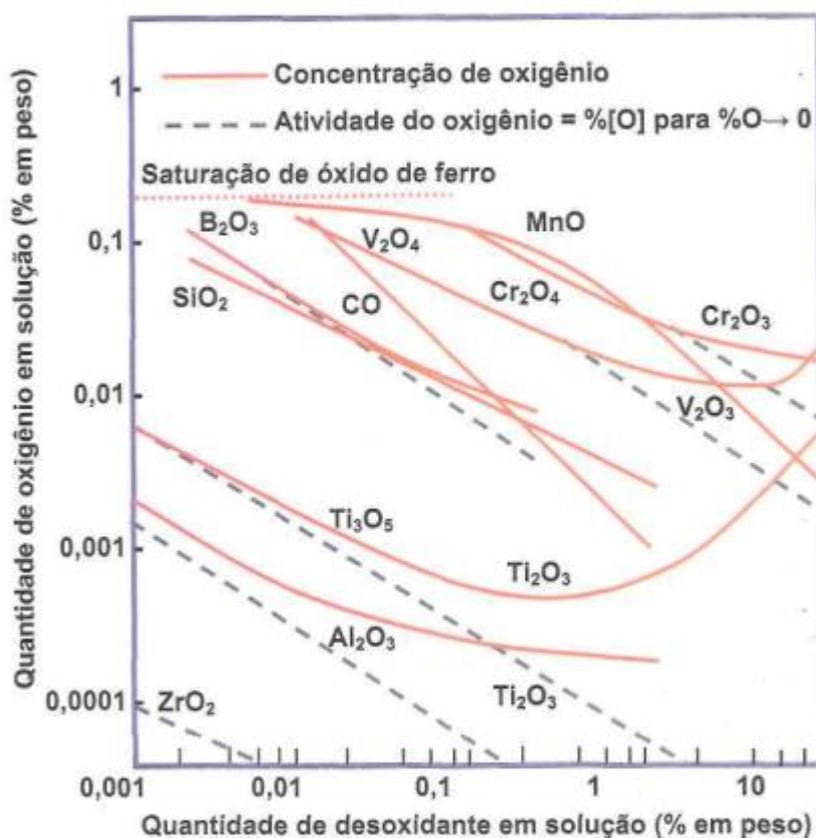


Figura 7 - Equilíbrio de Desoxidação de Alguns Desoxidantes ⁽²⁾.

Para os cálculos de equilíbrio envolvendo a desoxidação complexa é necessário dados que relacione a atividade e a composição no sistema de interesse, além dos valores de K, dos coeficientes de interação das atividades ⁽¹⁰⁾ e das atividades dos óxidos da escória

Segundo Gosh ⁽¹²⁾, os cálculos termodinâmicos que envolvem a desoxidação complexa devem objetivar:

- A estimativa da percentagem em peso dos elementos desoxidantes e do oxigênio em solução quando o equilíbrio é atingido ⁽¹²⁾,
- A estimativa da composição dos óxidos formados pela desoxidação em equilíbrio com o aço líquido ⁽¹²⁾,

Dentre as dificuldades que poderiam ser apontadas para os cálculos de equilíbrio, seria a ausência de dados na forma de equações que relacionem composição e atividade nos sistemas de óxidos ⁽¹⁰⁾ e a utilização de procedimentos iterativos para a solução das equações do formalismo de Wagner ⁽¹⁰⁾. Atualmente esta não é mais uma barreira devido às ferramentas computacionais disponíveis, como o Thermo-calc, capazes de executarem os cálculos de interação e determinar uma série de parâmetros termodinâmicos. Além disso, há trabalhos como o do Ohta Suito ⁽⁴⁸⁾ que relacionam a atividade composição e atividade de escórias através de equações.

4.2.2.2 Atividade dos Componentes da Escória

Conforme foi descrito no tópico anterior, uma parte dos óxidos da escória é resultado das reações que ocorrem no metal líquido, em geral a desoxidação ⁽¹²⁾. O produto desta desoxidação gera então uma diferença de potencial termodinâmico entre o oxigênio da escória e do banho metálico, fazendo com que as reações metal-escória caminhem na direção de diminuir estas diferenças, ou seja, para o equilíbrio termodinâmico ⁽¹⁰⁾ ⁽¹¹⁾.

As atividades dos óxidos da escória representam a “tendência de reação química” ⁽⁴⁶⁾ entre as fases ⁽¹⁰⁾. De maneira que, se for conhecido como estas atividades variam em função da composição química é possível determinar as concentrações dos elementos solúveis em equilíbrio no banho ⁽¹⁰⁾⁽¹²⁾.

Entretanto, devido à complexidade da natureza da escória as determinações das atividades dos óxidos não são simples de serem feitas ⁽¹²⁾. Existem uma série de modelos que visam exatamente determinar a atividade dos óxidos. Neste trabalho serão descritos apenas dois modelos.

4.2.2.2.1 Modelo de Kapoor-Frohberg-Gaye

Kapoor e Frohberg⁽¹⁶⁾ estabeleceram equações de energia livre de mistura e atividades de sistemas binários e ternários baseados na termodinâmica estatística ⁽¹⁰⁾. O modelo assume que a estrutura da escória é dividida em células de maneira que, cada oxigênio (ânion) é cercado por cátions ⁽¹⁰⁾ ⁽¹¹⁾. Desta maneira, o modelo admite a

existência de células simétricas do tipo i-O-i (ex. Si-O-Si) e assimétricas do tipo i-O-j (ex. Ca-O-Si) ⁽¹¹⁾.

Segundo Costa e Silva ⁽¹¹⁾, os principais parâmetros do modelo consistem na energia de formação de células assimétricas e na energia de interação entre células. Entretanto, a energia de formação de células assimétricas é determinada a partir da energia de formação de células simétricas, conforme a equação a seguir.

$$G_{i-o-i} = \eta G_{i_x O}^0 \quad \text{Equação 9}$$

Onde η é um fator de ajuste que depende do número de átomos de oxigênio no óxido e na célula.

A energia associada a formação de uma célula assimétrica a partir de células simétricas é dada por:

$$G_{i-o-j} = w_{ij} + \eta_i G_{i_x O_y}^0 + \eta_j G_{j_x O_y}^0 \quad \text{Equação 10}$$

Onde W_{ij} pode depender da concentração dos óxidos constituintes.

Costa e Silva ⁽¹¹⁾ afirma que o modelo assume que as interações entre células obedecem às seguintes regras:

- Assume-se que as interações entre células semelhantes já estejam consideradas em sua energia de formação.
- As interações entre células diferentes seguem as regras de aditividade

$$E_{ii-jj} = 2E_{ij-ii} \quad \text{Equação 11}$$

$$E_{ij-kk} = E_{ik-kk} + E_{jk-kk}$$

Onde o termo restante, E_{ij} pode depender da concentração do óxido do cátion de mais alta carga.

Gaye et al ⁽¹⁷⁾ utilizou os conceitos físico-químicos de Kapoor e Froberg para a aplicação em um sistema multicomponente de óxidos onde a configuração mais provável do sistema é calculada, determinando-se o número de cada tipo de par presente no sistema através da termodinâmica estatística ⁽¹¹⁾.

O modelo utilizado pelo banco de dados SLAG do software Thermo-calc foi adaptado supondo que cada um dos pares possíveis é uma espécie termodinâmica que constitui a escória e transformando as energias de formação e de interação em coeficientes de um modelo de uma solução substitucional ⁽¹¹⁾.

A energia livre de Gibbs do óxido no estado líquido levando em conta as três formas de energia descritas podem ser calculadas da seguinte maneira.

$$G^L = \sum_i \sum_i x_{ii} G_{i-o-i} + x_{ij} G_{i-o-j} + \sum_i \sum_j n_{i-j} E_{ij} + RT \sum_i \sum_i x_{ij} \ln x_{ij} \quad \text{Equação 12}$$

Os termos x representam as concentrações das células presentes no líquido, cuja variação é limitada pela concentração dos óxidos formadores da escória e que são determinadas através da minimização da energia de Gibbs da mistura líquida para uma dada composição ⁽¹¹⁾. Os termos se referem ao número de pares de células que interagem determinados da mesma forma ⁽¹¹⁾.

4.2.2.2.2 Modelo de Escória Ohta e Suito

Segundo Ohta e Suito ⁽⁴⁸⁾, as atividades dos óxidos na escória da panela que apresentam uma alta basicidade, oferecem as mais indispensáveis análises termodinâmicas do processo de refino como a dessulfuração, desoxidação e entre outros.

Utilizando a técnica de equilíbrio metal-escória e análise de regressões múltiplas, Ohta e Suito foram capazes de determinar as atividades da sílica e da alumina, além de terem sido capazes também de determinar o coeficiente de atividade do FeO e MnO.

$$\log a_{SiO_2} = 0,036(\text{peso} - \%MgO) + 0,061(\text{peso} - \%Al_2O_3) + 0,123(\text{peso} - \%SiO_2) - \frac{0,595(\text{peso} - \%SiO_2)}{\text{peso} - \%CaO} - 6,456 \quad \text{Equação 13}$$

$$\log a_{Al_2O_3} = \frac{-0,275 (\text{peso} - \%CaO) + 0,167(\text{peso} - \%MgO)}{\text{peso} - \%SiO_2} + 0,033(\text{peso} - \%Al_2O_3) - 1,560$$

Equação 14

As equações determinadas por Ohta e Suito ⁽⁴⁸⁾ têm sido utilizadas em alguns trabalhos e oferecem na prática uma boa aproximação para escórias com baixo teor de oxidação (FeO+MnO).

4.3 Cinética da Desoxidação

A compreensão dos fenômenos metalúrgicos que ocorrem durante o refino exige um bom entendimento tanto da termodinâmica quanto da cinética ⁽¹⁰⁾. Enquanto a termodinâmica nos permite saber para qual direção as reações caminham, somente a cinética é capaz de dizer se de fato as condições de equilíbrio termodinâmico são possíveis de serem atingidas em um tempo razoável ⁽⁴⁶⁾. Além do mais, a maior parte dos processos metalúrgicos raramente atingem o equilíbrio ⁽¹⁰⁾. O resultado, é que informações relacionadas aos fatores cinéticos que controlam as taxas de reações são de grande importância para que se obtenha um maior controle dos processos metalúrgicos ⁽¹⁰⁾.

Segundo Gosh ⁽¹²⁾, a cinética da reação de desoxidação consiste dos seguintes passos

1. Dissolução do desoxidante no aço líquido
2. Reação química entre o oxigênio dissolvido e o desoxidante
3. Nucleação do produto da desoxidação
4. Crescimento dos núcleos produtos da desoxidação.

A figura 8 ilustra como ocorre a remoção do oxigênio solúvel através da adição do alumínio como desoxidante. A explicação para a taxa de desoxidação ser tão intensa no primeiro momento deve-se às etapas 2,3 e 4 ocorrerem a uma alta velocidade ⁽¹²⁾.

A etapa 1 vai depender de como ocorre a dissolução do desoxidante. Após a fusão, para a dissolução do desoxidante é necessário que haja mistura e homogeneização do banho. Isto vai decorrer da convecção, seja causada por agitação externa ou por diferenças de densidade. Entretanto, o processo de dissolução pode

ser retardado se houver a formação de uma camada de óxidos ao redor da partícula (12).

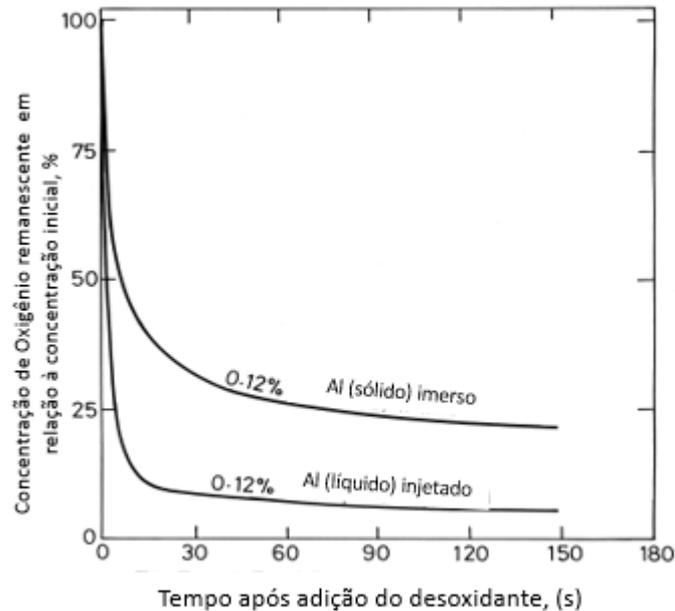


Figura 8 - Variação de Oxigênio Solúvel Seguido da adição de Alumínio em Diferentes Métodos⁽²⁰⁾⁽¹²⁾.

Além das etapas descritas por Ghosh, há ainda a etapa de remoção dos produtos de desoxidação formados pela remoção do oxigênio dissolvido no aço. O oxigênio em solução mais o oxigênio dos óxidos resultantes da desoxidação, que ainda não foram removidos para escória, compõem o teor de oxigênio total.

Miyashita ⁽²⁹⁾ utilizando o silício como desoxidante demonstrou como as concentrações de oxigênio em solução no aço e oxigênio total variam em função do tempo. Nota-se que os instantes iniciais, mesmo utilizando um desoxidante mais fraco, o início da desoxidação é marcado por uma alta taxa de remoção do oxigênio em solução no aço devido à nucleação dos produtos da desoxidação. Por outro lado, a diminuição do teor de oxigênio total ocorre de forma mais lenta devido aos mecanismos de remoção de inclusões.

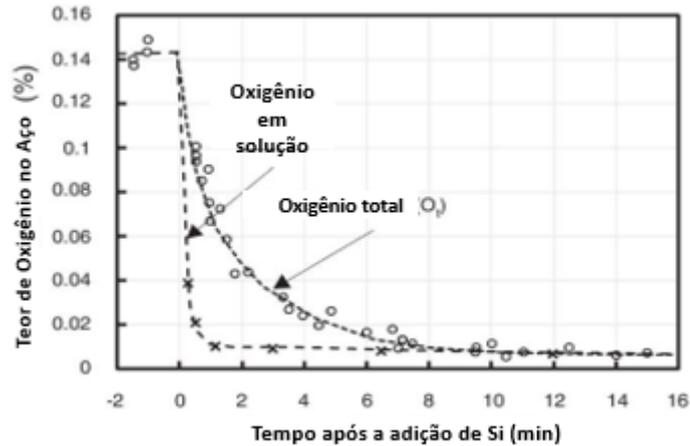


Figura 9 - Variação de oxigênio solúvel em solução e total seguido da adição de silício⁽²⁹⁾

4.3.1 Nucleação e Crescimento dos Produtos Da Desoxidação

A desoxidação envolve a formação de novas fases (óxidos) produtos da reação. Estas novas fases são formadas pelo processo de nucleação e crescimento ⁽¹²⁾. A nucleação refere-se à formação de um pequeno núcleo da nova fase com capacidade de crescimento ⁽¹²⁾. Tal núcleo (também chamado de núcleo crítico) tem a dimensão da ordem de 10 \AA ⁽¹²⁾.

De acordo com a literatura o trabalho necessário para formar um núcleo esférico homogêneo é:

$$\omega = 4\pi r\sigma + \frac{4}{3}\pi r^3 \left(\frac{\Delta G}{v}\right) \quad \text{Equação 15}$$

Onde, σ é tensão interfacial entre o aço líquido e o produto da desoxidação, r é o raio do núcleo, ΔG é variação de energia livre da reação por mol e v é o volume molar do produto de desoxidação.

A figura 10 representa a curva $\omega \times r$ da equação 15. No ponto que $r > r^*$, o núcleo cresce espontaneamente, e então o r^* refere-se ao raio crítico do núcleo.

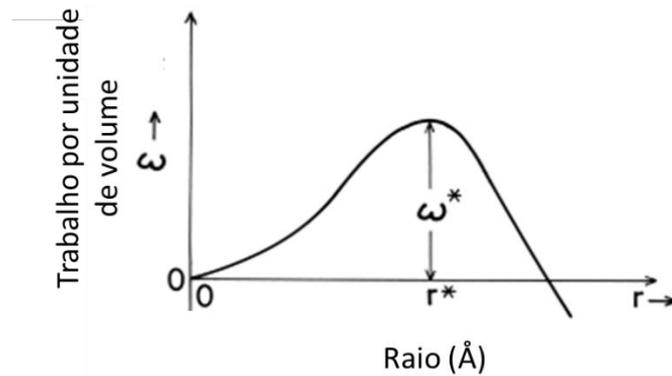


Figura 10 - Barreira Energética para Nucleação Homogênea ⁽¹²⁾

No ponto $r=r^*$

$$\frac{d\omega}{dr} = 0, \text{ e portanto, } r^* = -\frac{2\sigma v}{\Delta G} \quad \text{Equação 16}$$

O trabalho no raio crítico é dado pela combinação das equações 15 e 16, sendo:

$$\omega^* = (16\pi\sigma^3 v^2)/3(\Delta G^2) \quad \text{Equação 17}$$

A taxa de formação do núcleo em termos do número crítico de núcleos por unidade de volume por segundo (\dot{N}) é:

$$\dot{N} = A \exp\left(\frac{\omega^*}{nk_B T}\right) \quad \text{Equação 17}$$

\dot{N} Aumenta se ω^* diminui, o que ocorre se (ΔG^2) aumentar. A variação de energia livre da reação teria que na verdade ser negativa para que a reação de desoxidação ocorra. Portanto um aumento de (ΔG^2) significa que a desoxidação está ocorrendo ⁽¹²⁾.

Sendo,

$$\frac{Q}{K'_M} = \frac{(a_{M_xO_y})}{\underbrace{[h_M]^x [h_O]^y}_{\left\{ \frac{(a_{M_xO_y})}{[h_M]^x [h_O]^y} \right\}_{Equilíbrio}}} \quad \text{Equação 18}$$

Para o produto da desoxidação simples, tem-se

$$\frac{Q}{K'_M} = \frac{[[W_M]^x [W_O]^y]}{[W_M]^x [W_O]^y} \quad \text{Equação 19}$$

O inverso de Q/K'_M é conhecido como razão de supersaturação (X) e é maior que 1. Quanto mais negativo ΔG , maior será o (X). Portanto, quanto maior for a taxa de nucleação maior será a supersaturação ⁽¹²⁾.

De maneira geral, tem-se chegado à conclusão que quando o desoxidante é adicionado ocorre uma rápida nucleação dos produtos da desoxidação ⁽¹²⁾. Esta é a causa de a redução de oxigênio ser tão intensa nos instantes iniciais. Entretanto, a supersaturação no banho diminui drasticamente, diminuindo ou até cessando a nucleação de novos núcleos ⁽¹²⁾. Porém, o crescimento dos núcleos por difusão contribui para que mesmo assim a quantidade de oxigênio solúvel continue diminuindo ⁽¹²⁾.

Diante do que foi dito pode-se concluir que se a reação de desoxidação acompanhada simultaneamente pela nucleação e o crescimento foram completos, o equilíbrio pode ser atingido em questão de segundos ⁽¹²⁾. Entretanto, quando a desoxidação passa a ocorrer a uma taxa menor, o que ocorre em um segundo momento, é necessário uma mistura e homogeneização maior para que se possa atingir o equilíbrio ⁽¹²⁾. Porém, mesmo em laboratório isto leva alguns minutos o que pode ser uma das causas para uma taxa menor de desoxidação ⁽¹²⁾.

4.3.2 Efeitos da Rinsagem na Desoxidação e Remoção de Inclusões

Conforme demonstrado por Miyashita ⁽²⁹⁾ o teor de oxigênio total diminui mais lentamente que o teor de oxigênio dissolvido. Da mesma forma, embora inicialmente a remoção de oxigênio solúvel apresente uma taxa maior, em um segundo momento a taxa de desoxidação também passa a ser mais lenta. Segundo Ghosh ⁽¹²⁾ no item anterior, é necessário que haja uma maior mistura e homogeneização do banho para que o processo de remoção do oxigênio solúvel e total possa prosseguir.

Sabe-se que, durante o refino secundário, a agitação do aço líquido influencia na remoção dos produtos da desoxidação ⁽³⁴⁾ e na homogeneização da concentração de oxigênio em solução no aço. Suzuki e colaboradores ⁽²¹⁾ demonstraram como a energia de agitação interfere no grau de desoxidação.

A conclusão de Suzuki e colaboradores ⁽²¹⁾ é que uma maior energia de agitação tende a aumentar a taxa de remoção de oxigênio total, ou seja, oxigênio em solução mais oxigênio dos produtos da desoxidação. Entretanto, a taxa de remoção atinge um valor máximo e depois disso o aumento da energia de agitação deixa de ser eficiente na desoxidação. Os motivos estariam ligados à erosão do revestimento refratário, a reoxidação provocada pela exposição do aço líquido e o aprisionamento de escória devido à agitação excessiva ⁽²¹⁾⁽¹²⁾.

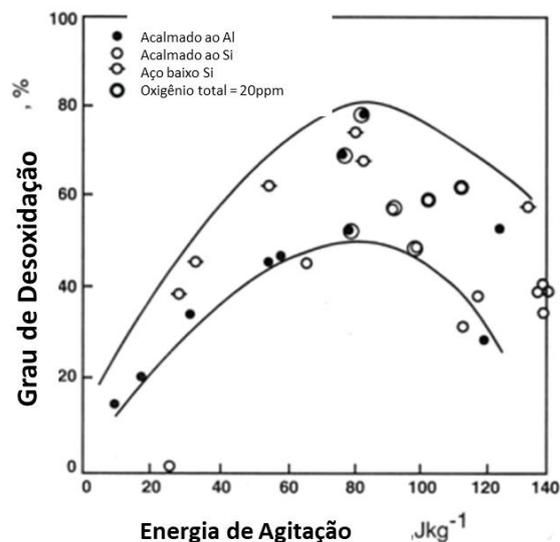


Figura 11 - Efeito da energia de agitação sobre o grau de desoxidação ⁽²¹⁾

Recentemente, Zang e Thomas ⁽³⁷⁾ correlacionaram a potência de agitação em diferentes processos de refino secundário com o valor da constante cinética de redução do oxigênio total ⁽⁴⁷⁾. O resultado foi semelhante ao obtido por Suzuki e colaboradores ⁽²¹⁾, em que ficou demonstrado haver a existência de uma potência máxima de agitação ⁽⁴⁷⁾.

A potência de agitação da rinsagem pode ser estimada conforme a equação 20.

$$\dot{\varepsilon} = 14,23 \left(\frac{\dot{V}T}{M} \right) \log \left(\frac{1 + H}{1,48 P_0} \right) \quad \text{Equação 20}$$

Onde, $\dot{\varepsilon}$ é potência de agitação (w/ ton), \dot{V} vazão do gás (Nm³/min), T temperatura do banho (K), M massa do banho (ton), H altura do metal líquido (m), pressão do gás na superfície (atm).

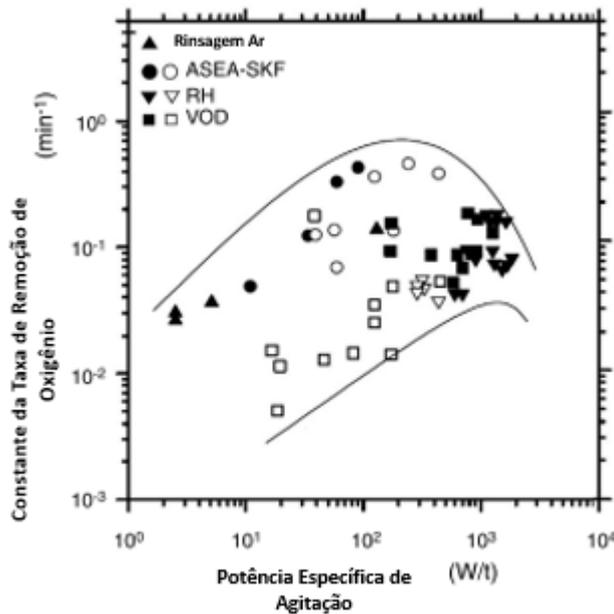


Figura 12 - Efeito da potência de agitação sobre a constante de remoção de oxigênio em diferentes reatores ⁽³⁷⁾⁽⁴⁷⁾

Suzuki e colaboradores ⁽²¹⁾ também analisaram como a concentração do oxigênio total variava em função do tempo. A figura 13 mostra que com um maior tempo de rinsagem, o teor de oxigênio total tende a se aproximar de um estado estacionário.

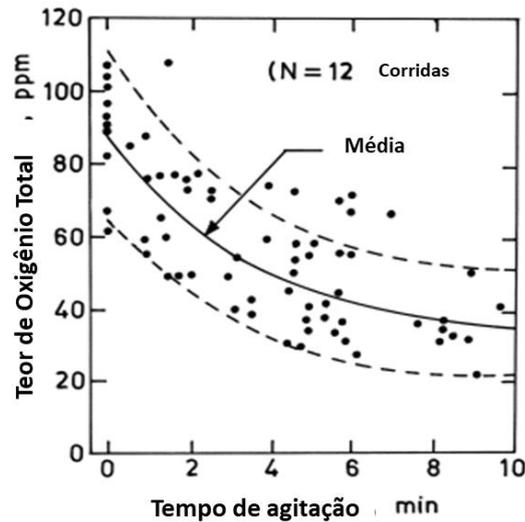


Figura 13 – Concentração de oxigênio total no aço líquido em função do tempo de rinsagem ⁽²¹⁾

A causa para que as concentrações de oxigênio se aproximem de um estado estacionário deve-se a reoxidação que ocorre simultaneamente ao processo de desoxidação, principalmente pela exposição do aço e pela “disputa” pelo oxigênio entre os óxidos mais estáveis, SiO₂ resultante dos produtos da desoxidação, e os menos estáveis, FeO e MnO resultantes da escória e reoxidação do banho ⁽¹¹⁾⁽³⁶⁾.

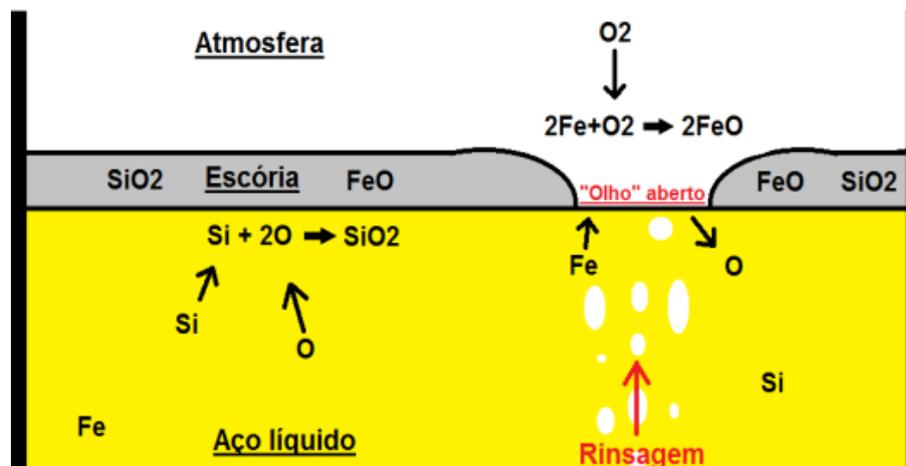


Figura 14 – Reoxidação do Aço Durante Rinsagem no Forno Panela ⁽³⁶⁾

Independente do mecanismo de reoxidação, exposição do aço líquido ou redução do FeO e MnO, estas são hipóteses levantadas que ajudam a explicar um estado estacionário da concentração de oxigênio no aço líquido durante o processo de refino que ocorre fora das condições de equilíbrio metal-escória.

4.4 Termodinâmica Computacional e o Método Calphad

Durante um longo período do século passado os processos de aciaria foram desenvolvidos de forma basicamente empírica ⁽²²⁾ quase que sem embasamento científico, sustentando-se apenas na capacidade de observação e habilidade dos primeiros aciaristas ⁽²²⁾⁽²³⁾.

A partir da segunda metade do século XX com o desenvolvimento de instrumentos com capacidade de realizar medidas fundamentais ao acompanhamento do processo ⁽²²⁾, é que foi possível ter uma melhor compreensão dos principais fenômenos que ocorrem nas aciarias. O entendimento destes fenômenos baseia-se obrigatoriamente por conhecer o estado de equilíbrio termodinâmico, em outras palavras, saber “para onde o sistema vai” ^{(22) (23)}

Com o advento do computador na década de 1970 e com a possibilidade de se realizar medições, outrora impossíveis de serem feitas, foi desenvolvido o conceito da termodinâmica computacional que possibilitou que os princípios básicos de termodinâmica fossem aplicados com maior facilidade, precisão e repetitividade a sistemas multicomponentes e multifásicos, que constituem a maior parte dos casos de importância industrial ⁽²³⁾.

Em termodinâmica computacional, o estado de equilíbrio é descrito usando funções termodinâmicas que dependem da temperatura, pressão e composição química ⁽²³⁾.

A metodologia CALPHAD (*Computer CALculation PHase Diagrams*) assume que todas estas funções termodinâmicas estão relacionadas entre si através da Energia Livre de Gibbs (G) ⁽²²⁾⁽²³⁾. Pelo fato de G não ser acessível experimentalmente é necessário que outras funções termodinâmicas estejam disponíveis através de um banco de dados ⁽²²⁾⁽²³⁾.

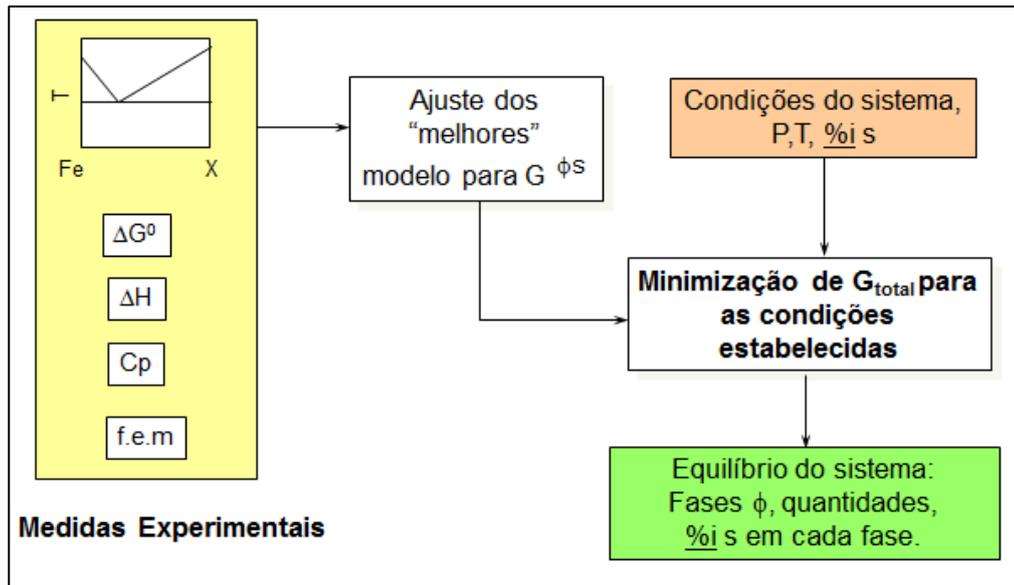


Figura 15 - Esquema de Funcionamento dos Softwares de Termodinâmica Computacional ⁽²²⁾.

O método CALPHAD se baseia no conceito termodinâmico de que em um sistema multicomponente, multi-fásico, à temperatura e pressão constantes, as fases presentes, suas composições e quantidades se ajustarão de forma a atingir um mínimo para o valor da energia livre de Gibbs ⁽²³⁾, condição à qual retrata os diagramas de fase. Esta minimização é feita através de algoritmos já instalados nos softwares de termodinâmica computacional ⁽²³⁾.

Os modelos termodinâmicos utilizados contêm parâmetros de ajuste, os quais são otimizados através de dados experimentais e também por modelos teóricos. A qualidade dos resultados irá depender da precisão dos dados experimentais do banco de dados termodinâmicos utilizados por um determinado modelo ⁽²²⁾.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Aço Objeto de Estudo

O aço escolhido para o presente estudo refere-se ao aço carbono 1010. A escolha deste aço deve-se ao fato deste representar uma parcela significativa do volume de produção. Além disto, devido ao fato de ter uma faixa de composição química mais aberta, era possível realizar testes em diferentes condições de vazamento no forno elétrico a arco e avaliar quais os impactos destas no processo de refino secundário

Tabela 1 - Composição Química do 1010

Composição Química Aço 1010			
Elemento	%C	%Mn	%Si
Min	0,08	0,30	0,08
Máx	0,13	0,60	0,20

5.2 Equipamentos Utilizados

5.2.1 Amostragem de Aço

As amostras foram coletadas por meio de amostrador de imersão com alumínio como desoxidante já que as atividades de oxigênio eram relativamente altas nas etapas em que as corridas foram amostradas. Este amostrador é constituído de uma coquilha metálica com um tubo de plástico e o desoxidante na ponta sob vácuo que quando em contato com o aço líquido acaba fundindo e succionando o aço para o preenchimento da coquilha.

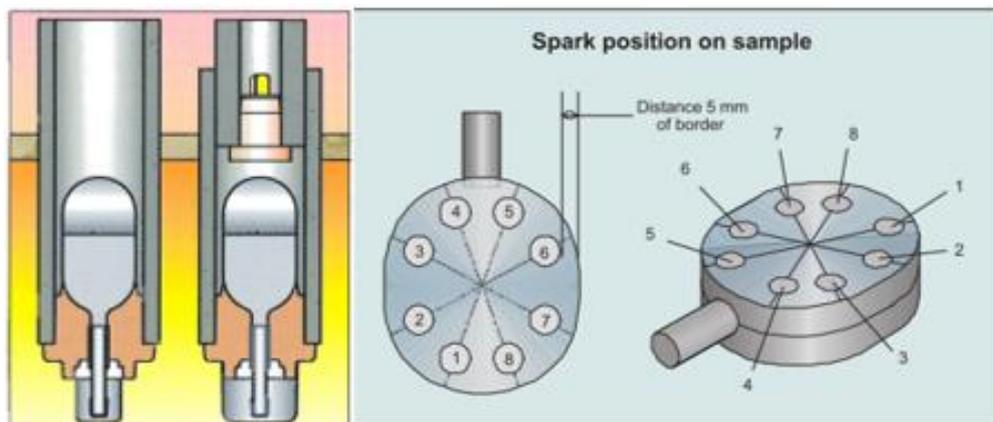


Figura 16 - Ilustração da Amostrador de Aço e as Posições Recomendadas para Análise no Aparelho de Espectrometria Ótica (26).

5.2.2 Medição Oxigênio Solúvel e Temperatura

A medição da atividade do oxigênio e temperatura do aço também foram realizadas. A figura 17 ilustra como funciona a medição do teor de oxigênio no banho e a temperatura no forno panela. A medição no FEA ocorre de forma semelhante, porém a inserção da lança é feita com a ajuda de um robô.

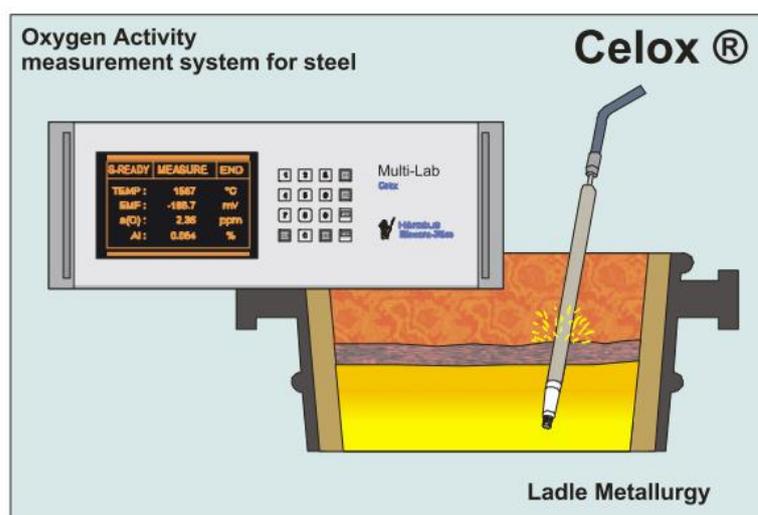


Figura 17 - Ilustração da Medição de Oxigênio Ativo e Temperatura do Aço Líquido (26).

5.2.3 Amostragem de Escória

As amostras de escória no FEA foram coletadas através da escória que ficou aderida na lança de medição do oxigênio ativo no banho momentos antes do vazamento da corrida.

As amostras de escória no forno panela foram coletadas de forma manual com a ajuda de uma concha em que o operador coletava a escória sobre a superfície do banho conforme a figura 18.



Figura 18 - Ilustração da Amostragem de Escória no Forno Panela (26).

5.2.4 Análise Química do Aço

As análises químicas das amostras de aço foram feitas por espectrometria de emissão óptica (EEO). Este é um método de análise utilizado para determinar as concentrações dos elementos químicos presentes durante a fabricação do aço.

A análise começa pela aplicação de uma descarga elétrica de baixa tensão sobre a superfície da amostra analisada, conforme a figura 16. Esta descarga é responsável por promover a excitação dos átomos das espécies que compõem a amostra, levando seus elétrons a níveis mais elevados de energia. Assim, quando estes mesmos elétrons retornam ao seu estado inicial, a energia recebida é liberada na forma de radiação eletromagnética com comprimento de onda característico do átomo de cada elemento. Separando esses comprimentos de onda por meio de um sistema de dispersão, podem-se determinar os elementos presentes e sua concentração ⁽⁶⁾.

5.2.5 Análise Química da Escória

As análises de escória foram feitas utilizando a técnica de espectrometria de fluorescência de raios-x. O princípio desta técnica é bastante similar à espectrometria por emissão ótica. Entretanto o que as difere é a maneira de excitação dos átomos.

Na espectrometria de fluorescência de raios-x os átomos são excitados pelo impacto de radiações de alta energia a partir de um tubo de raios-X ou de uma fonte radioativa. Da mesma maneira que o método anterior, quando o elétron retorna ao estado de menor energia através da liberação de radiação eletromagnética é possível determinar os elementos presentes e as respectivas concentrações.

As amostras de escória antes de serem analisadas foram devidamente moídas, peneiradas e prensadas de maneira que as amostras pudessem ser analisadas no equipamento de FRX.

6 METODOLOGIA

6.1 Desenvolvimento do Modelo

Conforme foi dito no início do trabalho, após a fusão da sucata e ajuste dos parâmetros de processo no forno elétrico a arco, inicia-se a etapa de refino secundário marcado pelo vazamento do aço líquido e as adições de ligas e escorificantes.

O processo desde o vazamento até a liberação da corrida para o lingotamento contínuo dura em média de 30 a 40 minutos. Sendo que o intervalo de tempo entre as adições de ligas do vazamento e a chegada no forno panela leva cerca de 6 minutos a partir do início das adições.

Para avaliar as mudanças da composição química ao longo do processo de vazamento e transporte até o forno panela, decidiu-se formular um modelo matemático com as seguintes considerações:

- a) Uma vez que a composição e quantidade de escória da panela variam significativamente durante esta etapa, o modelo deve contemplar a previsão da formação de escória na panela em função da escoria passante, aço vazado e adições realizadas
- b) O modelo deve buscar estimar a composição química do aço durante esta etapa, considerando a cinética de formação da escória e de remoção dos produtos de desoxidação
- c) O modelo deve levar em consideração as variáveis industriais que mais influenciam os processos que ocorrem entre o vazamento e a chegada ao forno panela, com ênfase no rendimento do Si e na evolução do teor de oxigênio em solução e do teor de oxigênio total.

De maneira geral o modelamento entre o vazamento e a chegada ao forno panela foi formulado baseado na evolução da composição química do aço e na formação da escória na panela.

Para cada etapa foram determinadas experimentalmente ou utilizando dados da literatura os seguintes parâmetros.

1. Evolução da composição do aço

- Identificação das variáveis industriais críticas para a evolução do Si e O.
- Determinação da cinética de remoção do oxigênio do aço
- Evolução do Si no metal em equilíbrio com a SiO_2 na fração líquida da escória.

2. Formação da escória

- Escória passante
- Adições de escorificantes
- Dissolução da cal
- Evolução do teor de CaO e SiO_2 na escória em função do tempo

6.2 Etapas Experimentais e Métodos de Ajuste para Evolução da Composição do Aço

6.2.1 Identificação das Variáveis Industriais Críticas para Evolução do Si e O

Esta etapa experimental buscou através de um estudo estatístico (Design of experiments) identificar quais seriam as variáveis críticas de vazamento para a evolução do Si e O no forno panela. A sequência de amostragem e os dados coletados estão demonstrados conforme a figura 19



Figura 19 - Sequência de Amostragem para Identificação das Variáveis Críticas de Vazamento

A tabela 2 identifica quais as variáveis foram testadas, sendo as variáveis de entrada (X) as que se busca determinar se há ou não relação com as variáveis resposta (Y).

Tabela 2 – Variáveis de processo de vazamento

Fatores Controláveis (Entradas) (X)	Fatores Incontroláveis (Ruídos) (Z)	Variável Resposta (Y)
Atividade Oxigênio FEA	Escória do FEA	Atividade Oxigênio FP
Temperatura FEA		Rendimento Si
Adições de Liga e CaC ₂		

O método de experimento utilizado baseia-se em alterações propositalmente feitas nas variáveis de entrada, de modo que se possam avaliar as possíveis alterações sofridas pela variável resposta.

A quantidade de liga adicionada no vazamento foi fixada, pelo fato de que durante as condições normais de operação não há alteração da receita, embora haja uma pequena variação no peso adicionado devido à precisão da balança.

Outra variável que foi testada durante os testes foi a adição de carbureto de cálcio (CaC₂). O carbureto de cálcio é utilizado nas aciarias como um importante desoxidante, entretanto há dúvidas sobre qual o melhor momento para que esta adição ocorra. Diante disto, buscou-se avaliar se o momento de adição do carbureto influenciava na atividade de oxigênio na chegada ao forno panela.

Foram definidos dois momentos diferentes para a adição do carbureto de cálcio. O primeiro momento foi a adição junto com as ligas de vazamento, portanto a adição feita diretamente no aço. O segundo momento foi ao final do vazamento com a adição feita sobre a escória. Em ambos os cenários a adição foi de 40 kg.

A tabela 3 mostra as variáveis de entrada e o nível em que foram testadas a fim de que pudesse ser avaliada a influência de cada uma sobre a variável de saída (atividade oxigênio no forno panela).

Tabela 3 - Variáveis de Entrada Testadas

Entradas	Min	Máximo
Temperatura Vaz	1630	1660
PPM_O Vaz	400	800
Carbureto	Aço (1)	Escória (0)

A partir dos dados da tabela 3 e através do software MINITAB foi feito um planejamento fatorial de dois níveis e com duas replicações. A tabela 4 mostra as condições dos experimentos geradas pelo software e os valores obtidos experimentalmente.

Tabela 4 - Comparação entre os Valores DOE e os Experimentais.

Condições DOE				Condições Experimentais		Variável resposta (Y)
Condição	Temperatura FEA (°C)	PPM_O FEA	CaC ₂	Temperatura FEA (°C)	PPM_O FEA	PPM_O FP
1	1660	400	1	1650	331	69
2	1630	800	0	1631	742	113
3	1630	400	1	1625	420	88
4	1630	400	0	1622	317	67
5	1660	800	1	1674	824	146
6	1630	800	0	1625	739	110
7	1660	800	0	1660	720	110
8	1660	400	1	1654	456	70
9	1660	800	1	1655	740	98
10	1660	400	0	1666	469	103
11	1630	400	0	1644	486	92
12	1630	800	1	1633	824	113
13	1630	400	1	1642	303	93
14	1660	800	0	1656	904	152
15	1660	400	0	1666	320	81
16	1630	800	1	1627	776	132

A ordem dos experimentos não seguiu exatamente a ordem mostrada. Os testes foram realizados de forma aleatória, já que esta é uma das premissas da metodologia.

6.2.2 Determinação da Cinética de Remoção do Oxigênio e Evolução do Si no Aço

Para calcular a evolução do Si no metal e da SiO₂ na escória foram realizados novos experimentos visando estimar a taxa de remoção tanto do oxigênio solúvel no aço quanto do oxigênio total durante a etapa estudada.

A figura 20 ilustra as etapas e os dados coletados durante as corridas do teste. No teste, a adição de ligas marca o início da contagem do tempo. Além disso não foi feita nenhuma outra adição entre a chegada ao forno panela e o momento em que foi realizada a segunda verificação da atividade do oxigênio no aço.

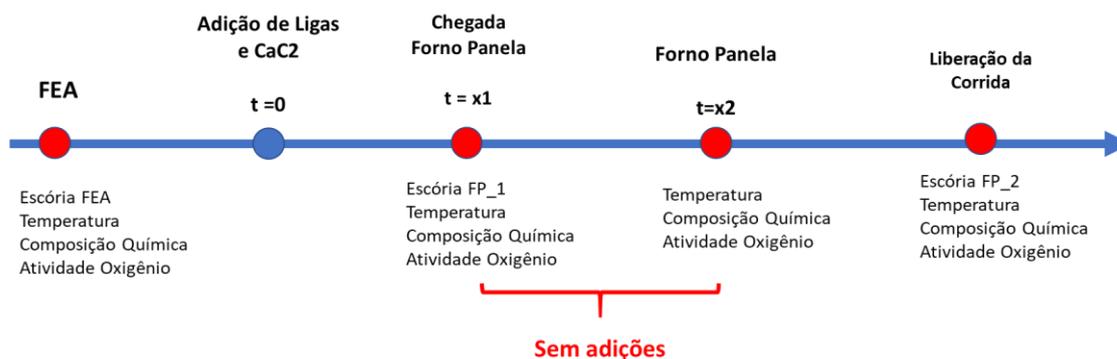


Figura 20 - Sequência de Amostragens para Determinação Cinética de Remoção do Oxigênio do Aço.

A abordagem utilizada neste trabalho para medir as mudanças nas taxas de desoxidação foram aproximadas por uma equação cinética de primeira ordem pelo fato de não se conhecer suficientemente o mecanismo do processo controlados pelo transporte. ⁽²⁸⁾.

$$\frac{dO}{dt} = k_c (O - O_{eq}) \quad \text{Equação 21}$$

Integrando-se a equação 21 obtém-se:

$$\ln \left(\frac{O_t - O_{eq}}{O_0 - O_{eq}} \right) = -k_c t \quad \text{Equação 22}$$

Onde, k_c é constante cinética, O_0 a concentração de oxigênio inicial, O_{eq} a concentração do oxigênio de equilíbrio e t o tempo em segundos.

A concentração de oxigênio em solução na etapa inicial da desoxidação foi calculada através do equilíbrio metal-escória na chegada do forno panela. Os cálculos indicam que, para os teores de Si e Mn e as atividades calculadas para os óxidos, a desoxidação é controlada pelo Si. A reação de desoxidação, portanto pode ser expressa pela equação 23.



Equação 23

Para estimar a concentração do oxigênio total foi utilizada a equação de energia de agitação (eq 20) e os dados do modelo de Zang e Thomas ⁽³⁷⁾ que relacionam a agitação com a constante de remoção dos produtos da desoxidação SiO₂

$$\dot{\varepsilon} = 14,23 \left(\frac{\dot{V}T}{M} \right) \log \left(\frac{1 + H}{1,48 P_0} \right)$$

Equação 20

De forma semelhante à desoxidação, também foi utilizada a equação cinética de primeira ordem para estimar o teor de silício no forno panela. Foram utilizadas as mesmas constantes determinadas para desoxidação, porém respeitando a proporção estequiométrica (1:2) da reação de desoxidação do aço pelo silício.

$$\ln \left(\frac{\text{Si}_t - \text{Si}_{\text{eq}}}{\text{Si}_0 - \text{Si}_{\text{eq}}} \right) = -k_{\text{Si}} t$$

Equação 24

A concentração do Si de equilíbrio foi determinada com o Thermo-calc assumindo que a atividade da sílica no vazamento era próxima de 1.

6.3 Etapas Experimentais e Métodos de Ajuste para Formação da Escória

6.3.1 Determinação da Escória Passante

A estimativa da quantidade de escória passante do modelo de escória foi feita baseando-se no conceito de balanço de massa dos elementos ⁽³⁹⁾. A escolha pela conservação da massa dos elementos, considerou que os elementos, uma vez adicionados ao volume de controle (a panela) estarão presentes de uma entre duas formas: como parte do aço líquido ou como, óxidos, como parte da escória (o enxofre não foi considerado no balanço) ⁽³⁹⁾. Ou seja, as espécies químicas se conservam ⁽³⁹⁾.

As entradas consideradas no modelo para as corridas analisadas no presente trabalho foram: aço vazado do FEA, escória transferida ou “passante” do FEA para a panela, adições de ferro-ligas, adições de cal calcítica e fluorita ⁽³⁹⁾.

As saídas consideradas são: a escória do FP e o aço liberado para o lingotamento ⁽³⁹⁾. Neste modelo, há duas quantidades desconhecidas: o peso de escória “passante” do FEA e o peso de escória final no FP ⁽³⁹⁾. O modelo visa a calcular, através do balanço de massa dos elementos Al, Si, Ca, Mn e Cr estas duas quantidades, simultaneamente ⁽³⁹⁾.

Para os dados de entrada das adições é necessário que se conheça as composições químicas de todos os insumos usados no vazamento do FEA e no FP, além das composições químicas das escórias e do aço vazado e ao fim do forno panela ⁽³⁹⁾.

Cálculo estimativo de escória passante												uff Universidade Federal Fluminense	
Simulador desenvolvido através da ferramenta Solver													
Análise química das escórias								Análise química do aço			Executar		
Origem	Entrada							Elemento	FEA	Ling.			
	CaO	SiO2	MgO	FeO	MnO	Al2O3	Cr2O3						
Forno Elétrico a Arco	36,58	18,18	10,66	25,45	5,84	6,03	0,60	Si	0,00	0,09			
Forno Panela	50,50	23,83	18,86	1,50	0,67	5,70	0,39	Mn	0,10	0,42			
								Cr	0,07	0,09			
Balanço geral dos elementos - Entrada de dados													
Entradas / Saídas	Qtde (kg)	Al		Ca		Si		Mg		Mn		Cr	
		Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída
Cal Calcítica	526	0,00	0,00	358,43	0,00	6,38	0,00	5,37	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FeSiMn	636	0,00	0,00	0,00	0,00	95,40	0,00	0,00	0,00	407,04	0,00	0,00	0,00
FeSi	228	0,00	0,00	0,00	0,00	159,60	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fluorita	212	0,16	0,00	84,37	0,00	10,52	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CaC2	80	0,00	0,00	50,79	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SiC	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Esc Sintética	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Chamote	70	0,44	0,00	0,00	0,00	0,65	0,00	39,90	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CaSi	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Aço	100000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	90,00	0,00	0,00	100,00	420,00	74,00	89,00
Variáveis de Ponderação e Correção do Sistema													
Adição Escorificantes	858,79	Al		Ca		Si		Mg		Mn		Cr	
Diferença Escórias	1333,80	Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída
Total	0,10	11,85	50,92	585,65	608,26	302,45	277,51	67,80	190,83	522,98	428,73	75,45	93,44
Diferença			39,07		22,60		-24,94		123,03		-94,25		17,99
Módulo			10,87		0,00		0,01		3,29		0,03		0,06
Dados de saída do Solver - Resultado Final													
Escórias(kg)		Al		Ca		Si		Mg		Mn		Cr	
		Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída
Forno Elétrico a Arco	352,38	11,25	0,00	92,07	0,00	29,90	0,00	22,53	0,00	15,94	0,00	1,45	0,00
Forno Panela	1686,18	0,00	50,92	0,00	608,26	0,00	187,51	0,00	190,83	0,00	8,73	0,00	4,44
Total		11,85	50,92	585,65	608,26	302,45	277,51	67,80	190,83	522,98	428,73	75,45	93,44
Resumo final													
Comparativo de valores simulados vs analisados para o FP						Características calculadas das escórias							
Oxido	Al2O3	CaO	SiO2	MnO	Cr2O3	MgO	Fornos	Massa	Densidade	Altura (m)	Bas.	Analise Bas.	Calcul
Calculado	5,70	40,75	23,83	0,67	0,39	18,86	Forno Elétrico a Arco	352,38	2865	0,021	-	-	-
Analise	5,70	50,50	23,83	0,67	0,39	18,86	Forno Panela	1686,18	2516	0,113	2,119	1,71	-

Figura 21 - Estimativa de Escória Passante em uma das Corridas do Teste ⁽³⁹⁾

Após o preenchimento dos dados de entrada, o modelo calcula a diferença entre as quantidades de entrada e saída de cada elemento ⁽³⁹⁾. Buscando atender as condições de igualdade de massa de entrada e saída para todos os elementos

escolhidos. O modelo utilizar uma rotina de mínimos quadrados para poder ponderar o peso de cada elemento na composição da escória e minimizar o somatório da equação 25 ⁽³⁹⁾.

$$\sum_{i=1}^n \left(\frac{M_{1,E} - M_{1,S}}{M_{1,E}} \right)^2 + \left(\frac{M_{2,E} - M_{2,S}}{M_{1,E}} \right)^2 + \dots + \left(\frac{M_{n,E} - M_{n,S}}{M_{n,E}} \right)^2 = \text{mínimo} \quad \text{Equação 25}$$

Na Equação 25, os subscritos de 1 a n representam os elementos químicos considerados relevantes para o balanço de massa, M, representa a massa e os subscritos E e S identificam, respectivamente, as massas de Entrada e Saída no sistema ⁽³⁹⁾.

6.3.2 Dissolução da Cal

Para os cálculos cinéticos de dissolução da cal foi necessário utilizar dados experimentais da literatura por não serem de medição experimental fácil, em escala industrial.

Os dados utilizados para a dissolução da cal no modelo de formação da escória se baseou no trabalho de Cheremisina e colaboradores ⁽³³⁾, que estudaram a cinética de dissolução do CaO nas escórias de conversor e determinaram o coeficiente de transferência de massa e de difusão à temperaturas típicas de aciaria. Embora o modelo atual vise a aplicação em aciaria elétrica, esta referência foi utilizada pela semelhança da composição das escórias empregadas nos testes.

Segundo Cheremisina et al ⁽³³⁾ a dissolução da cal calcítica (CaO) na escória ocorre como qualquer outro processo heterogêneo. O que significa dizer que a dissolução do CaO é controlada pelo transporte de massa e pela difusão.

Desta forma a equação 26 descreve a taxa de dissolução o CaO na escória

$$\frac{dr}{dt} = k_{CaO} \left(\frac{CaO - CaO_{sat}}{\rho_{CaO}} \right) \quad \text{Equação 26}$$

Onde k_{CaO} é a constante cinética da dissolução da cal, CaO concentração na escória, CaO_{sat} concentração de saturação na escória e ρ_{CaO} a densidade

A equação 26 para ser aplicada é necessário que se conheça a concentração de saturação na escória, CaO_{sat} , e a concentração na escória que já está na panela, ou seja, a escória do FEA que passou durante o vazamento. Conhecida a quantidade de escória do FEA e a temperatura, o CaO_{sat} foi determinado pela utilizando o software de termodinâmica computacional Thermo-calc e o banco de dados Slag3

Para a dissolução da cal assumiu-se que a cal adicionada é composta por 100% de CaO. Para o cálculo da área interfacial considerou-se esferas com $1,5 \times 10^{-2}$ m de raio e densidade de $3,3 \text{g/cm}^3$.

7 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O coeficiente de determinação (R^2) na etapa de verificação das variáveis críticas para a evolução do silício e oxigênio na chegada ao forno panela foi de 0,77, o que indica haver uma forte correlação entre os valores de entrada e a saída (atividade do oxigênio no forno panela). Entretanto, apenas o oxigênio de vazamento apresenta uma correlação com a concentração na chegada ao forno panela, pois obteve um P-valor $\leq 0,05$.

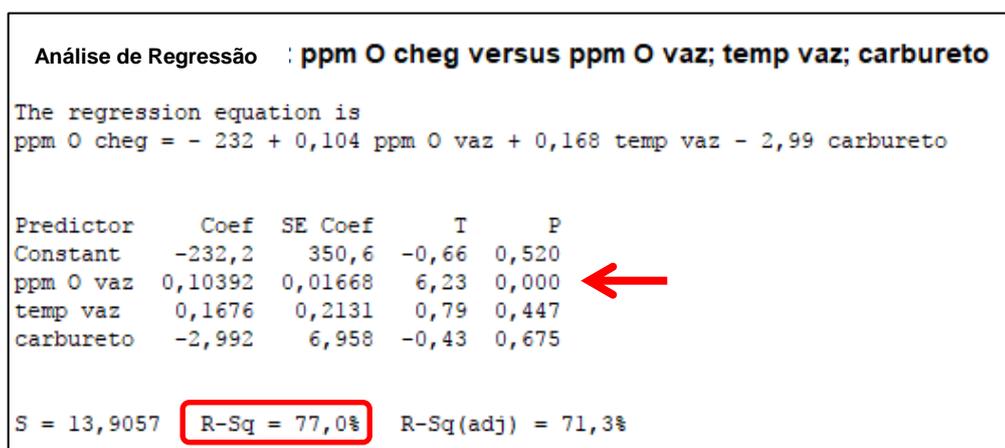


Figura 22 - Análise de Regressão Múltipla pelo Software MINITAB.

Ao contrário do que se imaginava o modo de adição do CaC_2 não demonstrou ter correlação no grau de desoxidação do aço embora em algumas aciarias seja utilizado para diminuir a atividade de oxigênio solúvel.

O gráfico de Pareto da figura 23 mostra que de fato apenas o grau de oxidação no vazamento é relevante estatisticamente para atividade de oxigênio na chegada ao forno panela.

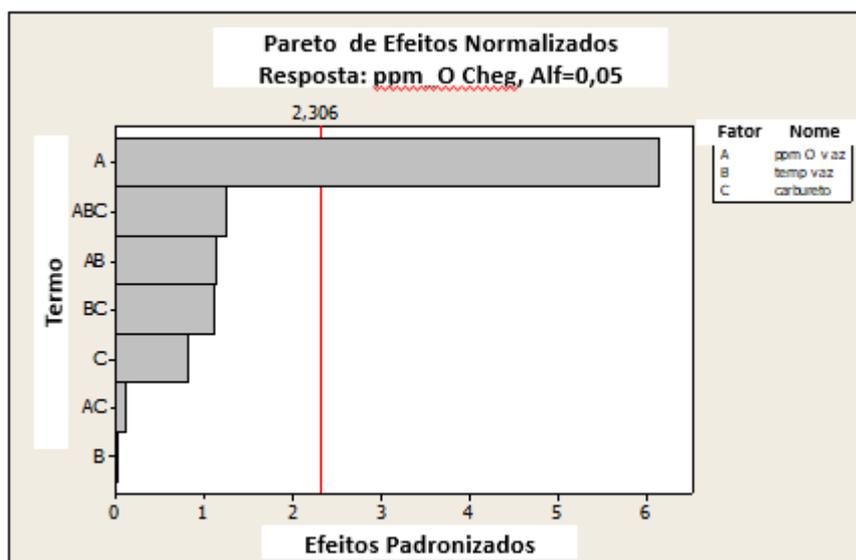
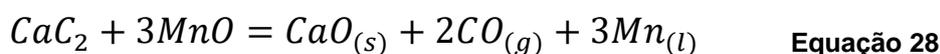


Figura 23 - Pareto do Efeito das Variáveis de Vazamento sobre a Concentração de Oxigênio no Forno Panela

A explicação para que a adição do carbureto de cálcio não seja tão efetiva na desoxidação do aço pode estar nas diferenças de densidade. A densidade do CaC_2 é de $2,3\text{g/cm}^3$ e a do aço líquido cerca de $7,3\text{g/cm}^3$ ⁽²⁷⁾. Devido a considerável diferença de densidade, quando o CaC_2 é adicionado a tendência é que este flote sobre a superfície do banho. Esta condição somada ao fato de que durante o vazamento do aço também há passagem de escória do FEA com alto teor de $\text{FeO}+\text{MnO}$, o carbureto de cálcio age como um desoxidante da escória conforme descrito nas equações 27 e 28



A definição de como age o carbureto de cálcio na desoxidação da escória vai ser importante para a definição do modelo de escória já que ficou demonstrado que não há ação direta das adições de vazamento na desoxidação do aço

Identificadas as variáveis no vazamento que impactam na evolução do silício e do oxigênio na chegada ao forno panela, foi utilizada a equação de primeira ordem (eq 22) para medir a variação da taxa de desoxidação no início do tratamento da corrida no forno panela.

$$\ln\left(\frac{O_t - O_{eq}}{O_0 - O_{eq}}\right) = -k_c t \quad \text{Equação 22}$$

Para uma avaliação preliminar da aplicabilidade da equação 22 adotou-se o valor de 25 ppm para a concentração de oxigênio em solução, no equilíbrio, determinado no trabalho de Leitão Junior ⁽³⁶⁾.

$$\ln\left(\frac{O_t - 25}{O_0 - 25}\right) = -k_c t \quad \text{Equação 29}$$

Leitão Junior ⁽³⁶⁾ realizou várias medições do teor de oxigênio desde o vazamento até o distribuidor e constatou que a concentração de oxigênio permanece próxima de 25 ppm durante o processamento no forno panela.

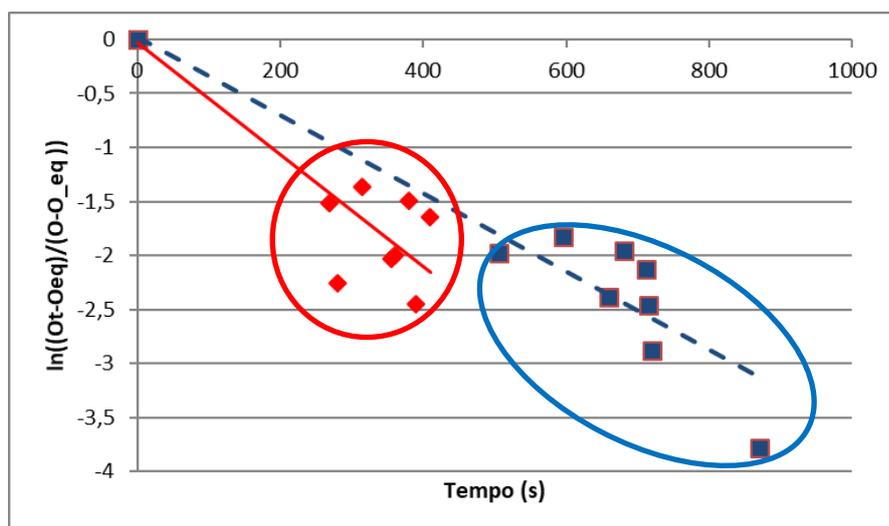


Figura 24 - $\ln((O_t - O_{eq}) / (O_0 - O_{eq}))$ versus tempo

Ajustando-se a equação 29 aos dados observa-se que existem, aparentemente, duas constantes cinéticas diferentes para o processo de desoxidação:

uma para a desoxidação entre o vazamento e a chegada ao FP e outra se forem considerados, em conjunto, o tempo entre vazamento e chegada ao FP e o tempo de processamento no FP. O valor da constante cinética estimada para o processo entre vazamento do FEA e chegada ao FP (linha vermelha na figura 24) é maior ($5,3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) que para o processo englobando o tempo de tratamento no FP (linha azul na figura 24) ($3,6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$). Isto indica que a desoxidação é mais intensa no período inicial, em acordo com os dados citados de Miyashita ⁽²⁹⁾ e Ghosh ⁽¹²⁾. Embora esta mudança no processo de desoxidação, medida pela taxa ajustada, seja claramente percebida, na prática, a determinação do momento em que ocorre a eventual mudança de mecanismo é de difícil determinação ⁽²⁸⁾.

Mesmo se tratando de uma aproximação a equação de primeira ordem ajustada (eq 29), foi possível estimar o teor de oxigênio solúvel nos momentos iniciais da corrida no forno panela. Nota-se, primeiramente, que de fato a taxa de desoxidação tende a se estabilizar, o que na prática representa que a maior parte da remoção do oxigênio solúvel já ocorreu. Outra característica, foi que corridas com alto teor de oxidação apresentaram um desvio maior em relação aos valores estimados por conta da desoxidação ainda estar ocorrendo e a taxa de remoção do oxigênio solúvel não ter se estabilizado. Neste tipo de cenário normalmente a incorporação dos elementos Si e Mn levam um tempo maior justamente pois, grande parte da liga adicionada é perdida para desoxidar o aço

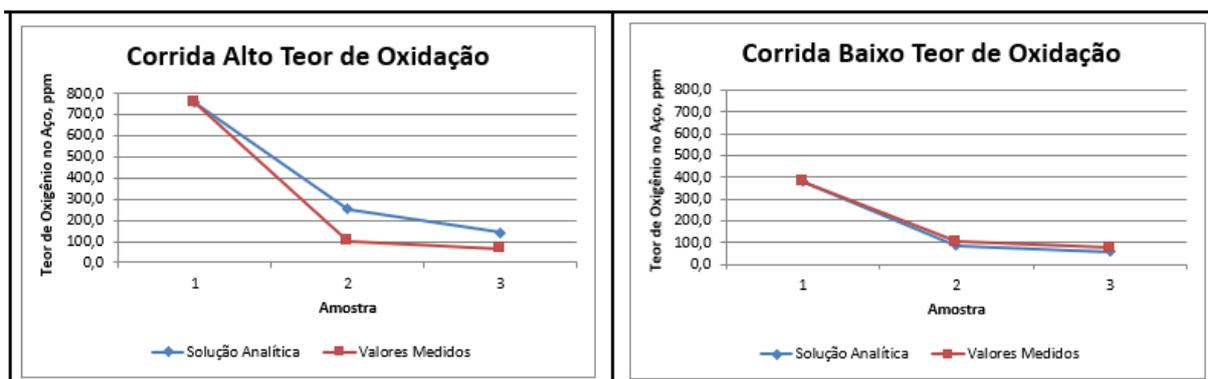


Figura 25 - Estimativa do Teor de Oxigênio Solúvel a Partir das Constantes Cinéticas da Equação de Primeira Ordem

Utilizando o mesmo fundamento da equação cinética de primeira ordem foi estimada a variação de silício no forno panela nos instantes iniciais. Entretanto, ao

contrário do oxigênio, o silício em um primeiro momento tem uma variação positiva após a adição e logo em seguida passa a ser consumido pelo oxigênio solúvel no aço.

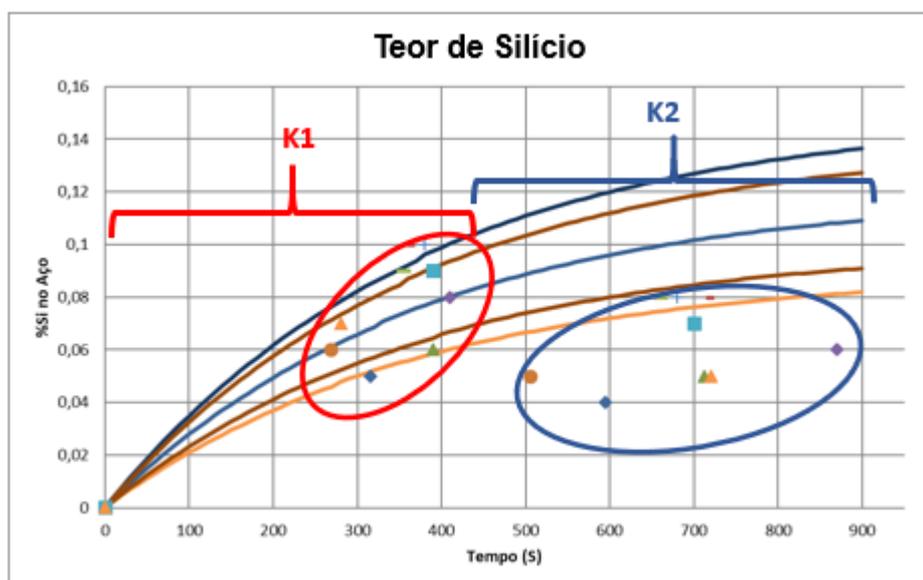


Figura 26 - Estimativa de Si no Aço a partir das Constantes de Desoxidação

A figura 27 mostra a evolução do teor de oxigênio solúvel de algumas corridas. Ao contrário do Si que tem uma variação positiva e depois é consumido pelo oxigênio, o oxigênio solúvel tem uma trajetória de queda durante quase todo o processo o que viabiliza a utilização da equação de primeira ordem.

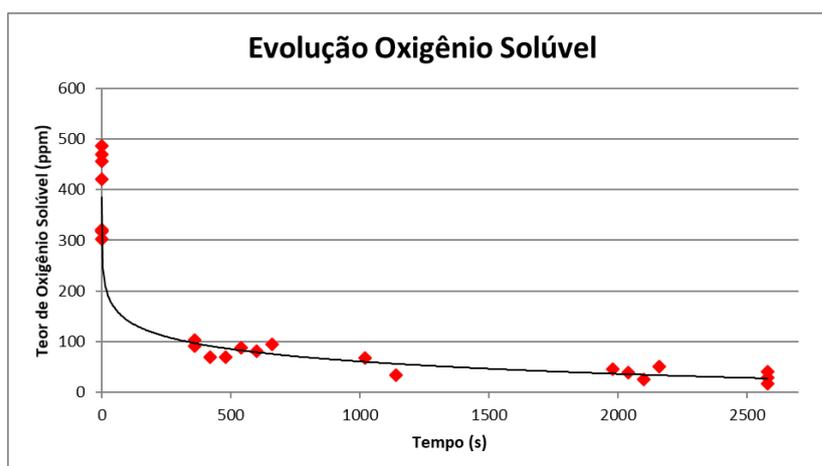


Figura 27 - Evolução do Oxigênio Solúvel ao Longo do Forno Panela

De maneira semelhante, a taxa de remoção do oxigênio total também foi estimada através da energia de agitação de maneira semelhante ao descrito na literatura Zang e Thomas ⁽³⁷⁾

$$\dot{\varepsilon} = 14,23 \left(\frac{\dot{V}T}{M} \right) \log \left(\frac{1 + H}{1,48 P_0} \right) \quad \text{Equação 20}$$

Zang e Thomas ⁽³⁷⁾ correlacionaram a potência da energia de agitação em vários processos com o valor da constante cinética da redução do teor de oxigênio total. Usando a equação 20 ⁽³⁸⁾ estimou-se energia média de agitação das corridas entre o vazamento e a chegada ao forno panela

As energias de agitação calculadas para as corridas podem ser observadas conforme a tabela 8.

Tabela 5 - Energias de Agitação das Corridas

Corrida	Energia de Agitação (W/ton)
1	35
2	39
3	34
4	41
5	24
6	40
7	38
8	35
9	42
Média	36

Usando-se os dados coletados por Zhang e Thomas ⁽³⁷⁾ estabeleceu-se uma regressão linear entre a constante de redução do teor de oxigênio total e a energia de agitação para corridas agitadas por argônio na panela, como mostra a figura 28. Através desta regressão estimou-se, para a redução do teor de oxigênio total, nas condições experimentais deste trabalho, um valor de $1,67 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Este valor é bastante inferior aos valores estimados através da equação 22, mostrados na figura 24. Esta observação é compatível com os resultados de Miyashita ⁽²⁹⁾, (figura 9) que observou que a queda do teor de oxigênio dissolvido é muito mais rápida do que a queda do teor de oxigênio total, que depende de vários fenômenos de remoção de

inclusões ⁽²⁹⁾ a qual neste trabalho é representada pelo produto da desoxidação do silício, ou seja, SiO₂.

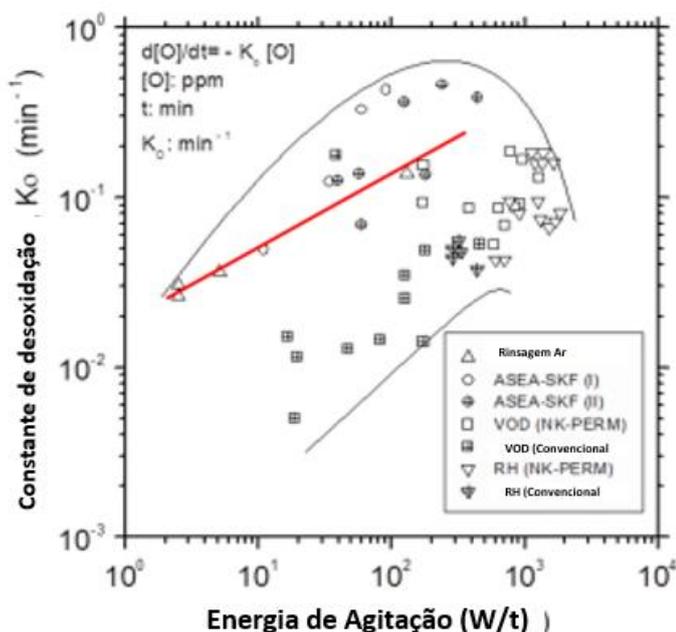


Figura 28 - Efeito da rinsagem no grau de desoxidação ^(21, 37). Linha vermelha representa uma regressão linear para corridas agitadas por injeção de argônio.

A constante cinética de remoção do oxigênio total é utilizada no modelo de formação de escória para representar a evolução da SiO₂ removida do banho conforme a energia de agitação.

Além dos produtos da desoxidação do aço a escória na chegada do forno panela é formada, basicamente, pela escória do que passa FEA durante o vazamento, e escorificantes adicionados, principalmente CaO ⁽²⁸⁾. Na chegada ao FP nem toda a escória está líquida ⁽²⁸⁾. Para viabilizar o modelamento do processo, é necessário que se conheça a variação de composição química da escória ao longo do tempo ⁽²⁸⁾. Isto depende, das quantidades de materiais incorporados a escória ao longo do tempo e dos processos de dissolução que ocorrem na panela ⁽²⁸⁾. As fontes de materiais consideradas neste trabalho, são:

- **Escória Passante FEA**

O peso da escória passante é a variável de mais difícil medida ou estimativa. Embora existam câmeras e outras ferramentas capazes de fornecer dados para a estimativa da quantidade de escória que passa durante o vazamento (métodos térmicos, magnéticos, etc ⁽³⁸⁾) ⁽²⁸⁾.

- **Produtos de Desoxidação do Aço**

Assumiu-se que o oxigênio removido durante a desoxidação leva a formação de sílica da escória. Para estimar a quantidade de sílica gerada utilizou-se a equação da energia de agitação e os dados de Zang e Thomas ⁽³⁷⁾ .

- **Adição de escorificantes**

Durante o vazamento da corrida para o forno panela há a adição de formadores de escória, sendo o principal a cal calcítica. A quantidade de escorificantes é determinada antes do vazamento.

Das três fontes, apenas os escorificantes adicionados contribuem para a fração sólida da escória na chegada ao forno panela. Para os cálculos de equilíbrio metal-escória foi considerada apenas a composição da fase líquida. Para calcular a composição e quantidade da fase líquida, foi necessário estimar a dissolução da cal e dos outros escorificantes na escória desde a adição no vazamento até a chegada ao forno panela.

Para o modelo de dissolução da cal, a equação 26 e a constante cinética de dissolução do CaO foram baseados no estudo de Cheremisina e colaboradores ⁽³³⁾ .

$$\frac{dr}{dt} = k_{CaO} \left(\frac{CaO - CaO_{sat}}{\rho_{CaO}} \right) \quad \text{Equação 26}$$

Para a determinação do CaO_{sat} , o modelo parte da premissa de que a dissolução da cal ocorre em uma da escória pré-existente, que neste caso trata-se da escória passante do FEA.

Conforme foi demonstrado nas etapas experimentais e de ajuste do modelo de escória, a quantidade de escória passante do FEA e as respectivas composições químicas foram determinadas através do modelo de escória passante.

Além das estimativas de escória foram feitas mais duas considerações:

- Fluorita adicionada no vazamento funde instantaneamente.
- FeO e MnO são reduzidos instantaneamente para 7% da escória, devido à ação do CaC_2 adicionado no vazamento. Esta consideração pôde ser feita a partir da conclusão do teste de verificação das variáveis críticas

A partir das estimativas e hipóteses citadas o teor de CaO de saturação nas escórias das corridas foram calculados utilizando recursos de termodinâmica computacional, conforme mostra a tabela 6

Tabela 6 - Escória ao final do vazamento do FEA e o teor de CaO de saturação

Corrida	Temp Cheg Fp	Estimativas por balanço de massa da escória ao final do vazamento (Kg)							CaO saturação via Thermo-calc
		Escória	CaO	SiO ₂	MgO	FeO+MnO	Al ₂ O ₃	CaF ₂	
1	1613	FEA	705	297	220	140	100	166	51,7%
2	1595	FEA	257	102	63	55	47	166	41,5%
3	1570	FEA	314	128	123	58	37	166	46,8%
4	1630	FEA	471	208	164	92	59	166	47,5%
5	1604	FEA	377	180	207	81	52	166	45,8%
6	1576	FEA	227	86	61	41	29	166	40,5%
7	1615	FEA	110	87	34	21	14	166	42,9%
8	1598	FEA	317	122	87	63	41	166	44,1%
9	1595	FEA	635	233	165	133	86	166	50,5%

Conforme citado anteriormente a adição de ligas é o momento que marca o início da desoxidação. É neste momento também que se inicia a dissolução do CaO, descrita pela equação 26, já que ligas e escorificantes são adicionados no mesmo instante.

A Figura 32 apresenta a variação da basicidade calculada entre o vazamento e a chegada ao FP. Nota-se o efeito dos dois processos simultaneamente: dissolução da cal e formação de sílica pela desoxidação ⁽²⁸⁾.

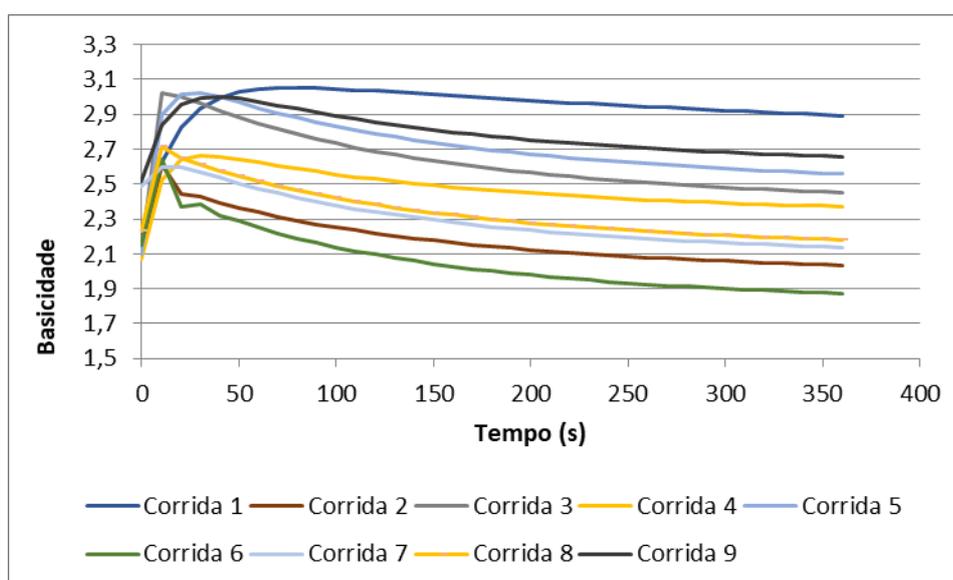


Figura 29 - Variação da basicidade da Escória

A tabela 7 compara os valores estimados pelo modelo no instante $t=300$ e os que foram obtidas dos resultados das análises de escória. De maneira geral, os resultados estimados apresentam uma basicidade maior, indicando que a constante de remoção do oxigênio total é maior que a utilizada pelo modelo, ou alguma falha durante a amostragem já que parte da escória pode não ter sido completamente homogeneizada

Tabela 7 – Comparação entre os valores de basicidade estimados pelo modelo de escória e valores reais

Corrida	Basicidade	
	Calculada	Real
Corrida 1	2,92	1,57
Corrida 2	2,05	2,11
Corrida 3	2,48	2,12
Corrida 4	2,39	2,00
Corrida 5	2,58	1,66
Corrida 6	1,9	2,15
Corrida 7	2,16	1,84
Corrida 8	2,2	1,97
Corrida 9	2,68	1,78

Analisando a figura 29, nota-se que nos primeiros instantes a basicidade tem um aumento considerável e que depois há um segundo momento de queda e estabilização. Esta tendência é parecida com os dados da figura 30, onde a fração sólida, representada pelo CaO não dissolvido, tem uma queda acentuada e logo depois se estabiliza.

Cheremisina et al ⁽³³⁾ afirma que esta mudança na taxa de dissolução do CaO é devido à diminuição do gradiente de concentração representada pelo $(CaO\%)_{sat}$ e $(CaO\%)$ da escória.

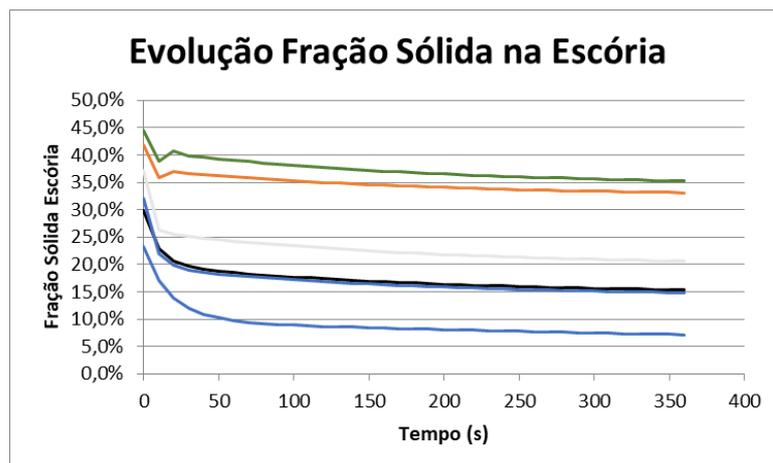


Figura 30 - Evolução da Fração Sólida na Escória (28).

Dos dados da figura 30 nota-se que a diferença entre o ponto inicial e a estabilização da fração sólida é bem menor em algumas corridas. Isto está ligado às temperaturas de chegada no forno panela conforme mostra a tabela 9 e afirmam Cheremisina e colaboradores ⁽³³⁾, onde temperaturas mais altas retratam uma quantidade de dissolução maior em um menor tempo.

Segundo o modelo, quando a corrida chega ao forno panela, ainda há uma fração sólida considerável sobre a escória. A figura 31 mostra que de fato isto ocorre durante o processo já que ainda não há ação do arco elétrico para fundir a cal que foi adicionada no vazamento.



Figura 31 - Fração sólida na escória na chegada ao forno panela

Conforme discutido ao longo do trabalho a composição da escória desde o vazamento e durante o processo de refino secundário vai alterando de maneira que se aproxime das condições de equilíbrio.

A estratégia de modelar a formação da escória na panela é justamente a partir da variação de composição química determinar as atividades da sílica na escória e do oxigênio no banho ao longo do processo. Esta relação de equilíbrio é expressa pela equação 30

$$K = \frac{(a_{SiO_2})}{[a_{Si}] [a_O]^2} \quad \text{Equação 30}$$

A figura 32 ilustra a variação da atividade da sílica desde o vazamento até a chegada ao forno panela. O cálculo foi feito utilizando o software de termodinâmica computacional Thermo-Calc a partir da variação da composição química da escória, representada pela dissolução do CaO e pela remoção da sílica resultante da reação de desoxidação do aço e energia de agitação.

Observa-se que a atividade da sílica calculada é bastante baixa desde o momento do vazamento até a chegada ao forno panela.

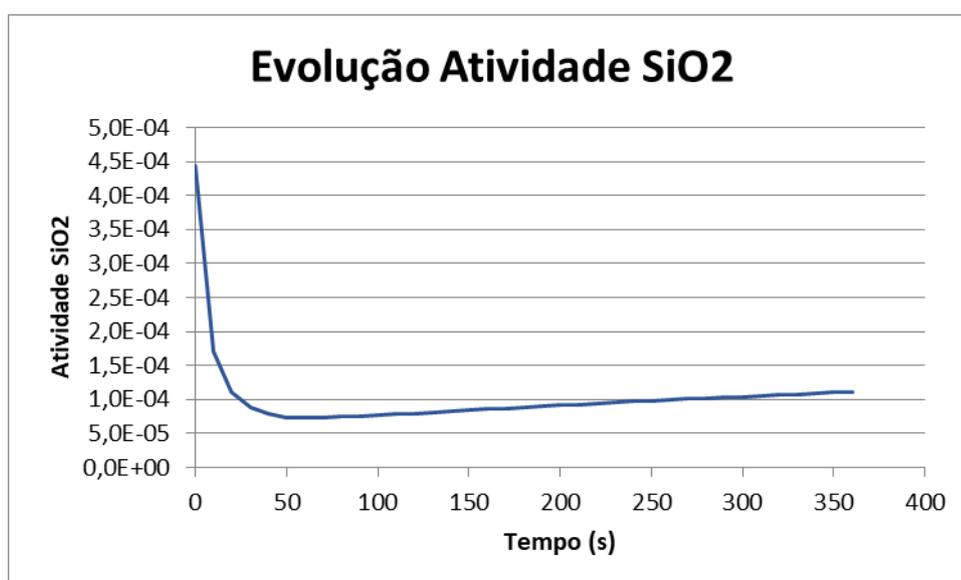


Figura 32 - Variação da atividade da sílica até a chegada ao forno panela na corrida 1.

No momento da idealização do modelo, esperava-se que a atividade da sílica na escória fosse alta o suficiente para estimar a concentração de oxigênio solúvel, e conforme houvesse a dissolução da cal, a atividade da sílica fosse então diminuindo, de maneira que pudesse ser estimado a atividade de oxigênio no aço.

Entretanto conforme a figura 32 demonstra, as atividades da sílica calculadas são tão baixas que impedem que o teor de oxigênio solúvel seja estimado pelo equilíbrio Si/SiO₂.

A hipótese para o não equilíbrio está relacionada a composição da escória, principalmente pela presença do MnO e FeO. As concentrações de oxigênio para o equilíbrio Si/SiO₂ na panela são inferiores às calculadas para os equilíbrios Mn/MnO e Fe/FeO para o mesmo aço e escória. Assim, o FeO e o MnO da escória são, também, fontes de oxigênio para o banho ⁽³³⁾, mesmo que a concentração de MnO e FeO já tenha sido reduzida pela adição de CaC₂ no vazamento.

A alternativa seria utilizar fatores empíricos que ajustassem as concentrações estimadas aos valores medidos. Bjorklund e colaboradores ⁽⁴⁰⁾ em seu trabalho sobre equilíbrio metal-escória, afirmam que embora haja diferença entre os valores medidos e os estimados, os dados demonstram seguirem a mesma tendência.

8 CONCLUSÃO

Conforme foi demonstrado, utilizando a metodologia DOE, o tratamento do aço no forno panela depende das condições em que este é vazado do FEA.. A atividade do oxigênio no FEA obteve um coeficiente de determinação de 0,77 demonstrando haver uma forte correlação entre as concentrações de vazamento e chegada no forno panela. Ainda utilizando a metodologia DOE, foi demonstrado que o modo de adição do carbureto de cálcio não interfere diretamente na atividade do oxigênio no forno panela obtendo uma baixa aderência, P-valor > 0,05.

Utilizando regressões estatísticas e a utilização da equação de primeira ordem foram determinadas as constantes cinéticas de desoxidação. O valor da constante cinética estimada para o processo entre o vazamento do FEA e chegada ao forno panela foi de $5,3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, sendo superior ao processo englobando o tempo de tratamento no refino secundário $3,6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Estes valores são superiores ao estimado para a redução do teor de oxigênio total baseado na energia de agitação, que foi de $1,67 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Demonstrando que a queda de oxigênio solúvel é mais rápida que a do teor de oxigênio total.

Os cálculos do modelo de escória mostraram que na chegada ao forno panela a fração sólida de CaO na escória variava entre 8% e 35%. Sendo uma barreira a mais para o equilíbrio metal-escória. As atividades da sílica, também calculadas, tiveram valores abaixo do que esse esperava, entre $4,5 \times 10^{-4}$ e $1,0 \times 10^{-4}$ resultando em concentrações de oxigênio bem abaixo aos que são obtidos na prática demonstrando ser necessário haver um fator empírico que ajuste as concentrações medidas e as estimadas.

Os resultados mostram que a estimativa do oxigênio solúvel depende de outras variáveis que não foram consideradas até aqui. Uma delas seria a reoxidação do aço pela exposição durante a rinsagem, além da redução de outros óxidos mais instáveis na escória como o FeO e MnO.

9 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Bjorklund et al ⁽⁴⁰⁾ diz que uma das alternativas para estimar as concentrações de oxigênio no banho seria considerar as condições de interface metal-escória. A teoria conhecida como modelo de fluxos acoplados demonstrada por Robertson et al ⁽⁴¹⁾ considera exatamente a condição de equilíbrio local na interface metal-escória. Além disso, o modelo de Robertson et al ⁽⁴¹⁾ considera um balanço de fluxo dos elementos possibilitando estimar as concentrações tanto na escória quanto no aço líquido.

O modelo apresentado por Graham Kevin ⁽¹⁰⁾ e outros trabalhos de predição de composição química durante o refino secundário se baseiam nos princípios da teoria do modelo de fluxos acoplados e segundo os autores tem obtido bons resultados.

Além de considerar o modelo de fluxos acoplados, talvez para o caso de processos de refino secundário com os tempos de processos limitados como as de aços longos, os mecanismos de reoxidação por parte da escória e da exposição do aço durante a rinsagem devessem ser levados em conta de alguma forma nos próximos modelos.

10 REFERÊNCIAS

- (1) **IRONS G.** Developments in electric arc furnace steelmaking. Iron and Steel Technology; 2005. Vol. 2, No. 7, pp.111-123.
- (2) **RIZZO E.** Introdução aos Processos de Refino Secundário dos Aços, Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, São Paulo, 2006.
- (3) **COSTA E SILVA A, MEI P.** Aços e Ligas Especiais, Editora Edgard Blücher, 2ª edição, São Paulo, 2006.
- (4) **ANIL, K. K, ET AL.** A real-time ferroalloy model for the optimum ladle furnace treatment during the secondary steelmaking, Ironmaking & Steelmaking. 2017.
- (5) **DAS AK, MUKHERJEE T.** Optimisation of Ferroalloy Usage in Steelmaking. eprints@NML;1997.
- (6) **NATH NK, MANDAL K, SINGH AK, ET AL.** Ladle furnace on-line reckoner for prediction and control of steel temperature and composition. Ironmaking & Steelmaking. 2006.
- (7) **RIBEIRO, D. B., H. A. QUINTÃO, C. A. CRUZ.** Refino Secundário dos Aços. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais. , São Paulo, 2005.
- (8) **SAMPAIO, P** Modelagem Térmica de um Forno Panela utilizando Redes Neurais Artificiais. 2006. 90f. Tese (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2006.
- (9) **MERCIER, M;** Cálculo Dinâmico para Adição de Cálcio Silício para Aço Microligado ao Cromo e Molibdênio. 2014. 122f. Tese (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2014

(10) **GRAHAM, K.** Integrated Ladle Metallurgy Control. 2008. 390f. Thesis (Doctor of Philosophy) - Materials Science and Engineering, McMaster University, Ontario. 2009.

(11) **COSTA E SILVA, A.** Termodinâmica Aplicada a Aciaria [Relatório] / UFF. – 1998,2011.

(12) **GHOSH, .** Secondary Steelmaking : Principles and Applications. Boca Raton: CRC Press, 2001.

(13) Termodinâmica das Soluções. Disponível em: <
https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/1768097/mod_resource/content/0/PMT3206_3.pdf> Acesso em: 14 de Novembro 2017.

(14) **WAGNER, Carl.** Thermodynamics of Alloys. London : Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1952. pp. 31-53.

(15) **DEO, B., BOOM, R.** Fundamentals of Steelmaking Metallurgy. New York: Prentice Hall International, 1993.

(16) **KAPOOR, M. L.; FROHBERG, M. G.** Theoretical Treatment of Activities in Silicate Melts. Symposium on Chemical Metallurgy on Iron and Steels. 1971, pp. 17-22

(17) **GAYE, WELFRINGER.** Second International Symposium on Metallurgical Slags and Fluxes, TMS, 1984.

(18) **PELTON, A.D et al.** The Modified Quasichemical Model I—Binary Solutions. METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS B, [S.I.], v. 31B, p. 651-659, ago. 2000.

(19) **ZORZATO, MARÍLIA GIRARDI.** Análise Termodinâmica da Incorporação de Hidrogênio pelo Aço Líquido através da escória do refino secundário. 2013. 94 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica)- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013, 2013.

(20) OLETTE, M. AND GATELLIER, C., in Information Symposium on Casting and Solidification of Steel, IPC Science and Technology Press Ltd., Guildford, U.K., 1977, p. 8.

(21) SUZUKI K, KITAMURA K, TAKENOUCI T, FUNAZAKI M, IWANAMI Y. Manufacturing of high-purity steels by ladle refining. Iron Steelmak 1982;9(7):33–7.

(22) COSTA E SILVA, A. Application of computational thermodynamics to steelmaking and processing. 19th IAS Steel Conference IAS, 2013, Rosario, Santa Fe, Argentina.

(23) BOTELHO, T; Estudo da obstrução de válvula no lingotamento de aços desoxidado ao Si-Mn. 2016. 76f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Metalúrgica) – Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta Redonda, Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda. 2016.

(24) TURKDOGAN, E.T., Fundamentals of Steelmaking, 1th ed., Cambridge: The Institute of Materials, The University Press, 1996.

(25) LEE, HAE-GEON., Chemical Thermodynamics for Metals and Materials, Pohang University of Science & Technology Korea, Imperial College Press, 1999.

(26) HERAEUS ELECTRO-NITE. , Celox[®] applications in modern steel making - manual

(27) R. BRUCH. Estudo termodinâmico da desoxidação do aço e escória com a adição de carbureto de cálcio. 2006. 84f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Metalúrgica). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2006.

(28) BOTELHO T, MEDEIROS G E, COSTA E SILVA A, DE CASTRO J A. Estudo da taxa de desoxidação em aços desoxidados ao silício e manganês. In: 49th Steelmaking Seminar – International; 2018; São Paulo: ABM; 2018. p. 775-786

(29) MIYASHITA Y. Change of the dissolved oxygen content in the process of silicon deoxidation. Tetsu Hagane – J Iron Steel Inst Jpn. 1966; 52.1049-1057.

(30) A. ARGYROPOULOUS AND R. I. L GUTHREE. Dissolution kinetics of ferroalloy in steelmaking. Steelmaking Proceedings, Vol. 65, Pittsburg, 1982.

(31) G. SYSMANSIS AND S. A. ARGYROPOULOUS. Mathematical modelling of exothermic dissolution. Symposium Proceedings 1987, Mathematical Modelling of Materials Processing.

(32) S. TANIGUEHI, M. OHMI AND SHIVJI ISHURA. A hot model study on the effect of gas injection upon the melting rate of solid sphere in a liquid bath. Transaction ISISJ, Vol. 23, 1983.

(33) CHEREMISINA E, SCHENK J, NOCKE L, PAUL A, WIMMER G. Dissolution rate of pure CaO and industrial lime in converter slags. In: 48º Seminário de Aciaria, Fundição e Metalurgia de Não-Ferrosos. 2017. São Paulo: ABM; 2017.p. 74-84.

(34) CHEMALE I T, PELISSER G F, BIELEFELDT W V. Desoxidação no forno-panela frente aos parâmetros de agitação do aço líquido. In: 46º Seminário de Aciaria - Internacional, 2015; Rio de Janeiro. São Paulo: ABM; 2015. p. 719-729 ISSN: 2594-5300, DOI 10.5151/1982-9345-27157

(35) ANDERSON M. A. T., JONSON L.T. I., JÖNSSON P G. P. A Thermodynamic and Kinetic Model of Reoxidation and Desulphurisation in the Ladle Furnace. ISIJ Int. 2000; 40.1080-1088.

(36) LEITÃO JUNIOR, L; Análise da reoxidação na aciaria de aços longos. [Trabalho de conclusão de curso em Engenharia Metalúrgica]. Volta Redonda: Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta Redonda, Universidade Federal Fluminense; 2017.

(37) ZHANG L, THOMAS BG. State of the art in evaluation and control of steel cleanliness. ISIJ International. 2003;43(3).271–291. Disponível em: <https://www.jstage.jst.go.jp/article/isijinternational1989/43/3/43_3_271/article.> Acesso em 03 junho 2018.

(38) FRUEHAN R. Making, Shaping, and Treating of Steel, Steelmaking and Refining Volume. 11th Edition. Pittsburgh PA: AISE Steel Foundation; 1998.

(39) BOTELHO T, MEDEIROS GE, COSTA E SILVA A, SERRA JG. Estimativa da quantidade de escória passante no vazamento do fea através de balanço de massa. In: 47th Steelmaking Seminar – International; 2016; Rio de Janeiro. São Paulo: ABM; 2016. p. 311-319.

(40) BJORKLUND, J.; ANDERSSON, M.; JONSSON P. Equilibrium between slag, steel and inclusions during ladle treatment: comparison with production data. Iron and Steelmaking; 2007.34. 312-324.

(41) ROBERTSON D, DEO B. OHGUCHI S. Multicomponent mixed-transport-control theory for kinetics of coupled slag/metal and slag/metal/gas reactions: application to desulphurization of molten iron. Iron and Steelmaking; 1984. Vol. 11, No. 1, pp. 41-55.

(42) PRETORIOUS, E.; OLTMANN, H. Fundamentals of the EAF Process. LWB Refractories; 2011. Disponível em <<http://etech.lwbref.com/Downloads/Theory/Fundamentals%20of%20the%20EAF%20Process.pdf>>. Acesso em: 04 Fevereiro 2019.

(43) Energy Information Administration (U.S). Annual Energy Outlook 2016 With Projections to 2040; 2016. Disponível em <[https://www.eia.gov/outlooks/aeo/pdf/0383\(2016\).pdf](https://www.eia.gov/outlooks/aeo/pdf/0383(2016).pdf)> Acesso em: 02 Março 2019.

(44) JONES J, A, T. Electric Arc Furnace Steelmaking; 2008. Disponível em <https://www3.epa.gov/ttn/chief/old/ap42/ch12/s051/reference/ref_02c02s04_2008.pdf> Acesso em: 02 Março 2019.

(45) ODENTHAL, H.; KEMMINGER, A.; KRAUSE, F.; SANKOWSKI, L.; UEBBER, N.; VOGL, N. Review on Modeling and Simulation of the Electric Arc Furnace (EAF). Steel Research International, Vol. 89, n 1, p. 1-36, 2017. doi:10.1002/srin.201700098

(46) COSTA E SILVA, A. CÁLCULOS DE EQUILÍBRIO EM ACIARIA ATRAVÉS DA TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL. Tecnologia em Metalurgia e Materiais, v.3. n.1, p. 45-52, 2006.

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

(48) OHTA, H.; SUITO, H. Activities of SiO_2 and Al_2O_3 and Activity Coefficients of FeO and MnO in $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ Slags METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS B, V 29 B. p. 119-129, 1998. <https://doi.org/10.1007/s11663-998-0014-1>

(49) Steel Recycling. Disponível em < <http://wmnorthwest.com/educational/steel.htm> > Acesso em: 02 Março 2019.