

**UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
PÓLO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA
REDONDA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA**

**LÍVIA LOPES DE OLIVEIRA
GOULART**

**APLICAÇÃO DE MODELO
“EFFECTIVE EQUILIBRIUM
REACTION ZONE” (EERZ) AO
REFINO SECUNDÁRIO DE
AÇOS PARA PERFIS LEVES**

Volta Redonda, 2023

LÍVIA LOPES DE OLIVEIRA GOULART

**APLICAÇÃO DE MODELO “EFFECTIVE EQUILIBRIUM
REACTION ZONE” (EERZ) AO REFINO SECUNDÁRIO DE
AÇOS PARA PERFIS LEVES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do título Mestre em Engenharia Metalúrgica. Área de concentração: Processamento e Caracterização de Materiais.

ORIENTADOR:

Prof. Ph.D. José Adilson de Castro

CO-ORIENTADOR

Prof. Ph.D. André Luiz V. da Costa e Silva

Volta Redonda

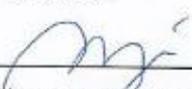
Fevereiro, 2023

LÍVIA LOPES DE OLIVEIRA GOULART**APLICAÇÃO DE MODELO “EFFECTIVE EQUILIBRIUM REACTION ZONE”
(EERZ) AO REFINO SECUNDÁRIO DE AÇOS PARA PERFIS LEVES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do título Mestre em Engenharia Metalúrgica. Área de concentração: Caracterização e processamento de materiais.

Avaliado em 09 de fevereiro de 2023.

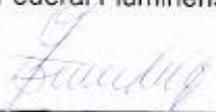
BANCA EXAMINADORA



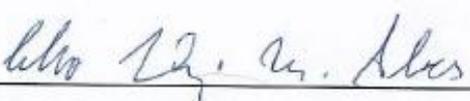
Prof. Ph.D. José Adilson de Castro
Universidade Federal Fluminense



Prof. Ph.D. André Luiz V. da Costa e Silva
Universidade Federal Fluminense



Prof. Ph.D. Flavio Beneduce Neto
Universidade de São Paulo



Prof. Dr. Celso Luiz Moraes Alves
Universidade Federal Fluminense

Volta Redonda, 2023

Ficha catalográfica automática - SDC/BEM
Gerada com informações fornecidas pelo autor

G694a Goulart, Livia Lopes de Oliveira
Aplicação de modelo ?Effective Equilibrium Reaction Zone?
(EERZ) ao refino secundário de aços para perfis leves /
Livia Lopes de Oliveira Goulart. - 2023.
102 f.

Orientador: José Adilson de Castro.
Coorientador: André Luiz Vasconcellos da Costa E Silva.
Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense,
Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta
Redonda, Volta Redonda, 2023.

1. Refino. 2. Aço. 3. EERZ. 4. Desoxidação. 5. Produção
intelectual. I. Castro, José Adilson de, orientador. II.
Costa E Silva, André Luiz Vasconcellos da, coorientador. III.
Universidade Federal Fluminense. Escola de Engenharia
Industrial e Metalúrgica de Volta Redonda. IV. Título.

CDD - XXX

Bibliotecário responsável: Debora do Nascimento - CRB7/6368

À minha família.

***Minha energia é o desafio,
minha motivação é o impossível,
e é por isso que eu preciso
ser, à força e a esmo, inabalável.***

(Augusto Branco)

RESUMO

Aços para perfis leves são aços com médios teores de C, Mn e Si. Nestes aços, a limpeza interna é importante para as propriedades mecânicas e qualidade superficial, tanto na laminação quanto no posterior revestimento. Além disto, o custo final da produção é impactado pelo tempo total de corrida, ligado, no refino secundário, a desoxidação, ajuste da composição e rinsagem, além, evidentemente, do rendimento das adições dos elementos de liga. A cinética e a termodinâmica controlam a evolução dos níveis de oxidação da escória e do aço, assim como a quantidade de inclusões não-metálicas presentes, uma vez que praticamente só existem óxidos primários, nesta etapa. O emprego de um modelo com base em fundamentos sólidos de termodinâmica e de cinética seria útil para a compreensão e aprimoramento da marcha de corrida do refino secundário destes aços, visando otimizar o controle da desoxidação e os outros fatores a ela ligados. Neste trabalho, é apresentada a aplicação e ajuste de um modelo “Effective Equilibrium Reaction Zone” (EERZ) ao processo de refino secundário destes aços, desde o vazamento do forno elétrico (FEA) até a liberação do forno panela (FP) para o lingotamento. São ajustados coeficientes de transporte de massa a dados de corridas reais e o ajuste é verificado em outras corridas. Os resultados indicam que é possível um bom ajuste do modelo e permitem identificar as variáveis de processo críticas para a otimização da marcha de refino secundário, assim como sugerir a possível eficiência de um modelo EERZ adaptado para uso “on-line”.

Palavras-chave: Inclusões, desoxidação, refino secundário, termodinâmica, aciaria elétrica, aços longos, modelagem termodinâmica, cinética.

ABSTRACT

Light steel profiles are steels with medium contents of C, Mn and Si. In these steels, internal cleanliness is important for the mechanical properties and surface quality, both in rolling and in the subsequent coating. In addition, the final cost of production is impacted by the total heat time, linked, in the secondary refining, to deoxidation, composition adjustment and rinsing, in addition, of course, to the yield from the additions of alloying elements. Kinetics and thermodynamics control the oxidation levels evolution in slag and steel, as well as the amount of non-metallic inclusions present, since practically only primary oxides exist at this stage. The use of a model based on solid foundations of thermodynamics and kinetics would be useful for understanding and improving the heating rate of secondary refining of these steels, in order to optimize the control of deoxidation and other factors related to it. In this work, the application and adjustment of an “Effective Equilibrium Reaction Zone” (EERZ) model to the secondary refining process of these steels is presented, from the electric furnace tapping (EAF) to the ladle furnace release (LF) for casting. Mass transport coefficients are fitted to data from real heats and the fit is verified in other heats. The results indicate that a good fit of the model is possible and allow the identification of critical process variables for the optimization of the secondary refining process, as well as suggesting the possible efficiency of an EERZ model adapted for on-line use.

Keywords: Inclusions, deoxidation, secondary refining, thermodynamics, electric steel melt shop, long steels, thermodynamic modeling, kinetics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Balanço térmico de um forno elétrico de alta produtividade com aproveitamento de reações de oxidação (energia “química”). Fonte: [20]	21
Figura 2 Exemplos de diferentes relações entre %FeO X %C para diferentes relações de O contido. Fonte: [33]	21
Figura 3: Lei de Sievert para O, representada em gráfico. Fonte: [20]	22
Figura 4: Efeito da basicidade de escórias de aciaria sobre o coeficiente de atividade do FeO, a 1600°C. Fonte: Turkdogan [49]	23
Figura 5: Espumação efetiva de escórias de acordo com %FeO, basicidade e saturação de MgO. Fonte: [34]	24
Figura 6: Parte do Diagrama de Ellingham dos óxidos. Fonte: [20]	25
Figura 7: Relação entre a quantidade de inclusões e o oxigênio total (% Ot) no aço e relação entre densidade de inclusão de óxido em amostras químicas versus oxigênio total em amostras de pinos coletadas após a conclusão do tratamento com forno de panela. Fonte: [5]	26
Figura 8: Efeito da agitação eletromagnética do banho na redução do teor total de O. Pontos circulados chegaram a ppm O <20. Fonte: [29], adaptado de [1]	31
Figura 9: Constantes cinéticas de desoxidação medidas no FP e na chegada do FP. Fonte: [29]	32
Figura 10: Resultados de simulação de bolhas de Argônio em uma panela com dois plugues refratários, mostrando variações no olho aberto na interface metal/escória em intervalos de 0,3s. Fonte: [36]	32
Figura 11: Variação no teor de O _{total} durante agitação moderada e de elevada densidade com argônio em uma panela de 200t, para condições sem reoxidação e com linha de refratários ácidos. Fonte: [19]	33
Figura 12 Taxa de retirada de óxidos do aço para a escória em função do tempo. Fonte: Okohira, [40]	34
Figura 13: Presunção de perda de Al causada pela reoxidação ao ar. Fonte: Okohira, [40]	35
Figura 14: Efeito da quantidade e tamanho das inclusões na ductilidade e tenacidade dos aços com 0,1 e 0,2% de Carbono. Fonte: Spitzing [33]	37
Figura 15: Fratura dúctil causada por nucleação e coalescimento de vazios associados a inclusões não-metálicas. Fonte: Spitzing [33]	37
Figura 16: Desenho esquemático para o modelo EERZ. Fonte: Goulart, L.L.O, [53]	38

Figura 17: Dados de tempo de mistura e área de olho aberto e correlação obtida por Mazumdar [10]. Observar a diferença entre os resultados associados a injeção axisimétrica e injeção a meio raio da panela. Adaptado de [30]41

Figura 18: Figura 19(a): Coeficiente de transporte de massa volumétrico A_{km} entre duas fases (escória e metal, por exemplo) em função da vazão de gás injetado [31]. A mudança do coeficiente angular da linha está ligada a emulsificação da segunda fase pela primeira. Na segunda mudança, segundo os autores, a “escória” se desagrega em várias gotas41

Figura 18(b): Coeficiente volumétrico de transporte de massa na dessulfuração com escórias no sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}$. Os dados seguem a equação $k_s(\text{min}^{-1}) = 0,013 \dot{\varepsilon}^{0,25}$ e depois $k_s(\text{min}^{-1}) = 8 \times 10^{-6} \dot{\varepsilon}^{2,1}$. [32]. A mudança do coeficiente angular da linha está ligada a emulsificação da segunda fase pela primeira42

Figura 19: Coeficiente de transferência de massa como função de: (a) Uma razão $\text{CaO}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ e (b) CaF_2 contida na escória a 1873K. Fonte: [52]42

Figura 20: (a) Dependência da temperatura pelo coeficiente de transporte de massa no metal, (b) Relação entre a energia de agitação e o coeficiente de transporte de massa no metal43

Figura 21: Tela do Thermo-Calc mostrando banco de dados utilizado e unidades de medida de temperatura e tempo46

Figura 22: Tela do Thermo-Calc, Process Module, mostrando condições de processo adotadas no modelo47

Figura 23: Tela do Thermo-calc, Process Metallurgy Module, mostrando como foi realizada a entrada de materiais de cada corrida. Exemplo da entrada da composição do aço, na zona “aço” do modelo, com sua composição48

Figura 24: Exemplo de uma corrida com seu processo definido em tabela no Thermo-calc49

Figura 25: Curvas de %Si modeladas com ajustes de A_k realizados na corrida 1 versus dados reais representados por triângulos pretos. Os três resultados de modelamento (curvas) foram obtidos com diferentes combinações de A_k para o metal e escória, que estão definidos na legenda50

Figura 26: (a) Perfil de rinsagem 153

Figura 26: (b) Perfil de rinsagem 254

Figura 26: (c) Perfil de rinsagem 354

Figura 27: Valores calculados do teor de Si e Mn no aço da corrida 1 comparados com os valores medidos experimentalmente, na aciaria. (a) Teores de Si (b) Teores de Mn	56
Figura 28: Ajuste da composição da escória para a corrida 1. (a) Ajuste de %SiO ₂ , (b) Ajuste de %MnO e (c) Ajuste de %FeO	57
Figura 29: Ajuste de ppm O para a corrida 1	58
Figura 30: Gráfico mostrando os valores medidos x calculados para temperatura em °C	59
Figura 31: Ajuste da composição do metal para a corrida 2. (a) Ajuste de %Si e (b) Ajuste de %Mn	60
Figura 32: Ajuste da composição da escória para a corrida 2. (a) Ajuste de %SiO ₂ , (b) Ajuste de %MnO e (c) Ajuste de %FeO	61
Figura 33: Ajuste de ppm O para a corrida 2	61
Figura 34: Gráfico mostrando os valores Reais x Experimentais para temperatura em °C.....	62
Figura 35: Ajuste da composição do metal para a corrida 3. (a) Ajuste de %Si e (b) Ajuste de %Mn	63
Figura 36: Ajuste da composição da escória para a corrida 2. (a) Ajuste de %SiO ₂ , (b) Ajuste de %MnO e (c) Ajuste de %FeO	64
Figura 37: Ajuste de ppm O para a corrida 2	64
Figura 38: Gráfico mostrando os valores Reais x Experimentais para temperatura em °C	65
Figura 39a: Comparação entre dados calculados com Ak do modelo x dados medidos experimentalmente para o metal na corrida 1	66
Figura 39b: Comparação entre dados calculados com Ak do modelo x dados medidos experimentalmente para a escória corrida 1	66
Figura 39c: Comparação entre dados calculados com Ak do modelo x dados medidos experimentalmente para a temperatura do metal corrida 1	67
Figura 40: Comparação entre valores calculados e medidos para aço e escória nas três corridas de teste do modelo. Linhas ao redor dos valores centrais, iguais, correspondem a 10% de variação	67
Figura 41: Gráfico de correlação entre Ak e Vazão de rinsagem, mostrando alta correlação entre ambos	69

Figura 42: Atividades dos óxidos em equilíbrio com o aço na interface em aproximadamente 2770s na corrida 1, calculado usando dois bancos de dados diferentes. TCOX11, base do modelo, e SLAG4, como comparação	70
Figura 43: Evolução do teor de oxigênio calculado até o final do processo em FP e para um adicional de 2000s sem pick-up de oxigênio via olho de rinsagem. Resultados para a corrida 1	71
Figura 44: Evolução do teor de silício calculado no aço e teor de ferro na escória até o final do tratamento LF e por mais 2000s hipotéticos sem captação de oxigênio com olho aberto. Uma adição de CaC_2 para desoxidar a escória tem um efeito breve no teor de ferro da escória que retorna rapidamente ao valor de equilíbrio (interface). Resultados para a corrida 1	72
Figura 45: Ajuste da composição do metal para a corrida 4. (a) Ajuste de %Si e (b) Ajuste de %Mn	74
Figura 46: Ajuste da composição da escória para a corrida 4. (a) Ajuste de %SiO ₂ , (b) Ajuste de %MnO e (c) Ajuste de %FeO	75
Figura 47: Ajuste de ppm O para a corrida 4.....	76
Figura 48: Ajuste da temperatura em °C.	76
Figura 49: Ajuste da composição do metal para a corrida 5. (a) Ajuste de %Si e (b) Ajuste de %Mn.	77
Figura 50: Ajuste da composição da escória para a corrida 5. (a) Ajuste de %SiO ₂ , (b) Ajuste de %MnO e (c) Ajuste de %FeO	78
Figura 51: Ajuste de ppm O para a corrida 5.....	79
Figura 52: Ajuste da temperatura em °C.....	79
Figura 53: Ajuste da composição do metal para a corrida 6. (a) Ajuste de %Si e (b) Ajuste de %Mn.....	80
Figura 54: Ajuste da composição da escória para a corrida 6. (a) Ajuste de %SiO ₂ , (b) Ajuste de %MnO e (c) Ajuste de %FeO.....	81
Figura 55: Ajuste de ppm O para a corrida 6.....	81
Figura 56: Ajuste da temperatura para a corrida 6.....	82
Figura 57: Ajuste da composição do metal para a corrida 7. (a) Ajuste de %Si e (b) Ajuste de %Mn.....	83
Figura 58: Ajuste da composição da escória para a corrida 7. (a) Ajuste de %SiO ₂ , (b) Ajuste de %MnO e (c) Ajuste de %FeO.....	84
Figura 59: Ajuste de ppm O para a corrida 7.....	84
Figura 60: Ajuste de temperatura para a corrida 7.....	85

Figura 61: Ajuste da composição do metal para a corrida 8. (a) Ajuste de %Si e (b) Ajuste de %Mn.....	86
Figura 62: Ajuste da composição da escória para a corrida 8. (a) Ajuste de %SiO ₂ , (b) Ajuste de %MnO e (c) Ajuste de %FeO.....	87
Figura 63: Ajuste de ppm O para a corrida 8.....	87
Figura 64: Ajuste de temperatura para a corrida 8.....	88
Figura 65: Ajuste da composição do metal para a corrida 9. (a) Ajuste de %Si e (b) Ajuste de %Mn.....	89
Figura 66: Ajuste da composição da escória para a corrida 9. (a) Ajuste de %SiO ₂ , (b) Ajuste de %MnO e (c) Ajuste de %FeO.....	90
Figura 67: Ajuste de ppm O para a corrida 9.....	90
Figura 68: Ajuste de temperatura para a corrida 9.....	91
Figura 69: Ajuste da composição do metal para a corrida 10. (a) Ajuste de %Si e (b) Ajuste de %Mn.....	92
Figura 70: Ajuste da composição da escória para a corrida 10. (a) Ajuste de %SiO ₂ , (b) Ajuste de %MnO e (c) Ajuste de %FeO.....	93
Figura 71: Ajuste de ppm O para a corrida 10.....	93
Figura 72: Ajuste de temperatura para a corrida 10.....	94
Figura 73: Comparação entre a composição do aço modelado e da escória com medidas experimentais. Valores testando os coeficientes de transferência de massa volumétrica ajustados em sete corridas. Linhas ao redor do centro, valores iguais, correspondem a 10% de variação.....	94
Figura 74: Dados compilados da temperatura, comparando dados medidos x dados calculados em três medições por corrida, sendo chegada meio de processo e saída do FP.....	95

LISTA DE ABREVIATURAS

- O - Oxigênio
S – Enxofre
N – Nitrogênio
C – Carbono
Fe – Ferro
Mn – Manganês
Al – Alumínio
Si – Silício
Ca – Cálcio
Mg – Magnésio
FP – Forno Panela
CaSi – Liga de Cálcio Silício
Fig. – Figura
FEA – Forno Elétrico a Arco
FeSiMn – Ferro-liga contendo Ferro, Silício e Manganês e, sua maioria
CaO – Óxido de cálcio
Al₂O₃ – Alumina
MgO – Óxido de Magnésio
SiO₂ – Sílica
FeSi – Ferro-liga contendo Silício em sua maioria
FeMn – Ferro-liga contendo Manganês em sua maioria
CS18 – Aço CS18
FeO – Óxido de Ferro (Wustita)
Ot – Oxigênio total
K – Kelvin
Akm – Coeficiente de transporte de massa de m
K – coeficiente de transporte de massa
 $\dot{\epsilon}$ - densidade de energia de agitação (W/t)
Q - vazão de gás

LC – Lingotamento contínuo

EBT – Canal excêntrico de vazamento

FEA – Forno elétrico a Arco

L em m - profundidade do banho

P_o em atm - pressão na superfície do banho

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	17
2 OBJETIVOS.....	19
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
3.1 Introdução à oxidação e desoxidação na elaboração convencional de aços.....	20
3.2 Refino primário de uma aciaria semi-integrada com forno elétrico a arco.....	20
3.3 Processo de desoxidação durante vazamento de corrida.....	25
3.3.1 Desoxidantes.....	25
3.3.2 Desoxidação com produtos de óxidos sólidos.....	26
3.3.3 Desoxidação com produto de óxidos gasosos	27
3.3.4 Adições, agitação e reoxidação no vazamento.....	29
3.4 Refino secundário em Forno-Panela.....	30
3.4.1 Desequilíbrio metal-escória (óxidos) na chegada.....	30
3.4.2 Cinética das reações.....	31
3.4.3 Formação de inclusões e flotação em FP.....	33
3.5 Influência das inclusões nas Propriedades dos aços	36
3.6 Modelamento termodinâmico e cinético	38
3.6.1 Modelo “Effective Equilibrium Reaction Zone” (EERZ).....	38
3.6.2 Modelamento da desoxidação e eliminação das inclusões...40	40
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
4.1 Materiais	44
4.2 Métodos.....	44
4.2.1 Acompanhamento e levantamento de dados.....	44
4.2.2 Escolha das corridas.....	45
4.2.3 Condições para simulação.....	46
4.2.4 Método de ajuste.....	49
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	52
5.1 Ajuste do balanço de massa de oxigênio – Reoxidação do banho.....	52
5.2 Perfil de rinsagem.....	52
5.3 Definição e Ajustes dos parâmetros do modelo.....	55

5.4 Ajuste de coeficiente de transporte de massa – A_k	68
5.5 Taxa de transferência de fases entre regiões.....	72
5.6 Teste do modelo.....	73
6 CONCLUSÃO.....	96
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98

1 INTRODUÇÃO

O mercado siderúrgico de aços longos centrado em Forno Elétrico a Arco (FEA) com uso de sucata cresce em larga escala por ser uma via sustentável da produção de aço e apresentar custo de produção muito competitivo. À medida que o tempo passa, maiores são as exigências sobre o desempenho e características dos produtos. Perfis leves são amplamente empregados em várias indústrias e são laminados, normalmente, em aço com médio teor de carbono e manganês e baixo silício. Para estes aços, os requisitos de limpeza interna vêm aumentando de importância. Nas últimas décadas, a compreensão dos efeitos das inclusões nas propriedades do aço fez com que o processo de fabricação evoluísse da prevenção da contaminação "inevitável" para a otimização da composição por meio de uma engenharia de inclusões (através de composição química e tratamentos termomecânicos) que controla quantidade, tipo e morfologia das inclusões. Isso levou a melhorias significativas nas propriedades de muitos produtos de aço, melhorou o desempenho no revestimento posterior e reduziu as perdas por desvios de qualidade associadas a defeitos gerados durante sua conformação. Por outro lado, a competitividade, em termos de custo, exige que o aproveitamento das adições oxidáveis, como silício e manganês seja rigorosamente controlada durante todo o processo de aciaria. Além disto o tempo de processamento é uma variável de grande importância no custo global de produção do aço, na aciaria.

O processo de aciaria de produtos longos vem sendo otimizado de forma a reduzir os tempos de fusão e refino no FEA e desoxidação, rinsagem e acerto da composição e temperatura no Forno Panela, sujeito às demandas associadas à qualidade. Isso afetou todas as etapas do processamento da aciaria. Seleção de matérias-primas (por exemplo, para evitar a contaminação de alumínio), projeto de composição de escória, otimização de condições secundárias de refino (por exemplo, tempo de processamento e condições dinâmicas de fluido), controle rigoroso das operações de distribuidor (*tundish*) e molde e medidas rigorosas para controlar a reoxidação em todas as etapas do processo se tornaram padrão para produção de aços com qualidade. Nesse desenvolvimento, a termodinâmica desempenhou um papel decisivo. A compreensão da interação entre a dinâmica, composição química do aço e da escória e as condições de processamento do aço evoluiu drasticamente. As ferramentas de modelagem disponíveis também melhoraram significativamente, de modo que conhecimentos importantes para o controle de inclusão em aços agora podem ser desenvolvidos em bases científicas

Já há vários anos as condições termodinâmicas associadas ao processo de desoxidação são bem conhecidas e razoavelmente controladas. Por outro lado, o desafio de otimizar a cinética dos processos que ocorrem desde o vazamento até a liberação da panela ao final do refino em FP é muito importante para atingir os objetivos de produtividade e custo satisfatório. A termodinâmica

e a cinética controlam a evolução dos níveis de oxidação da escória e do aço, assim como a quantidade de inclusões não-metálicas presentes, uma vez que praticamente só existem óxidos primários, nesta etapa. O emprego de um modelo com base em fundamentos sólidos de termodinâmica e de cinética seria útil para a compreensão e aprimoramento da operação de corrida no refino secundário destes aços, visando otimizar o controle da desoxidação e os outros fatores a ela ligados. Idealmente, este modelo geraria informações não apenas para orientar a melhor prática de elaboração, mas poderia, se corretamente ajustado às condições reais de operação, fornecer aos operadores informações cada vez mais preditivas sobre ações e adições necessárias. Neste trabalho, é apresentada a aplicação e ajuste de um modelo “Effective Equilibrium Reaction Zone” (EERZ) ao processo de refino secundário dos aços para perfis leves, desde o vazamento do forno elétrico (FEA) até a liberação do forno panela (FP) para o lingotamento. São ajustados coeficientes de transporte de massa a dados de corridas reais e o ajuste é verificado em outras corridas. Os resultados indicam que é possível um bom ajuste do modelo e permitem identificar as variáveis de processo críticas para a otimização da marcha de refino secundário, assim como sugerir a possível eficiência de um modelo EERZ adaptado para uso “on-line”.

2 OBJETIVOS

Desenvolver e ajustar um modelo EERZ baseado em termodinâmica computacional para descrever as operações de refino entre o vazamento do Forno Elétrico a Arco e a liberação do aço para lingotamento, no Forno Panela na Gerdau em aços destinados à fabricação de perfis estruturais leves.

Além disso, também é objetivo desse trabalho, avaliar como a força de agitação do vazamento e a vazão de argônio da rinsagem influenciam na constante cinética do modelo.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Introdução à oxidação e desoxidação na elaboração convencional de aços

Os processos de elaboração do aço bem-sucedidos, desenvolvidos, fundamentalmente a partir do meio do século XIX adotaram a oxidação (primeiro por ar, minério de ferro e depois por oxigênio) como método de refino. À medida que a tecnologia de fabricação de aço começou a se desenvolver, percebeu-se que o oxigênio, amplamente utilizado como agente de refino, e o enxofre, uma impureza onipresente, proveniente principalmente do carvão e do coque, ambos amplamente solúveis no metal líquido, tinham muito pouca solubilidade nas fases sólidas do ferro [1]. Essa baixa solubilidade causa a precipitação de óxidos e sulfetos ricos em ferro, com baixo ponto de fusão, o que tornaria o aço inadequado para trabalho a quente, de acordo com Kay Dar [3]. Outros elementos podem ser adicionados para combinar com oxigênio e enxofre preferencialmente. Por outro lado, é praticamente impossível limitar a oxidação a, apenas, os elementos que devem ser removidos do aço. Assim, tanto ferro como elementos desejáveis no aço podem ser “perdidos” em excesso se a evolução do potencial de oxigênio ao longo do refino não for rigorosamente controlada.

Assim, tanto a oxidação como a desoxidação do aço devem ser realizadas controladamente para otimizar tanto os custos de produção como as características finais dos produtos. Neste trabalho, o foco é no processo de desoxidação que se inicia no vazamento do aço oxidado, do FEA. É importante conhecer os processos de remoção do oxigênio dissolvido no aço e, especialmente nos aços em que os principais elementos de liga (silício e manganês) são, também os desoxidantes, a evolução do teor destes elementos e da quantidade de inclusões não-metálicas no aço. Estes dois tópicos, intimamente relacionados, são discutidos a seguir.

3.2 Refino primário de uma aciaria semi-integrada com forno elétrico a arco:

Nas últimas décadas o FEA foi otimizado para a fusão, com aumento da potência elétrica, introdução de queimadores e lanças de oxigênio automatizadas e uso extensivo da escória espumante, para permitir arcos longos de alta potência. Como resultado desta otimização, a quantidade de oxigênio injetado aumentou drasticamente e as condições existentes no forno são, durante todas as etapas de fusão e refino, oxidantes. Para esta otimização, foi necessário transferir as etapas de ajuste químico das corridas e a eventual dessulfuração, para o FP. Os fornos elétricos modernos utilizam, significativamente, a energia de reações exotérmicas, inclusive da oxidação de parte do Fe carregado. Além disto, a escória espumante é mantida através da oxidação contínua de carbono injetado na escória, que contribui, também, para o balanço térmico.

O resultado é que os balanços térmicos de fornos elétricos modernos têm uma contribuição muito significativa da energia das reações de oxidação, como mostra a Figura 1.

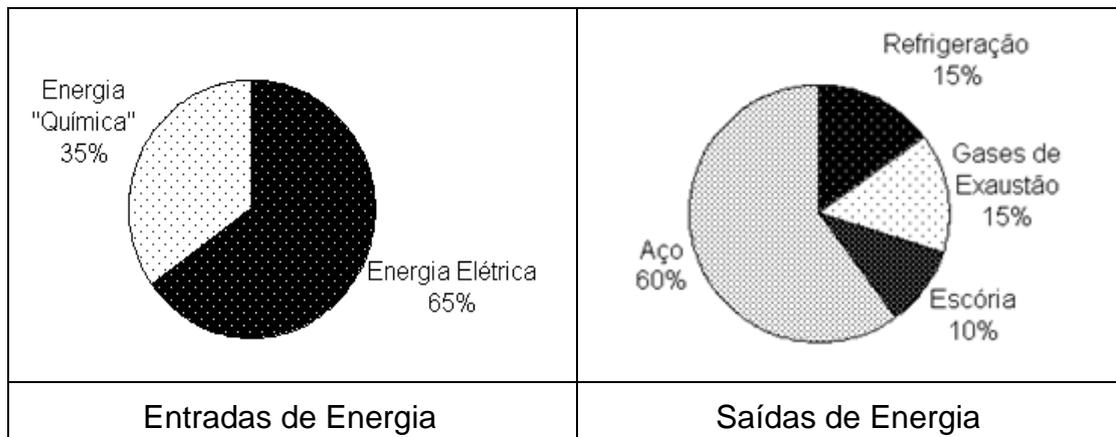


Figura 1: Balanço térmico de um forno elétrico de alta produtividade com aproveitamento de reações de oxidação (energia “química”). Fonte: AISI, Steel Technology Roadmap. 1995, American Iron and Steel Institute: Pittsburgh.

Na etapa de refino do processo, ocorre a descarburização e desforsforação do banho, e, oxidação significativa do Fe a FeO. O oxigênio então se dissolve no aço pela alta disponibilidade de O na atmosfera, conforme pode ser observado na figura 2:

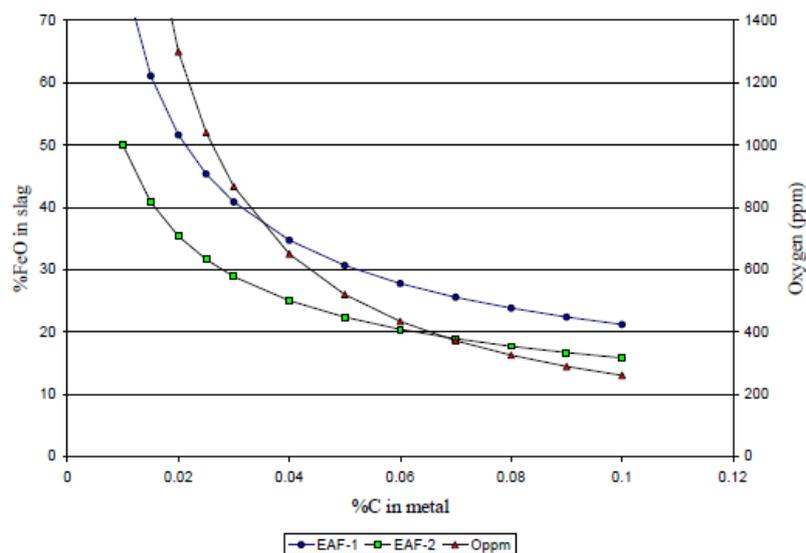


Figura 2: Exemplos de diferentes relações entre %FeO X %C para diferentes relações de O contido. Fonte: [33]

Por ser tão importante no processo de refino primário, a compreensão do sistema Fe-O e dos sistemas Fe-O-desoxidantes é de vital importância para a operação eficiente do FEA.

O oxigênio é um elemento químico de símbolo O que ocupa a 8ª posição na tabela periódica. Sua principal função nos processos de fabricação dos aços é oxidar o C e o P até os níveis aceitáveis para o material que se deseja produzir. Como as reações de oxidação são exotérmicas, a adição de oxigênio, em geral, contribui favoravelmente para o balanço térmico do FEA, como comentado. A solubilidade é muito maior no Fe líquido do que nas fases sólidas do Fe. A solubilidade do O no Fe puro é de aproximadamente 0,23%O a 1600°C (temperatura usual de trabalho do aço).

Quando o valor do O dissolvido chega a 0,23%O (a 1600°C), começa a se formar o FeO que mantém o equilíbrio com o O dissolvido no banho. Esse equilíbrio também pode ser visualizado na figura 3 abaixo, em um gráfico representando a Lei de Sievert, a 1600°C. Nesse caso, quando a solubilidade máxima é atingida, a reta permanece horizontal, ou seja, por mais que a pressão de O₂ sobre o banho aumente, a quantidade de O dissolvido se mantém, enquanto existir Fe metálico.

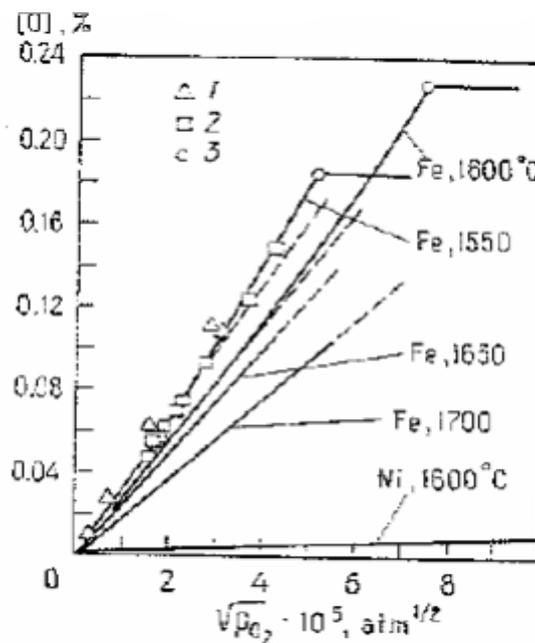


Figura 3: Lei de Sievert para O, representada em gráfico. Fonte: [1].

Na fabricação do aço o FeO não ocorre puro e sim dissolvido na escória. Logo, sua atividade é menor do que 1 e é possível estabelecer diferentes condições de equilíbrio da reação:



Segundo Goulart e co-autores [20], na prática normal de fabricação do aço, o oxigênio dissolvido é, em geral, sempre bastante inferior a 0,16%. Mas, mesmo assim, forma-se uma média de 30%p de FeO no banho por conta da quantidade de Fe presente no mesmo, o que torna impossível a não formação desse composto. Como a constante de equilíbrio da reação acima, a 1600°C é, aproximadamente, $\frac{a_{FeO}}{\%O} = \frac{1}{0,23}$ pode-se estimar a atividade do FeO para cada teor de oxigênio dissolvido no banho. Para 760ppm, por exemplo, uma atividade da ordem de 0,3 é estimada.

A Figura 4 permite estimar o coeficiente de atividade do FeO em escórias de aciaria. A 1600°C e para uma basicidade de 2,5 (razoável para FEA) tem-se $\gamma_{FeO} \approx 1,5$. Logo, para uma atividade de 0,3, a fração molar de FeO na escória será, aproximadamente 0,2. Segundo Turkdogan [49], as escórias usuais de aciaria têm peso molar na faixa de $1,65 \pm 0,05$ moles/100g de escória assim, é possível converter:

$$\%FeO = 100 \frac{M_{FeO}}{M_{esc}} = \frac{X_{FeO} \times (56+16) \times 1,65}{100} \approx 24\% \quad \text{Eq. (3.2)}$$

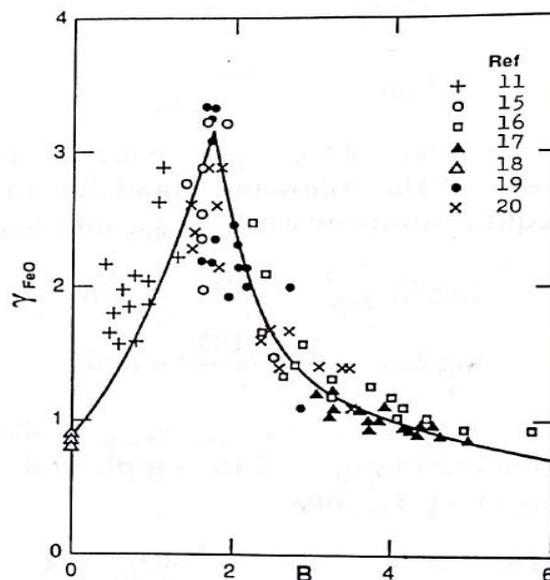


Figura 4: Efeito da basicidade de escórias de aciaria sobre o coeficiente de atividade do FeO, a 1600°C. Fonte: Turkdogan [49].

Assim, um banho moderadamente oxidado (760ppm de O dissolvido) estaria em equilíbrio com uma escória de aproximadamente 24% FeO. Na prática de escória espumante, adicionalmente, é comum ter-se escórias não equilibradas com o banho, o que levaria a uma maior passagem de Fe para a escória e, menor rendimento metálico do banho.

A reação de insuflação de escória se dá por uma reação entre o C adicionado via coque pelas laterais do forno elétrico e o FeO presente no banho, a uma dada escória, conforme pode ser visto na figura 5, abaixo:

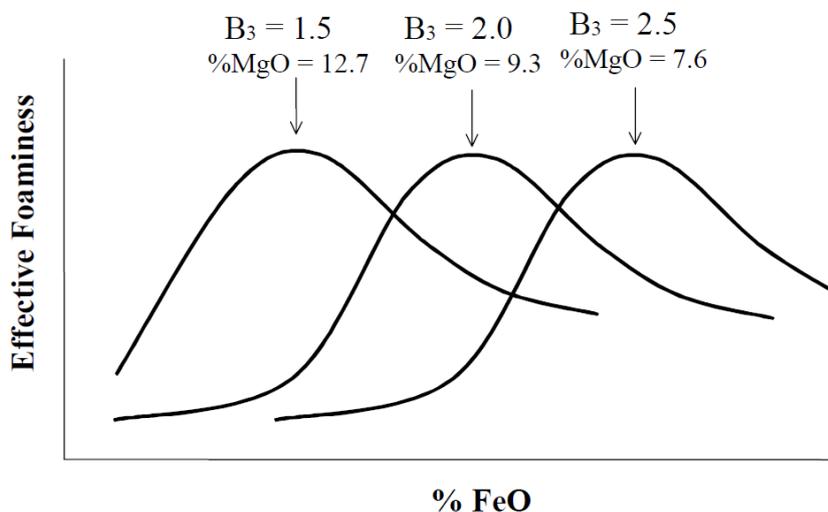


Figura 5: Espumação efetiva de escórias de acordo com %FeO, basicidade e saturação de MgO, de acordo com valores do gráfico. Fonte: Pretorious [34].

Além do FeO formado, a escória do FEA apresenta outros óxidos característicos das sucatas presentes e elementos com elevada atividade por O. Uma típica composição de escória do FEA, inclusive de uma corrida utilizada nesse trabalho pode ser vista na tabela 3.1, abaixo:

Tabela 3.1: Escória típica de FEA em final de refino em %p.

CaO	SiO ₂	MgO	FeO	MnO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	S	F	TiO ₂	V ₂ O ₅	BAS
30,57	16,25	9,55	31,28	4,59	4,00	0,95	2,24	0,17	2,52	0,32	0,26	1,88

Após tempo hábil para o refino primário acontecer, convém conhecer os parâmetros padronizados de temperatura, ppm de vazamento de O dissolvido e percentual de C para considerar uma corrida pronta ou não. Esses valores tornam-se conhecidos através de medição com robô adequado momentos antes do vazamento. Se os parâmetros a serem analisados se encontrarem dentro dos valores considerados aceitáveis em padrão, então, vaza-se a corrida.

O vazamento é realizado através de um furo excêntrico, também chamado “EBT” (Excentric Botton Tapping), através do qual se tem a passagem de aço para a panela e, também eventual escória. Apesar de não ser uma prática ótima em função do desgaste de refratário das panelas de aciaria elétrica e dos processos de refino secundário em ambiente desoxidante no FP, a passagem de escória para a panela, mesmo que mínima ocorre em função do vórtex formado na chamada “luva EBT” no momento do vazamento. Por esse motivo, é necessário controlar a vida da luva, evitando que ela esteja demasiadamente

desgastada, aumentando o vórtex e controlar quantidade de “pé líquido” (aço fundido que ficará no forno para a próxima corrida, impedindo passagem antecipada de escória) dentro do forno.

Um equipamento utilizado em algumas aciarias para verificar quantidade de passagem de escória e o melhor momento para se retornar o FEA é o chamado “AMEPA” que se trata de uma câmara com infra-vermelho e que faz as distinções de aço e escória por variações na temperatura entre ambos.

3.3 Processo de desoxidação durante vazamento de corrida:

3.3.1 Desoxidantes

Para escolher o melhor desoxidante, pode-se avaliar seu poder para esse fim a partir da figura 6, o Diagrama de Ellingham. Percebe-se que os materiais que estão localizados mais abaixo têm a menor pressão de O_2 , ou seja, são melhores desoxidantes do que os que estão localizados mais acima nesse diagrama

De acordo com Costa e Silva [56], três elementos satisfazem a relação acima de forma mais eficaz na siderurgia. São eles:

- *Manganês* utilizado na forma de ferro-ligas (alto ou baixo carbono);
- *Silício* como composto ou ferro-liga ou adicionado juntamente ao Mn na forma de FeSiMn;
- *Alumínio* (adicionado em forma metálica e presente nas ferro-ligas);

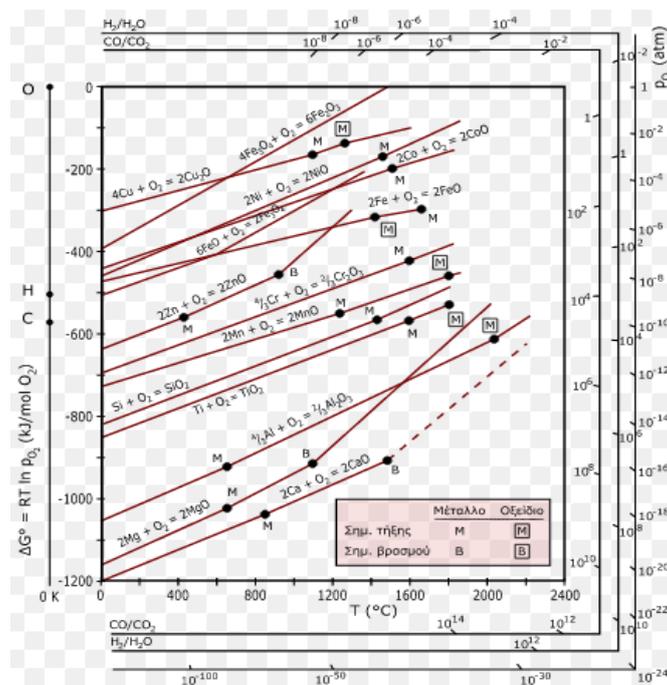


Figura 6: Parte do Diagrama de Ellingham dos óxidos. Fonte: [56]

A partir dos valores de %C, %Al, %Si e %Mn no banho metálico, é possível calcular quanto O ainda resta, criticando se esse é um valor compatível para a qualidade final exigida para o produto. Para uma maior quantidade de ppm O presente no banho metálico, a formação de inclusões será ainda maior para chegar ao mesmo nível de desoxidação final.

Para o processo avaliado nesse trabalho, observar-se-á períodos com quantidades distintas de oxidação. Escória e corrida oxidadas requerem maior quantidade de desoxidantes para ajustar a composição química final do banho metálico, aumentando então a formação de inclusões não metálicas de acordo com o desoxidante utilizado, o que pode ser visualizado na figura 7, abaixo.

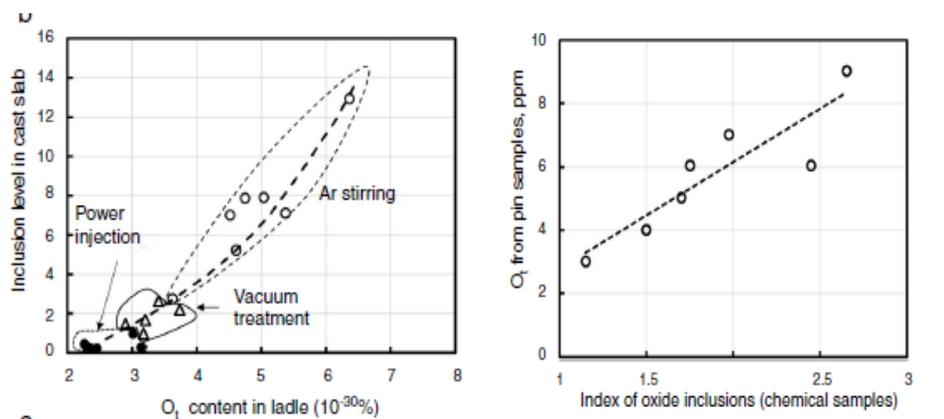


Figura 7: Relação entre a quantidade de inclusões e o oxigênio total (% Ot) no aço e relação entre densidade de inclusão de óxido em amostras químicas versus oxigênio total em amostras de pinos coletadas após a conclusão do tratamento com forno de panela. Fonte: [5]

3.3.2 Desoxidação com produtos de óxidos sólidos:

A reação de desoxidação do metal é representada por:



Logo, observando a reação acima tem-se que a desoxidação do banho é favorecida pelo aumento da atividade do metal e redução da atividade do óxido. Para que isso ocorra, basta ter mais de um tipo de desoxidante, porque, nesse caso, os produtos obtidos nas reações são dissolvidos em alguma solução.

Quando Al, Mn e Si são utilizados, a quantidade de O no aço é menor que quando utilizado somente um deles. Nesse caso, o produto de desoxidação será:

- Alumina (Al_2O_3);
- Silicato de manganês líquido ($MnO.SiO_2$);
- Sílica sólida (SiO_2).

Estes óxidos são produtos de desoxidação não metálicos quando adicionados ao aço líquido [6], e esses produtos dão origem às inclusões não metálicas que

são prejudiciais para o processamento de materiais e sua performance em campo.

Para os casos de aços produzidos em aciarias elétricas e para os aços de perfil leve que são lingotados em jato aberto, não utiliza-se Al como desoxidante, uma vez que a presença de %Al livre no banho também formará alumina em contato com o O presente no ar e a própria alumina que não flotar em processo de FP será prejudicial, causando *clogging* durante lingotamento, efeito no qual a alumina adere à parede refratária das válvulas, causando redução de velocidade de lingotamento, entupimento e necessidade de realização de troca da válvula. Quando isso ocorre, tem-se uma deterioração da qualidade do tarugo, uma vez que a taxa de resfriamento cai além de elevar o custo de fabricação do produto, em função da excessiva troca de válvulas ou então comprometer a qualidade do tarugo, podendo formar macro-inclusões quando a alumina se desprende das válvulas e cai dentro do molde.

3.3.3 Desoxidação com produto de óxidos gasosos

Uma saída para o inconveniente de formação de óxidos que darão origem às inclusões durante a desoxidação é iniciar a desoxidação propiciando um produto gasoso que não ficará aprisionado no aço líquido. Isso pode ser feito adicionando carbono antes de qualquer elemento desoxidante. O produto gasoso se dá com a desoxidação através do C, dando origem ao gás CO. De acordo com o discutido por Goulart e seus colaboradores [20], essa desoxidação pode ser profundamente alterada por variações na pressão desse gás. A reação de desoxidação é dada abaixo:

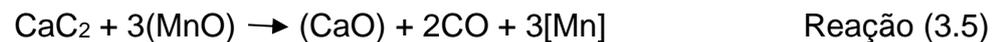
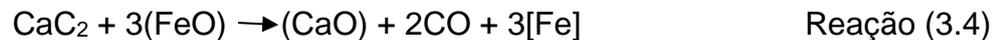


Como o CO é gasoso, ele promove a espumação da escória no interior da panela, podendo ocorrer extravasamento se a corrida estiver muito oxidada, o que é um ponto de atenção para essa prática.

Essa desoxidação com produto gasoso é feita na Gerdau Cosigua através da adição de carbureto de cálcio, antes da adição das ligas (para desoxidação do banho metálico) e após término de vazamento (para desoxidação da escória passante do FEA para a panela). Uma das principais propriedades do CaC₂ está na desoxidação que promove no banho metálico, onde Ca sólido reage com os óxidos e oxigênio livre, formando CaO, sólido.

O CaC₂ promove a desoxidação do banho a partir da formação de produtos de desoxidação sólidos e gasosos. O produto gasoso se dá com a desoxidação através do C, dando origem ao gás CO. Além disso, o CaC₂ promove a desoxidação com produto sólido dando origem ao CaO. Nesse caso, a desoxidação ocorre através da interação do O dissolvido no banho e também através dos óxidos mais redutíveis presentes como inclusões no banho ou na escória. Esses óxidos são FeO e MnO. Escórias com alto teor de FeO têm em

consequência elevado valor de MnO, o que causa baixa recuperação de ferro-ligas, desgaste excessivo dos refratários na linha de escória, além de dessulfuração deficiente e conseqüente baixa qualidade do aço. A desoxidação com CaC₂ pode reverter essa situação porque, como atua como desoxidante, diminui as atividades dos óxidos formados, melhorando a recuperação das ferro-ligas como pode ser visto nas reações de desoxidação com produto sólido abaixo:



Sendo assim, é importante que esse insumo seja adicionado antes das ferro-ligas no momento do vazamento para que possa desoxidar o banho formando CaO e CO, melhorando a recuperação de metais da escória e elevando o rendimento das ferro-ligas por conta da redução das atividades dos óxidos formados.

Além disso, como evidenciado nas reações acima, a adição de CaC₂ no banho metálico promove aumento da basicidade binária (B2) da escória, dada por %CaO/%SiO₂, uma vez que um dos produtos de desoxidação é o CaO. Uma escória com basicidade elevada promove maior desoxidação do sistema (recuperação dos metais da escória), além também de proteger o refratário da panela do desgaste excessivo pela formação de coating (revestimento de escória de viscosidade e composição adequadas na parede da panela de fórmula química 2CaO.SiO₂).

Essa formação se dá quando B2 tem seu valor situado entre 1,8 e 2,2, como evidenciado acima.

3.3.4 Adições, agitação e reoxidação no vazamento

Durante o vazamento, com aproximadamente 20% da panela cheia, é feita a adição de carbureto de cálcio para desoxidação do aço e, logo após, adição das ferro-ligas já anteriormente pesadas pelo sistema automático de adição de ligas. Cada aço tem sua própria receita de adição, com intuito de atingir 70% da composição química objetivada no forno panela.

Para os aços utilizados nesse trabalho, a adição de ligas seguiu a receita abaixo, em média:

Tabela 3.2: Adição de ligas e desoxidantes durante vazamento para 100ton de aço vazado.

Informação	Quantidade (kg)
Vazamento	-
CaC ₂ Aço	20
Ligas de vazamento FeSiMn	1650
Escória Sintética	590
Cal Calcítica	180
CaC ₂ Escória	40

Parte dos elementos dessa tabela são utilizados para realizar a desoxidação comentada nas seções anteriores e equilibrar o sistema metal/escória, mudando a composição da escória vista na tabela 3.1. A outra parte fica no banho, já compondo a composição química inicial do aço.

De acordo com Goulart e co-autores [42], as reações de desoxidação e equilíbrio do sistema são facilitadas por uma elevada cinética de reação, uma vez que o vazamento de corrida é a maior energia de agitação em um processo de aciaria, dada pela queda gravitacional do aço de dentro do FEA para a panela, promovendo assim uma agitação elevada do banho e uma dissolução de ligas e desoxidantes no aço/escória. Além disso, na Gerdau Cosigua também é insuflado Argônio a uma taxa inicial de 900NL/min médio durante vazamento, a fim de facilitar essa dissolução para chegada no FP, tendo aço e escória mais homogêneos para então passar para o processo de refino secundário.

O jato de aço exposto ao ar mais a exposição do aço enquanto não há formação de escória no vazamento promove uma reoxidação do banho ao mesmo tempo em que ocorre a desoxidação com ferro-ligas e desoxidantes. De acordo com Botelho e seus colaboradores [29], o grau de oxidação no vazamento é relevante estatisticamente para a atividade do oxigênio na chegada do FP, além disso, pode-se considerar que há uma escória passante durante

vazamento de corrida, em função da formação de vórtex na região do EBT, contribuindo para o aumento de oxidação do metal/escória.

De acordo com Schwerdtfeger [39] é bastante difícil prever a concentração de oxigênio gasoso transferida para dentro do banho numa superfície altamente agitada, como o vazamento. Essa quantidade de oxigênio existente pode ser comprovada com o aumento de nitrogênio no banho, uma vez que ambos vêm do contato com o ar. Okohira diz em [40] que quando a quantidade de oxigênio captada do ar é grande, a quantidade de nitrogênio geralmente passa de 7ppm.

Para que o mínimo de escória de FEA passe para a panela no momento do vazamento, controla-se a quantidade de aço acima da capacidade da panela, o pé líquido, como dito na seção 3.2. Na Gerdau Cosigua, costuma-se utilizar uma quantidade de pé líquido aproximado de 15t.

3.4 Refino secundário em Forno-Panela

3.4.1 Desequilíbrio metal-escória (óxidos) na chegada

No momento de finalização do vazamento e direcionamento do carro porta panela para o FP, a rinsagem é reduzida para valores próximos de 300-400NL/min. Essa prática é comum em todas as usinas uma vez que, se não utilizada, pode levar a resultados falsos sobre os parâmetros a serem controlados nesse equipamento e que as reações necessitam de cinética para ocorrer. Com a agitação do sistema, existe uma constante cinética de transporte de massa que faz com que as reações ocorram.

Nesse momento, existe um grande desequilíbrio entre o sistema metal/escória, uma vez que o banho ainda apresenta valores de oxigênio dissolvido altos e muitas inclusões no banho metálico como resultado da desoxidação inicial durante vazamento. Nesse momento, não é difícil encontrar valores de ppm O de chegada próximos à 50 para aços destinados à fabricação de perfis leves. Deve-se então trabalhar as adições a fim de ter um valor abaixo de 30ppm O antes da liberação da corrida para o lingotamento contínuo, Gerdau [18].

A composição química é ajustada de acordo com os limites padronizados para o tipo de aço programado e as ferro-ligas, desoxidantes e fundentes são adicionadas através da pesagem de sistema automático ou em manual. Esse ajuste é feito através dos resultados de composição química do aço, análises que são feitas a cada adição, através de queima em espectrometria óptica. As amostras são anteriormente esmerilhadas e lixadas para obter uma superfície lisa e sem porosidades a fim de garantir. Para análise de escória, retira-se a escória inicial e final e ajusta-se visualmente, tentando chegar ao ponto de

escória branca e em pó antes da liberação da corrida para o lingotamento contínuo.

3.4.2 Cinética das reações

Na Figura 8, Botelho e seus colaboradores [29] mostram em vermelho a linha de regressão linear ajustada para corridas agitadas com injeção de argônio. É possível perceber que há um ponto ótimo de transferência de massa de O, representado por K_o no eixo y do gráfico, onde K_o é o coeficiente de transporte de massa de O.

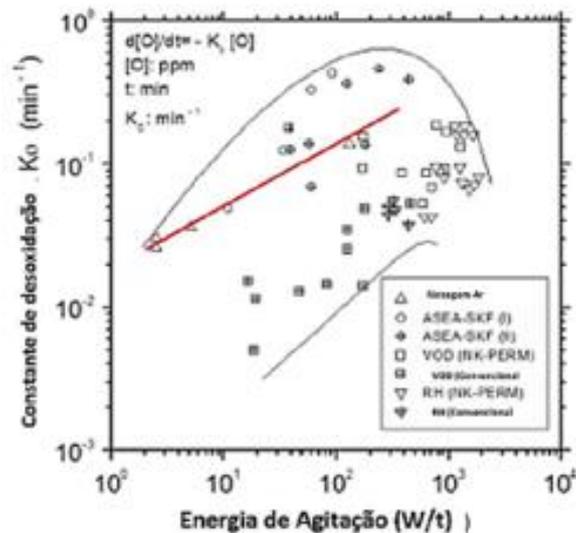


Figura 8: Efeito da agitação eletromagnética do banho na redução do teor total de O. Pontos circulados chegaram a ppm O <20. Fonte: [29], adaptado de [1].

Botelho [29] utilizou uma equação cinética de primeira ordem para ajustar o coeficiente de transporte de massa e estimou, com base em literatura que o O em equilíbrio seria de 25, obtendo a equação abaixo:

$$\ln \frac{(O_t - 25)}{(O_0 - 25)} = -k_c t \quad \text{Eq. (3.3)}$$

Botelho observou que para a desoxidação, os coeficientes cinéticos do vazamento para a panela e no FP seriam diferentes, mostrando uma desoxidação mais intensa no vazamento.

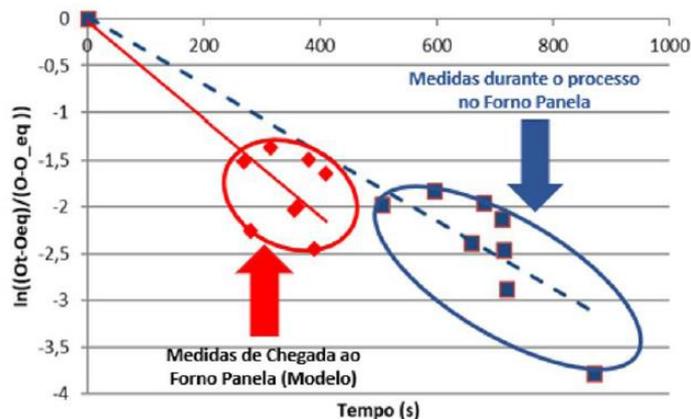


Figura 9: Constantes cinéticas de desoxidação medidas durante processo do FP x medidas obtidas com o modelo. Fonte: [29].

Nesse caso, da mesma forma que é modelado o transporte de massa de oxigênio, também é possível fazer o mesmo para as inclusões formadas, considerando que as mesmas ocorrem em zonas de equilíbrio. Dessa forma, há possibilidade de modelar o fluxo de inclusões na área de interface considerando um coeficiente de transporte de massa constante.

No entanto, é difícil criar uma correlação entre a constante cinética e a vazão de gás, uma vez que pressão da linha e entupimento de orifícios nos plugues refratários por onde insufla o gás ou mesmo a quantidade de escória da panela são parâmetros que podem influenciar nessa agitação real, em comparação com a vazão de gás somente, o que se pode perceber na figura 10, de Pistorius [36], abaixo:

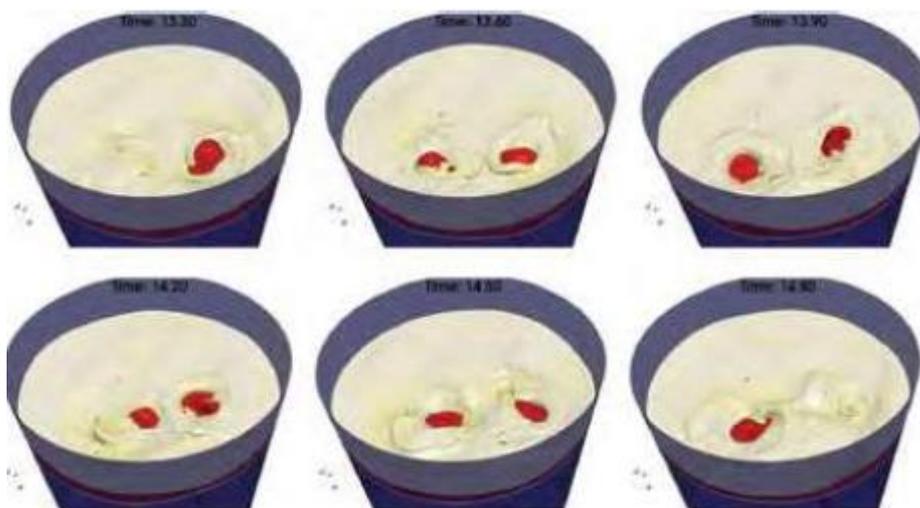


Figura 10: Resultados de simulação de bolhas de Argônio em uma panela com dois plugues refratários, mostrando variações no olho aberto na interface metal/escória em intervalos de 0,3s. Fonte: [36].

Sahoo e coautores [41] trazem algumas conclusões acerca do coeficiente de transporte de massa (A_k) em uma corrida:

- O coeficiente de transporte de massa do aço é um parâmetro ajustável e calibrado de acordo com os experimentos realizados em cada planta;
- O coeficiente de transporte de massa da escória pode ser adotado como 1/10 do coeficiente do aço;
- A taxa de transferência de inclusões é ajustável e parametrizada através de medições de O total e Al medido;
- Durante tratamento em FP, o A_k pode reduzir para um quinto dos valores durante o vazamento.

3.4.3 Formação de inclusões e flotação em FP

A possibilidade de inclusões flutuantes formadas em um banho líquido estagnante pode ser descartada por cálculos simples, principalmente devido às limitações da lei de Stokes [18].

A agitação no banho líquido através das práticas de injeção de gás inerte e/ou agitação eletromagnética ajuda a coalescer (inclusões líquidas) e aglomerar (inclusões sólidas) e transportá-las para a interface metal-escória. A agitação de qualquer banho promove o aumento da velocidade do líquido e a aglomeração diminui a espessura da interface, sendo o principal meio de retirada de inclusões do metal líquido. Na Figura 11 pode-se observar que, quanto maior a agitação, maior a aglomeração ou coalescimento dessas inclusões, representada por uma redução no teor de O_{total} do banho.

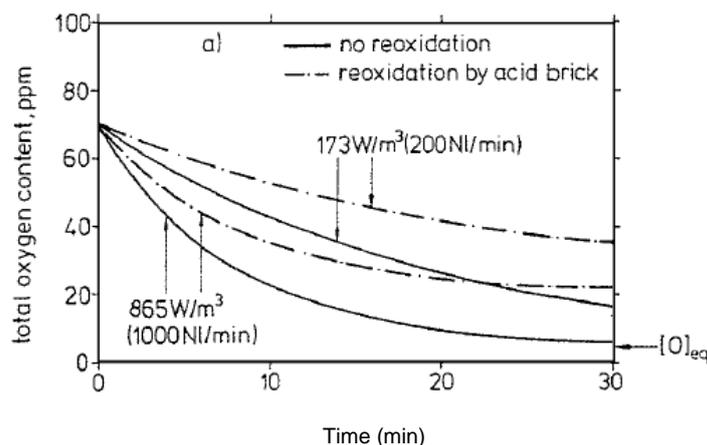


Figura 11: Variação no teor de O_{total} durante agitação moderada e de elevada densidade com argônio em uma panela de 200t, para condições sem reoxidação e com linha de refratários ácidos. Fonte: [19]

De acordo com Pistorius em [36], o equilíbrio na metalurgia de panela somente é alcançado se a atividade das inclusões no aço é igual a atividade desses óxidos na escória e na interface com o refratário. A transferência do aço

para a escória é mais rápida pois o aço contém maior quantidade do elemento a ser transferido. Durante o vazamento de corrida, esse % atinge níveis mais altos em função da energia de agitação do banho, sendo menor após iniciar a metalurgia de panela, como pode ser visto na Figura 12, abaixo:

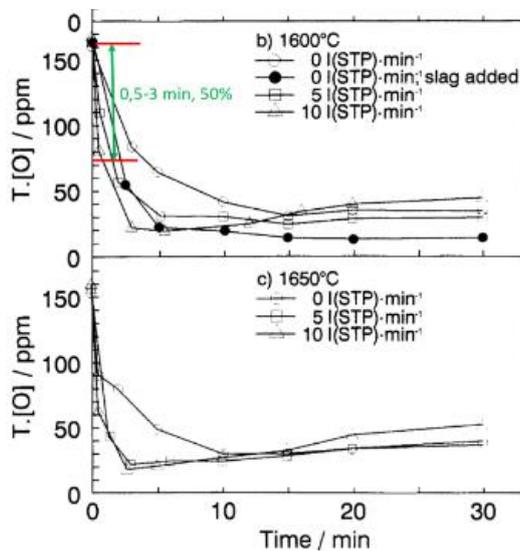


Figura 12: Taxa de retirada de óxidos do aço para a escória em função do tempo. Fonte: Okohira, [40].

De acordo com Costa e Silva [1], dois fatores são importantes para o movimento das inclusões: a agitação do banho, que provavelmente é o fator dominante, e o arrasto por bolhas crescentes para a escória. Foi mostrado que na maioria dos processos de panela, as bolhas de gás algumas vezes são muito grandes para remover efetivamente um número significativo de inclusões, a menos que um volume muito grande de gás seja usado. Alguns cálculos indicam que esta ferramenta só é eficaz em regiões onde a velocidade do aço é alta e onde bolhas finas são possíveis.

A agitação tem sido reconhecida por promover a aglomeração e o transporte das inclusões para a escória. O aumento da energia de agitação (neste caso a corrente na agitação eletromagnética) aumenta a constante cinética para a remoção das inclusões (medida pelo conteúdo total de oxigênio). De acordo com Costa e Silva [1], os resultados de modelagem indicaram um fluxo de gás ótimo para a remoção de inclusões de óxidos. Eles observaram que a diminuição do oxigênio total era menos eficiente com o aumento da taxa de fluxo de gás. Eles atribuíram isso à reoxidação da escória ou da atmosfera. A agitação excessiva leva à abertura de um "olho" na escória, causando a exposição do aço à atmosfera e arrastamento de escória, principalmente na borda do "olho" da rinsagem.

Pistorius em [38] também traz que é amplamente entendido e aceito que a injeção de gás inerte pelo fundo da panela pode abrir o olho de rinsagem,

rompendo a camada de escória protetora e, portanto, expondo o aço ao oxigênio presente no ar, havendo, portanto, uma reoxidação.

Como já mencionado na seção 3.2.2, é bastante difícil prever a concentração de oxigênio gasoso na interface gás/metál (onde as bolhas rompem a camada de escória) e a quantidade de oxigênio transferida para dentro do banho numa superfície altamente agitada. Porém, essa quantidade de oxigênio pode ser deduzida pelo aumento de nitrogênio no banho, durante o processamento em FP. Schwertzweger [39] diz que esse valor está entre 10 e 100ppm. Porém, outros autores falam que essa quantidade pode ser maior do que esses valores.

Okohira em [40], traz algumas conclusões a respeito da reoxidação, baseado nos aumentos de Si e N e na redução de Al solúvel, podendo essa quantidade de Al solúvel ser estimada, baseando-se em três parâmetros:

- A quantidade de Al estequiométrico equivalente ao aumento de Si foi reduzida pela reação de redução de SiO_2 ;
- a quantidade de Al solúvel oxidado pelo ar é proporcional ao aumento de N;
- subtraindo a soma das duas perdas de a e b do total de Al solúvel, é o Al perdido durante a interface com a escória.

É possível observar essa redução na figura 13, abaixo:

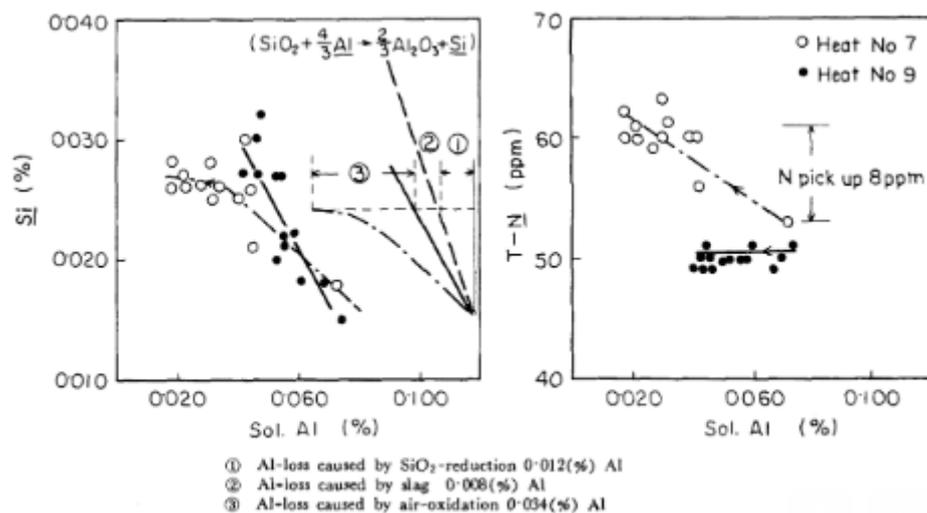


Figura 13: Presunção de perda de Al causada pela reoxidação ao ar. Fonte: Okohira, [40].

Quando a quantidade de oxigênio captada do ar é grande, a quantidade de nitrogênio geralmente passa de 7ppm.

3.5 Influência das inclusões nas Propriedades dos aços:

A presença de inclusões duras (em geral alumina ou outras inclusões de elevado teor de alumina) é muito prejudicial para a operação de laminação a quente, podendo levar à maior sucateamento de produtos além de ter uma influência importante na ductilidade à tração desses materiais, bem como na sua tenacidade, E. Pretorious [33]. Estas inclusões, especialmente se distribuídas em *stringers* alongados, causam também dificuldade de aplicação de galvanização.

As inclusões têm ligação de caráter iônico, covalente ou mista, Costa e Silva, [5]. Como tal, elas são geralmente frágeis à temperatura ambiente e não têm uma forte ligação à matriz metálica. A interface entre as inclusões e o aço tem, em geral, resistência muito baixa ou nenhuma resistência. Em muitos casos, a combinação de baixa resistência de ligação à matriz e deformação da matriz leva à criação de vazios e separação entre o metal e a inclusão durante a aplicação de tensões. Além disso, as inclusões duras, como é o caso da alumina, normalmente se quebram e se redistribuem no aço durante o trabalho a quente. As inclusões plásticas se alongam. Sob essas condições a anisotropia introduzida pela mudança de forma dessas inclusões, por sua vez, não pode ser eliminada por tratamento térmico adicional.

De acordo com Yang W e seus coautores [14], inclusões geralmente aparecem em faixas de dimensões e frações volumétricas capazes de influenciar as seguintes propriedades dos aços, como: Ductilidade; Tenacidade; Resistência à fadiga; Capacidade de receber polimento; Resistência à corrosão, Usinabilidade e acabamento para galvanização. No caso das cantoneiras, as propriedades que mais são afetadas são ductilidade, tenacidade e acabamento para a galvanização. Além disso, o nível de sucateamento em laminação pode aumentar com o aumento de inclusões não deformáveis. Controlar a presença destas inclusões é um desenvolvimento básico e inicial para desenvolvimentos mais complexos, onde a fadiga é uma propriedade bastante afetada.

No caso da ductilidade, as inclusões dão origem à nucleação de microvazios sob tração. Os resultados de Spitzing [33], mostram este efeito através de um parâmetro que caracteriza o comprimento projetado das inclusões na área solicitada mecanicamente. O efeito das inclusões na iniciação das trincas depende da composição química, do tamanho, da densidade, da localização em relação à superfície e da morfologia das inclusões.

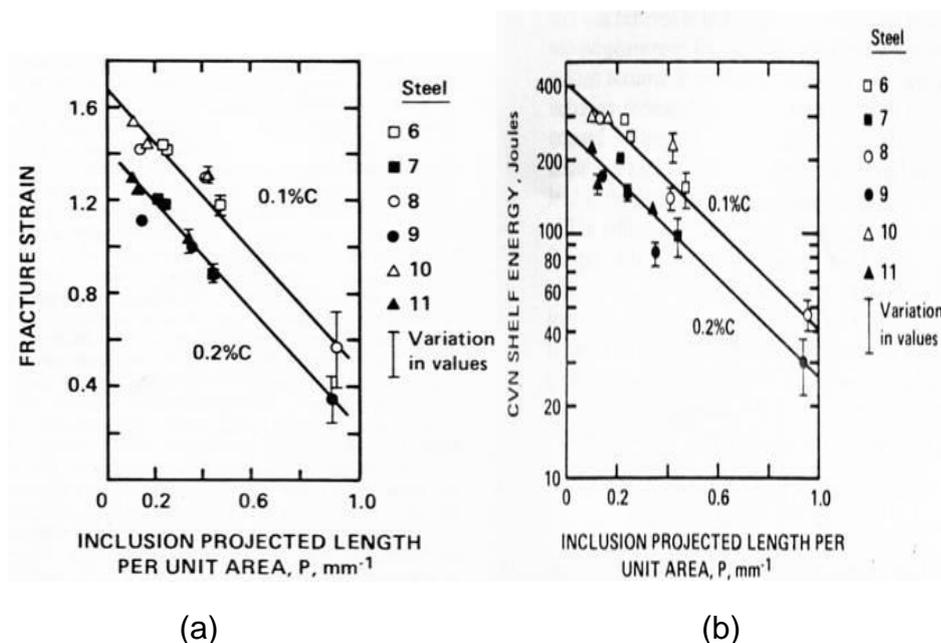


Figura 14: Efeito da quantidade e tamanho das inclusões na ductilidade e tenacidade dos aços com 0,1 e 0,2% de Carbono. Fonte: Spitzing [33]

A Figura 15 mostra o mecanismo de fratura dúctil causado por uma inclusão que gerou nucleação e coalescimento de vazios:

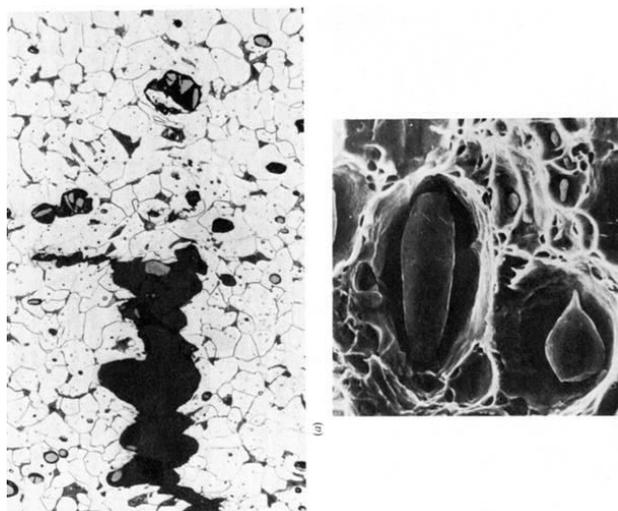


Figura 15: Fratura dúctil causada por nucleação e coalescimento de vazios associados a inclusões não-metálicas. Fonte: Spitzing [33].

3.6 Modelamento termodinâmico e cinético

3.6.1 Modelo “Effective Equilibrium Reaction Zone “(EERZ):

Recentemente, alguns trabalhos como de Aline e seus coautores [16], propuseram o Modelo “*Effective Equilibrium Reaction Zone* “(EERZ) para simular processos metalúrgicos de alta temperatura levando em consideração as reações químicas complexas em várias interfaces de reação no processo de refino secundário.

Um modelo cinético foi desenvolvido com base nas zonas de interações envolvidas e atingindo um equilíbrio nessas zonas. É possível prever interações importantes durante o refino do aço, como: C removido com adição de O_2 , desfosforação, dessulfuração, desoxidação, adição de elementos de ligas, formação de inclusões e a sua modificação. Esse modelo pode ser chamado de equilíbrio efetivo da zona de reação (EERZ). Também é considerado, na base de dados que as concentrações e atividades de todos os elementos do aço e escória são uma função de composição de massa, temperatura, atividade de oxigênio em condições termodinâmicas estáveis.

Este modelo calcula o volume de uma região do material que reage em um intervalo de tempo, enquanto o restante do material fica perfeitamente homogêneo. Ao final do intervalo, toda a fase se homogeneiza e o ciclo recomeça. O modelo dá resultado equivalente a assumir um processo controlado por transporte de massa. A figura esquemática pode ser vista na figura 16, abaixo:

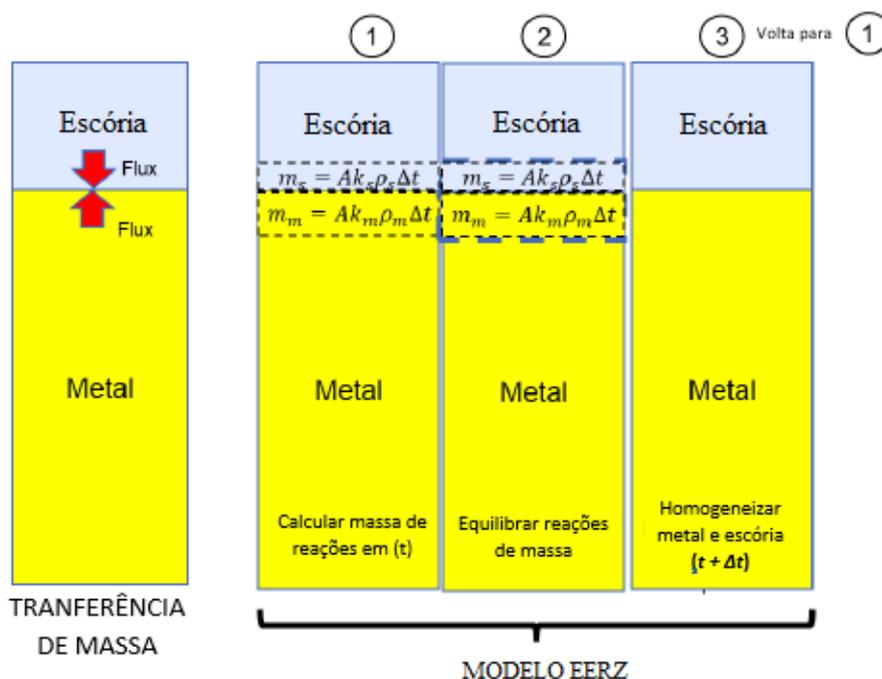


Figura 16: Desenho esquemático para o modelo EERZ. Fonte: Goulart, L.L.O, [53].

Uma dedução simplificada do modelo foi assumir que uma composição $C_m(t)$ média ocorreria no metal, enquanto na interface de reação com gás, a composição do gás não se altera.

Supondo uma cinética simples de transporte e que haja uma reação química na interface de duas soluções adjacentes, a equação de transferência de massa em uma determinada solução pode ser escrita da seguinte forma:

$$j_m = k(C_m(t) - C_m^i) \quad \text{Eq. (3.3)}$$

onde j_m e k são, respectivamente, o fluxo de m e o coeficiente de transferência de massa de m , e $C_m(t)$ e C_m^i são, respectivamente, a concentração de m média no metal e na interface. Ou seja, j_m é o fluxo de espécies de m que podem ser consumidos ou absorvidos pela reação interfacial. Se k_m de todas as espécies na solução dada têm os mesmos valores independentemente da espécie, a quantidade de cada solução participante na reação química na interface pode ser simplesmente derivado da seguinte forma, considerando que Massa de m no banho em t - massa de m que sai em dt = massa de m no banho em $t+dt$

$$VC_m(t) - j_m A dt = VC_m(t + dt) \quad \text{Eq. (3.4)}$$

$$VdC_m(t) = -kA(C_m(t) - C_m^i) dt \quad \text{Eq. (3.5)}$$

onde V é o volume total da fase e A é a área de interface de reação, e dt é o intervalo de tempo da reação. Logo,

$$\frac{dC_m(t)}{dt} = -\frac{Ak}{V} (C_m(t) - C_m^i) \quad \text{Eq. (3.6)}$$

É possível demonstrar que o termo Ak é equivalente a uma taxa de circulação aparente no modelo EERZ, através de Costa e Silva [35] e de Van Ende [16]. A taxa de variação da composição na zona de equilíbrio é uma função da constante de transporte de massa, da área da interface e do volume total da fase.

O k pode ser calculado por diversas teorias ou medido/estimado de diversas formas, podendo gerar um bom modelo quando calculado no Thermo-Calc com base de dados TCOX10 ou SLAG4. Para esse trabalho, serão testados k 's utilizados em outras teorias até encontrar o melhor k para o modelo em questão.

3.6.2 Modelamento da desoxidação e eliminação das inclusões

A seguir são apresentados os principais conceitos de transporte de massa que serão aplicados no modelo de previsão do progresso da desoxidação e remoção de inclusões não-metálicas. Esta discussão é baseada em Costa e Silva [21].

O teor de oxigênio inicial no aço é definido pelas condições de vazamento de FEA. No vazamento há absorção de oxigênio e forte agitação, além da adição e dissolução de ligas.

Para a absorção de oxigênio e para a quantificação da agitação no vazamento serão usados, em princípio, os modelos de Choh [22], Asai, [23], Okayama [24,25] e Okohira [40]. Segundo estes autores tanto o volume de ar entranhado no vazamento, quanto a agitação do banho, dependem da energia do metal no vazamento. É possível desenvolver relações relativamente simples e ajustá-las as condições de vazamento (tempo, altura, velocidade, temperatura).

Durante o tempo de transferência entre o vazamento e a chegada ao forno panela há agitação por argônio e os valores iniciais de coeficiente de transporte de massa serão derivados através das relações de Pluschkell [26], adaptada da equação de Nakamishi e colaboradores [27], levando em conta os conhecimentos trazidos por Sahoo e colaboradores [41]. Pode-se verificar a equação abaixo:

$$\varepsilon = 14,23 \left(\frac{QT}{M} \right) \log \left(\frac{1+L}{1,48P_o} \right) \quad \text{Eq. (3.7)}$$

Onde

Durante a agitação, o tamanho do olho e a absorção de oxigênio por esta área serão modelados como proposto por Mazumdar, porém de forma mais simplificada. Os resultados de Mazumdar e colaboradores [30] confirmaram a relação esperada entre a intensidade da agitação, o tempo de mistura e a área de “olho” aberta, como mostra a Figura 17.

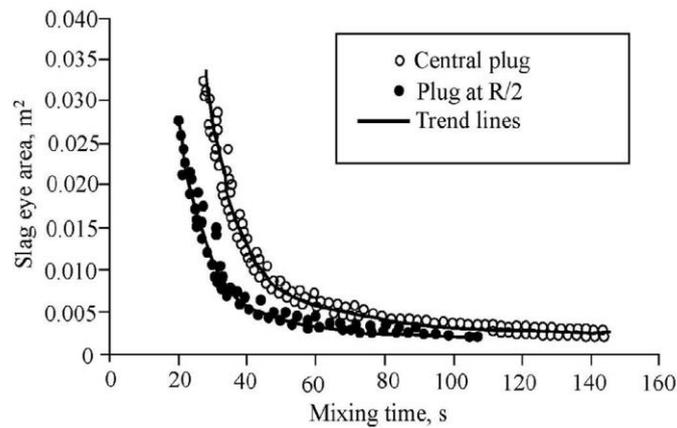


Figura 17: Dados de tempo de mistura e área de olho aberto e correlação obtida por Mazumdar [10]. Observar a diferença entre os resultados associados a injeção axisimétrica e injeção a meio raio da panela. Adaptado de [30].

O coeficiente de transporte de massa metal-escória será ajustado como proposto por [31] e [32], considerando a transição entre agitação “suave” e “emulsificação” metal escória. A absorção de oxigênio pelo olho também seguirá relação semelhante.

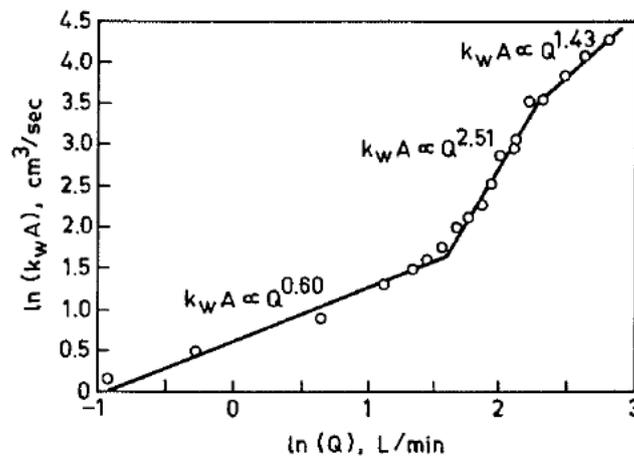


Figura 18(a): Coeficiente de transporte de massa volumétrico Ak_m entre duas fases (escória e metal, por exemplo) em função da vazão de gás injetado [31]. A mudança do coeficiente angular da linha está ligada a emulsificação da segunda fase pela primeira. Na segunda mudança, segundo os autores, a “escória” se desagrega em várias gotas.

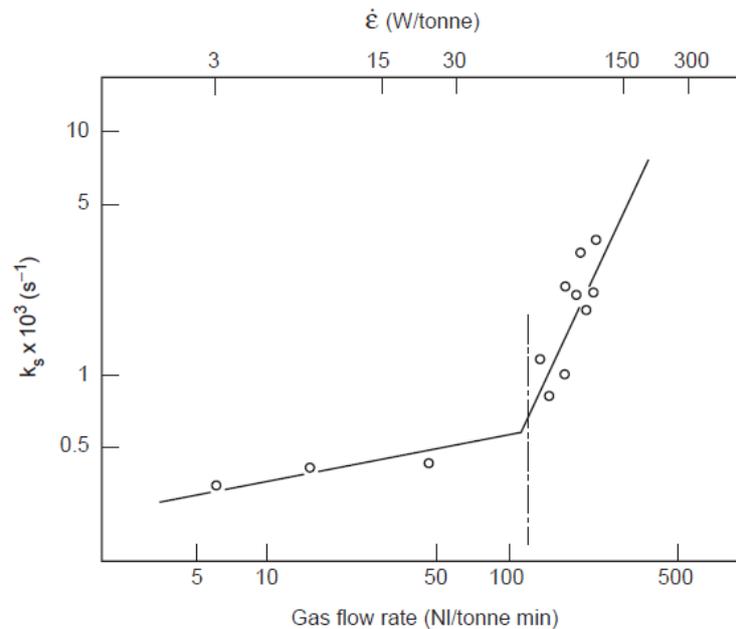


Figura 18(b): Coeficiente volumétrico de transporte de massa na dessulfuração com escórias no sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}$. Os dados seguem a equação $k_s(\text{min}^{-1}) = 0,013 \dot{\epsilon}^{0,25}$ e depois $k_s(\text{min}^{-1}) = 8 \times 10^{-6} \dot{\epsilon}^{2,1}$. [32]. A mudança do coeficiente angular da linha está ligada a emulsificação da segunda fase pela primeira.

Em dessulfuração em laboratório o k “overall” (isto é a resistência global ao transporte no metal+ escória) é da ordem de 10^{-4} m/s, conforme figura 19

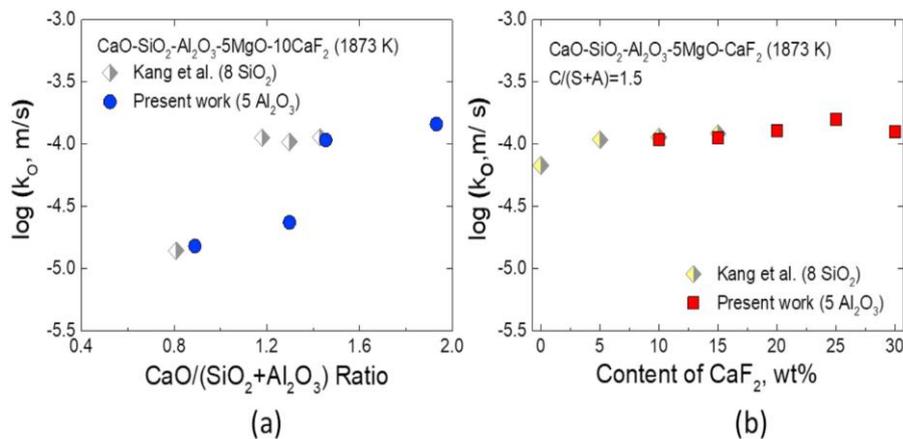
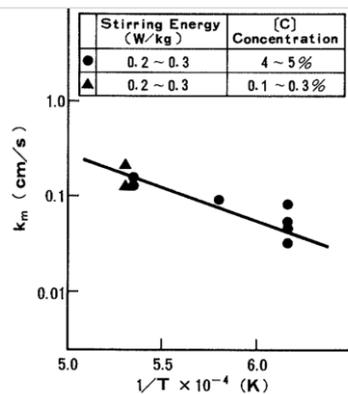
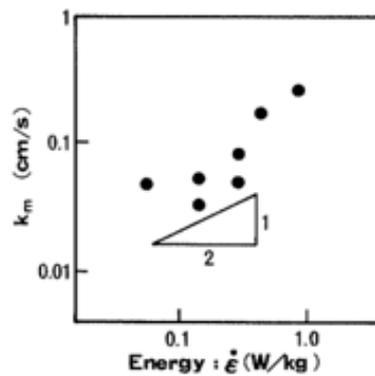


Figura 19: Coeficiente de transferência de massa como função de: (a) Uma razão $\text{CaO}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ e (b) CaF_2 contida na escória a 1873K. Fonte: [52]

Na desfosforação do gusa, Segundo Kitamura Mori [53] reportou durante o aumento de viscosidade da escória de 0.01 para 0.1 $\text{N}\cdot\text{sec}/\text{m}^2$ (0.1 a 1.0), k_s/km , aumentou cerca de 1.0 até 101, conforme abaixo:



(a)



(b)

Figura 20: (a) Dependência da temperatura pelo coeficiente de transporte de massa no metal, (b) Relação entre a energia de agitação e o coeficiente de transporte de massa no metal.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Como o objetivo desse trabalho que é ajustar o modelo termodinâmico e cinético de desoxidação e em aços destinados à laminação de cantoneiras leves, e avaliar a influência da agitação do vazamento e das bolhas de argônio em FP na constante de transporte de massa, foram definidos os aços a serem trabalhados focou-se a coleta de dados nos aços ASTM A572 grau 50 e grau 60, destinados a aplicação em questão.

Estes graus foram escolhidos por terem elevada escala de produção na Gerdau Cosigua e por terem composições muito semelhantes. Como ambos são desoxidados ao Si-Mn, isto resulta em processamento e desoxidação extremamente semelhantes.. A composição desses aços está descrita abaixo:

Tabela 1: Composição química dos aços ASTM A572 grau 50 e grau 60 que são fabricados na Gerdau Cosigua, em % massa.

Aços	Faixa	C	Si	Mn	S	P	V	N ₂
Grau 50	Máx	0,22	0,3	1,3	0,03	0,03	0,04	100
	Mín	0,2	0,18	1,13	-	-	-	-
Grau 60	Máx	0,24	0,3	1,35	0,03	0,03	0,05	100
	Mín	0,22	0,18	1,23	-	-	-	-

A metodologia empregada nesse trabalho é apresentada em quatro partes: (a) Acompanhamento e levantamento de dados das corridas, (b) análises dos dados para ajuste do modelo e testes do modelo quanto à parâmetros elétricos, (c) constantes a serem utilizadas e (d) método de ajuste empregado.

4.2 Métodos

4.2.1 Acompanhamento e levantamento de dados:

Para avaliação dos dados de desoxidação e prática/definição do modelo, foram levantados dados *in-loco* de 25 corridas, desde o final da corrida e vazamento do FEA até o final do refino secundário, com os seguintes passos:

1 – Final da corrida no FEA e vazamento:

- Teor de oxigênio solúvel (em ppm) e Temperatura: retirados imediatamente antes do vazamento e medidos com robô;
- Composição do aço e escória: analisados por espectrometria ótica e fluorescência de Raio-X;

- Tempo de vazamento: medido com cronômetro e avaliado via software de coleta de dados (IBA e PIMS);
- Medição do peso de escória passante do FEA para a panela: com câmara de escória, resultando em percentual de peso passante e/ou cálculo da escória passante de acordo com o modelo determinado por Botelho e co-autores em [29];
- Todas as adições ao longo do tempo: acompanhadas fisicamente e comprovadas por registro em programa de coleta de dados (PIMS e IBA);
- Tempo até a chegada da panela no FP: com cronômetro;
- Vazão de rinsagem durante vazamento: obtida via registros do software de coleta dados (PIMS).

2- Chegada no FP:

- Teor de oxigênio solúvel (em ppm);
- Temperatura: com robô;
- Composição do aço e escória: com amostrador descartável com desoxidante de alumínio, analisados por espectrometria ótica e fluorescência de Raio-X;
- Potência do forno e vazão de argônio: obtidos via registros do software de coleta dados (PIMS).

3- Após bateladas de adição de ligas no FP:

- Composição do aço: com amostrador descartável com desoxidante de zircônia, analisados por espectrometria ótica;
- Potência do forno e vazão de argônio: obtidos via registros do software de coleta dados (PIMS);
- Todas as adições de materiais realizadas ao longo do tempo.

4- Liberação da corrida:

- Teor de oxigênio solúvel (em ppm) e temperatura: com robô;
- Composição do aço e escória: com amostrador descartável com desoxidante de zircônia, analisados por espectrometria ótica e difração de Raio-X;
- Potência do forno e vazão de argônio: obtidos via registros do software de coleta dados (PIMS)

4.2.2 Escolha das corridas:

Foram acompanhadas 25 corridas. Dentre estas, foram selecionadas as corridas que pareciam ter dados mais completos e confiáveis. Para esta análise, foram também considerados qualidade das amostras de aço/escória retiradas,

eventos externos que geraram corridas *outliers* em tempo ou oxidação e completude de dados. Corridas em que se observou discrepância entre valores acompanhados durante a corrida e registrados nos sistemas de coleta de dados foram também descartadas. Assim, foram selecionadas 10 corridas para este trabalho. Dessas 10 corridas, 3 serviram para ajuste do modelo e as outras 7 para teste da qualidade do ajuste do modelo, como será visto adiante.

4.2.3 Condições para simulação

Para o modelamento termodinâmico e cinético, foi utilizado o modelo EERZ do módulo *Process metallurgy* do programa Thermo-calc. O modelo foi descrito na seção 3.4.1. O banco de dados utilizado foi o TCOX11. O modelo considera condições adiabáticas. Além disso, a temperatura utilizada foi em graus Celsius e o tempo em segundos, como é possível verificar na tela do Process Metallurgy Module do Thermo-calc na figura abaixo:

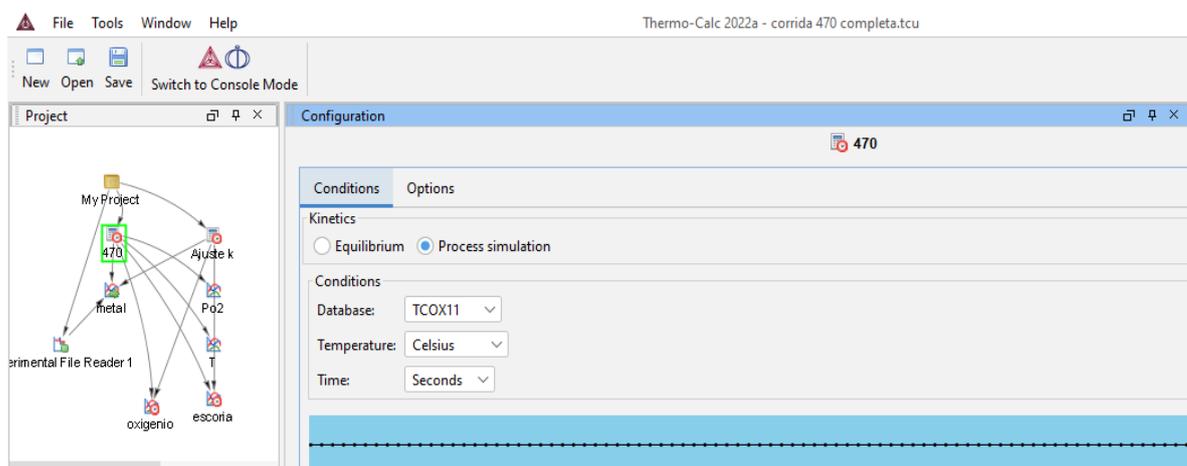


Figura 21: Tela do Thermo-Calc mostrando banco de dados utilizado e unidades de medida de temperatura e tempo.

Outros dados como pressão, densidades de aço e escória, método de entrada e definição de reações e transferência de calor também são dados de entrada do modelo. Os valores empregados são apresentados na tabela 2, abaixo:

Tabela 4.2: Dados básicos de entrada no modelo

Variável	Densidade da escória (kg/m ³)	Densidade do aço (kg/m ³)	Coefficiente de transferência de calor (W/(m ² K))	Pressão (Pa)	Área (m ²)	Perda de calor (MW)	Eficiência do arco elétrico no FP
Valor	3000	6900	25	10000	8	3,5	30%

Os valores de densidade são aproximados para as escórias consideradas já com teores mais baixos de FeO e para o aço Grau 50. O coeficiente de transmissão de calor entre metal e escória foi obtido de informações de trabalhos anteriores, não publicados. A área foi calculada aproximadamente como a área da seção transversal de uma panela na altura média da linha de escória. Constantes cinéticas para o transporte de massa no aço e na escória e a percentagem de transferência de inclusões de metal para escória e vice-versa na unidade de tempo foram usadas como variáveis de ajuste do modelo e, como variam com o tempo, foram lançadas como “*table input*” no modelo do *Process Metallurgy Module*. A perda de calor foi considerada constante, assim como a taxa de vazamento do aço do FEA para a panela. As entradas podem ser vistas no esquema Thermo-Calc na Figura 22, abaixo:

The screenshot shows the 'Edit Process Model' window with the following settings:

- Pressure:** Constant, Pascal, 100000.0
- Zones:**
 - Steel: density: 6900.0 kg/m³, Allow degassing checked
 - Slag: density: 2800.0 kg/m³, Allow degassing checked
- Reactions:**
 - Reaction zone: area: 8.0 m², Allow degassing checked. Zone 1: Steel, mass transfer coefficient: Table input. Zone 2: Slag, mass transfer coefficient: Table input.
 - Transfer of phase group: All oxides, from zone: Steel, to zone: Slag, Table input.
 - Transfer of phase group: All metal, from zone: Slag, to zone: Steel, Table input.
- Heat:**
 - Constant cooling: name: Heat loss, Zone: Steel, 3.5 MW.
 - Heat transfer: between zones: Steel and Slag, with heat transfer coefficient: 25.0 W/(m² K).
 - Heat: name: Arco, Zone: Steel, MW efficiency: 30.0 %.

Figura 22: Tela do Thermo-Calc, Process Module, mostrando condições de processo adotadas no modelo.

Outros dados como: peso de aço adicionado a panela, peso de escória passante do FEA para a panela, quantidade de oxigênio absorvido no vazamento e pelo “olho”, formadores de escória e ferro-ligas e desoxidantes adicionados

foram também adicionados como *table-input*, refletindo os registros de adições e processo da corrida descritos no item anterior. O modelo requer que exista material no momento inicial e, para tal, foram criadas pequenas quantidades de metal e escória, no sistema, no tempo zero, como também mostrará a figura 24.

A figura 23 mostra o exemplo da entrada da composição química do aço vazado em uma corrida e a figura 24 as adições que ocorrem, a panela, durante o tempo, sob forma de tabela.

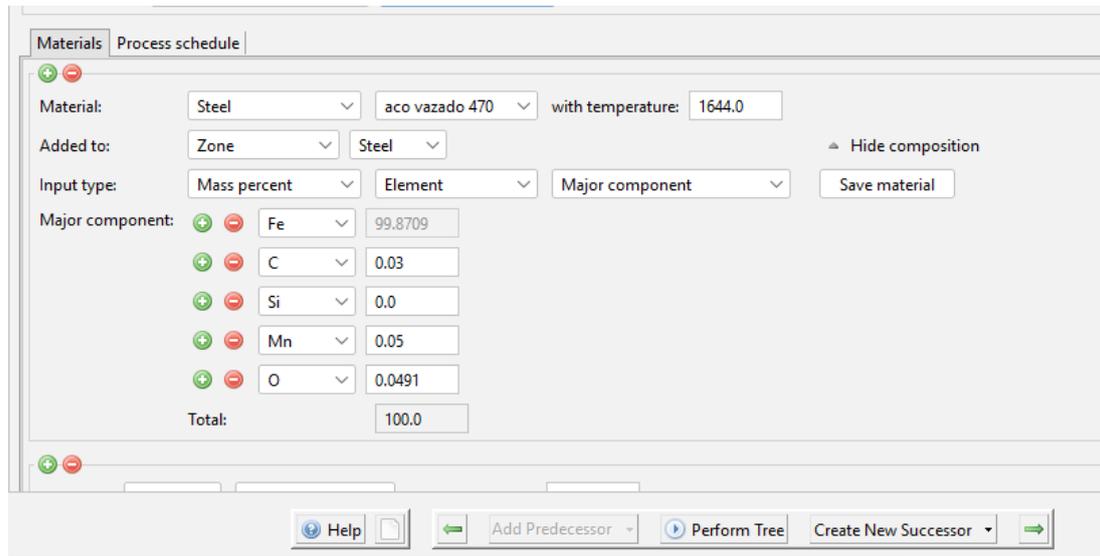


Figura 23: Tela do Thermo-calc, Process Metallurgy Module, mostrando como foi realizada a entrada de materiais de cada corrida. Exemplo da entrada da composição do aço, na zona “aço” do modelo, com sua composição.

Para fins de padronização, algumas premissas foram adotadas para as 10 corridas para o bom funcionamento do modelo:

- Taxa de vazamento de aço constante ao longo do tempo, obtida pela divisão do peso da corrida pelo tempo de vazamento. No início do vazamento, para atender a condição de existir material no sistema em $t=0$, foi considerado a existência do peso de 1 t de aço na panela;
- Escória passante, considerada massa total no final do vazamento, diminuindo 0,1 t considerada presente no momento $t=0$, como discutido acima para aço;
- Divisão das adições de ferro-ligas do vazamento desde a abertura da moega até o tempo final como observado nas câmeras;
- Ferro-ligas durante processo de FP no momento (em segundos) na qual foi adicionada;
- Transferência de calor do arco no FP de acordo com a potência aplicada em cada corrida no momento (em segundos) em que o FP foi ligado, adotando-se 0 para quando o FP era desligado;

- Tempo total de vazamento e de corrida de acordo com o tempo real medido.

A figura 24 mostra parte dos dados preenchidos no Thermo-calc para simulação do modelo de uma corrida, com seus dados específicos.

The screenshot shows the 'Ajuste k no FP' window in Thermo-calc. It includes fields for 'Process Name' (Corrida 391415) and 'Duration' (3028.0). The 'Process model' is set to '1620 novo com arco'. Below, the 'Materials' tab is active, displaying a table of material additions over time.

Plot	Time [Seconds]		0.0	19.0	46.0	46.5	47.0	47.1	47.5	48.0	158.0	1:
<input checked="" type="checkbox"/> aco vazado 470 (STEEL)		Kilogram per second	611.89									0.0
<input checked="" type="checkbox"/> aco inicial (STEEL)		Tonne	1.0									
<input checked="" type="checkbox"/> Sintética (SLAG)		Kilogram		37.0	300.0	100.0	100.0	100.0	100.0			
<input checked="" type="checkbox"/> oxigenio (GAS)		Normal m³ per minute	4.0									0.6
<input checked="" type="checkbox"/> Escória passante FEA (SLAG)		Kilogram										188:
<input checked="" type="checkbox"/> esc vaz inicial 800 (SLAG)		Tonne	0.1									
<input checked="" type="checkbox"/> carbureto escoria (SLAG)		Kilogram										
<input checked="" type="checkbox"/> carbureto metal (STEEL)		Kilogram										
<input checked="" type="checkbox"/> FeSiMn (STEEL)		Kilogram		44.0	1000.0	300.0	100.0	100.0	100.0			
<input checked="" type="checkbox"/> FeAl (STEEL)		Kilogram										

Figura 24: Exemplo de uma corrida com seu processo definido em tabela no Thermo-calc.

Nesta tela são apresentadas as adições realizadas a cada instante da corrida e as unidades destas adições. Os nomes na coluna da esquerda são definidos na tela mostrada na Figura 23.

4.2.4 Método de ajuste

O modelo calcula a evolução dos teores de silício, manganês, oxigênio dissolvido e total, temperatura do aço e da escória, peso total de aço e de escória, fases presentes na escória, no caso de saturação, potencial de oxigênio do aço e da escória ao longo do tempo. Idealmente, o ajuste a ser buscado seria aquele que resultasse no erro mínimo e relação a todas as variáveis medidas experimentalmente. Uma maneira viável para calcular e comparar todos os erros seria normalizando-os e somando os erros ao quadrado. Por exemplo, considerando os teores de silício e de manganês no aço como base do ajuste, o objetivo seria minimizar o erro total da Equação 4.2.4.1 variando o(s) coeficientes volumétricos de transporte de massa em diferentes momentos do processo.

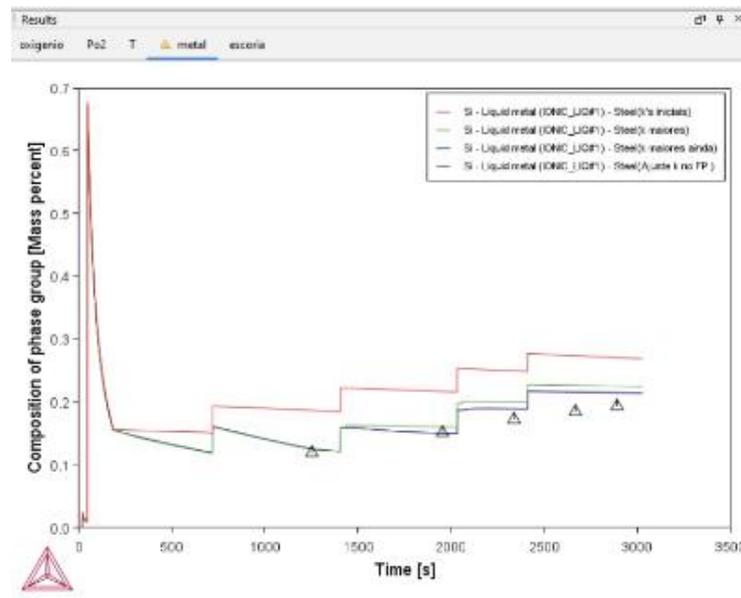
$$erro\ total = \sum_{t_0}^{t_n} \left(\frac{\%Si_{med}(t_i) - \%Si_{cal}(t_i)}{\%Si_{med}(t_i)} \right)^2 + \left(\frac{\%Mn_{med}(t_i) - \%Mn_{cal}(t_i)}{\%Mn_{med}(t_i)} \right)^2 \quad Eq. (4.1)$$

No presente trabalho, entretanto, buscou-se um ajuste manualmente, sujeito às seguintes condições:

- Uso de, no máximo, três valores de coeficientes volumétrico de transporte de massa para o metal e para a escória, em cada corrida. Manutenção do coeficiente de transporte de massa no metal sempre superior ao da escória (um nível para vazamento e dois níveis relacionados a injeção de Ar) – pode ser visto na Figura 26
- Ajustar primeiramente os resultados aos valores do teor de Si medido e depois avaliar, qualitativamente, a qualidade do ajuste às demais variáveis medidas
- Utilização de três corridas para ajuste e 7 corridas para teste do modelo.

Com a condição (a) evita-se um ajuste artificial que poderia ser obtido utilizando vários coeficientes ao longo do tempo. O resultado do ajuste dos coeficientes usados é discutido na seção de Resultados e Discussão.

Como o ajuste foi semi-qualitativo, a condição (b) foi escolhida porque o silício pareceu o elemento que apresentou variações mais notáveis no processo. Isto é razoável porque no processo com desoxidação por Si-Mn, como o presente, o silício é o elemento com mais afinidade pelo oxigênio. Além disso, na operação industrial, no FP, é o elemento de mais difícil controle.



Vazão de rinsagem	Ak aço	Ak escória	Vazão de rinsagem	Ak aço	Ak escória	Vazão de rinsagem	Ak aço	Ak escória
950	0.008	0.002	950	0.006	0.002	950	0.0006	0.0006
750	0.008	0.002	750	0.006	0.002	750	0.0006	0.0006
550	0.004	0.001	550	0.002	0.0008	550	0.0001	0.0001
350	0.001	0.0008	350	0.001	0.0008	350	0.0001	0.0001
150	0.001	0.0008	150	0.001	0.0008	150	0.0001	0.0001

Figura 25: Curvas de %Si modeladas com ajustes de Ak realizados na corrida 1 versus dados reais representados por triângulos pretos. Os três resultados de modelamento (curvas) foram obtidos com diferentes combinações de Ak (m^3/s) para o metal e escória, que estão definidos na legenda.

Embora a maioria das publicações nesse tema apresentem ajustes de modelos a uma corrida, apenas, um dos objetivos do trabalho é buscar um modelo que possa ser, efetivamente, útil, em aciaria, seja para o estudo do processo (como apresentado em [42]) e, eventualmente, possa servir de apoio ao desenvolvimento de um modelo similar, on-line. Assim, testar a resposta do modelo a corridas não usadas em seu ajuste é essencial para avaliar sua capacidade de prever resultados razoavelmente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Ajuste do balanço de massa de oxigênio – Reoxidação do banho

Nos primeiros testes verificou-se a dificuldade em obter um balanço de massa consistente do oxigênio no sistema. Esta dificuldade era facilmente observada pela discrepância entre os valores de óxidos de Si, Fe e Mn presentes na escória desde o início do vazamento até a liberação da corrida no FP, que poderá ser visto nas Figuras 29, 33 e 37. Esta discrepância foi corrigida considerando-se que há absorção de oxigênio do ar durante o vazamento e que há uma absorção contínua de oxigênio, pelo olho aberto durante a rinsagem.

Conforme discutido na seção 3.3.4, é sabido que existe reoxidação elevada do aço durante o vazamento, onde tem-se o jato de aço exposto à todo momento ao ar. Além disto existe uma reoxidação contínua, em quantidade bem menor durante processo do FP, quando a pluma de argônio rompe a camada de escória expondo o aço à atmosfera. Também foi observado nas 10 corridas avaliadas que o nitrogênio de chegada no FP sofre pick-up de mais que 10ppm comparado ao valor obtido nas amostras do FEA. Como discutido por Schwerdtfeger [39] e Okohira em [40] isso também é sugestivo de reoxidação pelo ar durante a operação de vazamento. O pick-up de nitrogênio entre amostras do FP, por sua vez é bastante menor que o que ocorre no vazamento, confirmando que a reoxidação foi menor nesse caso.

Para a reoxidação, os valores que conduziram ao melhor ajuste dos valores modelados aos reais, dos balanços de massa das corridas 1 a 3, foram os valores da Tabela 3:

Tabela 5.1: Valores adotados de reoxidação das corridas do modelo

Reoxidação (Nm ³ /min)	Vazamento	FP
	4	0,6

Com os dados disponíveis não foi possível realizar um ajuste mais detalhado em função de modelos para a abertura de olho na panela, tendo sido escolhido, portanto, um valor médio de absorção de oxigênio durante o processamento no FP.

5.2 Perfil de rinsagem

Como discutido no item 3.4.2, há diversos valores de A_k , na literatura, propostos para o transporte de massa metal escória, em forno panela. Observa-se, também, correlações propostas entre A_k e a energia de agitação. Aparentemente, a energia de agitação, para um mesmo sistema

metal-escória, é o fator que mais influencia o A_k . Assim, inicialmente testou-se o desempenho do modelo com valores de A_k propostos na literatura para condições similares a deste trabalho. Além disso, buscou-se observar o comportamento da vazão de argônio durante as corridas experimentais, em vista de este ser o principal parâmetro mensurável, no processo deste trabalho, que pode ser correlacionado com a energia de agitação e com o A_k . Evidentemente, o A_k durante o vazamento deve ser maior tanto devido à maior rinsagem quanto a energia associada a queda do metal na panela conforme discutido na seção 3.3.4.

Foi observada a vazão de rinsagem durante vazamento e processamento em FP, a fim de verificar a possibilidade de correlacionar conforme literatura, os valores de A_k com a vazão de rinsagem utilizada. Para isso, observou-se padrões de comportamentos de rinsagem nas 10 corridas escolhidas para este estudo. Foram observados, basicamente, 3 padrões de rinsagem, como é possível verificar abaixo, nas capturas de telas do banco de dados PIMS das corridas (Figuras 26 a, b e c):

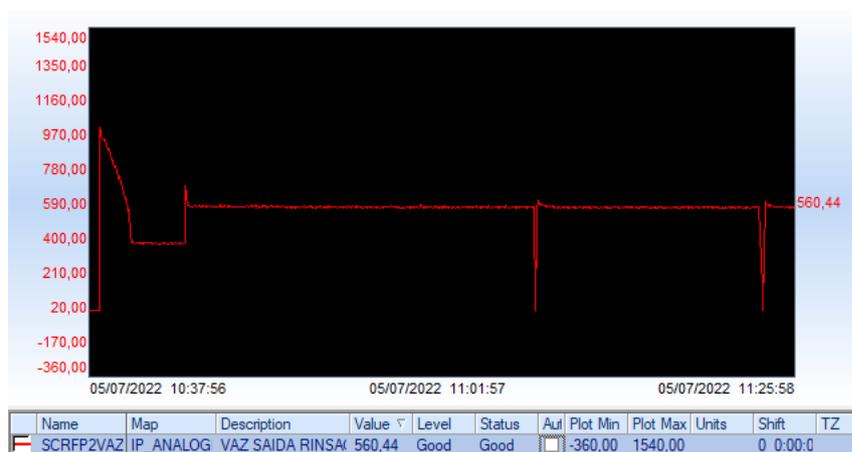


Figura 26a) Perfil de rinsagem 1. Eixo x: tempo(s), Eixo y: vazão (NL/min)

O primeiro padrão, chamado aqui de perfil de rinsagem 1 (Figura 26a) apresenta um vazamento com vazão de rinsagem alta seguido por rinsagem de vazão constante durante todo o processamento em FP.



Figura 26b) Perfil de rinsagem 2. Eixo x: tempo(s), Eixo y: vazão (NL/min)

O segundo padrão (perfil de rinsagem 2, Figura 26b) apresenta um vazamento com rinsagem alta seguido por uma falta de constância de vazão, mostrando uma vazão mais alta para diluição de ferro-ligas e mais baixa antes da liberação da corrida para o LC. Ainda assim, durante todo o tempo de tratamento a vazão de rinsagem ainda é considerada alta em relação aos padrões de operação das usinas que costumam ficar abaixo dos 200NL/min. Isso acontece em função de vazamentos na própria linha de argônio e oscilações de pressão dessa linha, que fazem os operadores variar a vazão de rinsagem. Além disso, um fator no qual é determinante para mudança na vazão é a condição do plugue poroso das painéis, por onde o Argônio é insuflado. Se o plugue estiver com trinca devido variações térmicas, gasto devido fim de vida útil ou elevada vazão ou entupido devido má limpeza, pode gerar alterações significativas na vazão necessária de argônio para abrir mesmo tamanho de olho em corridas distintas.



Figura 26) Perfil de rinsagem 3. x: tempo(s), Eixo y: vazão (NL/min)

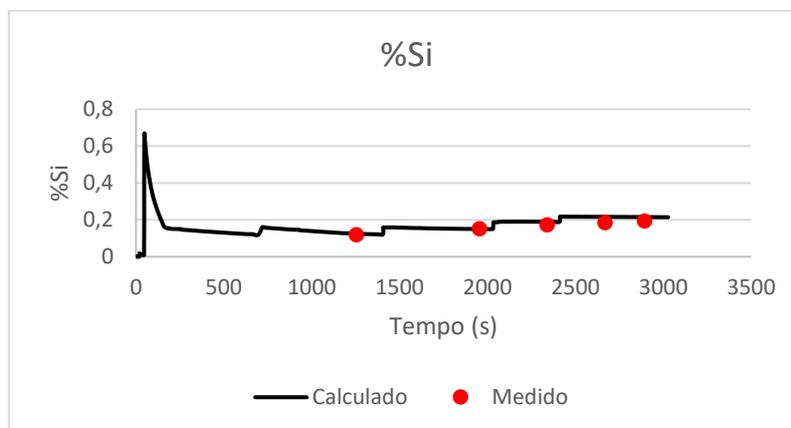
O terceiro padrão, por fim, (perfil de rinsagem 3, Figura 26c) apresenta um vazamento com rinsagem alta seguido por variação de vazão: vazão mais alta para diluição de ferro-ligas e mais baixa antes da liberação da corrida para o LC. Diferentemente do perfil 2, esse padrão utiliza valores mais baixos de rinsagem durante quase toda a etapa do refino secundário e forno panela, dentro do estabelecido como padrão de operação da usina.

5.2 Definição e Ajustes dos parâmetros do modelo

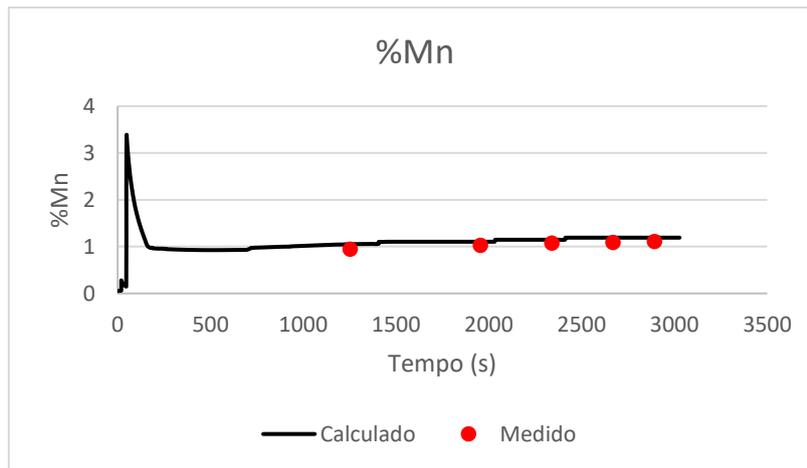
Nesta etapa foram empregados dados de 3 corridas, identificadas como corridas 1, 2 e 3. O ajuste é discutido a seguir, individualmente.

Corrida 1:

Nos gráficos abaixo pode-se observar os resultados calculados para a corrida 1 pelo modelo proposto, comparados com os valores medidos de %Si, %Mn no aço, %SiO₂, %MnO e %FeO na escória ao longo do tempo. O Ak escolhido resultou em um ajuste bastante bom dos resultados calculados aos medidos para os teores de %Si e %Mn, como mostra a Figura 27.



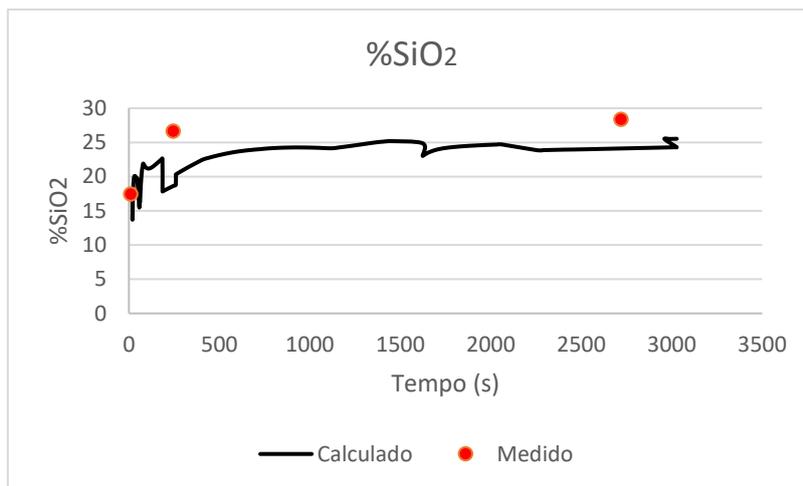
(a)



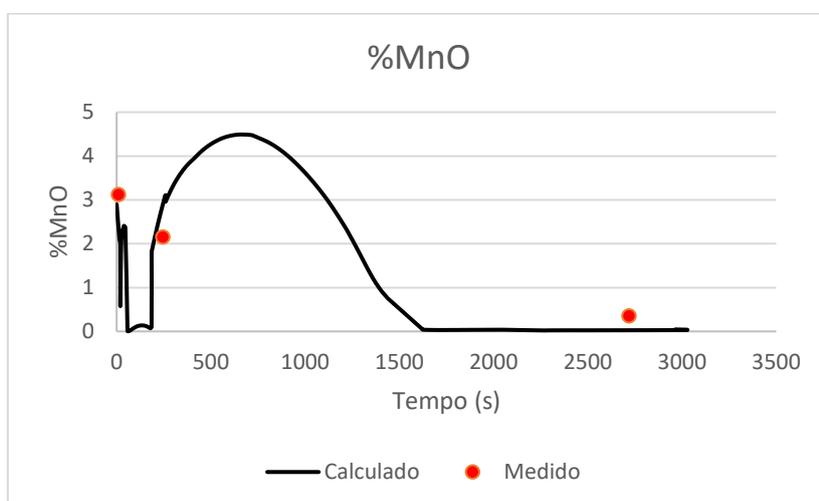
(b)

Figura 27: Valores calculados do teor de Si e Mn no aço da corrida 1 comparados com os valores medidos experimentalmente, na aciaria. (a) Teores de Si (b) Teores de Mn.

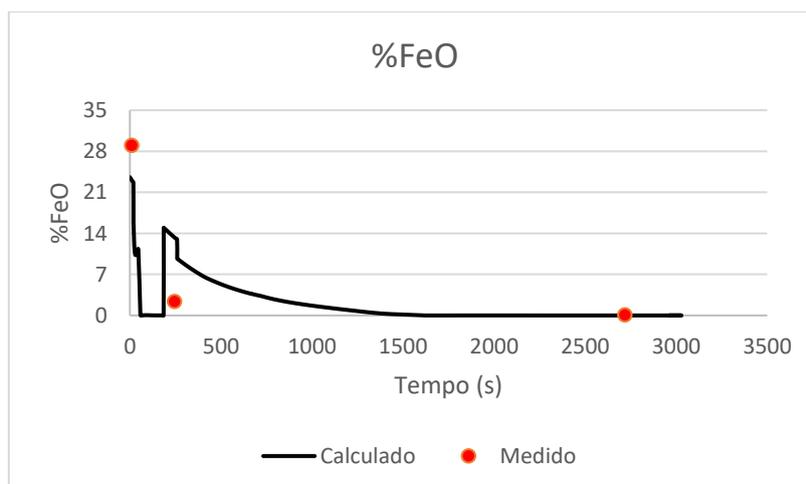
A comparação dos valores calculados e medidos dos teores de SiO_2 , MnO e FeO na escória são apresentados na Figura 28. O ajuste do teor de SiO_2 é razoável. As variações na escória são mais complexas na medida que o processo é acompanhado pela formação e desoxidação, direta e indireta da escória. As variações da composição da escória ao longo do tempo não são intuitivas em função desta complexidade (a variação dos teores de MnO e FeO são especialmente interessantes, neste aspecto). Os ajustes não ficaram tão bons quanto para o metal, porém, ainda foram bastante razoáveis devido as dificuldades enfrentadas para entender a evolução da composição da escória. Isso pode ter acontecido também devido ao perfil de rinsagem alto e constante da corrida, sugerindo uma dificuldade de agitação do banho, ocorrendo quando o plugue refratário já apresenta desgaste/entupimento ou existe uma escória mais grossa, dificultando portando esse equilíbrio em um primeiro momento.



(a)



(b)



(c)

Figura 28: Ajuste da composição da escória para a corrida 1. (a) Ajuste de %SiO₂, (b) Ajuste de %MnO e (c) Ajuste de %FeO.

A Figura 29 apresenta os resultados do teor de oxigênio dissolvido no banho calculados, comparados com os valores medidos com sonda eletroquímica. Observa-se um ajuste bom, consistente com o ajuste do FeO da escória que é, por vezes, usado como indicador do estado de oxidação do sistema.

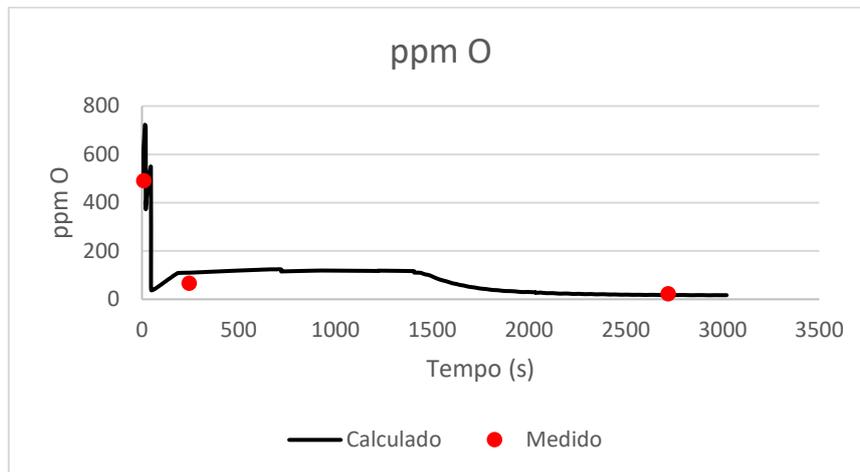


Figura 29: Ajuste de ppm O para a corrida 1.

Avaliando os resultados globais da Corrida 1 observa-se que o ajuste do modelo foi bom, com os valores das constantes cinéticas selecionadas, especialmente à medida que o final da corrida se aproxima. As maiores dificuldades de ajustes nos teores de óxidos da escória podem estar ligadas aos coeficientes que definem as taxas de transferência de óxidos para escória ou o A_k da escória. Isso pode estar ligado as incertezas que causam dificuldades no cálculo da quantidade de escória no FP e, às variações de sua viscosidade, não permitindo total equilíbrio do sistema, porém, esse ponto será melhor discutido mais a diante.

A Figura 30 mostra o ajuste de temperatura, considerando tanto os dados da tabela 2 quanto a eficiência do arco no FP. Pode-se observar que para a corrida 1, a temperatura ficou bem ajustada, mostrando a queda de temperatura ao longo da corrida devido à perda para o sistema de panela, escória, ar (devido exposição do aço ao ar em função da rinsagem).

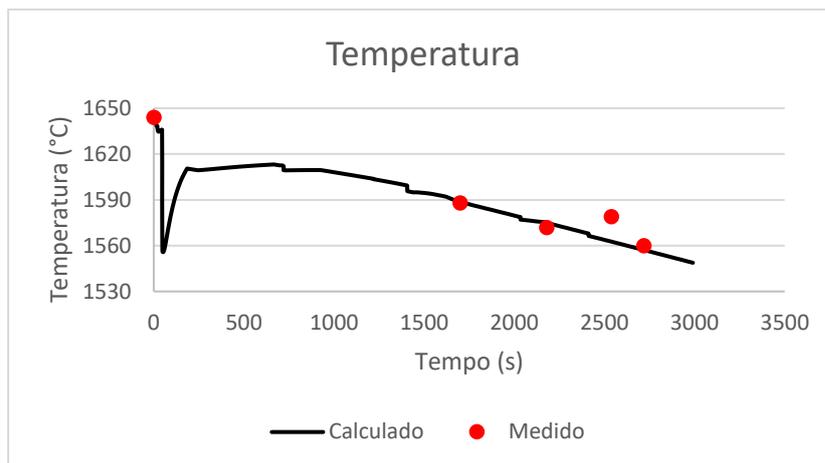
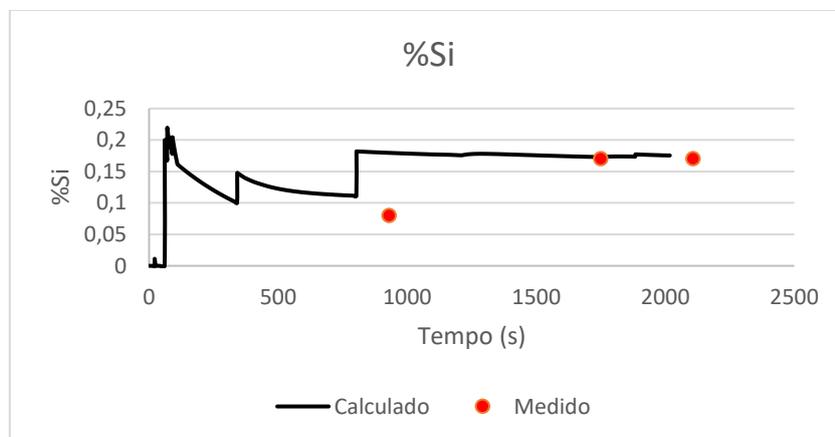


Figura 30: Gráfico mostrando os valores medidos x calculados para temperatura em °C.

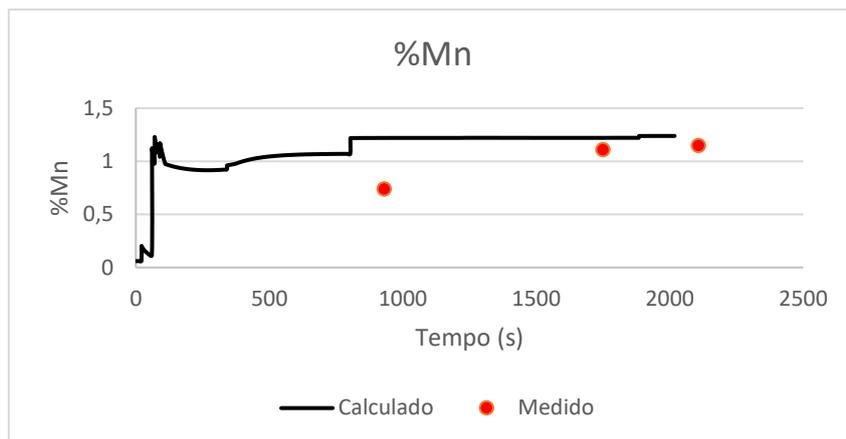
Corrida 2:

A corrida 2 seguiu o perfil de rinsagem 2, variável com valores altos e baixos e mais elevados, em geral, que o padrão operacional praticado.

É possível observar da Figura 31 que, para o metal, obteve-se uma boa correlação entre modelo e valores medidos partir da segunda medição da composição do aço no FP.



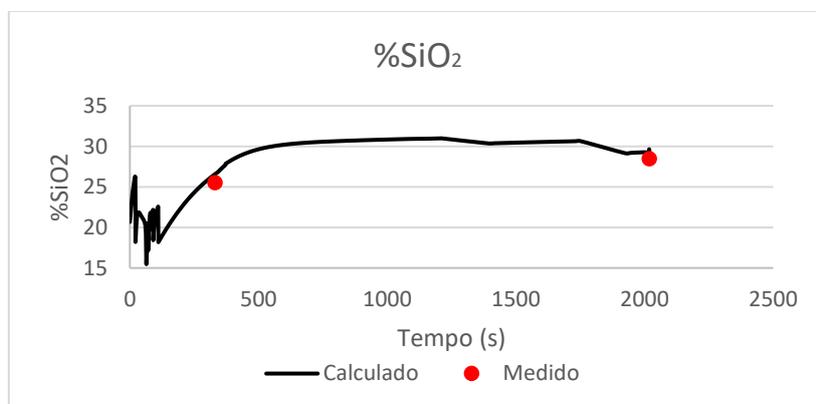
(a)



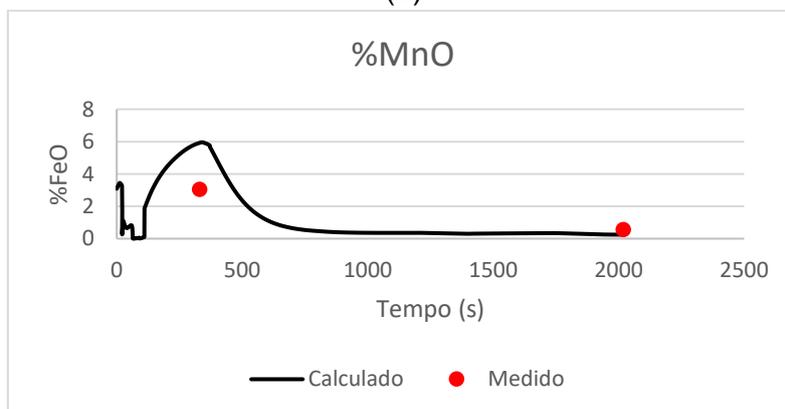
(b)

Figura 31: Ajuste da composição do metal para a corrida 2. (a) Ajuste de %Si e (b) Ajuste de %Mn.

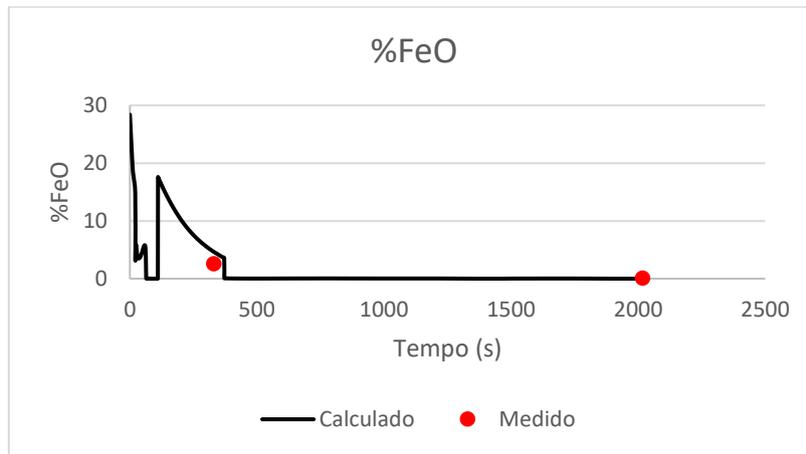
Para o ajuste da escória, também foi obtido um ajuste razoável do modelo. Nessa corrida, também se observa um bom ajuste da composição da escória modelada com a analisada, já antes de 500s para os teores de %SiO₂ e %FeO, o que sugere uma boa desoxidação na corrida. Isto se reflete, também, no bom ajuste entre os resultados do teor de oxigênio medido e calculado (figura 33).



(a)



(b)



(c)

Figura 32: Ajuste da composição da escória para a corrida 2. (a) Ajuste de %SiO₂, (b) Ajuste de %MnO e (c) Ajuste de %FeO.

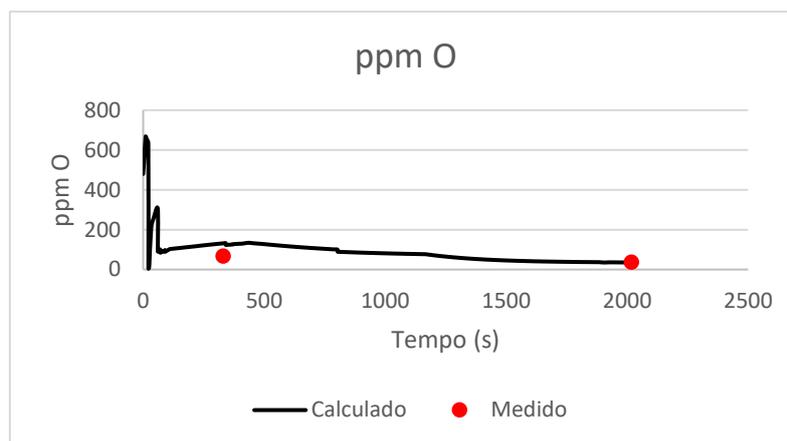


Figura 33: Ajuste de ppm O para a corrida 2.

Os valores calculados para a corrida 2, ajustam-se bem aos valores medidos, exceto os valores da primeira amostra do metal, representado por %Si e %Mn.

É possível que a primeira amostra no FP tenha sido tirada antes da homogeneização aceitável (“amostra falsa”), sendo a origem dos maiores desvios neste ponto. Isto pode ter, inclusive, induzido o operador a estender o tempo de rinsagem ao longo do processamento em FP, como é possível ver na curva de rinsagem 2 da seção 5.2. É razoável assumir que esta primeira amostra foi falsa pois foi utilizada rinsagem muito baixa após primeiras adições de ligas no FP, levando a uma amostragem heterogênea da corrida.

Para a temperatura, obteve-se excelente ajuste dos dados, tendo uma diferença menor que 5°C para os dados reais, como é possível ver abaixo:

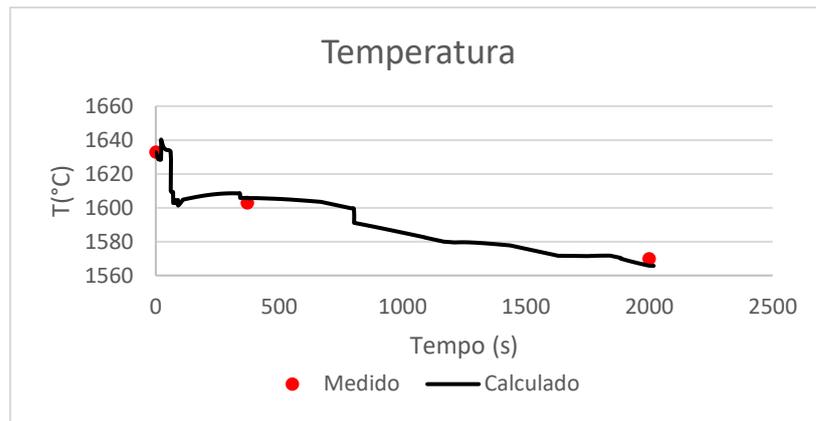
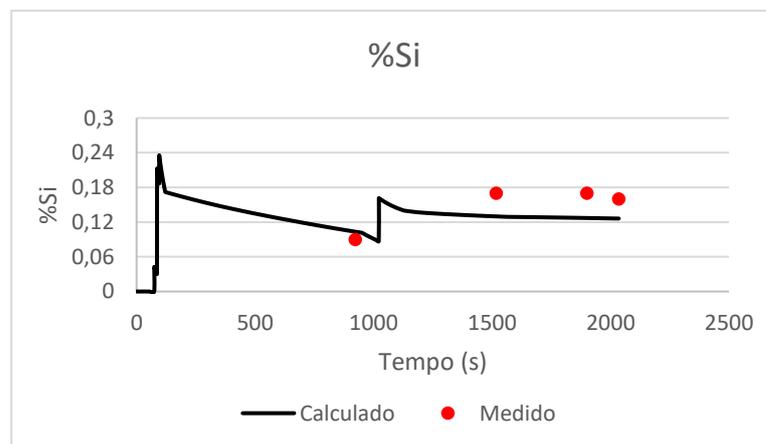


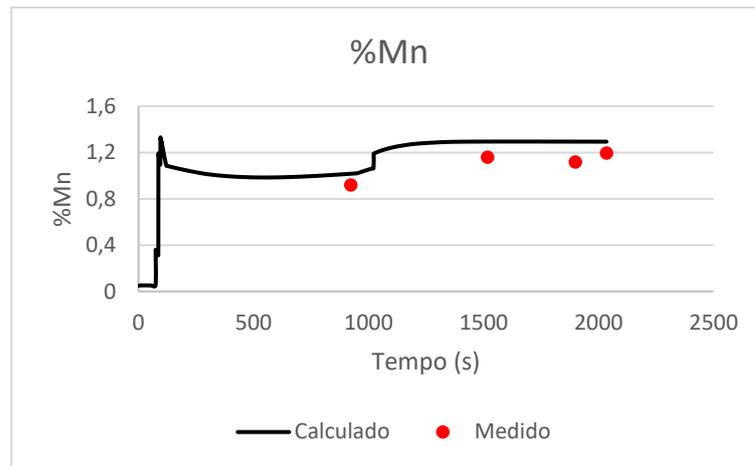
Figura 34: Gráfico mostrando os valores Reais x Experimentais para temperatura em °C.

Corrida 3:

A corrida 3 teve perfil de rinsagem 3, da seção 5.2. Esse perfil de rinsagem é o mais comum a ser encontrado nos fornos-panela, onde utiliza-se rinsagem alta (em valores em torno de 400NL/min) apenas para adição de ligas, mantendo todo o restante da corrida em valores de 200NL/min ou mais baixos. Isto é possível quando a panela e o plugue seguem em condição ideal de rinsagem durante toda a corrida. Para o ajuste da composição do metal, verifica-se que a primeira amostra fica bem ajustada com o modelo e as demais com ajuste coerente. (Figura 35).



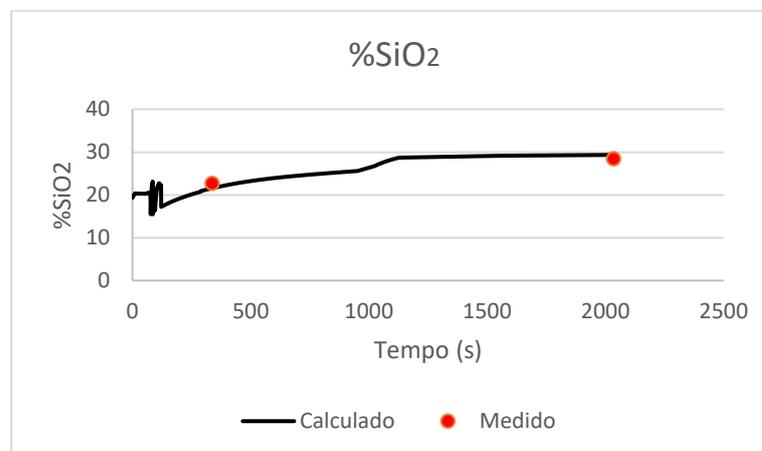
(a)



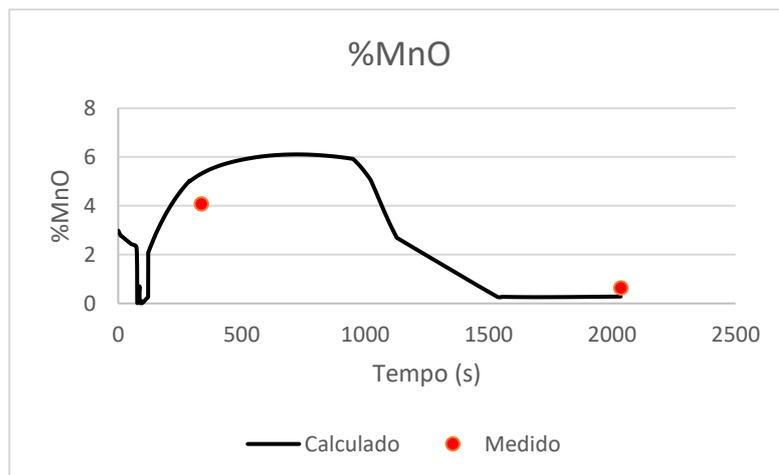
(b)

Figura 35: Ajuste da composição do metal para a corrida 3. (a) Ajuste de %Si e (b) Ajuste de %Mn.

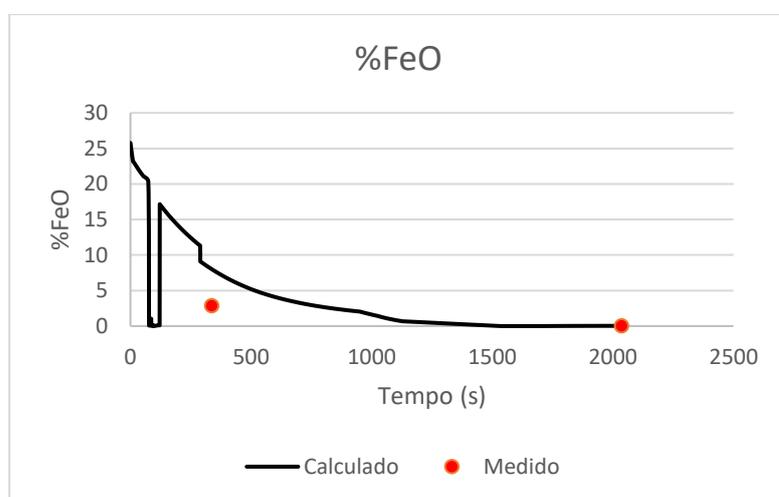
O ajuste da composição da escória calculada comparada à composição medida da escória foi razoável, como é possível verificar na Figura 36, a-c. Observa-se já o contrário do que ocorreu com metal, com bom ajuste no final do processamento em FP. Isso mostra que o equilíbrio para a escória se atingiu com os Ak 's determinados no modelo no fim do processamento.



(a)



(b)



(c)

Figura 36: Ajuste da composição da escória para a corrida 2. (a) Ajuste de %SiO₂, (b) Ajuste de %MnO e (c) Ajuste de %FeO.

O ajuste do teor de oxigênio dissolvido no aço foi bastante bom no início da corrida e razoável na análise final. Este resultado foi considerado satisfatório.

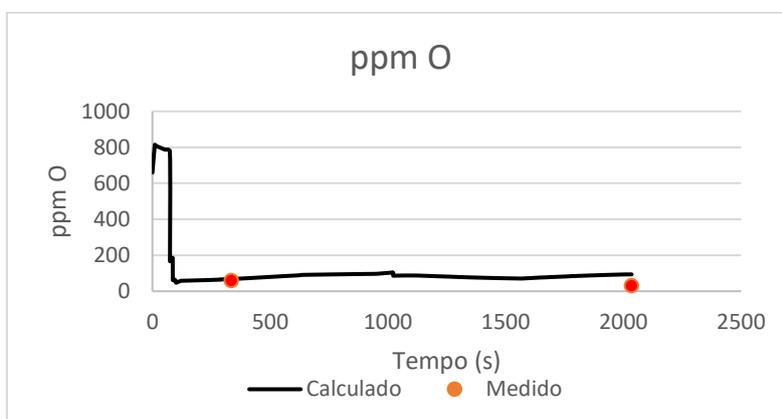


Figura 37: Ajuste de ppm O para a corrida 2.

Para a corrida 3, observa-se que para tanto para o metal quanto para a escória, tem-se um bom ajuste experimental quando comparado ao real, o que mostra que os Ak's utilizados podem ser utilizados para desenvolvimento do modelo.

Para a temperatura, assim como nas corridas 1 e 2, observou-se um bom ajuste dos dados medidos para os dados calculados, mostrando uma aderência razoável ao modelo. Para ajuste da temperatura, a condição da escória e de rinsagem reais tem influência grande na perda de eficiência do arco ao ar, bem como o encharque da própria panela e o tempo que a mesma fica embaixo do FEA, aguardando vazamento da corrida. Estes fatores não foram ainda considerados, nesta etapa do projeto.

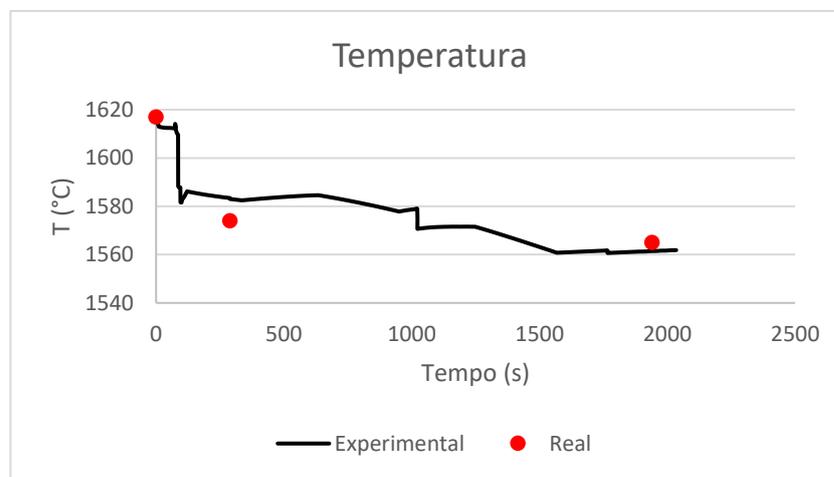


Figura 38: Gráfico mostrando os valores Reais x Experimentais para temperatura em °C.

A partir dos ajustes das composições do metal e escória dessas três corridas, considerou-se os ajustes para metal muito bons e para escória razoavelmente bons e eles podem ser vistos de forma compilada na figura 39a, b e c, abaixo, para a corrida 1.

Com esses bons ajustes e observando as diferenças do perfil de rinsagem, foi possível eleger valores médios de Ak de acordo com a etapa da corrida e vazão de rinsagem, taxa de transferência de óxidos e reoxidação, os quais definem juntos o modelo para as corridas desse aço na aciaria da Gerdau Cosigua. Esses valores serão apresentados nas seções a seguir.

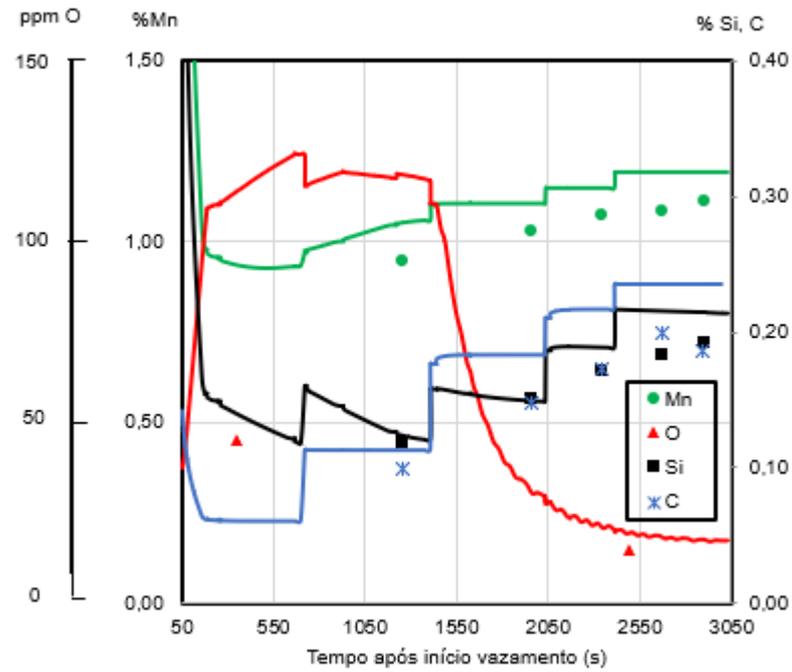


Figura 39a: Comparação entre dados calculados com Ak do modelo (linhas) x dados medidos experimentalmente (ícones) para o metal na corrida 1.

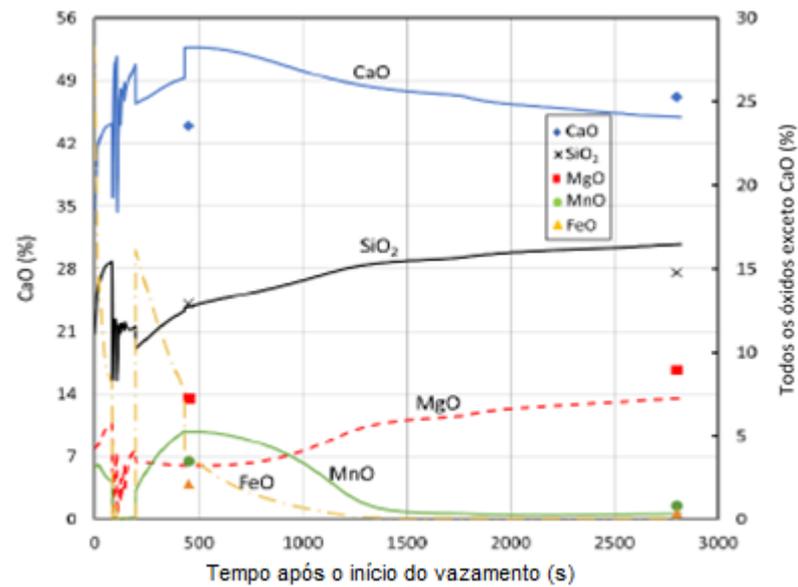


Figura 39b: Comparação entre dados calculados com Ak do modelo (linhas) x dados medidos experimentalmente (ícones) para a escória corrida 1.

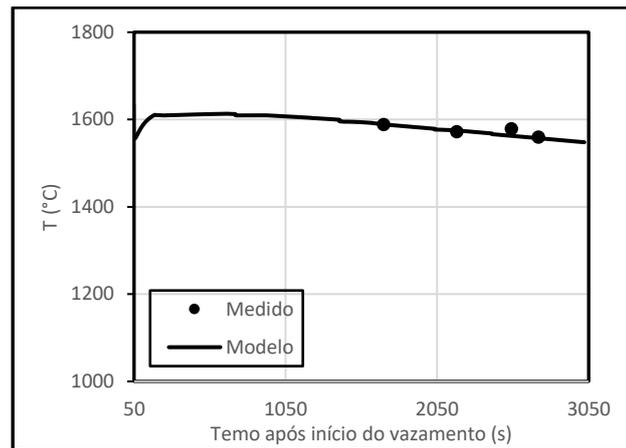


Figura 39c: Comparação entre dados calculados com Ak do modelo x dados medidos experimentalmente para a temperatura do metal corrida 1.

A Figura 40 apresenta a comparação dos valores calculados versus medidos para a variável principal para as três corridas utilizadas para ajuste do modelo. Variando ainda mais os coeficientes de transferência de massa com o tempo certamente resultaria em um melhor ajuste, sentiu-se que não havia base para prever razoavelmente que essas mudanças devem ter acontecido devido às variáveis de processo controladas. Os resultados indicam que os piores ajustes são, indiscutivelmente, nos teores de FeO e MnO da escória próximo ao final do processo do forno panela.

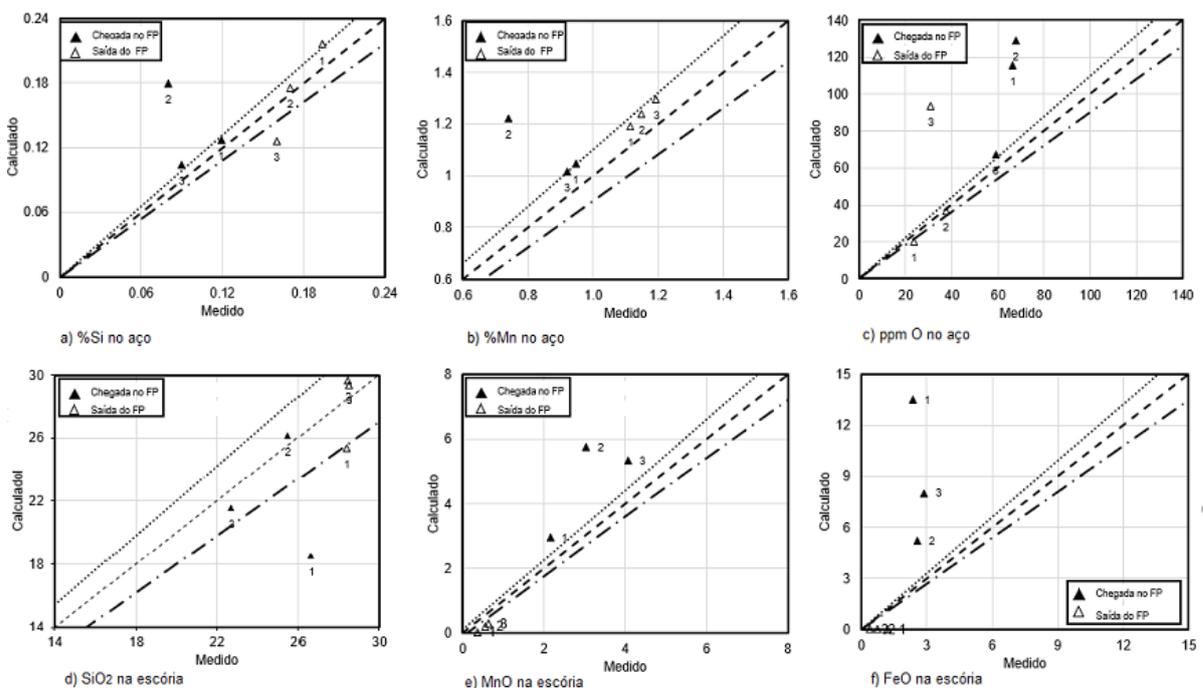


Figura 40: Comparação entre valores calculados e medidos para aço e escória nas três corridas de teste do modelo. Linhas ao redor dos valores centrais, iguais, correspondem a 10% de variação.

5.4 Ajuste de coeficiente de transporte de massa – Ak

Alguns valores de Ak conforme literatura foram testados para aço e escória, seguindo uma variação de acordo com a vazão de rinsagem e a energia de agitação do banho.

De acordo com o perfil de rinsagem e curvas de %Si, %SiO₂ e ppm O modeladas nas corridas, os valores de k considerando que a área foi determinada constante e igual a 8m² (determinada na Tabela 4.2) para o modelo foram os da Tabela 4, abaixo:

Tabela 5.2: Valores de Ak ajustados para o modelo de acordo com a vazão de rinsagem.

Vazão de rinsagem (NL/min)	Ak aço (m ³ /s)	Ak escória (m ³ /s)
950 (vazamento)	0,064	0,016
750	0,064	0,016
550	0,032	0,008
350	0,008	0,0016
150	0,008	0,0016

Os resultados da Tabela 4 indicam que houve um ajuste satisfatório com uma relação 4/1 entre o Ak do metal e da escória, para a maior parte das vazões. Para vazões baixas de argônio, a relação foi de 1.25/1. Como discutido no item 3.3.4 a medida da relação entre estes coeficientes é difícil. Desde o trabalho de Robertson e colaboradores [43], a relação de 10/1 tem sido adotada frequentemente inclusive, por exemplo, por Sahoo em [41] e por Kitamura e colaboradores [44] que observaram a mesma relação em seu estudo de desfosforação de gusa, independente da temperatura e da energia de agitação. Umezawa e Kajoka [45], entretanto, mostraram experimentalmente que tanto a basicidade como o teor de FeO e MnO influenciam esta relação. Assim, os valores ajustados não são incoerentes com valores relatados na literatura e confirmou-se, como observado por todos os autores citados por Pistorius [36], que o valor de Ak do aço é maior que o Ak da escória.

É possível ainda verificar que os valores de Ak ajustados para o aço e a vazão de rinsagem estão bastante bem correlacionados, (Figura 41).

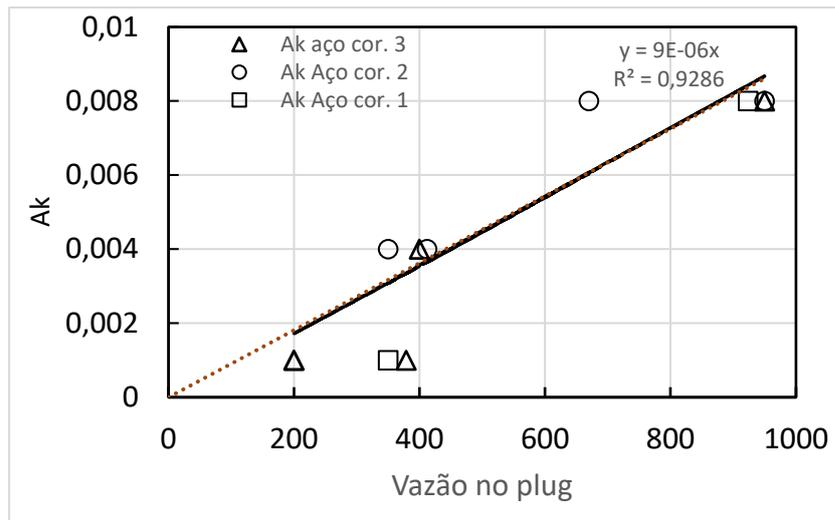


Figura 41: Gráfico de correlação entre Ak e Vazão de rinsagem, mostrando alta correlação entre ambos.

Não foi possível observar correlações não lineares, como as propostas por Asai e colaboradores [46] ou Kim e Fruehan [47], mas isto não é inesperado em função do número limitado de dados e das várias incertezas de medição, especialmente quanto à energia de agitação. Esta dificuldade foi relatada recentemente, de forma mais dramática, por Piva e Pistorius [48] na análise de dados industriais de FP.

A fim de compreender as diferenças existentes entre os valores calculados e medidos da composição da escória e, especialmente de MnO e FeO, foi realizada uma comparação entre as atividades desses óxidos na interface metal-escória, comparando dois bancos de dados utilizados para modelos termodinâmicos, TCOX11 e SLAG4. Foi possível perceber que as medições indicaram uma maior estabilidade da sílica em contato com ferro do que anteriormente medido e aceito na literatura, como Hino [54] e os dados considerados na avaliação de Gaye [53,55], usando a base de dados de SLAG4. Além disso, a estabilidade do MnOFeO em contato com o ferro é ligeiramente maior em SLAG4 do que em TCOX11. Esses dois fatores podem compor para criar a diferença observada nos valores finais dos óxidos de menor estabilidade. A figura 43 apresenta uma comparação das atividades de SiO₂, MnO e FeO por volta de 2770s na corrida 1. As discrepâncias são de cerca de -20% para SiO₂, +20% para FeO e +90% para MnO, o que é significativo. Então, as incertezas no banco de dados termodinâmico provavelmente têm uma contribuição relevante para os resultados obtidos no ajuste.

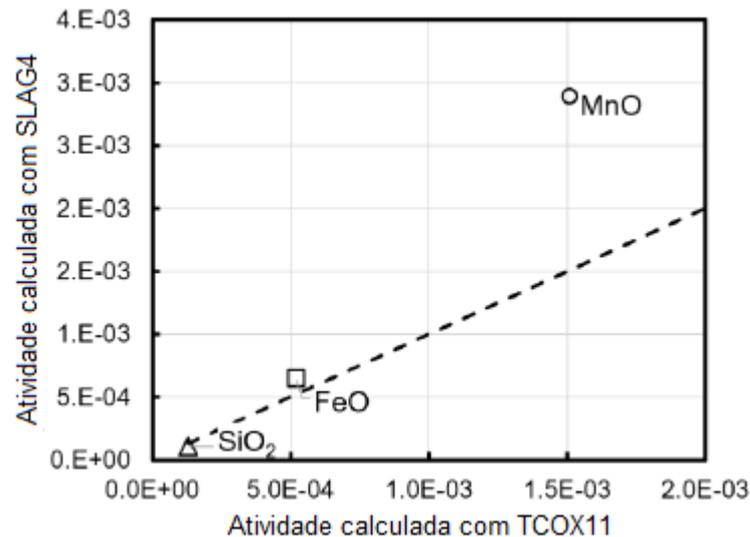


Figura 42: Atividades dos óxidos em equilíbrio com o aço na interface em aproximadamente 2770s na corrida 1, calculado usando dois bancos de dados diferentes. TCOX11, base do modelo, e SLAG4, como comparação.

Atualmente o modelo *Process Metallurgy* é acoplado ao banco de dados TCOX11. Acoplá-lo com outros bancos de dados é um desafio tendo em vista as conversões de concentração que devem ser realizadas quando a escória e o metal são manuseados simultaneamente e a variedade de espécies que podem estar presentes nas fases óxido/escória. Em qualquer caso, os resultados obtidos são extremamente úteis para a siderúrgica, mesmo que as incertezas do banco de dados termodinâmicos não sejam resolvidas em breve.

Do ponto de vista cinético, há observações importantes: primeiro, embora tenha sido comum o uso de um único coeficiente de transferência de massa para todas as espécies em cada fase, os resultados de Sun e Mori [52] sugerem que existe uma diferença significativa nos coeficientes de transferência de massa de FeO ou MnO e SiO₂ em escórias semelhantes aos considerados no presente trabalho. Pode-se também argumentar que as medições realizadas na indústria na faixa de 0-1% desses óxidos, muitas não são suficientemente precisas, mas são amplamente aceitas e usado como orientação de processo na indústria.

Para entender ainda mais as diferenças de valores calculados para os valores reais como é possível visualizar na Figura 43, ou seja, o desequilíbrio entre metal e escória observados no fim do processo, foi realizado um modelo hipotético de 5000s, interrompendo o pick-up de O₂ pelo olho da rinsagem no momento final de processo em FP. Observa-se no gráfico que a partir de 1800s, os valores já estão muito próximos do equilíbrio na interface, alterando apenas para Fe quando algum elemento como CaC₂ é adicionado, o que também não leva muito tempo para atingir o equilíbrio (o que acontece em 250s). Porém, nota-se que para o teor de oxigênio no aço e na interface esse valor só tende a ficar no equilíbrio quando o pick-up é interrompido.

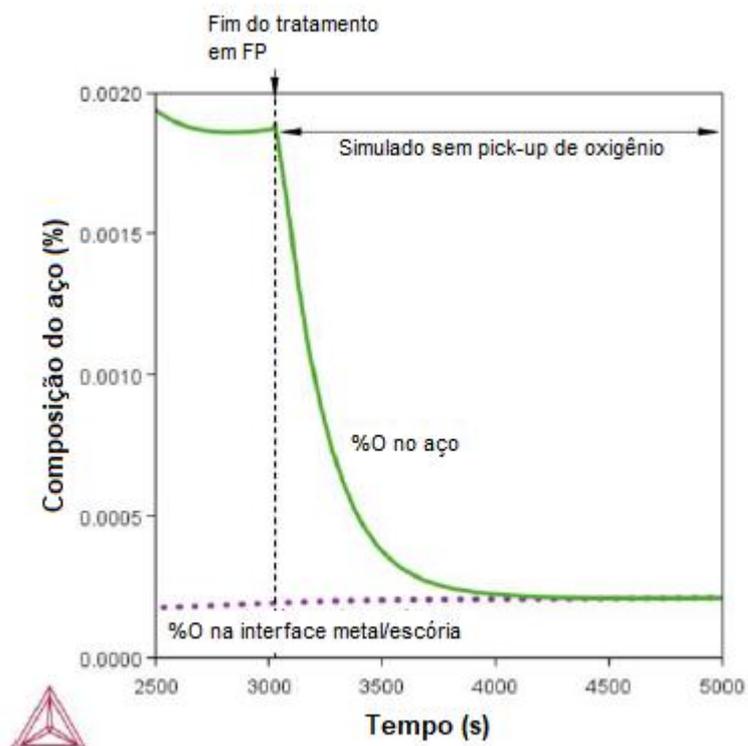


Figura 43: Evolução do teor de oxigênio calculado até o final do processo em FP e para um adicional de 2000s sem pick-up de oxigênio via olho de rinsagem. Resultados para a corrida 1.

A alteração da proximidade do equilíbrio em se tratando de pick-up de oxigênio pelo olho também pode ser observada para o teor de Si no aço, uma vez que esse elemento está totalmente relacionado à quantidade de oxigênio no banho. Pode-se supor que, enquanto houver captação de oxigênio a partir do olho aberto, o modelo indica que o transporte no metal, em especial de O e Si, é a etapa controladora. Pode-se observar esse comportamento na Figura 44, abaixo.

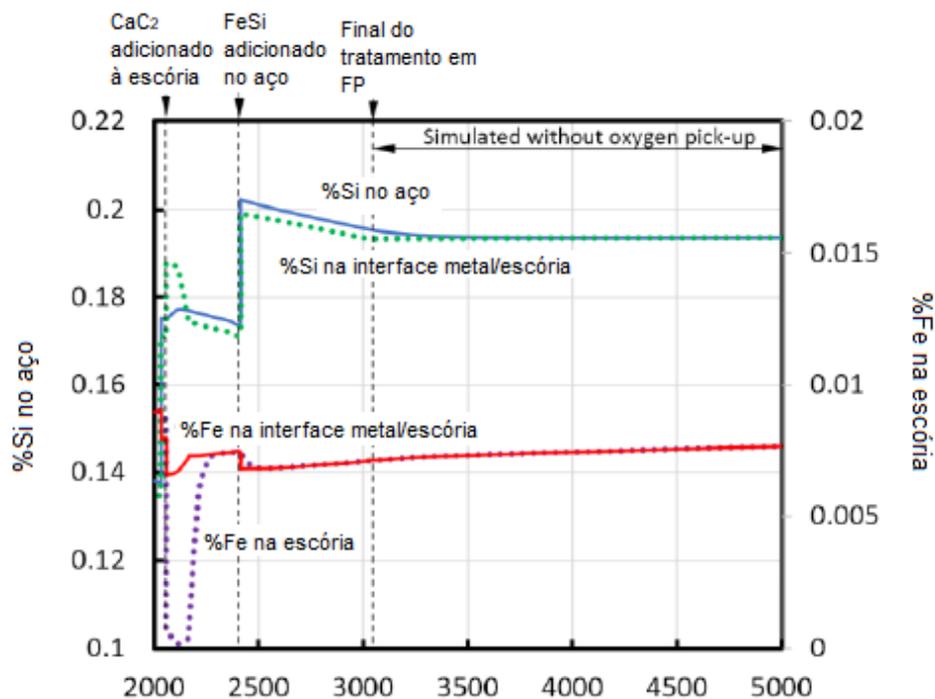


Figura 44: Evolução do teor de silício calculado no aço e teor de ferro na escória até o final do tratamento LF e por mais 2000s hipotéticos sem captação de oxigênio com olho aberto. Uma adição de CaC_2 para desoxidar a escória tem um efeito breve no teor de ferro da escória que retorna rapidamente ao valor de equilíbrio (interface). Resultados para a corrida 1.

5.5 Taxa de transferência de fases entre regiões

Para a taxa de transferência de óxidos da região “metal” para a região “escória” (essencialmente inclusões e escória emulsificada), e para a transferência de metal da escória para o aço (Fe, Si, Mn reduzidos na escória) foi assumido que durante o vazamento de corrida, esta transferência é mais elevada em função da energia de agitação do banho, sendo menor após iniciar a metalurgia de panela. Valores foram referenciados aos da Figura 19, porém, ajustados ao modelo proposto para as corridas da Gerdau Cosigua.

O melhor ajuste para essas taxas está descrito na Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Taxa de transferência de óxidos

Transferência de fases (%)	Metal-Escória (inclusões e escória emulsificada)	Escória-Metal (metal formado na escória)
Vazamento	75%	50%
FP	50%	50%

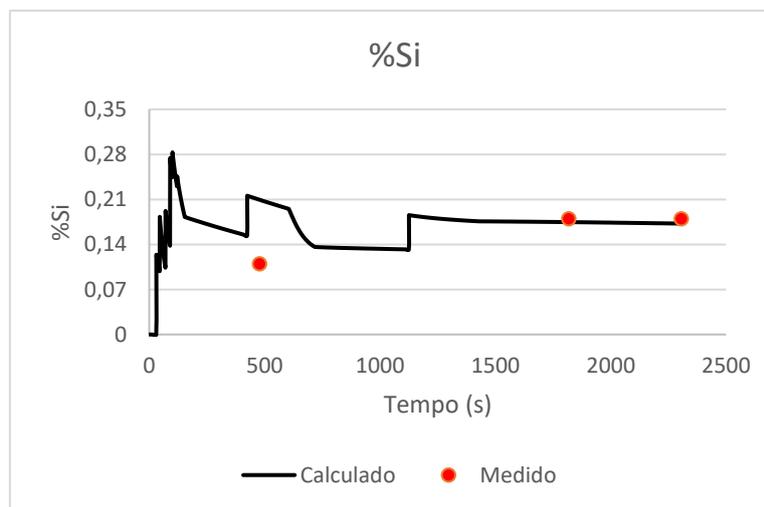
Nota-se que os valores utilizados no modelo atual de refino secundário no FP são maiores que o trazido pela literatura na aplicação do modelo EERZ, trazido na seção 3.6. Entretanto, a maior parte dos modelos publicados trata de situações de refino em que o modelamento se inicia na chegada ao FP e com a escória já bastante próxima ao equilíbrio com o aço, em geral aços desoxidados ao Al. No caso do modelo atual, a prática empregada na GERDAU envolve vazão de argônio da rinsagem alta comparada à maioria das aciarias elétricas, o modelo se inicia no vazamento do aço oxidado, e a extensão das reações observadas no tratamento rápido de aços desoxidados ao Si-Mn. Quando medidas de oxigênio total e limpeza interna ao final das corridas, pelo menos, estiverem disponíveis, estes valores poderão, possivelmente, ser melhor ajustados.

5.6 Teste do modelo

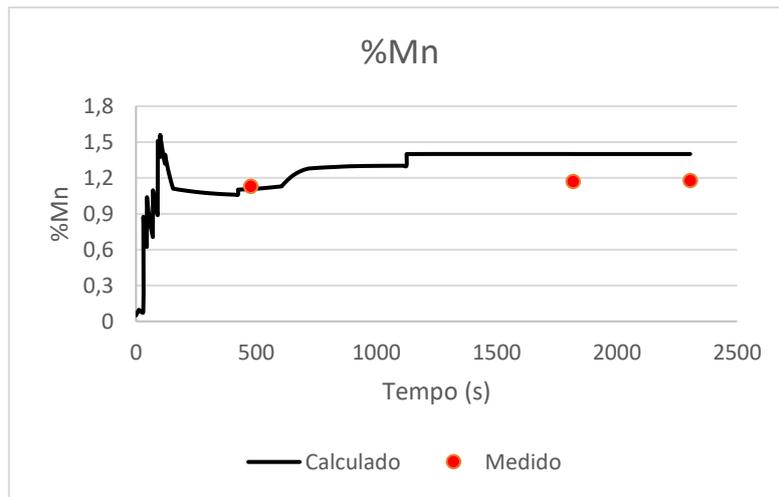
Os resultados das corridas de 4-10 mostram a aplicação prática do modelo definido nas seções 5.3, 5.4 e 5.5.

Corrida 4:

Corrida 4 seguiu o perfil de rinsagem 2, e, assim como para a corrida 2, teve um melhor ajuste dos dados do meio para o final da corrida, no que diz respeito à desoxidação e %Si, Figura 45 a-b.



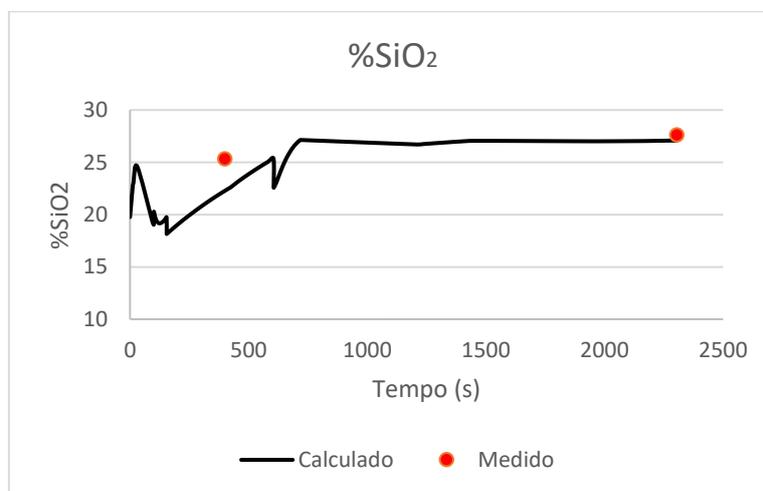
(a)



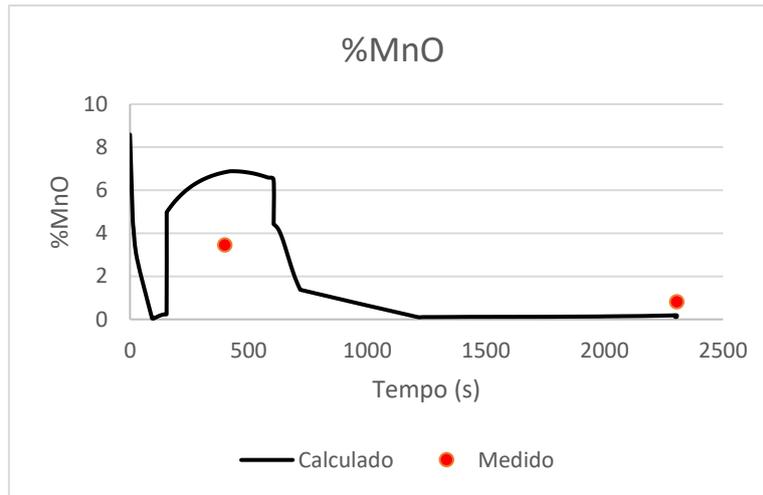
(b)

Figura 45: Ajuste da composição do metal para a corrida 4. (a) Ajuste de %Si e (b) Ajuste de %Mn.

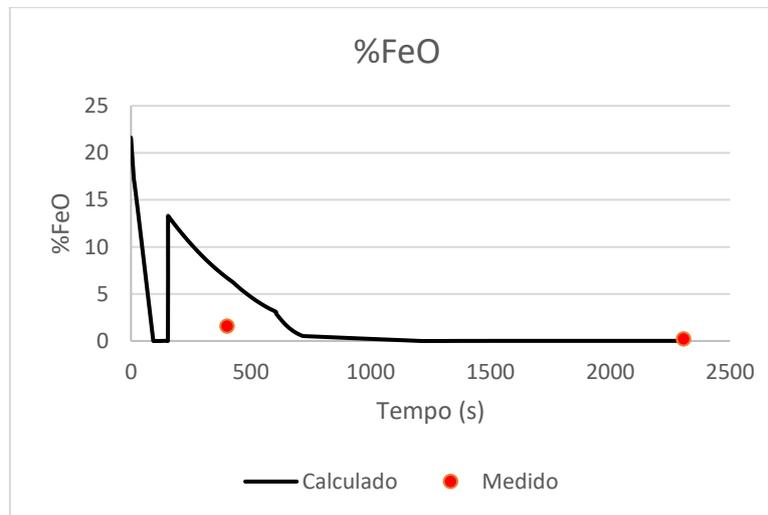
Para o %Mn observa-se o contrário, o que pode ter sido uma consequência do tempo da amostragem e equilíbrio do sistema ou da superestimação do Mn, uma vez que percebe-se que o %MnO também fica levemente distante do ajuste visto para %SiO₂ e %FeO, Figura 46, a-c.



(a)



(b)



©

Figura 46: Ajuste da composição da escória para a corrida 4. (a) Ajuste de %SiO, (b) Ajuste de %MnO e (c) Ajuste de %FeO.

O ajuste de ppm O revela que a corrida ficou muito bem ajustada em termos de desoxidação, tanto para o Ak do aço, quanto para o Ak da escória.

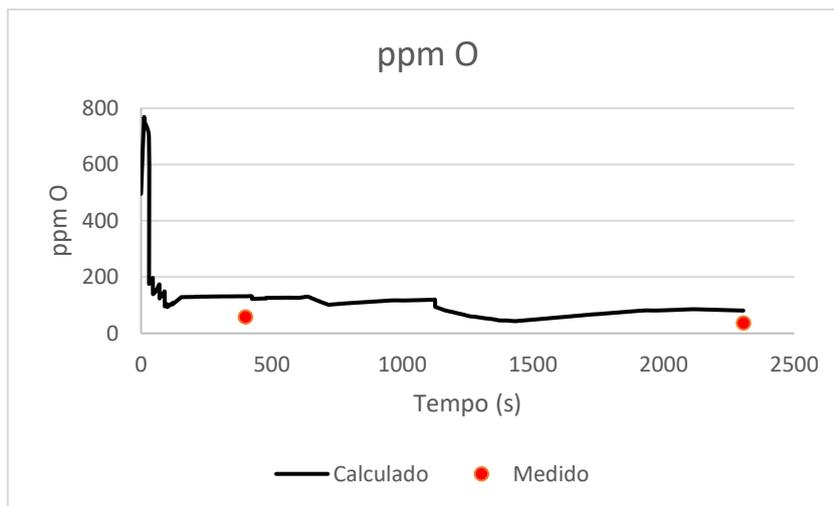


Figura 47: Ajuste de ppm O para a corrida 4.

Para o ajuste de temperatura, Figura 48, verifica-se uma diferença nos dados de aproximadamente 20°C na amostra de chegada no FP, mostrando que essa corrida provavelmente perdeu temperatura para as paredes da panela. Isso ocorre quando a panela não está bem encharcada devido falha no aquecimento, ficar fora do ciclo por mais de 1h ou ficar embaixo do FEA um tempo maior que 10min sem tampa, aguardando vazamento.

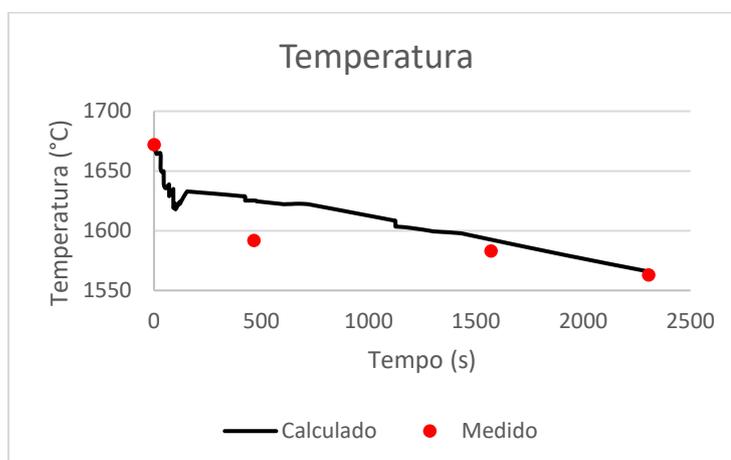
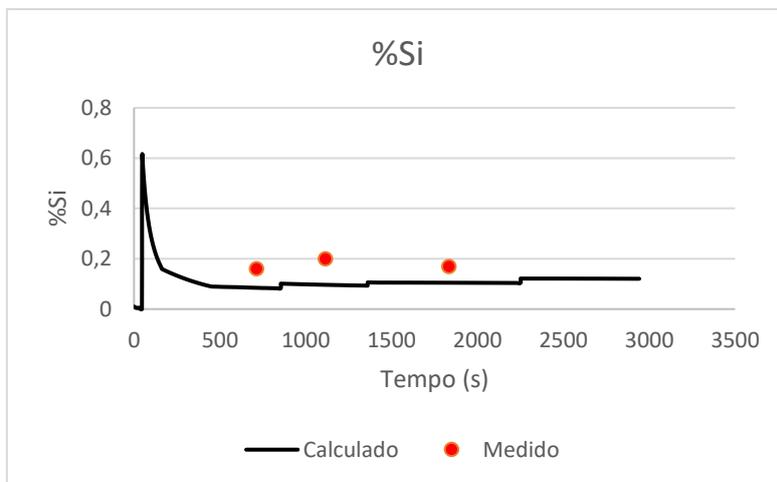


Figura 48: Ajuste da temperatura em °C.

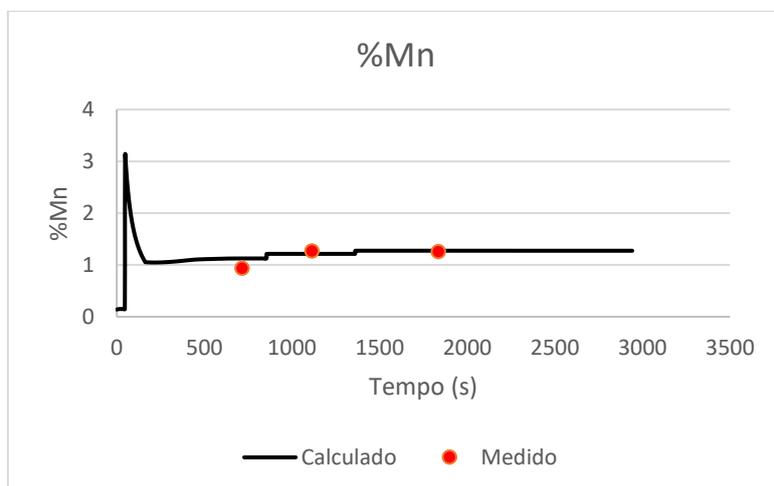
Corrida 5:

A corrida 5 seguiu o perfil de rinsagem 2 com vazão final mostrando um pouco de turbulência, Figura 49, sugerindo um possível entupimento do plugue refratário e falta de estabilidade de vazão. Talvez essa instabilidade observada seja a causadora de um ajuste não tão bom, como evidenciado para o início da escória, %Si e final da corrida em ppm O. O que é provável que a instabilidade

no início tenha causado uma falta de equilíbrio para a escória de chegada, também evidenciada no início da escória na corrida 2.



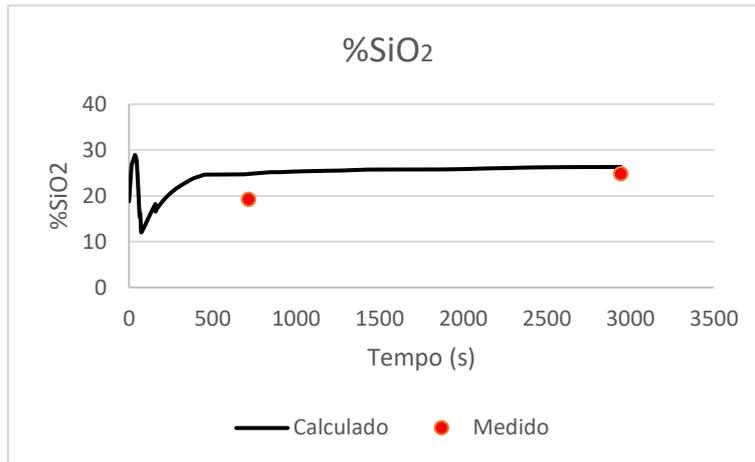
(a)



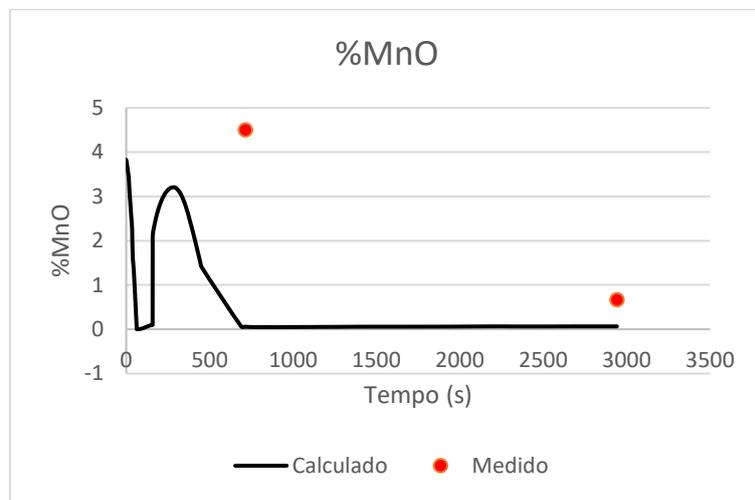
(b)

Figura 49: Ajuste da composição do metal para a corrida 5. (a) Ajuste de %Si e (b) Ajuste de %Mn.

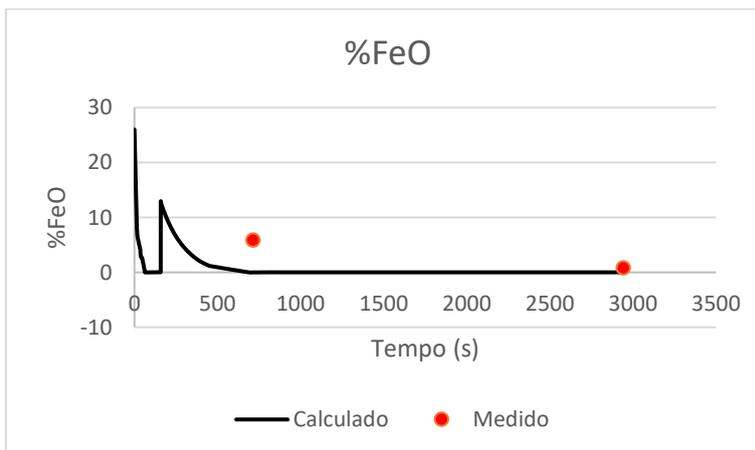
Para os dados das escórias é possível observar Figura 50, que o ajuste inicial não foi tão bom, sugerindo que o A_k da escória inicial pudesse ter sido um pouco maior, ou, que a elevada rinsagem pode ter exposto ainda mais o aço no início da corrida, gerando uma oxidação maior para os dados reais, Figura 51.



(a)



(b)



©

Figura 50: Ajuste da composição da escória para a corrida 5. (a) Ajuste de %SiO₂, (b) Ajuste de %MnO e (c) Ajuste de %FeO.

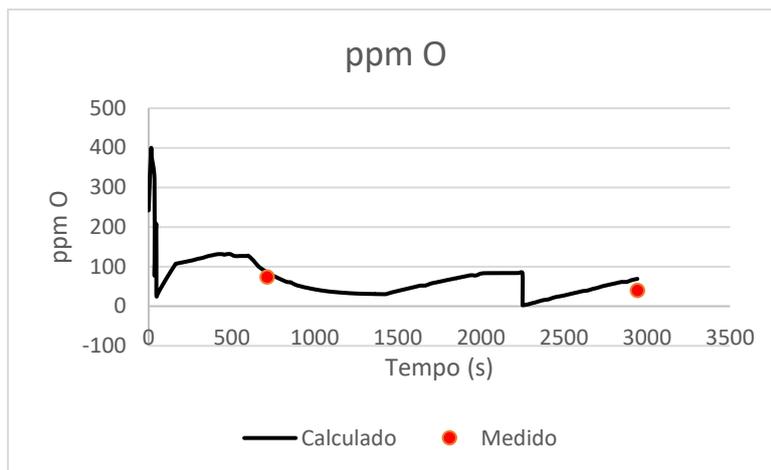


Figura 51: Ajuste de ppm O para a corrida 5

Para a temperatura, Figura 52, conseguiu-se um ajuste razoável. Porém, ainda se observa algumas amostras apresentando diferença de 15°C entre medido x calculado. Isso leva a crer que durante a rinsagem alta no processo de FP, perde-se temperatura e eficiência do arco, o que não foi considerado no modelo.

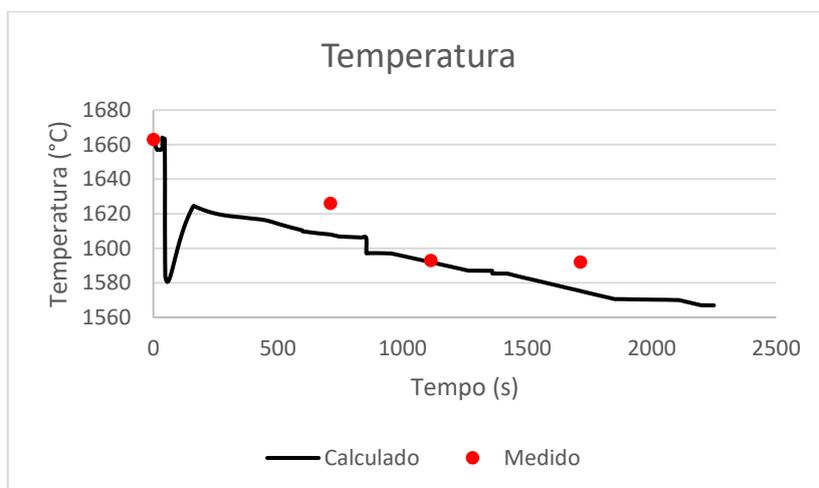
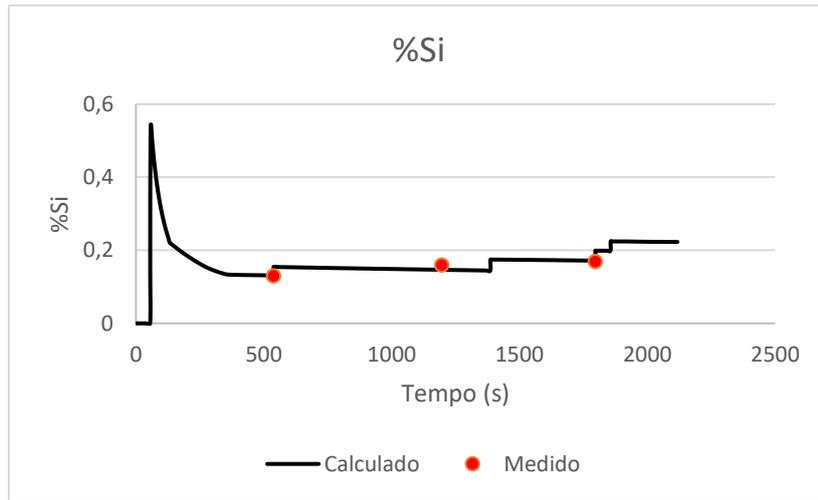


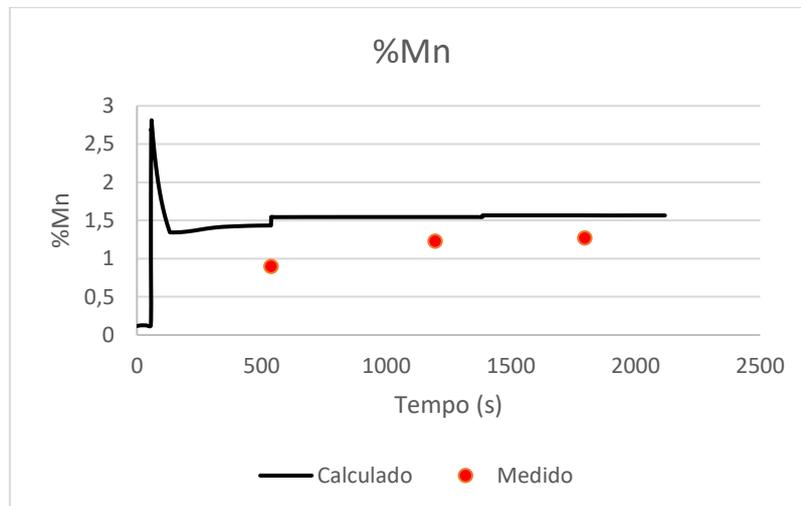
Figura 52: Ajuste da temperatura em °C.

Corrida 6:

A corrida 6 seguiu a curva de rinsagem 1. É possível perceber que ela apresentou um bom ajuste da desoxidação, mostrando que %Si e ppm O ficaram bem ajustados. Já para %Mn e escória, observou-se que o ajuste poderia ter sido melhor, já refletindo o que foi comentado na seção anterior sobre esses dois parâmetros. O mesmo aconteceu para a corrida 1 que teve o mesmo perfil de rinsagem e está intimamente relacionado à complexidade da escória.

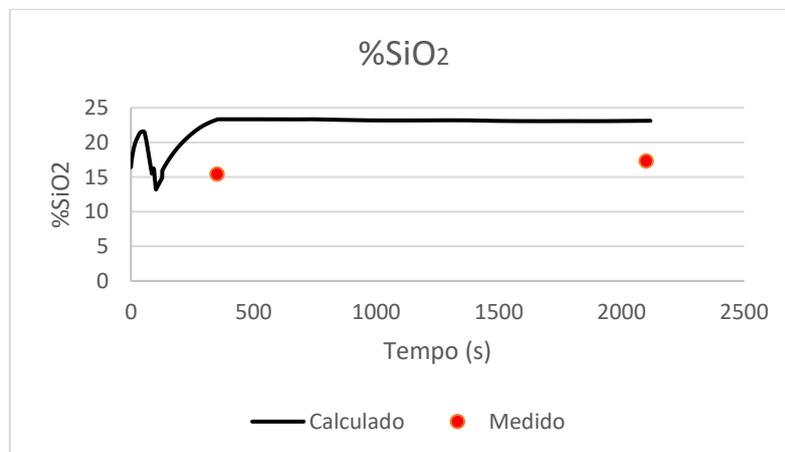


(a)

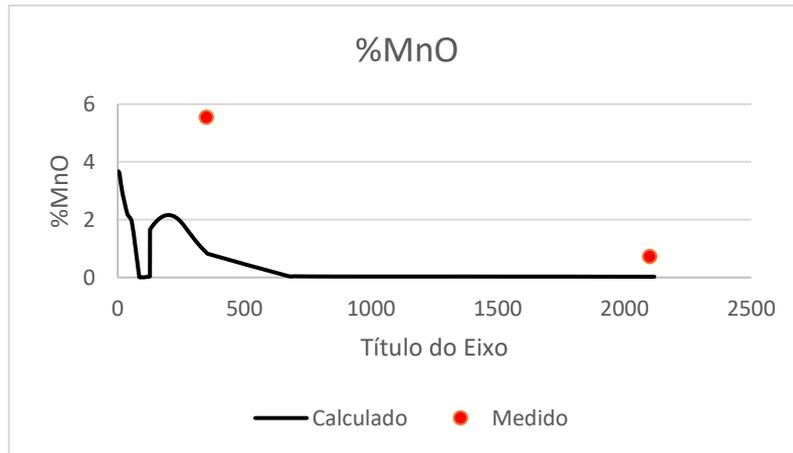


(b)

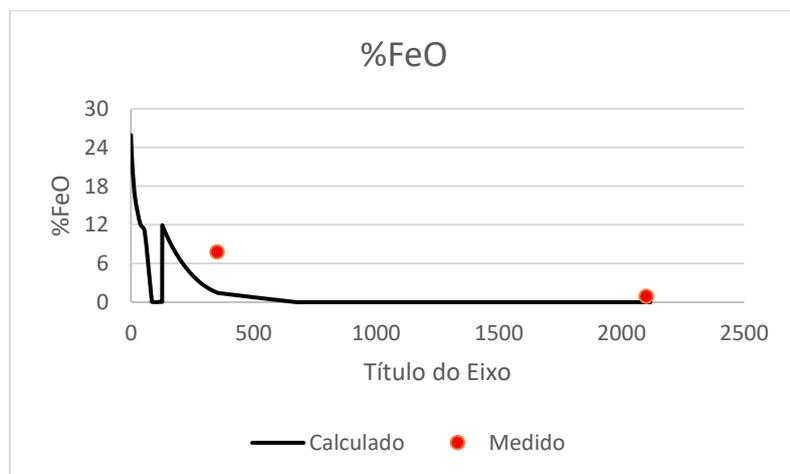
Figura 53: Ajuste da composição do metal para a corrida 6. (a) Ajuste de %Si e (b) Ajuste de %Mn.



(a)



(b)



(c)

Figura 54: Ajuste da composição da escória para a corrida 6. (a) Ajuste de %SiO₂, (b) Ajuste de %MnO e (c) Ajuste de %FeO.

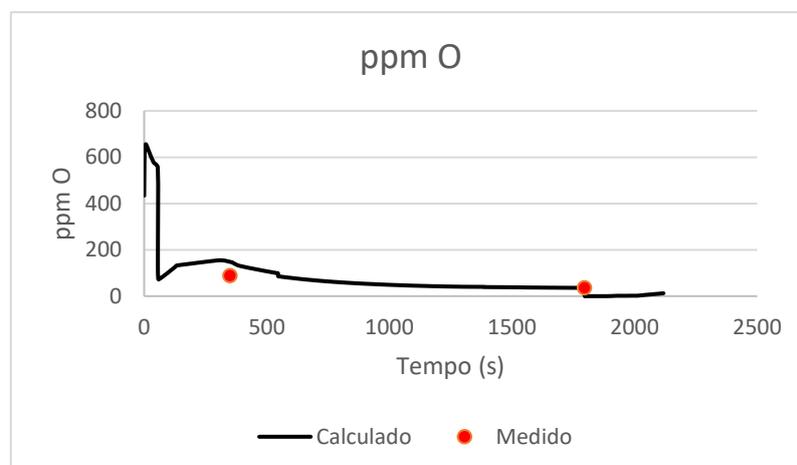


Figura 55: Ajuste de ppm O para a corrida 6.

O ajuste da temperatura foi razoável, com uma notória diferença para última temperatura medida antes da liberação da panela para o LC. O que se pode afirmar é que no final da corrida, apesar de o gráfico de vazão de rinsagem não mostrar, é bem possível que a rinsagem fisicamente estava mais branda do que aparentou no gráfico, não tendo sido as perdas efetivas e o arco tendo, portanto também maior eficiência. Isso pode ocorrer devido a condição do plug refratário.

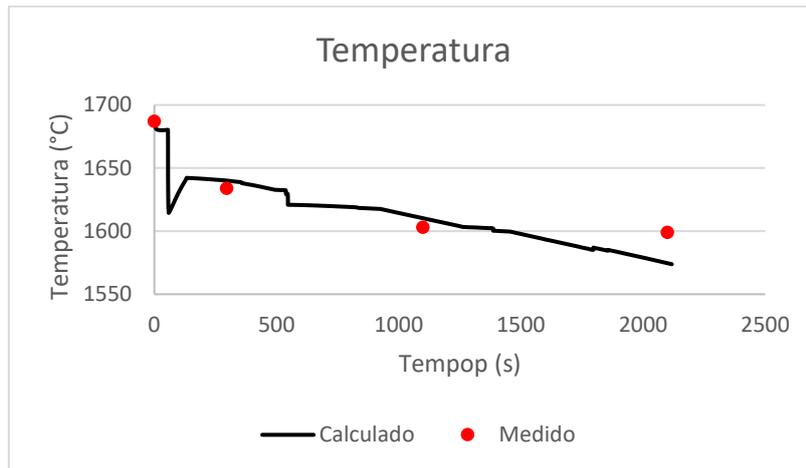
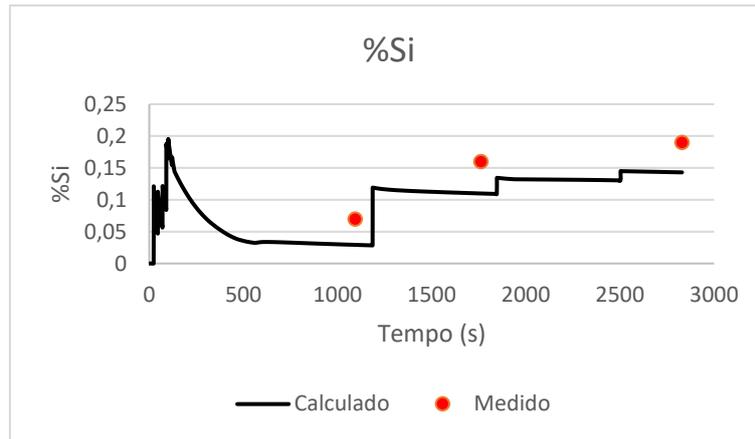


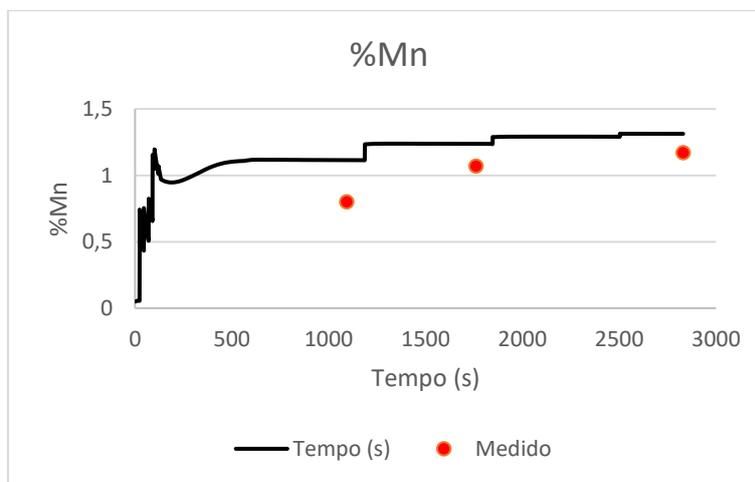
Figura 56: Ajuste da temperatura para a corrida 6.

Corrida 7:

Essa corrida seguiu o perfil de rinsagem 3. Para essa corrida em particular, o aço não ficou tão bem ajustado ao modelo quando comparado às demais corridas, sugerindo não uma falha no A_k , mas sim uma possível variação de rinsagem ou escória, sendo um plug parcialmente entupido ou uma escória mais grossa. Isso se justifica porque para %FeO e ppm O, pode-se observar que provavelmente não houve reoxidação pelo olho, já que essas duas medidas tiveram um bom ajuste. Fazendo essa comparação com perfil de rinsagem, entende-se que a corrida, apesar de não mostrar em vazão, pode ter tido rinsagem fraca, levando a amostras de aço mais heterogêneas, o que está intimamente ligado à um plug parcialmente obstruído.

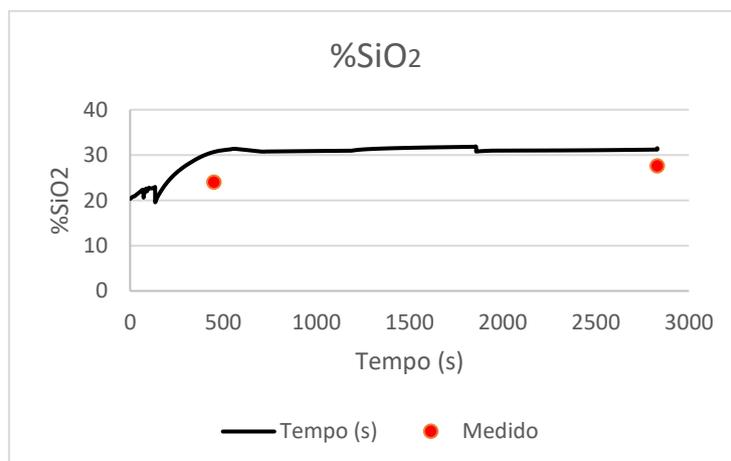


(a)

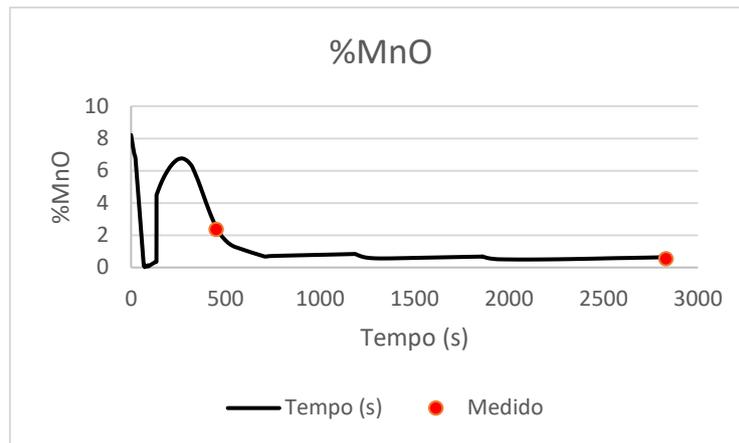


(b)

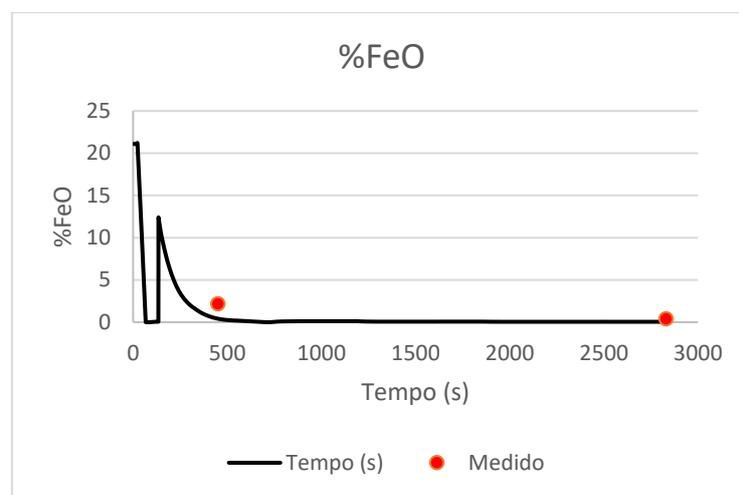
Figura 57: Ajuste da composição do metal para a corrida 7. (a) Ajuste de %Si e (b) Ajuste de %Mn.



(a)



(b)



(c)

Figura 58: Ajuste da composição da escória para a corrida 7. (a) Ajuste de $\%SiO_2$, (b) Ajuste de $\%MnO$ e (c) Ajuste de $\%FeO$.

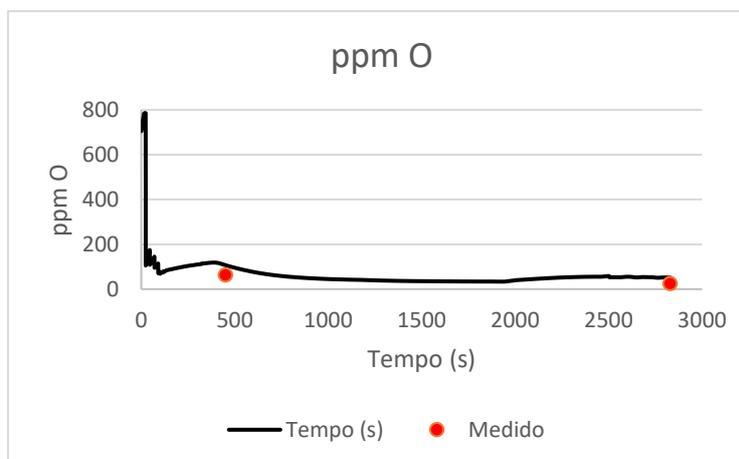


Figura 59: Ajuste de ppm O para a corrida 7.

Para a corrida 7, diferente um pouco da composição química, a temperatura teve uma aderência razoável do modelo, com uma diferença média de 15°C entre real x experimental. Isso mostra que provavelmente a escória não apresentava volume suficiente para cobertura do arco, porque as perdas possivelmente ocorreram por falta de cobertura de arco e não agitação demasiada do banho, já que aparentemente, o plug parecia estar parcialmente entupido.

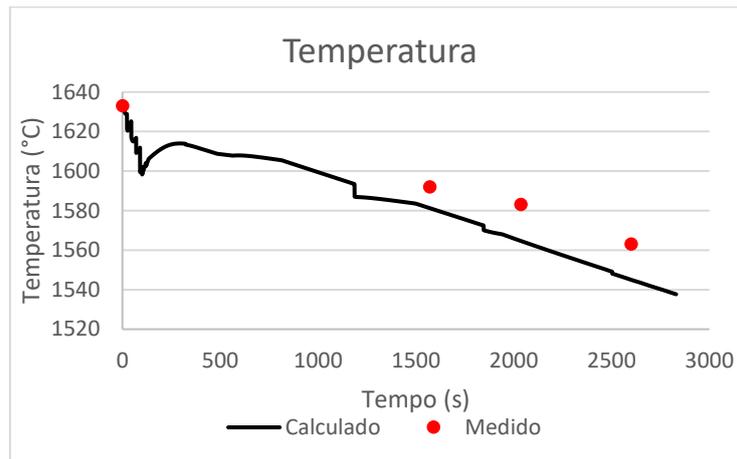
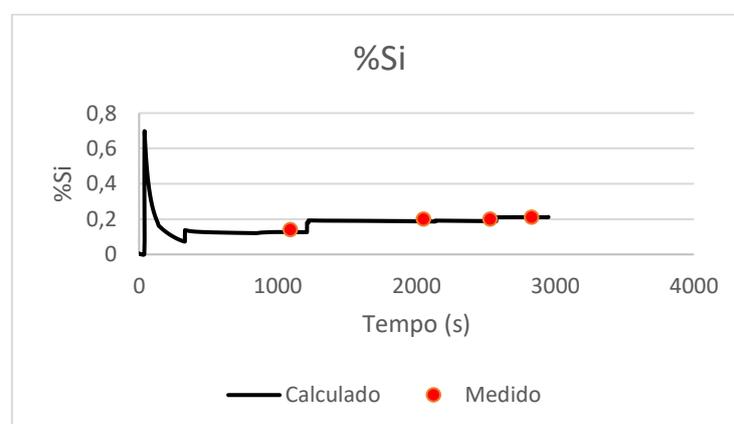


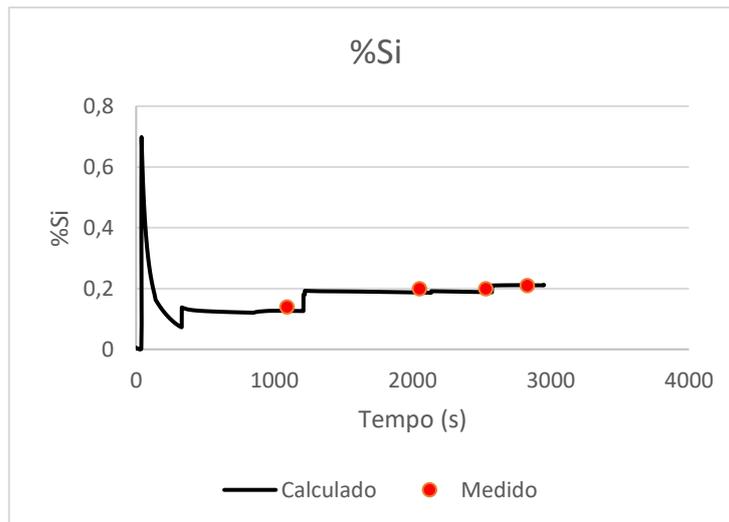
Figura 60: Ajuste de temperatura para a corrida 7.

Corrida 8:

Com um perfil de rinsagem 1, a corrida 8 mostrou um excelente ajuste do modelo, o que também foi possível observar no comportamento da corrida 1, que utilizou da mesma curva. Outra conclusão sobre essa corrida e com aprendizados da corrida 7, é que, mais que isso, a escória estava com uma boa viscosidade, (basicidade da escória de chegada 1,9 e saída 1,7) respondendo bem à agitação e promovendo homogeneização da corrida, sem elevada exposição do aço, que poderia causar uma reoxidação.

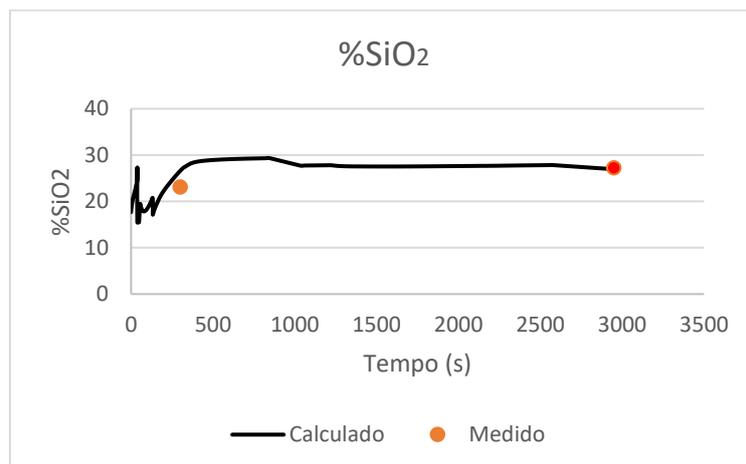


(a)

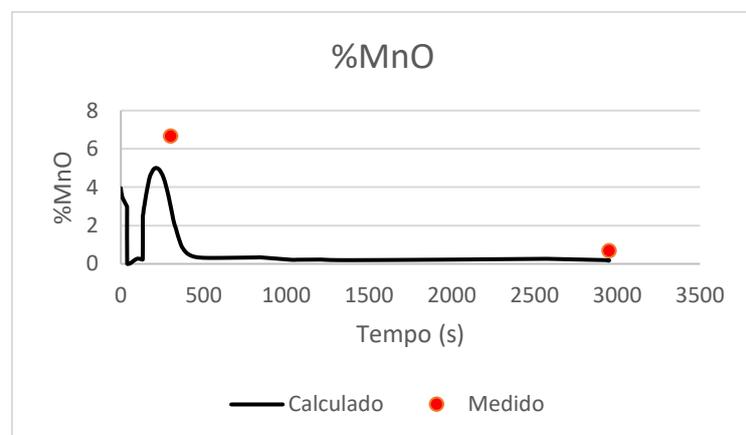


(b)

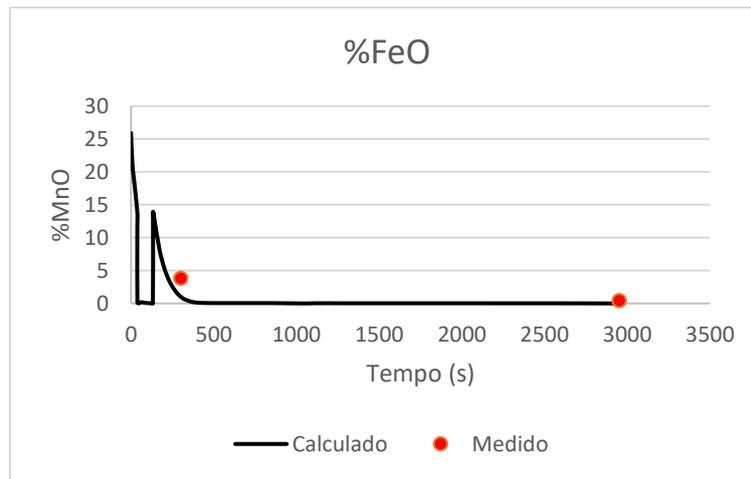
Figura 61: Ajuste da composição do metal para a corrida 8. (a) Ajuste de %Si e (b) Ajuste de %Mn.



(a)



(b)



(c)

Figura 62: Ajuste da composição da escória para a corrida 8. (a) Ajuste de %SiO₂, (b) Ajuste de %MnO e (c) Ajuste de %FeO.

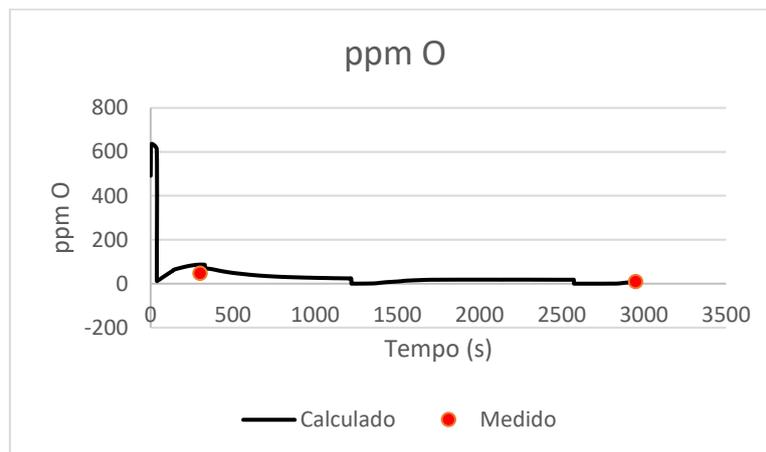


Figura 63: Ajuste de ppm O para a corrida 8.

Para o ajuste de temperatura, percebe-se uma pior aderência ao modelo, verificando uma perda maior de temperatura ao longo do processo do FP, evidenciado por maior distanciamento dos dados medidos e calculados ao longo do tempo. Essa grande diferença no fim do processo do FP pode estar relacionada à uma rinsagem mais branda com menor reoxidação, como visto para metal e escória, o que justificaria uma menor perda térmica e uma melhor cobertura do arco elétrico, sendo o mesmo, portanto, mais eficiente.

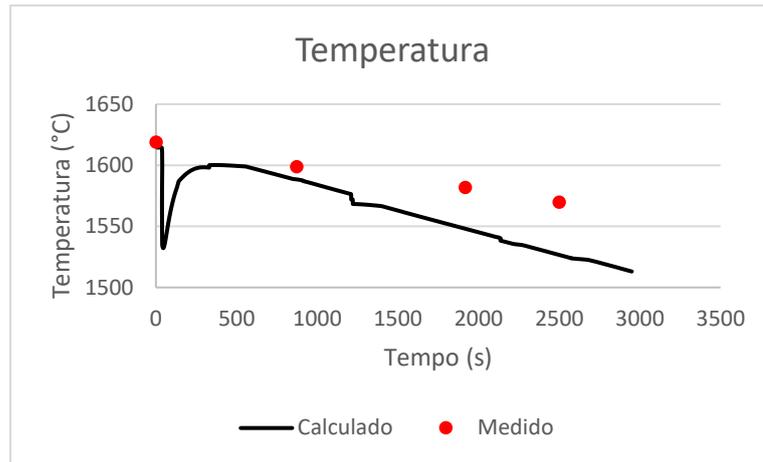
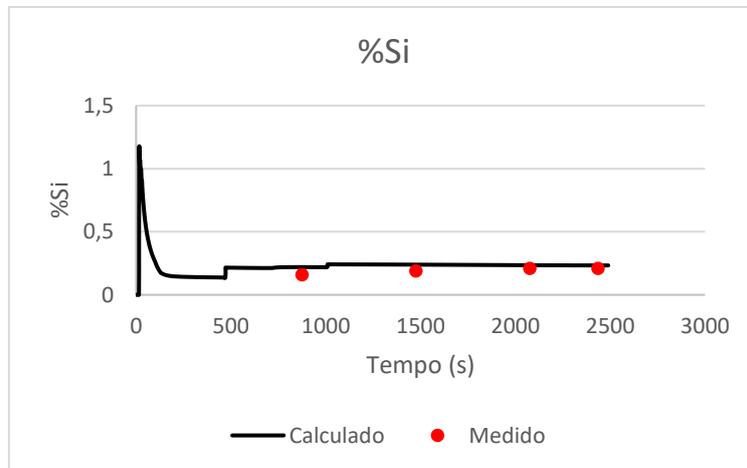


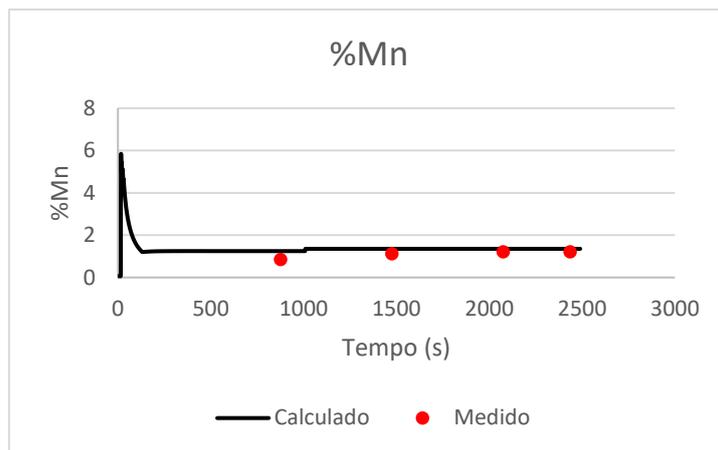
Figura 64: Ajuste de temperatura para a corrida 8.

Corrida 9:

A corrida 9 utilizou a curva de rinsagem do modelo 2, porém, sem redução de rinsagem pós vazamento, o que se entende ter levado uma amostragem falsa no caso da corrida 2. Sendo assim, apresentou bons ajustes desde o início da corrida em FP, o que, como na corrida 8, pode ter ajudado devido ter uma escória de viscosidade adequada e um plugue correspondente às vazões imputadas.

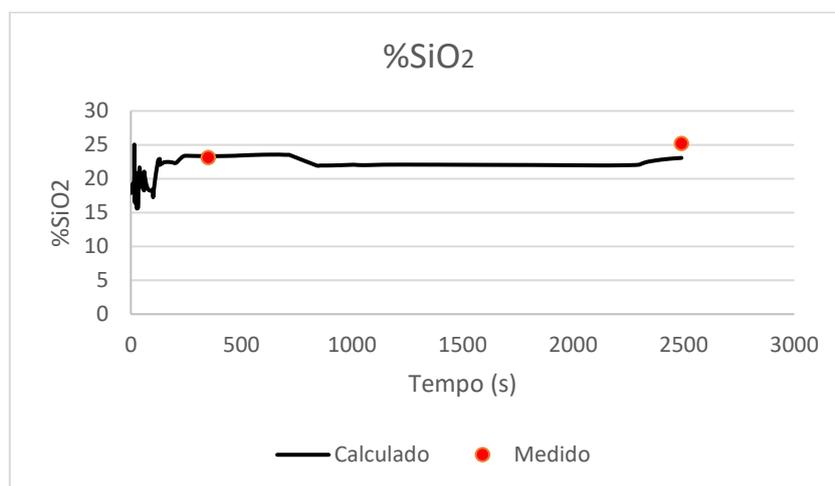


(a)

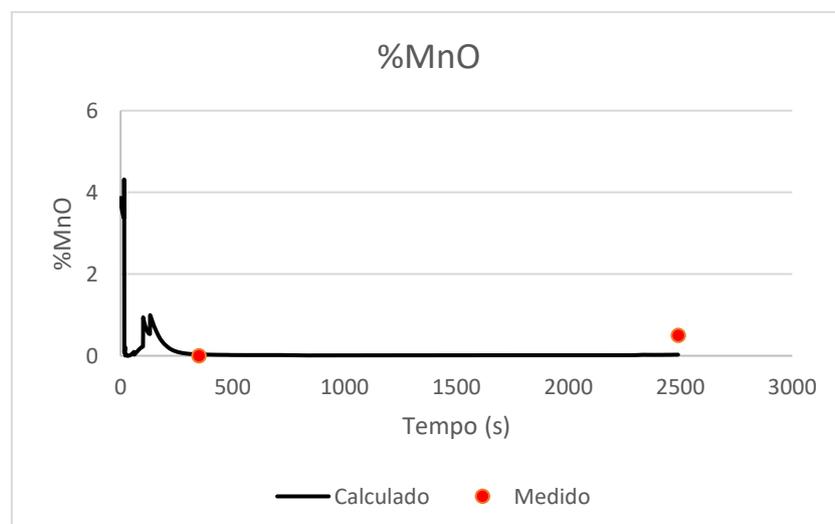


(b)

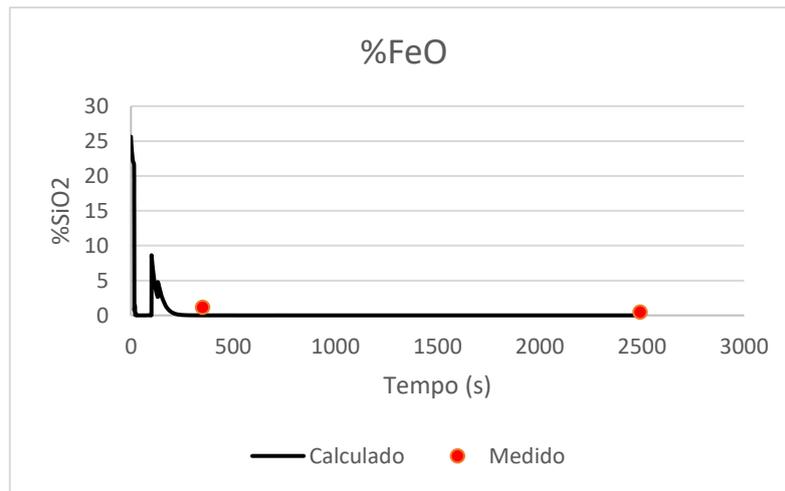
Figura 65: Ajuste da composição do metal para a corrida 9. (a) Ajuste de %Si e (b) Ajuste de %Mn.



(a)



(b)



(c)

Figura 66: Ajuste da composição da escória para a corrida 9. (a) Ajuste de %SiO₂, (b) Ajuste de %MnO e (c) Ajuste de %FeO.

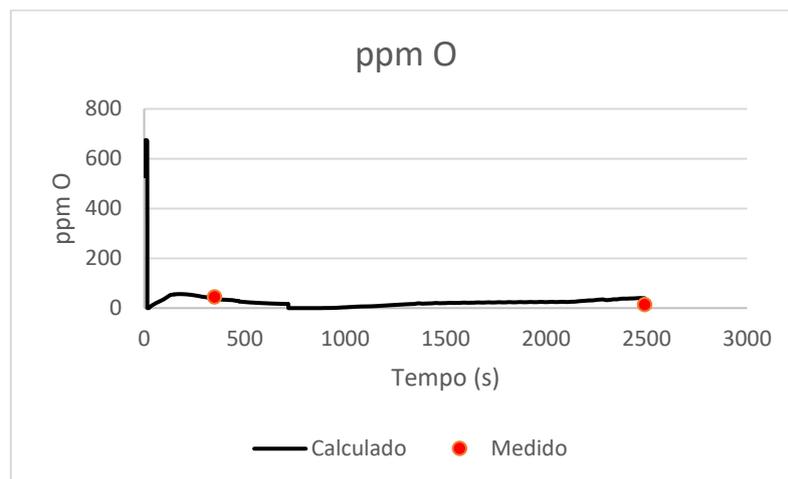


Figura 67: Ajuste de ppm O para a corrida 9.

A corrida 9, por ter apresentado um dos melhores ajustes do modelo em função talvez de uma rinsagem mais branda, apresentou uma diferença maior entre os dados medidos e calculados. É possível notar que a perda real foi menor que a perda calculada, o que se relaciona intimamente à uma rinsagem mais branda e, portando, com menor perda térmica do aço para a atmosfera.

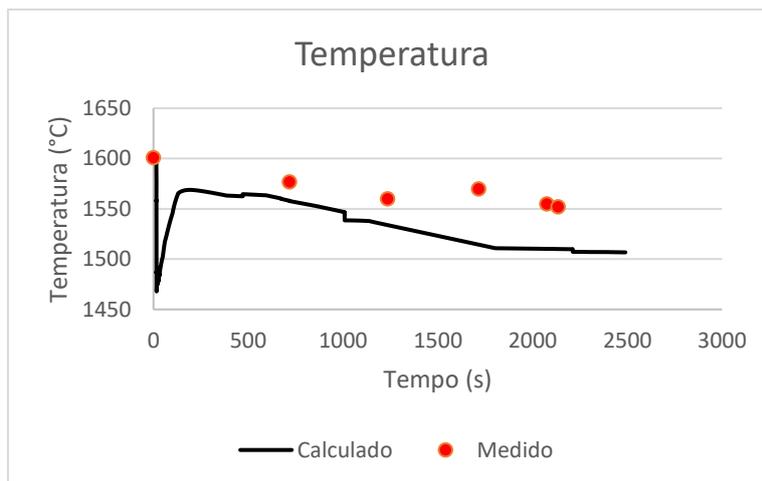
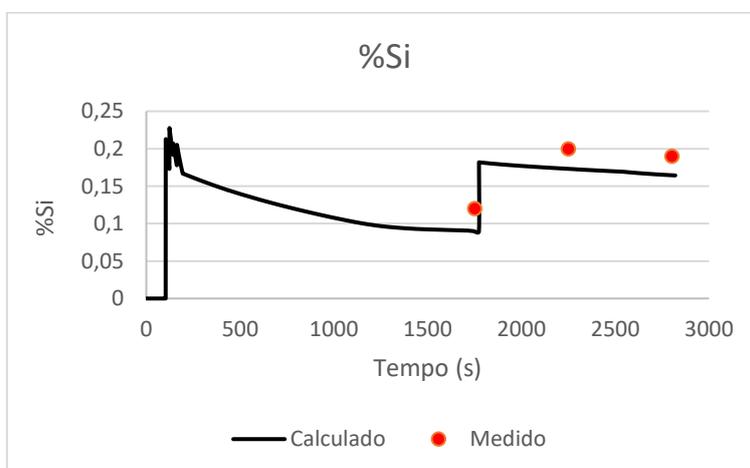


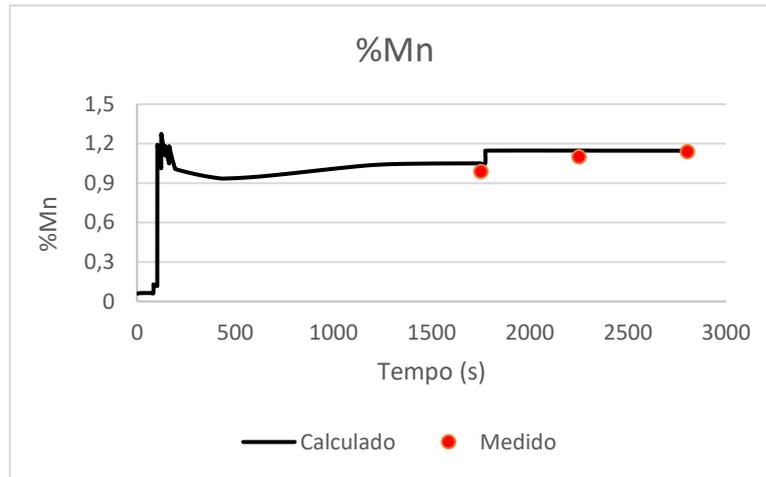
Figura 68: Ajuste de temperatura para a corrida 9.

Corrida 10:

Para a corrida 10, sob a curva de rinsagem 3, também se nota uma boa correlação entre dados experimentais e modelo tanto para aço como para escória. O que é possível observar que quando as condições de escória e panela estiveram favoráveis e como se espera, o modelo se ajustou razoavelmente bem à aciaria da Cosigua.

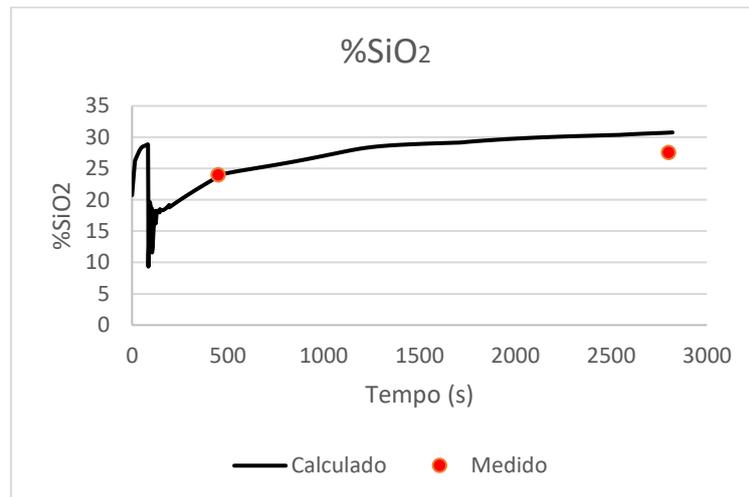


(a)

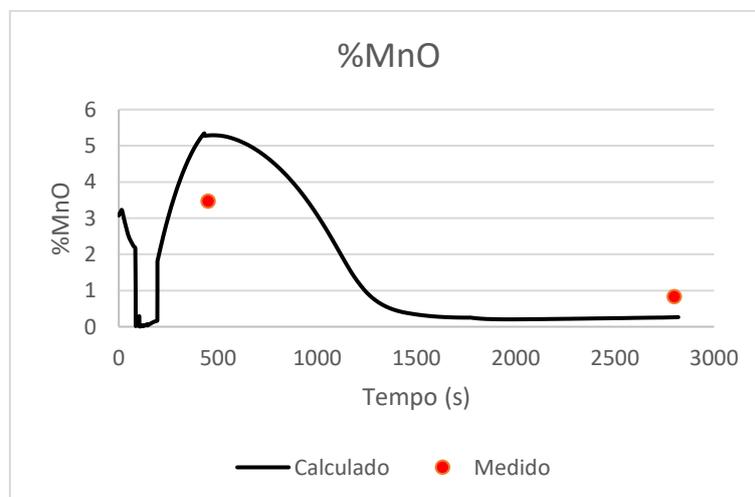


(b)

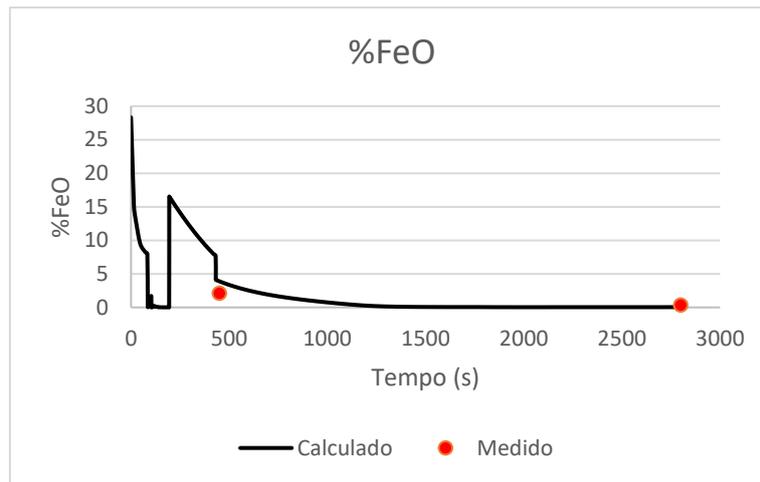
Figura 69: Ajuste da composição do metal para a corrida 10. (a) Ajuste de %Si e (b) Ajuste de %Mn.



(a)



(b)



(c)

Figura 70: Ajuste da composição da escória para a corrida 10. (a) Ajuste de %SiO₂, (b) Ajuste de %MnO e (c) Ajuste de %FeO.

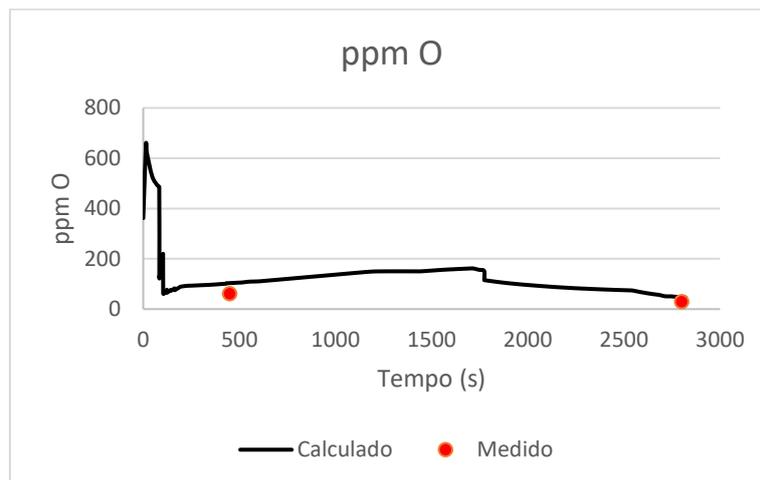


Figura 71: Ajuste de ppm O para a corrida 10.

Para a corrida 10, o ajuste de temperatura no FP ficou em média 15°C distante do real, apresentando uma perda térmica de final de corrida possivelmente menor que a modelada, o que pode ser explicado pela rinsagem mais branda com menor exposição do arco e reoxidação do banho como possível verificar acima, nas análises do metal e da escória.

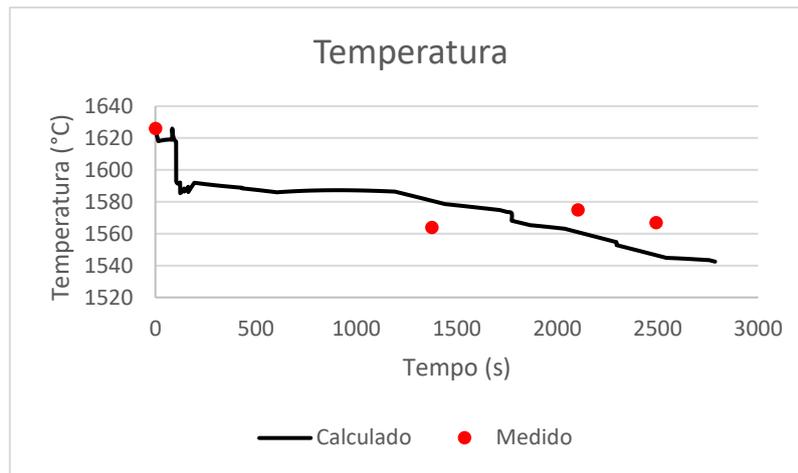


Figura 72: Ajuste de temperatura para a corrida 10.

Dados compilados:

As figuras abaixo representam os gráficos compilados com os dados medidos *versus* calculados, a fim de proporcionar uma visão global da aplicação prática do modelo, o qual foi apresentada separadamente por corrida até agora.

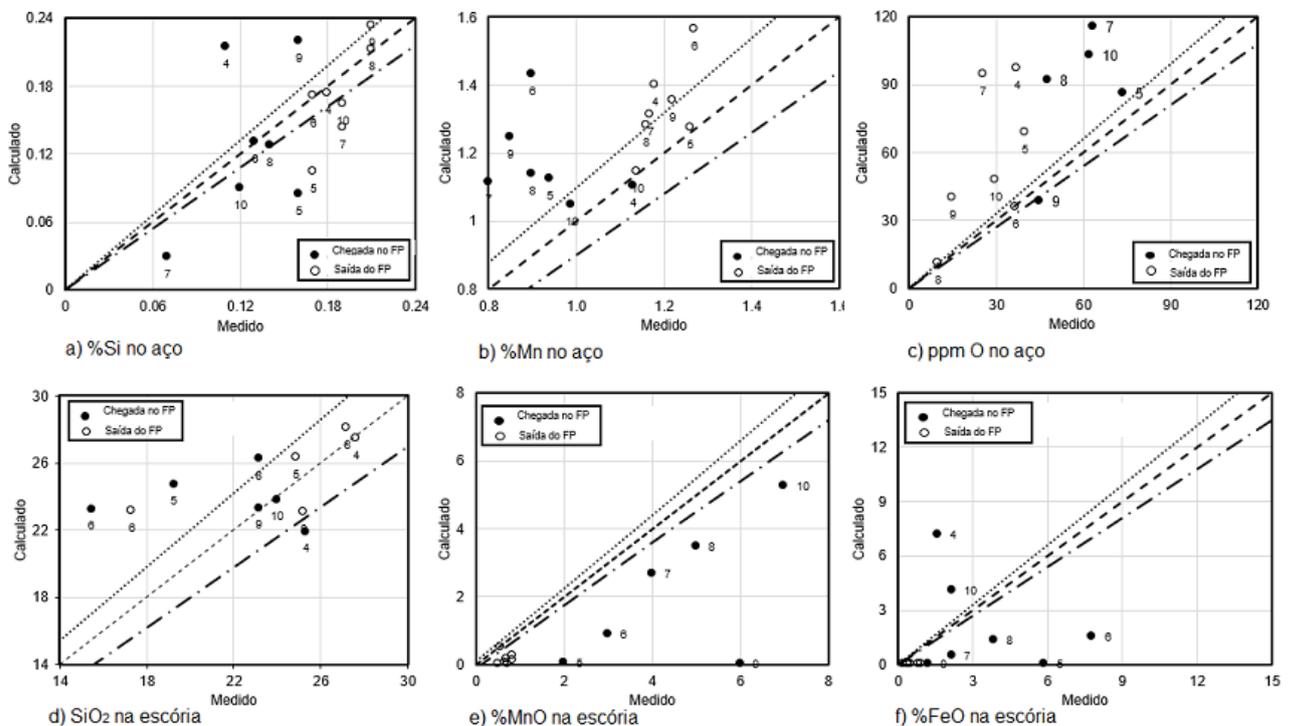


Figura 73: Comparação entre a composição do aço modelado e da escória com medidas experimentais. Valores testando os coeficientes de transferência de massa volumétrica ajustados em sete corridas. Linhas ao redor do centro, valores iguais, correspondem a 10% de variação.

Como no caso das corridas de ajuste, é possível verificar que houve um acordo razoável entre os valores modelados e medidos de Si, Mn e O no aço. No caso de Mn e O, pode-se argumentar que o modelo tem mostrado uma tendência de superestimar esses valores. O teor de SiO₂ na escória também apresentou um ajuste aceitável. Os valores de MnO na escória parecem estar subestimados, o que é consistente com a superestimação do teor de Mn no aço, tendo em vista o balanço de massa. Os valores de FeO no final da bateria foram subestimados, e nenhuma tendência clara foi observada com relação ao teor de FeO na chegada ao forno panela. Uma discussão preliminar com a operação da aciaria indicou que os resultados, conforme apresentados, teriam sido úteis para o operador. Isso sugere que mais trabalho e tentativas de melhorar o modelo (juntamente com dados operacionais) são necessários.

Para temperatura, verifica-se o melhor ajuste do modelo, com aproximação bastante boa dos dados calculados em relação aos dados medidos, levando a crer que para a Cosigua, existe uma baixa eficiência do arco, que pode estar relacionada à uma escória de baixa quantidade e viscosidade e que a perda térmica é alta, revelando que a vazão de rinsagem é alta, perdendo energia do arco para a parede das panelas, situação que se intensifica quando não se tem uma boa escória.

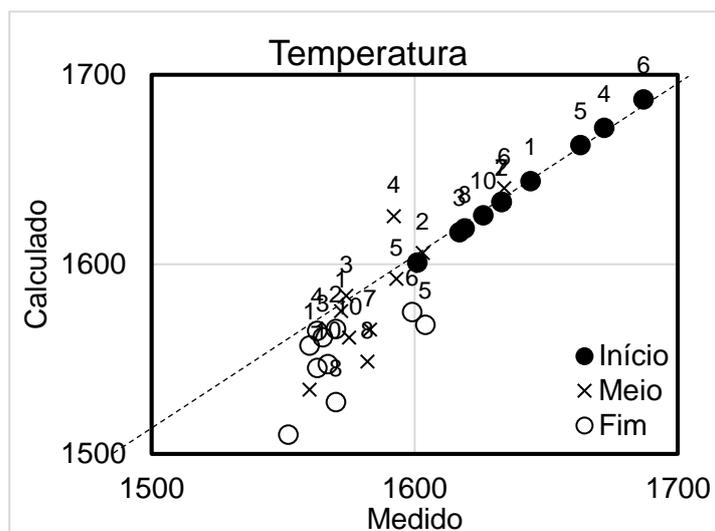


Figura 74: Dados compilados da temperatura, comparando dados medidos x dados calculados em três medições por corrida, sendo chegada meio de processo e saída do FP.

6 CONCLUSÃO

A partir das corridas observadas e modeladas sob os parâmetros escolhidos nas seções 5.1, 5.2 e 5.3, pode-se observar que:

- Os Ak's tanto do aço como da escória tiveram uma forte correlação entre eles e quando aplicado nas corridas, observa-se também que os valores foram bem ajustados, o que se opõe a alguns casos da literatura, reforçando o ponto dito neste trabalho e por outros autores que cada aciaria, de acordo com seu processo, tem ajustes distintos de constante cinética tanto para o aço quanto para a escória;
- A constante cinética do aço é maior que a constante cinética da escória;
- Os melhores ajustes com os Ak's escolhidos foram observados nos perfis de rinsagem 1 e 2, mostrando que o perfil 3 não se encaixa tão bem à aciaria da Cosigua, o que pode ser explicado pelas perdas que se tem ao longo da linha de Argônio dentro da aciaria, sendo mais comum encontrar corridas com rinsagem em valores de vazão mais altos e, visto nessa dissertação, mais em linha com o esperado pelo modelo;
- Mesmo considerado um bom modelo ajustado, algumas corridas não apresentaram bom ajuste ou para o metal ou para a escória, o que pode ser relacionado com a variação na vazão de rinsagem ou amostragem falsa, que pode ter sido causada por entupimento do plugue refratário ou tempo baixo de homogeneização até a retirada da amostra ou ainda escória com basicidade acima do desejado para Gerdau Cosigua, o que pode ter dificultado a homogeneização e a interface metal/escória para atingimento do equilíbrio;
- A utilização de uma única transferência de massa volumétrica para cada espécie, em especial na escória, pode ser uma limitação também, mas isso foi adotado em todos os modelos EERZ, bem como nos modelos de fluxo acoplado, portanto, mais dados seria necessário verificar se isso é uma limitação para o desenvolvimento de um modelo com aplicação prática;
- Incerteza associada à estabilidade termodinâmica dos óxidos de menor estabilidade (sílica, FeO e MnO) pode reduzir a precisão do modelo, mas isso não foi considerado uma limitação nesta fase do projeto;
- A eficiência do arco é baixa, o que possivelmente está relacionada à um elevado comprimento de arco e pequena quantidade de escória para realizar sua cobertura ou uma escória de baixa viscosidade;
- As perdas do FP são da casa de 3,5MW, o que está relacionado à uma rinsagem elevada no FP;
- Este estudo preliminar indica que a utilização de um modelo EERZ integrado ao sistema de produção da aciaria pode ser uma ferramenta útil na redução do tempo de processamento do forno panela (devido a melhor

antecipação da composição química, antes da análise química), além de reduzir o custo da liga. Além disso, devido ao melhor conhecimento do rendimento esperado das ferroligas à medida que a desoxidação progride;

Sendo assim, considera-se que o modelo de desoxidação proposto é uma ferramenta poderosa na avaliação dos efeitos de mudanças no processo (como tempo e forma de adições) durante o processo.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] – Costa e Silva, A.L.V da – “Non-metallic inclusions in steels – origin and control” *Journal of Materials Research and Technology*. 2018; 7(3): p. 283–299
- [2] – Shi, G.; Zhou, S.; Ding, P. – “Investigation of Nonmetallic Inclusions in High-Speed Steels”, *Materials Characterization*, v. 38, 1997, p.19-23.
- [3] Kay Dar. Inclusions engineering. *CIM Bull* 1982;75(842):130.
- [4] – Atkinson, H.V.; Shi, G. – “Characterization of inclusions in clean steels: a review including the statistics of extremes methods”, *Progress in Materials Science*, v. 48, 2003, p. 457-520.
- [5] - Costa e Silva, A. L. V. – “The effects of non-metallic inclusions on properties relevant to the performance of steel in structural and mechanical applications”, *Journal of Materials Research and Technology*. 2019; 8(2): p. 2408–2422
- [6]- Yi Wang, Xiaohui Sun, Lifeng Zhang, Ying Ren - Effect of calcium treatment on inclusions in Si-Mn-killed 304 stainless steels”, ”, *Journal of Materials Research and Technology*. 2020; 9(5): p. 11351–11360
- [7] – Perkins, K.M.; Bache, M.R. – “The influence of inclusions on the fatigue performance of a low pressure turbine blade steel”, *International Journal of Fatigue*, vol. 27, 2005, p. 610-616.
- [8] – Cabalin, L.M.; Mateo, M.P.; Laserna, J.J. – “Large area mapping of non-metallic inclusions in stainless steel by an automated system based on laser ablation”, *Spectrochimica Acta Part B*, v. 59, 2004, p. 567-575.
- [9] – Campos, M.; Peixoto, J. J. M.; Silva, C. A.; Silva, I.A. - Estudo comparativo da remoção de inclusões do aço líquido nos processos RH e estação de borbulhamento, 50° Seminário de Aciaria, ABM Week 2019.
- [10] – Rocha, V.C., Alves, P. C., Pereira, J. A. M, Pereira, A. L., Bielefeldt, W. V., Vilela, A. C. F., “Inclusion removal by CAO-SiO₂-Al₂O₃-MgO slags in experimental conditions”, 50° Seminário de Aciaria, ABM Week 2019.
- [11]- Rocha, V.C., Alves, P. C., Pereira, J. A. M, Pereira, A. L., Bielefeldt, W. V., Vilela, A. C. F.,. “Avaliação da limpeza e reoxidação de um aço SAE 1055 modificado”, 50° Seminário de Aciaria, ABM Week 2019.
- [12]- Viana, J. F., “Melhoria da limpidez do aço através do condicionamento da escória sintética”, 49° Seminário de Aciaria, ABM Week 2018.

[13]- Bobsin, A., Bielefeldt, W. V., Vilela, A. C. F. “Estudo da morfologia, tamanho e distribuição de inclusões de sulfetos de manganês em aços resulfurados”, 49° Seminário de Aciaria, ABM Week 2018.

[14]- Yang, W., Peng, K., Zhang, L., Ren, Q., “Deformation and fracture of non-metallic inclusions in steel at different temperatures”., Journal of Materials Research and Technology. 2020; 9(6): p. 15016–15022.

[15]- Ren, Q., Zhang, Y., Zhang, L., Wang, J., Chu, Y., Wang, Y., Ren, Y., “Prediction on the spatial distribution of the composition of inclusions in a heavy rail steel continuous casting bloom”, Journal of Materials Research and Technology. 2020; 9(3): p. 5648–5665.

[16] Aline, M., Ende, V., Jung, I., “A Kinetic Ladle Furnace Process Simulation Model: Effective Equilibrium Reaction Zone Model Using FactSage Macro Processing”, The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International 2016

[17] Mason, P., Grundy, A. N., Rettig, R., Kjellqvist, L., Jeppsson, J., Bratberg, J., “The application of an effective equilibrium reaction zone model based on CALPHAD thermodynamics to Steel making.”, 11th International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing, The Minerals, Materials Series, 2020.

[18] Inclusões – Material escola técnica Gerdau.

[19] Costa E Silva A, Beneduce F, Avillez RR. Liquid iron deoxidation by aluminum: a brief review of experimental data and thermodynamic description. *Tecnol Metal MaterMin* 2015;12(4):267–73.

[20] Goulart, L. L. O., Costa E Silva, A.L.V., “Melhoria no rendimento de ferro-ligas e nos processos de desoxidação e dessulfuração a partir de utilização de carbureto de cálcio”, 46° Seminário de Aciaria, ABM 2016.

[21] Costa E Silva, A.L.V.,. Refino dos Aços: fundamentos e aplicações. São Paulo. Editora Blucher; 2021 (no prelo).

[22] Choh T, Iwata K, Inouye M. Estimation of air oxidation of teeming molten steel. *ISIJ Int.* 1983;23(7):598–607.

[23] Shigeo Asai, Iwao Muchi. Mathematical Model of Nitrogen Absorption at Tapping from LD Converter. *Tetsu to hagane-journal of the iron and steel institute of japan.* 1967;53:746–7.

- [24] Okayama A, Higuchi Y. A Water Model Experiment on Gas Absorption during Tapping. *Tetsu-to-Hagane*. 2016;102(11):607–13.
- [25] Okayama A, Nakamura O, Higuchi Y. Analysis of Plunging Pool Formation and Gas Absorption Phenomenon during Tapping. *ISIJ International*. 2018;58(4):677–85.
- [26] Pluschkell W. Grundoperationen Pfannenmetallurgischer Prozesse. *Stahl Und Eisen*. 1981;101(13–14):97–103.
- [27] K. Nakanishi, T Fujii, J Szekeley. Possible relationship between energy dissipation and agitation in steel processing operation. *Ironmaking and Steelmaking*. 1975;2(3):193–7.
- [28] Zhang L, Thomas BG. State of the Art in Evaluation and Control of Steel Cleanliness. *ISIJ International*. 2003;43(3):271–91.
- [29] Botelho T, Medeiros G, Castro JA, Silva Alv da C e. Estudo da taxa de desoxidação no refino secundário em aços desoxidados ao silício e manganês. *Tecnol Metal Mater Min*. 2020;17(3):e2110.
- [30] Mazumdar D, Dhandapani P, Sarvanakumar R. Modeling and Optimisation of Gas Stirred Ladle Systems. *ISIJ International*. 2017;57(2):286–95.
- [31] Kim S-H, Fruehan RJ. Physical modeling of liquid/liquid mass transfer in gas stirred ladles. *Metallurgical Transactions B*. 1987;18(2):381–90.
- [32] S. Asai, M. Kawachi, I. Muchi. In: *Proceedings, Scaninject III, part I (1983)*: 12:1. 1983.
- [33] E Pretorius, H oltmann. *Fundamentals of the EAF Process*. LWB Refractories; 2011.
- [34] Pretorius EB, Carlisle RC, Refractories B. Foamy Slag Fundamentals and their Practical Application to Electric Furnace Steelmaking. In: *1998 Electric Furnace Conference*. AIST; 1998. p. 24.
- [35] Costa E Silva, A.L.V – Refino dos Aços – Livro ainda não publicado.
- [36] Pistorius, P. C., *Modern Tools for Steelmaking and optimization*. AIST 2022.
- [37] You, D., Bernhard C., Mayer P., Fasching J., Kloesch G., Rossler R., Ammer R., *Modeling od the BOF Tapping Process: The Reactions in the Ladle*.

- [38] Pistorius, P. C., Webler B. A., A Review of Steel Processing considerations for Oxide Cleanliness.
- [39] Schwerdtfeger K. Present state of oxygen control in aluminum deoxidized steel. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*. Março de 1983;54(3):87–98.
- [40] Okohira K., Sato N., Mori H. Liquid Steel Refining in the Ladle with Non-Oxidising Synthetic Slag. *Tetsu-to-Hagane*. 1974;60(2):192–205.
- [41] Sahoo K. K., Pathak R. K., Optmization of Aluminum Deoxidation Practice in the Ladle Furnace.
- [42] Goulart, L.L O., Silva, E. P., Alves, L. A., Castro, J. A., Costa e Silva A. L. V. Application of a computational thermodynamics effective equilibrium reaction zone (EERZ) to describe the processes from tapping to arrival at the ladle furnace, ABM Week 2022.
- [43] Robertson DGC, Deo B, Ohguchi S. Multicomponent mixed-transport-control theory for kinetics of coupled slag/metal and slag/metal/gas reactions: applications to desulphurization of molten iron. *Ironmaking & Steelmaking*. 1984;11(1):41–55
- [44] Kitamura S ya, Kitamura T, Shibata K, Mizukami Y, Mukawa S, Nakagawa J. Effect of Stirring Energy, Temperature and Flux Composition on Hot Metal Dephosphorization Kinetics. *ISIJ International*. 1991;31(11):1322–8
- [45] Umezawa K, Kajioka H. On Several Slag-Metal Reactions and Refining Abilities of the Ladle Furnace. *Tetsu-to-Hagane*. 1977;63(13):2034–42.
- [46] S. Asai, M. Kawachi, I. Muchi. Em: *Proceedings, Scaninject III, part I* (1983): 12:1. 1983.
- [47] Kim SH, Fruehan RJ. Physical modeling of liquid/liquid mass transfer in gas stirred ladles. *Metallurgical Transactions B*. 1987;18(2):381–90.
- [48] Pistorius P, Piva S. Data-Driven Study of Desulfurization During Ladle Treatment and Its Impact on Steel Cleanliness. Em: *AISTech 2021 Proceedings of the Iron and Steel Technology Conference* [Internet]. AIST; 2021 [citado 12 de setembro de 2022]. p. 861–73.
- [49] E. T. Turkdogan and G. J. W. Kor – Sulfides and Oxides in Fe-Mn alloys: part I. Phase relations in Fe-Mn-S-O system, *Transactions of Metallurgical Society of Aime*, 1971
- [50] Costa e Silva A. Second phases in steel: a review of the concept, origin, and their relevance for properties. *Tecnol Metal Mater Min*. 2022;19:e2753. Ou Bandi WR. Second Phases in Steel. *Science*. 1977;196:136–42.
- [51] Costa e Silva A. Non-metallic inclusions in steels – origin and control. *Journal of Materials Research and Technology*. julho de 2018;7(3):283–99)

- [52] Jeong TS, Cho JH, Heo JH, Park JH. Desulfurization behavior of Si-killed 316L stainless steel melt by CaO-SiO₂-CaF₂-Al₂O₃-MgO slag. *Journal of Materials Research and Technology*. maio de 2022;18:2250–60.
- [53] Gaye H, Welfringer J. Modelling of the thermodynamic properties of complex metallurgical slags. Em: H. A. Fine DRG, organizador. *Second International Symposium on Metallurgical Slags and Fluxes*. Lake Tahoe, Nevada: TMS-AIME; 1984. p. 357–75.
- [54] JSPS. Hino M, Ito K, eds. *Thermodynamic data for Steelmaking*, The 19th Committee for Steelmaking, JSPS. Tohoku University Press, Sendai; 2010.
- [55] Gaye H, Lehmann J, Matsumiya T, Yamada W. A statistical thermodynamics model of slags: applications to systems containing S, F, P₂O₅ and Cr oxides. Em: *4th International Conference on Molten Slags and Fluxes*. Sendai, Japan: ISIJ; 1992. p. 103–8.
- [56] A. L. V. Costa e Silva – Desoxidação, *Termodinâmica Aplicada a Aciaria* – UFF, parte 11.