UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

JOSÉ MILTON GABRIEL LOPES

Estudo comparativo entre os efeitos da adição de Fluorita e Sodalita Nefelínica nas propriedades da escória do refino primário de aços

Lorena

2014

JOSÉ MILTON GABRIEL LOPES

Estudo comparativo entre os efeitos da adição de Fluorita e Sodalita Nefelínica nas propriedades da escória do refino primário de aços

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais na área de materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Vernilli Jr.

Edição reimpressa e corrigida

Lorena

Setembro, 2014

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Catalogação na Publicação
Elaborada pela Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais
Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

Lopes, José Milton Gabriel
Estudo comparativo entre os efeitos da adição de Fluorita e Sodalita Nefelínica nas propriedades da escória do refino primário de aços / José Milton Gabriel Lopes. –ed. reimpr., corr. – 2014.
109p.:il.

Dissertação (Mestre em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos) - Escola de Engenharia de Lorena Universidade de São Paulo, 2014.
Orientador: Fernando Vernilli Júnior.

1. Escória 2. Fluorita 3. Sodalita nefelína 4. Refratários de óxido de magnésio. I. Título.

CDU 666.3

Dedico este trabalho aos meus pais, Milton Marcondes Lopes e Maria José Gabriel Lopes, com amor e gratidão.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por estar ao meu lado nos momentos de dificuldades.

Ao Prof. Dr. Fernando Vernilli, pela confiança conferida em meu trabalho e pelo conhecimento transmitido ao longo destes anos.

Ao Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena – USP, bem como ao órgão financiador CAPES, respectivamente pela oportunidade de cursar o programa de mestrado e pelo financiamento da bolsa.

A CSN, pela cooperação no projeto e disponibilização de recursos humanos e materiais.

Aos meus companheiros de trabalho; Renan Gral EEL/USP, Eng. Matheus Martini EEL/USP, Alexandre Silva GGPS/CSN, Thiago Nicolau GGPS/CSN e ao Coordenador Antônio Martins GGPS/CSN.

Agradeço a minha namorada Priscila Guimarães, pelo amor, companheirismo e paciência ao longo do trabalho;

E as pessoas não listadas aqui, mas que se fizeram presentes.

“Ostra feliz não faz pérola”

Rubem Alves

RESUMO

LOPES, J. M. G. **Estudo comparativo entre os efeitos da adição de fluorita e sodalita nefelínica nas propriedades da escória do refino primário de aços** 2014. 109 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2014.

O controle das características da escória de refino primário pode ser realizado pela adição de fluxantes, sendo comumente utilizado a Fluorita (CaF_2), isto porque a Fluorita aumenta a solubilidade de CaO e, por conseguinte, aumenta a capacidade de desfosforação de escória. Apesar disso, alguns estudos advertem sobre o risco de liberação de gás tetra fluoreto de silício, que tem caráter nocivo para o meio ambiente. Outro problema relatado é o aumento do desgaste do revestimento refratário impactando nos custos de produção. Neste trabalho de mestrado o uso de Sodalita Nefelínica como fluxante foi comparado com a Fluorita em relação ao desgaste de refratários a base de MgO-C e à fluidez. Os ensaios consistiram em dopar escória de conversor LD com diferentes quantidades de Fluorita e Sodalita (1, 2, 3, 4 % em massa). Os resultados demonstraram que a Fluorita fornece uma escória com menor ponto de fusão e mais fluida, porém ela causa maior desgaste no revestimento refratário, mais que o dobro do desgaste causado pela Sodalita. Acredita-se que isso tenha ocorrido devido a Fluorita ser capaz de aumentar a dissolução tanto do CaO presente na escória quanto do MgO presente no refratário. Este processo é intensificado pela baixa viscosidade apresentada com este fluxante.

Palavras-chave: Escória. Fluorita. Nefelina. Sodalita Nefelínica. Refratários de MgO-C.

ABSTRACT

LOPES, J. M. G. **Comparative study between fluorite and sodalite nepheline additions in properties of slag from primary steel refining** 2014. 109 p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2014.

The control of the slag characteristics from primary refining can be accomplished by adding fluxes, being commonly used Fluorite (CaF_2). This happens because the fluorite increases the solubility of CaO and thus increases the ability of the slag dephosphorization. Nevertheless, some studies warn about the risk of releasing silicon tetra-fluoride gas which has harmful character to the environment. Another problem reported is the increased wear of the refractory lining impacting on production costs. In this master dissertation the use of Sodalite Nepheline as flux was compared with Fluorite concerning MgO-C based refractories wear and fluidity. The tests consisted of doping LD converter slag with different amounts of Fluorite and Sodalite (1, 2, 3, 4 % mass). The results showed that the Fluorite provides a slag with a lower melting point and becomes more fluid, but it causes greater wear on the refractory lining, more than double the wear caused by Sodalite. It is believed that this has occurred due Fluorite be able to enhance the dissolution of the CaO in slag as well as MgO present in the refractory. This process is intensified by the low slag viscosity presented with this flux.

Keywords: Slag. Fluorite. Nepheline. Sodalite Nepheline. MgO-C Refractories.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma do processamento do aço em usinas siderúrgicas.....23

Figura 2 – Esquema das etapas de operação em conversor a oxigênio (BOF) 24

Figura 3 – Mudança na composição do metal liquido durante o sopro de oxigênio. .25

Figura 4 - Representação esquemática da despolimerização da rede de silicato com a dissolução de oxido metálico em banhos de silicatos. 31

Figura 5 – Representação esquemática da rede de tetraedro formada pelo Si e átomos de oxigênio. 31

Figura 6 - Efeito do teor de CaO na viscosidade de escórias $CaO-SiO_2$ para temperaturas entre 1500 a 1700ºC. 35

Figura 7 - Capacidade de fosfato de diversas escórias.....43

Figura 8 – Esquema de dissolução da cal no diagrama ternário $CaO-FeO-SiO_2$.....46

Figura 9 – Mecanismos de dissolução da cal.....46

Figura 10 - Diagrama de fases do sistema $CaO-CaF_2$. 50

Figura 11 – Solubilidade de CaO em função do teor de sílica em escória do sistema $CaO-CaF_2-SiO_2$ á 1600 °C. 50

Figura 12 - Diagrama de fases do sistema $CaO-CaF_2-SiO_2$.....52

Figura 13 – Diagrama de fases redesenhado de $MgO-CaF_2$.....53

Figura 14 – Diagrama de fases do sistema $MgO-CaF_2-SiO_2$. 54

Figura 15 – Seção isotérmica a 1600 °C do sistema $MgO-CaF_2-SiO_2$ nas proximidades do vértice de MgO. 55

Figura 16 – Diagrama de fases do sistema $CaO-MgO-SiO_2-CaF_2$ a 1600 °C mostrando o aumento da solubilidade do MgO com a adição de CaF_2 (saturação de MgO e CaO). 57

Figura 17 - O efeito de diferentes óxidos nas relações da fase liquidus do sistema $CaO-SiO_2$ a 1600 ^oC. 57

Figura 18 – Solubilidade de CaO em função da substituição de SiO_2 por Al_2O_3 a 1600°C. 59

Figura 19 – Seção em corte de um conversor LD. 64

Figura 20 - Modelo esquemático de penetração de escória. 67

Figura 21 - (a) Solubilidade de MgO em escória de $CaO.Al_2O_3.SiO_2$ (CAS) em função da basicidade (C/S) em 1700 °C. (b) Influência do teor de grafite na corrosão de MgO em escória ácida (Escória A, C/S = 1,5) e em escória básica (Escória B, C/S = 3,3)..... 69

Figura 22 - Influência do teor de carbono e tamanho de grão eletrofundido de MgO no índice de desgaste do refratário de MgO-C com menor tamanho de grão, A, e maior tamanho de grão B, em escória ácida, (C/S = 1,2), e escória básica, (C/S = 2,5)..... 69

Figura 23 – Etapas de preparação da escória de conversor - a) escória após ser retirada do conversor - b) escória a ser britada – c) britador de mandibulas – d) escória depois de britada – e), f), g) quarteamento – h) pulverizador Renard. 70

Figura 24 – Fluxograma das atividades do estudo comparativo. 74

Figura 25 – Evolução na confecção dos planos inclinados a) Plano inclinado utilizado em indústria vidreira b) Teste não conclusivo devido ao escoamento lateral da escória c) Utilização de cadinhos comuns em laboratórios d) Teste não conclusivo devido ao escoamento nos cantos e) Elaboração de cadinho com seção em “V” f) Teste bem sucedido com o novo plano inclinado g) Medidas do plano inclinado..... 76

Figura 26 – a) Desenho esquemático do ensaio de *Finger Test*. b) Documentação fotográfica do ensaio..... 78

Figura 27 – Difratograma de análise de Raios X da escória de Conversor LD. 83

Figura 28 – Difratograma de análise de Raios –X de Sodalita Nefelínica. 83

Figura 29 – Diagrama de fases do ternário SiO_2, Al_2O_3 e Na_2O mostrando a superfície *liquidus*.....84

Figura 30 - Difratograma de análise de Raios –X de Fluorita.....85

Figura 31 – Análise termogravimétrica de escória de conversor.....86

Figura 32 – Análise termogravimétrica da Sodalita Nefelínica. 86

Figura 33 - Análise termogravimétrica da Fluorita.....87

Figura 34 – Diagrama de fases do ternário CaO-FeO_x-SiO_2. 88

Figura 35 – DTA das misturas de escória com adição de Fluorita de 1 a 4% em massa.....90

Figura 36 – DTA das misturas de escória com adição de Sodalita Nefelínica de 1 a 4% em massa.....91

Figura 37 – Ensaio em plano inclinado a 1350 °C por 5 minutos de escória com fluxantes Sodalita/Fluorita à (a) 1% - 1S/1F, (b) 2% - 2S/2F, (c) 3% - 3S/3F e (d) 4% - 4S/4F. 92

Figura 38 – Gráfico de viscosidade em função da composição de escórias de aciaria com adição de fluxantes Sodalita e Fluorita a 1600 °C calculado pelo método de Riboud.....93

Figura 39 – Gráfico de viscosidade em função da composição de escórias de aciaria com adição de fluxantes Sodalita e Fluorita a 1600 °C calculado pelo método de Urbain.....93

Figura 40 – Gráfico de viscosidade em função da composição de escórias de aciaria com adição de fluxantes Sodalita e Fluorita a 1600 °C calculado por método para escória de panela.....94

Figura 41 – Corpos de prova usados no ensaio de *finger test* a) Antes do ensaio b) Ensaiados com escória e Fluorita 4% c) Ensaiados com escória e Sodalita 4% d) Comparação entre os dois ensaios. 96

Figura 42 – Gráfico da basicidade ótica em função da composição de escórias de aciaria com adição de fluxantes Sodalita e Fluorita. 98

Figura 43 – Micrografia e análise composicional por MEV-EDS do ensaio com escória dopada a 4% de Fluorita realizado em cadinho de refratário MgO-C..... 100

Figura 44 - Micrografia e análise composicional por MEV-EDS do ensaio com escória dopada a 4% de Sodalita realizado em cadinho de refratário MgO-C..... 101

Figura 45 – Desenho esquemático dos mecanismos de desgaste do revestimento refratário de MgO-C por escórias de conversor LD dopadas com: a) Sodalita e b) Fluorita..... 102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais eventos e seus respectivos tempos em conversores a oxigênio 25

Tabela 2 - Composições típicas de escórias de processos siderúrgicos. 29

Tabela 3 - Principais indicadores de basicidade 33

Tabela 4- Equações para determinação dos parâmetros B_i no modelo Urbain.....38

Tabela 5 - Parâmetros a_i, b_i e c_i para CaO, MgO, e MnO. 39

Tabela 6 – Composições mineralógicas de escória de conversor LD.....44

Tabela 7 - Limite de solubilidade de CaO a 1600 ^{o}C 50

Tabela 8 – Faixas de composições de alumina em escórias do sistema CMAS.....59

Tabela 9 – Composição química típica da Sodalita Nefelínica 62

Tabela 10 – Fatores de desgaste do revestimento refratário de acordo com a região do conversor LD 64

Tabela 11 – Exemplo de fases de baixo ponto de fusão em cerâmicas refratárias...66

Tabela 12 – Composição química fornecida pela CSN da Sodalita Nefelínica a granel. 71

Tabela 13 – Especificação fornecida pela CSN da Fluorita. 72

Tabela 14 - Propriedades físicas e especificações dos tijolos de MgO-C aplicados na linha de escória de conversor LD. 72

Tabela 15 – Análise semiquantitativa da Escória, em %, normalizados a 100%.....81

Tabela 16 – Análise semiquantitativa da Sodalita, em %, normalizados a 100%.....81

Tabela 17 – Análise semiquantitativa da Fluorita, em %, normalizados a 100%.....81

Tabela 18 – Desgaste médio em porcentagem e desvio padrão dos ensaios de *Finger Test*. 97

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO **19**

2. OBJETIVO DO TRABALHO **21**

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA **22**

3.1 REFINO PRIMÁRIO DOS AÇOS **22**

3.1.1 Refino no Conversor a Oxigênio 23

3.2 CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DAS ESCÓRIAS **28**

3.2.1 Aspectos estruturais 29

3.2.2 Basicidade 31

3.2.3 Viscosidade 34

3.2.4 Desfosforação do aço 40

3.2.5 Composições mineralógicas de escórias de conversor LD 44

3.3 FLUXANTES **44**

3.3.1 Cal Calcítica 47

3.3.2 Cal dolomita 48

3.3.3 Calcita e dolomita (crus) 48

3.3.4 Fluorita 48

3.3.5 Considerando B_2O_3 como fluxante 56

3.3.6 Alumina como fluxante 58

3.3.7 Feldspatóides 60

3.4 REVESTIMENTO REFRATÁRIO **63**

3.4.1 Mecanismos de desgaste 65

4. MATERIAIS E MÉTODOS **70**

4.1 MATERIAIS **70**

4.1.1 Escória de conversor 70

4.1.2 Sodalita Nefelínica 71

4.1.3 Fluorita 71

4.1.4 Refratário de MgO-C 72

4.2 MÉTODOS **73**

4.2.1 Análise Química 73

4.2.2 Análise mineralógica 73

4.2.3 Análise termogravimétrica (TG/DTA) 75

4.2.4 Ensaio de viscosidade em plano inclinado 75

4.2.5 Ensaio de escorificação dinâmico 77

4.2.6 Ensaio de escorificação estático 79

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO **80**

5.1 ANÁLISE QUÍMICA 80

5.2 ANÁLISE MINERALÓGICA 82

5.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA 85

5.4 ENSAIO DE VISCOSIDADE EM PLANO INCLINADO 92

5.5 ENSAIO DE ESCORIFICAÇÃO DINÂMICO 95

5.6 ENSAIO DE ESCORIFICAÇÃO ESTÁTICO 98

6. CONCLUSÃO **103**

REFERÊNCIAS **105**

1. INTRODUÇÃO

Quanto mais eficiente for o processo de refino do aço maior será o ganho de produtividade de uma empresa siderúrgica. Diversos fatores regem esta eficiência, um deles é a capacidade de se produzir metal líquido livre de impurezas e de compostos indesejáveis. Neste sentido, as características das escórias são extremamente importantes por atuarem como agentes controladores de limpidez do aço ou pela própria separação da escória do metal.

O controle das características da escória pode ser alcançado adicionando-se fluxantes e em especial a Fluorita (CaF_2), isto porque a fluorita aumenta a solubilidade do CaO e consequentemente eleva a capacidade de dessulfuração e desfosforação da escória. Apesar dessas vantagens, alguns estudos alertam sobre o risco de liberação de gás tetra-fluoreto de silício que tem caráter prejudicial para o ambiente. Outro ponto importante é o aumento da corrosão do revestimento refratário quando a Fluorita é utilizada. Esses fatores e a redução da oferta de Fluorita têm estimulado uma procura por fluxantes alternativos. (AMINI; BRUNGS; OSTROVSKI, 2007).

Para contornar estas dificuldades, o uso de outros fluxantes que reduzam a temperatura de fusão do CaO presente na escória, importante dessulfurante, tem sido reportado. Estes fluxantes apresentam características interessantes, por serem silicatos livres de flúor e, portanto, não liberam gases nocivos.

Um desses grupos de silicatos naturais compreende as nefelinas, que contém óxido de potássio e sódio, que juntamente com CaO apresentam boas propriedades desfosforantes, dessulfurantes e desoxidantes.

Dessa forma, a verificação da influência da adição destes insumos na escória do refino primário e subsequente avaliação das mudanças nas propriedades

químicas e físicas das escórias aditivadas, aliado ao conhecimento dos efeitos no controle de inclusões e remoção de impurezas no metal liquido dará suporte a estudos de viabilidade econômica da adição de novos insumos ou da manutenção do processo atual.

2. OBJETIVO DO TRABALHO

Comparar a influência da adição de Fluorita e Sodalita Nefelínica em uma escória do conversor LD quanto à viscosidade, temperatura de fusão e desgaste do revestimento refratário.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Serão abordadas, nesta revisão bibliográfica, as principais características operacionais do refino primário, com foco no equipamento Conversor LD. Em seguida, será feito um aprofundamento no que diz respeito às características físico-químicas das escórias, bem como aos aspectos termodinâmicos e cinéticos envolvidos no processo, para entender as peculiaridades dos fluxantes Fluorita e Sodalita Nefelínica quanto às características metalúrgicas necessárias para o refino primário. Por fim, os mecanismos de desgaste do revestimento refratário a base de MgO-C utilizado na linha de escória do conversor serão abordados.

3.1 Refino primário dos aços

Na aciaria, o ferro gusa é transformado em aço. Para tanto, os processos mais utilizados são: Conversores a Oxigênio (BOF ou LD) e o Forno a Arco Elétrico (EAF) (MACHADO, 2000).

De maneira geral, a função destes processos é a redução do teor de carbono de 4% para menos de 1% em massa (geralmente para teores menores do que 0,1%). Além disso, deseja-se reduzir ou controlar os teores de enxofre e fósforo mantendo a temperatura do metal líquido por volta de 1600 °C (MILLER, *et al.*, 1998).

A Figura 1 ilustra o processamento do aço desde o carro torpedo, passando pelo refino primário em Conversor a Oxigênio ou em Forno Elétrico a Arco, seguindo para os diferentes processos de refino secundário (Estação de Borbulhamento de Argônio, Forno Panela e Desgaseificador a Vácuo) e, por fim, para o lingotamento contínuo.

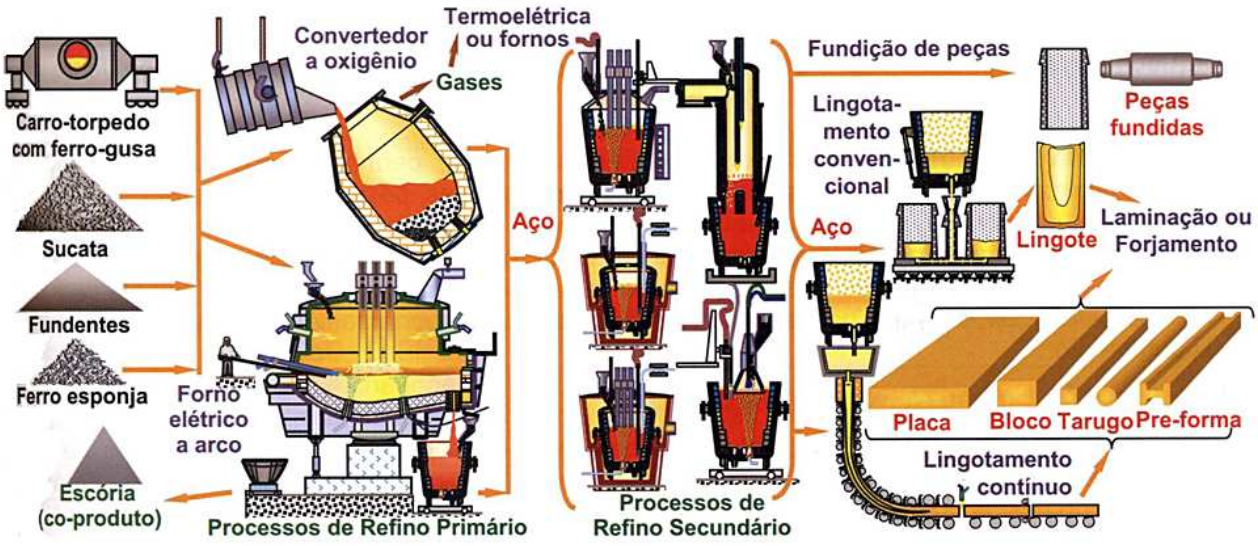


Figura 1 – Fluxograma do processamento do aço em usinas siderúrgicas (RIZZO, 2006).

3.1.1 Refino no Conversor a Oxigênio

Os primeiros estudos na utilização de oxigênio (ao invés de ar), sucata e ferro gusa foram desenvolvidos por Bessemer, porém somente a partir da Segunda Guerra Mundial é que o processo tornou-se comercialmente viável. R. Durrer e C. V. Schwarz estudaram a injeção de oxigênio pela soleira do equipamento, porém as altas temperaturas atingidas e consequentemente a alta deterioração do refratário provaram que este arranjo era insustentável. Em 1952-53 na cidade de Linz e Donawitz na Áustria o processo obteve uma mudança em seu *design* com injeção de oxigênio pelo topo do equipamento, dando inicio ao processo de refino em Conversores LD (MILLER, *et al.*, 1998).

Este processo consiste em adicionar dentro de um vaso siderúrgico (conversor) sucata sólida e gusa liquido e, por intermédio de uma lança, o oxigênio é injetado a alta velocidade, a fim de ocorrer à oxidação das impurezas, principalmente o carbono. Depois da adição de cal virgem, fluxantes e de acertos composicionais, o conversor é basculado para uma posição inclinada e então é vazado. A escória

sobrenadante no banho é retirada pelo lado oposto (MACHADO, 2000). A Figura 2 ilustra o processo.

Uma configuração típica do processo de refino em conversores a oxigênio produz por volta de 250 ton. entre 30 a 65 min. (MILLER, JIMENEZ, *et al.*, 1998). A Tabela 1 mostra os principais eventos e seus respectivos tempos.

O sopro de oxigênio ultra puro leva à oxidação de impurezas presentes na carga metálica como C, Si e Mn (presentes principalmente no gusa) levando à formação de CO, CO_2, SiO_2, MnO e outros óxidos.

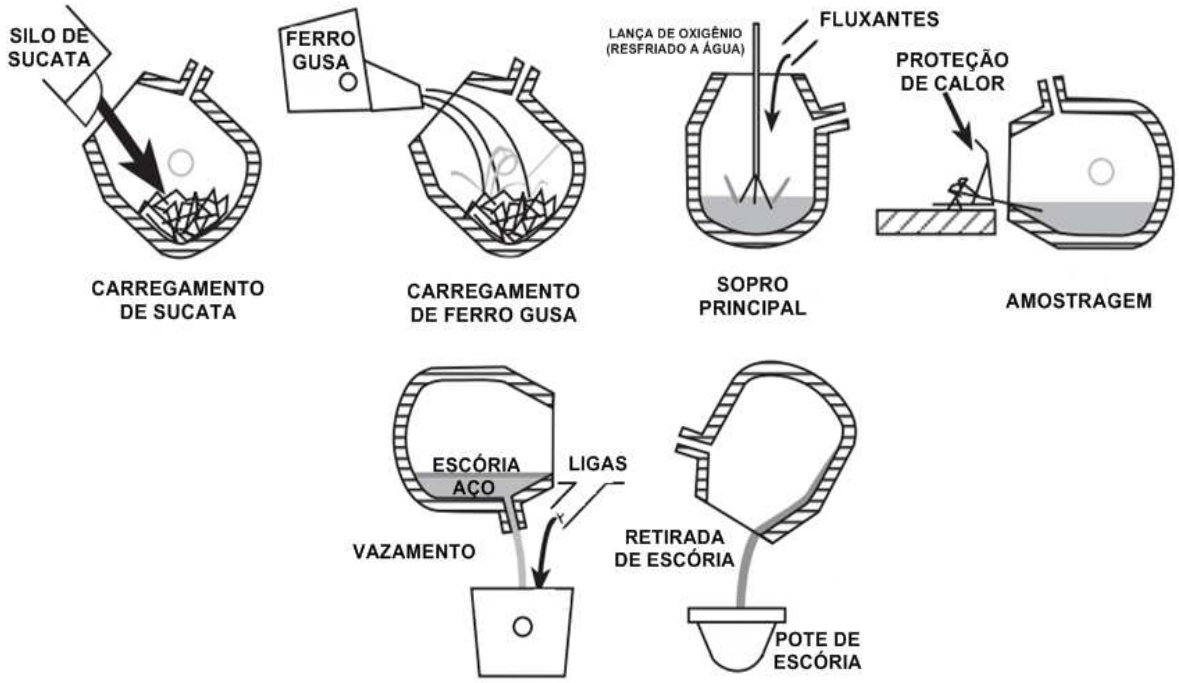


Figura 2 – Esquema das etapas de operação em conversor a oxigênio (BOF) adaptado de (MILLER, *et al.*, 1998).

Tabela 1 - Principais eventos e seus respectivos tempos em conversores a oxigênio (MILLER, *et al.*, 1998).

Evento	Tempo (min.)	Comentários
Carregamento de sucata e ferro gusa	5-10	Sucata a temperatura ambiente e ferro gusa acima de 1340 °C
Sopro de oxigênio	14-23	Oxigênio reage com Si, C, Mn, P, na sucata, no ferro gusa e nos fluxantes adicionados para formação da escória.
Amostragem para análise química / ajuste de composição.	4-15	Aço a 1650 °C, verificação da composição e temperatura.
Vazamento	4-8	Aço é vazado em panela de aciaria
Retirada de escória	3-9	A maior parte da escória é retirada do conversor.

Muitos destes óxidos são dissolvidos com os insumos adicionados ao conversor, como a Cálcia (CaO) que é adicionada com o objetivo de proporcionar boa capacidade de desfosforação e dessulfuração da escória (MILLER, *et al.*, 1998).

Dentre essas reações a mais extensiva e importante é a descarburação do ferro gusa levando a liberando CO e CO_2. O processo pode ser subdividido em três etapas distintas, conforme ilustrado na Figura 3 e descrito em Rizzo, 2006.

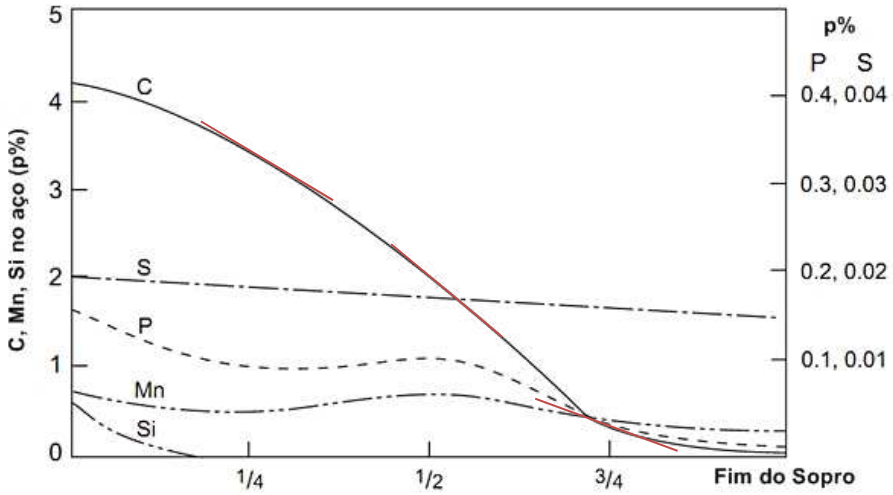


Figura 3 – Mudança na composição do metal liquido durante o sopro de oxigênio (MILLER, *et al.*, 1998).

O primeiro período de sopro é caracterizado pela oxidação quase que completa do silício, além da oxidação do manganês em detrimento da taxa de descarburação do ferro gusa. Á medida que os teores de Si e Mn diminuem esta taxa é aumentada, como pode ser observado na Figura 3 pela mudança de inclinação da reta tangente à curva.

Quando o silício oxida há liberação de calor e a sílica fundida combina-se com os escorificantes adicionados no início (como cal ou dolomita) através das reações apresentadas pelas Equações de 1 a 4, onde: $(\ )_g$ – gás; ( ) – escória; { } – líquido; [ ] - dissolvido no banho metálico.

- na região de injeção de O_2:

$$[Si] + (O_2)_{gás} \leftrightarrow (SiO_2) \tag{1}$$

- no banho metálico:

$$[Si] + 2[O] \leftrightarrow (SiO_2) \tag{2}$$

- na interface metal/escória:

$$[Si] + 2(FeO) \leftrightarrow (SiO_2) + 2\{Fe\} \tag{3}$$

- na escória:

$$(SiO_2) + 2(CaO) \leftrightarrow (2CaO.SiO_2) \tag{4}$$

Para a oxidação do manganês:

$$[Mn] + [O] \leftrightarrow (MnO) \tag{5}$$

$$[Mn] + (FeO) \leftrightarrow (MnO) + \{Fe\} \tag{6}$$

À medida que se forma escória e os teores de Si e Mn do banho decrescem a velocidade de descarburação aumenta até atingir um máximo, definido como segundo período de sopro. Neste período, o FeO e MnO da escória são reduzidos dando origem a um aumento do teor de Mn no metal (região côncava da curva do Mn da Figura 3).

O terceiro período de sopro é caracterizado pela diminuição da velocidade de descarburação, devido à redução do C contido no banho e por um aumento gradativo de oxidação do Fe e Mn. Dessa forma a descarburação passa a ser governada pela difusão do carbono no banho.

Em relação à desfosforação é observado que em condições de baixa temperatura e elevado teor de FeO (elevado potencial de oxigênio) na escória a reação de oxidação do fósforo é favorecida. Tais condições favorecem a reação apresentada na Equação 7.

$$2[P] + 5(FeO) \rightarrow (P_2O_5) + [Fe] \tag{7}$$

Na segunda etapa do sopro a reação apresentada na Equação 8 predomina devido a diminuição do teor de Fe da escória e o aumento da temperatura. A reação representada na Equação 8 é reversível, sendo que o controle das condições na segunda etapa do sopro é de extrema importância para a desfosforação. Isto pode ser conseguido atuando na interface metal/escória onde se deve promover uma maior agitação, que em conjunto com a queima do C, force a migração do P do aço para escória que está em formação.

$$2[\mathrm{P}] + 5[\mathrm{O}] \leftrightarrow (\mathrm{P_2O_5}) \tag{8}$$

No terceiro período de sopro a temperatura está mais elevada, o que não favorece a desfosforação. Assim de maneira geral a desfosforação é favorecida por elevado potencial de oxigênio do sistema, baixa temperatura, escória rica em CaO, com baixa atividade do P_2O_5 e elevada basicidade.

Uma peculiaridade do conversor a oxigênio é o ambiente interno totalmente oxidante de tal forma que a reação de formação de sulfetos fica muito prejudicada.

Existem três etapas para atingir valores baixos de S; dessulfuração previa do ferro-gusa combinado com a adequada seleção de sucata; dessulfuração no refino primário e dessulfuração no refino secundário. Nestas três etapas a reação de dessulfuração ocorre em base escorificante, ou seja, através da reação apresentada na Equação 9.

$$(\mathrm{CaO}) + [\mathrm{FeS}] \leftrightarrow (\mathrm{CaS}) + (\mathrm{FeO}) \tag{9}$$

No refino LD, a escorificação do enxofre só se processa de forma apreciável no final do sopro, quando a aceleração da dissolução da cal eleva a basicidade a níveis adequados.

3.2 Características e propriedades das escórias

Escórias são soluções iônicas consistindo de óxidos metálicos fundidos e fluoretos que flutuam sobre o aço (de maneira parcial ou completamente liquida) (PRETORIUS, 2002). De tal maneira que possuem íons positivos, os cátions (Ca^{+2}, Mg^{+2} e Fe^{2+}) e íons com cargas negativas, os ânions (O^{-2}, PO_4^{3-} e SiO_4^{4-}) (TURKDOGAN; FRUEHAN, 1998).

As principais funções das escórias são (PRETORIUS, 2002):

I. Proteger o metal da oxidação;

II. Proteger o metal da absorção de nitrogênio e de hidrogênio;

III. Desfosforar e dessulfurar;

IV. Isolar o aço para minimizar a perda de calor;

V. No processo EAF e Forno Panela; cobrir o arco e proteger os refratários contra a radiação do arco;

VI. Melhorar a qualidade do aço; absorvendo os produtos da desoxidação (SiO_2, Al_2O_3) e inclusões.

3.2.1 Aspectos estruturais

Praticamente todas as escórias metalúrgicas contêm sílica, logo a estrutura do silicato é de especial interesse para a compreensão da estrutura e do comportamento das escórias (MILLS, 1981). A Tabela 2 mostra as composições típicas de escórias de processos siderúrgicos.

Tabela 2 - Composições típicas de escórias de processos siderúrgicos (SILVA, 2011).

Escória	**Composição Química (% peso)**					
	SiO_2	**CaO**	**FeO**	**Al_2O_3**	**MgO**	**Outros**
Alto-forno	30-40	35-45	-	12-18	3-8	MnO
Conversor	10-20	40-50	10-25	-	4-10	MnO, P_2O_5
Forno Elétrico (escória redutora)	15-20	60-65	<1,0	<3,0	5-10	CaF_2

A unidade estrutural fundamental de silicatos fundidos é o tetraedro de SiO_4^{4-}. Cada íon de silício é tetraedricamente circundado por quatro íons de oxigênio e cada íon de oxigênio é ligado a dois íons de silício (MILLS, 1981; TURKDOGAN; FRUEHAN, 1998).

A adição de óxidos metálicos como FeO, CaO, MgO, Na_2O tende a quebrar a rede de sílica fundida, a Equação 10 apresenta uma das possíveis reações de despolimerização (quebra da cadeia). Por conseguinte os cátions ficam dispersos dentro da rede quebrada. Para fundidos MO-SiO_2 a razão entre os íons O/Si é superior a 2, assim parte dos íons de oxigênio estão ligados entre íons de silício e parte a apenas um íon de silício. A Figura 4 ilustra esquematicamente a despolimerização parcial da rede de silicato com a adição de oxido metálico MO (TURKDOGAN; FRUEHAN, 1998).

$$(Si_2O_7)^{6-} + MO \rightarrow M^{2+} + 2(SiO_4)^{4-} \quad (10)$$

Em escórias altamente básicas com razão molar de MO/SiO_2 > 2, a rede de silicato quebra totalmente para tetraedros individuais intermisturados com cátions M^{n+} e alguns íons de oxigênio O^{2-} (TURKDOGAN; FRUEHAN, 1998).

O grau de despolimerização pode ser estimado pela razão entre os átomos de oxigênio ligados a cátions (fora do tetraedro de silicato) e o número de tetraedros (ligados ao silício). A Figura 5 ilustra a posição dos átomos mencionados. Esta razão tem importância devido à dependência em relação a propriedades físicas como viscosidade, condutividade térmica etc. (MILLS, 1981).

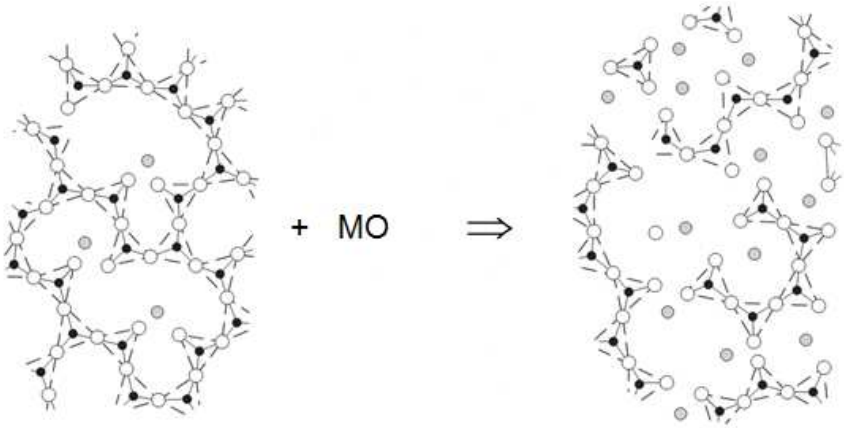


Figura 4 - Representação esquemática da despolimerização da rede de silicato com a dissolução de oxido metálico em banhos de silicatos (TURKDOGAN; FRUEHAN 1998).

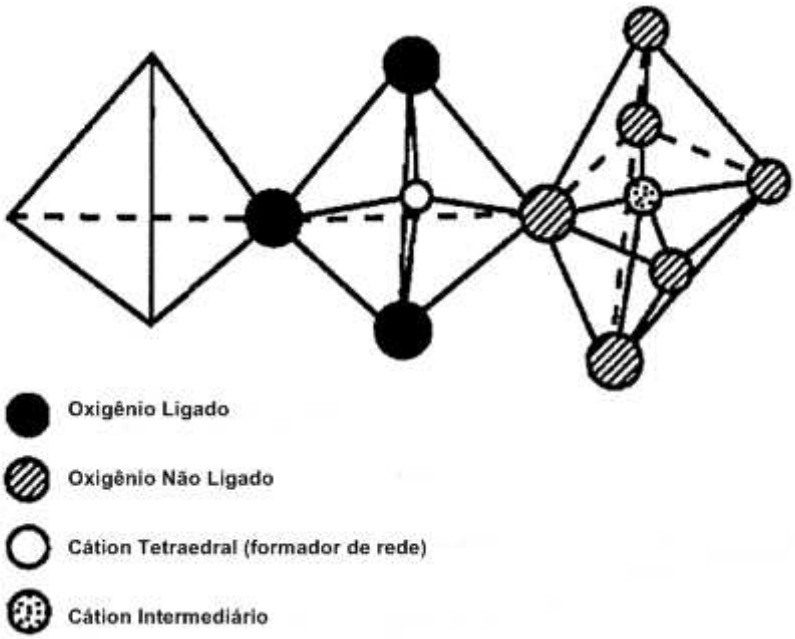


Figura 5 – Representação esquemática da rede de tetraedro formada pelo Si e átomos de oxigênio (MILLS, 1981).

3.2.2 Basicidade

Dentro do modelo iônico de escórias é comum classificar as escórias em relação ao comportamento de seus óxidos de receber ou doar íons de O^{2-} (SILVA, 2011). Tradicionalmente os óxidos se classificam em ácidos, básicos e anfóteros (comportamento dependente do meio). Um óxido básico é um óxido que em um

banho líquido tende a liberar seu íon oxigênio devido à fraca ligação de oxigênio. Ao contrário um óxido ácido é aquele cujo átomo central possui uma forte atração de oxigênio e captura o oxigênio liberado pelas bases. Desta forma o CaO e o MgO são classificados como básicos, FeO e MnO como básicos fracos, Al_2O_3 como ácidos fracos e ácidos os óxidos SiO_2 e P_2O_5 (RIZZO, 2006b; MILLS, 1981).

No entanto, uma deficiência encontrada nestes tipos de relações é que elas envolvem decisões arbitrárias quanto à natureza ácida ou básica de um óxido. Casos onde ocorre a adição de fluorita na formação da escória, ou quando há presença de óxidos de caráter anfótero, como o TiO_2 e Al_2O_3, as relações acima não exprimem a realidade. Assim surgiu o conceito de basicidade ótica, originalmente desenvolvido no campo da indústria do vidro. Neste caso, a basicidade é enfocada em termos da capacidade de doação de elétrons. A palavra ótica deriva da possibilidade de se medir a basicidade da escória espectroscopicamente. A partir de um grande número de ensaios, ficou determinado que a basicidade ótica de um óxido (Λ) é função da eletronegatividade de Pauling (X) para um cátion, a partir da Equação 11 (BARRIOS; COSTA, 1995; BARRIOS; FERREIRA; AZEVEDO, 1994). A Tabela 3 mostra as principais formas de cálculo de basicidade.

$$\frac{1}{\Lambda} = 1{,}36 * (X - 0{,}26) \qquad (11)$$

O conhecimento do índice de basicidade da escória tem sua importância na avaliação das seguintes propriedades (BARRIOS; COSTA, 1995).

I. Ataque das escórias sobre os refratários; a basicidade é um índice que permite julgar qualitativamente se uma dada escória é ou não adequada para uso com determinado refratário.

II. Viscosidade da escória; normalmente quanto maior for a basicidade, maior é a viscosidade de uma escória. (Valores elevados)

III. Desfosforação e dessulfuração; é um fato comprovado que as escórias básicas são essenciais para a dessulfuração e desfosforação no refino do aço.

Tabela 3 - Principais indicadores de basicidade (SILVA, 2011).

	$\frac{\%\,\boldsymbol{CaO}}{\%\,\boldsymbol{SiO_2}}$	**Observação**
Basicidade V	$\frac{\%\,CaO}{\%\,SiO_2 + \%Al_2O_3}$	Alto-Forno (% peso)
	$\frac{\%\,CaO}{\%\,SiO_2 + \%P_2O_5}$	Aciaria (% peso)
	$\frac{\%\,CaO + MgO}{\%\,SiO_2 + \%P_2O_5}$	Aciaria (% peso)
	$\frac{X_{CaO}}{X_{SiO_2}+2X_{P_2O_5}+0{,}5X_{Al_2O_3}+0{,}5X_{Fe_2O_3}}$*	Fração molar
Excesso de Base	B $= \%CaO - 1{,}86\%SiO_2 - 1{,}19\%P_2O_5$ *	% peso
	B = $X_{CaO} - 2X_{SiO_2} - 4X_{P_2O_5} - 2X_{Al_2O_3} - X_{Fe_2O_3}$ *	Fração molar
Basicidade Ótica	$\Lambda = \frac{\sum n_i X_i \Lambda_i}{\sum n_i X_i}$ $\quad \Lambda = \frac{0{,}74}{(\chi - 0{,}26)}$	Média ponderada da basicidade ótica de cada óxido, calculada em função da eletronegatividade. Onde n_i representa a quantidade de oxigênio fornecida pelo oxido, X_i a fração molar do óxido e Λ a basicidade ótica do óxido.

* Os coeficientes aplicados as diferentes concentrações dos óxidos nas relações indicadas estão relacionados a doação ou consumo de íons O^{2-} de cada um dos óxidos envolvidos.

3.2.3 Viscosidade

Viscosidade é a medida da habilidade de uma camada de moléculas se mover sobre uma camada adjacente de moléculas. Considerando que silicatos fundidos contêm diversas estruturas tridimensionais baseadas em tetraedros de SiO_4^{-4}, a viscosidade é considerada uma função da estrutura, isto é, do grau de polimerização da escória (MILLS, 1981).

A viscosidade também é influenciada pela temperatura e pela composição química. A viscosidade não deve ser elevada para não dificultar o escoamento ou a interação da escória com o metal liquido, facilitando também a dissolução da cal, nem muito reduzida para evitar o ataque do revestimento refratário (BARRIOS; COSTA, 1995).

Como regra geral a viscosidade será tanto maior quanto maior for a complexidade estrutural da molécula ou da estrutura iônica (BARRIOS; COSTA, 1995; MILLS, 1981). Observa-se que a sílica é constituída por longas cadeias de íons $(SiO_4)^{-4}$, o que resulta numa maior viscosidade para a escória. A presença de CaO permite quebrar estas longas cadeias através da formação dos íons Ca^{+2} e O^{-2}, tornando assim a escória mais fluida. O MgO atua no mesmo sentido. A presença de íons de flúor (fornecidos pela adição de fluorita CaF_2) também reduz a viscosidade porque este elemento também atua na quebra da sequencia da cadeia de $(SiO_4)^{-4}$ (BARRIOS; COSTA, 1995).

Embora a adição de óxidos básicos possam quebrar a cadeia de $(SiO_4)^{-4}$, outro fator importante é o aumento da temperatura *liquidus* da escória. A Figura 6 ilustra o efeito do CaO na viscosidade de uma escória. Existem óxidos (Al, Ti, Zr, B e P) que possuem uma atração metal-oxigênio comparável à da sílica. Consequentemente, eles não podem agir como rompedores da cadeia de silicato. Ao invés disso, eles se

tornam parte da cadeia, aumentando a viscosidade. Outros óxidos de metais, como Li, K, Ba, Sr, Mg e Mn podem doar oxigênio para a cadeia. Estes elementos ficam como cátions livres nos vazios da cadeia rompida.

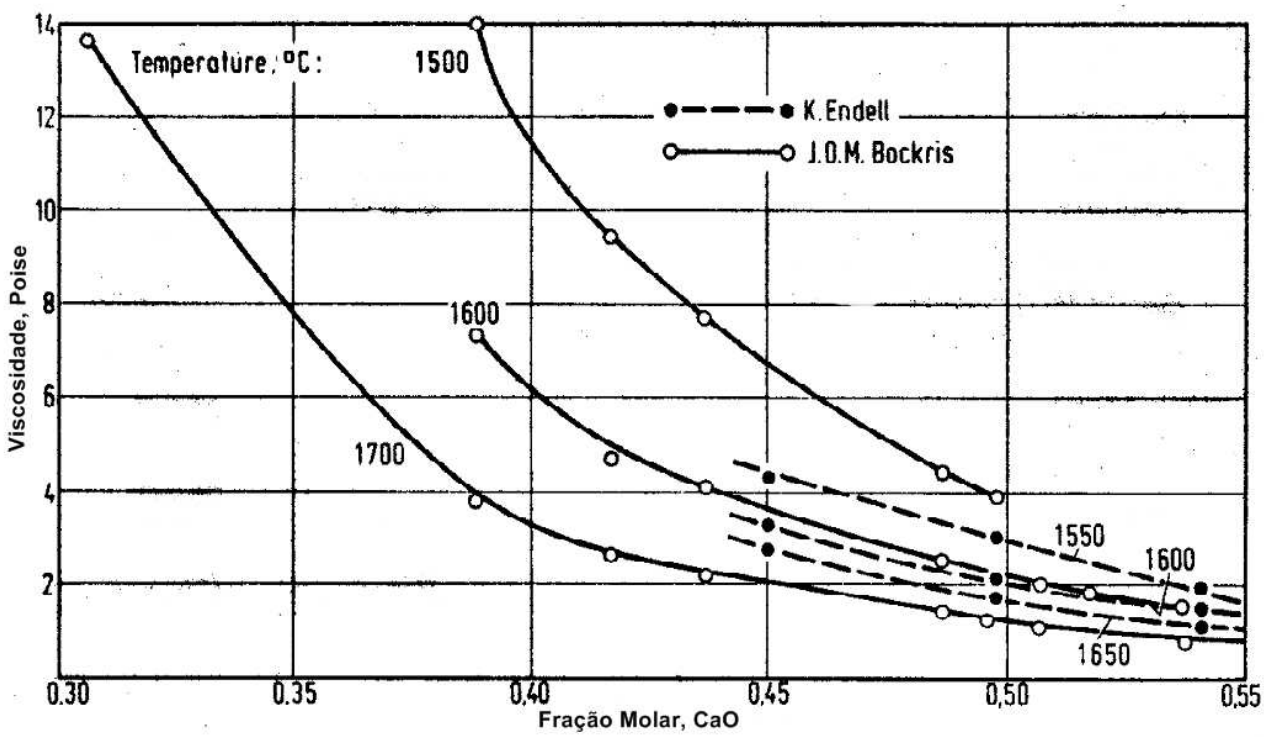


Figura 6 - Efeito do teor de CaO na viscosidade de escórias $CaO\text{-}SiO_2$ para temperaturas entre 1500 a 1700ºC adaptado de (PRETORIUS, 2002).

A determinação experimental da viscosidade de escórias, além de ser um processo difícil pela quantidade de variáveis envolvidas, demanda altos custos. Para contornar estas dificuldades vários modelos matemáticos têm sido desenvolvidos para prever o comportamento da viscosidade de escórias em função da temperatura, da composição e da pressão parcial de oxigênio no sistema (KEKKONEN; OGHBASILASIE; LOUHENKILPI, 2012).

Dentre os vários modelos matemáticos reportados os que apresentam maior efetividade são os modelos de Riboud e Urbain já que se baseiam na equação de

Weyman-Frankel, ao invés da equação de Arrhenius, para expressar a dependência com a temperatura (KEKKONEN; OGHBASILASIE; LOUHENKILPI, 2012).

Melhores resultados são obtidos com a equação de Weyman-Frankel (Equação 12 e 13) porque este modelo leva em conta as mudanças nos valores da energia de ativação relacionadas aos diversos íons ou complexos iônicos presentes na escória fundida que mudam de tipo e tamanho conforme a mudança de temperatura (MILLS, 1981; KEKKONEN; OGHBASILASIE; LOUHENKILPI, 2012).

$$\eta = A_W T exp(\frac{E_W}{RT}) \quad (12)$$

$$\eta = A_W T exp(\frac{B_W}{T}) \quad (13)$$

Onde A_W é uma constante pré-exponencial, E_W é a energia de ativação, B_w a razão E_W / R, R a constante dos gases e T a temperatura em Kelvin.

a) Modelo de Riboud

Este modelo baseado em sistemas SiO_2-CaO-Al_2O_3-CaF_2-Na_2O classifica os componentes da escória em cinco categorias diferentes dependendo da habilidade em quebrar as cadeias de $(SiO_4)^{-4}$ (MILLS, 1981; KEKKONEN; OGHBASILASIE; LOUHENKILPI, 2012).

i. X“SiO_2” = $XSiO_2$ + XP_2O_5 + $XTiO_2$ + $XZrO_2$

ii. X“CaO” = XCaO + XMgO + XFeO + XFe_2O_3 + XMnO + XNiO + XCrO + XZnO + XCr_2O_3

iii. X“Al_2O_3” = XAl_2O_3 + XB_2O_3

iv. $XCaF_2$

v. X“Na_2O” = XNa_2O + XK_2O + XLi_2O

A viscosidade em poise (10^{-1} Pa.s) é calculada usando a Equação 13 e os parâmetros A e B são calculados a partir da fração molar das cinco categorias utilizando, respectivamente, as Equações 14 e 15.

$$A = exp(-19{,}81 + 1{,}73 \times XCaO + 5{,}82 \times XCaF_2 + 7{,}02 \times XNa_2 - 35{,}76 \times XAl_2O_3) \quad (14)$$

$$B = exp(31140 - 23896 \times XCaO - 46356 \times XCaF_2 - 39159 \times XNa_2 + 68833 \times XAl_2O_3) \quad (15)$$

b) Modelo de Urbain

Este modelo é baseado em sistemas CaO-Al_2O_3-SiO_2 e os constituintes das escórias são classificados em três categorias (MILLS, 1981; KEKKONEN; OGHBASILASIE; LOUHENKILPI, 2012):

i. Formadores de rede: $X_G = XSiO_2 + XP_2O_5$
ii. Modificadores: $X_M = XCaO + XMgO + XFeO + XMnO + XCrO + XNiO + XNa_2O + XK_2O + XLi_2O + 2XTiO_2 + 2XZrO_2 + 3XCaF_2$
iii. Anfóteros: $X_A = XAl_2O_3 + XFe_2O_3 + XB_2O_3 + XCr_2O_3$

O modelo de Urbain determina que estes valores de X_G, X_M e X_A sejam normalizados dividindo-se a fração molar obtida por ($1 + XCaF_2 + 0{,}5XFe_2O_3 + TiO_2 + XZrO_2$) obtendo X^*_G, X^*_M e X^*_A.

O parâmetro B é influenciado pela relação $\alpha = X^*_M / (X^*_M + X^*_A)$ e por X^*_G conforme demonstrado nas Equações 16 e 17.

$$B = B_0 + B_1 \times (X_G^*) + B_2 \times (X_G^*)^2 + B_3 \times (X_G^*)^3 \quad (16)$$

$$B_i = a_i + b_1 \times \alpha + c_i \times (\alpha)^2 \quad (17)$$

Onde o subscrito (i) pode ser 0, 1, 2 ou 3 e a, b, c uma constante para cada caso.

B_0, B_1, B_2 e B_3 podem ser calculados a partir das equações listadas na Tabela 4. Estes parâmetros são introduzidos na Equação 16 para o cálculo de B.

Tabela 4- Equações para determinação dos parâmetros B_i no modelo Urbain.

Parâmetro	**Equação**
B_o	$13{,}8 + 39{,}9355 \times \alpha - 44{,}049 \times (\alpha)^2$
B_1	$30{,}481 - 117{,}1505 \times \alpha + 139{,}9978 \times (\alpha)^2$
B_2	$-40{,}9429 + 234{,}0486 \times \alpha - 300{,}04 \times (\alpha)^2$
B_3	$60{,}7619 - 153{,}9276 \times \alpha + 211{,}1616 \times (\alpha)^2$

O parâmetro A pode ser obtido pela Equação 18.

$$-lnA = 0{,}29 \times B + 11{,}57 \quad (18)$$

O modelo foi posteriormente alterado por Urbain para o cálculo de B_i de cada modificador CaO, MgO, e MnO, além de ter introduzido o cálculo do B_{Global}. A Tabela 5 mostra os parâmetros a_i, b_i e c_i para cada modificador. Nesta alteração o cálculo para a fração molar do oxido de manganês é XMnO = XMnO + XFeO + XNiO + XCrO + 0.6(XFe_2O_3 + XCr_2O_3)

Tabela 5 - Parâmetros a_i, b_i e c_i para CaO, MgO, e MnO.

	a_i	b_i			c_i		
i	**Todos**	**Mg**	**Ca**	**Mn**	**Mg**	**Ca**	**Mn**
0	13,2	15,9	41,5	20,0	-18,6	-45,0	-25,6
1	30,5	-54,1	-117,2	26	33,0	130,0	-56,0
2	-40,4	138	232,1	-110,3	-112,0	-298,6	186,2
3	60,8	-99,8	-156,4	64,3	97,6	213,6	-104,6

A Equação 19 mostra o cálculo para o B_{Global}.

$$B_{Global} = \frac{XCaO \times B_{CaO} + XMgO \times B_{MgO} \times XMnO \times B_{MnO}}{XCaO + XMgO + XMnO} \quad (19)$$

A Equação 20 mostra o cálculo da viscosidade usando a relação de Weyman-Frenkel.

$$\eta(poise) = ATexp(\frac{1000B}{T}) \quad (20)$$

c) Modelo para escórias de panela.

Este modelo matemático foi desenvolvido a partir da análise de 483 dados relativos à composição de pós fluxantes, incluindo o MgO (BARRIOS; COSTA, 1995).

A equação é definida como:

$$ln\,\eta = lnA + {}^{B}/_{T} \quad (21)$$

Onde:

$$\ln A = [-\,0{,}242\,.\,(\%\,Al_2O_3)] - [0{,}061\,.\,(\%\,CaO)] - [0{,}121\,.\,(\%\,MgO)] \\ +[0{,}063\,.\,(\%\,CaF_2)] - [0{,}19\,.\,(\%\,Na_2O)] - 4{,}8160$$

$$B = -[92{,}59\,.\,(\%\,SiO_2)] + [283{,}186\,.\,(\%\,Al_2O_3)] - [165{,}635\,.\,(\%\,CaO)] \\ -[413{,}646\,.\,(\%\,CaF_2)] - [455{,}103\,.\,(\%\,Li_2O)] + 29012564$$

Nestas equações a % se refere à fração molar percentual e T é a temperatura em Kelvin.

3.2.4 Desfosforação do aço

Para uma avaliação termodinâmica qualitativa, pode-se assumir que a remoção do fósforo do aço ocorre na interface escória-banho, com a formação do composto $3CaO.P_2O_5$, que é o composto responsável pela estabilização do elemento na escória, através do abaixamento da atividade do P_2O_5 em níveis extremamente baixos. No equilíbrio, tem-se a reação apresentada na Equação 22 e a energia livre de Gibbs dada pela Equação 23 (ASSIS; MALYNOWSKYJ, 2002):

$$2[P] + {}^{5}/_{2}\,O_{2(g)} + 3CaO_{(l)} = 3(CaO)_{.}\,P_2O_{5(l)} \tag{22}$$

$$\Delta G^o = -RTln\frac{a[3(CaO)_{.}P_2O_{5\,(l)}]}{a^3_{CaO}.h^2_p.p^{5/2}_{O_2}} \tag{23}$$

Combinando a Equação 22 e 23:

$$\ln \%P = {}^{1}/_{2}\ln a\left[3(CaO)_{.}P_2O_{5(l)}\right] + \left(\frac{\Delta G^o{}_P}{2RT}\right) - \left(\frac{5\mu_{O_2}}{4RT}\right) - {}^{3}/_{2}\ln a_{CaO} - \ln f_P \tag{24}$$

Pode-se utilizar a Equação 24 para avaliar os fatores termodinâmicos da desfosforação (ASSIS; MALYNOWSKYJ, 2002):

f_P → a presença de elementos que aumentam o coeficiente de atividade do fósforo poderia ser benéfica, mas este termo tem importância reduzida.

T → deve ser baixa para propiciar um alto valor negativo para o termo $\frac{\Delta G^o{}_P}{2RT}$, lembrando que o numerador é um número negativo.

a_{CaO} → deve ser maior possível, o que corresponde a um aumento da basicidade.

μ_{O_2} → o potencial de oxigênio deve ser o maior possível.

As principais condições para a realização da desfosforação são (ASSIS; MALYNOWSKYJ, 2002):

I. escórias e atmosfera oxidantes;
II. alta atividade de óxidos de Fe da escória;
III. alta basicidade da escória e alta atividade de CaO;
IV. formação rápida de escória ferro-cal;
V. temperaturas relativamente baixas;
VI. baixa atividade do pentóxido de fósforo na escória.

O processo de desfosforação do aço começa ainda no início do sopro, já que a oxidação do fósforo é favorecida pela baixa temperatura, alto potencial de oxigênio e pela alta concentração de FeO, conforme relacionado através da Equação 25. Nessa fase, o fósforo é oxidado na superfície de partículas ejetadas, juntamente com o Fe, Si e Mn, partindo das reações de dissolução da cal, conforme Equação 26, sendo fixado pela escória então formada (RIZZO, 2006).

$$2[P] + 5[FeO] \rightarrow (P_2O_5) + 5[Fe] \quad (25)$$

$$2[P] + 5[O] \rightarrow (P_2O_5) \quad (26)$$

Conforme discutido no item 3.1.1 à medida que o tempo de sopro vai aumentando há um aumento de temperatura do banho metálico e da escória (devido principalmente à combustão do carbono do ferro-gusa) e uma redução do teor de FeO da escória, ocorrendo a interrupção do processo de desfosforação. Pode ocorrer também a refosforação, ou seja, a decomposição do pentóxido de fósforo, já que este é muito instável em altas temperaturas (RIZZO, 2006).

Com a elevação da temperatura o processo de desfosforação só pode continuar se a atividade do pentóxido de fósforo for diminuída, para isso deve-se dissolver o P_2O_5 na escória mediante a adição de cal e consequente formação de fosfato de cálcio, conforme Equação 27 (RIZZO, 2006).

$$(P_2O_5) + 3(CaO) \rightarrow (3CaO.P_2O_5) \quad (27)$$

Ao se falar de desfosforação, deve-se definir o que é capacidade de fosfato. Para que seja possível expressar uma característica fixa da escória, é necessário isolar as propriedades que dependem da escória daquelas que dependem do gás e/ou do metal (SILVA, 2011).

Assim, para a reação em meio oxidante obtém-se a Equação 28 onde a constante de equilíbrio está expressa na Equação 29 (SILVA, 2011).

$$P_{2(g)} + 5/4\ O_{2(g)} + 3/2\ O^{2-} = PO_4^{3-} \quad (28)$$

$$K = \frac{\gamma_{PO_4^{3-}}\ (\%PO_4^{3-})}{P_{P_2}^{1/2} P_{O_2}^{5/2} a_{O^{2-}}^{3/2}} \quad (29)$$

Reordenando de modo a separar todos os termos que dependem da escória, apenas, pode-se definir a capacidade de fosfato da escória conforme Equação 30.

$$C_{PO_4^{3-}} = \frac{(\%PO_4^{3-})}{P_{P_2}^{1/2}\, P_{O_2}^{5/2}} = \frac{K a_{O^{2-}}^{3/2}}{\gamma_{PO_4^{3-}}} \tag{30}$$

Desta forma, escórias com maior capacidade de fosfato terão, para o mesmo grau de oxidação do aço, maiores valores para a relação da Equação 31.

$$R = \frac{(\%PO_4^{3-})}{P_{O_2}^{5/2}} = \frac{\%P_{escória}}{\%\underline{P}_{metal}} \tag{31}$$

A Figura 7 ilustra os valores de capacidade de fosfato para diferentes escórias:

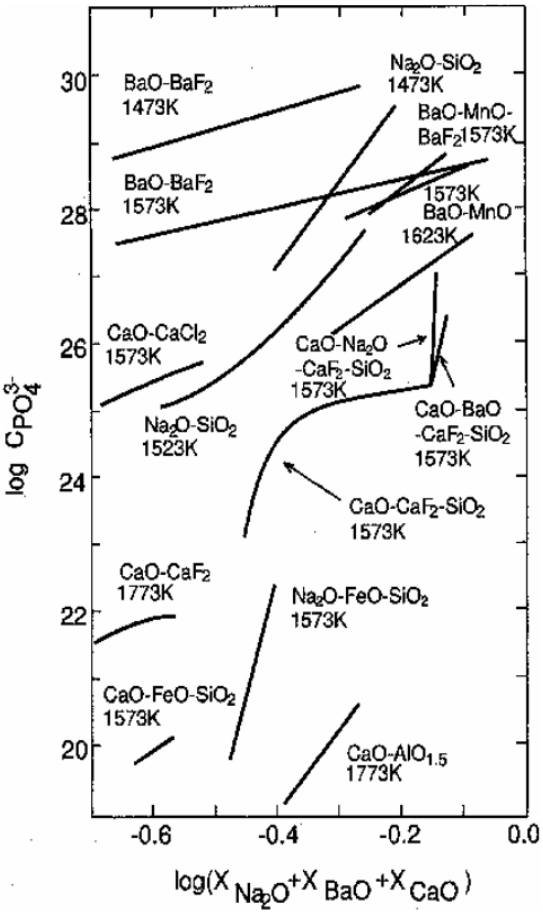


Figura 7 - Capacidade de fosfato de diversas escórias (SANO[1], *et al.*, 1994 apud SILVA, 2011).

[1]SANO, N., TSUKIHASHI, F., Thermodynamics of Na_2O in the molten CaO-CaF_2-SiO_2 system. Metallurgical and Materials Transactions B, 1994

3.2.5 Composições mineralógicas de escórias de conversor LD

No item 3.1.1 foi discutido a formação das escórias em conversor LD, bem como as composições químicas típicas para cada etapa de refino do aço, apresentadas na Tabela 2.

Neste item as composições mineralógicas encontrados na literatura (YILDIRIM; PREZZI, 2011) são apresentadas, conforme mostrado na Tabela 6.

Tabela 6 – Composições mineralógicas de escória de conversor LD (YILDIRIM; PREZZI, 2011).

Referência	Fase Mineralógica
(JUCKES, 2003)	Ca_3SiO_5 / Ca_2SiO_4 / $Ca_2Fe_2O_5$ / fase RO (Solução sólida de FeO-MgO-CaO-FeO) / MgO / CaO
(NICOLAE, VILCIU e ZAMAN, 2007)	$Ca_2Al_2SiO_7$ / Fe_2O_3 / CaO / FeO
(REDDY, PRADHAN e CHANDRA, 2006)	$Ca_2Fe_2O_5$ / $Ca_2P_2O_7$ / Ca_2SiO_4 / CaO
(REDDY, PRADHAN e CHANDRA, 2006) (temperado)	$Ca_2Fe_2O_5$ / Ca_3SiO_5 / Ca_2SiO_4 / Fe_2O_3
(TOSSAVAINEN, ENGSTROM, *et al.*, 2007)	β-Ca_2SiO_4 / solução sólida FeO-MnO-MgO / MgO
(WACHSMUTH, GEISELER, *et al.*, 1981)	Ca_2SiO_4 / Ca_3SiO_5 / FeO / $Ca_2Fe_2O_5$

3.3 Fluxantes

Os agentes fluxantes ou simplesmente fundentes são insumos utilizados nas aciarias principalmente para a remoção de impurezas durante o refino dos aços e para o controle da basicidade da escória produzida durante o refino. Entre outras funções estão a diminuição do ponto de fusão e da viscosidade das escórias levando a uma aceleração das reações de refino. Isto porque com escórias mais

fluidas torna-se mais difícil a formação de uma camada composta de silicato em torno dos grãos de cal o que impediria a sua dissolução (RIZZO, 2006).

Esta camada de silicato envolta nos grãos de cal é constituída principalmente por óxidos de ferro e manganês. A concentração desses óxidos aumentam em direção à periferia, formando soluções de FeO-MnO-CaO e compostos tais como ferrita, silicatos e fosfatos. A composição química dessa camada varia com a composição inicial da escória. Se a escória inicial é rica em SiO_2 e pobre em FeO, a camada é rica em ortosilicato de cálcio ($2CaO.SiO_2$) com alto ponto de fusão (2130ºC). Por outro lado, se a composição inicial da escória é rica em FeO, a trajetória da dissolução da cal no diagrama ternário ($FeO-SiO_2-CaO$), não atinge a zona de formação do ortosilicato de cálcio, conforme ilustrado na Figura 8. Nesse caso, a formação da escória é beneficiada, sendo essa a condição desejada. Aparentemente quanto maior for o teor de FeO na escória melhor será a dissolução da cal. A Figura 9 ilustra os dois tipos de dissolução da cal. O caso “A”, contendo a presença do ortosilicato, e o caso “B” onde a escória inicial contém alto teor de FeO e ocorre a formação da camada impregnada (CAMPOS, 1980).

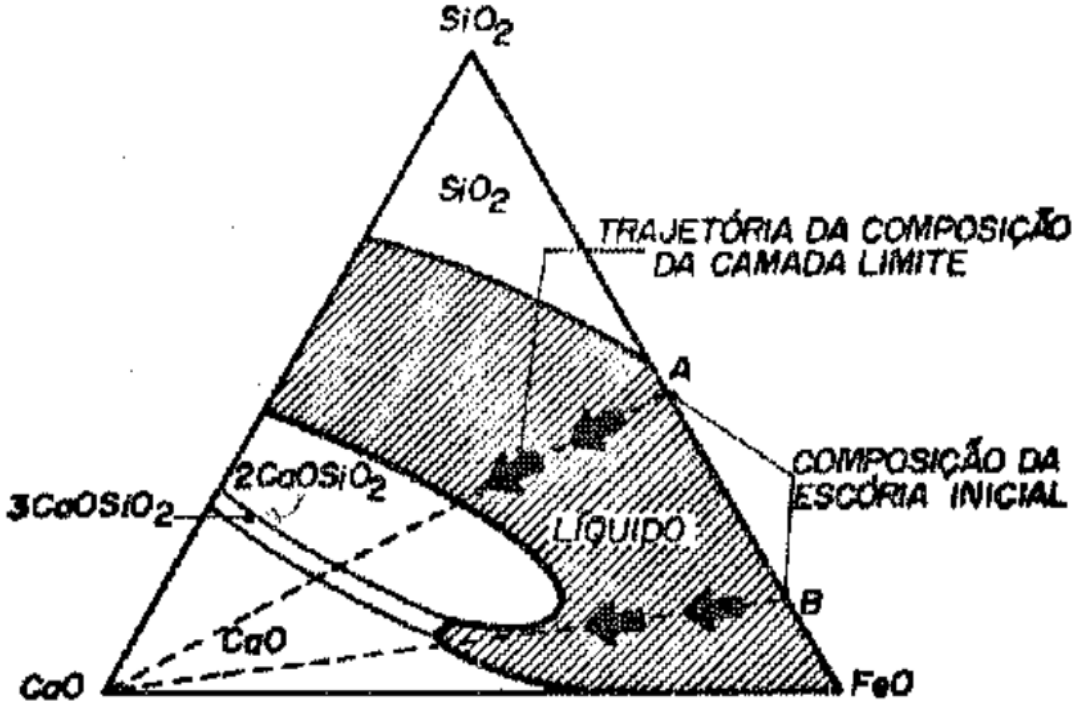


Figura 8 – Esquema de dissolução da cal no diagrama ternário CaO-FeO-SiO_2 (CAMPOS, 1980).

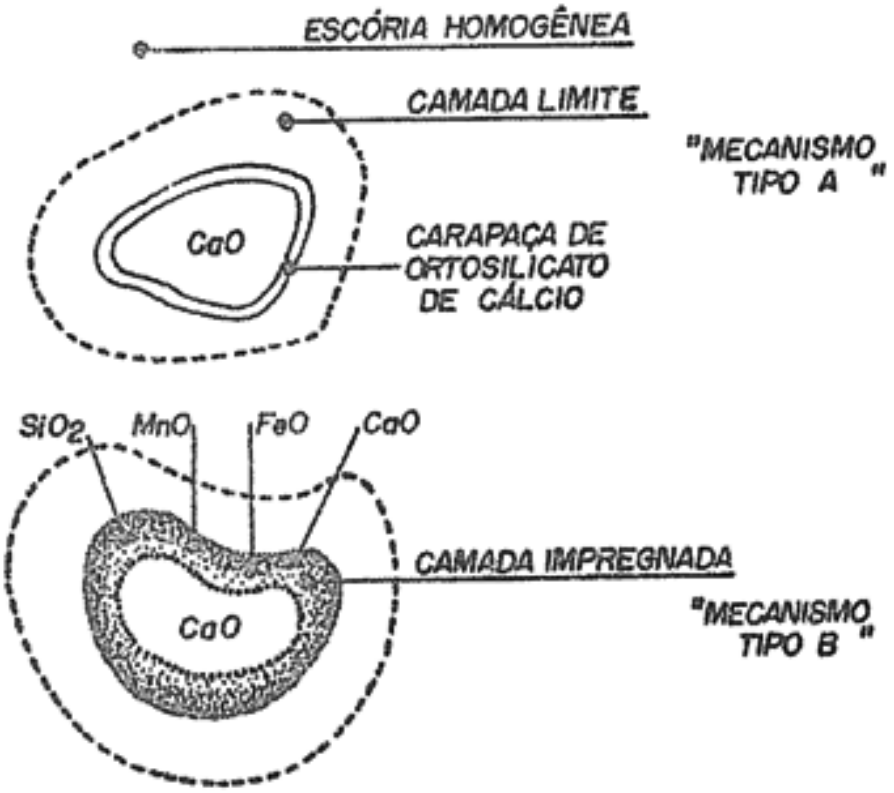


Figura 9 – Mecanismos de dissolução da cal (CAMPOS, 1980).

Os principais fluxantes utilizados em aciaria a oxigênio são (RIZZO, 2006):

- Cal calcítica
- Cal dolomita
- Dolomita crua
- Fluorita
- Dunito
- Carbeto de silício
- Escória de corridas anteriores
- Minério de ferro
- Sínter
- Minério de Manganês

Entre outros tipos de fluxantes estão as Nefelinas, alumina e B_2O_3, os quais serão apresentados em detalhes nos próximos itens.

3.3.1 Cal Calcítica

O consumo deste insumo varia de acordo com a proporção de sucata e ferro fundido dos teores iniciais e finais de fósforo e enxofre, todavia a literatura reporta quantidades que variam entre 20 a 50 kg/t. de aço produzido. A cal calcítica é produzida calcinando a calcita ($CaCO_3$) (MILLER, *et al.*, 1998).

Esta calcinação irá produzir cal calcítica com teores de 96%p de CaO, 1%p de MgO, 1 %p de SiO_2 e de 0,03 a 0,1%p de S. Em geral, aglomerados com pequeno tamanho de partícula de 12,5 a 25,4 mm e com alta porosidade tendem a ter maior reatividade e promovem rápida formação de escória. Os principais problemas com o uso deste tipo de insumo são núcleo do aglomerado não calcinado, excesso de finos e reatividade muito baixa (calcinação em temperaturas elevadas ou em tempos muito longos) (MILLER, *et al.*, 1998).

3.3.2 Cal dolomita

Cal dolomita é adicionada com cal calcítica a fim de saturar a escória de MgO e assim diminuir a dissolução do revestimento refratário pela escória. Ela é constituída por 36-42 %p MgO e 55-59 %p de CaO, sendo que a quantidade adicionada varia de 13 a 36 kg/t. de aço produzido. A quantidade de cal calcítica e cal dolomita representam cerca de 25 a 50 % de fluxantes adicionados ao forno conversor. Similarmente a cal calcitica, a cal dolomita é também obtida por calcinação, todavia o material de partida é a dolomita (MILLER, *et al.*, 1998).

3.3.3 Calcita e dolomita (crus)

Calcita ($CaCO_3$) ou dolomita ($CaCO_3.MgCO_3$) são frequentemente usados como refrigerantes ao invés de fluxantes, já que a reação de decomposição é endotérmica. (MILLER, *et al.*, 1998).

3.3.4 Fluorita

A Fluorita (CaF_2) é a principal fonte comercial de flúor, seu nome deriva do latim *fluere* (que significa fluxo). Quando pura, possui 51,2% de cálcio e 48,8% em massa de flúor. Possui densidade que oscila entre 3,0 a 3,6, dureza 4 na escala de Mohs, clivagem perfeita, hábito predominantemente cúbico, traço incolor, brilho vítreo e cores variando entre incolor, branco, amarelo, verde, azul, violeta, e roxo. A Fluorita é comercializada, basicamente, em duas especificações (SAMPAIO; ANDRADE; BALTAR, 2005):

I. Grau Ácido: teor mínimo de 97% de CaF_2 contido, máximos de 1,5% de sílica e 0,1% de enxofre livre, granulometria abaixo de 150 µm.

II. Grau Metalúrgico: teor de 80% a 85% de CaF_2, sílica menor que 15%, enxofre menor que 0,3%, granulometria entre 50 mm a 150 mm (graúda) e 6 mm a 25 mm (miúda). As partículas inferiores a 6 mm são aglomeradas por briquetagem (pelotização), sendo comercializadas com diâmetro de uma polegada (25 mm).

A principal função da Fluorita é a dissolução da cálcia, bem como as fases formadas na superfície dos seus aglomerados, conforme discutido no item 3.3. Todavia a simples adição da Fluorita não é suficiente. Observando o diagrama de fases do sistema CaO-CaF_2, Figura 10, nota-se que CaF_2 puro é líquido nas temperaturas de refino e existe um eutético de composição 83% CaF_2 e 17% CaO a 1360 °C, representado pelo ponto (a) no diagrama. A solubilidade de CaO em CaF_2 a 1600 °C não é muito alta sendo a composição de saturação com CaO: 26,6% CaO e 73,4% CaF_2, ponto (b) no diagrama. Comparativamente, através da Tabela 7, observa-se que a solubilidade de CaO em CaF_2 puro é muito menor que em SiO_2, Al_2O_3 ou FeO (PRETORIUS, 2005).

Contudo, combinado com a sílica, a Fluorita é um excelente fluxante. Pode-se observar, através das Figuras 11 e 12, o efeito combinado da sílica e da Fluorita, nota-se o aumento drástico da solubilidade de CaO na escória. A máxima solubilidade a 1600 °C de CaO é mostrada no ponto (a) da Figura 11. Neste ponto a composição é aproximadamente: 72% CaO, 16% SiO_2 e 12% CaF_2 (Composição do ponto (b) na Figura 12).

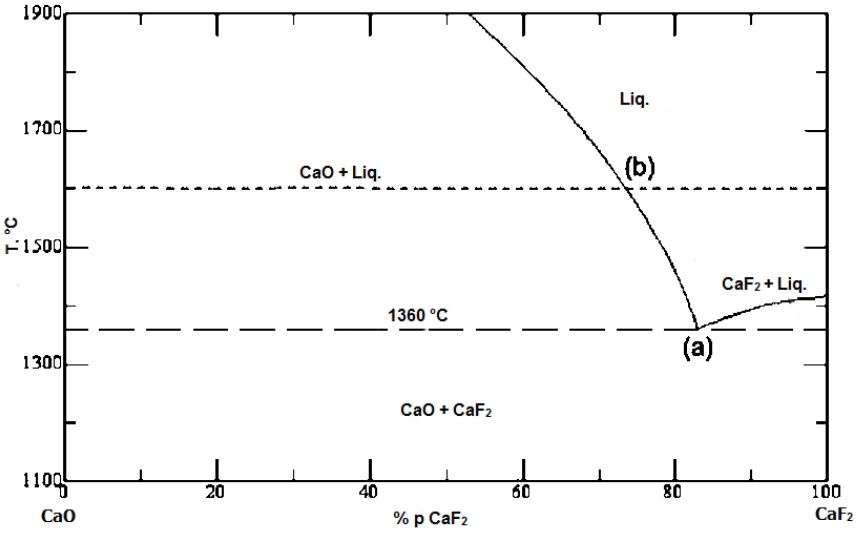


Figura 10 - Diagrama de fases do sistema $CaO-CaF_2$ adaptado de (PRETORIUS, 2005).

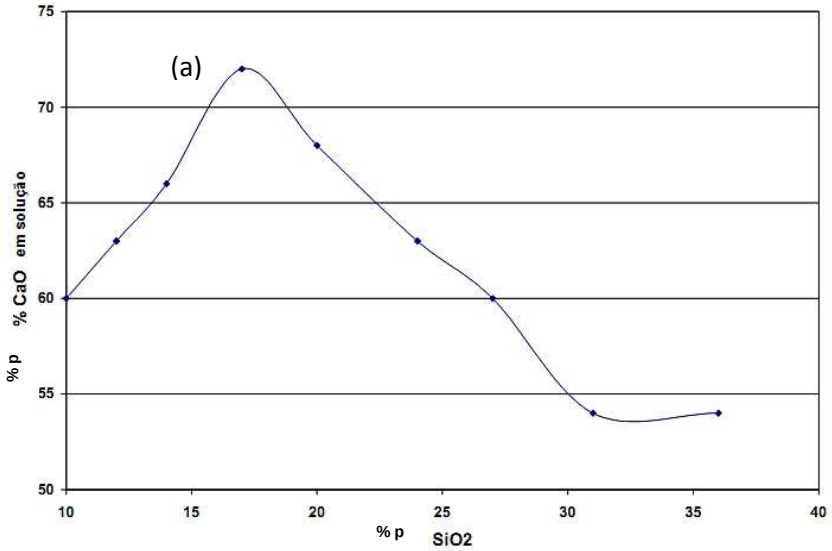


Figura 11 – Solubilidade de CaO em função do teor de sílica em escória do sistema $CaO-CaF_2-SiO_2$ à 1600 °C adaptado de (PRETORIUS, 2005).

Tabela 7 - Limite de solubilidade de CaO a 1600 ^{o}C (PRETORIUS, 2005).

Sistema	%CaO na saturação
$CaO-SiO_2$	56
$CaO-Al_2O_3$	61
CaO-FeO	48
$CaO-CaF_2$	26

A análise das Figuras 10 e 12 mostra uma discrepância nos valores de solubilidade do CaO em CaF_2 a 1600°C. Na Figura 10 o valor é de 26 %p de CaO enquanto no ternário da Figura 12 o valor é aproximadamente 40 %p de CaO, entretanto para as discussões neste trabalho será considerado o valor de 26 %p de CaO.

A análise das Figuras 10 e 12 mostra uma discrepância nos valores de solubilidade do CaO em CaF_2 a 1600°C. Na Figura 10 o valor é de 26 %p de CaO enquanto no ternário da Figura 12 o valor é aproximadamente 40 %p de CaO, entretanto para as discussões neste trabalho será considerado o valor de 26 %p de CaO. Como será discutido no próximo item esta discrepância ocorre também para o diagrama MgO-CaF_2.

Em condições reais de produção do aço há presença de outros óxidos, principalmente MgO e Al_2O_3, e estes também influenciam na solubilidade do CaO. Além disso, os refratários na linha de escória são a base de MgO e portanto, saturação de MgO é um requerimento importante em escórias de aciaria (PRETORIUS, 2005).

Acredita-se que a Fluorita afete drasticamente a solubilidade de CaO quando combinada com a sílica devido a uma diminuição no grau de polimerização de SiO_2 pelos íons F^- e O^{2-} presentes na escória (PARK; MIN; SONG, 2002).

Em contrapartida, foi observado que em escórias ricas em alumina (> 25% Al_2O_3), a adição de CaF_2 não apresenta uma diminuição da viscosidade e um aumento da dissolução de CaO evidente, se comparado com escórias ricas em sílica (PRETORIUS, 2005).

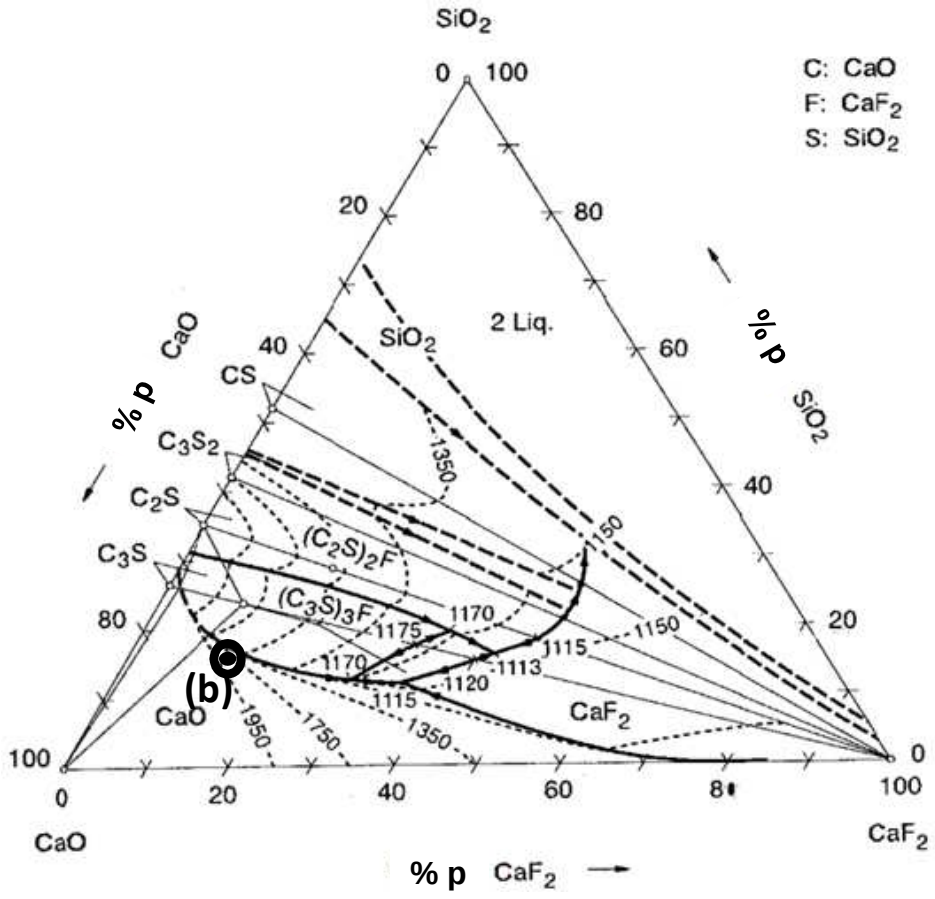


Figura 12 - Diagrama de fases do sistema CaO-CaF_2-SiO_2 (PRETORIUS, 2005).

3.3.4.1 O efeito do CaF_2 em refratários básicos

Conforme discutido no item 3.3.4, a Fluorita juntamente com a sílica é um potente fluxante para óxidos básicos. Todavia um dos principais motivos para a restrição ao uso da Fluorita é o ataque do revestimento refratário pela escória (PRETORIUS, 2005).

Muitas linhas de escória são compostas por refratários de MgO-C, a Figura 13 ilustra o diagrama de fases MgO-CaF_2. Este diagrama foi redesenhado baseando-se nos dados de diagramas ternários, isto porque há discrepâncias na real posição de saturação de MgO (PRETORIUS, 2005).

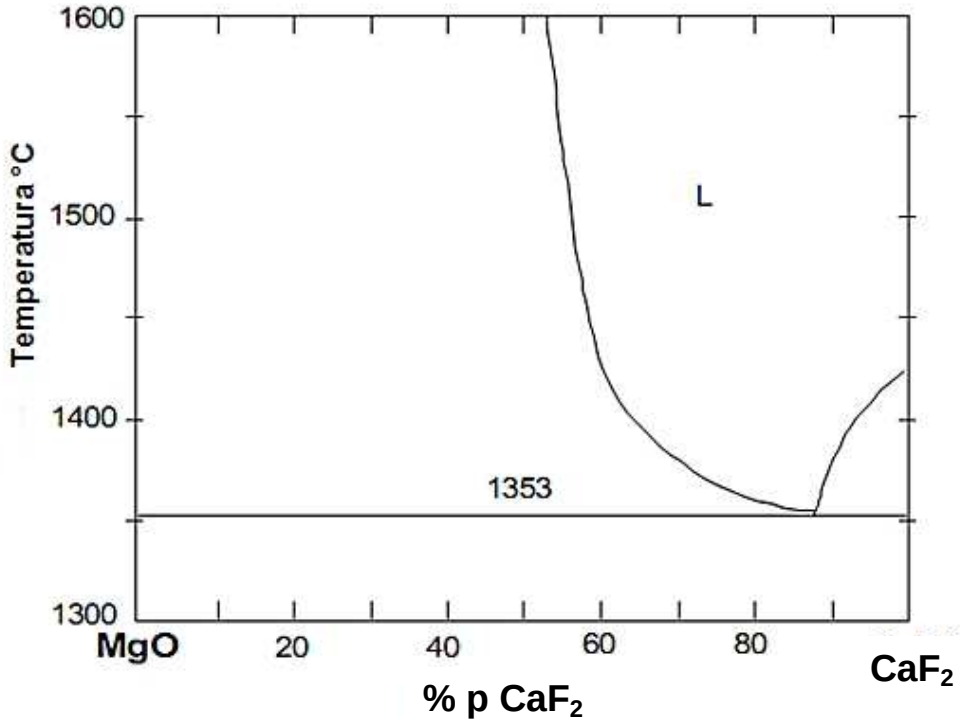


Figura 13 – Diagrama de fases redesenhado de MgO-CaF_2 adaptado de (PRETORIUS, 2005).

A solubilidade de MgO no CaF_2 a 1600 °C é por volta de 48 %p., significativamente maior do que CaO no equivalente CaO-CaF_2 ilustrado na Figura 10 (26,6% CaO). A composição do eutético (12 % MgO) é similar ao CaO-CaF_2 (17 % CaO) O diagrama para MgO-CaF_2-SiO_2 é ilustrado na Figura 14.

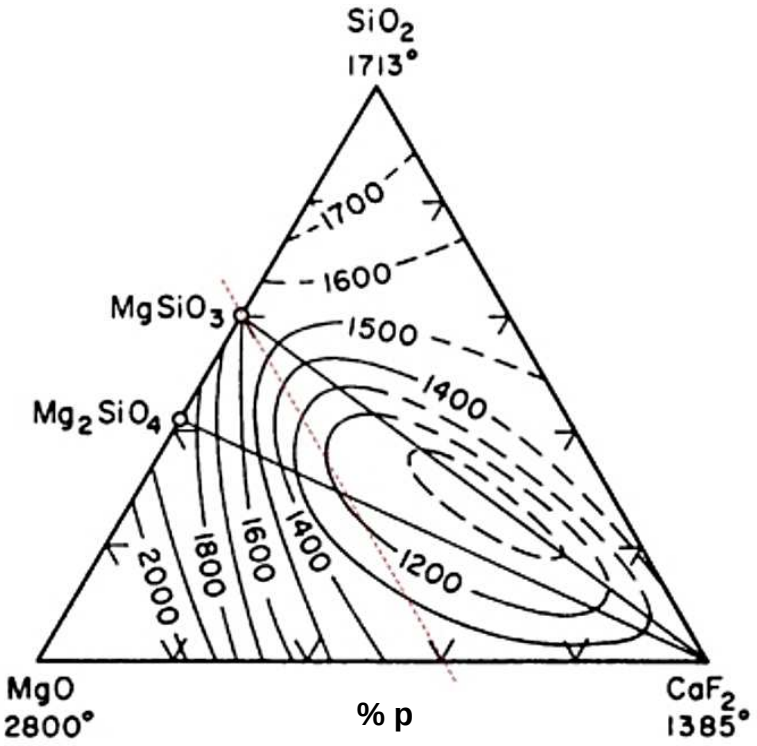


Figura 14 – Diagrama de fases do sistema MgO-CaF_2-SiO_2 (PRETORIUS, 2005).

A partir da Figura 14, nota-se que existe uma discrepância na solubilidade de MgO em escória de CaF_2 puro. Enquanto a Figura 14 indica cerca de 62% de MgO a 1600 °C, o sistema binário MgO-CaF_2 (Figura 13) indica cerca de 48 %. A maioria dos outros diagramas ternários indicam uma solubilidade de MgO no binário cerca de 48% de MgO. No entanto, a característica importante deste diagrama é o aumento significativo na solubilidade do MgO quando CaF_2 é adicionada ao sistema de MgO-SiO_2. Se for assumido que a solubilidade de MgO é de cerca de 48% a 1600 °C na junção MgO-CaF_2, então a isoterma a 1600 °C pode ser redesenhada, conforme Figura 15. A composição da escória no máximo de saturação de MgO a 1600 °C é aproximadamente; 58 % de MgO, 22 % de SiO_2 e 20 % de CaF_2 (PRETORIUS, 2005).

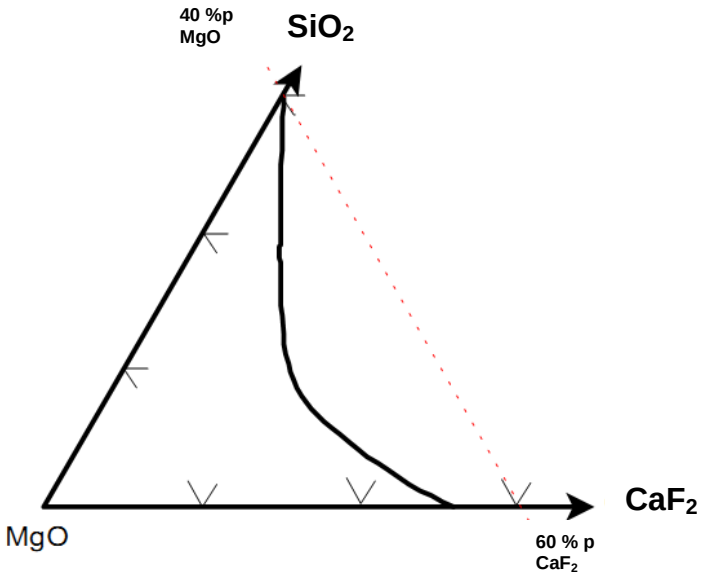


Figura 15 – Seção isotérmica a 1600 °C do sistema MgO-CaF_2-SiO_2 nas proximidades do vértice de MgO (PRETORIUS, 2005).

As relações de fase inferidas (Figuras 13 a 15) são semelhantes ao observado no sistema CaO-SiO_2-CaF_2 (Figura 12). Desta forma conclui-se que CaF_2 é também um potente fluxante para MgO e consequentemente, significa que devem ser tomadas precauções quando do uso de escórias contendo CaF_2 em contato com refratários a base de MgO. Ainda, quando comparados com outros tipos de compostos fluxantes como, por exemplo, SiO_2 e/ou Al_2O_3, os níveis de saturação de MgO na escória devem ser significativamente mais elevados quando a escória for composta por CaF_2 (PRETORIUS, 2005).

Foi observado também, que em escórias contendo silicatos e aluminatos a adição de Fluorita resulta em um aumento da solubilidade do MgO na escória, Figura 16. Este aumento na solubilidade do MgO pode conduzir a um desgaste significativo no refratário se uma quantidade adicional de MgO não for adicionado à escória ou se a saturação de CaO não for mantida em todos os momentos. Contudo níveis muito elevados de MgO necessários para a saturação, podem ser indesejáveis do ponto de vista da qualidade de aço. Isto porque escórias com

elevados teores de MgO em contato com o aço com baixo teor de oxigênio podem resultar em retenção de Mg no aço e levar à formação de inclusão de espinélio. Desta forma a saturação de cal (uma exigência para uso de refratários dolomíticos) é muito mais fácil de conseguir na produção de aço do que saturação de MgO ou saturação dos dois (requisito para refratários MgO-C). Neste ponto de vista acredita-se que refratários dolomíticos podem ser mais compatíveis em contato com escórias contendo Fluorita do que refratários MgO-C (PRETORIUS, 2005).

3.3.5 Considerando B_2O_3 como fluxante

A analise da Figura 17 mostra claramente que B_2O_3 é o fluxante mais potente para levar o Ca_2SiO_4 (composto formado ao redor dos grãos de CaO) à solução, seguido de CaF_2, Al_2O_3, e finalmente FeO (na maioria das escórias de aciaria, óxido de ferro esta predominantemente como Fe^{2+}) (PRETORIUS, 2005).

No entanto, o uso de B_2O_3 fica limitado aos tipos de aços que devam conter boro. Ainda, a quantidade de boro na escória deverá ser criteriosa levando-se em conta a quantidade limite deste elemento no aço. Com relação ao desgaste do revestimento refratário, nota-se que B_2O_3 por ser um fluxante mais poderoso, pode levar a um maior desgaste do refratário caso não sejam tomadas as devidas providencias (pré-mistura do fluxante, para evitar corrosão localizada e saturação de CaO e/ou MgO, dependendo do refratário utilizado) (PRETORIUS, 2005).

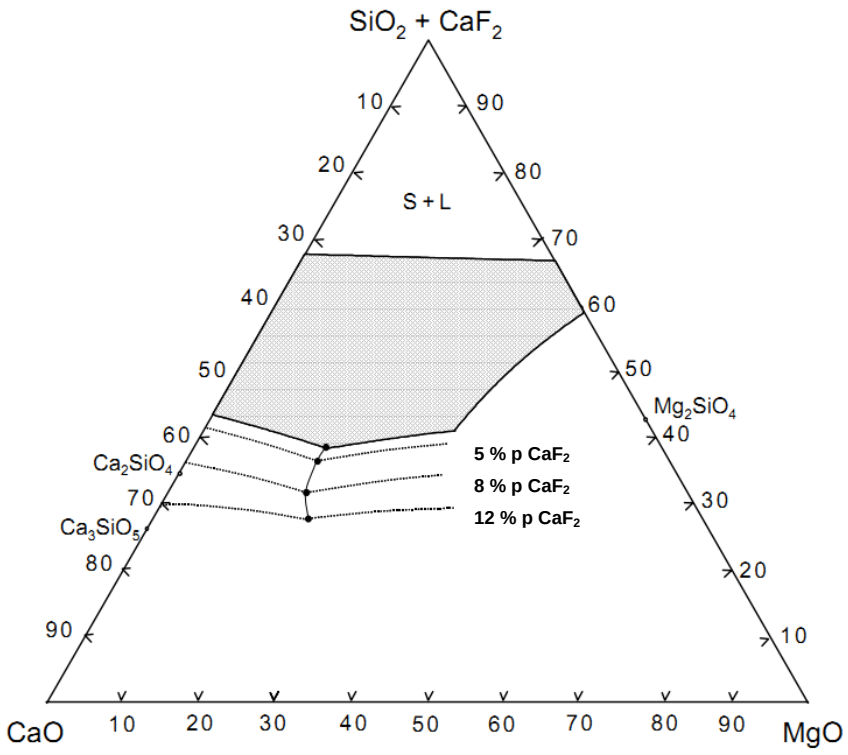


Figura 16 – Diagrama de fases do sistema CaO-MgO-SiO_2-CaF_2 a 1600 °C mostrando o aumento da solubilidade do MgO com a adição de CaF_2 (saturação de MgO e CaO) (PRETORIUS, 2005).

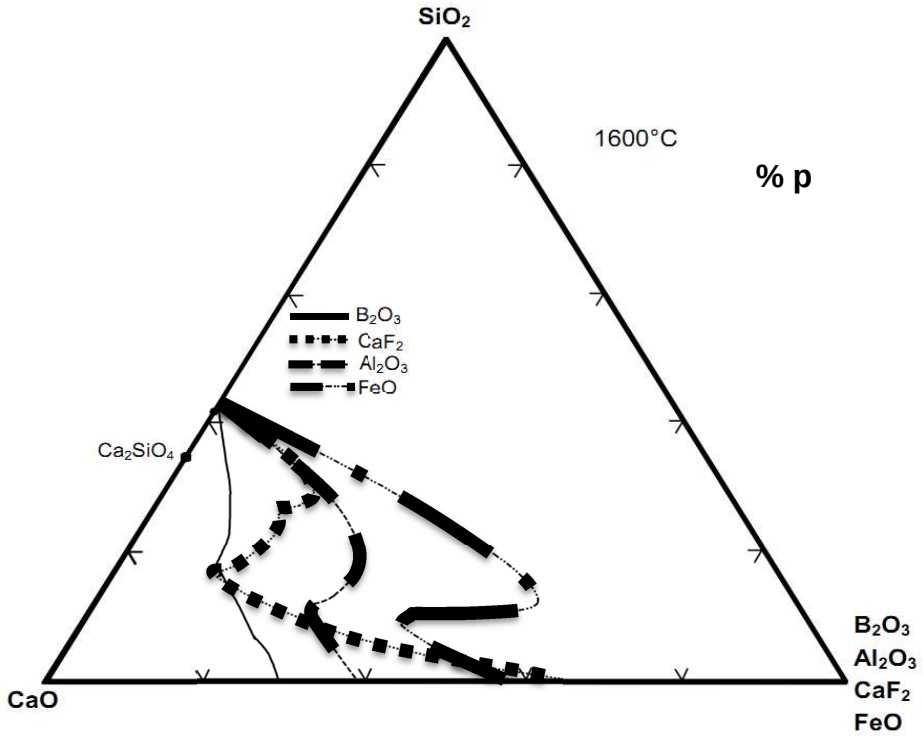


Figura 17 - O efeito de diferentes óxidos nas relações da fase liquidus do sistema CaO-SiO_2 a 1600 ^{o}C (PRETORIUS, 2005).

3.3.6 Alumina como fluxante

A alumina é um componente importante na escória (> 25% de Al_2O_3) de aços do tipo *Al-Killed* (desoxidados por Al), é muito eficaz para dissolver a cálcia, além de gerar boas escórias dessulfurantes. Refratários de MgO-C são tipicamente utilizados com estas escórias e com bons resultados. Isto porque a solubilidade de MgO é bastante baixa (< 11% de MgO). O uso de Al_2O_3 como fluxante (aluminato de cálcio pré-fundido) em aços *Si-Killed* de baixo carbono é comum e muito eficaz. Entretanto, em aços com alto teor de carbono os níveis de Al_2O_3 que podem ser tolerados na escória são baixos (< 10% de Al_2O_3) devido a problemas no lingotamento (entupimento). Nestes níveis baixos, Al_2O_3 é pior do que SiO_2 para dissolver CaO (conforme ilustrado na Figura 18 e discutido na Tabela 8) e o único benefício é a de que ela pode agir como um precursor fluidificante se adicionado como aluminato de cálcio pré-fundido. Infelizmente, estes tipos de aços com alto teor de carbono também têm baixos requisitos de enxofre. Para estes tipos de aço são utilizados, na maioria dos casos, uma combinação de SiO_2 e CaF_2 afim de criar escórias com boas propriedades dessulfurantes. A única alternativa ao uso de CaF_2 nas escórias destes tipos de aço é a utilização de sucata com baixos valores de enxofre.

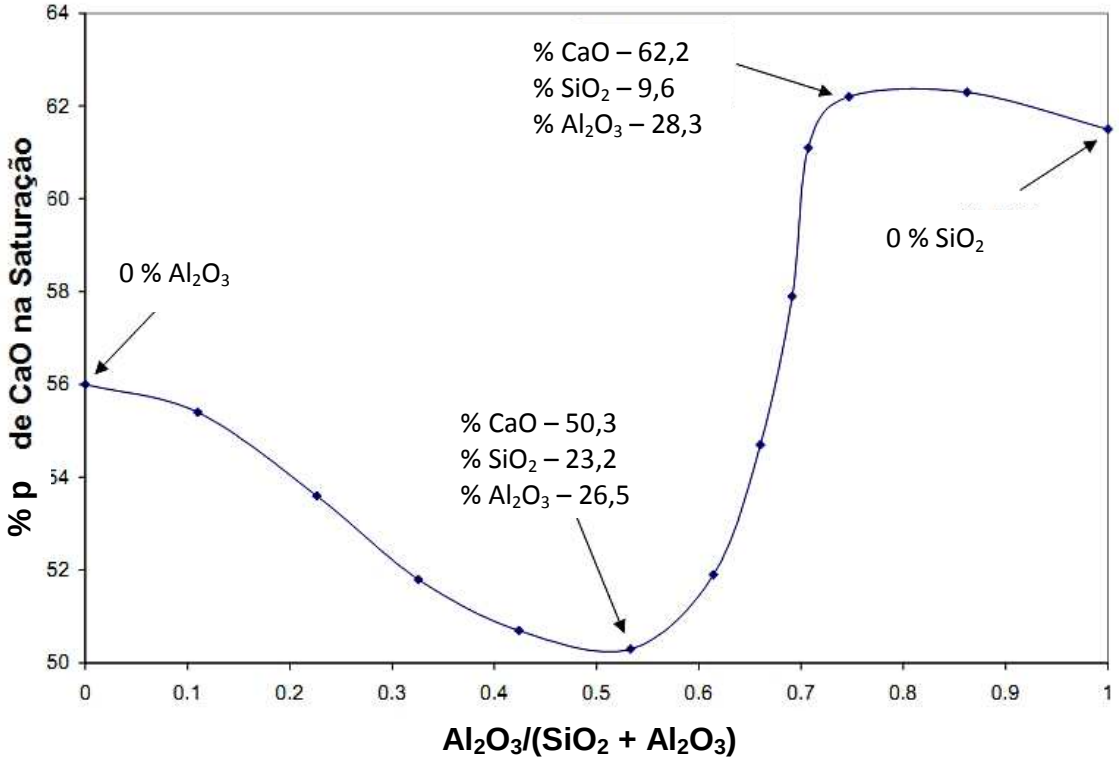


Figura 18 – Solubilidade de CaO em função da substituição de SiO_2 por Al_2O_3 a 1600 °C (PRETORIUS, 2005).

Tabela 8 – Faixas de composições de alumina em escórias do sistema CMAS (PRETORIUS, 2005).

Quantidade de Alumina	Comentários
0 a 10%	Nenhum beneficio em termos de solubilidade de CaO. A solubilidade decresce conforme aumento no teor de FeSi
10 a 20 %	Um aumento muito grande na solubilidade CaO ocorre em áreas de escórias muito específicas. Estas escórias são difíceis de obter e controlar. Estas escórias poderiam conduzir a um desgaste significativo no refratário ou, alternativamente, escórias muito viscosas impraticáveis a temperaturas mais baixas. Deve-se evitar essa faixa de composição escória.
20 a 30 %	Intervalo ideal é de 25 a 30% de Al_2O_3. Estas escórias podem ser concebidas para ser compatíveis com refratários e apresentam fluidez razoável a temperaturas mais baixas.

3.3.7 Feldspatóides

Feldspatóides constituem um grupo de minerais aluminossilicatos de sódio, potássio e cálcio. Quimicamente são semelhantes aos feldspatos, porém com proporção de sílica nitidamente inferior, caracterizando-os como insaturados em sílica e ricos em álcalis. Possuem estrutura tridimensional bem espaçosa, em cujos interstícios estão os cátions e ânions simples ou complexos. Assim na Sodalita, o íon Cloro é um constituinte essencial, o CO_3^{2-} na Cancrinita, o SO_4^{2-} na Noseana, S^{6+} e Na^+ na Lazurita (MACHADO, 2012; WINGE, 2001).

Os feldspatóides são derivados dos feldspatos pela falta de sílica, assim, por exemplo, a Leucita constitui-se pela falta de um tetraedro de SiO_4 na estrutura do Ortoclásio, resultando $KAlSi_2O_6$; a Nefelina, pela falta de dois tetraedros de SiO_4 na Albita, resultando $NaAlSiO_4$; a Sodalita resulta de três moléculas de Nefelina acrescida de uma molécula de NaCl , resultando $Na_4(AlSiO_4)_3Cl$; a Noseana, por seis moléculas de Nefelina mais uma de Na_2SO_4, resultando $Na_8Al_6Si_6O_{24}SO_4$, etc. (MACHADO, 2012).

Os principais feldspatóides são (WINGE, 2001):

- Leucita ($KAlSi_2O_6$)
- Sodalita ($Na_4(SiAlO_4)_3Cl$)
- Hauynita [$(Na,Ca)_{4-8}$ $(Al_6Si_6O_{24})(SO_4,S)_{1-2}$]
- Cancrinita $(Na,Ca,K)_{6-8}$ $Al_6Si_6O_{24}(CO_3,SO_4,Cl)_{1-2.1-5}$ H_2O
- Nefelina ($NaAlSiO_4$)
- Noseana ($Na_8Al_6Si_6O_{24}SO_4$)
- Lazurita ($(Na,Ca)_8(Al,Si)_{12}O_{24}(S,SO_2)$)
- Melilita $(Ca,Na)_2[(Mg,Fe^{2+},Al,Si)_3O_7]$

3.3.7.1 Nefelinas

A Nefelina é o mais comum dos feldspatóides, esse mineral ocorre em rochas alcalinas como sienitos nefelínicos as quais são frequentemente associadas à presença do mineral Sodalita (WINGE, 2001). A Tabela 9 mostra os principais compostos típicos da sodalita nefelínica – (nome comercial das reservas minerais pertencentes à Mineração e Pesquisa Brasileira Ltda.) (VOLKMANN, 2003).

Estudos realizados com o sistema CaO - SiO_2 - MgO - CaF_2 a fim de avaliar a possível substituição da Fluorita reportaram que a nefelina sienito (50% em peso de SiO_2 - 20% em peso de Al_2O_3 - 15% em peso (Na_2O e K_2O) - 10% em peso de FeO - 3% em peso de CaO), demonstrou ser um bom candidato. Em escórias básicas com Fluorita os resultados obtidos foram bons níveis de fluidez e temperatura de solidificação bem definido. Em contraste, em escórias ácidas menores níveis de fluidez foram obtidos e solidificação sobre uma ampla faixa de temperatura. Também foi demonstrado que o ponto de solidificação de escórias na qual a nefelina sienito substituiu a Fluorita foi menos definido do que para escórias básicas contendo Fluorita. Este comportamento foi atribuído à maior concentração de componentes ácidos, tais como SiO_2, nas escórias constituídas por nefelina sienito. A substituição da Fluorita por nefelina obteve bons resultados, entretanto deve-se observar o sacrifício de um menor nível global de fluidez da escória, já que há uma ampla faixa de temperatura de solidificação, contudo nenhum problema foi observado com respeito à cinética das reações durante os testes industriais (TRIBE[1]; KINGSTON; CALEY, 1997 apud AMINI, 2005).

---

[1]TRIBE, T. S.; KINGSTON, P. W.; CALEY, W. F. Rheology and constitution of the CaO-SiO_2-MgO-CaF_2 system. Canadian Metallurgical Quaterly, v. 36, n. 2, p. 95-101, 1997

Tabela 9 – Composição química típica da Sodalita Nefelínica (VOLKMANN, 2003).

Elemento	Teor (%)
SiO_2	47 - 56
Al_2O_3	22 - 26
Fe_2O_3	2,5 - 3,5
CaO	0,8 - 1,8
MgO	0,3 - 0,5
TiO_2	0,1 - 0,8
Na_2O	10,5 - 13,5
K_2O	3,5 - 6,0

Testes industriais também foram realizados no sistema CaO-MgO-SiO_2 na metalurgia secundária do forno panela. A nefelina sienito utilizada foi constituída por três minerais, Nefelina ($NaAlSiO_4$), Microlina ($KAlSi_3O_8$), e Albita ($NaAlSi_3O_8$). Nos testes reológicos a nefelina sienito provou ser muito eficaz, embora com menores níveis de fluidez do que com Fluorita. A presença de Na_2O diminuiu o ponto de fusão das escórias consideravelmente, resultado da formação de minerais do sistema NaO-CaO-SiO_2 com ponto de fusão mais baixo. Com relação ao desgaste do revestimento refratário a nefelina demonstrou ser menos agressiva do que a Fluorita. No entanto, nenhum experimento foi conduzido para investigar a volatilização de espécies a partir da escória, devido ao uso de nefelina sienito (MACLEAN[2]; KINGSTON, *et al.*, 1997 apud AMINI, 2005).

[2]MACLEAN, J. R. et al. Potential role of feldspar/feldspathoid minerals in secondary steelmaking. Ironmaking Steelmaking, v. 26, n. 5, p. 406-411, 1997.

3.4 Revestimento Refratário

Dentro de um conversor o tipo de revestimento refratário depende das solicitações a que este revestimento está submetido sendo que o tipo de solicitação está intimamente ligado á sua posição dentro do equipamento. Isto porque algumas regiões estão mais sujeitas ao ataque mecânico do banho, como o fundo e a região de carregamento de sucata e outras mais sujeitas ao ataque químico como a linha de escória (RIZZO, 2006). A Figura 19 e a Tabela 10 mostram, respectivamente, a seção em corte de um conversor LD e as solicitações de acordo com o posicionamento do revestimento refratário.

Os refratários utilizados no revestimento de desgaste, em linha de escórias podem ser dolomíticos (MgO > 30% e CaO >55%) pelo baixo preço ou magnesianos combinados ou não com aditivos (carbono, ligantes, antioxidantes) (RIZZO, 2006). Embora mais caros, os refratários MgO-C são largamente usados. Estes refratários se destacam por possuírem alta refratariedade, excelente resistência a corrosão e ao choque térmico. Estas propriedades estão associadas à elevada condutividade térmica, baixa expansão térmica e elevada resistência à penetração da escória devido à baixa molhabilidade do grafite por óxidos em geral (LEE; ZHANG, 1999).

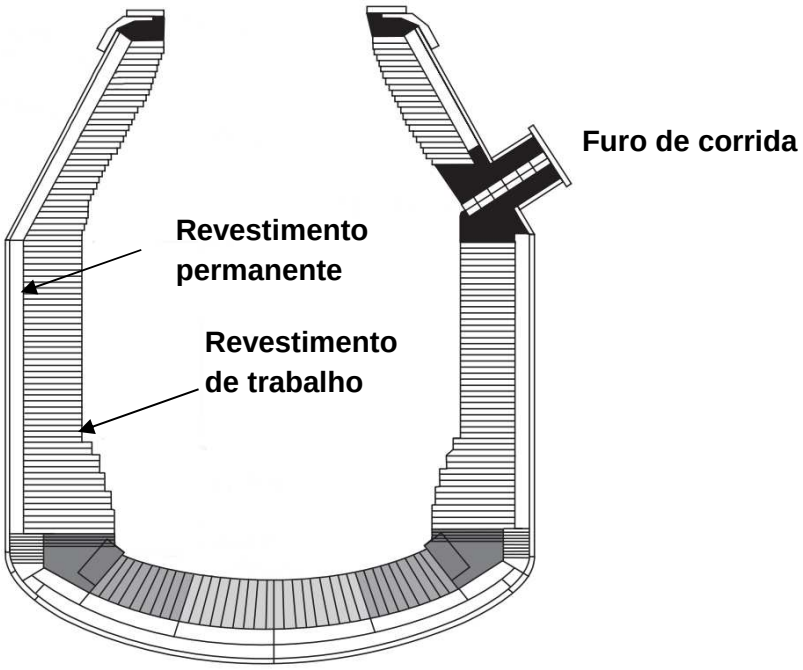


Figura 19 – Seção em corte de um conversor LD (MILLER, *et al.*, 1998).

Tabela 10 – Fatores de desgaste do revestimento refratário de acordo com a região do conversor LD (RIZZO, 2006).

Região	Sub-Região	Fatores de desgaste
Boca	Boca	Remoção mecânica (durante operações de limpeza) erosão e abrasão
Cone	Cone	Oxidação (pós-combustão de gases), abrasão (devido ao arraste de gases com partículas).
	Furo de corrida	Oxidação, ataque pela escória e erosão durante o vazamento do aço e da escória.
Cilindro	Linha de escória	Corrosão e oxidação
	Vazamento	Oxidação, erosão devido ao atrito com o metal e a escória.
	Zona de impacto	Choques mecânicos e erosão
	Munhões	Oxidação, corrosão e erosão.
Sola	Sola	Choques térmicos e erosão
	Ventaneiras	Erosão, oxidação, rebote (back *atack*) e choques térmicos.

3.4.1 Mecanismos de desgaste

O desgaste do revestimento refratário pode ocorrer por diversos fatores, entre eles o de origem térmica, química, mecânica e frequentemente, mecanismos inter-relacionados, conforme abordado por Rizzo, 2006.

Dentre os fatores térmicos a não obediência dos limites estabelecidos, como temperatura máxima prevista para aquele tipo de refratário, bem como a taxa de aquecimento e resfriamento pode levar a algum tipo de dano. Variações bruscas de temperatura podem provocar um mecanismo de desgaste chamado de termoclasse. Isto porque provocam variações dimensionais heterogêneas nos tijolos e massas refratárias, que por terem o seu deslocamento restringido pelo tijolo vizinho, produzem tensões locais que podem superar o limite de ruptura do material e assim causar uma posterior propagação de trinca.

Os esforços mecânicos que provocam o desgaste do refratário estão relacionados com a erosão, abrasão, remoção mecânica, impactos e tensões devido à dilatação dos materiais.

O desgaste por erosão ocorre quando fluidos sólidos, líquidos ou gasosos se movimentam em relação à superfície do material. Este tipo de desgaste é típico de operações de vazamento de aço e escória ou basculamento do forno.

O desgaste por abrasão ocorre quando partículas de sólidos se movimentam sobre a superfície do refratário, como ocorre nas paredes do forno na etapa de carregamento de sucata. O refratário utilizado para este tipo de desgaste deve ser coeso e apresentar uma alta resistência à ruptura a quente.

Os fatores de natureza química estão relacionados com a oxidação, formação de compostos de baixo ponto de fusão (conforme Tabela 11) e a corrosão. Em refratários de MgO-C os mecanismos de desgaste iniciam com a oxidação do

carbono e em seguida pela infiltração da escória na matriz do tijolo refratário. Pode ocorrer formação de fases com baixo ponto de fusão na matriz de magnésia resultando na fusão da mesma levando a uma remoção dos grãos de magnésia pela falta de ancoragem. Este processo é repetido com a renovação da frente de corrosão. O desgaste por corrosão é mais acentuado na linha de escória principalmente devido a presença dos compostos FeO e MnO que disponibilizam oxigênio para oxidação do carbono.

Tabela 11 – Exemplo de fases de baixo ponto de fusão em cerâmicas refratárias (RIZZO, 2006).

Fase	Composição	Temperatura de fusão °C
Akermita	$2CaO.MgO.2SiO_2$	1454
Cuspidina	$3CaO.2SiO_2.CaF_2$	1400
Dicalcio ferrita	$2CaO.Fe_3O_2$	1435
Diopsidio	$CaO.MgO.2SiO_2$	1391
Entatita	$MgO.SiO_2$	1560
Merwinita	$3CaO.MgO.2SiO_2$	1575
Monticelita	$CaO.MgO.SiO_2$	1499

Os principais meios pelos quais há infiltração de escória no refratário são através de capilares, poros abertos e microtrincas. A partir da análise da Figura 20 e sabendo-se que a viscosidade é inversamente proporcional à temperatura, é possível notar que na interface refratário/escória a penetração por capilaridade ou molhamento ocorre até certa profundidade “l” na qual a temperatura é menor e a escória é muito viscosa para prosseguir (LEE; ZHANG, 1999).

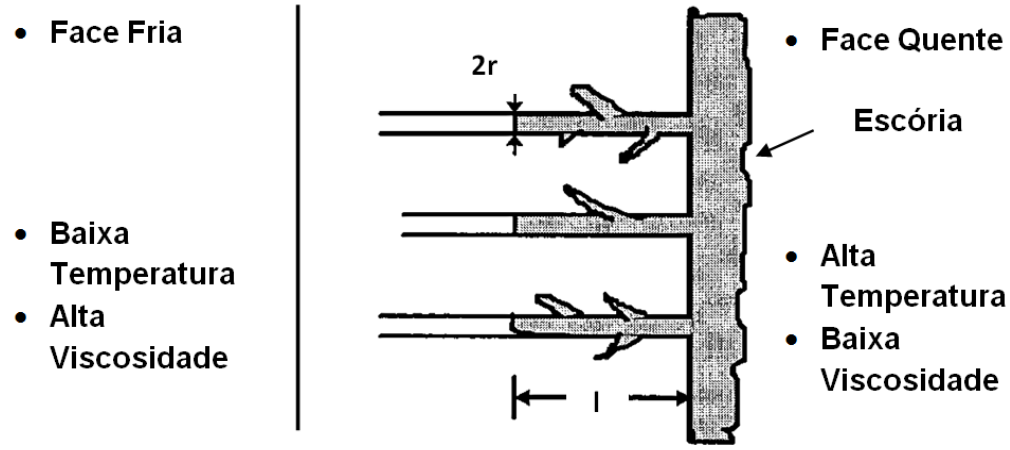


Figura 20 - Modelo esquemático de penetração de escória, adaptado de (LEE; ZHANG, 1999).

Quando comparada com a molhabilidade do metal/refratário, a escória possui alta molhabilidade com o refratário. A viscosidade é um fator importante nesta análise. Sabe-se que na interface refratário/escória a viscosidade aumenta e, para conseguintes ataques é necessária à difusão do refratário através desta camada. Isto representa certa resistência ao ataque da escória mesmo sem a saturação da escória por óxidos dos refratários. A relação de Stokes-Einstein (Equação 32) mostra a dependência (LEE; ZHANG, 1999).

$$\mathrm{D} = \frac{K\,\mathrm{T}}{6\,\pi\,\eta\,\mathrm{r}} \tag{32}$$

Onde,

K– Constante de Boltzmann;

r – Raio das espécies difusas;

D – Difusividade iônica;

T – Temperatura.

η – Viscosidade dinâmica da escória (Pa.s);

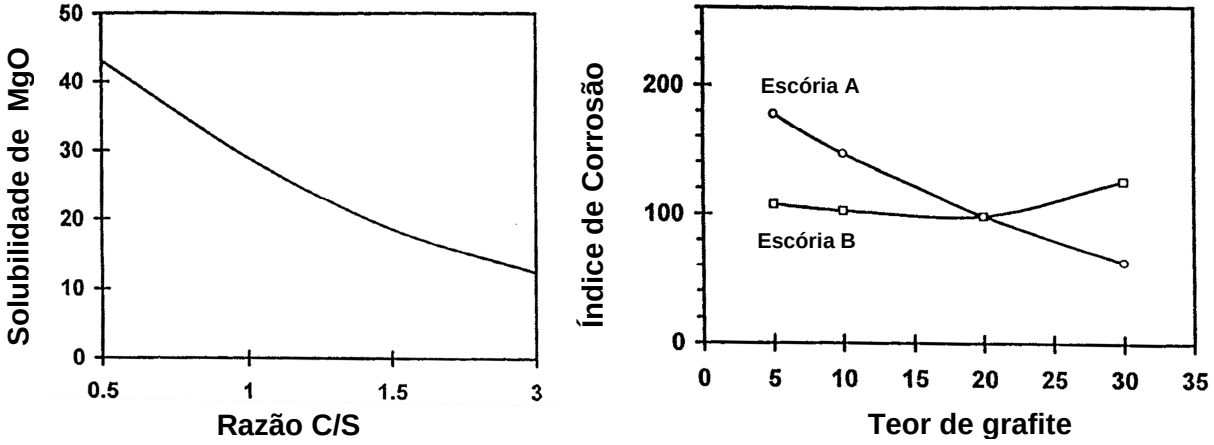
Observa-se também que há dependência da resistência à penetração de escória com a porosidade do refratário. Um refratário poroso é facilmente corroído pela escória. A matriz é mais facilmente atacada do que os grãos sólidos, assim estes grãos se desprendem da matriz e se tornam dispersos na escória e eventualmente se dissolvem (JANSSON; BRABIE; JÖNSSON, 2005).

Dois materiais refratários com alto ponto de fusão podem adquirir baixo ponto de fusão quando em contato com a escória. Assim, a penetração nos poros segue (JANSSON; BRABIE; JÖNSSON, 2005):

I. Dissolução do refratário na escória mudando suas propriedades;
II. Contração ou expansão térmica entre o refratário e escória induzindo tensões e fissuras no revestimento;
III. Considerando a dispersão estatística nas propriedades do material depois da penetração da escória, a profundidade de penetração da escória pode ser relativa à profundidade da fragmentação do refratário.

As Figuras 21 e 22 ilustram a influência da basicidade e do teor de grafite na resistência à corrosão. Pode ser observado (Figura 21a) que o aumento da basicidade (relação CaO/SiO_2 ou C/S) da escória diminui a solubilidade do MgO, e em escórias ácidas (C/S = 1,0) a dissolução do óxido é maior e, portanto, elevados níveis de basicidade são necessários para a resistência ao ataque da escória. Em escórias básicas, Figura 21b, o teor de carbono não altera a resistência à corrosão, porém, acima de 20% em peso, o carbono contribui para o aumento da corrosão devido a influência das fracas ligações de Van der Waals. Como ilustrado na

Figura 22, o aumento do teor de carbono ou aumento do tamanho de grão de MgO, melhora a resistência a corrosão (LEE; ZHANG, 1999).



(a) (b)

Figura 21 - (a) Solubilidade de MgO em escória de $CaO.Al_2O_3.SiO_2$ (CAS) em função da basicidade (C/S) em 1700 °C. (b) Influência do teor de grafite na corrosão de MgO em escória ácida (Escória A, C/S = 1,5) e em escória básica (Escória B, C/S = 3,3), adaptado de (LEE; ZHANG, 1999).

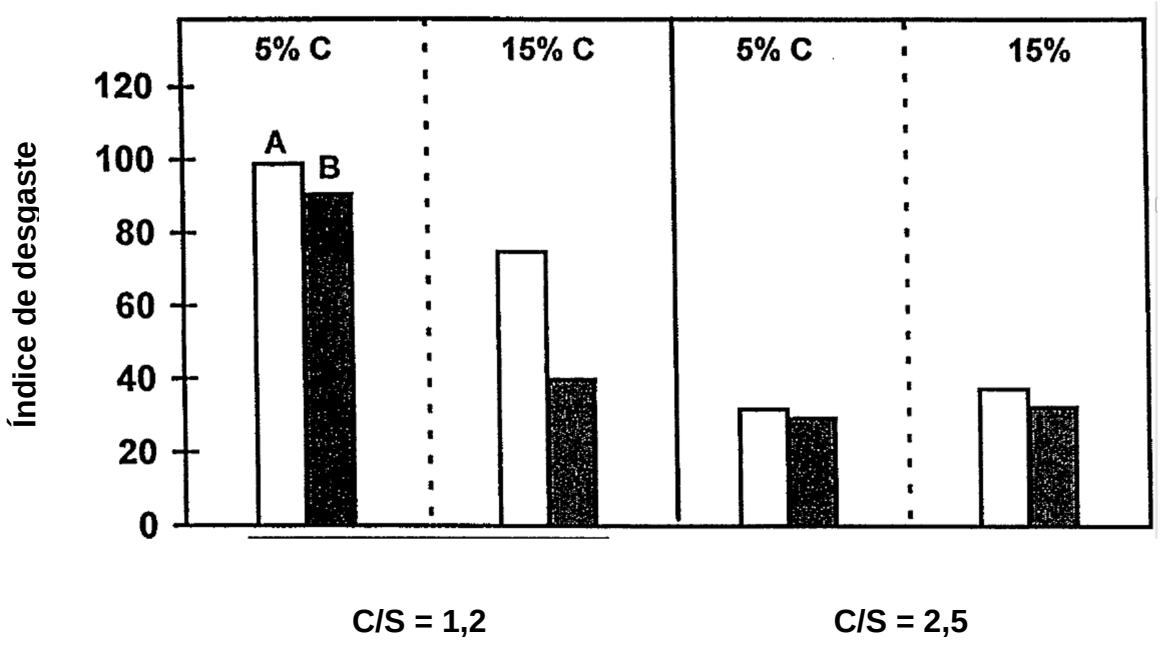


Figura 22 - Influência do teor de carbono e tamanho de grão eletrofundido de MgO no índice de desgaste do refratário de MgO-C com menor tamanho de grão, A, e maior tamanho de grão B, em escória ácida, (C/S = 1,2), e escória básica, (C/S = 2,5), adaptado de (LEE; ZHANG, 1999).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 Escória de conversor

A escória de conversor foi amostrada no processo de refino primário da Companhia Siderúrgica Nacional (CSN). Antes de qualquer adição de fluxantes, cerca de 4 minutos (20 %) de sopro, o conversor LD foi basculado de tal forma que uma quantidade aproximada de 250 kg de escória caísse numa superfície previamente reservada. A escória amostrada do conversor foi então resfriada ao ar, britada (20-25 mm), quarteada, moída (5 mm), pulverizada (inferior a 150 µm) e submetida à separação magnética. A Figura 23 ilustra as etapas realizadas.

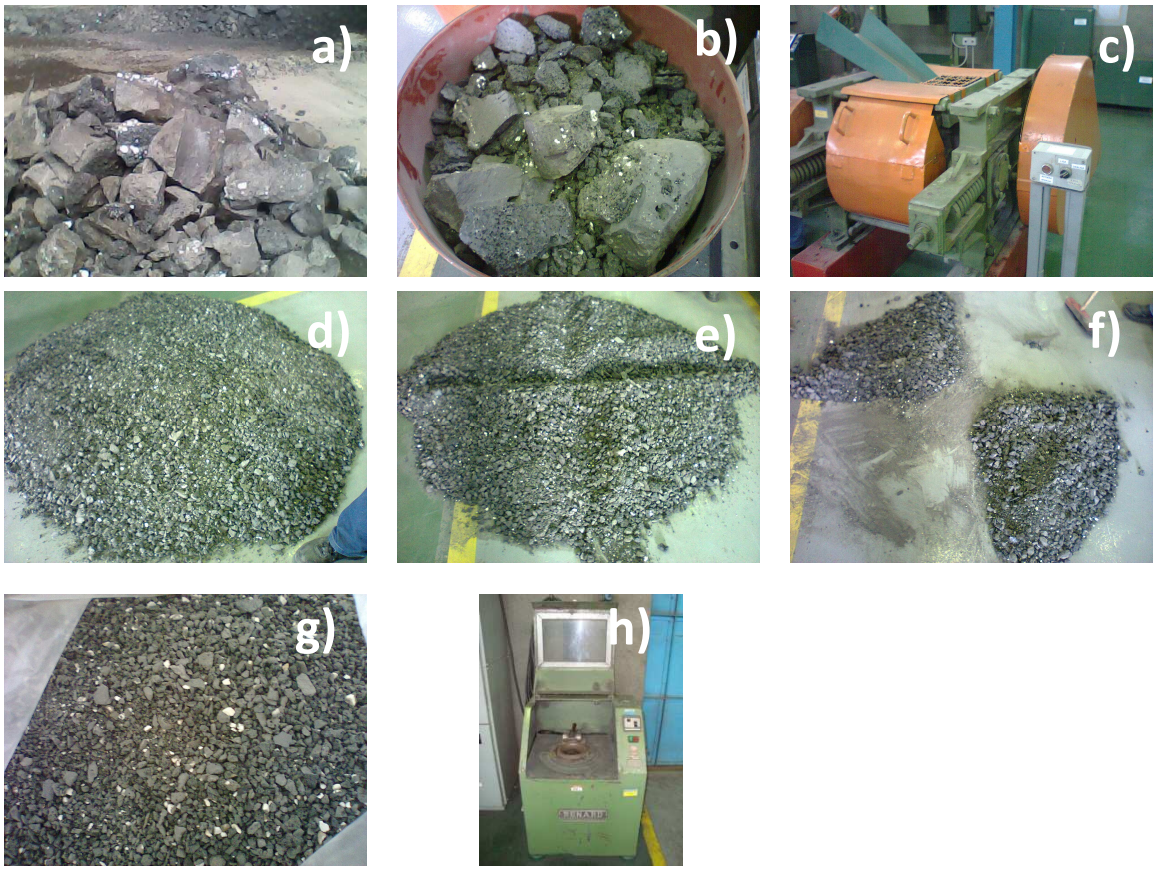


Figura 23 – Etapas de preparação da escória de conversor - a) escória após ser retirada do conversor - b) escória a ser britada – c) britador de mandibulas – d) escória depois de britada – e), f), g) quarteamento – h) pulverizador Renard.

4.1.2 Sodalita Nefelínica

A Sodalita Nefelínica foi disponibilizada pela CSN sendo que este material é o mesmo utilizado atualmente no refino primário. A preparação deste material para as análises laboratoriais foi pulverização até partículas menores do que 150 µm. A Tabela 12 mostra a especificação fornecida pelo fornecedor da CSN.

Tabela 12 – Composição química fornecida pela CSN da Sodalita Nefelínica a granel.

Composição	Quantidade
SiO_2	45 a 52%
Al_2O_3	21 a 25%
Fe_2O_3	< 3,5%
CaO	1,0 a 2,0%
Na_2O	10 a 12%
K_2O	3,0 a 5,0%
Perda ao fogo	5,0 a 6,5%
Granulometria	10 a 50 mm

4.1.3 Fluorita

A Fluorita, fornecida pela CSN, foi submetida apenas à pulverização (inferior a 150 µm). A Tabela 13 mostra a especificação fornecida pelo fornecedor da CSN.

Tabela 13 – Especificação fornecida pela CSN da Fluorita..

Composição	Quantidade
CaF_2	75 % min.
SiO_2	15 % máx.
S	0,5 máx.
P	0,05% máx.

4.1.4 Refratário de MgO-C

Os tijolos refratários utilizados nos experimentos laboratoriais também foram fornecidos pela CSN. Estes tijolos refratários são de magnésia-carbono, a base de magnésia eletrofundida de elevado tamanho de grão, quimicamente ligado, com elevada resistência mecânica a quente, a oxidação, a erosão pelo aço e corrosão por escórias. Próprios para serem utilizados em linha de escória de conversores LD. A Tabela 14 mostra os dados da Folha de Dados Técnicos (FDT) disponibilizados pelo fornecedor da CSN.

Tabela 14 - Propriedades físicas e especificações dos tijolos de MgO-C aplicados na linha de escória de conversor LD.

Propriedades físicas e específicas	
Massa Específica Aparente (g/cm^3)	2,87 - 2,99
Massa Específica Aparente após queima em atmosfera redutora a 1400 °C por 5 h (g/cm^3)	2,82 – 2,92
Porosidade Aparente (%)	1,0 - 5,0
Porosidade Aparente após queima em atmosfera redutora a 1400 °C por 5 h (%)	8,0 - 12,0
Resistência a Compressão a Temperatura Ambiente (MPa)	25 - 50
Resistência a Flexão a quente a 1400 °C x 30 minutos (MPa)	Mínimo 12,0

4.2 Métodos

A Figura 24 ilustra o fluxograma das análises realizadas para o estudo comparativo entre fluorita e sodalita nefelínica.

4.2.1 Análise Química

As análises químicas por Fluorescência de Raios - X (FRX) foram realizadas no Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da USP. O equipamento utilizado foi um espectrômetro *Axios Advanced*, marca *Panalytical*. Com perda ao fogo (PF) efetuada a 1050 °C por 1h. Esta análise visou identificar os elementos presentes na escória, sodalita e fluorita para dar suporte à análise mineralógica, bem como a identificação de fases formadas nos ensaios de escorificação.

4.2.2 Análise mineralógica

A análise mineralógica foi realizada em um difratrômetro de raios x (DRX) instalado no Departamento de Engenharia de Materiais EEL-USP. O equipamento utilizado foi o modelo Empyrean da empresa Panalytical com radiação Cukα (1,5406), tensão de 40 kV e corrente de 30 A. O intervalo angular de análise foi de 10 a 100 ° com tempo de leitura por passo de 200 segundos. Esta análise visou identificar as fases presentes no material recebido.

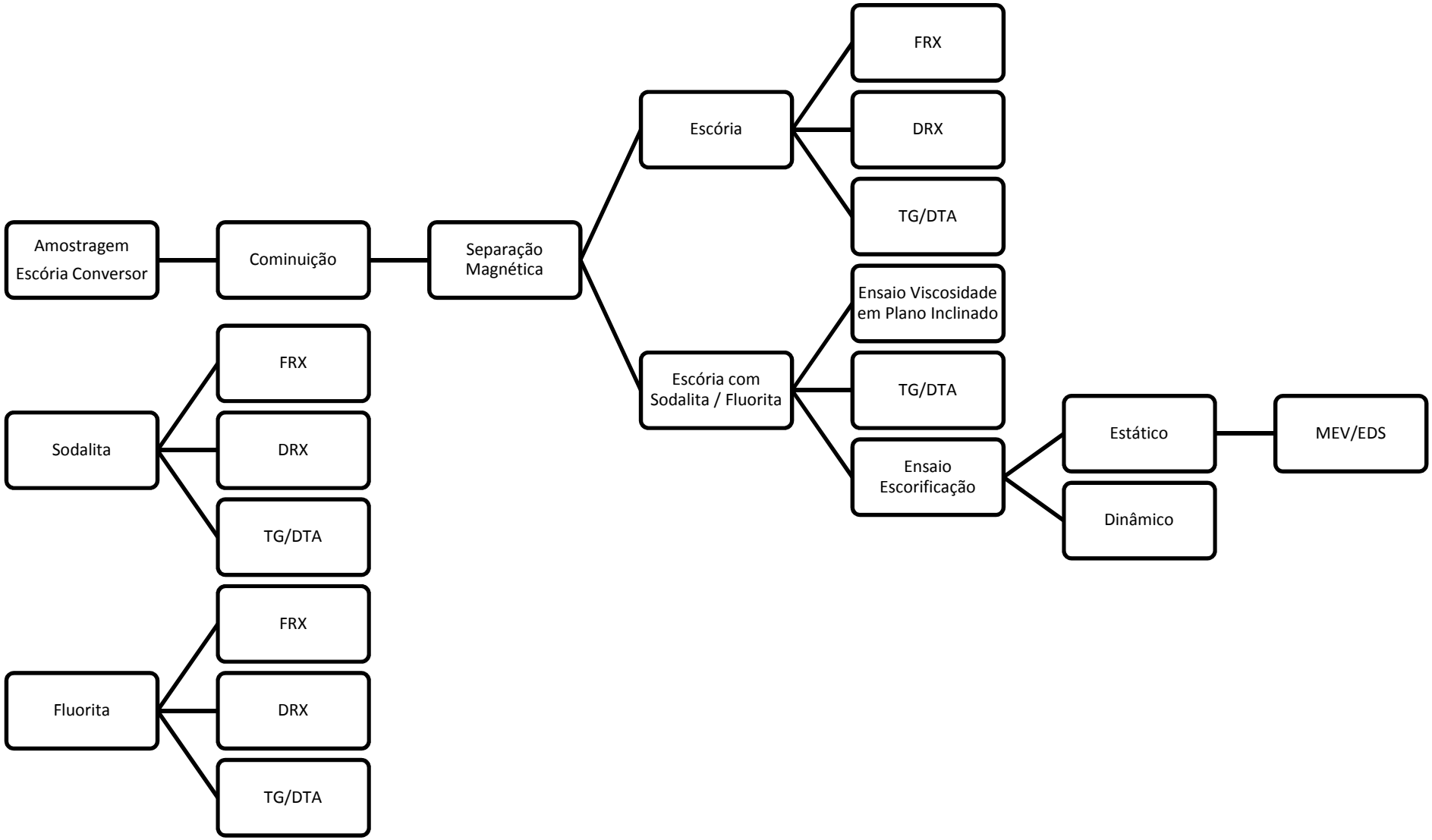


Figura 24 – Fluxograma das atividades do estudo comparativo.

4.2.3 Análise termogravimétrica (TG/DTA)

As curvas termogravimétricas foram obtidas no equipamento SETARAM - LABSYS: *multi-module thermal analyzers* instalado no Departamento de Engenharia de Materiais EEL-USP. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10 °C/min, massa aproximada de 50 mg, atmosfera de ar sintético utilizando cadinhos de alumina. Para a escória pura a temperatura alcançada foi de 1500 °C, no entanto, por questões de segurança, os outros ensaios foram conduzidos até 1300 °C,

4.2.4 Ensaio de viscosidade em plano inclinado

Para os ensaios de viscosidade em plano inclinado foram confeccionados diversos dispositivos a fim de ajustar a quantidade de mistura (escória/fluxante) com a viscosidade final em temperaturas entre 1200 a 1400 °C. Isto porque se buscou uma determinada temperatura e comprimento dos planos inclinados para que todas as amostras fundissem e escorressem, contudo não escoassem para fora do dispositivo. A Figura 25 ilustra a evolução da confecção dos planos inclinados.

O desenho esquemático da Figura 25 g) ilustra o dispositivo que apresentou os resultados com maior reprodutibilidade e que foi utilizado para a realização dos ensaios de viscosidade em plano inclinado.

De forma comparativa estes testes em plano inclinado visaram fornecer informação qualitativa quanto à fluidez das misturas e assim descartar para os ensaios em forno elétrico tipo Tammann as misturas de menor desempenho. Os testes finais foram realizados a 1350 °C por 5 minutos, com taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min em atmosfera estagnada. O forno utilizado foi o forno especial de alta temperatura de 1.600 °C da marca INTI modelo FL 1.700/20 instalado no Departamento de Engenharia de Materiais EEL-USP.

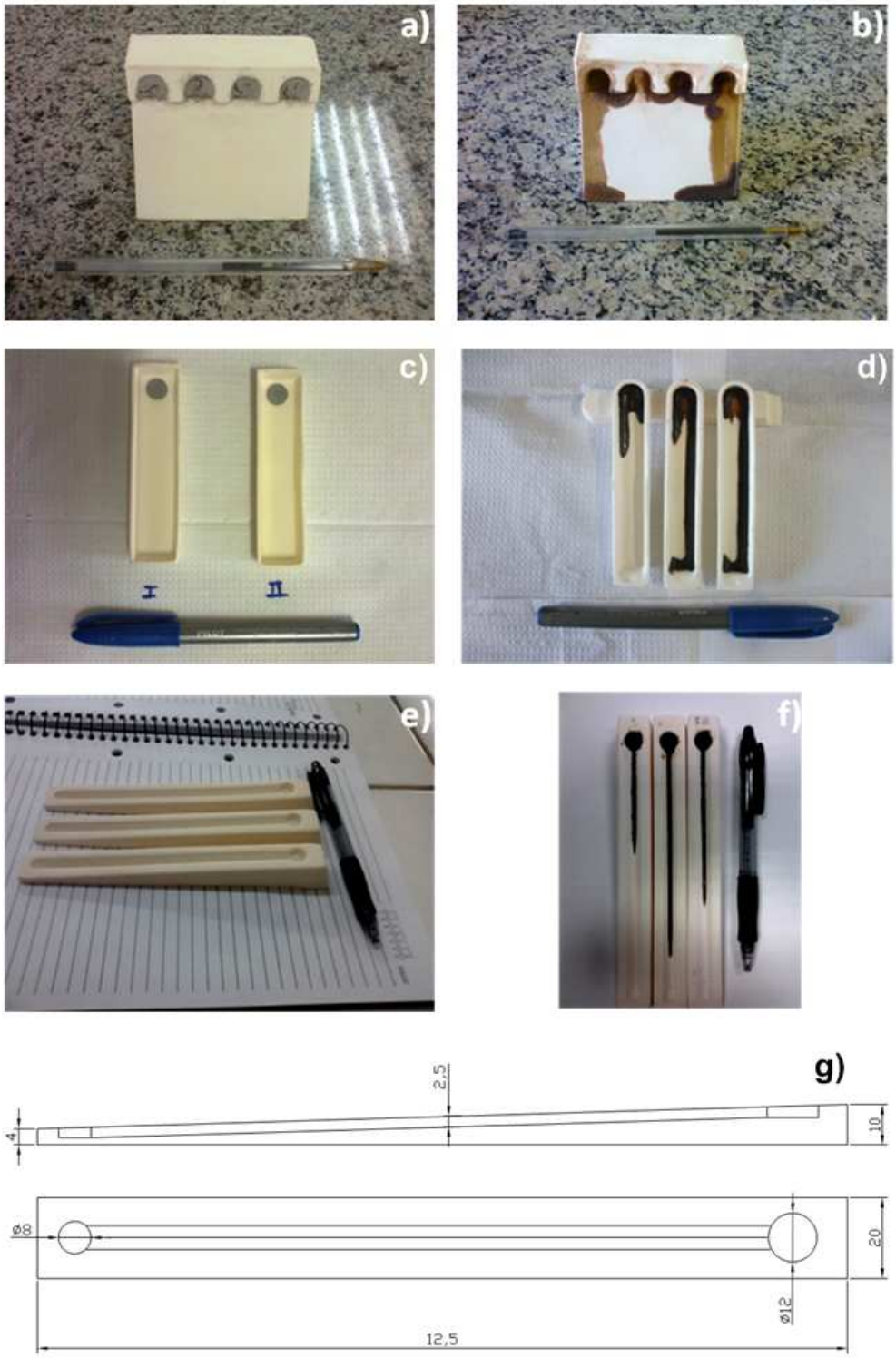


Figura 25 – Evolução na confecção dos planos inclinados a) Plano inclinado utilizado em indústria vidreira b) Teste não conclusivo devido ao escoamento lateral da escória c) Utilização de cadinhos comuns em laboratórios d) Teste não conclusivo devido ao escoamento nos cantos e) Elaboração de cadinho com seção em “V” f) Teste bem sucedido com o novo plano inclinado g) Medidas do plano inclinado.

Adicionalmente, com intuito de estimar a viscosidade da escória conforme a adição de fluxantes, os modelos matemáticos apresentados no item 3.2.3 foram utilizados.

4.2.5 Ensaio de escorificação dinâmico

Para avaliação do desgaste do tijolo refratário imposto pelos fluxantes foi realizado o ensaio dinâmico de corrosão com imersão em banho de escória e gusa líquido denominado *Finger Test*.

Os ensaios foram realizados em forno elétrico de fusão tipo Tammann de potência de 110 kW e temperatura máxima de 2500 °C instalado nas dependências da CSN e consistiram em imergir em um cadinho de grafite com ferro gusa e escória fundida três corpos de prova cilíndricos (20 mm de diâmetro x 200 mm de comprimento) usinados a partir de refratários MgO-C.

Os corpos de provas foram posicionados em três suportes de um dispositivo, conforme ilustrado na Figura 26a. Este dispositivo permite a imersão parcial dos corpos de prova em um banho metal-escória realizando movimentos de rotação e translação ao mesmo tempo.

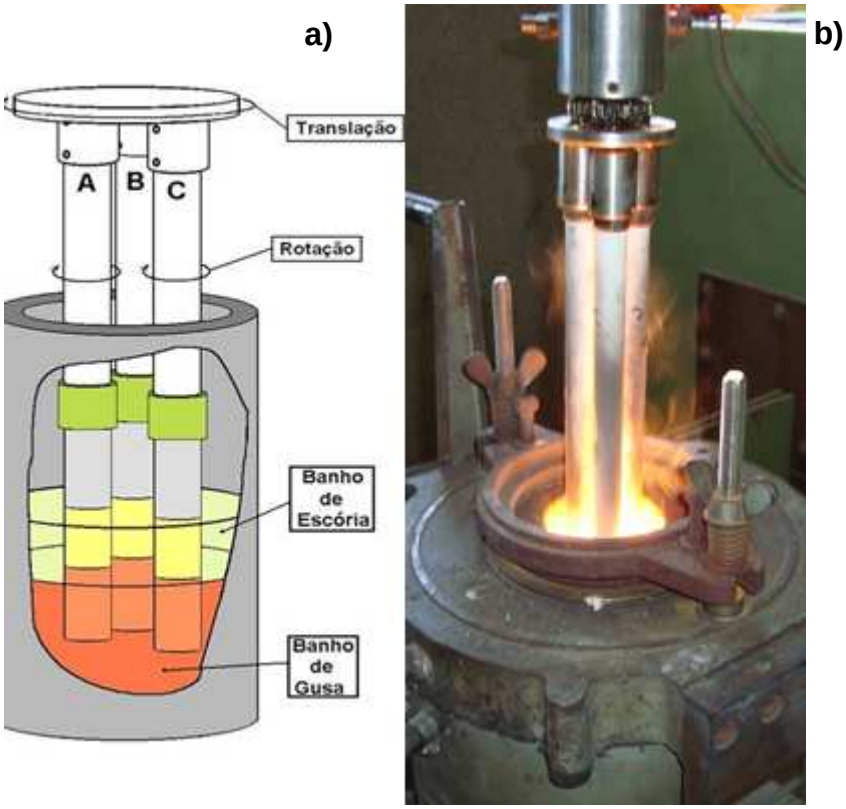


Figura 26 – a) Desenho esquemático do ensaio de *Finger Test*. b) Documentação fotográfica do ensaio.

A temperatura dos ensaios foi de 1600 °C usando 2,7 kg de ferro gusa e 0,5 de escória dopada, de tal forma que tanto a região atacada pela escória quanto pelo ferro gusa tivessem uma extensão de 3 cm, (região amarela e vermelha na Figura 26a, respectivamente). Os corpos de provas foram aquecidos junto com o forno para evitar dano por choque térmico. Em seguida eles foram mergulhados no banho por 30 minutos com 14 rpm (Figura 26b). Emergiu-se os corpos de prova para inspeção visual do ataque sofrido e novamente os corpos de provas foram imersos por mais 30 minutos a 28 rpm. No final do ensaio deixou-se que a escória e o gusa aderidos nos corpos de prova fossem escorridos e por fim, deixou-se que os corpos de prova fossem resfriados dentro do forno, para evitar dano por choque térmico

O desgaste foi comparado medindo-se os perfis dos corpos de provas em 5 pontos diferentes na região de ataque de escória com um paquímetro digital, e em

seguida calculando-se o desgaste em relação ao corpo de prova antes e depois do ensaio através da Equação 33.

$$\Delta\phi = \left(\frac{\phi_0 - \phi_f}{\phi_0} \right) \times 100 \tag{33}$$

Onde:

$\varnothing_0$: Diâmetro inicial da seção do corpo de prova

$\varnothing_f$: Diâmetro final da seção do corpo de prova após desgaste

$\Delta\phi$: Desgaste

4.2.6 Ensaio de escorificação estático

Com intuito de avaliar a corrosão e a formação de novas fases no tijolo refratário aplicados em linha de escória em conversores LD, testes de escorificação estático (*cup test*) foram realizados com escória dopada com Fluorita ou com Sodalita Nefelínica ambas com 4% em peso.

Os ensaios foram realizados em forno elétrico de fusão tipo Tammann de potência de 110 kW e temperatura máxima de 2500 °C instalado nas dependências da CSN e consistiu em aquecer a escória dopada a 1600 °C por 240 minutos sob atmosfera inerte de N_2 em um cadinho usinado a partir de um tijolo refratário de MgO-C. Para cada ensaio foram utilizados aproximadamente 15 gramas de escória já dopada e seca em estufa.

Após o ensaio o cadinho foi cortado ao meio no sentido longitudinal, lixado, polido e submetido à deposição de ouro para posterior observação em MEV

A interface formada entre a escória e o refratário foi caracterizada utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV-EDS) marca Hitachi modelo TM3000 instalado no Departamento de Engenharia de Materiais da EEL/USP.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise Química

Os resultados obtidos pela análise química dos materiais estudados estão mostrados nas Tabelas 15, 16 e 17, assim como, para comparação, os valores fornecidos pela Folha de Dados Técnicos (FDT).

Na Tabela 15 encontram-se os valores para escória pura e os valores típicos de uma escória de conversor (Tabela 2). Os valores divergem para o CaO, um pouco abaixo, e para SiO_2 acima dos valores típicos. Além disso, o valor de Fe_2O_3, embora dentro da faixa de composição típica, relativamente baixo para escória de aciaria LD (25 a 30%). Este fato era esperado, pois a escória foi amostrada no inicio do processo de conversão.

Como observado na Tabela 16 a Sodalita apresentou quantidade significativa de SiO_2, Al_2O_3, Na_2O e K_2O compostos conhecidos por diminuírem a temperatura de fusão da escória. Em comparação com os dados fornecidos pelo fornecedor os valores divergentes são do CaO que está um pouco acima da FDT, enquanto Al_2O_3 e do Na_2O estão ligeiramente abaixo. Os valores divergem também em relação ao teor de Fe_2O_3, acima do máximo da especificação.

Calculando a quantidade de CaF_2 a partir do teor de flúor apresentado na análise química da Tabela 17 chega-se a 97,6% em peso de CaF_2, valor bem acima do mínimo especificado na FDT.

Tabela 15 – Análise semiquantitativa da Escória, em %, normalizados a 100%.

Componente	Escória de Conversor	Composição Típica (% peso)
CaO	38,3	40 a 50
SiO_2	27	10 a 20
Fe_2O_3	14,5	10 a 25
MnO	9,61	
MgO	5,16	4 a 10
Al_2O_3	1,71	
TiO_2	1,11	
P_2O_5	0,66	
Na_2O	0,34	
K_2O	0,12	
Perda ao fogo	0,87	

Tabela 16 – Análise semiquantitativa da Sodalita, em %, normalizados a 100%.

Componente	Sodalita	FDT
SiO_2	49,6	45 a 52
Al_2O_3	20,3	21 a 25
Na_2O	9,45	10 a 12
K_2O	4,79	3,0 a 5,0
Fe_2O_3	4,47	< 3,5
CaO	2,89	1,0 a 2,0
Perda ao fogo	6,42	

Tabela 17 – Análise semiquantitativa da Fluorita, em %, normalizados a 100%.

Componente	Fluorita	FDT
CaF_2	97,6	75% min.
SiO_2	2,66	15 % máx.
Al_2O_3	0,18	
K_2O	0,08	
S	0,08	0,5% máx.
P	0,06	0,05% máx.
Perda ao fogo	2,37	

5.2 Análise mineralógica

As Figuras 27, 28 e 30 ilustram as análises por difratometria de raios X dos materiais amostrados no processo de refino primário.

Foi possível encontrar, para a escória de conversor LD, concordância em relação à literatura (Tabela 6). Ainda com a análise química da Tabela 15, nota-se que os principais compostos são CaO, SiO_2 e Fe_2O_3 e com o diagrama de fases ilustrado na Figura 8 pode-se concluir que as fases de silicato de cálcio são as majoritárias.

Pela análise mineralógica, o óxido de ferro Wustita (FeO) livre não foi encontrado, somente em solução sólida na Magnetita. Conforme discutido na revisão bibliográfica (item 3.3) a Wustita tem importância na dissolução da camada de ortossilicato de cálcio envolto nos grãos de cal.

Na verdade o ortossilicato de cálcio ($2CaO.SiO_2$) foi observado na análise mineralógica, isto porque a amostra foi retirada no inicio do processo e então não houve tempo para dissolução.

Foi encontrado também MgO livre, sabe-se que assim como o CaO livre (não observado na análise), ambos os compostos são responsáveis pela expansibilidade da escória em aplicações no setor da construção civil. Foi possível encontrar a Portlandita ($Ca(OH)_2$), entretanto acredita-se que CaO tenha se hidratado após a coleta do material.

Pela Figura 28 e diagrama de fases da Figura 29 pode-se observar que os compostos majoritários são os alumino silicatos de potássio e/ou sódio. A análise química está em concordância com estas fases já que os compostos majoritários apresentados na Tabela 16 são SiO_2, Al_2O_3, Na_2O respectivamente.

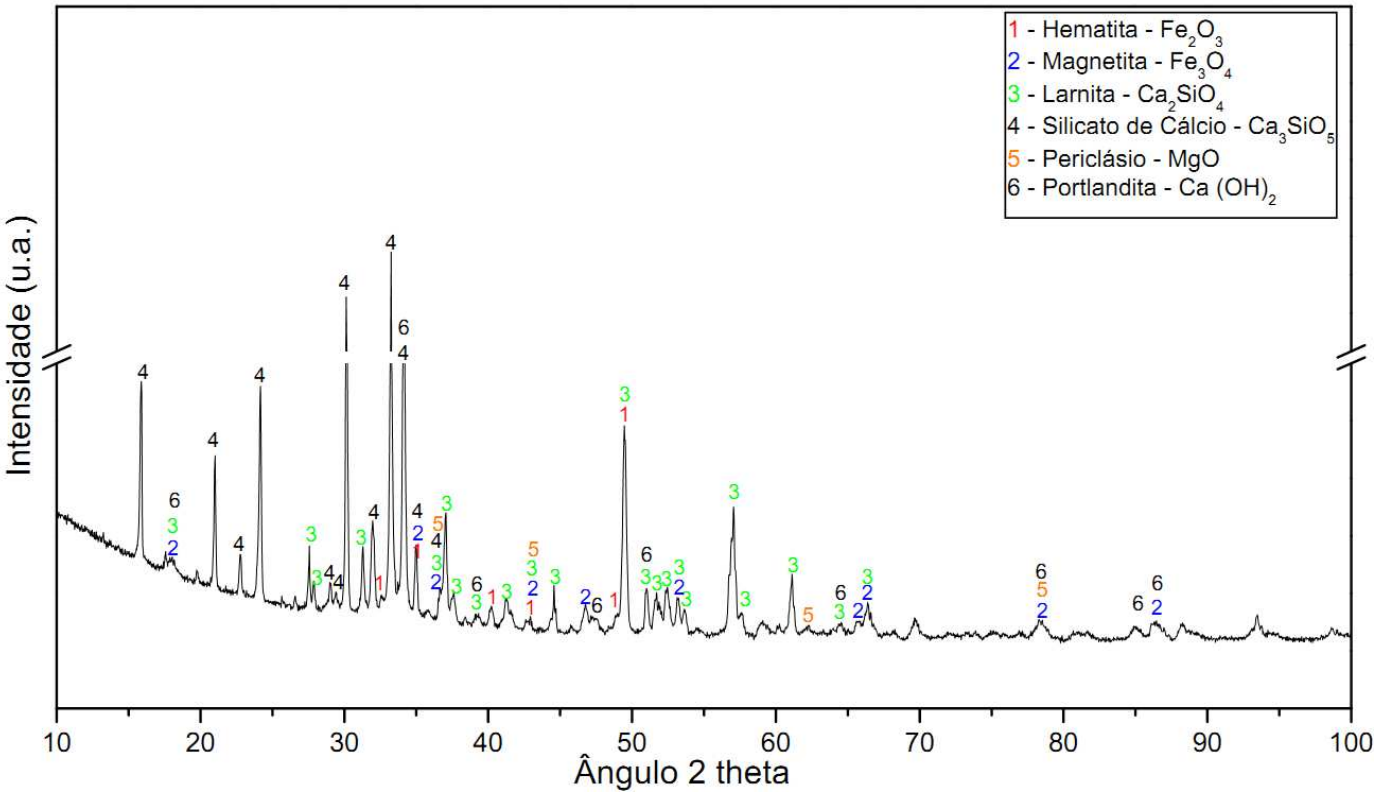


Figura 27 – Difratograma de análise de Raios - X da escória de Conversor LD.

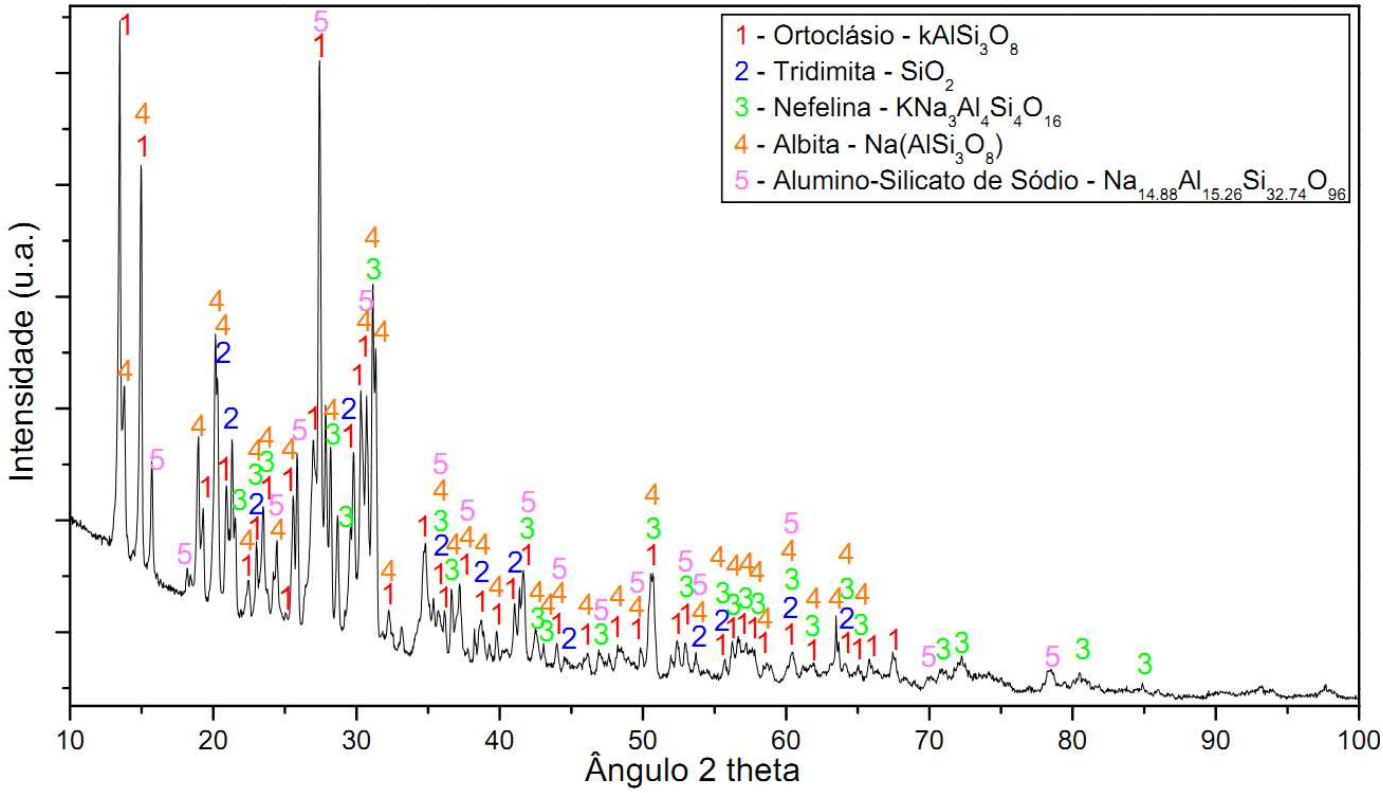


Figura 28 – Difratograma de análise de Raios –X de Sodalita Nefelínica.

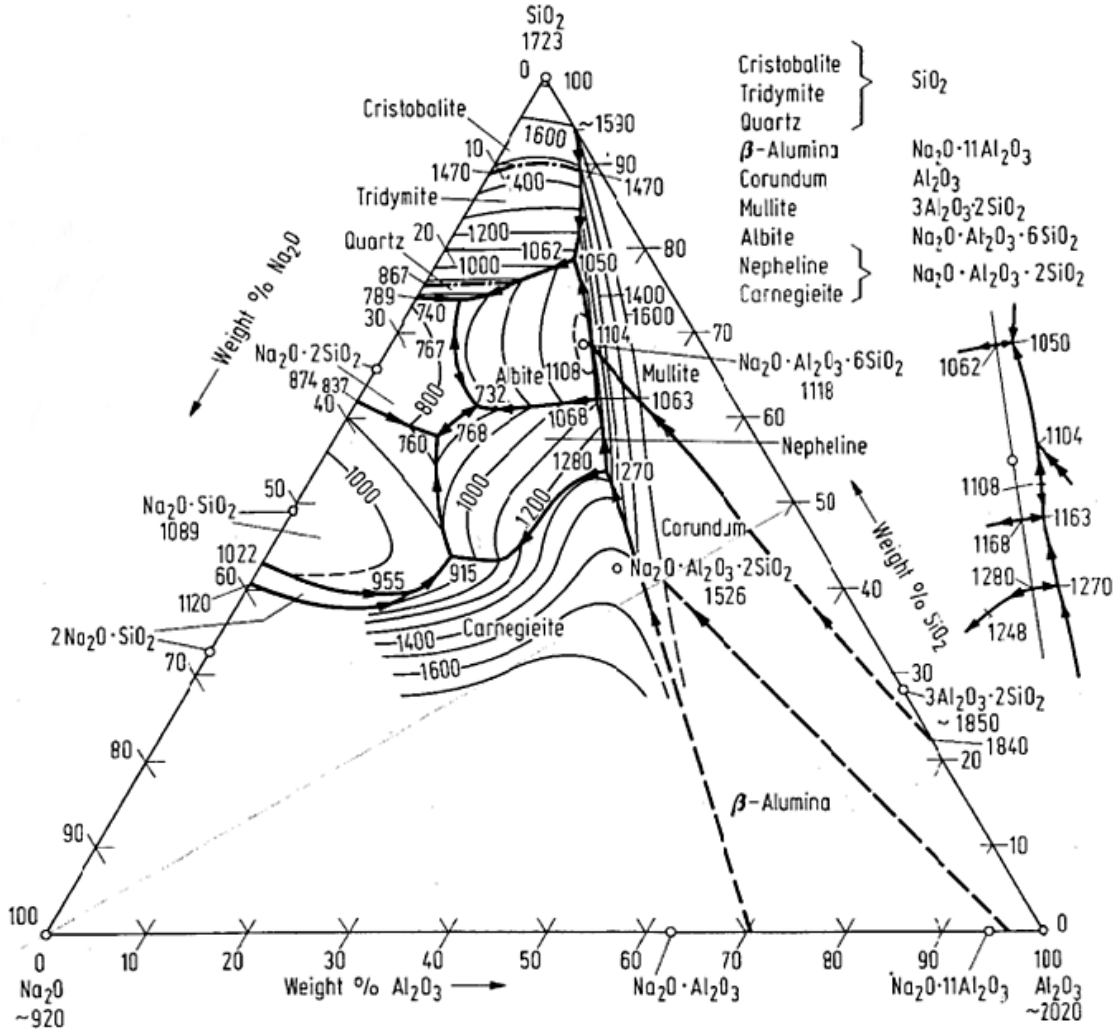


Figura 29 – Diagrama de fases do ternário SiO_2, Al_2O_3 e Na_2O mostrando a superfície *liquidus* (KOWALSKI, 1981).

A Figura 30 ilustra a análise da Fluorita, com picos bem intensos o material é constituído basicamente de CaF_2 e SiO_2, em concordância com a análise química da Tabela 17.

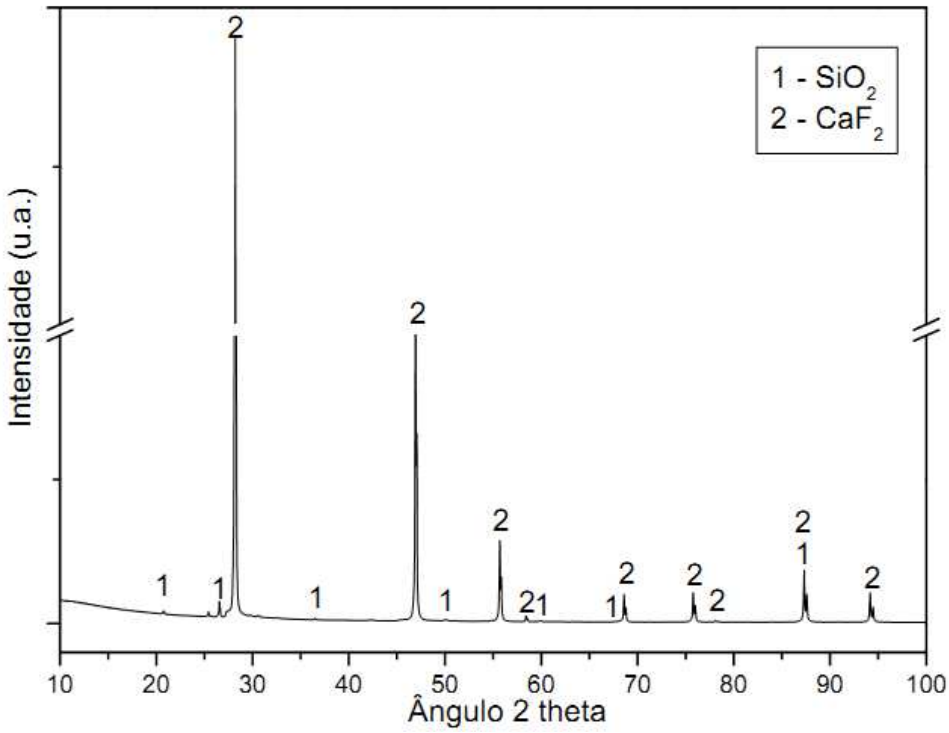


Figura 30 - Difratograma de análise de Raios –X de Fluorita.

5.3 Análise Termogravimétrica.

Inicialmente foi realizada a análise dos materiais de forma separada com intuito de verificar o comportamento individual e depois da escória com a adição de fluorita e sodalita.

As Figuras 31 a 33 ilustram os resultados da escória, Sodalita e Fluorita respectivamente.

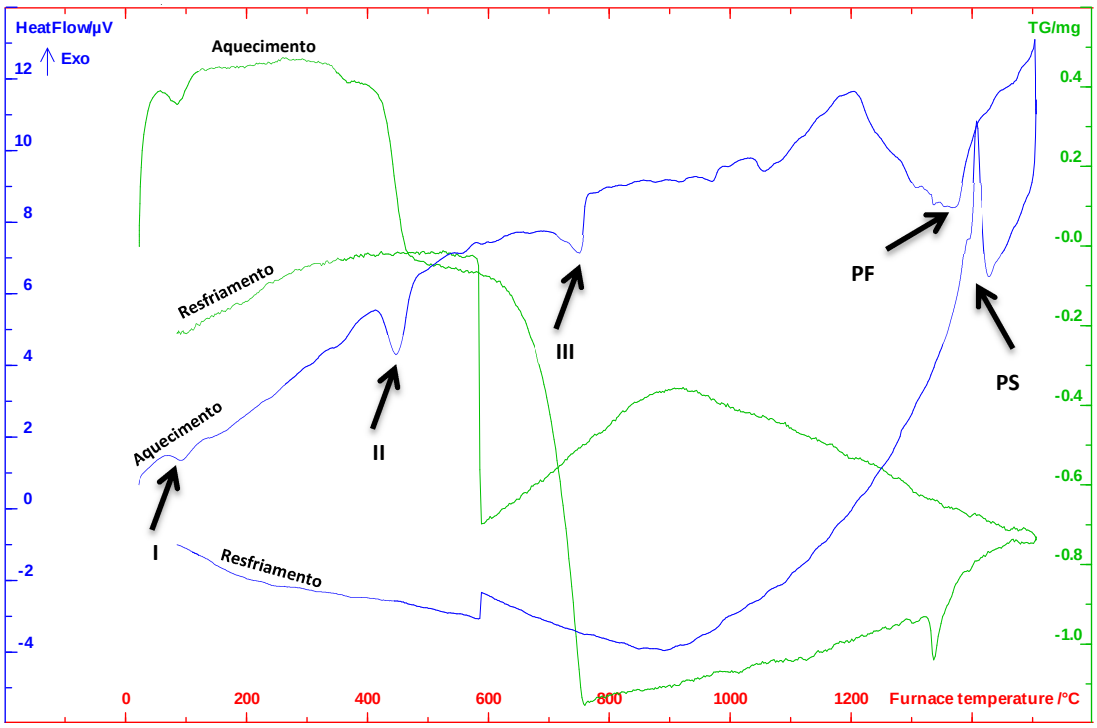


Figura 31 – Análise termogravimétrica de escória de conversor.

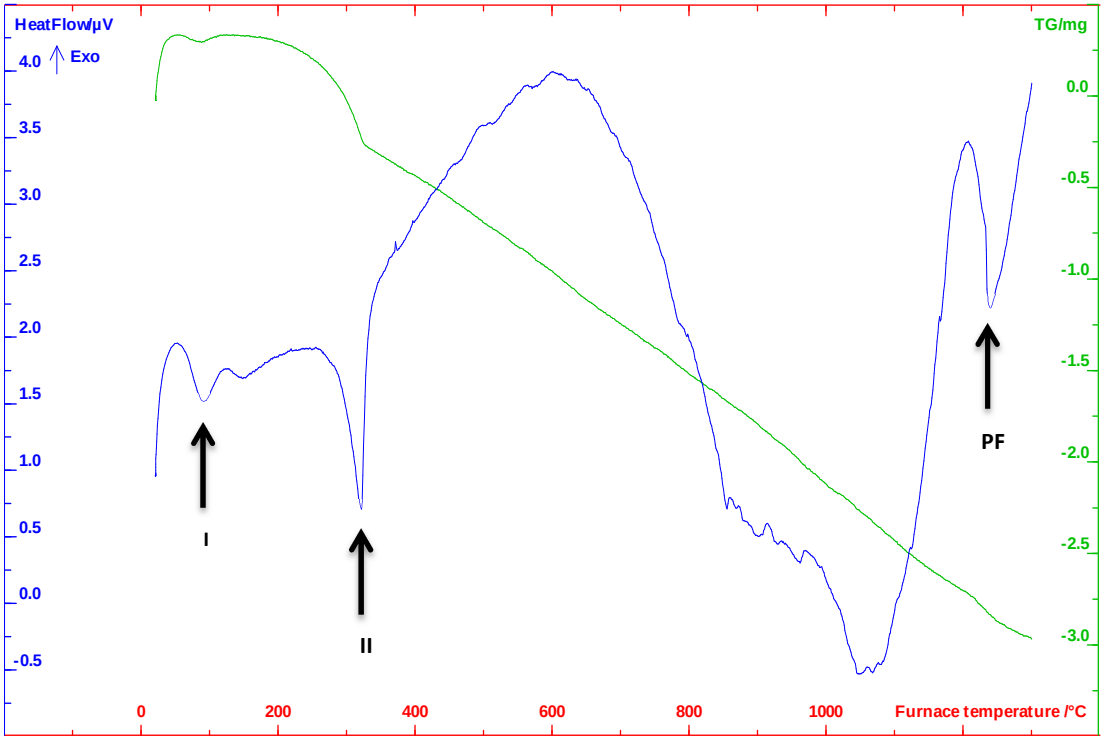


Figura 32 – Análise termogravimétrica da Sodalita Nefelínica.

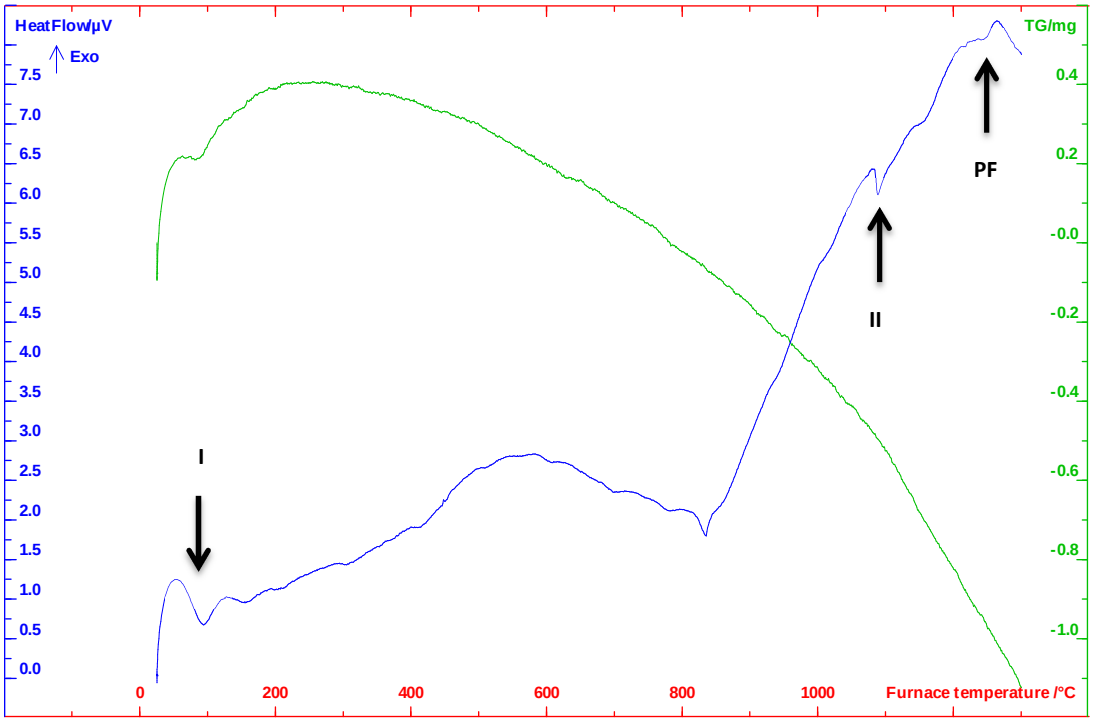


Figura 33 - Análise termogravimétrica da Fluorita.

Com base nos resultados das análises térmicas e na literatura consultada (WALIGORA, *et al.*, 2010; GRAFFITTI, 2002) chegou-se as seguintes observações:

a) Escória

O primeiro vale endotérmico da escória (ponto I Figura 31) está relacionado com a perda de água livre da amostra;

O segundo vale endotérmico (ponto II Figura 31) está relacionado com a decomposição do $Mg(OH)_2$ e $Ca(OH)_2$ identificados na análise mineralógica apresentado na Figura 27.

Ainda próximo a 750 °C (ponto III Figura 31) é observado a decomposição do $CaCO_3$.

Por volta de 1380 °C a escória se funde (ponto PF na Figura 31), em concordância com a temperatura *liquidus* de algumas fases de alumino silicatos esquematicamente representado no diagrama de fases da Figura 34.

Por volta de 1420 °C durante o resfriamento (ponto PS) é possível observar o ponto de solidificação da escória.

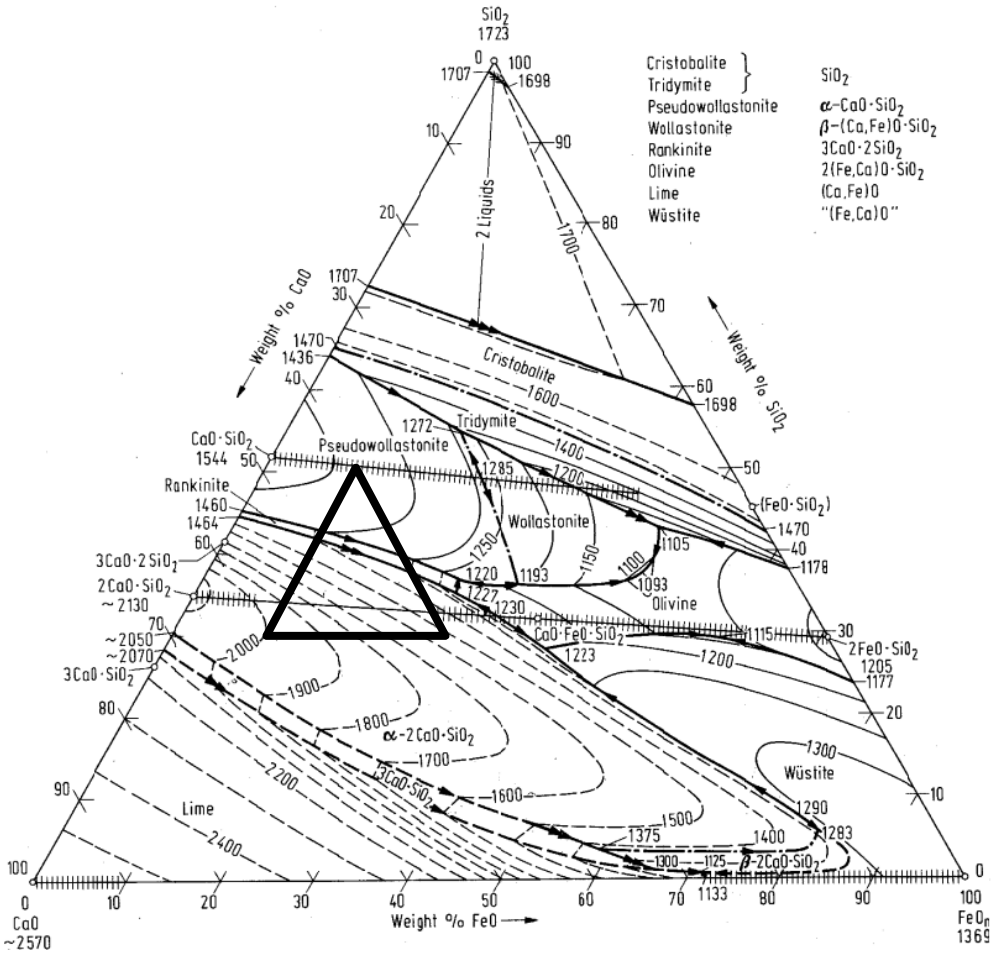


Figura 34 – Diagrama de fases do ternário CaO-FeO_x-SiO_2 (M. KOWALSKI, 1981).

b) Sodalita

Analisando a Figura 32 observa-se uma banda a 100 °C (ponto I) que pode estar associada à evaporação de água livre da amostra.

Segundo a literatura consultada (MERCURY, *et al.*, 2010) o vale endotérmico em torno de 275 °C (ponto II) está associado a decomposição da gibbsita formando uma alumina de transição (χ-Al_2O_3). Acredita-se que o caminho de reação até a completa formação de coríndon (α-Al_2O_3) seja o seguinte: Gibbsita → χ-Al_2O_3 → κ-Al_2O_3 → α-Al_2O_3.

A 1220 °C (ponto PF) está associado à decomposição da Sodalita.

c) Fluorita

Com a análise da Figura 33 é possível observar que por volta de 100 °C ocorreu à eliminação de água livre da amostra (ponto I).

Em torno de 1090 °C na Figura 33 (ponto II) o vale endotérmico pode esta associado à eliminação de água adsorvida entre as partículas.

Acredita-se que 1250 °C (ponto PF, Figura 33) está associado ao ponto de fusão da fluorita.

As Figuras 35 e 36 ilustram os resultados das análises de DTA para as misturas de escórias com os fluxantes a 1, 2, 3 e 4% em massa. É possível notar a semelhança entre a curva da escória pura ilustrada na Figura 31, já que as adições são em quantidades pequenas.

Analisando a Figura 35 é possível observar que a temperatura de fusão da escória com Fluorita em relação a escória pura diminuiu paulatinamente conforme o aumento deste fluxante.

Com adição de 1% de Fluorita a curva de DTA apresenta o vale endotérmico relativo ao ponto de fusão em torno de 1260°C. Com 2% de Fluorita a fusão foi em torno de 1230 °C, e finalmente com 3% e 4% ambos em torno de 1200 °C.

Comparando-se as Figuras 35 e 36 pode-se observar que a temperatura de fusão da escória com adição de Sodalita diminuiu, porém com menor intensidade do que a Fluorita.

Com adição de 4% de Sodalita a temperatura de fusão observada foi por volta de 1230 °C, já a temperatura de fusão para escórias com adição de 1, 2 e 3% de sodalita foi por volta de 1250 °C.

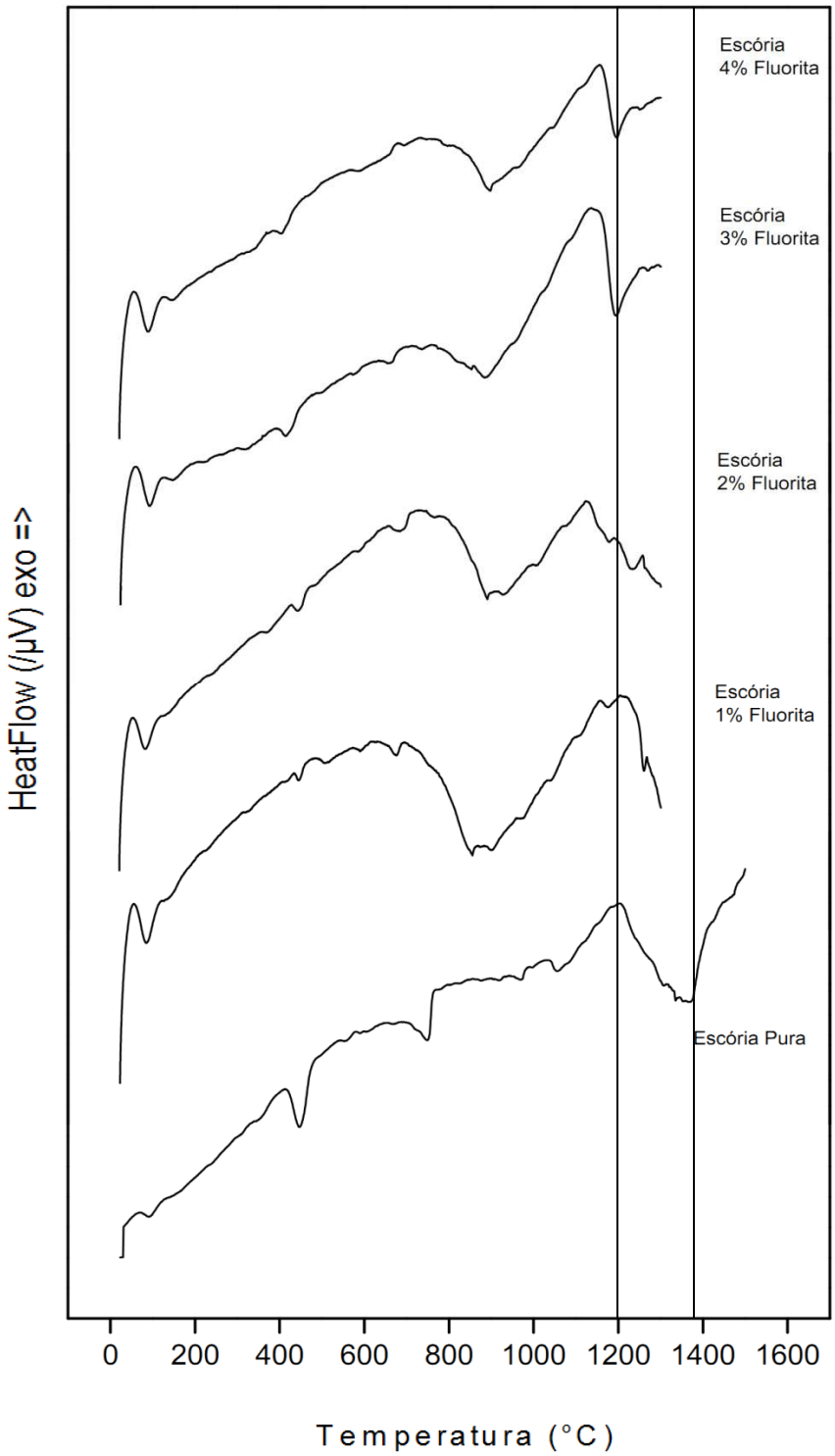


Figura 35 – DTA das misturas de escória com adição de Fluorita de 1 a 4% em massa.

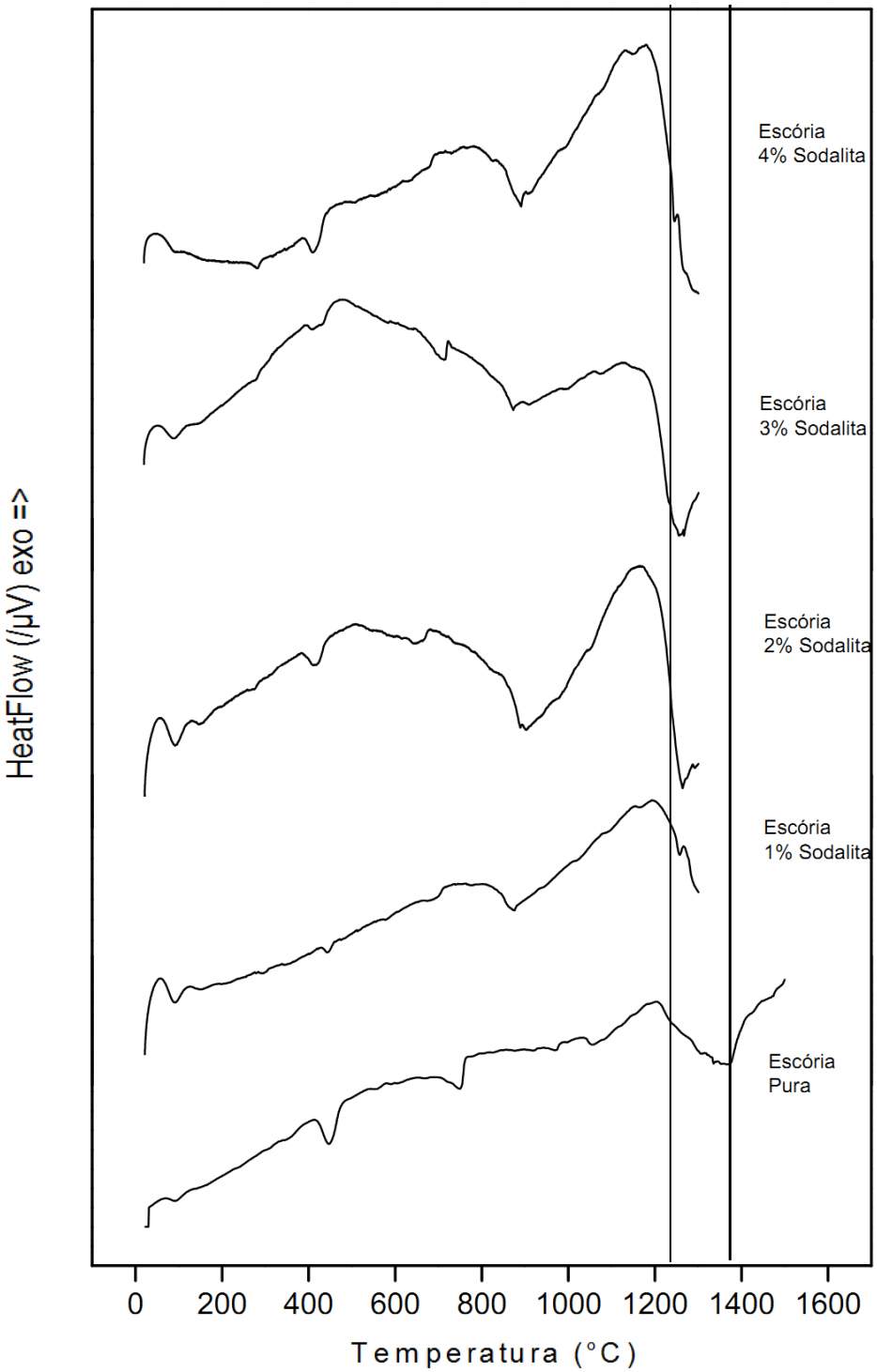


Figura 36 – DTA das misturas de escória com adição de Sodalita Nefelínica de 1 a 4% em massa.

5.4 Ensaio de viscosidade em plano inclinado.

As misturas de escória e fluxantes foram ensaiadas em plano inclinado de alumina a 1350 °C por 5 minutos. A Figura 37 ilustra o resultado obtido.

De maneira geral, os resultados mostram que a escória dopada com o fluxante Sodalita torna-se mais fluida em comparação com escória dopada com Fluorita e, como era de se esperar, mais fluida do que a escória pura.

A análise da Figura 37 mostra ainda que a adição de Fluorita não foi eficiente para o aumento do escoamento da escória, embora a adição de Fluorita tenha abaixado o ponto de fusão dessas misturas, conforme observado na análise térmica.

De forma a obter uma análise quantitativa da mudança na viscosidade das escórias dopadas bem como avaliar os experimentos de plano inclinado utilizou-se os modelos matemáticos apresentados no item 3.2.3. As Figuras 38 a 40 ilustram os resultados alcançados.

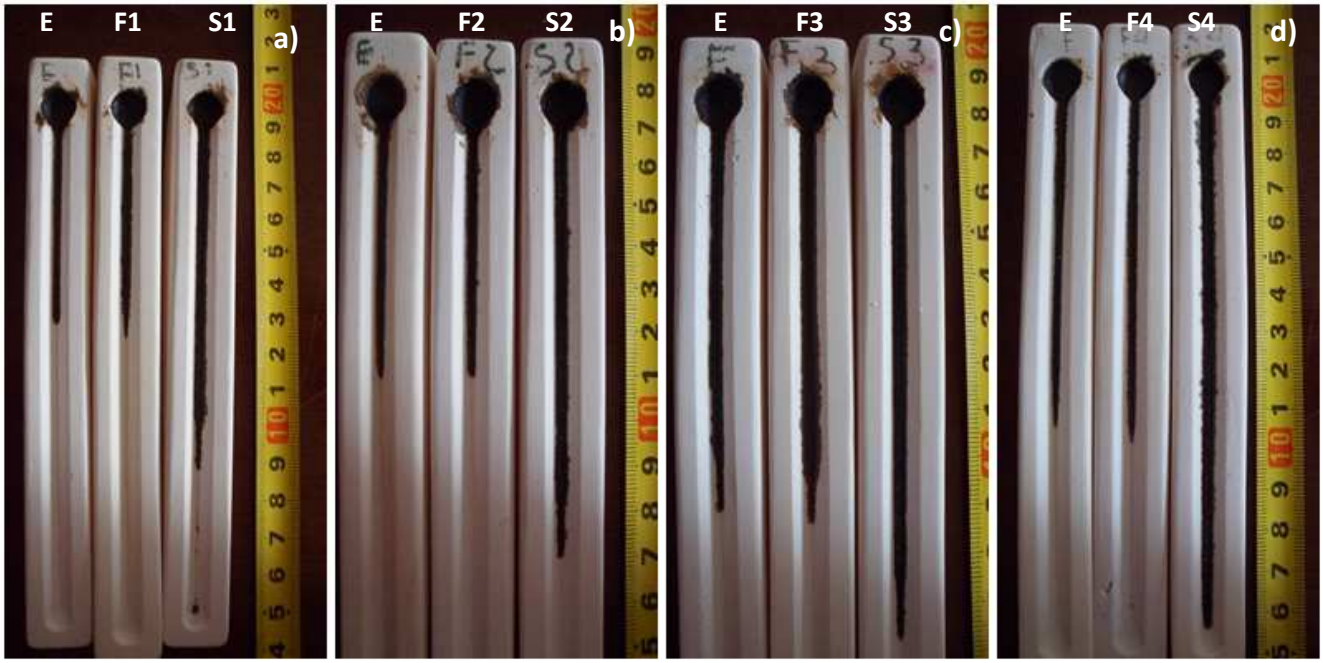


Figura 37 – Ensaio em plano inclinado a 1350 °C por 5 minutos de escória com fluxantes Sodalita/Fluorita à (a) 1% - 1S/1F, (b) 2% - 2S/2F, (c) 3% - 3S/3F e (d) 4% - 4S/4F.

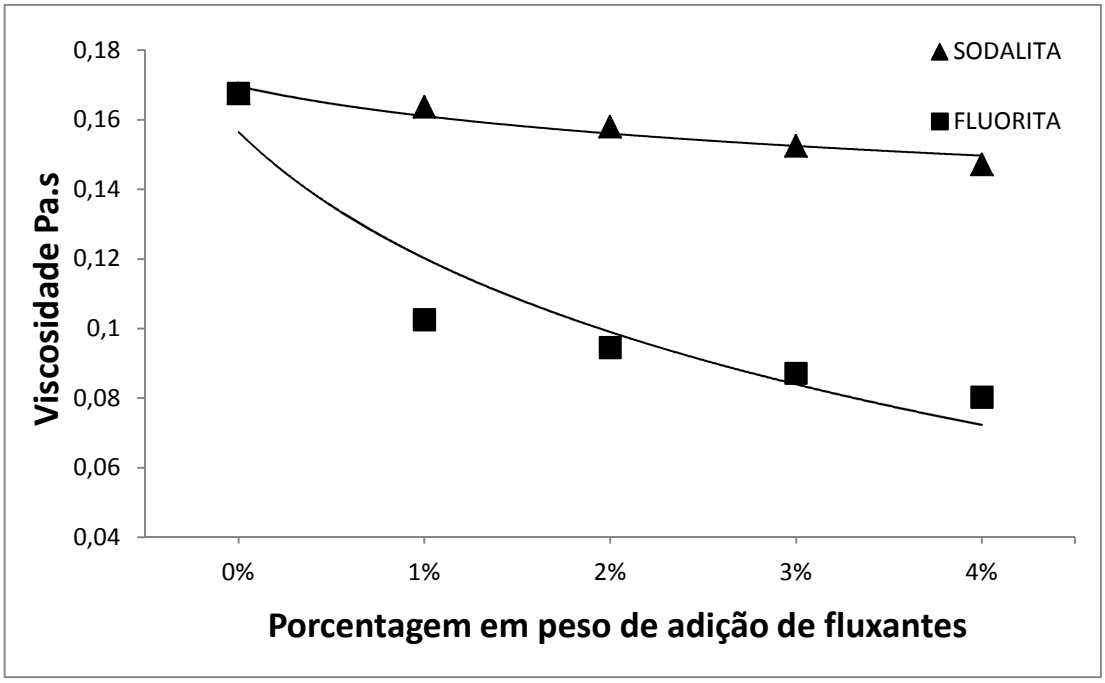


Figura 38 – Gráfico de viscosidade em função da composição de escórias de aciaria com adição de fluxantes Sodalita e Fluorita a 1600 °C calculado pelo método de Riboud.

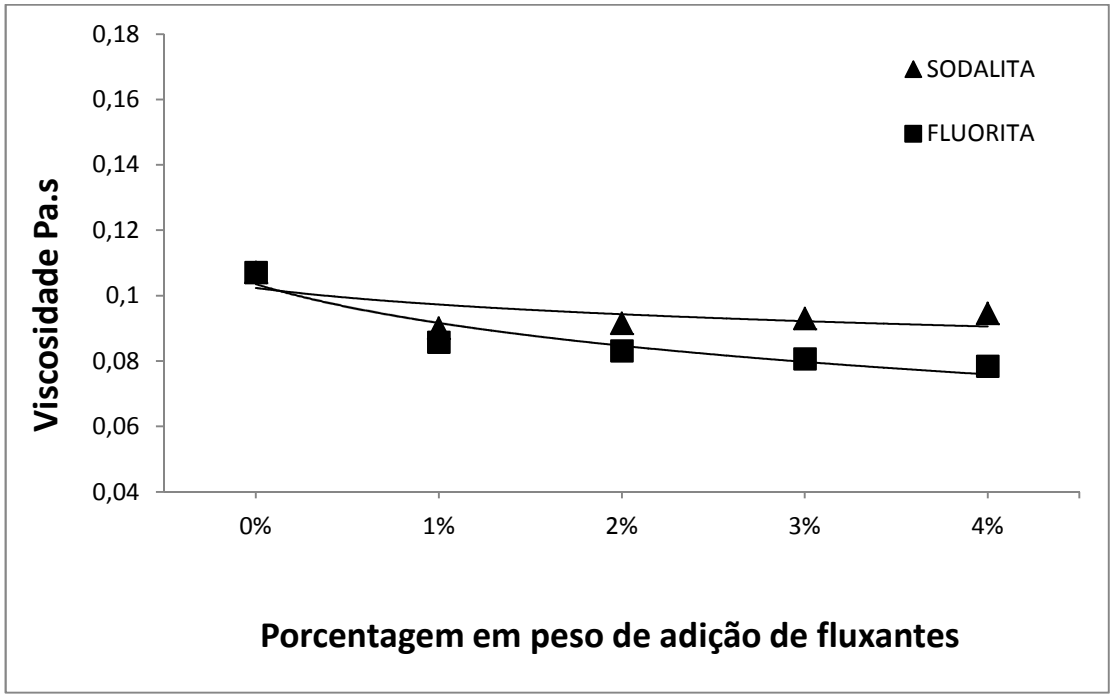


Figura 39 – Gráfico de viscosidade em função da composição de escórias de aciaria com adição de fluxantes Sodalita e Fluorita a 1600 °C calculado pelo método de Urbain.

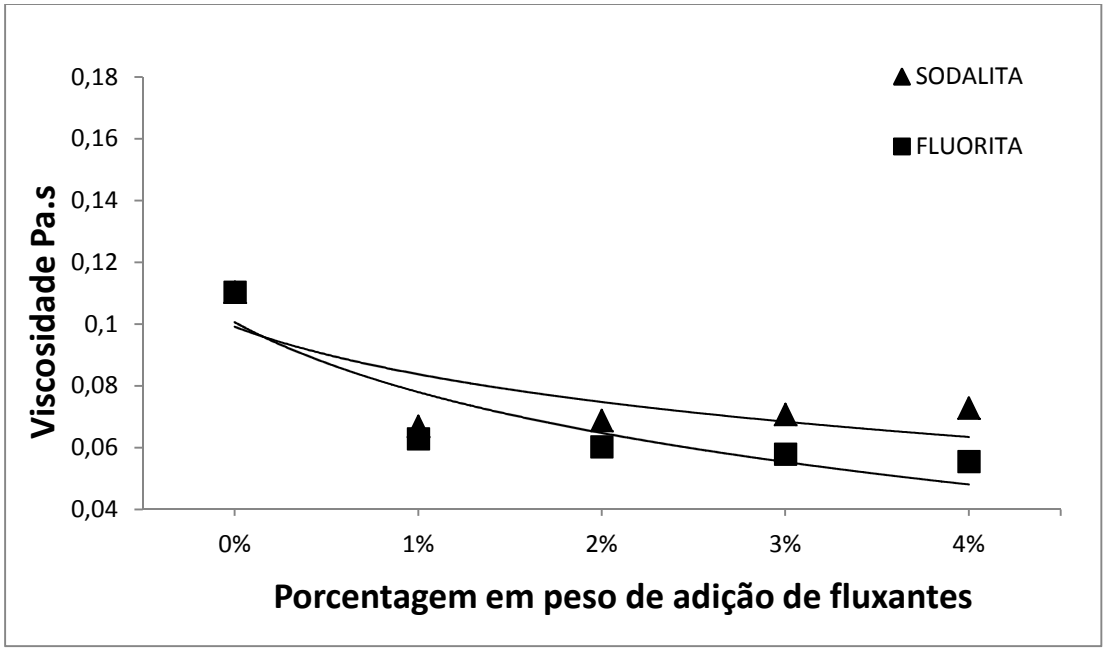


Figura 40 – Gráfico de viscosidade em função da composição de escórias de aciaria com adição de fluxantes Sodalita e Fluorita a 1600 °C calculado por método para escória de panela.

Em termos de valores absolutos os modelos matemáticos apresentaram divergências entre si, no entanto de maneira geral os modelos evidenciam que, em todos os casos, a adição de fluxante diminuiu a viscosidade da escória. Além disso, os cálculos mostram que a Fluorita é mais eficiente do que a Sodalita para fluidificar a escória contrariando os resultados de plano inclinado. Acredita-se que, para os experimentos em plano inclinado, a atmosfera estagnada com caráter oxidante do forno tenha influenciado no escoamento da escória dopada com Fluorita.

O cálculo da viscosidade pelo modelo de Riboud foi o que apresentou maior diferença entre as viscosidades da escória dopada com Sodalita e Fluorita, com forte tendência em abaixar a viscosidade conforme a adição de fluxantes.

Observa-se que pelos modelos de Urbain e o para panela de aciaria, há uma tendência da escória dopada com Sodalita em aumentar a viscosidade conforme a adição deste fluxante. Isto porque a adição de Sodalita, além de introduzir

compostos como Na_2O e K_2O que tendem a diminuir a viscosidade, tende a aumentar o teor de SiO_2 e diminuir o teor de CaO causando, desta forma, um aumento na viscosidade. Contudo é possível observar através dos ensaios de plano inclinado ilustrado na Figura 37 que conforme a adição de Sodalita há um aumento na fluidez da escória e, portanto uma diminuição da viscosidade. Assim o modelo de Riboud foi o que se adequou mais a este comportamento.

5.5 Ensaio de escorificação dinâmico

Com intuito de avaliar o desgaste que a escória dopada com fluxantes induz nos refratários de MgO-C ensaios de *finger test* foram conduzidos. Neste ensaio a frente de corrosão é constantemente removida e renovada, portanto ao final do ensaio pode-se avaliar o desgaste máximo.

A Figura 41 ilustra o resultado do ensaio obtido pelo uso da escória dopada com Fluorita (41b) e Sodalita (41c). A inspeção visual dos corpos de prova, quando comparado com o inicial (Figura 41a) demonstra claramente a diferença na intensidade da corrosão.

Para uma avaliação quantitativa usou-se a Equação 33 para o cálculo do desgaste dos corpos de prova, conforme mostrado na Tabela 18. Com os resultados obtidos pode-se notar que, para as mesmas condições de ensaio, a Fluorita foi muito mais agressiva aos corpos de prova do que a Sodalita. Isto porque a capacidade que a Fluorita tem de dissolver a cal e sua camada de ortosilicato de cálcio é tão significante quanto a dissolução do MgO e, por isso, a Fluorita é mais agressiva ao refratário. Estes resultados corroboram com a literatura abordada no item 3.3.4.1.

Outro fator importante na corrosão do revestimento refratário, conforme discutido no item 3.4.1, está relacionado com a viscosidade da escória, quanto menor é a viscosidade maior é a corrosão. Isto porque uma escoria mais fluida

penetra mais no revestimento e, consequentemente, atinge uma área maior de desgaste. Além disso, no resfriamento haverá diferença na contração entre refratário e escória infiltrada gerando tensões e consequente perda de resistência mecânica nesta região. Como observado nas imagens da Figura 41 o ataque pela Fluorita foi mais severo atingindo uma área maior, característico de uma escória mais fluida. Pode-se então inferir que a escória dopada com Fluorita é mais fluida do que a dopada com Sodalita, conforme os modelos matemáticos calculados no item 5.4 evidenciam.

Figura 41 – Corpos de prova usados no ensaio de *finger test* a) Antes do ensaio b) Ensaiados com escória e Fluorita 4% c) Ensaiados com escória e Sodalita 4% d) Comparação entre os dois ensaios.

Tabela 18 – Desgaste médio em porcentagem e desvio padrão dos ensaios de *Finger Test*.

Fluxante	Desgaste Médio (%)
Escória com 4% de Sodalita	8,85 ±1,98
Escória com 4% de Fluorita	19,44 ±1,82

Sabe-se ainda que, conforme exposto nos itens 3.2.2 e 3.4.1, quanto menor é a basicidade da escória maior será o ataque a refratários básicos. Para comprovar este fato as basicidades para as escórias utilizadas neste trabalho foram calculadas.

A Figura 42 ilustra o gráfico da basicidade ótica em função da composição das escórias dopadas com fluxantes. Para o cálculo utilizou-se a equação da basicidade ótica exposta na Tabela 3 e os valores de basicidade ótica dos óxidos recomendadas pela literatura (MILLS, 1981). Através desta figura é possível observar que a Fluorita proporcionou uma menor basicidade e como comprovado na Tabela 18 induziu a um maior desgaste do revestimento refratário.

A basicidade, de forma geral, é uma relação entre a quantidade de óxidos básicos pela quantidade de óxidos ácidos e, portanto, quanto menor for esta relação maior será a quantidade de óxidos ácidos presente na escória. Como o revestimento refratário em linha de escória é básico uma diminuição na basicidade tenderá a desgastar o refratário pela maior dissolução dos agregados de MgO.

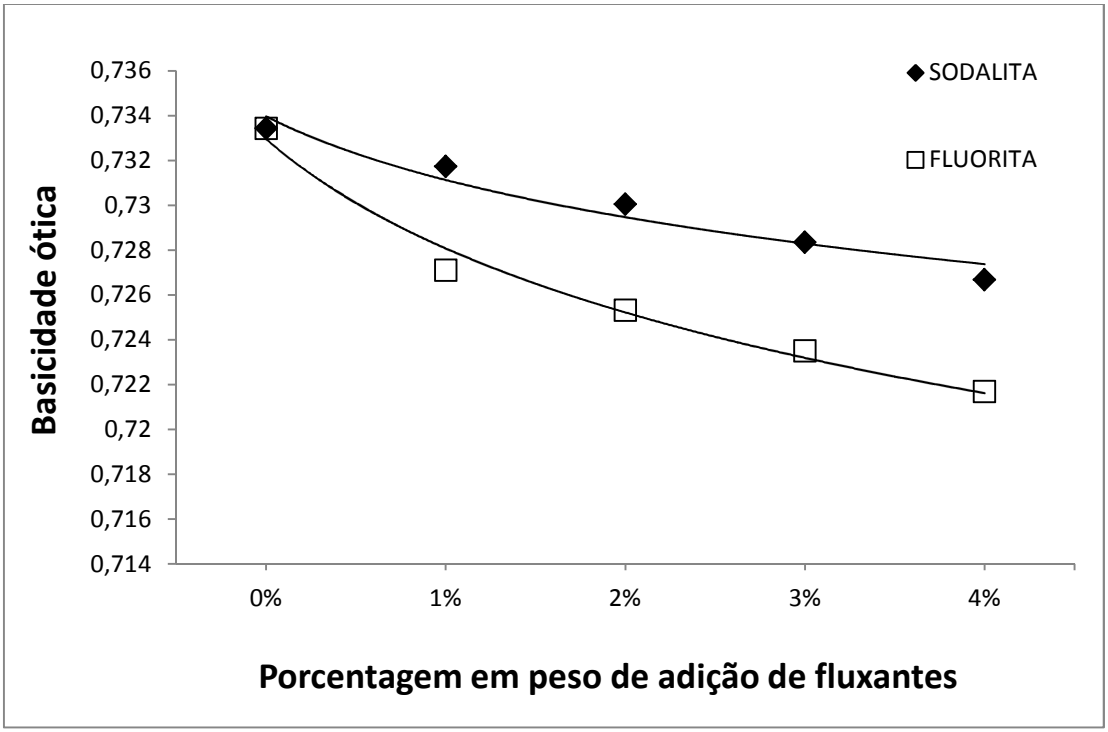


Figura 42 – Gráfico da basicidade ótica em função da composição de escórias de aciaria com adição de fluxantes Sodalita e Fluorita.

5.6 Ensaio de escorificação estático

A Figura 43 ilustra a microestrutura da interface refratário/escória obtida por análise de MEV, assim como o mapeamento composicional após ensaio de *cup test* realizado com escória com 4% de Fluorita.

Nesta micrografia não foi possível observar a penetração de escória no tijolo refratário em nenhuma região analisada, apesar do ensaio ter sido realizado por 4 horas.

A Figura 44 ilustra a microestrutura da interface refratário/escória obtida pelo ensaio de escorificação estática com escória e 4% de Sodalita em tijolo refratário de MgO-C.

Conforme pode ser visualizado na Figura 44, agregados de magnésia eletrofundidos estão envoltos por escória e não mais ancorado na matriz do refratário. Isto pode ser explicado pelo ataque químico e dispersão da matriz em

torno do agregado refratário e consequentemente penetração de escória. A Figura 45 ilustra esquematicamente o mecanismo proposto.

Acredita-se que este fenômeno foi observado apenas no ensaio com Sodalita porque o ataque com Fluorita é mais severo, inclusive nos agregados. De tal maneira que os agregados de MgO já foram consumidos e consequentemente não são observados nas micrografias, enquanto que com o fluxante Sodalita ainda é possível observar os agregados dispersos e circundados por escória.

A severidade no desgaste do revestimento refratário apresentada pelo fluxante Fluorita está associada à diferença de potencial químico entre refratário e escória dopada, já que o flúor, presente na Fluorita, é mais eletronegativo e favorece a reação entre o revestimento e a escória.

Outra evidência de que os agregados e a matriz são consumidos de forma mais severa pela Fluorita são os resultados apresentados nos ensaios de *finger test* abordados no item anterior.

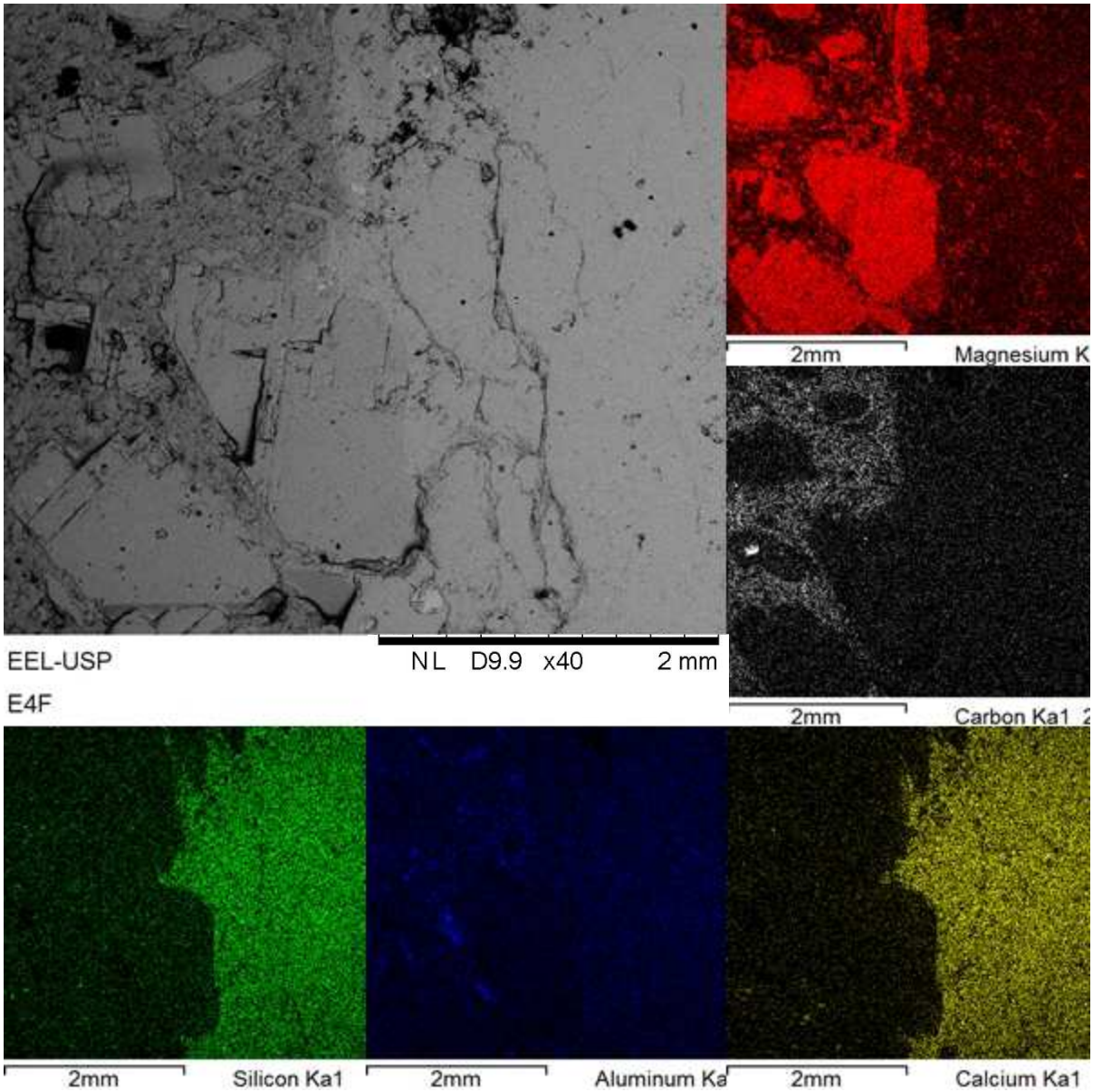


Figura 43 – Micrografia e análise composicional por MEV-EDS do ensaio com escória dopada a 4% de Fluorita realizado em cadinho de refratário MgO-C.

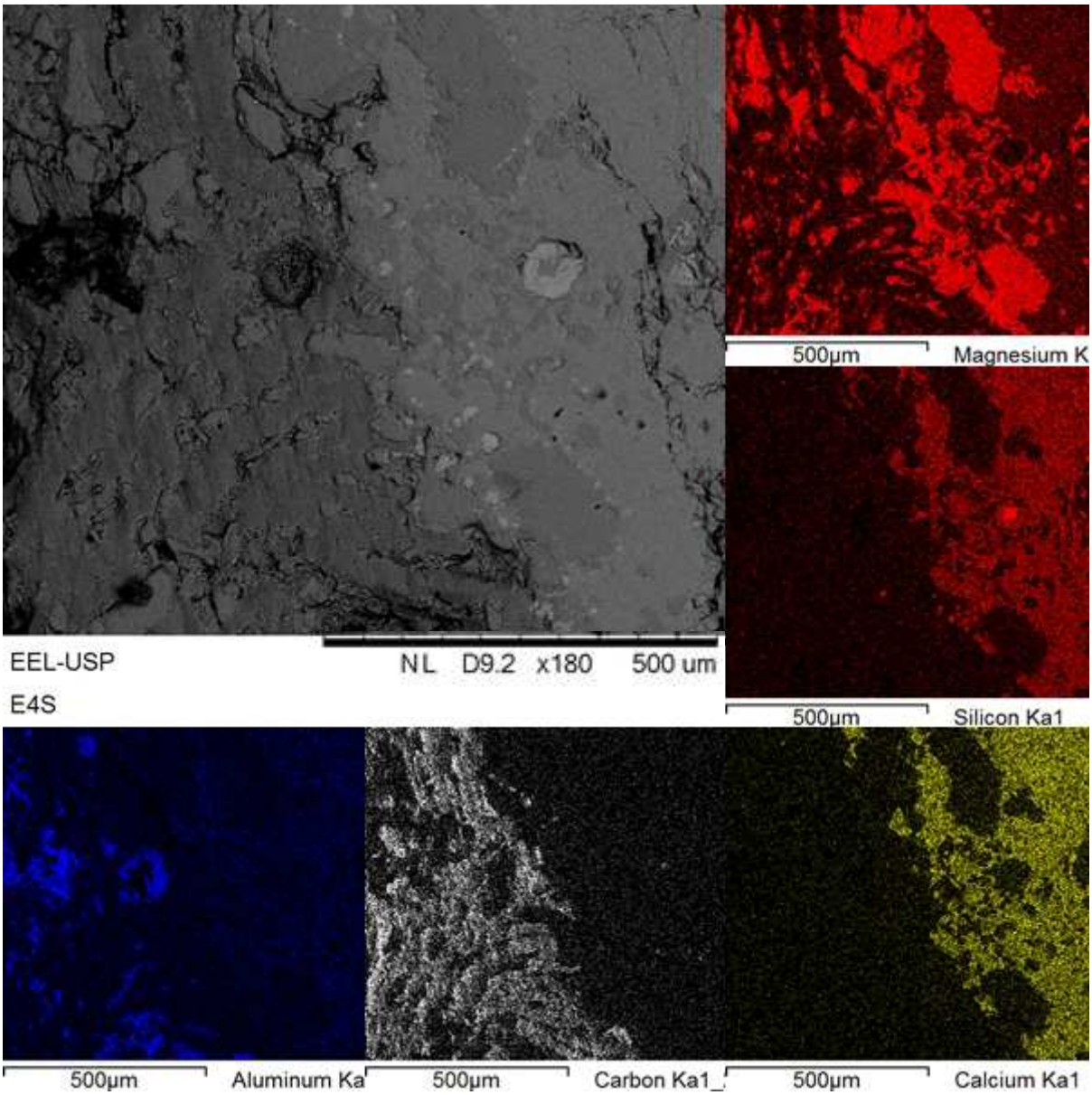


Figura 44 - Micrografia e análise composicional por MEV-EDS do ensaio com escória dopada a 4% de Sodalita realizado em cadinho de refratário MgO-C.

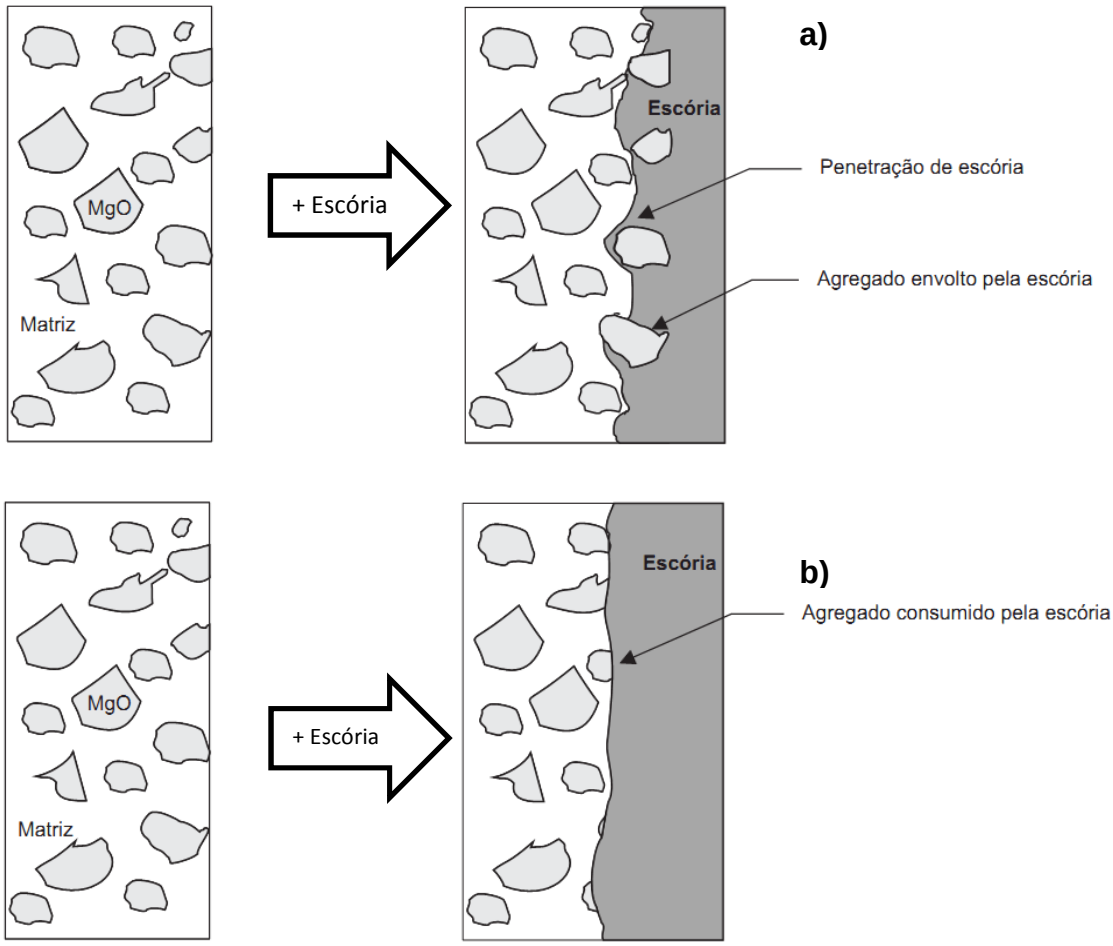


Figura 45 – Desenho esquemático dos mecanismos de desgaste do revestimento refratário de MgO-C por escórias de conversor LD dopadas com: a) Sodalita e b) Fluorita.

6. Conclusão

As análises de difratometria de raios – X demonstraram concordância com a literatura e com as análises químicas.

Os resultados de análise térmica mostraram que, em todos os casos, o uso de fluxante abaixou a temperatura de fusão em relação à escória pura e que a maior diminuição ocorreu com o fluxante Fluorita.

Em relação à viscosidade pode-se concluir que as escórias dopadas com Fluorita apresentaram menor viscosidade. Embora os resultados de plano inclinado tenham indicado a Sodalita como mais fluida. Isto foi concluído porque todos os modelos matemáticos usados neste trabalho apontam para a Fluorita como mais fluida sendo que o modelo que mais se ajustou foi o de Riboud. Além disso, a Fluorita foi mais eficiente em abaixar a temperatura de fusão e foi a mais severa em atacar os corpos de prova de material refratário indicando, desta forma, uma escoria mais fluida. Acredita-se que a atmosfera estagnada com caráter oxidante do forno tenha influenciado no escoamento da escória dopada com Fluorita.

O desgaste do revestimento refratário com o uso da Fluorita foi muito mais severo do que com o uso da Sodalita, enquanto que o desgaste com Sodalita foi de 8,85% o de Fluorita foi de 19,65% mais do dobro de desgaste. A severidade no desgaste do revestimento refratário apresentada pelo fluxante Fluorita está associada à diferença de potencial químico entre refratário e escória dopada, já que o flúor, presente na Fluorita, é mais eletronegativo e favorece a reação entre o revestimento e a escória. Além disso, comprovou-se que a Fluorita fornece uma escória com basicidade ótica menor do que a Sodalita favorecendo o ataque do revestimento refratário.

O mecanismo proposto para o ataque com o uso da Sodalita é o ataque químico e dispersão da matriz em torno do agregado refratário e consequentemente penetração de escória. Diferentemente do que ocorre com a Fluorita que é muito mais agressiva, ela consegue dissolver tanto a matriz como os agregados. Este mecanismo é intensificado pela baixa viscosidade proporcionada pela Fluorita.

REFERÊNCIAS

AMINI, S. H. Dissolution rate and diffusivity of lime in steelmaking slag and development of fluoride-free fluxes. **The Univers ity of New South Wales**. Sydney, Austrália. 2005.

AMINI, S.; BRUNGS, M.; OSTROVSKI, O. Dissolution of dense lime in molten slags under static conditions. **ISIJ International**, v. 47, n. 1, p. 32-37, 2007.

ASSIS, P. S.; A. MALYNOWSKYJ, S. A. G. P. J. N.-S. Fundamentos da desfosforação de aço em forno panela. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2002, Natal.

BARRIOS, S. R. E. A. C.; FERREIRA, M. D. A. C.; AZEVEDO, F. R. S. Considerações Metalúrgicas a Respeito da Utilização de Escórias Sintéticas em Forno Panela. In: SEMINÁRIO DE FUSÃO, REFINO E SOLIDIFICAÇÃO - ACIARIA, REFRATÁRIOS, FORNOS ELÉTRICOS, FERROS-LIGAS E FUNDIÇÃO - ABM, 26, 1994, Salvador.

BARRIOS, S. R.; COSTA, E. A. Interação Físico-Química de Escórias Sintéticas com o Refratário de Panelas de Aço. In: SEMINÁRIO SOBRE REFRATÁRIOS, 1995, Cubatão.

CAMPOS, A. A. **Desenvolvimento de Escória Sintética Sinterizada para Produção de Aços Elétricos de Grão Orientado (GO)**. 2009. 87 Folhas. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2009.

CAMPOS, V. F. **Tecnologia de fabricação do aço líquido**. Belo Horizonte: UFMG, 1980, v. 1.

GONÇALVES, W. M. **Adequação do processo de fabricação de aço ld, utilizando ferro-gusa líquido com baixo teor de silício**. 2005. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2005.

GRAFFITTI, D. F. **Avaliação do teor de cal livre em escória de aciaria elétrica**. 2002. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2002.

HOLAPPA, L. E. K. ladle injection metallurgy. **International Metals Reviews**, v. 27, n. 2, p. 53-76, 1982.

JANSSON, S.; BRABIE, V.; JÖNSSON, P. JCorrosion mechanism and kinetic behavior of MgO–C refractory material in contact with CaO–Al2O3–SiO2–MgO slag. **Scandinavian Journal of Metallurgy**, v. 34, p. 283–292, 2005.

JUCKES, L.. M.. The volume stability of modern steelmaking. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy**, v. 112, n. 3, p. 177-197, 2003.

KEKKONEN, M.; OGHBASILASIE, H.; LOUHENKILPI, S. **Viscosity models for molten slags. Helsinki School of Chemical Technology**, 2012, p.34.

LEE, W. E.; ZHANG, S. Melt corrosion of oxide and oxide-carbon refractories. **Int. Mater. Rev.**, v. 44, p. 77–104., 1999.

KOWALSKI, M., SPENCER, P. J., NEUSCHUTZ, D. Phase diagrams. In:; **Slag atlas**. 2nd ed. Dusseldorf: Verein Deutscher Eisenhuttenleute, 1981. Cap. 3, p. 21-214.

MACHADO, A. T. **Estudo comparativo dos métodos de ensaio para avaliação da expansibilidade das escórias de aciaria**. 2000. Dissertação (Mestrado) Universidade de São Paulo. 2000.

MACHADO, F. B. GRUPO DOS FELDSPATÓIDES. **Atlas de minerais e de rochas - Museu Heinz Ebert - UNESP**, 2012. Disponivel em: <http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/silicatos/tectossilicatos/ffoids.html>. Acesso em: 24 jul. 2012.

MACLEAN, J. R. et al. Potential role of feldspar/feldspathoid minerals in secondary steelmaking. **Ironmaking Steelmaking**, v. 26, n. 5, p. 406-411, 1997.

MERCURY, J. M. RIVAS; GALDINO, L. G.; VASCONSELOS N. S. L. S.; PAIVA, A. E. M.; CABRAL, A. A.; ANGELICA, R. S. Estudo do comportamento térmico e propriedades fisico-mecânicas da lama vermelha. **Revista Matéria.** v. 15, n. 3, p. 445-460, 2010.

MILLER, T. W. et al. **Oxygen steelmaking processes**. 11. ed. Pittsburgh: The AISE Steel Foundation, 1998.

MILLS, K. C. Basicity and optical basicities of slags. **In: Slag atlas**. 2nd ed. Dusseldorf: Verein Deutscher Eisenhuttenleute, 1981. Cap. 2, p. 9-20.

MILLS, K. C. Structure of liquid slags. **In: Slag atlas**. 2nd ed. Dusseldorf: Verein Deutscher Eisenhuttenleute, 1981. Cap. 1, p. 1-8.

MILLS, K. C. Viscosities of molten slags. **In: Slag atlas**. 2nd ed. Dusseldorf: verein deutscher eisenhuttenleute, 1981. Cap. 9, p. 349-402.

NICOLAE, M.; VıLCIU, I.; ZAMAN, F. X-ray diffraction analysis of steel slag and blast furnace slag viewing their use for road construction. **UPB Scientific Bulletin Series B**, v. 69, n. 2, p. 99-108, 2007.

PARK, J. H.; MIN, D. J.; SONG, S. S. The effect of CaF_2 on viscosities and structures of CaO-SiO_2(-MgO)-CaF_2 slags. **Metallurgical and materials transactions B**, v. 33B, p. 723, 2002.

PRETORIUS, E. **Introduction to slag fundamentals**. (S.L.). Process Technology Group – LWB Refractories, 2002.

PRETORIUS, E. **The effect of fluorspar in steelmaking slags.** (S.L.) Baker Refractories. 2005.

REDDY, A. S.; PRADHAN, R. K.; CHANDRA, S. Utilization of basic oxygen furnace (BOF) slag in the production of a hydraulic cement binder. **International Journal of Mineral Processing**, v. 79, n. 2, p. 98-105, 2006.

RIZZO, E. M. S. **Introdução aos processos de refino primário nos conversores a oxigênio**. Vitória: Associação Brasileira de Materiais, 2006.

RIZZO, E. M. S. **Introdução ao processo de refino secundário dos aços**. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Materiais, 2006b.

SAMPAIO, J. A.; ANDRADE, M. C. D.; BALTAR, C. A. M. **Rochas & minerais industriais:** usos e especificações. Rio de Janeiro: CETEM, 2005.

SILVA, A. L. V. C. termodynamics - termodinâmica, 2011. Disponivel em: <http://equilibriumtrix.net/indice_termodinamica.html>.
Acesso em: 12 julho 2012.

TOSSAVAINEN, M. et al. Characteristics of steel slag under different cooling conditions. **Waste Management**, v. 27, n. 10, p. 1335-1344, 2007.

TRIBE, T. S.; KINGSTON, P. W.; CALEY, W. F. Rheology and constitution of the CaO-SiO 2-MgO-CaF2 system. **Canadian Metallurgical Quaterly**, v. 36, n. 2, p. 95-101, 1997.

TURKDOGAN, E. T.; FRUEHAN, R. J. **Fundamentals of iron and steelmaking**. 11. ed. Pittsburgh: The AISE Steel Foundation, 1998.

VOLKMANN, A. Utilização a sodalita nefelínica em substituição a fluorita na aciaria da Usiminas. **Revista Metalurgia e Materiais**, v. 59, n. 533, p. 16-19, maio 2003.

WACHSMUTH, F. et al. Contribution to the structure of BOF-slags and its influence on their volume stability. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 20, n. 3, p. 279-284, 1981.

WALIGORA, J. et al. Chemical and mineralogical characterization of LD converter steel slags: a multi-analytical techiniques approach. **Materials Characterization**, v. 61, p. 39-48, 2010.

WINGE, M. **Glossário geológico ilustrado.** feldspatóide, 2001. Disponivel em: <http://vsites.unb.br/ig/glossario/index.html>.
Acesso em: 24 jul. 2012.

YILDIRIM, I. Z.; PREZZI, M. Chemical, mineralogical, and morphological properties of steel slag. **Advances in Civil Engineering**, v. 2011, p. 1-13, jul. 2011.