

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

CARLOS EDUARDO DOS SANTOS

Estudo da corrosão e da formação de faiáita em tubos refratários no processo de
vazamento de aço por pressão

Lorena
2022

CARLOS EDUARDO DOS SANTOS

Estudo da corrosão e da formação de faiáita em tubos refratários no processo de vazamento de aço por pressão

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 concentração de Materiais Metálicos, Cerâmicos e Polímeros.

Orientador. Prof. Dr. Fernando Vernilli Júnior

Versão Corrigida

Lorena

2022

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.

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado da Escola de Engenharia de Lorena, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Santos, Carlos Eduardo dos
Estudo da corrosão e da formação de faialita em tubos refratários no processo de vazamento de aço por pressão / Carlos Eduardo dos Santos; orientador Fernando Vernilli Júnior - Versão Corrigida. - Lorena, 2022.
97 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais na Área de Materiais Convencionais e Avançados) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2022

1. Faialita. 2. Refratário. 3. Escória. 4. Vazamento por pressão. I. Título. II. Vernilli Júnior, Fernando, orient.

AGRADECIMENTOS

Quero primeiramente agradecer a Deus por ter me dado o dom da vida e a oportunidade de estar aqui escrevendo este trabalho.

À minha família por ter se dedicado em me apoiar neste projeto do mestrado, não foi fácil, foram momentos difíceis no meio da pandemia, com covid e medo, quase desistindo, mas eles me apoiaram em tudo, sou extremamente grato a eles.

À minha esposa Daiana que sempre esteve do meu lado nas noites de estudo. Minha amiga e companheira nas dificuldades, muito obrigado.

Aos meus filhos Isabella e Eduardo, minha razão de viver e lutar, te amo meus queridos.

Ao professor Dr. Fernando Vernilli Jr. que me incentivou e não me deixou desistir, sempre me deu oportunidades e me ensinou muito, tudo que sei sobre refratários foi por ele. Obrigado professor por acreditar em mim.

Quero dedicar este trabalho também para meus companheiros de serviço, Rafael Moraes, Marco Aurelio e Patrícia Mijone. Sempre foram meus incentivadores e inspiradores para este projeto, jamais esquecerei.

Aos meus amigos do Demar, que me ajudaram nas análises deste trabalho, Eduardo Minto, Zizu, Marcus e Michel, vocês foram especiais demais. Obrigado por toda ajuda.

À EEL-USP pelo privilégio de fazer parte desta faculdade prestigiada, tenho muito orgulho de fazer parte desta história.

À AmstedMaxion e Togni que forneceram informações para que este trabalho fosse concebido.

RESUMO

SANTOS, C. E. dos. **Estudo da corrosão e da formação de faialita em tubos refratários no processo de vazamento de aço por pressão.** 2022. 97p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2022.

No processo de vazamento por pressão, a panela de aço líquido é posicionada em um fosso e um tubo refratário aluminoso é acoplado a uma tampa de vedação e imergido no aço até a vedação completa do fosso. O tanque é então pressurizado e o aço é vazado via tubo refratário até o molde. Após o término do vazamento, tem sido observado a presença de incrustações na parede interna do tubo refratário, material este que pode ser desprendido durante o vazamento e acarretar inclusões nos fundidos. Este trabalho investigou o material aderido na parte interna do tubo refratário usado no processo de vazamento de aço por pressão, bem como as condições para a formação deste composto. Foram caracterizados o composto formado, as escórias do processo e os materiais refratários utilizados no processo. Para identificar e quantificar a composição e as microestruturas dos materiais e dos refratários foram utilizadas técnicas como espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), difratometria de raios X (DRX) qualitativa e quantitativa e microscopia eletrônica de varredura com análise de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS). Por meio destas técnicas, foram identificadas as fases cristalinas presentes na incrustação formada, evidenciando a presença da faialita (Fe_2SiO_4). Foram identificadas as fontes geradoras dos precursores deste composto no processo e medidas de prevenção foram adotadas, culminando na redução significativa da formação desta incrustação nos tubos de vazamento de aço, tendo como consequência principal a redução de defeitos presentes nas peças fundidas.

Palavras-chave: Faialita. Corrosão. Refratário. Escória. Processo de vazamento por pressão.

ABSTRACT

SANTOS, C. E. dos, **Study of corrosion and fayalite formation in refractory tubes in the steel pressure casting process.** 2022. 97p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2022.

In the pressure casting process, the liquid steel ladle is placed in a pit and an alumina refractory tube is attached to a sealing cap and immersed in the steel until the pit is completely sealed. The tank is then pressurized and the steel is poured via the refractory tube into the mold. After the end of the casting, the presence of incrustations on the internal wall of the refractory tube has been observed, material that can be released during the casting and lead to inclusions in the castings. This work investigated the material adhered to the inner part of the refractory tube used in the pressure casting process of steel, as well as the conditions for the formation of this compound. The formed compound, the process slag and the refractory materials used in the process were characterized. To identify and quantify the composition and microstructures of materials and refractories, X-ray fluorescence spectrometry (XRF), qualitative and quantitative X-ray diffractometry (XRD) and scanning electron microscopy with X-ray dispersive energy analysis (SEM-EDS). By means of these techniques, the crystalline phases present in the formed incrustation were identified, evidencing the presence of fayalite (Fe_2SiO_4). The sources that generated the precursors of this compound were identified in the process and preventive measures were adopted, culminating in a significant reduction in the formation of this incrustation in the steel pouring tubes, with the main consequence of reducing defects present in the castings.

Keywords: Fayalite. Corrosion. Refractory. Slag. Process of steel pouring by pressure.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ilustração do Processo de vazamento por pressão descrito por Hursen.....	17
Figura 2 - Estrutura básica de um Forno Elétrico a Arco (FEA).....	18
Figura 3 - Etapas do processo de fusão do aço no FEA: carregamento (a), fusão e formação da escória (b), refino e retirada da escória (c), desoxidação e basculamento (d).	19
Figura 4 - Diagrama de Ellingham de estabilidade dos óxidos.	24
Figura 5 - Viscosidade (poise) das escórias em função da basicidade.	26
Figura 6 - Ataque da escória na superfície do refratário.....	27
Figura 7 - Perfil de concentração para difusão em estado não-estacionário. Difusão da escória no refratário.	28
Figura 8 - Área do ataque da escória no refratário.	29
Figura 9 - Perfil de velocidade do escoamento na região de entrada e no escoamento.....	30
Figura 10 - Experimento de Reynolds para ilustrar o tipo de escoamento.	31
Figura 11 - Perfil de velocidade em um escoamento completamente desenvolvido no interior do tubo.....	32
Figura 12 - Foto do tubo refratário na embalagem com comprimento de 1915 mm. Vista superior.	33
Figura 13 - Desenho esquemático do tubo com ranhuras na extremidade superior.	34
Figura 14 - Desenho esquemático do tubo montado no suporte metálico.	35
Figura 15 - Desenho esquemático do tubo montado na tampa de vazamento.	36
Figura 16 - Foto do tubo antes do uso com diâmetro inicial medido de 88,2 mm, dentro do range de trabalho de 87,5 a 89 mm.....	37
Figura 17 - Foto do tubo após o uso, com desgaste no diâmetro interno, com a medição do diâmetro interno em 87,1 mm.....	37
Figura 18 - Amostra do tubo refratário para preparação para análise no MEV.....	39
Figura 19 - Amostra polida para análise no MEV.	39
Figura 20 - Foto apresentada da vista interna do tubo de vazamento após o uso, tubo sem incrustação.	41
Figura 21 - Foto da parte interna do tubo com incrustação após o vazamento.....	42
Figura 22 - Foto da parte interna do tubo após o vazamento com incrustação no interior do tubo.	43
Figura 23 - Parte externa do tubo atacada pela escória.....	43
Figura 24 - Parte externa do tubo refratário em condições normais de processo.	44
Figura 25 - Gráfico do teor de Fe_2O_3 na escória da panela em tubos com e sem incrustação.	48
Figura 26 - Difratoograma de raios X do material aderido no tubo.	50
Figura 27 - Diagrama do sistema SiO_2-FeO . O líquido formado é o responsável pela corrosão dos refratários de sílica.	51
Figura 28 - Difratoograma de raios X da escória da corrida com material aderido no tubo.	52
Figura 29 - Local da amostra do tubo refratário.	53
Figura 30 - Borda interna do tubo refratários com marcações com ampliação de 80x.	54
Figura 31 - Outra região da borda interna do tubo analisada via MEV com ampliação de 60x.	55
Figura 32 - Análise elementar da imagem 6, silício, alumínio e ferro.	56
Figura 33 - Imagem da borda do tubo ampliada em 400x.....	57
Figura 34 - Imagem da microestrutura ampliada 400x focando em cima da camada de transição.....	57
Figura 35 - Análise elementar da Figura 34 ampliada 400x.....	58

Figura 36 - Micrografia com MEV apresentando o ponto 3 onde foi realizado o EDS focado em uma segregação de maior concentração de alumina.	59
Figura 37 - Micrografia com MEV apresentando o ponto 5 onde foi realizado o EDS focado em uma segregação de maior concentração de alumina.	60
Figura 38 - Micrografia com MEV apresentando o ponto 4 onde foi realizado o EDS focado em uma segregação de maior concentração de sílica.	61
Figura 39 - Micrografia com MEV apresentando o ponto 6 onde foi realizado o EDS focado em uma segregação de maior concentração de sílica.	62
Figura 40 - Micrografia com MEV apresentando o ponto 1 onde foi realizado o EDS em uma região da frente de corrosão mais próxima da borda do tubo.	64
Figura 41 - Análise elementar da Figura 33 ampliada 80x.	65
Figura 42 - Micrografia com MEV apresentando o ponto 6 onde foi realizado o EDS em uma região da frente de corrosão de outra região analisada da amostra.	66
Figura 43 - Região com a linha tracejada para análise de escaneamento em linha.	67
Figura 44 - Percentual elementar de alumina e sílica na região de análise.	68
Figura 45 - Percentual elementar de manganês e ferro na região de análise.	68
Figura 46 - Percentual Elementar do silício, alumínio, manganês e ferro juntos.	69
Figura 47 - Perfil de desgaste do tubo refratário.	70
Figura 48 - Diagrama do sistema $\text{SiO}_2\text{-FeO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$	72
Figura 49 - Difratoograma de raios X da sílica de casca de arroz.	83
Figura 50 - Análise do teor de Sílica na escória da panela.	85
Figura 51 - Análise do teor de FeO na escória da panela.	86
Figura 52 - Fotos comparativas das incrustações nos tubos das escórias em 2017 e 2022.	91
Figura 53 - Diagrama do sistema $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composições típicas de escórias do processo de refino do aço em FEA.	23
Tabela 2 - Índices de Basicidade usados na prática industrial.....	26
Tabela 3 - Folha de dados Técnicos (FDT) do tubo de vazamento.	33
Tabela 4 - Lista de materiais suspeitos analisados.	45
Tabela 5 - Análise química via fluorescência de raios X do material aderido no tubo.	45
Tabela 6 - Comparação da análise química via fluorescência de raios X do tubo refratário com a folha de dados técnicos do tubo.	46
Tabela 7 - Comparativo da análise química do tubo vs. o material aderido no tubo.....	47
Tabela 8 - Análise química via fluorescência de raios X das escórias.	48
Tabela 9 - Análise química via fluorescência de raios X dos materiais refratários.....	49
Tabela 10 - Principais fases cristalinas do material aderido no tubo identificadas por DRX.	50
Tabela 11 - Principais fases cristalinas das escórias identificadas por DRX.....	52
Tabela 12 - EDS do espectro 3 focado em uma segregação de maior concentração de alumina.....	60
Tabela 13 - EDS do espectro 5 focado em uma segregação de maior concentração de alumina.....	61
Tabela 14 - EDS do Espectro 4 focado em uma segregação de maior concentração de sílica.	62
Tabela 15 - EDS do espectro 6 focado em uma segregação de maior concentração de sílica.	63
Tabela 16 - EDS do espectro 1 focado em uma região da frente de corrosão mais próxima da borda do tubo.	64
Tabela 17 - EDS do ponto 6 focado em uma região da frente de corrosão de outra região analisada da amostra.	66
Tabela 18 - Medidas dos tubos antes e após o uso em condições normais de processo e com incrustação. Valores em mm.....	70
Tabela 19 - Corridas homogeneizadas com argônio.....	76
Tabela 20 - Corridas homogeneizadas com oxigênio.	77
Tabela 21 - FRX das amostras de escória com injeção de oxigênio.....	78
Tabela 22 - FRX das amostras de escória com injeção de argônio.	79
Tabela 23 - Composição química da areia base de fundição.....	81
Tabela 24 - Fluorescência de raios X da sílica de casca de arroz.	82
Tabela 25 - Composição química da massa de tampar canal.	84
Tabela 26 - Análise estatística do teor de SiO ₂ na escória.....	85
Tabela 27 - Análise estatística do teor de FeO na escória.	86
Tabela 28 - Tabela dos percentuais médios de sucata na fundição por ano.	87
Tabela 29 - Fluorescência de raios X das amostras da incrustação no tubo do período de 2017 e de 2022.	90

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	OBJETIVO.....	15
1.1.1	OBJETIVO GERAL	15
1.1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
2	REVISÃO DA LITERATURA	16
2.1	DESCRIÇÃO DO PROCESSO PRODUTIVO DE FUNDIÇÃO DE RODAS FERROVIÁRIAS.....	16
2.2	PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE AÇO NO FORNO ELÉTRICO A ARCO (FEA)	18
2.2.1	CARREGAMENTO	20
2.2.2	FUSÃO.....	20
2.2.3	REFINO E REMOÇÃO DA ESCÓRIA.....	21
2.2.4	DESOXIDAÇÃO E BASCULAMENTO	22
2.3	FORMAÇÃO DA ESCÓRIA NO FEA.....	23
2.3.1	BASICIDADE DE ESCÓRIAS	25
2.4	CORROSÃO EM REFROTÁRIOS.....	27
2.4.1	CORROSÃO QUÍMICA	27
2.4.2	CORROSÃO FÍSICA E MECÂNICA - DESGASTE POR FLUXO LAMINAR..	30
3	MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1	MATERIAIS	33
3.2	MÉTODOS	38
3.2.1	ANÁLISE ELEMENTAR POR ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)	38
3.2.2	ANÁLISE DE FASES CRISTALOGRÁFICAS POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX).....	38
3.2.3	ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA	38
4	RESULTADO E DISCUSSÃO	40
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL INCRUSTADO NO TUBO	40
4.2	ANÁLISE COMPOSICIONAL E DE FASES CRISTALINAS	45
4.3	ANÁLISE MICROESTRUTURAL POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	52
4.4	EDS DE PONTOS ESPECÍFICOS DA AMOSTRA	59
4.5	ESCANEAMENTO EM LINHA.....	67
4.6	DESGASTE INTERNO DO TUBO REFROTÁRIO.....	69
4.7	ANÁLISE DOS RESULTADOS DOS TESTES	71

5	AÇÕES REALIZADAS PARA REDUZIR A FORMAÇÃO DA FAIALITA	74
5.1	SUBSTITUIÇÃO DA HOMOGENEIZAÇÃO COM OXIGÊNIO PELA HOMOGENEIZAÇÃO COM ARGÔNIO	75
5.1.1	ANÁLISE DA ESCÓRIA COM INJEÇÃO DE OXIGÊNIO	78
5.1.2	ANÁLISE DA ESCÓRIA COM INJEÇÃO DE ARGÔNIO	79
5.2	PADRONIZAÇÃO E CONTROLE DE VAZÃO DO OXIGÊNIO NO PROCESSO DE FUSÃO DO FORNO (CONTROLE DA INJEÇÃO DE O ₂ NO BANHO) E A FORMAÇÃO DA ESCÓRIA ESPUMANTE	80
5.3	REMOÇÃO DE PONTOS DE INCLUSÃO DE SÍLICA NO PROCESSO	80
5.3.1	ELIMINAÇÃO DA ADIÇÃO DE AREIA BASE ANTES DO VAZAMENTO ...	81
5.3.2	REDUÇÃO DA ADIÇÃO DE CASCA DE ARROZ CALCINADA NO ISOLAMENTO TÉRMICO	82
5.3.3	SUBSTITUIÇÃO DA MASSA DE TAMPAR CANAL	83
5.4	RESULTADO DAS ANÁLISE DAS ESCÓRIAS APÓS A IMPLEMENTAÇÃO DAS MELHORIAS NO PROCESSO	84
6	CONCLUSÃO	88
7	TRABALHOS FUTUROS	90
7.1	INTERAÇÕES DE NOVOS ELEMENTOS NA FORMAÇÃO DE INCRUSTAÇÕES NO REFRAATÁRIO	90
7.2	DESENVOLVIMENTO DE NOVOS REFRAATÁRIOS	92
	REFERÊNCIAS	93

1 INTRODUÇÃO

A origem do processo de fundição remete aos primórdios da civilização. Há exemplos do processo de fundição aplicados a alguns objetos de cobre representando certos animais ou vasos na Mesopotâmia de 3500 aC. Estes fatos comprovam que é uma das tecnologias de fabricação mais antigas que existem. Essa tecnologia passou por um grande desenvolvimento durante a Segunda Guerra Mundial no século XX, até atingir a capacidade de produzir peças fundidas para as indústrias aeroespacial, aviação, médica e, posteriormente, em diversas indústrias (NUNES, 2021).

Fundição é um processo no qual metal fundido, no estado líquido, flui pela força da gravidade, ou por ação de outra força, em um molde em que ele solidifica com a forma da cavidade do molde. O termo fundido é aplicado ao componente ou peça obtida por esse processo (GROOVER, 2014).

A fundição é uma das tecnologias mais comumente usadas para a fabricação de peças e componentes de metal. As transformações dos metais e ligas em peças para utilização em elementos e conjuntos mecânicos são inúmeras e variadas. É evidente que a fundição é acompanhada por diversos processos e etapas, onde a escolha adequada de cada passo depende da geometria da peça, do tipo de liga a ser fundida, do número de peças a ser produzida e da qualidade superficial desejada. (BALDAM; VIEIRA, 2014).

O estudo em questão ocorre no processo de fundição que utiliza a técnica de vazamento sob pressão controlada em molde de grafite, conhecido como processo Griffin utilizado para fabricação de rodas ferroviárias.

Este processo utiliza sucata de aço como matéria prima para elaborar o aço ferroviário, que é derretido no Forno Elétrico a Arco (FEA). O FEA utiliza eletrodos de grafite para formar um arco elétrico e assim derreter a sucata. Depois da fusão do metal, ocorre o refino do aço, etapa onde ocorre a remoção das impurezas através da escória, processo conhecido como formação da escória espumante.

Com a remoção parcial da escória, inicia o processo de desoxidação do aço e o acerto da composição química adicionando os elementos de ligas no metal líquido conforme especificação dos aços ferroviários.

Com a composição química aprovada, o aço líquido é vertido para um recipiente metálico revestido de material refratário conhecido como panela, onde ele é transportado até a estação de vazamento.

A panela com aço líquido é içada pela ponte rolante e colocada em um fosso na estação de vazamento, chamado de tanque de vazamento. Após o posicionado da panela no fosso, utiliza-se uma tampa metálica revestida de material refratário para realizar o fechamento e pressurização do tanque de vazamento. É utilizado um tubo refratário acoplado a esta tampa de vazamento. É por meio deste tubo refratário que o aço líquido é transportado até o molde de grafite. A cada pressurização do tanque, é vazado um molde de grafite, no qual retira-se o molde preenchido com aço e posicionando um novo molde vazio, em um processo de linha de produção contínuo. Este transporte de aço até o molde ocorre diversas vezes até um nível mínimo de aço na panela, conhecido como pé de banho (CAMPBELL, 2015).

O processo de vazamento sob pressão tem como objetivo, capturar um aço líquido mais puro do interior da panela, evitando as inclusões cerâmicas, gases e outras impurezas como por exemplo, a escória e palha de arroz calcinada, que geralmente ficam flotando na parte superior do banho, próxima a linha de escória (CAMPBELL, 2015).

Porém, decorrente do processo de elaboração do aço, nas etapas do refino e da desoxidação, forma-se escórias, que dependendo da sua composição, pode variar seu caráter químico entre ácido e básico. Essa basicidade da escória pode causar corrosão química no refratário, dependendo da característica básica ou ácida do refratário.

A corrosão química causada pela escória é normalmente a principal causa de destruição de refratários e, provavelmente, a componente mais difícil de ser controlada. Outros fatores, como a corrosão física e mecânica do fluxo do aço, também contribuem na degradação do refratário, gerando tensões no revestimento (BRAGANÇA, 2012).

Tanto a corrosão química quanto a corrosão física e mecânica ocorrem no processo de vazamento sob pressão, principalmente no tubo refratário de sucção, formando uma incrustação na parede interna do tubo, produto da corrosão, o qual é arrastado pelo fluxo metálico, gerando inclusão no produto vazado e denegrindo as propriedades físicas e químicas do tubo refratário e do fundido.

1.1 OBJETIVO

1.1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é entender o mecanismo que formam as fases cristalinas geradas neste processo de corrosão, e compreender as causas que geram a degradação dos tubos refratários. Além de propor ações corretivas para minimizar os efeitos desta corrosão no tubo.

Tendo como justificativa o fato que historicamente, é observado que o índice de inclusão cerâmica em peças produzidas por vazamento sob pressão aumenta simultaneamente com o aumento de incrustações nos tubos refratários de vazamento, gerando perdas significativas na produção.

Em adição, este estudo irá proporcionar a geração de publicações técnicas e científicas, pois não foi encontrada na busca bibliográfica realizada para a geração deste documento, alguma literatura específica em corrosão em tubos refratários para vazamento de aço sob pressão.

1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Auxiliar na prevenção do surgimento de incrustações no tubo refratário no processo de produção de vazamento sob pressão, uma vez que identificada das causas da formação destas incrustações no material refratário.

Servir como base para orientação de novas análises de outros elementos que podem interagir no processo de corrosão.

Fornecer informações necessárias para o desenvolvimento de um refratário mais adequado para as condições operacionais atuais.

Dar suporte para desenvolver o mercado nacional para este tipo de insumo refratário, que atualmente, é 100% importado.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 DESCRIÇÃO DO PROCESSO PRODUTIVO DE FUNDIÇÃO DE RODAS FERROVIÁRIAS

Um dos desenvolvimentos mais notáveis em alta temperatura da fundição sob pressão é o famoso Processo Griffin para material rodante ferroviário de aço ilustrado na Figura 1, descrito por Hursen (1955). Faz uma comparação interessante com o uso do processo para ligas de alumínio. Neste processo, o recipiente metálico revestido de refratário, chamado de panela, é içado pela ponte rolante e colocado no fosso de pressurização, chamado de tanque de vazamento, localizado na estação de vazamento. A panela, que pode conter até 17 toneladas de aço alto carbono líquido, é então selada no tanque de vazamento através de uma tampa de vazamento com um tubo refratário acoplado na tampa (CAMPBELL, 2015).

No momento do selamento do tanque, a escória superficial é removida, caso haja, e o tubo é mergulhado no aço. Para evitar a perda de temperatura do aço, no momento do selamento do tanque depois que o tubo é submerso pela metade no aço, joga-se palha de arroz calcinada para fazer uma camada de isolamento térmico.

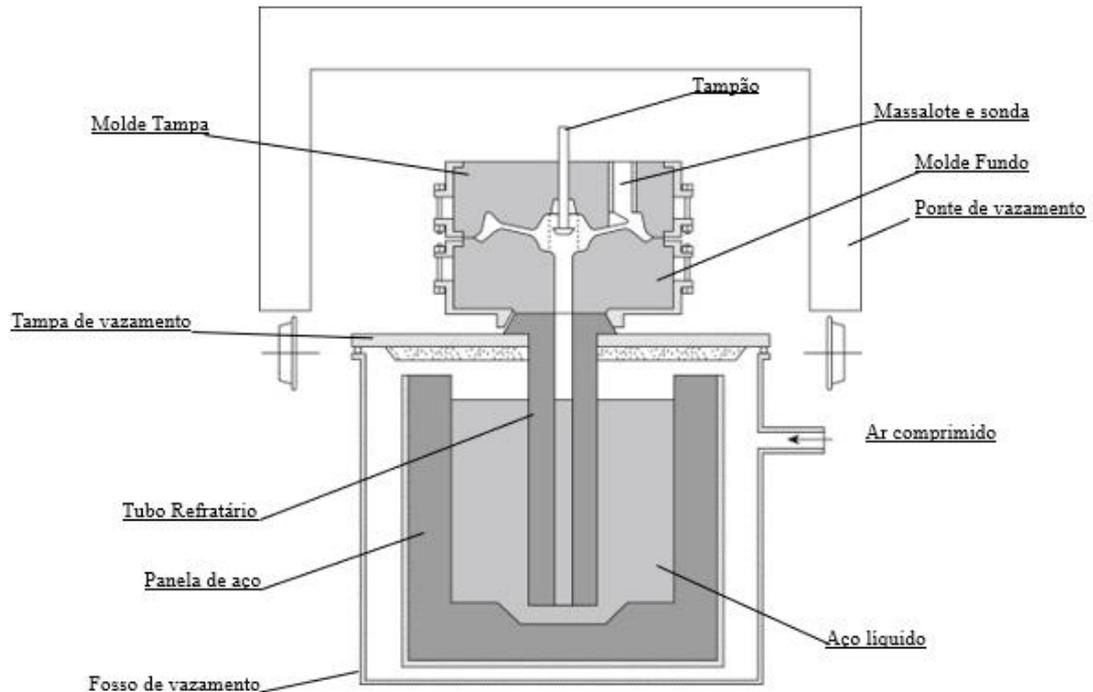
Neste processo de vazamento, as matrizes são usinadas em grafite, para garantir uma maior precisão dimensional das peças e por ter um poder de solidificação mais rápido que os convencionais moldes de areia. As matrizes são divididas em moldes tampa e fundo, onde são selados antes do vazamento formando um conjunto (CAMPBELL, 2015).

Com o selamento do tanque de vazamento, o conjunto de moldes é colocado logo acima da tampa de vazamento, alinhando o orifício do tubo de vazamento com o canal de vazamento do molde fundo. Depois desse alinhamento do molde, o tanque é pressurizado e o enchimento do molde é iniciado.

A grande diferença de densidade entre o aço e os defeitos de flutuação, como bolhas, rastros de bolhas, óxidos aprisionados, inclusões refratárias e não metálicas, estimula esses materiais a flutuar para superfície do banho de forma relativamente rápida, de modo que durante o processo de vazamento do molde, processo ao qual o aço é transferido do interior da panela para o molde através do tubo refratário, não necessariamente gere danos permanentes ao refratário. Depois que o metal líquido foi transferido para o molde, os defeitos de flutuação arrastados rapidamente flutuam para longe do fundo da panela, onde a entrada para o tubo ascendente está localizada. Assim sendo, pouco ou nenhum sedimento é

esperado. Assim, uma boa qualidade de aço teve oportunidade de se desenvolver neste local antes do enchimento da próxima peça fundida (CAMPBELL, 2015).

Figura 1 - Ilustração do Processo de vazamento por pressão descrito por Hursen.



Fonte: CAMPBELL, 2015.

Na prática, o processo é extremamente automatizado e produtivo. Os moldes chegam automaticamente em um carro de transferência, rolando em uma pista e são posicionados automaticamente na estação de vazamento. O preenchimento do molde com aço é realizado com temperaturas acima de 1600°C . Quando o volume de metal atinge o topo do alimentador, uma sonda é tocada no metal e o enchimento é interrompido. O tempo de enchimento de cada molde varia dependendo do nível do aço fundido na panela e do volume de metal usado no modelo de roda a ser vazado.

Quase imediatamente após o acionamento da sonda, com o enchimento concluído, um tampão de grafite acoplado a uma haste metálica montado no molde tampa é utilizado para selar a entrada de aço do molde e fazer com que o aço fique retido no molde. Então o molde é automaticamente indexado à linha de resfriamento e outro conjunto de molde vazios é colocado no lugar para dar início a mais um vazamento. (CAMPBELL, 2015).

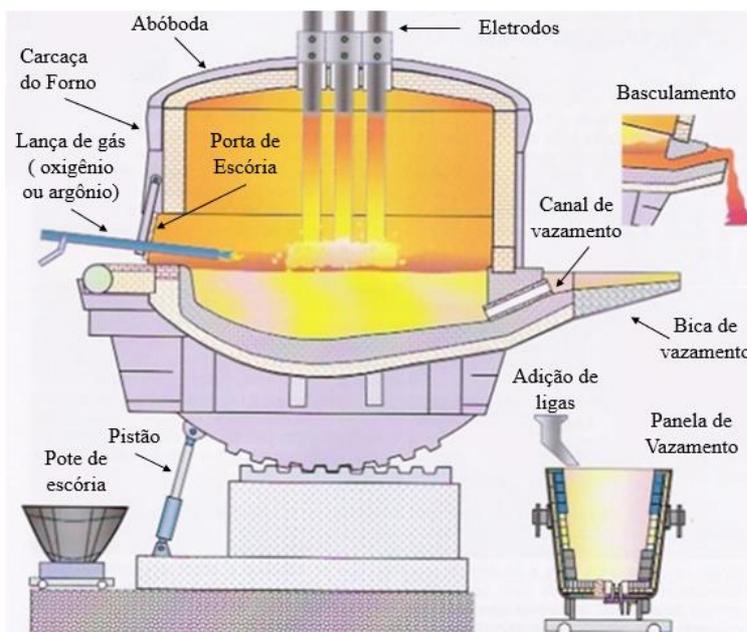
O molde cheio então é transferido para a próxima estação onde ocorre a solidificação e a extração do fundido vazado. O tempo total de vazamento dos moldes pode variar de 30 a 36 minutos e cada panela de aço pode vaziar de 18 a 22 rodas respeitando uma sobra mínima

de aço na panela, chamada de pé de banho, que é um limite de segurança do processo de vazamento por pressão. Tanto o tempo total de vazamento quanto a quantidade de moldes vazados dependem da composição dos moldes e volumes de aço vazado. Ao término do vazamento, a temperatura do aço remanescente geralmente fica na faixa de 1520 a 1545°C. Então a panela é retirada do fosso e colocada no aquecedor de panela, onde aguarda para o próximo basculamento (etapa de enchimento da panela com aço).

2.2 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE AÇO NO FORNO ELÉTRICO A ARCO (FEA)

Um dos métodos de se obter o metal líquido é através da utilização do Forno Elétrico a Arco (FEA), que utiliza sucata metálica como matéria prima para elaborar o aço. Em 1909, Paul Heroult criou o primeiro FEA trifásico de carcaça circular que ainda hoje serve de base para o design dos fornos modernos. A estrutura básica de um FEA consiste em uma carcaça metálica revestida de material refratário, uma abóboda, que é constituída de um anel metálico refrigerado e placas refratárias que fica na parte superior do forno e onde ficam montados o sistema de eletrodos, porta de escória, sistema de basculamento e exaustão de gases, canal de vazamento, bica de vazamento, sistema de controle com 3 eletrodos e injetores de oxigênio ou gases, conforme mostrado na Figura 2 (BITTENCOURT, 2015).

Figura 2 - Estrutura básica de um Forno Elétrico a Arco (FEA).



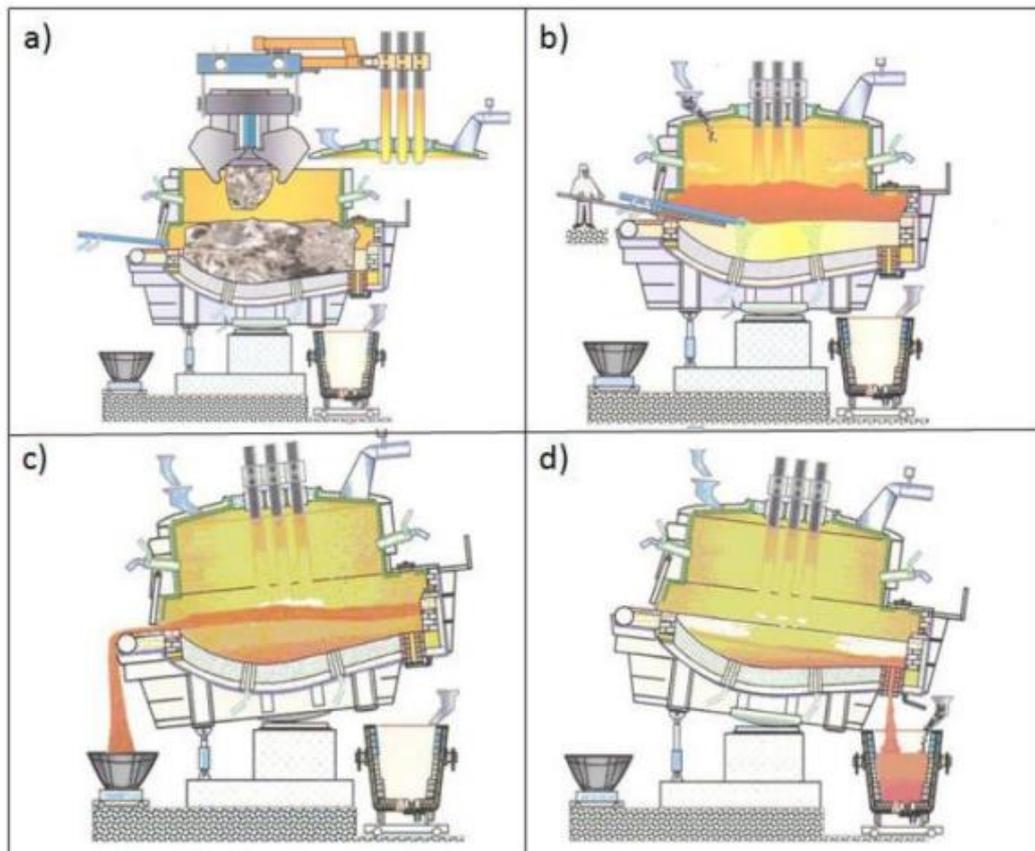
Fonte: Adaptada de RIZZO, 2005.

O princípio de funcionamento do FEA consiste da utilização de um conjunto de 3 eletrodos de grafite que gera um arco elétrico que chega a temperaturas de 5000°C no arco e essa fonte de calor faz com que a sucata aqueça até derreter.

Atualmente, 27% de todo o aço no mundo é produzido via forno elétrico a arco, tendo alguns fatores que impactam no custo final, sendo os principais: consumo energético, preço da sucata e consumo de eletrodos (CHEN, 2018).

O FEA produz aço como em um processo intermitente, que comumente é chamado de “corrida”. Existe uma sequência e um tempo para processar cada corrida. A sequência consiste nas seguintes operações: carregamento do forno com sucata e insumos como cal e carburante, fusão e formação da escória, refino e retirada da escória (c), desoxidação e basculamento (d) (BITTENCOURT, 2015).

Figura 3 - Etapas do processo de fusão do aço no FEA: carregamento (a), fusão e formação da escória (b), refino e retirada da escória (c), desoxidação e basculamento (d).



Fonte: RIZZO, 2005.

O tempo para realizar todas as etapas descritas anteriormente, desde a etapa do carregamento de sucata no forno até o basculamento do aço na panela, é comumente chamado de “tap” da corrida, e quando se prepara uma próxima corrida na sequência, esse

tempo é denominado “tap-to-tap”, ou seja, tempo total de preparo de uma corrida até o início da próxima.

2.2.1 CARREGAMENTO

Para preparar uma corrida, é definido inicialmente o tipo do aço a ser fabricado, pois a preparação do cesto de sucata com os tipos e quantidades certas de cada sucata antes da fusão é primordial para a fabricação do aço proposto, pois acarretará no tempo de preparo da corrida, ou seja, aumentando ou reduzindo o tempo de fusão, além de proporcionar boas condições de fusão da carga, garantindo maior segurança operacional e baixo custo no FEA (ROSSI, 2014)

Na central de metálicos, também chamado de pátio de sucata, é onde são montadas as cargas para o FEA, realizadas em grandes cestos com dispositivo de abertura na sola. A fim de preservar a integridade dos refratários do forno na soleira, são montados “colchões” ou camadas de sucatas com diferentes densidades. A primeira camada do cesto é composta com material de menor densidade como cavaco (resíduo do processo de usinagem), para que possam amortecer o impacto da segunda camada, formada pelas sucatas mais densas, no caso do estudo em questão, rodas ferroviárias. Para finalizar o cesto, a última camada é formada por sucata de baixa e média densidade, com o objetivo de facilitar a penetração dos eletrodos para evitar eventuais quebras de eletrodos no processo de fusão (SANTOS, 2019).

Para realizar o carregamento, o forno é desligado, o sistema de eletrodos é erguido e a abóboda é deslocada para lateral conforme Figura 3 (a). Então o cesto é içado até o forno e a carga metálica é inserida. Depois do forno carregado, a abóboda é posicionada para o fechamento do forno e o sistema de eletrodos retorna à posição de trabalho novamente. Neste processo são realizados 2 carregamentos de sucata. A adição de cal e carburante, assim como elementos de liga como o manganês, são realizados da mesma forma que o carregamento da sucata, porém em big bags.

2.2.2 FUSÃO

O processo de fusão do aço, consiste na formação do arco elétrico gerado pelos eletrodos, o qual aquece a sucata até fundir. Durante o processo de fusão, ocorre a injeção de gases paralelamente à fusão gerada pelo arco elétrico, a qual auxilia no aquecimento e fusão da carga. Comumente é utilizado oxigênio nesta etapa, e a sua injeção pode ser

realizada manualmente através de lanças ou sistemas de injeção automático, instalados no FEA. Este processo é conhecido como “corte da sucata” (enquanto a sucata estiver avermelhada). O aço fundido dentro do forno é geralmente chamado de “banho” (BITTENCOURT, 2015).

Depois da fusão do primeiro cesto, o forno é desligado e a abóboda é levantada para que possa ser realizado o carregamento do segundo cesto. A fusão é a etapa em que se inicia a formação da escória, a qual é formada pela oxidação das impurezas e de aditivos inseridos na carga ou injetados no banho, Figura 3 (b). A escória tem um papel ativo na fase de refino do forno (RIZZO, 2005).

2.2.3 REFINO E REMOÇÃO DA ESCÓRIA

O uso do FEA no processo de fusão do aço, possibilita que o mesmo seja trabalhado conforme a especificação do aço proposto, eliminando elementos indesejáveis à composição ou adicionando elementos de ligas que favorecem certas propriedades do aço. Esse processo de limpeza do aço e acerto da composição química é comumente conhecido como “refino”. (LEE, 2004; ZHANG, 2004).

A operação de refino no FEA, tradicionalmente envolve a remoção de impurezas como fósforo e enxofre, além de gases dissolvidos no banho, especialmente nitrogênio e hidrogênio (LEE, 2004; ZHANG, 2004).

O refino ocorre logo após a fusão de toda a sucata e durante este processo, como já mencionado, utiliza-se a injeção de oxigênio no banho, que irá reagir com esses elementos para formar a escória, composta principalmente de óxidos como P_2O_5 , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , FeO , CaO , entre outros (DOS ANJOS, 2010).

O caráter químico da escória pode ser tanto ácido quanto básico, e dependendo da composição química do refratário, pode ocorrer reações entre o refratário e a escória. Esse assunto será abordado com mais detalhes nos tópicos posteriores.

A escória do final da fusão é removida através da abertura da porta de escória e com uma pequena inclinação do forno, onde a escória é derramada no pote de escória e levada para a área de descarte, Figura 3 (c).

O processo de remoção da escória deve ser bem controlado, pois a relação de peso escória e aço líquido deve ser baixa, buscando um melhor rendimento da corrida, com uma menor perda de ferro para a escória. O controle dos constituintes metálicos do banho é importante, pois determina as propriedades do produto final. (RIZZO, 2006).

2.2.4 DESOXIDAÇÃO E BASCULAMENTO

Depois de terminada a primeira fase, conhecida como fase oxidante, que compreende das etapas de fusão e refino, com a retirada parcial de escória, é realizado a segunda fase, conhecida como fase redutora ou desoxidante, que compreende da etapa de desoxidação do banho.

Nesta etapa, o óxido de ferro também é formado, óxido este solúvel tanto na escória como no banho, e para reduzi-lo, adiciona-se elementos desoxidantes, na forma de ferro-ligas, no processo deste estudo de caso, utiliza-se o manganês como agente redutor. Esse processo irá gerar uma nova escória, que será menos oxidante (MORAES, 2020).

Nesta etapa, se faz necessário a homogeneização do banho, que costuma utilizar gases como oxigênio ou argônio.

Feito a adição de manganês e a homogeneização do banho, uma amostra da composição é retirada e analisada no espectrômetro de emissão óptica para realização de acertos na composição do aço. A temperatura do aço é medida via termopar de imersão no aço.

Depois da composição química analisada e dentro dos limites especificado no procedimento, inicia o processo de transferência do aço para a panela, processo conhecido como basculamento. Nesta etapa o forno é desligado, a panela é posicionada no fosso de basculamento próximo à bica de vazamento, o canal de vazamento é aberto e o forno inclinado através do pistão. O aço é transferido para a panela através da bica de vazamento e o basculamento só interrompe quando ocorre o transbordamento de aço na panela, Figura 3 (d).

Durante o basculamento é adicionado outras Ferro-ligas visando reduzir ainda mais o teor de oxigênio contido no aço além de auxiliar o aço a conseguir atingir a propriedade mecânica especificada pelo cliente. Os desoxidantes mais comuns são o silício e o alumínio. A adição desses elementos, faz com que uma camada nova de escória se forme na superfície do banho, a qual é removida em sua maioria no fosso de basculamento antes da panela ser transportada para a estação de vazamento, através da bica da panela. Então o forno retorna a sua posição normal e o processo de carregamento da sucata se inicia novamente, dando origem a um novo ciclo no FEA.

2.3 FORMAÇÃO DA ESCÓRIA NO FEA

A escória é formada durante o processo de elaboração do aço. A primeira escória citada no tópico anterior é formada durante o processo de fusão e refino do aço, como subproduto da reação do oxigênio com demais elementos presentes no banho como: Si, Al, Mg, Fe, Ca, entre outros. Esta escória tem papel fundamental no FEA, pois auxilia na absorção de contaminantes como fósforo por exemplo (ALMEIDA,2018).

Já a segunda escória é formada na fase de desoxidação do banho e tem caráter mais redutor, quando são aplicados elementos de ligas como: ferro silício e alumínio.

A escória do processo de refino do FEA é usualmente expressa em termos do percentual em peso dos óxidos presentes. A Tabela 1 apresenta composições típicas de escórias dos processos de refino do aço em FEA (DOS ANJOS,2010).

Tabela 1 - Composições típicas de escórias do processo de refino do aço em FEA.

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

Fonte: DOS ANJOS, 2010.

A oxidação começa pelos elementos com maior afinidade ao oxigênio, tais como o Si e o Al, sendo a SiO₂ formada principalmente na oxidação da sílica na sucata e no processo de desoxidação do aço, como em outras fontes de sílica como por exemplo, a areia e as impurezas presentes na sucata; e o Al₂O₃ formada pela oxidação do alumínio na sucata e no processo de desoxidação do aço, além do tijolo do fundo da panela e dos concretos em geral. No entanto, a oxidação dos demais elementos do banho com menor afinidade (Fe e Mn, por exemplo) também é realizada em conjunto com as demais (DOS ANJOS,2010).

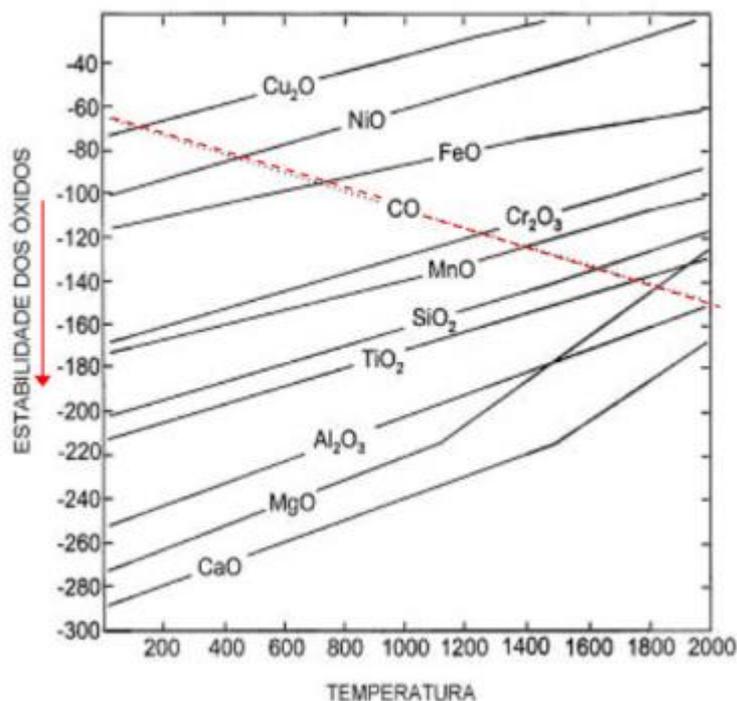
A Figura 4 traz o diagrama de Ellingham, onde demonstra a afinidade de cada elemento com o oxigênio e a ordem de preferência da reação. O diagrama de Ellingham é um gráfico da mudança na energia livre de Gibbs (ΔG°) versus a temperatura, para reações de redução de metais a óxidos.

A entalpia (ΔH) e a entropia (ΔS) são essencialmente constantes com a temperatura. Quando alguma mudança de fase ocorre, o gráfico da energia livre (ΔG°) versus a temperatura pode ser desenhado como uma série de linhas retas, onde ΔS é a inclinação e ΔH é a intersecção com o eixo y. Quando ocorre mudança de estado físico, a reação sofre

influência do calor latente, que provoca alteração na inclinação da reta no gráfico, devido a mudanças na entalpia e na entropia entre as duas regiões da reta (ROSSI, 2014).

O valor de ΔG° é negativo para a maioria dos óxidos metálicos, o que significa que a reação pode continuar sem influência. Quanto mais negativo for este valor, mais estável é o óxido (BITTENCOURT, 2015.)

Figura 4 - Diagrama de Ellingham de estabilidade dos óxidos.



Fonte: DOS ANJOS, 2010.

A Figura 4 ilustra o perfil típico de oxidação ao longo de uma corrida no FEA. O silício é completamente oxidado nos primeiros minutos de injeção de oxigênio. Já no caso do fósforo, manganês, carbono e ferro, a oxidação ocorre em maior ou em menor grau ao longo do tempo de injeção. A oxidação do ferro demanda atenção especial, pois o teor de FeO tem grande importância na determinação do rendimento metálico (ROSSI, 2014).

No momento do refino, após a fusão, o banho já se encontra no estado líquido (banho plano), com a possível exposição das paredes e abobada à irradiação do arco. Até meados da década de 80, a prática era diminuir o comprimento de arco e, conseqüentemente, a potência para elevar o banho até a temperatura de basculamento, gerando perda de eficiência e produtividade (BITTENCOURT, 2015).

Dessa forma, foi desenvolvida a prática de escória espumante, que consiste em criar uma escória que envolva o arco elétrico, absorvendo sua irradiação e funcionando como uma

barreira de proteção para os painéis refrigerados e refratários. A formação da escória espumante no processo de refino constitui uma importante etapa no FEA para redução do consumo de energia elétrica (SILVA,2006).

Para a formação da escória espumante é injetado oxigênio no banho de forma a promover a reação da Equação 1.



O FeO formado é incorporado pela escória juntamente com outros elementos oxidados (SiO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3), além do CaO e MgO. Para ocorrer a espumação são injetados materiais carburantes como, por exemplo, finos de carvão, que reagem com o FeO segundo a reação da Equação 2 (ROSSI, 2014).



Controlando a tensão superficial e a viscosidade da escória é possível reter o monóxido de carbono (CO) gerado no interior da mesma. Essa retenção de gás faz com que o volume da escória aumente, formando uma espuma (ROSSI, 2014).

A remoção desta escória ocorre logo após o processo de refino com a transferência da escória do forno para o pote de escória, com a inclinação do forno e abertura da porta de escória conforme ilustrado na Figura 3 (c).

Já a escória gerada após a desoxidação do banho, possui a função de reduzir o oxigênio do banho, por isso o caráter redutor. Como mencionado no tópico 2.2.4, após o refino, o óxido de ferro é formado e está solúvel tanto na escória como no banho. Para reduzi-lo no banho e aumentar a eficiência metálica, adiciona-se elementos desoxidantes em formato de elementos de liga como, ferro-silício e alumínio. Conforme mostrado no diagrama de Ellingham, Figura 4, esses elementos têm maior afinidade com o oxigênio, reduzindo assim o teor de FeO do aço fundido.

Contudo, a escória no processo de refino e desoxidação do aço, tem um papel importantíssimo no teor de FeO no banho e na sua eficiência metálica.

2.3.1 BASICIDADE DE ESCÓRIAS

Um indicador de processo muito utilizado na aciaria é a basicidade da escória, que verifica a eficácia das reações químicas no processo de refino do aço. (DUTRA,2018).

A Tabela 2 mostra os principais indicadores usuais de basicidade. A quantidade de CaO adicionada na carga fria é controlada para obter um índice adequado de basicidade,

visando atingir entre 2 e 2,5, valor necessário tanto para as reações de desfosforação (redução do teor de enxofre no aço) como para formação da espumação da escória. O índice de basicidade é uma função entre óxidos receptores e doadores do íon O^{2-} (MORAES, 2020).

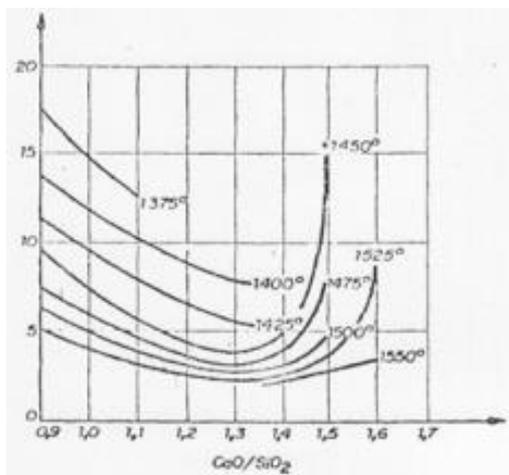
Tabela 2 - Índices de Basicidade usados na prática industrial.

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

Fonte: DOS ANJOS, 2010.

O índice de basicidade interfere na viscosidade da escória. Escórias com viscosidade mais baixas, possuem ponto de fusão mais baixo o que aumenta o poder corrosivo da escória em relação ao refratário.

Figura 5 - Viscosidade (poise) das escórias em função da basicidade.



Fonte: LÚCIO, 1985.

Caso a escória esteja saturada de CaO, haverá um aumento da viscosidade no banho, tornando a mesma menos efetiva na remoção do fósforo e outras impurezas, e dificultando a espumação (NASCIMENTO, 2008).

2.4 CORROSÃO EM REFRAATÁRIOS

Os refratários são usados em temperaturas elevadas para fins estruturais e, em muitos casos, para conter um ambiente corrosivo de alta temperatura. Este ambiente corrosivo geralmente contém fases líquidas (derretidas) que participam de reações químicas com o refratário em temperaturas elevadas, resultando em consumo ou desgaste de refratário. Normalmente não é imediatamente óbvio, mas o estado de oxidação e redução do ambiente (como condições de “redox” ou “atividade” do oxigênio) pode participar e influenciar as reações químicas que ocorrem. Junto com as reações químicas durante a corrosão, ocorrem mudanças físicas que podem ser aceleradas pelo processo de corrosão (BROSNAM, 2004).

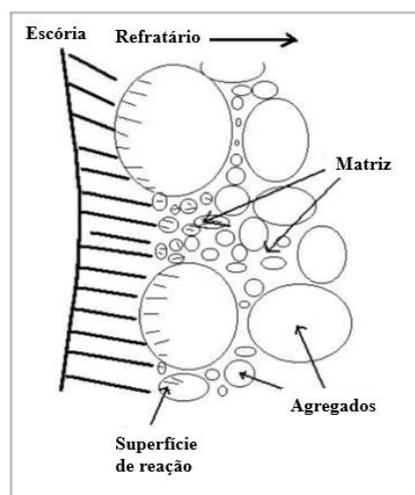
O mecanismo de degradação dos refratários é um fenômeno complexo que se dá não apenas pela corrosão química, mas também pelo desgaste físico e mecânico, mecanismos estes que atuam sinergicamente (LEE, 2004; ZHANG, 2004).

Porém a principal responsável pela corrosão de refratários é o ataque da escória, seus óxidos.

2.4.1 CORROSÃO QUÍMICA

A corrosão química dos refratários é definida como o desgaste do refratário pela perda de massa e de espessura na face exposta do revestimento, como consequência do ataque químico por um fluido corrosivo (comumente escória). No processo, a escória e o refratário tendem ao equilíbrio químico na zona de contato, onde uma superfície de reação é formada entre a interface escória e refratário, conforme ilustrado na Figura 6, (BROSNAM, 2004).

Figura 6 - Ataque da escória na superfície do refratário.



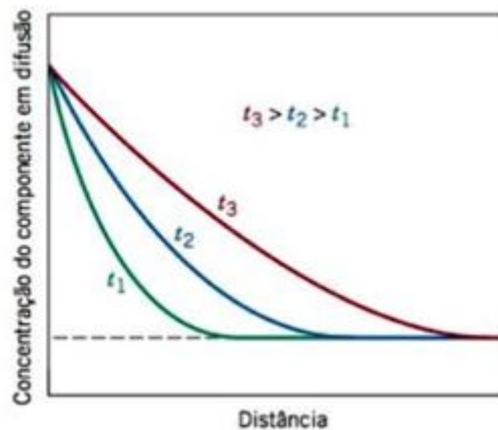
Fonte: BROSNAM, 2004.

O ataque químico ocorre pelo processo de dissolução de um refratário em uma escória por difusão molecular, pois entre o refratário e a escória tem-se a frente de corrosão e o gradiente de composição conforme mostrado na Figura 7.

Neste caso aplica-se o conceito de difusão em regime não-estacionário (condição transiente), onde o fluxo de difusão e o gradiente de concentração em um ponto específico no sólido varia com o tempo, resultando em um acúmulo ou um esgotamento, do componente que está se difundindo. (CALLISTER, 2008).

A Figura 7, mostra graficamente, a variação da concentração (C) em função da distância no interior do sólido (x) forma uma curva denominada perfil de concentração, sendo a inclinação da curva num ponto específico o gradiente de concentração. No caso da difusão no regime não-estacionário, como o fluxo difusional e o gradiente de concentração variando com o tempo, um perfil de concentração está associado a um tempo específico, sendo comum a representação de vários perfis para indicar sua variação com o tempo, onde t_1 é o tempo inicial e t_2 e t_3 tempos posteriores, com novas curvas cada. (CALLISTER, 2008).

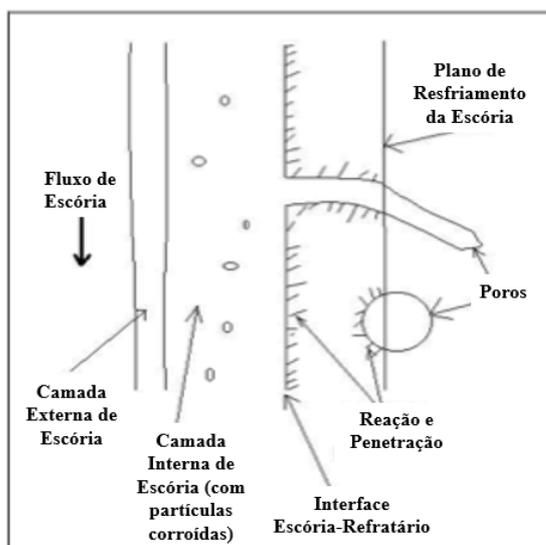
Figura 7 - Perfil de concentração para difusão em estado não-estacionário. Difusão da escória no refratário.



Fonte: CALLISTER 2008.

Esse ataque químico do refratário pela escória líquida é favorecido pela penetração via porosidade aberta, conforme ilustrado na Figura 8 (LEE, 2004; ZHANG, 2004).

Figura 8 - Área do ataque da escória no refratário.



Fonte: BROSNAM, 2004.

De um modo geral, o aumento dos teores de FeO na escória, diminui o ponto de fusão e a viscosidade da escória, acarretando em uma maior agressividade da mesma sobre os refratários, diminuindo consideravelmente a vida útil dos revestimentos (DOS ANJOS,2010).

Outro fator que potencializa o ataque da escória é a configuração da basicidade da interface refratário/escória.

Um material ácido contém um excesso de teor de sílica (SiO_2) em relação aos materiais básicos (geralmente CaO), considerando uma “linha de base” definida como neutralidade (uma razão CaO / SiO_2 de 1,0). Um material ácido contribui com SiO_2 em uma reação de corrosão, enquanto um material básico contribui com CaO ou MgO em uma reação de corrosão (BROSNAM, 2004).

Com base nisso, a montagem de sistemas refratários básicos em ambientes ácidos, potencializa a corrosão, e vice-versa. Usualmente, configura-se trabalhar com refratários básicos ou neutros onde a basicidade da escória tende a ser mais básica, e de semelhante forma para sistemas ácidos.

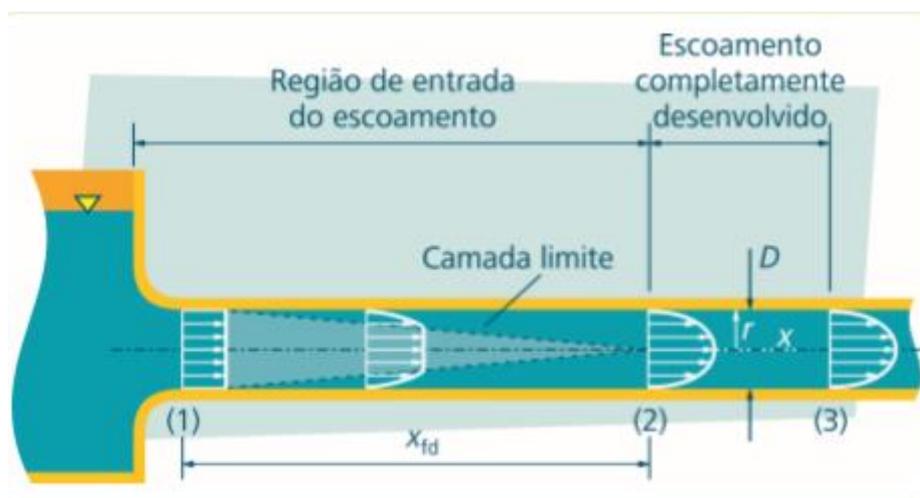
Contudo, se o processo de refino do aço para a remoção das impurezas não for realizado de forma adequada, o banho estará com excesso de FeO e de óxidos.

2.4.2 CORROSÃO FÍSICA E MECÂNICA - DESGASTE POR FLUXO LAMINAR

Outra forma de corrosão nos refratários ocorre pelo processo físico e mecânico. No caso do refratário em estudo, por se tratar de um tubo de vazamento, sofre degradação devido ao escoamento do aço no seu interior, como será tratado a seguir.

No escoamento de um fluido através de um tubo ou de um duto, o perfil de velocidade de escoamento na entrada do sistema é normalmente uniforme conforme o ponto 1 na Figura 9. Na medida em que o fluido avança na direção do escoamento, os efeitos da viscosidade são percebidos pela aderência de uma camada de fluido sobre a parede do tubo, e há o surgimento de tensões de cisalhamento entre as camadas adjacentes. A camada do escoamento que é influenciada por esse efeito da viscosidade é chamada de camada limite. A velocidade da camada aderida à parede do tubo é zero e a velocidade do fluido cresce no sentido da direção do centro do tubo onde é máxima, de acordo com o ponto 2 da Figura 9. O perfil de velocidade apresenta então em um determinado comprimento do tubo ou duto um comportamento variável que vai de um perfil uniforme na entrada até assumir um perfil parabólico, a partir do qual se diz que o escoamento está completamente desenvolvido, ponto 3 da Figura 9. A região onde o perfil de velocidade é variável é chamada de região de entrada (VILANOVA, 2011).

Figura 9 - Perfil de velocidade do escoamento na região de entrada e no escoamento.

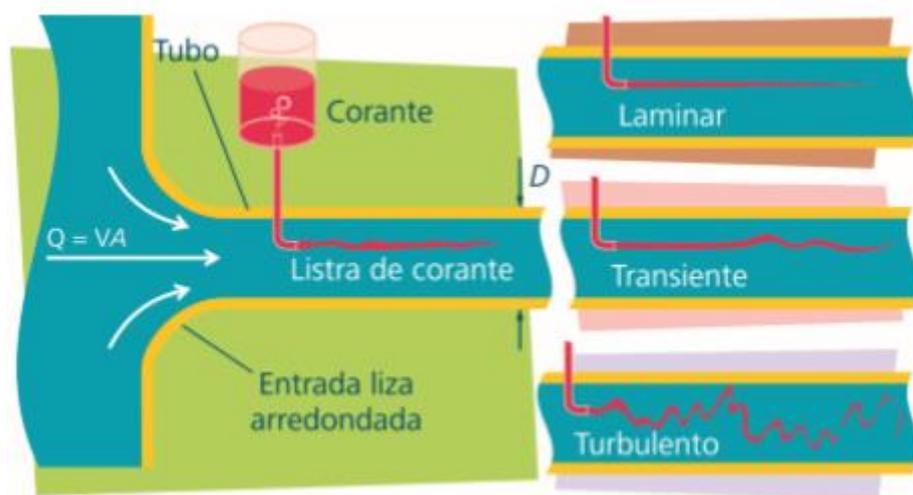


Fonte: VILANOVA, 2011.

Conforme definido na experiência de Osborne Reynolds realizada em 1883, que estudou o escoamento em tubos ou dutos utilizando um experimento com tubos transparentes e corantes, definiu dois tipos de escoamentos, o escoamento laminar e o turbulento, além de

uma fase de transição entre ambos, que é chamado de escoamento de transição ou transiente, conforme ilustrado na Figura 10.

Figura 10 - Experimento de Reynolds para ilustrar o tipo de escoamento.



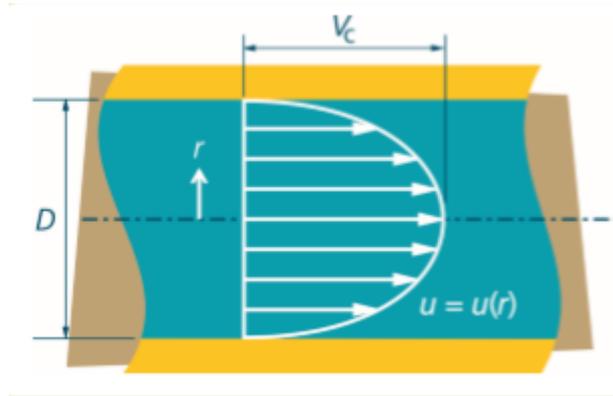
Fonte: VILANOVA, 2011.

No tubo refratário usado no vazamento de rodas ferroviárias, admite-se o escoamento laminar do aço no interior do tubo para encher o molde.

O escoamento laminar ocorre quando as partículas de um fluido se movem ao longo de trajetórias bem definidas, apresentando lâminas ou camadas (daí o nome laminar) cada uma delas preservando sua característica no meio. No escoamento laminar, a viscosidade age no fluido no sentido de amortecer a tendência de surgimento da turbulência. Este escoamento ocorre geralmente a baixas velocidades e em fluidos que apresentem grande viscosidade (CORTEZ, 2001)

A Figura 11 mostra o escoamento completamente desenvolvido, indicando como é o comportamento do aço líquido no interior do tubo refratário. Desta forma, este escoamento é o mecanismo que contribui para o arraste do material refratário que fica na parede do diâmetro interno, causando a erosão físico-mecânica, além de renovar a frente de corrosão, transportando novos fluxos de metal para o contato com a superfície do tubo, contribuindo para a corrosão e fazendo com que o diâmetro interno ao longo dos vazamentos fique maior, conforme a taxa de desgaste do tubo.

Figura 11 - Perfil de velocidade em um escoamento completamente desenvolvido no interior do tubo.



Fonte: VILANOVA, 2011.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

O tubo refratário usado no desenvolvimento deste projeto de dissertação é fornecido pela Vezuvius, onde sua unidade fabril se encontra no México, sendo que não há fornecedor nacional desenvolvido para este produto, a Tabela 3 mostra a composição química do tubo de acordo com a Folha de Dados Técnicos (FDT) fornecida pelo fabricante dos tubos refratários.

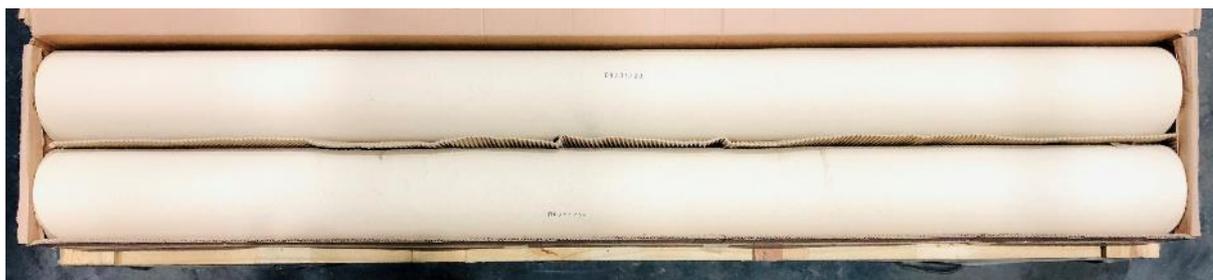
Tabela 3 - Folha de dados Técnicos (FDT) do tubo de vazamento.

Elementos	Teores típicos [%]
Al ₂ O ₃	57,4
SiO ₂	39,3
TiO ₂	1,5
FeO	0,9
CaO	0,1
MgO	0,4
K ₂ O	0,2
Na ₂ O	0,2

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Este tubo refratário de alumina-sílica é usado para realizar o transporte do aço até o molde no processo de vazamento sob pressão.

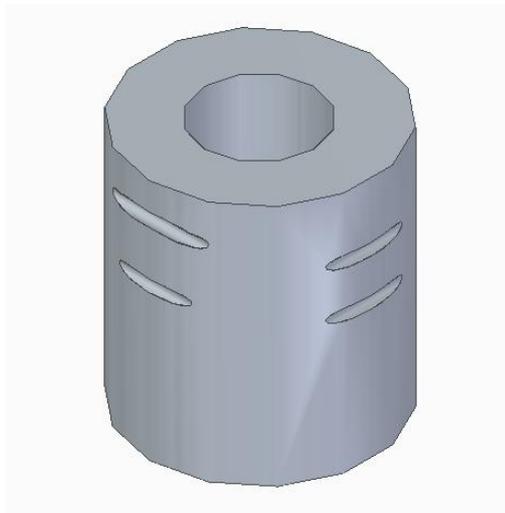
Figura 12 - Foto do tubo refratário na embalagem com comprimento de 1915 mm. Vista superior.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

O tubo vem embalado em caixas de papelão conforme Figura 12 e é retirado da embalagem, limpo e posicionado na mesa de corte. O comprimento inicial é de 1915 mm e é removido 65 mm de material para atingir o comprimento de uso que é de 1850 mm. Na mesa de corte também é realizado ranhuras em uma das extremidades do tubo onde será fixado um suporte metálico chamado de “cabeça do tubo”. Essas ranhuras tem como objetivo, auxiliar na fixação do tubo no suporte conforme mostrado na Figura 13. O suporte metálico “cabeça do tubo” é utilizado para acoplar o tubo refratário na tampa de vazamento.

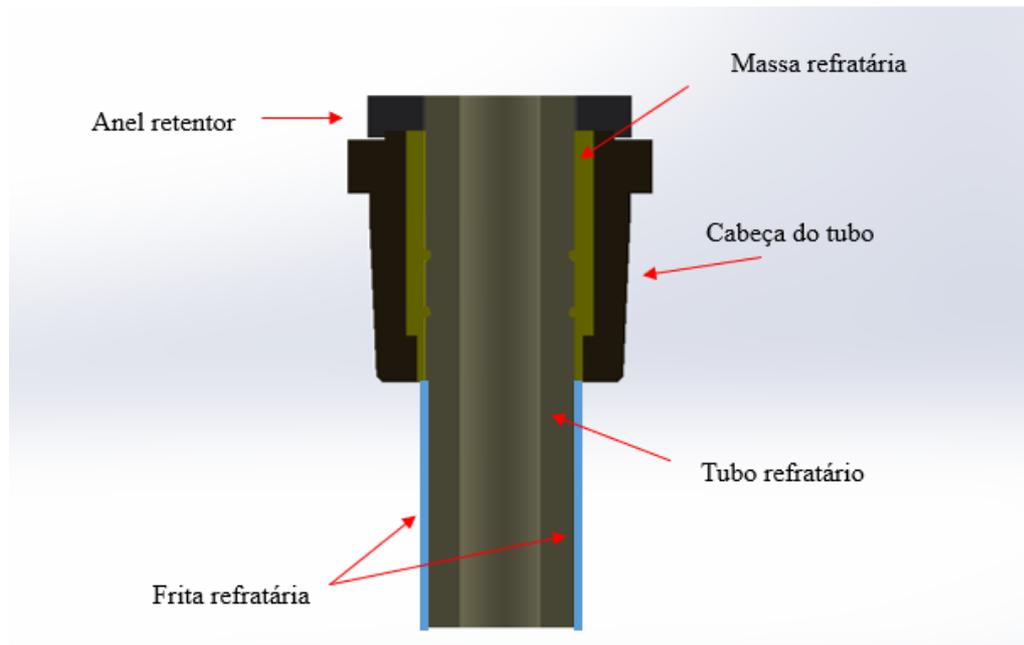
Figura 13 - Desenho esquemático do tubo com ranhuras na extremidade superior.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Realizada esta etapa, o tubo é posicionado e travado na vertical em um apoio metálico. A “cabeça do tubo” é inserida na extremidade com ranhuras e fixada com uma massa plástica refratária à base liga fosfórica, Figura 14, permanecendo secando por 4 horas com queima controlada de 150 °C, somente no local de aplicação da massa.

Figura 14 - Desenho esquemático do tubo montado no suporte metálico.



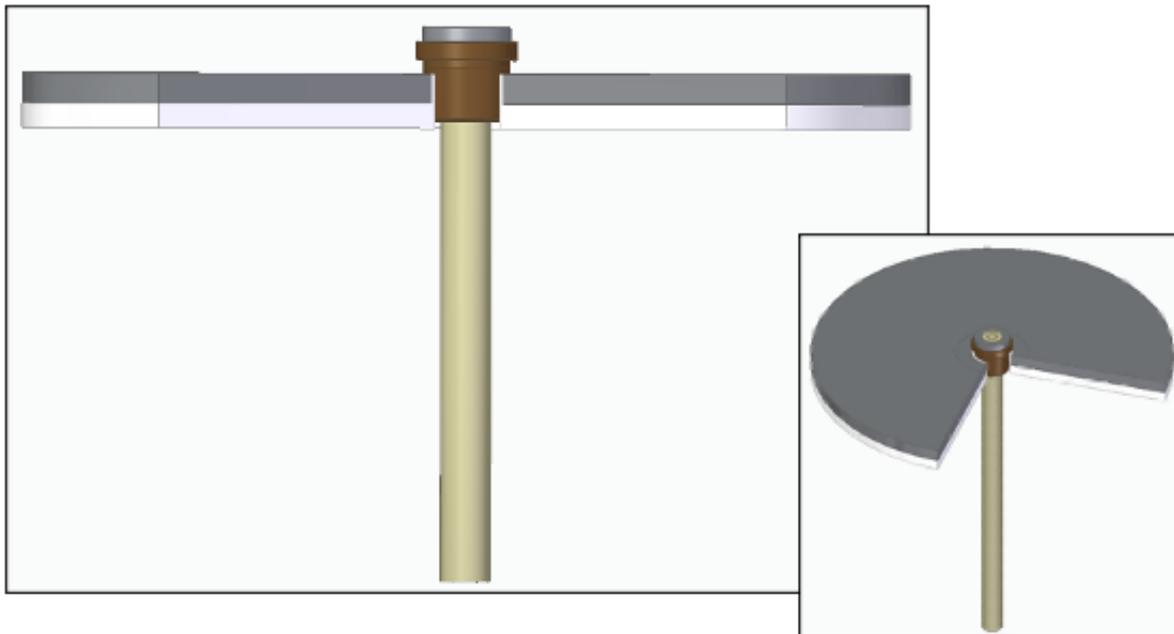
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Depois da etapa de montagem e secagem, aplica-se um vidrado fritado refratário na parede externa do tubo, por imersão em uma solução aquosa deste vidrado. Na aplicação, é inserido um tampão na parte inferior do tubo para que não seja aplicado o vidrado na parte interna do tubo, somente na parede externa até o limite da cabeça do tubo. O tubo é emergido da solução aquosa do vidrado e colocado para secagem ao ar. Essa imersão dura cerca de 20 segundos.

Ao término da secagem ao ar, o tubo é colocado em um forno de aquecimento, respeitando a razão de $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até o patamar de 1000°C . Durante este aquecimento ocorre a vitrificação da frita. A frita refratária é a base de sílica, sendo, portanto, de natureza ácida, semelhante à escória no momento do vazamento. Essa frita ao ser aquecida, forma uma camada protetora na parte externa do tubo (vidrado), em torno de $0,15\mu\text{m}$, prevenindo o ataque do tubo pela escória e preenchendo os poros do tubo de vazamento a fim de evitar a entrada de ar da atmosfera no interior do tubo durante o vazamento.

Ao atingir a temperatura de trabalho (1000°C), o tubo permanece nessa temperatura até ser usado no vazamento. No momento do uso, o tubo é acoplado junto a tampa de vedação, utilizada no vazamento conforme mostrado na Figura 15.

Figura 15 - Desenho esquemático do tubo montado na tampa de vazamento.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

O tubo é utilizado geralmente em 2 corridas consecutivas, totalizando em média 44 vazamentos, ou seja, 44 vezes o aço passa pelo tubo, fazendo o movimento de subida e descida do aço após o enchimento do molde. Neste processo de transporte do aço pelo tubo de vazamento, o tubo sofre a degradação normal de processo, devido ao fluxo laminar, a superfície interna do tubo é desgastada ao longo do uso. Os tubos de vazamento antes do uso possuem diâmetros interno entre 87,5 a 89 mm e o diâmetro externo entre 160 a 170 mm, com o comprimento de trabalho de 1850 mm. A Figura 16, mostra um tubo com diâmetro interno de 88,2 mm.

Na Figura 17, é mostrado um tubo após o uso, o qual apresentou desgaste no diâmetro interno ao longo do comprimento variando de 1,1 mm, sendo considerado um desgaste dentro dos padrões do processo.

Figura 16 - Foto do tubo antes do uso com diâmetro inicial medido de 88,2 mm, dentro do range de trabalho de 87,5 a 89 mm.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 17 - Foto do tubo após o uso, com desgaste no diâmetro interno, com a medição do diâmetro interno em 87,1 mm.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 ANÁLISE ELEMENTAR POR ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

Para a análise da composição química das escória e do composto formado no interior do tubo refratário, bem como nas demais fontes de material refratário utilizado no processo, utilizou-se a técnica de espectroscopia de fluorescência de raios X, realizado no laboratório de caracterização química da EEL-USP com o equipamento de fluorescência de raios X (FRX) modelo Axion Max, da Panalytical (Holanda), como também algumas amostras foram analisadas no departamento de pesquisa da empresa Togni S/A.

As amostras foram preparadas e moídas em um moinho de anel localizado na Togni em Poços de Caldas – MG e no laboratório do Demar EEL-USP.

3.2.2 ANÁLISE DE FASES CRISTALOGRÁFICAS POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

Para identificar as fases cristalográficas das amostras do material aderido no tubo, escórias e demais materiais suspeitos descritos na Tabela 4, utilizou-se a técnica de difratometria de raios X (DRX).

A análise dos resultados foi realizada via software, *High Score Plus* da Panalytical que comparando os picos de difração com o banco de dados COD 2013. Também foi realizada análise quantitativa das fases, utilizando o mesmo software.

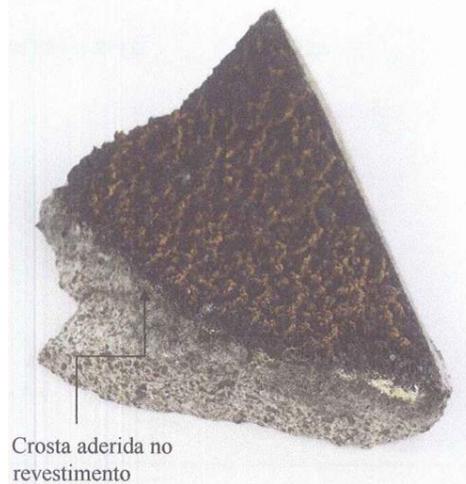
As análises foram realizadas no equipamento de difratometria de raios X (DRX) Epyrean, da Panalytical, localizado no Demar EEL-USP.

As análises de DRX das amostras foram feitas usando a fonte de raios X de cobre (Cu) e detector Pixcel 3D, utilizando suporte de amostras tipo backloading. As condições dos ensaios foram passo angular de $0,01^\circ$, tempo de coleta de dados de 50 segundos por passo, intervalo angular de 10° - 90° , tensão 40kV e corrente de 30mA. Foi utilizado o parâmetro de avaliação de refinamento *Goodness of Fitness* (GOF) em todas as amostras analisadas.

3.2.3 ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA

Para as análises de microscopia eletrônica de varredura, as amostras do tubo refratário com material incrustado foram cortadas e lixadas com lixa de diamante nas malhas 220, 500, 1200 e 2000, e depois submetida ao polimento em solução com diamante no laboratório de materiografia do Demar EEL-USP, Figura 18.

Figura 18 - Amostra do tubo refratário para preparação para análise no MEV.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Após as superfícies serem preparadas e secas a 120°C por 6 horas, as amostras foram metalizadas com uma leve camada de prata, Figura 19. Os ensaios de MEV-EDS foram realizados em um modelo TM3000 marca Hitachi localizado no Demar EEL-USP.

Figura 19 - Amostra polida para análise no MEV.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

4 RESULTADO E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL INCRUSTADO NO TUBO

Como visto no tópico da descrição do processo de vazamento sob pressão, o tubo refratário tem um papel crucial no vazamento de rodas, sendo responsável pelo transporte do aço líquido do interior da panela para o molde.

Porém, no período entre 2016 e 2017, devido à crise econômica interna, a sucata de aço, item básico do processo de fundição, ficou cada vez mais escassa e com elevado custo, sendo necessário procurar outras fontes de fornecimento.

A composição da sucata nos anos de 2014 e 2015 era constituída em sua maioria de sucata oriunda do setor automotivo, sendo uma sucata metálica de composição mais conhecida e controlada, o que representava cerca de 55% da carga usada no cesto. A sucata de outras fontes representava cerca de 30%, sendo o restante do cesto complementado pelo retorno interno de aço (massalote, cavaco e peças refugadas).

Neste novo cenário, a sucata de outras fontes passou a representar cerca de 60% da carga metálica e a essa variedade de composição da sucata, gerou instabilidades do processo de fusão do aço.

Como consequência, a composição química da escória gerada durante a redução do aço também apresentou grande variabilidade. Um dos reflexos desta variabilidade foi a formação de incrustações na superfície interna do tubo refratário durante o vazamento sob pressão, o que acarretou o aumento de inclusões nas rodas fundidas. A inclusão neste período chegou a 20% acima do nível médio histórico de refugo por inclusão no processo, o que impactou diretamente no resultado operacional, com perdas na produção.

A Figura 20 mostra a parede interna do tubo refratário na condição normal de operação, sem a formação das incrustações.

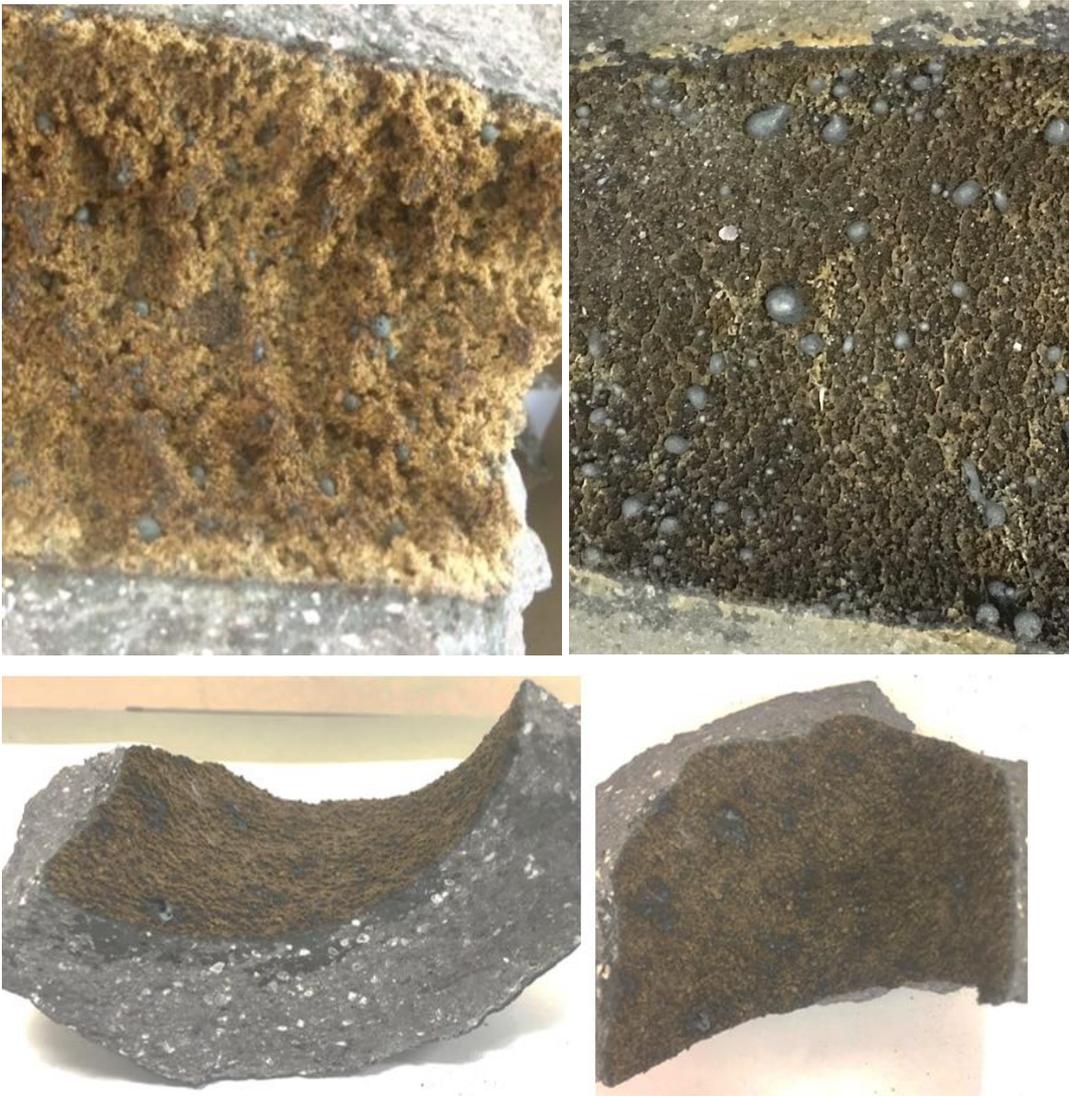
Figura 20 - Foto apresentada da vista interna do tubo de vazamento após o uso, tubo sem incrustação.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Na Figura 21 mostra a parede interna do tubo com a formação da incrustação, onde percebe-se a acumulação de material. A formação desta incrustação, está diretamente relacionada com o aumento da inclusão refratária nas peças fundidas.

Figura 21 - Foto da parte interna do tubo com incrustação após o vazamento.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

A Figura 22 mostra o composto no interior do tubo instantes após o vazamento, ainda em alta temperatura.

Figura 22 - Foto da parte interna do tubo após o vazamento com incrustação no interior do tubo.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Na maioria das vezes em que ocorre a formação do composto, também se percebe o ataque da escória na parte externa do tubo, formando uma camada esbranquiçada, principalmente na ponta do tubo, como mostrado na Figura 23.

Figura 23 - Parte externa do tubo atacada pela escória.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Em condições normais de processo, sem incrustação na parte interna do tubo, o aspecto superficial da parte externa do tubo fica geralmente conforme mostrado na Figura 24.

Figura 24 - Parte externa do tubo refratário em condições normais de processo.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Foram coletadas e analisadas amostras de materiais suspeitos, que poderiam influenciar na incrustação de material no tubo. Dentre estes materiais suspeitos estão escórias do forno e da panela para comparação dos processos, tanto quando ocorreu incrustação e corrosão no tubo e quando não houve incidência. Além de amostras do tubo refratário, massa de projeção usada no forno elétrico a arco (FEA), massa de tampar canal, massa de fixação do tijolo da panela, tijolos usados na parede e no fundo da panela (pé de banho), além da palha de arroz usada no processo como isolante. Todas as fontes de material refratário envolvidas no processo foram coletadas para entender se há relação desses materiais com a formação da incrustação.

A lista dos materiais suspeitos analisados é mostrada na Tabela 4.

Tabela 4 - Lista de materiais suspeitos analisados.

Materiais refratários utilizados no processo	
1	Massa de projeção do FEA
2	Massa de tampar canal
3	Massa do tijolo da panela
4	Tijolo da panela
5	Tijolo do pé de banho
6	Tijolo da panela usado
7	Palha de arroz

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

4.2 ANÁLISE COMPOSICIONAL E DE FASES CRISTALINAS

Primeiramente, através da técnica de espectrometria por fluorescência de raios X, (FRX), foi determinada a composição química do material aderido no tubo refratário, seguido da análise do tubo e dos materiais refratários presentes no processo, bem como as escórias nas corridas em que apresentaram ou não o material aderido no tubo.

Na Tabela 5 mostra o resultado da fluorescência de raios X do material aderido no tubo, em valores percentuais. Destacando as concentrações de Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO e SiO_2 .

Tabela 5 - Análise química via fluorescência de raios X do material aderido no tubo.

Material aderido no tubo	
Elementos	Teores [%]
Al_2O_3	44,08
Fe_2O_3	39,06
CaO	11,32
SiO_2	4,07
MgO	0,77
MnO	0,7

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Na Tabela 6 são mostrados os resultados do tubo refratário comparando com a ficha de dados técnicos (FDT) do material do tubo, fornecida pelo fabricante do tubo. Os resultados encontrados batem com os dados da FDT, com pequenas variações.

Tabela 6 - Comparação da análise química via fluorescência de raios X do tubo refratário com a folha de dados técnicos do tubo.

Elementos	Valores obtidos do FRX do tubo refratário coletado pelo autor Teores [%]	Valores obtidos da Folha de Dados Técnicos (FDT) do tubo refratário Teores típicos [%]
MgO	0,22	0,4
Al ₂ O ₃	56,49	57,4
SiO ₂	38,59	39,3
P ₂ O ₅	0,05	0,2
SO ₃	0	0,2
CaO	0,15	0,1
Cr ₂ O ₃	0,13	-
Fe ₂ O ₃	1,21	0,9
K ₂ O	0,97	-
TiO ₂	1,03	1,5

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Comparando os resultados encontrados no FRX do tubo refratário com a FDT do material, verifica-se que não há alteração na composição química do refratário. Pelo resultado obtido, trata-se de um refratário da classe aluminoso.

Entretanto, ao analisar os 3 principais compostos do tubo e do material aderido, na Tabela 7, nota-se um aumento do percentual de Fe₂O₃ e uma redução significativa nos percentuais dos compostos SiO₂ e Al₂O₃.

Tabela 7 - Comparativo da análise química do tubo vs. o material aderido no tubo.

Elementos	Valores obtidos do FRX do tubo refratário coletado pelo autor	Material aderido no tubo refratário	Comparativo percentual
	Teores [%]	Teores [%]	[%]
Al ₂ O ₃	56,49	44,8	-20,7 reduziu
SiO ₂	38,59	4,07	-89,5 reduziu
Fe ₂ O ₃	1,21	39,06	3228 aumentou

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Os dados da Tabela 7 evidenciam que no processo de corrosão do tubo refratário, tanto a SiO₂ quanto Al₂O₃ foram atacados, sofrendo a redução do percentual destes elementos na superfície do diâmetro interno do tubo refratário.

Na Tabela 8, mostra 8 análises de escórias retiradas da panela antes de iniciar o fechamento do tanque para o vazamento. Vale ressaltar que a escória de refino, que é a escória espumante, é parcialmente removida do banho antes da desoxidação, processo mencionado no tópico 2.2.3.

A escória de panela é a escória remanescente após o processo de basculamento e limpeza do aço. Essa escória possui uma camada mais fina e de teor mais ácido, enquanto a escória de refino é mais básica.

As análises de 1 a 4 da Tabela 8, mostram os dados das escórias em corridas onde ocorreram incrustação no tubo, e as análises de 5 a 8 mostram escórias de panela em corridas com o tubo em condição normal de processo.

Tabela 8 - Análise química via fluorescência de raios X das escórias.

Amostras de escórias	Escórias de panela em corridas com incrustações no tubo				Escórias de painelas em corridas com tubos sem incrustações			
	1	2	3	4	5	6	7	8
Elementos	Teores [%]	Teores [%]	Teores [%]	Teores [%]	Teores [%]	Teores [%]	Teores [%]	Teores [%]
MgO	5,77	8,74	10,5	14,4	10,9	14,7	14,3	9,92
Al ₂ O ₃	10,1	14,1	10,3	13,9	10,13	10,6	9,58	11,9
SiO ₂	53	32	49	50,4	38,4	44,5	37,1	50
CaO	19,2	32,8	23	38,3	26,5	17,1	29,2	18,8
MnO	5,92	5,53	2,17	2,46	6,6	8,14	5,79	5,25
Fe ₂ O ₃	4,14	4,49	4,13	3,93	2,73	2,87	2,48	2,13

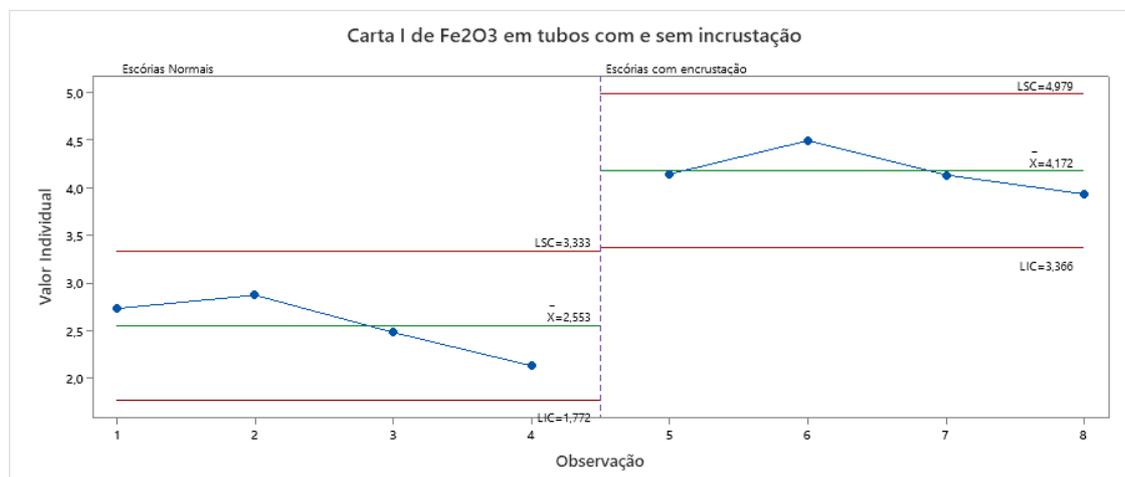
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Da Tabela 8, é possível verificar na análise química da escória, um teor maior de Fe₂O₃.

O nível de Fe₂O₃ na escória da panela difere da escória do refino, pois nesta etapa são adicionados elementos de liga que reduzem o Fe₂O₃, como o Fe-Si por exemplo.

Na Figura 25, mostra a diferença do teor médio de Fe₂O₃ na escória, principalmente nas escórias das corridas onde ocorreram incrustação no tubo, mostrando que nestas corridas supõem uma maior proporção de oxigênio no banho gerando reoxidação do aço durante o vazamento de rodas.

Figura 25 - Gráfico do teor de Fe₂O₃ na escória da panela em tubos com e sem incrustação.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

No processo normal de produção, o nível de oxigênio do banho fica em torno 25ppm, em condições adversas, este nível pode chegar a 35ppm (dados do processo).

Para complementar as análises, foram coletadas amostras e analisadas todas as fontes refratárias que poderiam contribuir para a formação da incrustação no tubo conforme mencionado na Tabela 4.

Na Tabela 9 são mostrados os resultados das análises dos produtos refratários.

Tabela 9 - Análise química via fluorescência de raios X dos materiais refratários.

	Massa de projeção do FEA	Massa de tampar canal	Massa do tijolo da panela	Tijolo da panela	Tijolo do pé de banho	Tijolo da panela usado
Elementos	Teores [%]	Teores [%]	Teores [%]	Teores [%]	Teores [%]	Teores [%]
Na ₂ O	0,45	0,12	2,95	0,38	0,35	0,13
MgO	91,47	0,17	0,12	12,05	5,13	5,07
Al ₂ O ₃	0,57	12,39	69,74	67,73	59,82	58,62
SiO ₂	2,25	76,27	17,04	9,97	12,49	9,78
CaO	1,16	0,20	0,12	0,55	14,93	12,85
MnO	0,72	-	-	0,23	2,01	1,54
Fe ₂ O ₃	2,27	3,11	2,18	2,72	2,89	9,85

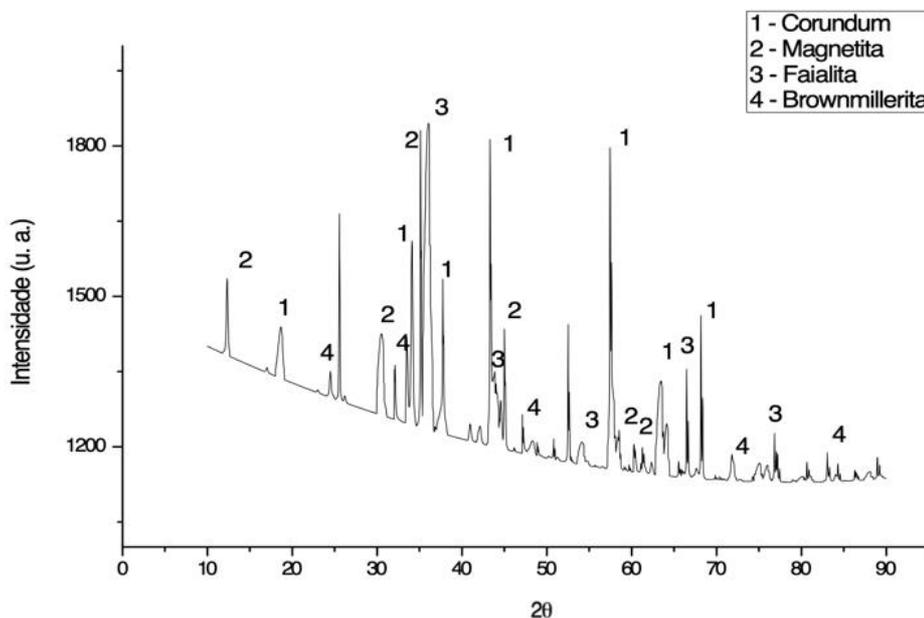
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Dos 7 materiais analisados, a busca principal foi nos materiais que pudessem ter maior contribuição com SiO₂ ou com FeO, que foram os elementos encontrados na análise de FRX da incrustação do tubo. De todos os materiais, a massa de tampar o canal de vazamento foi a escolhida, pois possui 76% de SiO₂ e está diretamente exposta ao aço durante o processo de basculamento do metal. Os demais itens, por terem percentual de MgO ou Al₂O₃ em maior percentual em sua composição, foram descartados das análises e do plano de ação para redução da incrustação. O resultado do FRX da palha de arroz mostrou um resultado de 96% de SiO₂. Esse material será comentado no item 5.3.2.

Ao analisar o material aderido no tubo refratário por difratometria de raios X, as fases cristalinas majoritárias identificadas foram corundum (Al₂O₃), faialita (Fe₂SiO₄),

Brownmillerita ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) e Magnetita (Fe_3O_4), como mostrado no difratograma de raios X da Figura 26. A Tabela 10 mostra os resultados da análise quantitativa das fases.

Figura 26 - Difratograma de raios X do material aderido no tubo.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor

Tabela 10 - Principais fases cristalinas do material aderido no tubo identificadas por DRX.

Composição	(%)
Corundum (Al_2O_3)	26,6
Faialita (Fe_2SiO_4)	14,5
Brownmillerita ($\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$)	12,9
Magnetita (Fe_3O_4)	39,3

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

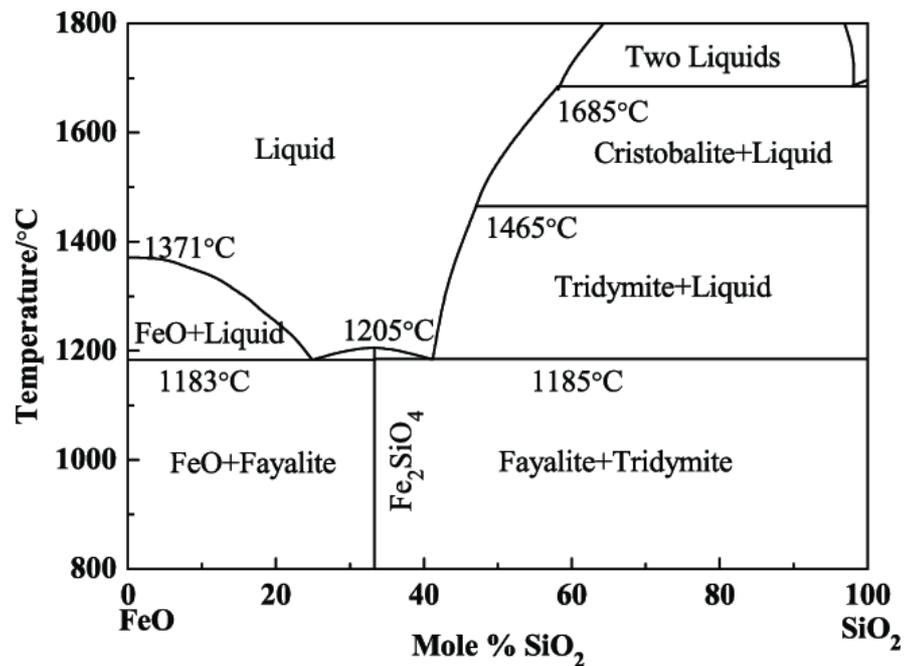
Alumina ou corundum (Al_2O_3) é a alumina alfa ($\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$). É a mais comum e termodinamicamente estável, por possuir estrutura cristalina hexagonal, possui elevada resistência ao calor e à corrosão e resistência mecânica (CASTRO, 2005).

A magnetita (Fe_3O_4), é um mineral ferrimagnético que contém ferro em dois estados de oxidação, Fe^{2+} e Fe^{3+} . É um óxido de ferro misto com FeO e Fe_2O_3 , e por ser mais estável, fica mais fácil a detecção desta estrutura cristalina do ferro na difratometria de raios X (OLIVEIRA, 2013).

Já a Brownmillerita ($\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$), também conhecida como milerita marrom, pode ter aparecido na análise DRX como resíduo do processo de formação da escória de refino, assim como a ferrita de cálcio (SILVA, 2016).

A última fase cristalina encontrada é a faialita. Esta fase cristalina formada pela combinação de FeO mais SiO_2 formando o composto Fe_2SiO_4 , tem seu ponto de fusão à 1205°C , conforme o diagrama de equilíbrio de fases do sistema $\text{SiO}_2\text{-FeO}$ mostrado na Figura 27. O fato de encontrar as fases da faialita e magnetita na incrustação do tubo, mostra que o aço está bem oxidado com bastante FeO na forma de magnetita e que esse óxido de ferro do banho reagiu com a sílica presente no refratário, incrustando no refratário e posteriormente sendo arrastada pelo fluxo de metal, e deixando a alumina na fase de corundum incrustada no tubo, por ser mais resistente ao calor e a corrosão (ZHANG, 2015).

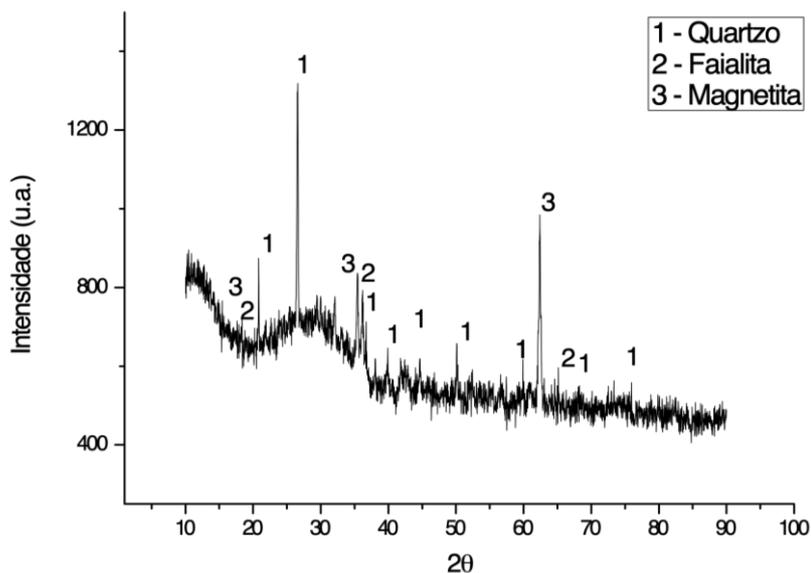
Figura 27 - Diagrama do sistema $\text{SiO}_2\text{-FeO}$. O líquido formado é o responsável pela corrosão dos refratários de sílica.



Fonte: ZHANG, 2015.

Na Figura 28 é mostrado o difratograma de raios X da escória da corrida na qual apresentou incrustação no tubo. Na Figura 31 pode-se observar uma banda de material amorfo que não cristalizou e alguns picos de material cristalino referente às fases quartzo, faialita e magnetita. Os resultados das análises quantitativas são apresentados na Tabela 11.

Figura 28 - Difratoograma de raios X da escória da corrida com material aderido no tubo.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Tabela 11 - Principais fases cristalinas das escórias identificadas por DRX.

Composição	(%)
Quartzo	50,9
Faialita	9,4
Magnetita	37,9

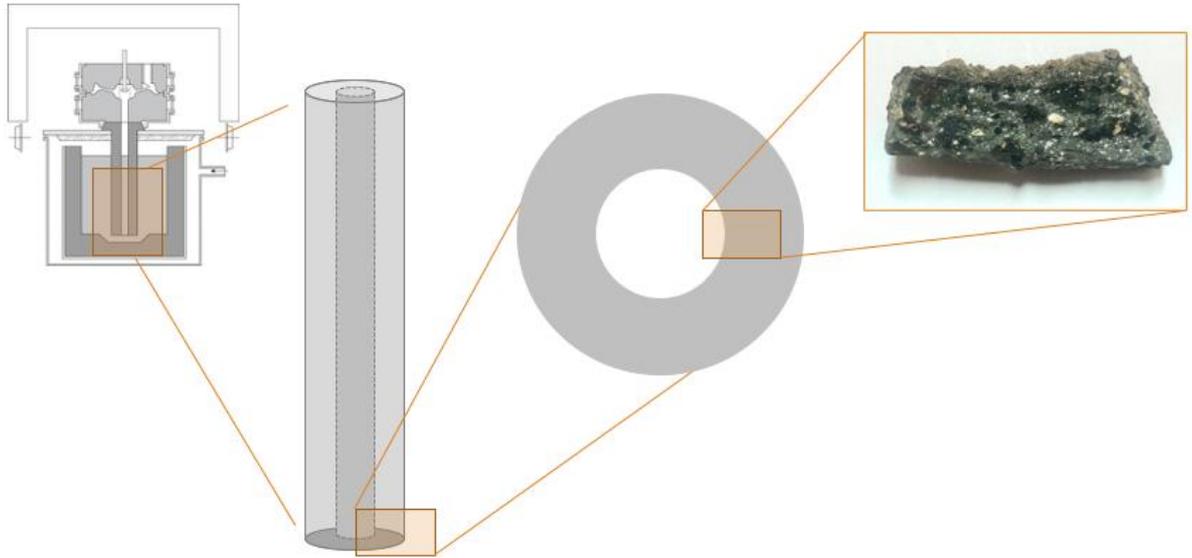
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Nas análises da identificação das fases cristalográficas, tanto do material aderido no tubo, quanto da escória, confirmaram a presença de faialita.

4.3 ANÁLISE MICROESTRUTURAL POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Foi coletada uma amostra da parte interna do tubo refratário na região da extremidade submersa no aço, conforme ilustrado na Figura 29.

Figura 29 - Local da amostra do tubo refratário.

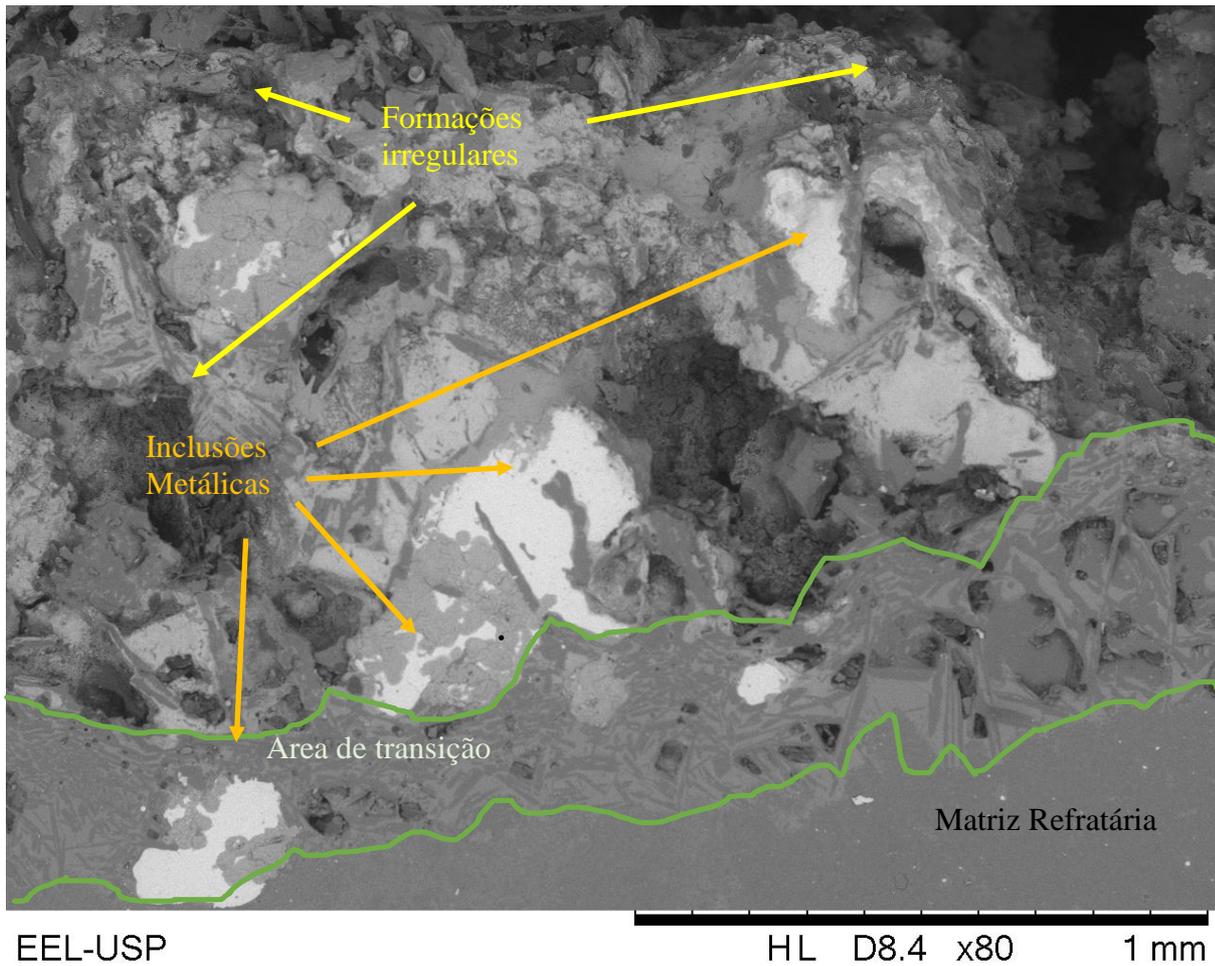


Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

A Figura 30 mostra a microestrutura analisada da borda interna do tubo refratário com ampliação de 80x, começando da borda na parte superior da imagem e indo até a matriz refratária do tubo, na parte inferior da imagem.

Na Figura 30, também são apresentadas as áreas identificadas, como as formações irregulares formadas pela corrosão do refratário ao longo da borda interna do tubo, além de inclusões metálicas, uma área de transição e por fim a matriz refratária do material.

Figura 30 - Borda interna do tudo refratários com marcações com ampliação de 80x.

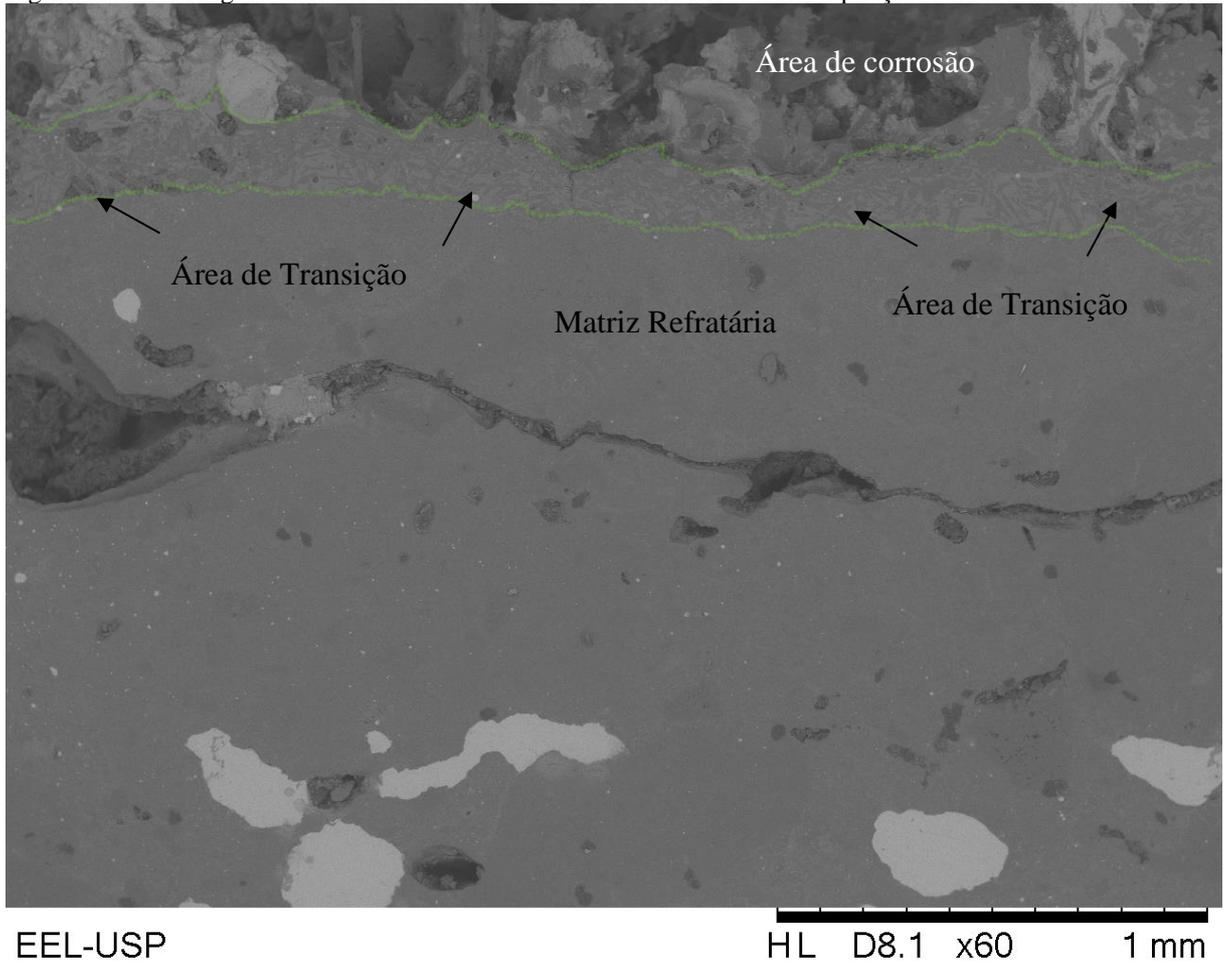


tubo refratario

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Analisando outros pontos da amostra, observa-se a mesma composição, região de formações irregulares, área de transição e a matriz refratária do material, Figura 31. Na imagem é identificada uma linha onde ocorre a transição ao longo da matriz refratária na parte superior da imagem, além de evidenciar a área de corrosão do refratário.

Figura 31 - Outra região da borda interna do tubo analisada via MEV com ampliação de 60x.



EEL-USP

HL D8.1 x60 1 mm

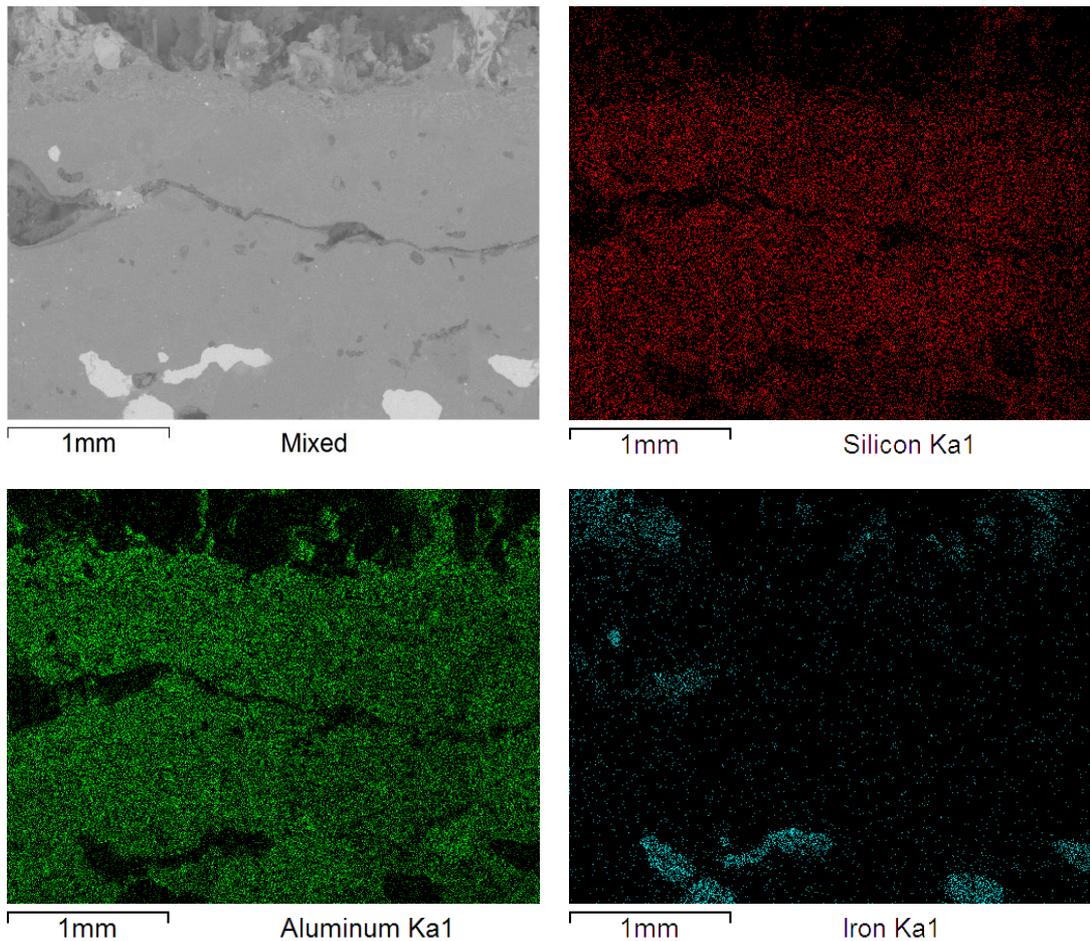
tubo refratário

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Para melhor identificar as áreas de transição e a matriz refratária, foi realizada a análise elemental da área selecionada na amostra via EDS, onde os elementos presentes na amostra se destacam com cores diferentes.

Neste caso, a cor vermelha representa os pontos de silício, a cor verde representa os pontos de alumínio e a cor azul representa os pontos de ferro na amostra. A Figura 32 mostra três imagens do EDS e a imagem original, vale ressaltar que também foi feita varredura do elemento oxigênio, não mostrado, mas que sobrepõem os elementos silício e alumínio, sugerindo que as proporcionais fases presentes são sílica, alumina e óxido de ferro.

Figura 32 - Análise elemental da imagem 6, silício, alumínio e ferro.



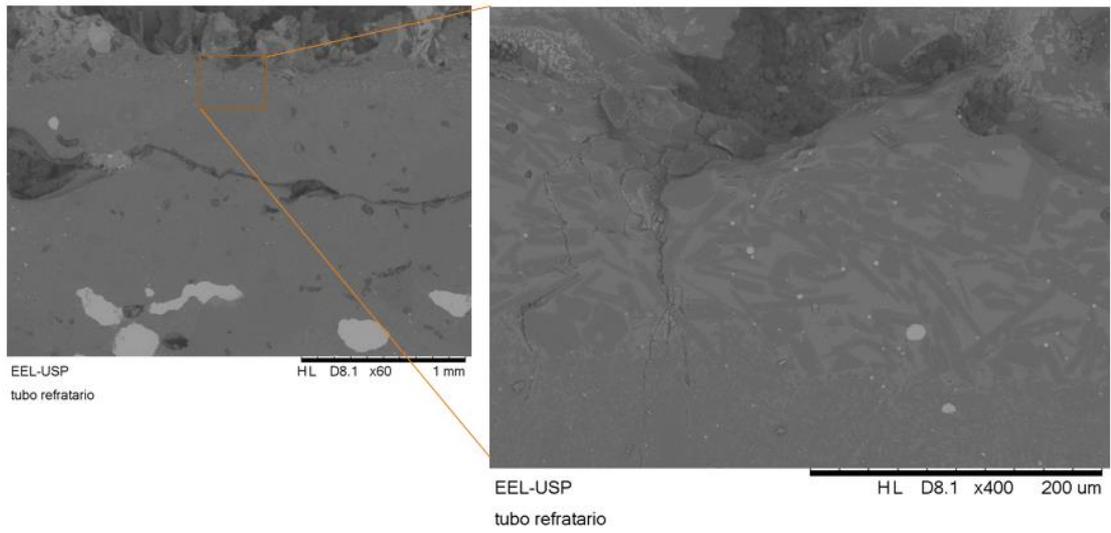
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Através da análise elemental, nota-se que a matriz refratária continua sendo alumina-sílica em sua totalidade, conforme a composição química apresentada na Tabela 6.

Outro ponto importante a se notar, é que ao se aproximar da camada de transição próxima da extremidade do tubo, percebe-se que a concentração de alumina e de sílica reduzem gradativamente.

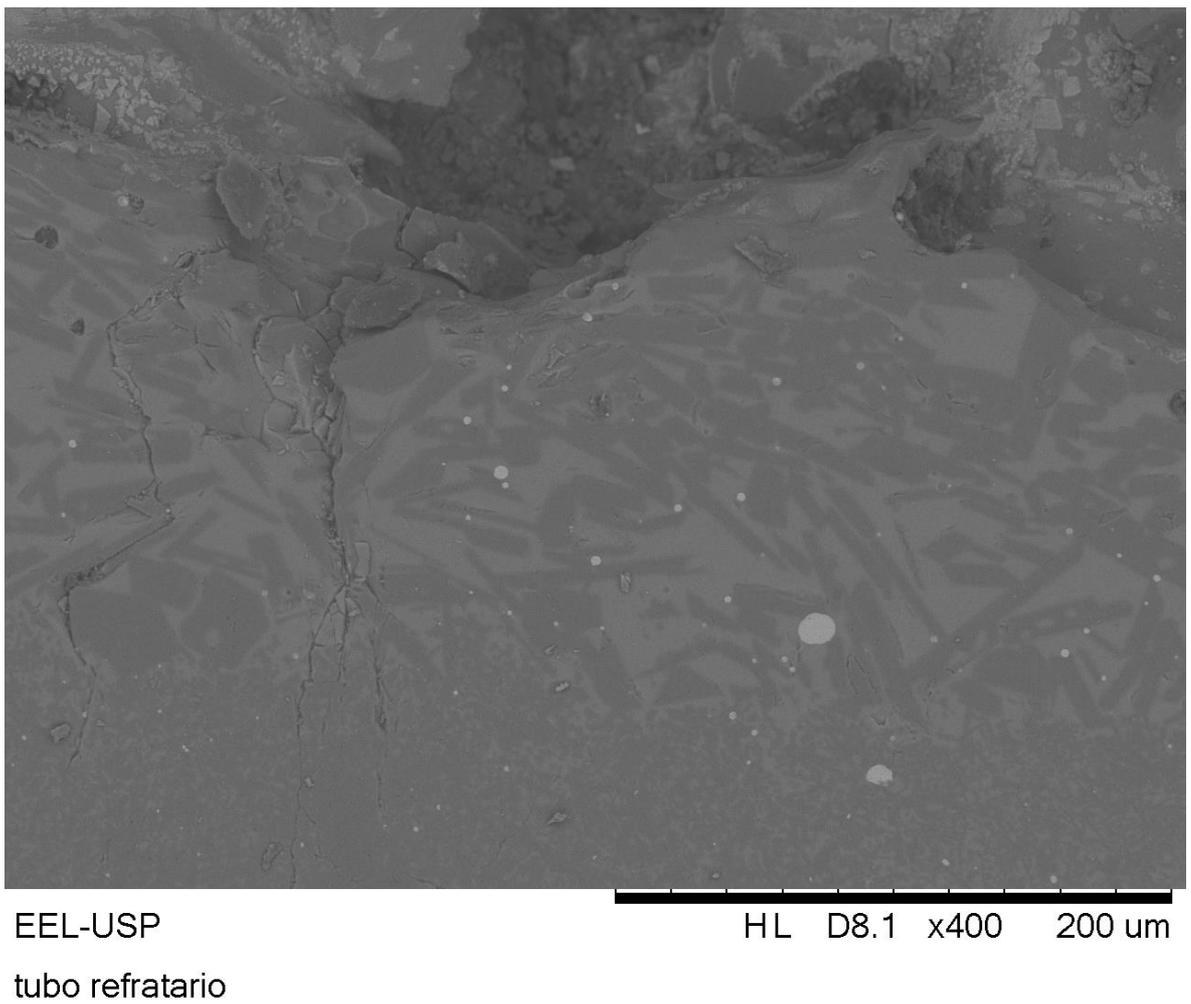
Nas Figuras 33 e 34 são mostradas a mesma região analisada na Figura 31, mas focalizando em uma área de transição para verificar o comportamento dos elementos, ampliando a imagem em 400x.

Figura 33 - Imagem da borda do tubo ampliada em 400x.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 34 - Imagem da microestrutura ampliada 400x focando em cima da camada de transição.

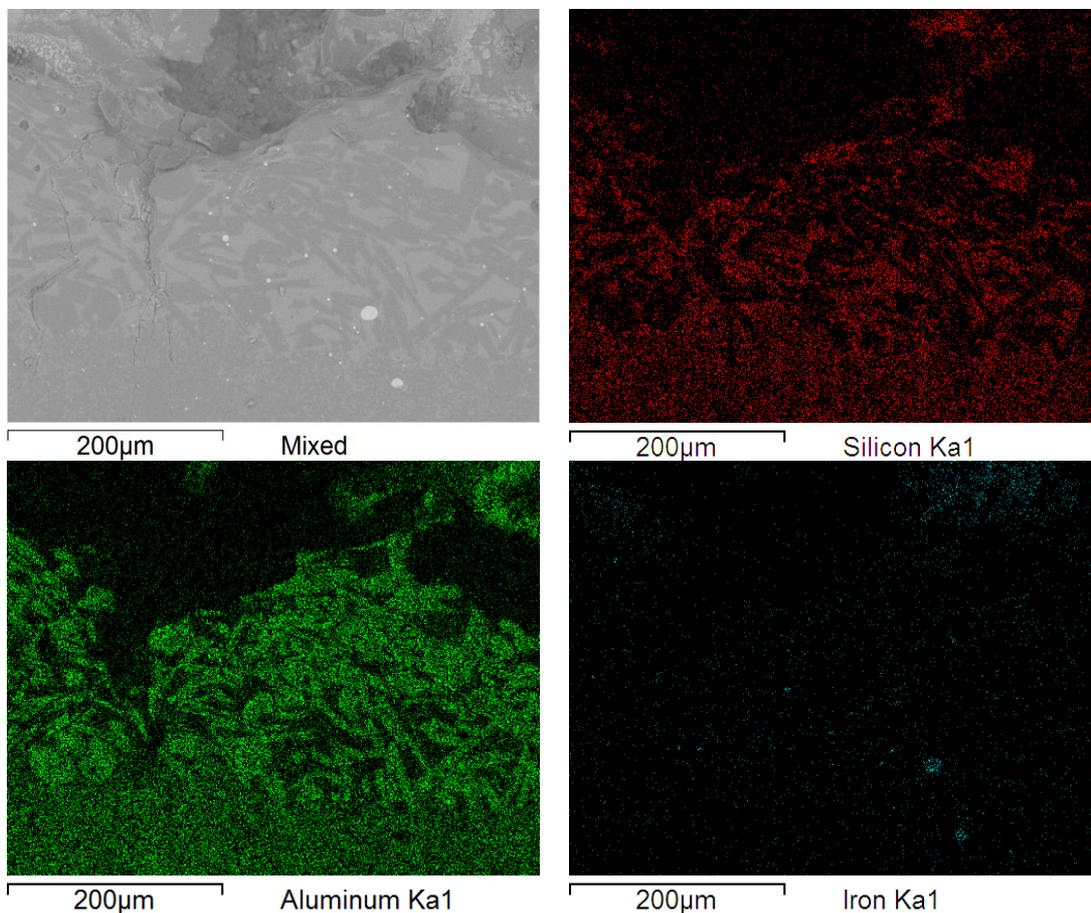


Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Analisando a Figura 34, percebe-se a formação de aglomeração na região de transição com aglomerados cinzas claros e cinza escuro.

Realizando a análise elementar na mesma imagem, como mostrado na Figura 34, é possível distinguir melhor a segregação dos elementos. Nota-se que as aglomerações de tonalidade “cinza escuro” são constituídas em sua maioria de alumina, enquanto as aglomerações de tonalidade cinza claro são constituídas de sílicas, além de perceber uma certa redução dos teores de sílica presente no material, indicando que a mesma foi absorvida ou removida durante o processo de corrosão.

Figura 35 - Análise elementar da Figura 34 ampliada 400x.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

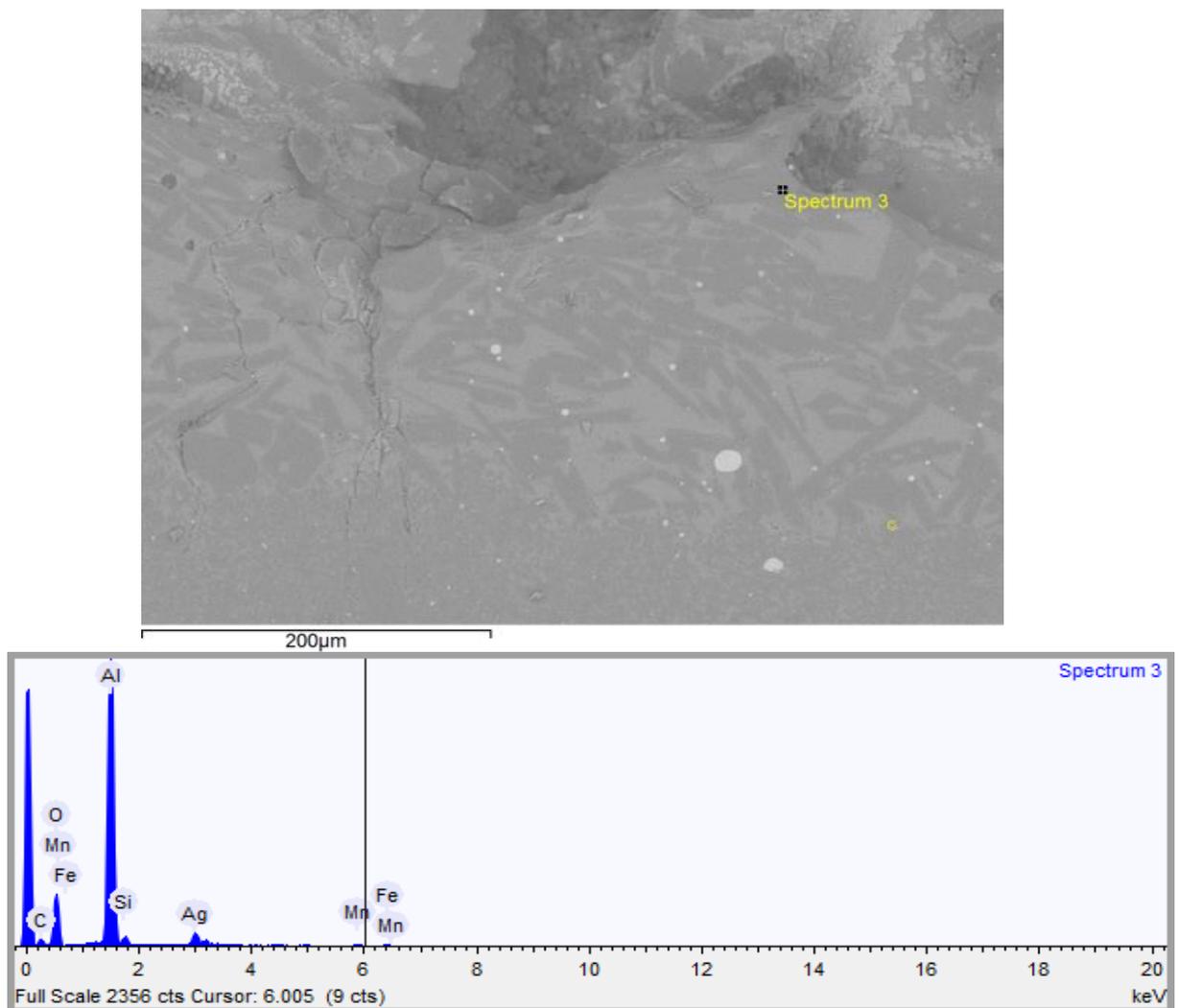
Para confirmar a hipótese de que os teores de alumina e de sílica em cada uma das ilhas de segregação na área de transição são diferentes, duas outras análises foram realizadas.

4.4 EDS DE PONTOS ESPECÍFICOS DA AMOSTRA

A primeira análise foi a realização de um EDS de pontos específicos da amostra. Desta forma, os espectros destas regiões foram extraídos, mostrando o percentual de cada elemento químico contido naquele ponto específico. Lembrando que a técnica do EDS é uma análise elementar, ou seja, qualitativa e não quantitativa dos elementos.

Nas Figuras 36 e 37 são mostradas as micrografias dos espectros 3 e 5, focados em uma das segregações cinza escura da área de transição. O resultado do EDS mostra a presença de mais de 90% de Al_2O_3 como é mostrado nas Tabelas 12 e 13. O teor de sílica reduzido nestes pontos ficou em 3% e 4% respectivamente. Destaque também para o MnO , que representa de 2 a 3 % nos pontos analisados.

Figura 36 - Micrografia com MEV apresentando o ponto 3 onde foi realizado o EDS focado em uma segregação de maior concentração de alumina.



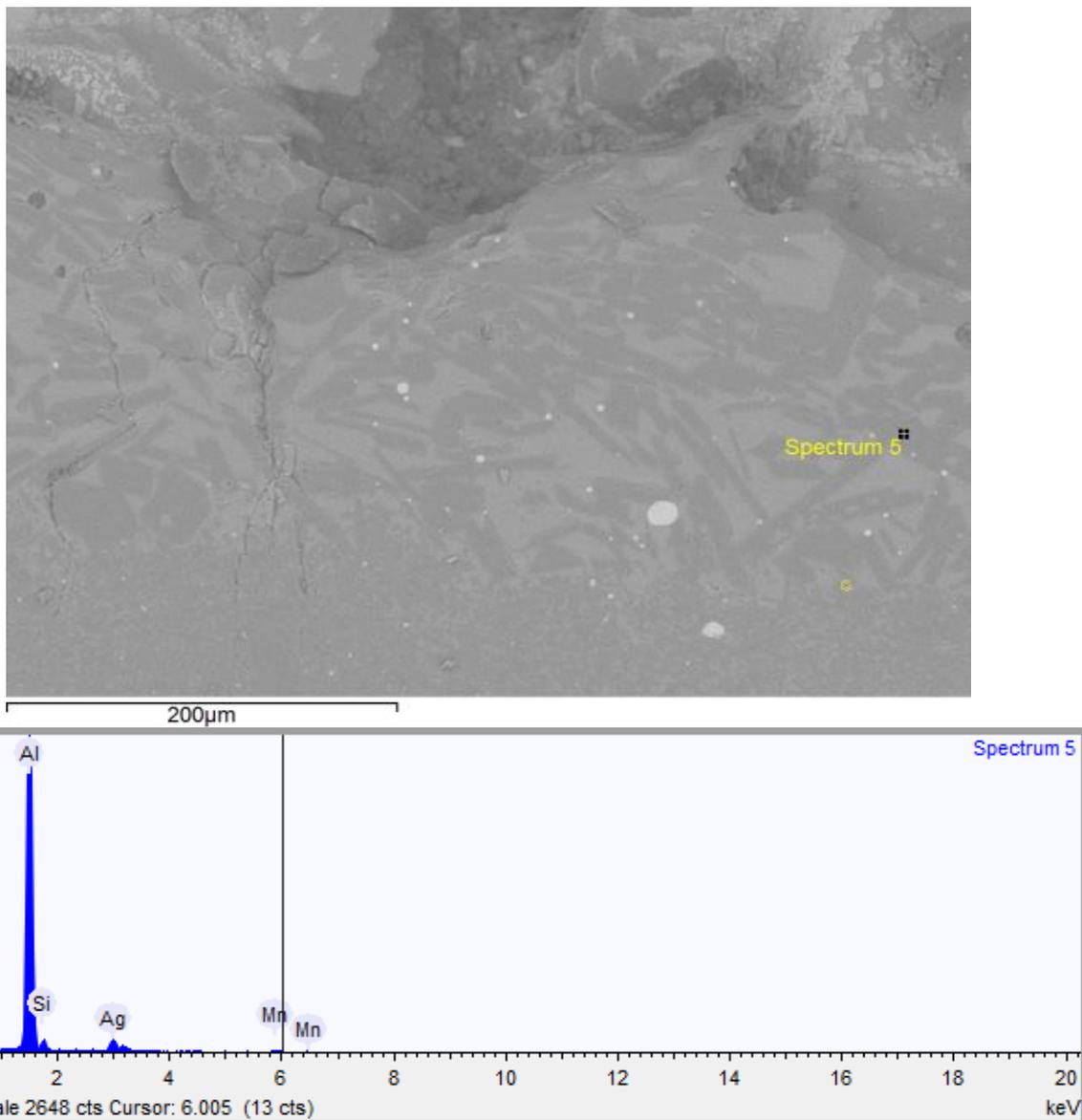
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 12 - EDS do espectro 3 focado em uma segregação de maior concentração de alumina.

Elemento	Peso %	Peso % σ	Atômico %
Alumínio	91.360	0.756	93.857
Silício	3.751	0.147	3.700
Manganês	2.266	0.241	1.143
ferro	2.623	0.279	1.300

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 37 - Micrografia com MEV apresentando o ponto 5 onde foi realizado o EDS focado em uma segregação de maior concentração de alumina.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

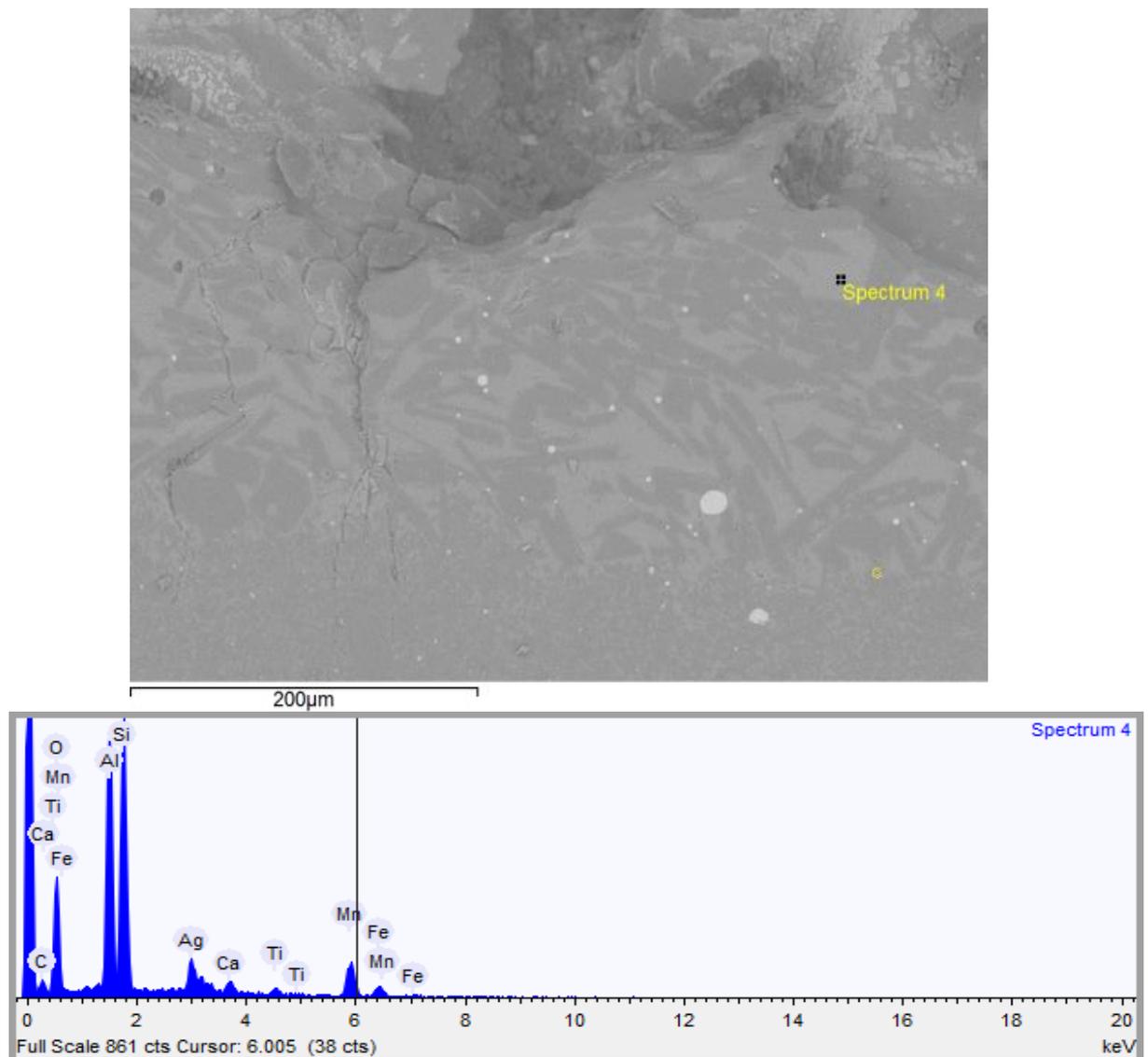
Tabela 13 - EDS do espectro 5 focado em uma segregação de maior concentração de alumina.

Elemento	Peso %	Peso % σ	Atômico %
Alumínio	92.220	0.769	93.812
Silício	4.822	0.157	4.713
Manganês	2.958	0.244	1.476

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

As Figuras 38 e 39 mostram os espectros 4 e 6, focado em uma das segregações claras da área de transição. O resultado do EDS mostra uma redução dos teores de alumina para 29 e 28 % enquanto a sílica fica em torno de 36 e 37% conforme Tabela 14 e 15 respectivamente. Outro óxido também ganha relevância, com cerca de 22% e 25% MnO.

Figura 38 - Micrografia com MEV apresentando o ponto 4 onde foi realizado o EDS focado em uma segregação de maior concentração de sílica.



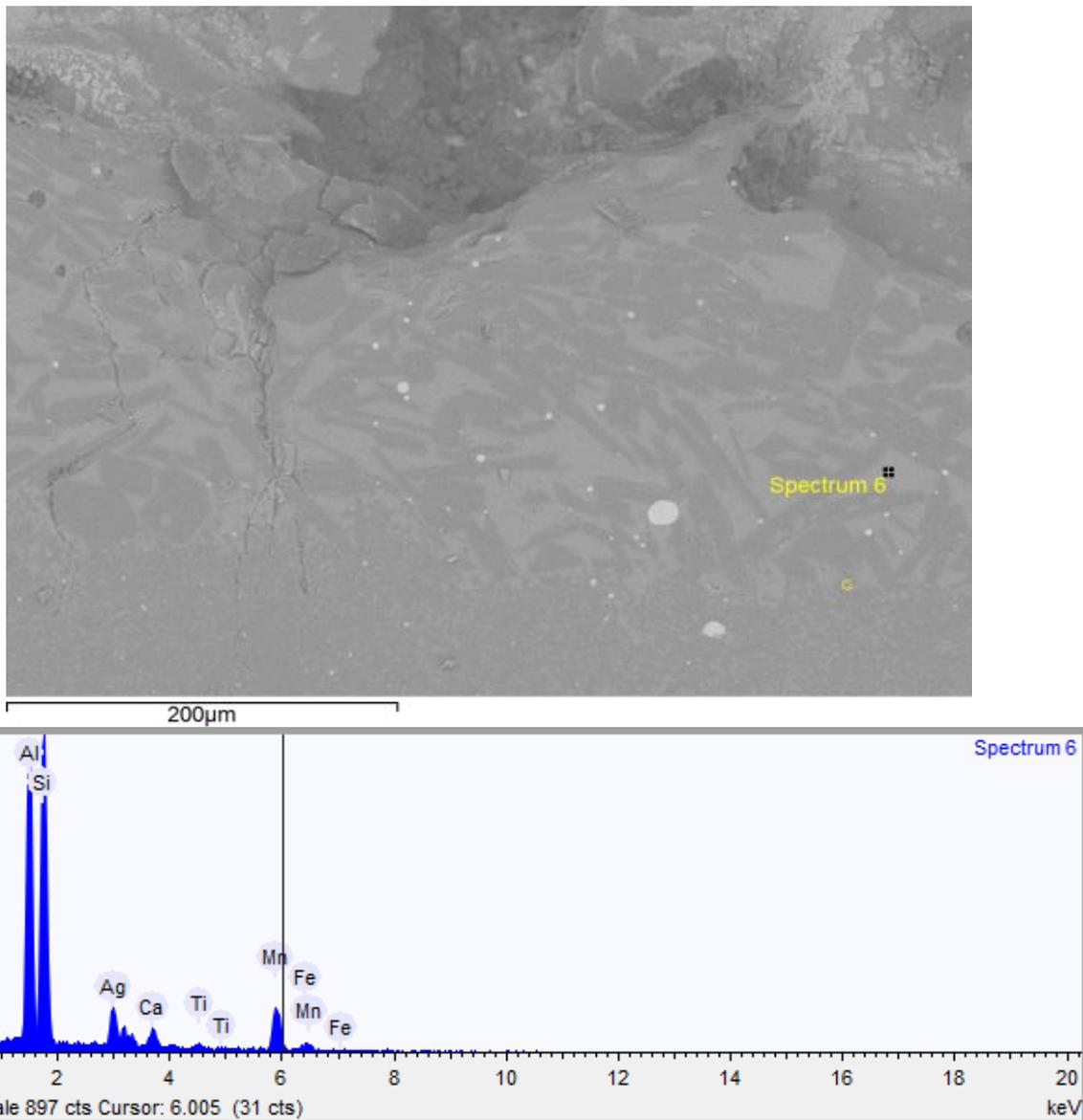
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Tabela 14 - EDS do Espectro 4 focado em uma segregação de maior concentração de sílica.

Elemento	Peso %	Peso % σ	Atômico %
Alumínio	29.579	0.366	36.198
Silício	36.059	0.434	42.394
Calcio	2.727	0.152	2.248
Titânio	2.363	0.178	1.631
Manganês	22.641	0.479	13.610
Ferro	6.631	0.377	3.919

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 39 - Micrografia com MEV apresentando o ponto 6 onde foi realizado o EDS focado em uma segregação de maior concentração de sílica.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 15 - EDS do espectro 6 focado em uma segregação de maior concentração de sílica.

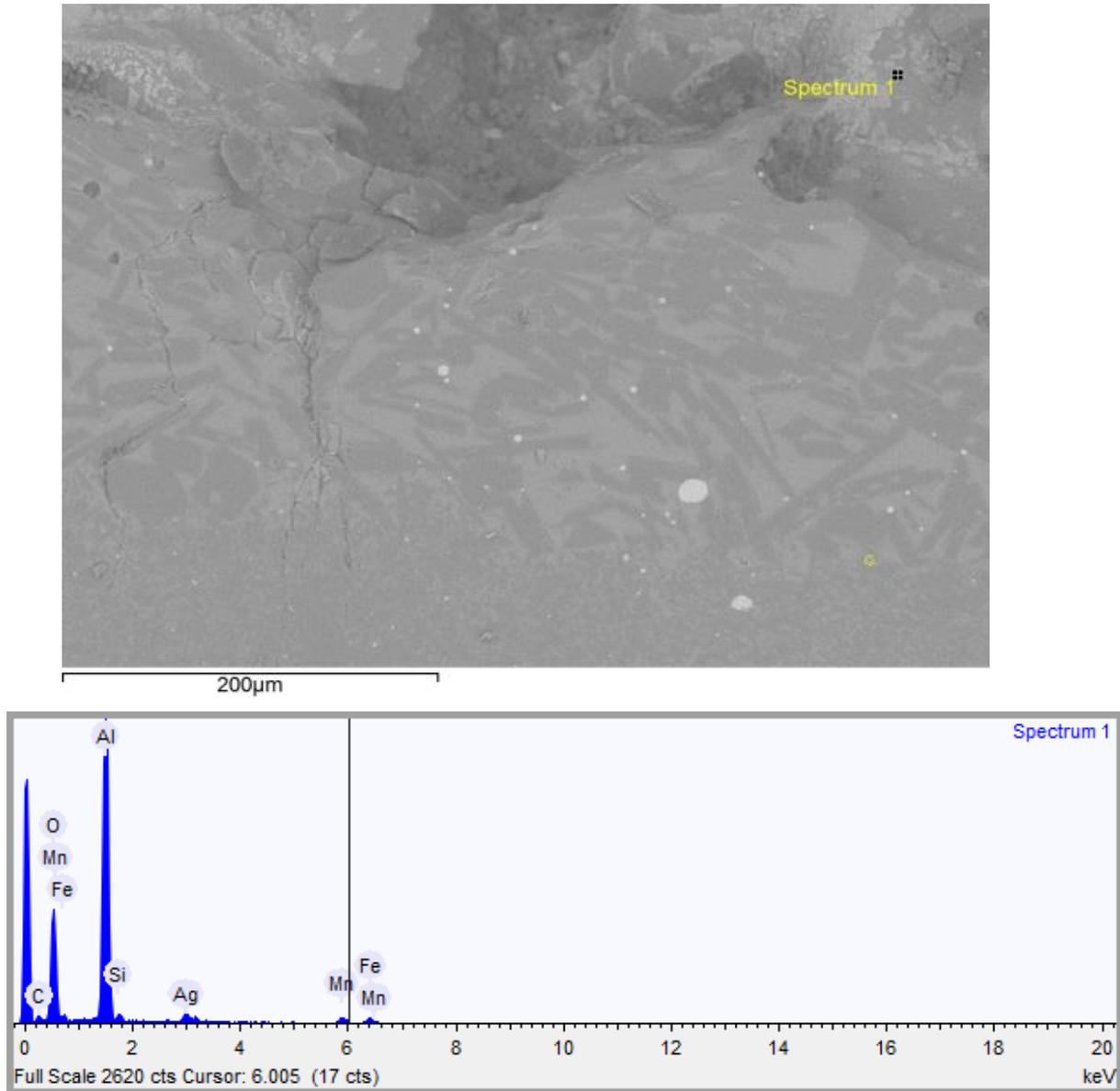
Elemento	Peso %	Peso % σ	Atômico %
Alumínio	28.612	0.320	34.958
Silício	37.021	0.393	43.454
Calcio	3.769	0.145	3.101
Titânio	1.755	0.156	1.208
Manganês	25.712	0.454	15.430
Ferro	3.131	0.317	1.850

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Realizando o EDS em outro ponto fora da área de transição, mais próximo a área de ataque, percebe-se a predominância de alumina. A sílica que antes era presente na matriz refratária, foi reduzida na reação, deixando somente a alumina como principal elemento.

A Figura 40 e a Tabela 16 ilustram esses pontos fora da área de transição. Com 79% de Al_2O_3 , 2,5% de SiO_2 e 8% de MnO . Nota-se também um aumento do percentual de MnO ao se aproximar da área da frente de reação, o elemento manganês, depois do silício e alumínio, é o elemento com maior afinidade na oxidação, o qual pode ter reagido e aderido com a superfície do tubo, o que pode ser tema de novas pesquisas na área com foco nas fontes e contribuição deste elemento no processo. Além de ser adicionado no vazamento através da liga $FeSiMn$, o forno também tem uma etapa de pré desoxidação através da adição de $FeMnAC$, incorporando ainda mais MnO na escória.

Figura 40 - Micrografia com MEV apresentando o ponto 1 onde foi realizado o EDS em uma região da frente de corrosão mais próxima da borda do tubo.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

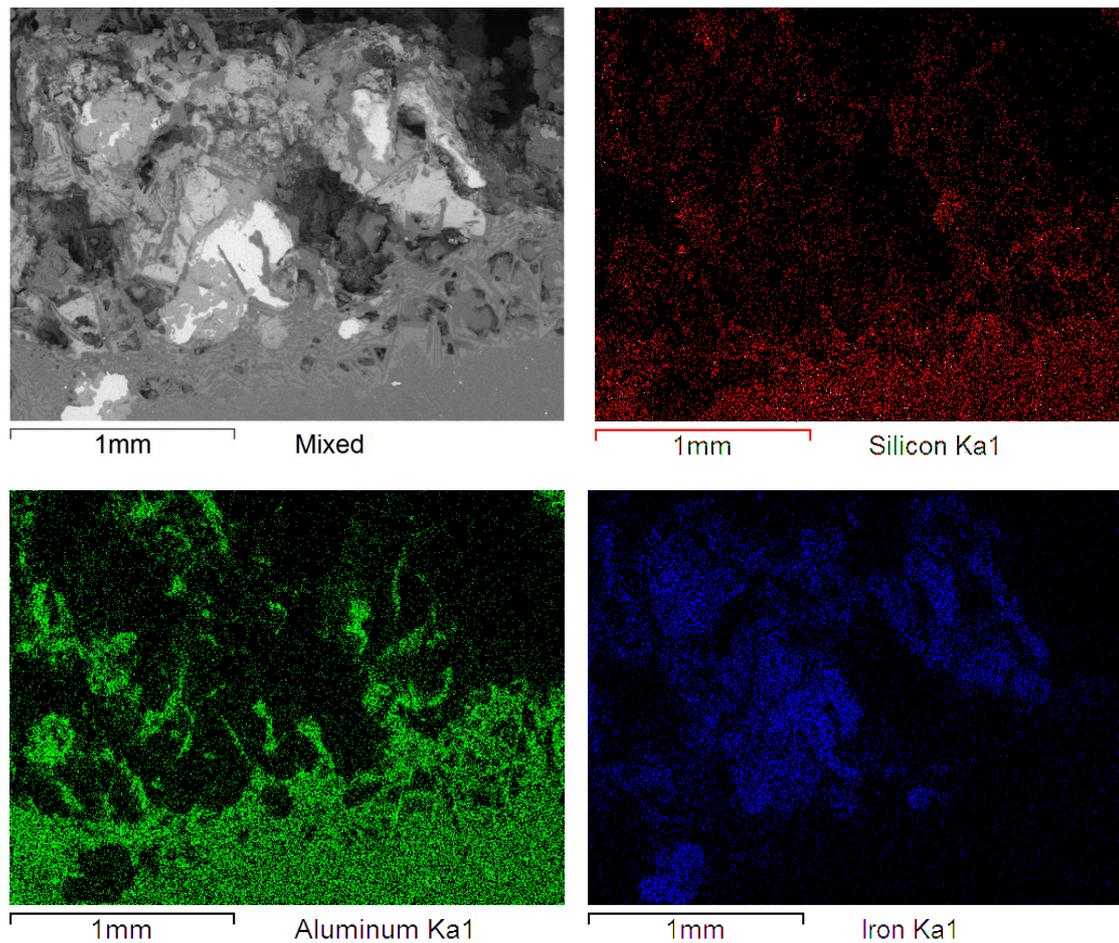
Tabela 16 - EDS do espectro 1 focado em uma região da frente de corrosão mais próxima da borda do tubo.

Elemento	Peso %	Peso % σ	Atômico %
Alumínio	79.843	0.711	87.877
Silício	2.540	0.130	2.685
Manganês	8.184	0.311	4.422
Ferro	9.433	0.358	5.015

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Para evidenciar essa redução na presença da sílica no refratário, uma análise elemental de outra região da amostra foi realizada no MEV, e mostrou a concentração de alumina e sílica na matriz refratária e à medida que se aproxima da camada de transição até a areia de corrosão, os percentuais e concentração de sílica reduz, como mostra a Figura 41.

Figura 41 - Análise elemental da Figura 33 ampliada 80x.

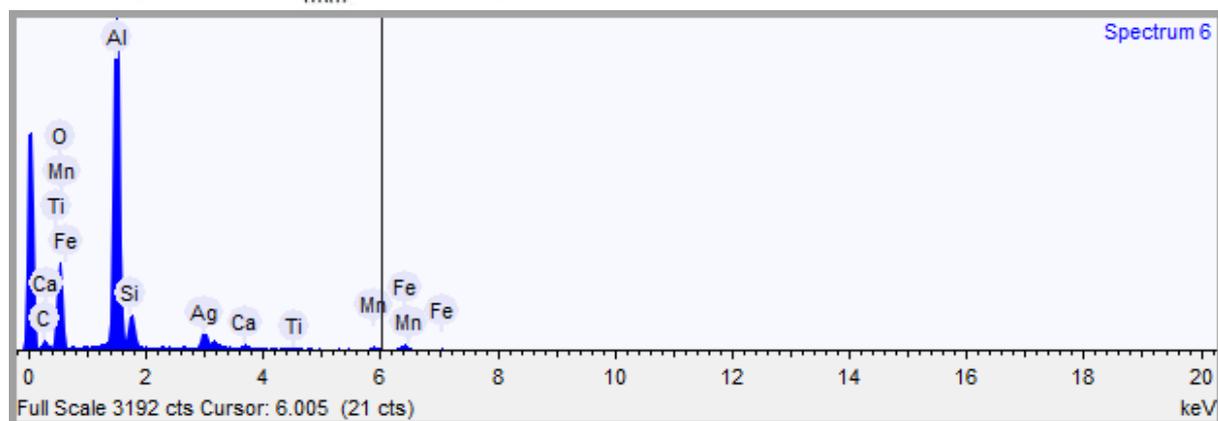
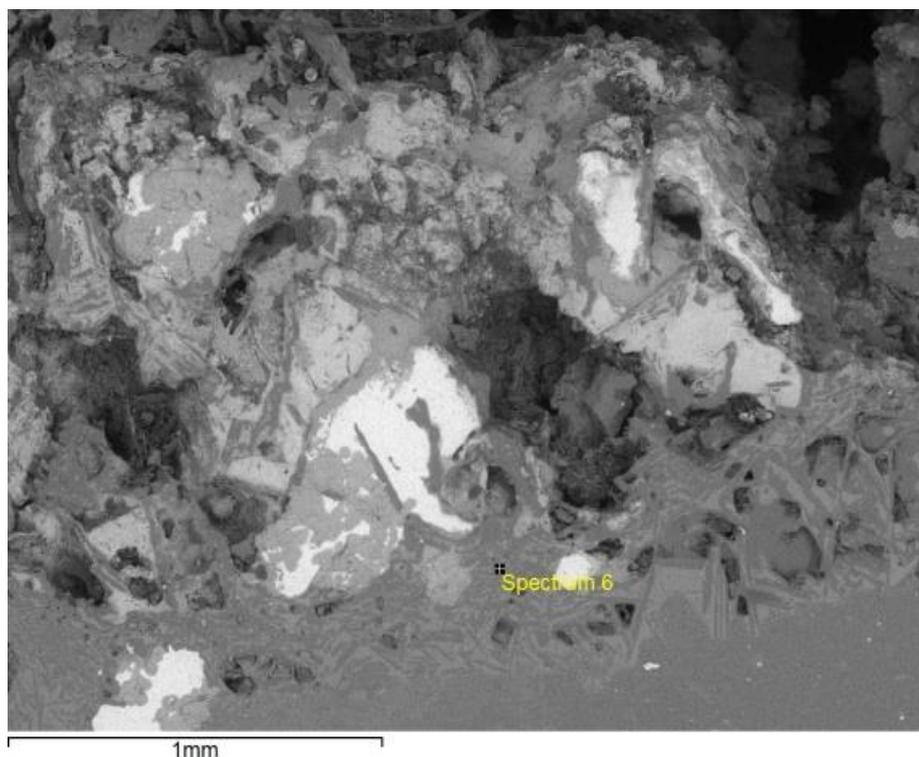


Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Na Figura 42, mostra o espectro 6 da Figura 30, no ponto dentro da área de transição próximo a área de corrosão. Pelo EDS realizado, o teor de alumina é alto conforme evidenciado na primeira região de análise.

Conforme mostrado na Tabela 17, nota-se que o teor de alumina em 56% e o teor de sílica em 8,2%, evidenciando uma saída da sílica ao se aproximar da área de corrosão.

Figura 42 - Micrografia com MEV apresentando o ponto 6 onde foi realizado o EDS em uma região da frente de corrosão de outra região analisada da amostra.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Tabela 17 - EDS do ponto 6 focado em uma região da frente de corrosão de outra região analisada da amostra.

Elemento	Peso %	Peso % σ	Atômico %
Alumínio	75.222	0.577	81.503
Silício	9.794	0.167	10.194
Calcio	1.566	0.100	1.143
Titânio	1.114	0.118	0.681
Manganês	4.611	0.219	2.454
Ferro	7.693	0.280	4.027

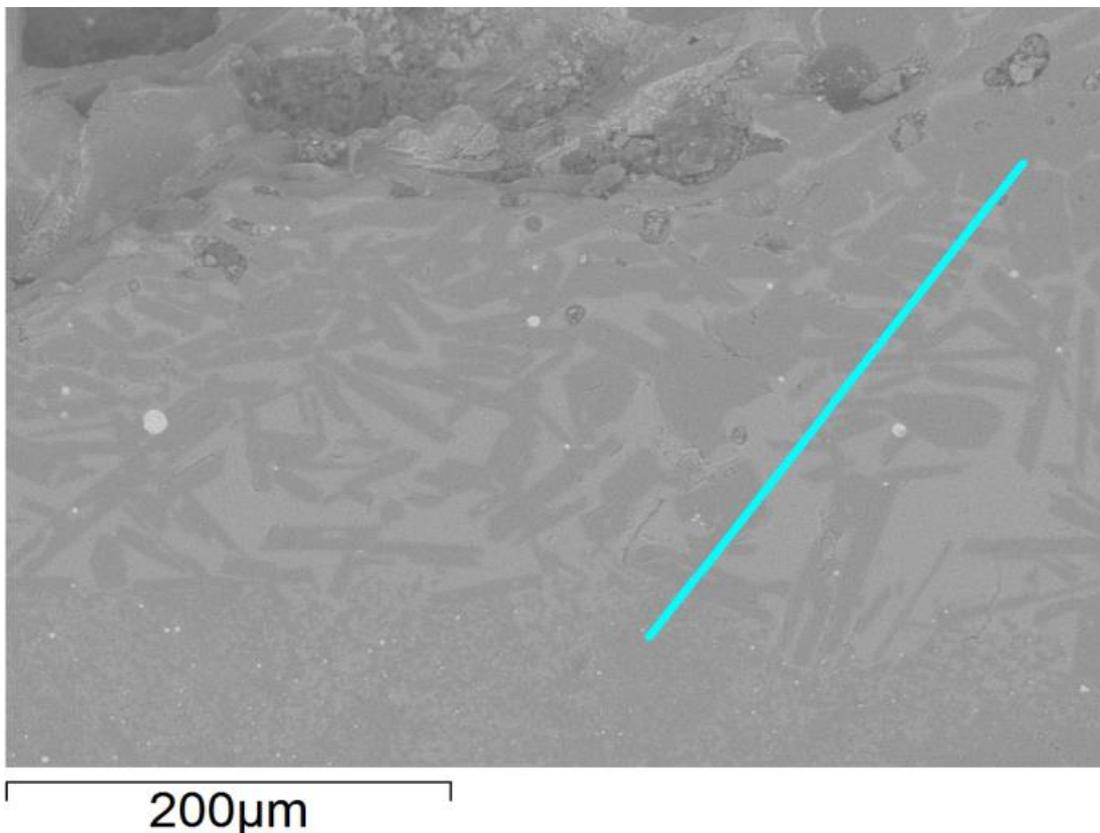
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

4.5 ESCANEAMENTO EM LINHA

A segunda análise realizada foi o escaneamento em linha, que tem como objetivo traçar um gráfico dos percentuais de elementos químicos contidos ao longo da linha marcada na área de análise.

A Figura 43, mostra a linha traçada na região de transição da amostra. A linha nesta região contemplou aglomerações mais claras e escuras, a fim de dar uma visão da distribuição dos elementos nesse perímetro.

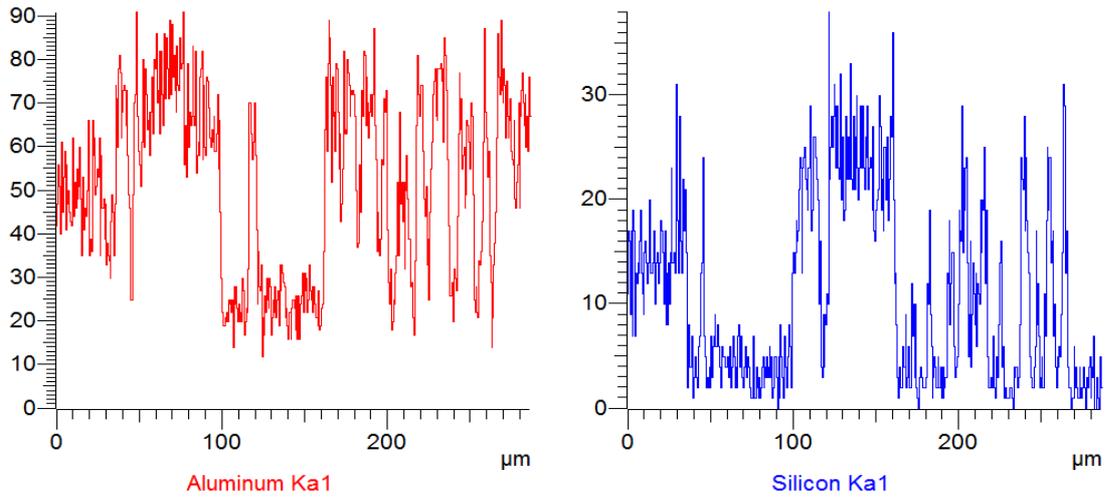
Figura 43 - Região com a linha tracejada para análise de escaneamento em linha.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

O gráfico em linhas vermelhas da Figura 44 mostra o percentual de alumina. Nota-se que em alguns pontos os teores de alumina passam de 80%. Enquanto para a sílica, no gráfico de linha azul, os maiores valores não ultrapassam o 30%, e em regiões onde a alumina tem maior percentual, a sílica reduz drasticamente, a valores menores que 5%, como foi evidenciado no EDS dos espectros 3 e 5. Mostrando regiões de alta e baixa alumina.

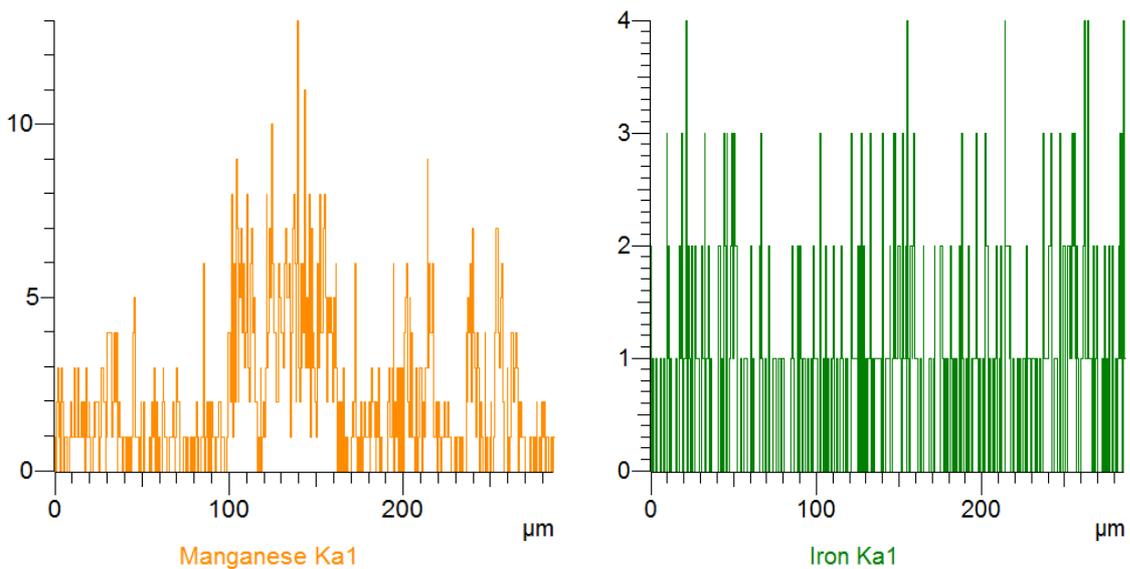
Figura 44 - Percentual elemental de alumina e sílica na região de análise.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

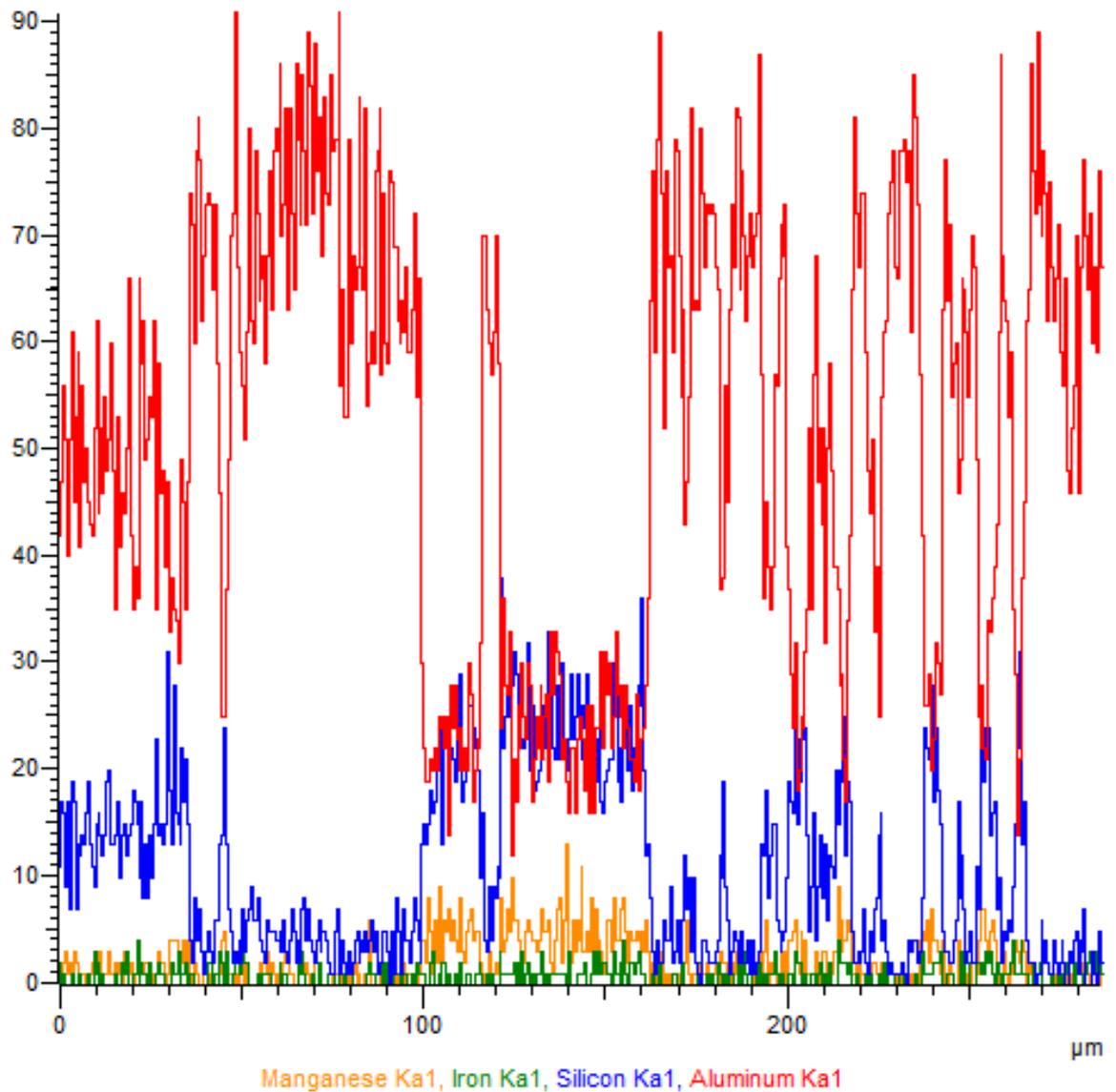
Também foram analisados o óxido de manganês e de ferro para verificar sua interação nas segregações, mostrados nas Figuras 45 e 46, com o percentual de manganês no gráfico de cor laranja e o teor de ferro no gráfico de cor verde. Nota-se que nas segregações onde o teor de sílica é maior, também aumenta o teor de manganês, e conseqüentemente o teor de alumina reduz nestas aglomerações. Como mencionado anteriormente, o óxido de manganês deve ser tema para trabalhos futuros na área, não sendo o foco e objetivo deste estudo.

Figura 45 - Percentual elemental de manganês e ferro na região de análise.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 46 - Percentual Elementar do silício, alumínio, manganês e ferro juntos.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

4.6 DESGASTE INTERNO DO TUBO REFRAATÁRIO

Outra variável medida durante o experimento foi o diâmetro do tubo antes e após o uso. Realizando a medição em tubos no processo normal, sem a presença da faiáita, verifica-se uma redução do diâmetro interno do tubo, a começar pela extremidade submersa no aço onde o desgaste é mais acentuado e indo até a extremidade superior, onde o desgaste é menor.

Por outro lado, nos tubos que apresentaram a faiáita, ocorreu um desgaste do refratário mais severo, porém o diâmetro interno do tubo reduziu com a formação do

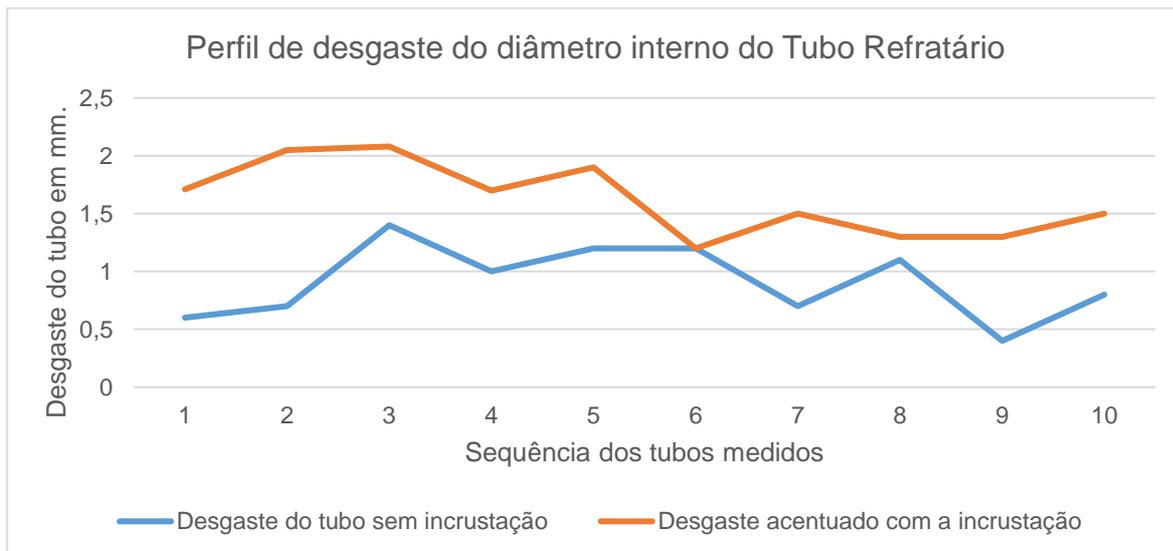
composto, pois quanto maior a espessura da camada formada, mais fechado o diâmetro interno fica, efeito ocorrido ao longo do diâmetro interno do tubo, tendo a camada mais espessa na extremidade submersa do tubo e indo reduzindo até a outra extremidade. A Tabela 18 e a Figura 47 mostram os valores encontrados e o desgaste refratário do tubo.

Tabela 18 - Medidas dos tubos antes e após o uso em condições normais de processo e com incrustação. Valores em mm.

Tubos	Tubo sem incrustação			Tubo com incrustação		
	Ø Inicial	Ø final	Desgaste	Ø Inicial	Ø final	Desgaste
1	87,6	88,2	0,6	87,79	89,5	1,71
2	87,7	88,4	0,7	87,65	89,7	2,05
3	88	89,4	1,4	87,52	89,6	2,08
4	87,5	88,5	1	87,4	89,1	1,7
5	87,8	89	1,2	87,7	89,6	1,9
6	88,1	89,3	1,2	87,5	88,7	1,2
7	88,4	89,1	0,7	87,4	88,9	1,5
8	88,1	89,2	1,1	87,8	89,1	1,3
9	87,9	88,3	0,4	87,9	89,2	1,3
10	88,2	89	0,8	87,4	88,9	1,5
Média	87,93	88,84	0,91	87,606	89,23	1,624

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 47 - Perfil de desgaste do tubo refratário.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

O tubo com incrustação sofreu um desgaste mais acentuado no diâmetro interno, sendo esse desgaste cerca de 78% maior na média que no processo sem incrustação.

Com este aumento do diâmetro interno do tubo, aumenta o fluxo de arraste do fluido no interior do tubo, neste caso o aço, fazendo arrastar ainda mais material para o molde, assim, a cada processo de vazamento. O material arrastado para o molde, expoe uma nova frente de ataque dos óxidos no tubo, repetindo o ciclo de formação da faialita.

4.7 ANÁLISE DOS RESULTADOS DOS TESTES

Diante das análises realizadas e dos resultados apresentados neste trabalho, a saturação de Fe_2O_3 no banho contribuiu para o processo de corrosão do tubo refratário. Isto só ocorreu devido a ineficiência do processo de refino da aciaria, explicado no tópico 2.2.

O excesso de Fe_2O_3 reagiu com a SiO_2 do tubo refratário, que conforme a Tabela 3 da composição química do tubo, 39% de SiO_2 . Essa sílica da superfície do diâmetro interno do tubo reagiu com o Fe_2O_3 , e como resultado desta reação, a alumina remanescente e óxido de ferro ficaram aderidos nesta superfície formando a incrustação no tubo. O aumento do desgaste do diâmetro interno do tubo com incrustações, mostrado na Tabela 18, evidencia o resultado está reação.

O resultado desta reação foi apresentado em números percentuais na Tabela 8, onde um comparativo do tubo antes e após o vazamento indica uma redução considerável da SiO_2 , na casa de 90%, e um aumento exagerado do Fe_2O_3 , conforme as análises de FRX.

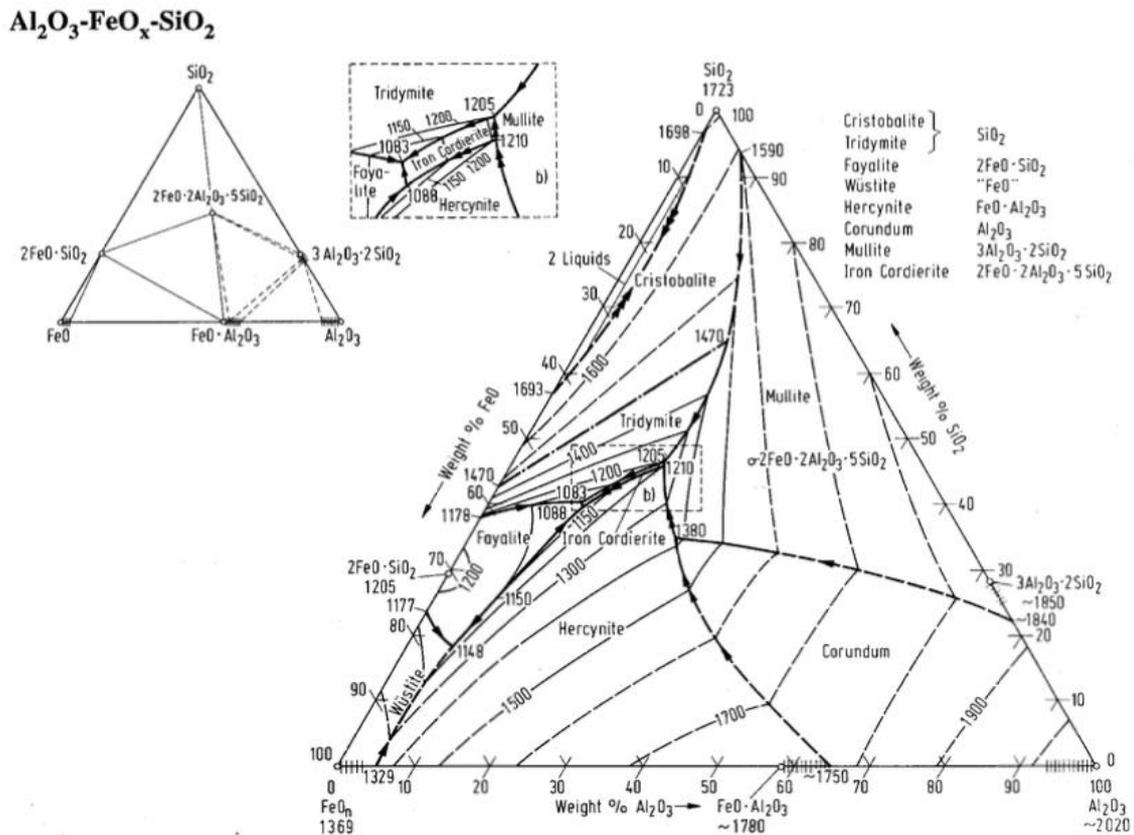
Esse processo de reação da sílica também foi evidenciado nas análises do MEV e nos EDS's realizada nestes locais de transição da corrosão, mostrando região de alta e baixa alumina e a redução no teor da sílica na extremidade do tubo com a predominância de alumina.

Todo este mecanismo de corrosão ocorre devido a fase eutética do sistema ternário $\text{SiO}_2\text{-FeO-Al}_2\text{O}_3$, onde a solução sólida faialita (Fe_3SiO_4) é gerado com a alumina, reduzindo a temperatura de formação desta fase para 1150°C , Figura 48, e levado via arraste através do fluxo laminar durante o processo de vazamento para dentro do molde. Como o processo de vazamento ocorre sucessivas vezes ao longo da corrida, este arraste de material e corrosão da superfície se acentua a cada vazamento, provocando o desgaste excessivo do tubo refratário.

O óxido de ferro, contido na interface escória/metal, em alta temperatura, reage com a sílica presente no tubo refratário, sendo ela o primeiro elemento a reagir. O diagrama da

Figura 48, revela que a partir de 1205°C ocorre a formação de uma fase líquida da sílica com o FeO. No entanto, pode-se observar que na presença de alumina, a faialita pode formar fase líquida a partir de 1150°C. Como o tubo usado no processo de vazamento possui em sua composição 39% de SiO₂, caso o aço não tenha tido um bom processo de refino, contendo ainda muito FeO dissolvido no banho, além da temperatura de trabalho do aço no processo descrito ser acima de 1150°C (temperatura do processo é acima de 1600°C), cria o ambiente ideal para a formação da Faialita na parede interna do tubo, onde não há aplicação de nenhuma proteção contra ataques de óxidos, tendo assim a energia e os elementos necessários no sistema para a formação deste composto.

Figura 48 - Diagrama do sistema SiO₂-FeO_x-Al₂O₃.



Fonte: ALLIBERT, 1995; EISENHÜTTENLEUTE, 1995.

Uma vez tendo estas condições satisfatórias, o processo de corrosão se inicia e se acentua a cada vazamento de roda.

Como se trata de um processo produtivo e que a inclusão em roda ferroviária é um custo elevado para o processo, tendo em vista que a roda é um item de segurança do vagão,

sendo sucateada quando é detectada a presença de inclusão, não foi possível replicar os parâmetros que levaram a formação da faialita no sistema, pois o custo seria muito elevado.

Porém, com base nos resultados apresentados, foi elaborado um plano de ação para reduzir a reação de corrosão, a fim de promover um processo mais estável, menos custoso e provar que as evidências em torno da formação da faialita se mostraram verídicas.

5 AÇÕES REALIZADAS PARA REDUZIR A FORMAÇÃO DA FAIALITA

O primeiro elemento a ser oxidado é o silício juntamente com o ferro formando faialita $(\text{FeO})_2 \cdot \text{SiO}_2$. Esse composto possui ponto de fusão em torno de 1200°C , sendo que na presença de Al_2O_3 pode ser a partir de 1150°C . Nesse primeiro período de sopro, praticamente todo silício é oxidado. O mesmo ocorre com parte do manganês formando MnO . A formação desses óxidos irá provocar a dissolução da cal formando a escória (BITTENCOURT, 2015).

Partindo do princípio de que a faialita se forma a partir dos óxidos FeO e SiO_2 que estão presentes no processo, a redução desses componentes no sistema consequentemente levará a redução da formação da faialita ou a sua não formação.

Tendo definido esse princípio, o trabalho para inibir ou reduzir a formação da faialita consistiu em analisar métodos para redução do FeO e do SiO_2 no sistema.

Ações foram tomadas para redução, tanto dos níveis de FeO no banho, quanto a redução da adição de sílica no sistema:

- Substituição da homogeneização com oxigênio pela homogeneização com argônio (Redução do teor de FeO);
- Padronização da formação da escória espumante no forno (Redução do FeO e SiO_2);
- Padronização e controle de vazão do oxigênio no processo de fusão do forno (Controle da injeção de O_2 no banho).
- Redução das fontes de SiO_2 (palha calcinada e de areia na escória da panela).

Todas essas ações combinadas, contribuíram para a redução dos teores de FeO e de SiO_2 como será apresentado a seguir.

Foi observado que desde a aplicação destas ações, não ocorreram mais formação de Faialita no interior dos tubos refratários no processo de vazamento em quantidade que denegrise o processo. Atualmente, este processo está sob controle, sendo que essas ações inibiram a formação de incrustação relacionada a SiO_2 e FeO , ressaltando que saturações de outros elementos podem causar incrustação no tubo também, sendo que esta análise necessita de um estudo paralelo posterior a este.

5.1 SUBSTITUIÇÃO DA HOMOGENEIZAÇÃO COM OXIGÊNIO PELA HOMOGENEIZAÇÃO COM ARGÔNIO

Muitos processos de aciaria utilizam gás inerte para homogeneizar o banho após a realização do bloqueio (desoxidação) antes de bascular. Anteriormente no processo de fusão do aço, utilizava-se oxigênio após o bloqueio para homogeneizar o banho. O bloqueio é a etapa de desoxidação do aço com adição de liga ferro manganês de alto carbono.

Com a substituição do oxigênio pelo argônio, que é um gás inerte, foi observado que o teor de FeO no banho reduziu. Outros parâmetros foram analisados para validação do novo processo, dentre eles: rendimento da liga ferro manganês alto carbono (FeMnAC) e teor de enxofre utilizando bloqueio com oxigênio e argônio.

Foram realizadas 25 corridas (fusões) com injeção de argônio após a adição do FeMnAC, com o mesmo tempo de injeção de 2 minutos. Da mesma forma foram realizadas a mesma quantidade de corridas com oxigênio após o bloqueio, a título de comparação.

Foram coletadas amostras de escórias antes e depois do bloqueio de ambos os métodos para fins de comparação dos resultados da composição química via espectrometria de fluorescência de raios X.

As corridas realizadas com argônio no bloqueio e oxigênio estão nas Tabelas 19 e 20. Onde a amostra pre-1 é antes da desoxidação e a amostra pre-2 é depois da desoxidação.

A Tabela 19 demonstra que todas as fusões tiveram redução de pontos de enxofre. Visto que a remoção de enxofre é favorecida em condições redutoras, a injeção de argônio no bloqueio é mais efetiva neste ponto do que a injeção com oxigênio. A Tabela 20 ratifica isto, já as corridas com injeção de oxigênio tiveram uma menor redução do enxofre comparando antes e depois da desoxidação, indicando que a desoxidação não foi efetiva.

- Amostras com argônio: redução de 0,013 para 0,011.
- Amostra com oxigênio: redução de 0,012 para 0,011.

Tabela 19 - Corridas homogeneizadas com argônio.

Corridas homogeneizada com argônio								
Carregamento	Corrida	Tempo de sopro	Kg Mn AC	Mn pré 1	Mn pré 2	Rendimento	S pré 1	S pré 2
17593	706242	2 minutos	100	0,28%	0,62%	79%	0,013%	0,014%
17633	706252	2 minutos	80	0,32%	0,54%	64%	0,013%	0,011%
17416	706265	2 minutos	80	0,23%	0,53%	86%	0,014%	0,012%
17585	706266	2 minutos	80	0,32%	0,56%	69%	0,013%	0,011%
18260	706279	2 minutos	80	0,37%	0,58%	63%	0,012%	0,010%
17740	706307	2 minutos	100	0,31%	0,63%	75%	0,012%	0,010%
17466	706786	2 minutos	100	0,26%	0,62%	83%	0,013%	0,012%
17661	706798	2 minutos	80	0,36%	0,61%	73%	0,012%	0,011%
17225	706812	2 minutos	90	0,39%	0,66%	68%	0,013%	0,012%
17718	706952	2 minutos	80	0,48%	0,71%	67%	0,012%	0,011%
17852	706960	2 minutos	80	0,33%	0,57%	70%	0,012%	0,012%
17798	706961	2 minutos	100	0,33%	0,67%	80%	0,012%	0,009%
17616	706974	2 minutos	100	0,35%	0,61%	60%	0,011%	0,009%
17461	706978	2 minutos	80	0,35%	0,59%	69%	0,013%	0,012%
18000	707080	2 minutos	100	0,22%	0,62%	95%	0,013%	0,011%

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Tabela 20 - Corridas homogeneizadas com oxigênio.

Corridas homogeneizadas com Oxigênio								
Carregamento	Corrida	Tempo de sopro	Kg Mn AC	Mn pré 1	Mn pré 2	Rendimento	S pré 1	S pré 2
17506	706280	1 minuto	80	0,37%	0,61%	69%	0,011%	0,010%
17512	706281	1 minuto	80	0,35%	0,54%	55%	0,010%	0,010%
17588	706282	1 minuto	100	0,33%	0,64%	72%	0,010%	0,008%
17744	706283	1 minuto	100	0,41%	0,67%	61%	0,011%	0,011%
17694	706406	1 minuto	80	0,32%	0,52%	58%	0,012%	0,012%
17421	706408	1 minuto	80	0,38%	0,64%	74%	0,010%	0,011%
17498	706787	1 minuto	100	0,27%	0,51%	55%	0,012%	0,011%
17758	706789	1 minuto	100	0,31%	0,56%	58%	0,012%	0,011%
17182	706801	1 minuto	80	0,35%	0,59%	68%	0,013%	0,012%
17457	706813	1 minuto	80	0,38%	0,64%	75%	0,013%	0,012%
17426	706815	1 minuto	100	0,35%	0,63%	64%	0,012%	0,011%
17532	706846	1 minuto	100	0,27%	0,56%	67%	0,013%	0,012%
17633	706847	1 minuto	100	0,40%	0,62%	51%	0,012%	0,012%
17596	706851	1 minuto	100	0,34%	0,64%	69%	0,014%	0,012%
17846	707017	1 minuto	100	0,38%	0,57%	45%	0,010%	0,011%

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

5.1.1 ANÁLISE DA ESCÓRIA COM INJEÇÃO DE OXIGÊNIO

Para realizar esta análise, foram preparadas 2 corridas com injeção de oxigênio no processo de homogeneização do banho. Foram coletadas amostras de escória antes e depois da homogeneização, a fim de comparar se houve aumento de FeO nas escórias. A Tabela 21 mostra os resultados da composição química via espectrometria de fluorescência de raios X.

As corridas de teste 1 e 2 foram homogeneizadas com injeção de oxigênio. As amostras de escória 1 e 2 correspondem a amostras retiradas antes da desoxidação e as amostras de escória 3 e 4 correspondem às amostras retiradas após a desoxidação.

Tabela 21 - FRX das amostras de escória com injeção de oxigênio.

Elementos	Corrida 1		Corrida 2	
	Desoxidação		Desoxidação	
	Escória 1 Antes	Escória 3 Depois	Escória 2 Antes	Escória 4 Depois
Teores [%]	Teores [%]	Teores [%]	Teores [%]	
MgO	10,6	12,4	10,6	9,61
Al ₂ O ₃	8,33	5,99	8,25	5,65
SiO ₂	18,7	18,1	18,8	17,5
P ₂ O ₅	0,17	0,17	0,14	0,22
SO ₃	0,29	0,22	0,29	0,22
CaO	42,7	37,5	40,4	35
Cr ₂ O ₃	0,33	0,4	0,37	0,65
MnO	6,53	6,17	7,61	9,62
Fe ₂ O ₃	11	17,4	11,9	20
K ₂ O	0,02	0,02	0,02	...
ZrO ₂	0,03	0,05
F	0,74	1,08	0,97	1,05
Na ₂ O	0,11	0,1	0,11	0,13
Nb ₂ O ₅	0,14	0,12	0,09	0,08
TiO ₂	0,26	0,22	0,27	0,23

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Diante do resultado das amostras de escória do processo de injeção com oxigênio, o nível de FeO aumentou 58% na corrida 1 e 68% na corrida 2, evidenciando que o banho não teve uma desoxidação efetiva.

5.1.2 ANÁLISE DA ESCÓRIA COM INJEÇÃO DE ARGÔNIO

De forma análoga foram preparadas 2 corridas com injeção de argônio no processo de homogeneização do banho. Foram coletadas amostras de escória antes e depois da homogeneização com o intuito de comparar o nível de FeO nas escórias. As corridas de teste 3 e 4 foram homogeneizadas com injeção de argônio. Na Tabela 22, mostra os resultados das análises feitas no FRX das escórias 5 e 7 antes do bloqueio e das escórias 6 e 8 depois do bloqueio.

Tabela 22 - FRX das amostras de escória com injeção de argônio.

Elementos	Corrida 3		Corrida 4	
	Desoxidação		Desoxidação	
	Escória 5 Antes	Escória 6 Depois	Escória 7 Antes	Escória 8 Depois
	Teores [%]	Teores [%]	Teores [%]	Teores [%]
MgO	11,20	13,00	9,39	7,68
Al ₂ O ₃	7,32	6,60	7,58	6,91
SiO ₂	24,60	21,70	19,90	20,00
P ₂ O ₅	0,14	0,08	0,17	0,16
SO ₃	0,17	0,18	0,23	0,27
CaO	39,20	37,80	38,50	44,00
Cr ₂ O ₃	0,26	0,22	0,32	0,27
MnO	5,85	9,95	7,01	8,71
Fe ₂ O ₃	10,10	9,02	15,50	11,00
K ₂ O	0,04	0,03	0,04	0,02
ZrO ₂	0,05	0,05	0,07	0,06
F	0,59	0,84	0,79	0,32
Na ₂ O	0,13	0,16	0,11	0,08
Nb ₂ O ₅	0,09	0,10	0,15	0,25
TiO ₂	0,29	0,31	0,27	0,36

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Comparando os resultados da injeção de argônio na homogeneização, houve redução no nível de FeO em 10% na corrida 3 e de 29% na corrida 4. Esta redução do nível de FeO na escória revela que a desoxidação foi efetiva com a utilização do argônio para a homogeneização.

Em resumo, o processo de homogeneização do banho com argônio se mostrou melhor, justamente pela redução do nível de FeO na escória. Como o argônio é um gás inerte e o oxigênio não, o uso de argônio indicou um processo mais eficiente na desoxidação do banho e um melhor rendimento metálico, além de contribuir para redução do teor de oxigênio no banho metálico, o que auxilia na inibição da formação da faialita e outras reações de óxidos.

5.2 PADRONIZAÇÃO E CONTROLE DE VAZÃO DO OXIGÊNIO NO PROCESSO DE FUSÃO DO FORNO (CONTROLE DA INJEÇÃO DE O₂ NO BANHO) E A FORMAÇÃO DA ESCÓRIA ESPUMANTE.

Com a instalação de medidores de vazão de oxigênio na aciaria, foi possível implementar um controle da quantidade de oxigênio que vai no banho durante a formação da escória espumante. O processo antes, não tinha este controle, ficando a cargo do operador o tempo de oxidação do banho, levando em consideração somente a variável tempo, com base na análise da composição química inicial.

Com o controle da vazão, houve a possibilidade, juntamente com as informações da análise química inicial, o quanto de oxigênio que deveria adicionar durante o processo de formação da escória espumante. Controlando a quantidade de oxigênio adicionada no banho conforme a necessidade, evita-se que o metal esteja saturado de FeO, o que contribuiria para a formação da faialita.

5.3 REMOÇÃO DE PONTOS DE INCLUSÃO DE SÍLICA NO PROCESSO

Nos períodos em que ocorreram a formação de faialita no processo, algumas práticas operacionais ajudavam a adicionar sílica no sistema, contribuindo ainda mais para a formação da faialita. Estas práticas foram analisadas e re-estruturadas, sendo algumas eliminadas, outras substituídas e até mesmo reduzidas em quantidade no processo.

5.3.1 ELIMINAÇÃO DA ADIÇÃO DE AREIA BASE ANTES DO VAZAMENTO

Como discutido anteriormente, no processo de vazamento sob pressão, a panela de aço é colocada no fosso de vazamento (tanque de vazamento) e após a conferência da temperatura do aço via termopar, a tampa de vazamento juntamente com o tubo refratário acoplado é então içada e encaixada no fosso, fazendo a vedação do mesmo.

No meio deste processo era realizada uma prática operacional comum: a adição de areia base sobre o aço no momento do fechamento do tanque, após o tubo refratário submergir pela metade no metal líquido.

Como é mostrado na Tabela 23, a composição da areia base é 99% de sílica, ou seja, contribuindo diretamente para acidez da escória e para saturar ainda mais o sistema.

Tabela 23 - Composição química da areia base de fundição.

Areia (Sílica)	
Elementos	Teores [%]
SiO ₂	99,0
Al ₂ O ₃	0,2
MgO	0,03
FeO ₃	0,03

Fonte: LUZ, 2008; LINS, 2008.

Na primeira prática era adicionado 3 pás de areia sem resina próxima ao tubo de vazamento. A areia base de fundição possui 99,0% de SiO₂, com a quantidade estimada de cerca de 6 kg de areia era adicionada em toda corrida na parte superior do aço limpo, sem escória. Essa prática inseria sílica diretamente no aço a 1605°C, fazendo com que a escória que fosse formada na parte superior do aço fosse ácida, que ao longo dos vazamentos essa escória incrustada na parede da panela de vazamento fosse cada vez mais se saturando de SiO₂, contaminando o sistema. Esta prática foi eliminada do processo.

5.3.2 REDUÇÃO DA ADIÇÃO DE CASCA DE ARROZ CALCINADA NO ISOLAMENTO TÉRMICO

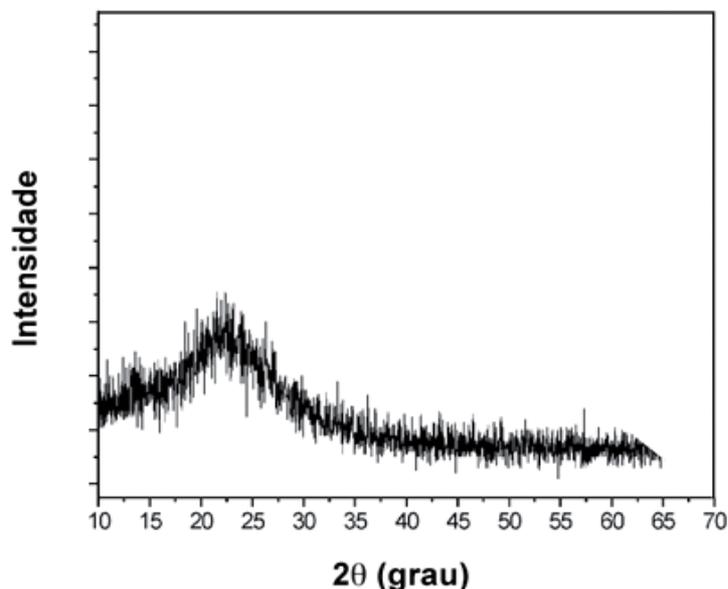
A segunda prática comumente aplicada era a adição de 3 palha de arroz calcinada, usada no processo como um isolante térmico. A Tabela 24 traz a composição química da cinza da casca de arroz utilizada neste trabalho (sem tratamento ácido). A Figura 49 mostra o difratograma de raio X da sílica de casca de arroz. A cinza é composta basicamente por sílica e componentes minoritários, que atingem quantidade superior a 4%.

Tabela 24 - Fluorescência de raios X da sílica de casca de arroz.

Sílica de casca de arroz	
Elementos	Teores [%]
SiO ₂	95,02
K ₂ O	1,90
Fe ₂ O ₃	0,10
CaO	0,51
Al ₂ O ₃	0,45
P ₂ O ₅	0,55
MnO	0,34
MgO	0,42
Na ₂ O	0,13
TiO ₂	0,02

Fonte: MENEZES, 2008.

Figura 49 - Difratoograma de raios X da sílica de casca de arroz.



Fonte: MENEZES, 2008.

A palha calcinada vem embalada em sacos plásticos pesando aproximadamente 12 kg cada. No processo, anteriormente, era adicionado 3 sacos, totalizando 36 kg, pois como mostrado anteriormente, a casca de arroz contendo predominantemente sílica, acaba contribuindo para a saturação da escória com SiO_2 e tornando-a mais ácida na panela.

A ação realizada no processo foi reduzir essa quantidade para 2 sacos de palha calcinada para realizar o isolamento térmico da panela durante o processo de vazamento.

Outros meios estão sendo estudados para a redução ou substituição da palha de arroz como isolamento térmico. Trabalhos estão sendo realizados para melhorar o isolamento térmico do tanque de vazamento, melhorando o revestimento refratário e a introdução de ar quente no sistema de pressão do vazamento. Todos os projetos em pesquisa tem o intuito de reduzir a taxa de perda de temperatura do aço e possibilitar a redução ou eliminação do uso de palha de arroz calcinada como isolante térmico no processo.

5.3.3 SUBSTITUIÇÃO DA MASSA DE TAMPAR CANAL

A terceira prática muito comum no processo de fundição é tampar a saída por onde o aço é vertido após o basculamento, processo conhecido como tampar o canal de vazamento. Comumente, este processo utilizava uma massa de secagem rápida para que o canal pudesse ser tampado e o processo de fusão do aço pudesse ser reiniciado. O consumo médio usado

por corrida é de cerca de 40 kg de material. Ao término do processo de elaboração do aço, o canal é aberto para que possa verter o aço.

Anteriormente, este processo era realizado utilizando a massa de tampar canal que possui 76% de SiO₂ em sua composição, conforme mostrado na Tabela 25.

Durante o basculamento, essa massa acabava indo para a panela de aço, contribuindo ainda mais para o aumento da SiO₂ no sistema. Essa massa foi substituída por CaO, que passou a ser usado para tampar o canal de vazamento, mantendo a quantidade de 40 kg de material por corrida.

Tabela 25 - Composição química da massa de tampar canal.

Elementos	FDT da Massa de tampar canal			Massa de tampar canal
	Valor mínimo	Teores típicos [%]	Valor máximo	Teores [%]
Al ₂ O ₃	6,00	9,86	10,00	12,39
SiO ₂	75,00	85,65	86,50	76,27
Fe ₂ O ₃	-	2,45	2,50	3,11
Na ₂ O	-	-	-	0,12
MgO	-	-	-	0,17
CaO	-	-	-	0,20

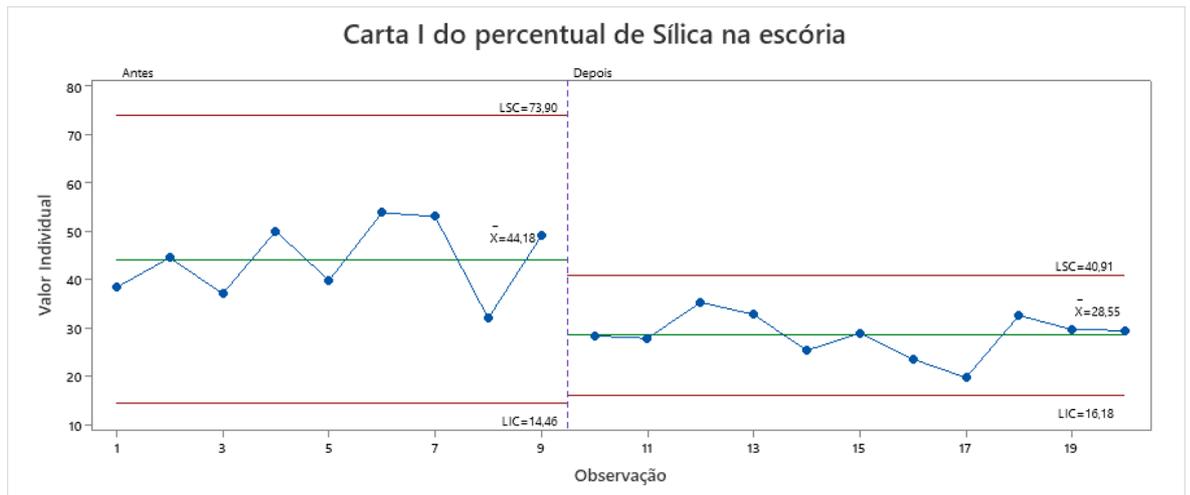
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

5.4 RESULTADO DAS ANÁLISE DAS ESCÓRIAS APÓS A IMPLEMENTAÇÃO DAS MELHORIAS NO PROCESSO

Para validação dos resultados das ações adotadas, foram realizadas análises feitas no FRX das escórias no processo antes e após as ações.

Na Figura 50 é apresentado o resultado dos teores de sílica nas escórias da panela antes do vazamento, no processo anterior e posterior às melhorias realizadas no processo. Obteve-se uma redução de 35,3% do teor de SiO₂ na escória no processo.

Figura 50 - Análise do teor de Sílica na escória da panela.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Foi realizado o teste estatístico “teste T para duas amostras”, onde foi testado se o processo apresentou ou não mudança significativa. A compilação dos dados do processo mostrou que houve mudança de processo, onde o valor de P ficou abaixo de 0,05, mostrado na Tabela 26, validando estatisticamente a alteração.

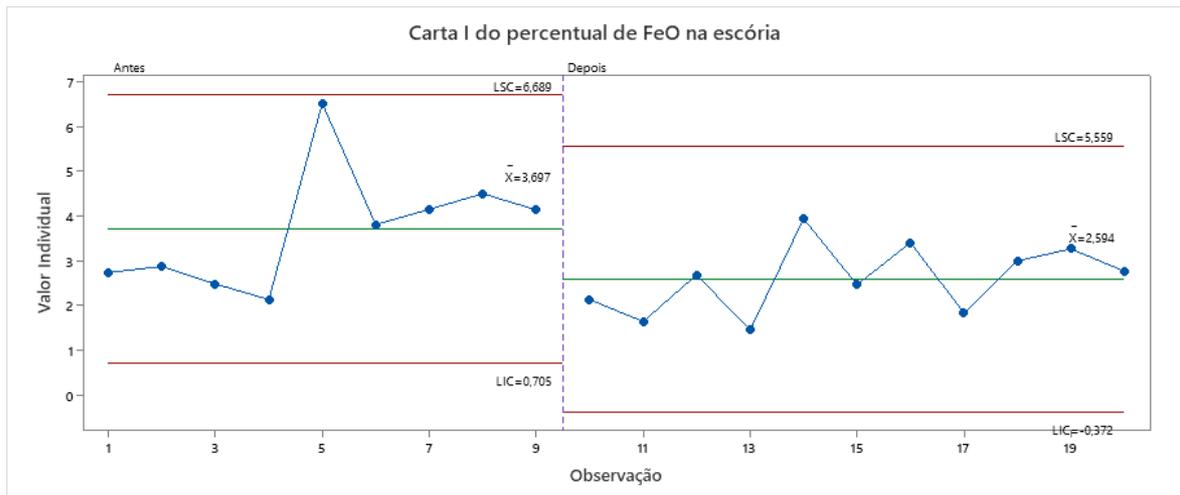
Tabela 26 - Análise estatística do teor de SiO₂ na escória.

Estatísticas Descritivas: SiO ₂				
Situação	Amostras	Média	DesvPad	EP Média
Antes	9	44,18	7,73	2,6
Depois	11	28,55	4,4	1,3
Hipótese nula			H ₀ : $\mu_1 - \mu_2 = 0$	
Hipótese alternativa			H ₁ : $\mu_1 - \mu_2 \neq 0$	
Valor-T	GL	Valor-p		
5,39	12	0,000		

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Análise semelhante foi realizada para o teor de FeO na escória da panela. Na Figura 51 apresenta os resultados dos teores de FeO, onde obteve uma redução de 30% após a implementação das ações adotadas.

Figura 51 - Análise do teor de FeO na escória da panela.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

A Tabela 27 mostra o resultado do teste estatístico “teste T para duas amostras” realizado para o teor de FeO na escória, evidenciando que houve mudança de processo, onde o valor de P ficou abaixo de 0,05, validando estatisticamente a alteração.

Tabela 27 - Análise estatística do teor de FeO na escória.

Estatísticas Descritivas: FeO				
Situação	Amostras	Média	DesvPad	EP Média
Antes	9	3,7	1,34	0,45
Depois	11	2,594	0,781	0,24
Hipótese nula			Ho: $\mu_1 - \mu_2 = 0$	
Hipótese alternativa			H1: $\mu_1 - \mu_2 \neq 0$	
Valor-T	GL	Valor-p		
2,18	12	0,000		

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Diante dos resultados apresentados e analisados estatisticamente, as ações adotadas apresentaram melhora significativa ao processo, reduzindo os teores de SiO₂ e FeO nas escórias, onde eram os principais agentes causadores da corrosão no tubo refratário, não havendo mais ocorrência da formação de Faialita no processo posteriormente. A separação por inclusão retornou ao nível médio histórico de refugo no processo.

A utilização do argônio no processo de homogeneização do banho trouxe melhorias como mostrado no item 5.1.2. Mesmo sendo um processo mais caro, o custo benefício da utilização do argônio no processo se justifica, pois o ganho obtido na eficiência metálica e na qualidade do processo é maior.

Mesmo após o período de crise, 2016 e 2017, os percentuais de sucata de outras fontes continuou na faixa próxima aos 55%. Uma vez que as ações implementadas auxiliaram na redução da variabilidade do processo de elaboração do aço nesta nova configuração, o que constituiu na permanência do uso de um percentual maior de sucata de outras fontes em relação à sucata automotiva, como mostra a Tabela 28.

Tabela 28 - Tabela dos percentuais médios de sucata na fundição por ano.

Origem da sucata	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021
Sucata interna (%)	15	15	15	15	15	15	15	15
Sucata de outras fontes (%)	30	30	60	60	55	55	55	55
Sucata automotiva (%)	55	55	25	25	30	30	30	30

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

6 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados e discussões apresentadas no tópico 4, a incrustação gerada no tubo refratário foi produto da reação do FeO com a SiO₂, o que levou ao aumento do desgaste do tubo e consequentemente ao aumento da inclusão em 20% acima do nível padrão. Após as ações implementadas, como mostrado no tópico 5, houve uma redução da formação da faiálica no interior do tubo refratário, conforme os pontos comentados a seguir.

1 – As análises de FRX e DRX apresentadas neste trabalho mostraram que a degradação do tubo refratário pela escória ocorreu sempre em condições onde o processo de refino do aço não foi eficiente, evidenciando um teor de FeO maior nas escórias onde ocorreram a incrustação no tubo refratário;

2 – As análises da micrografia realizadas no MEV e os EDS's realizados em diversos pontos da amostra, mostraram que o teor de sílica na região de corrosão do tubo refratário reduziu, permanecendo um teor majoritário de alumina remanescente com inclusões metálicas, formando regiões de concentração de alta e baixa alumina.

3 – Essa reação na parede interna do tubo, fez com que o diâmetro interno do tubo aumentasse, pois com o início da reação, ocorreu a formação da incrustação na superfície que removeu material refratário nesta região de corrosão, que consequentemente foi transferido para dentro da peça vazada durante o processo de vazamento sob pressão;

4 – Com base nos resultados das análises realizadas e no entendimento do mecanismo por trás da formação desta corrosão, foi elaborado um plano de ação para redução dos teores de SiO₂ e FeO no sistema, para inibir ou reduzir a reação de corrosão no interior do tubo.

5 – A substituição da injeção de oxigênio na homogeneização do banho pela injeção de argônio, contribuiu diretamente para redução do FeO e de outros óxidos na escória e no aço, além de um melhor controle no processo de oxidação do banho na etapa da formação da escória espumante.

6 – As ações para reduzir e remover insumos com teores maiores de SiO₂, auxiliou a reduzir a sílica no sistema. A eliminação de areia base adicionada no aço antes do vazamento, redução da adição de material isolante (casca de arroz calcinada) e a substituição da massa de tampar canal pela cal foram importantes neste processo.

7 – A combinação de todas essas ações reduziu em 35,3% o teor de SiO₂ e 30% o teor de FeO na escória.

8 – Controles de processos, treinamentos e alteração de procedimentos foram realizados e implementados para garantir a manutenção dessas ações de prevenção da

corrosão no refratário. Também foi elaborado um plano de reação caso ocorra a reação com formação da faialita, como por exemplo: o descarte do pé de banho da panela (sobra de aço que fica no fundo da panela como margem de segurança para o vazamento) e procedimento interno para a aciaria reduzir o teor de FeO do banho e da escória antes do basculamento.

9 – Diante de todas as ações realizadas e na pesquisa apresentada, as inclusões cerâmicas reduziram nas peças, retornando a níveis aceitáveis dentro do processo, o que antes estava 20% acima do nível padrão. Com a identificação das causas e o entendimento do mecanismo que iniciava a corrosão. Outros elementos podem interagir nesta reação, servindo de estímulo para a continuidade de estudos nesta área.

7 TRABALHOS FUTUROS

7.1 INTERAÇÕES DE NOVOS ELEMENTOS NA FORMAÇÃO DE INCRUSTAÇÕES NO REFRAATÁRIO

Conforme apresentado no desenvolvimento deste trabalho e na conclusão, a formação da faialita estava ligada ao excesso de SiO_2 e FeO no sistema. Uma vez que as ações implementadas para a redução desses óxidos no sistema trouxeram resultados satisfatórios, a formação da faialita reduziu, não ocorrendo mais incrustações na parede do tubo e conseqüentemente reduzindo as inclusões refratárias nas peças. Porém com a redução desses SiO_2 e FeO no sistema, outros elementos podem interagir, podendo gerar novas incrustações através de reações do aço, escória e refratário.

Em 2022, após as melhorias implementadas, foi evidenciado uma incrustação no tubo refratário. Uma amostra da incrustação foi coletada e analisada via fluorescência de raios X. O comparativo do resultado desta amostra de 2022 com a amostra de 2017 se encontra na Tabela 29.

Tabela 29 - Fluorescência de raios X das amostras da incrustação no tubo do período de 2017 e de 2022.

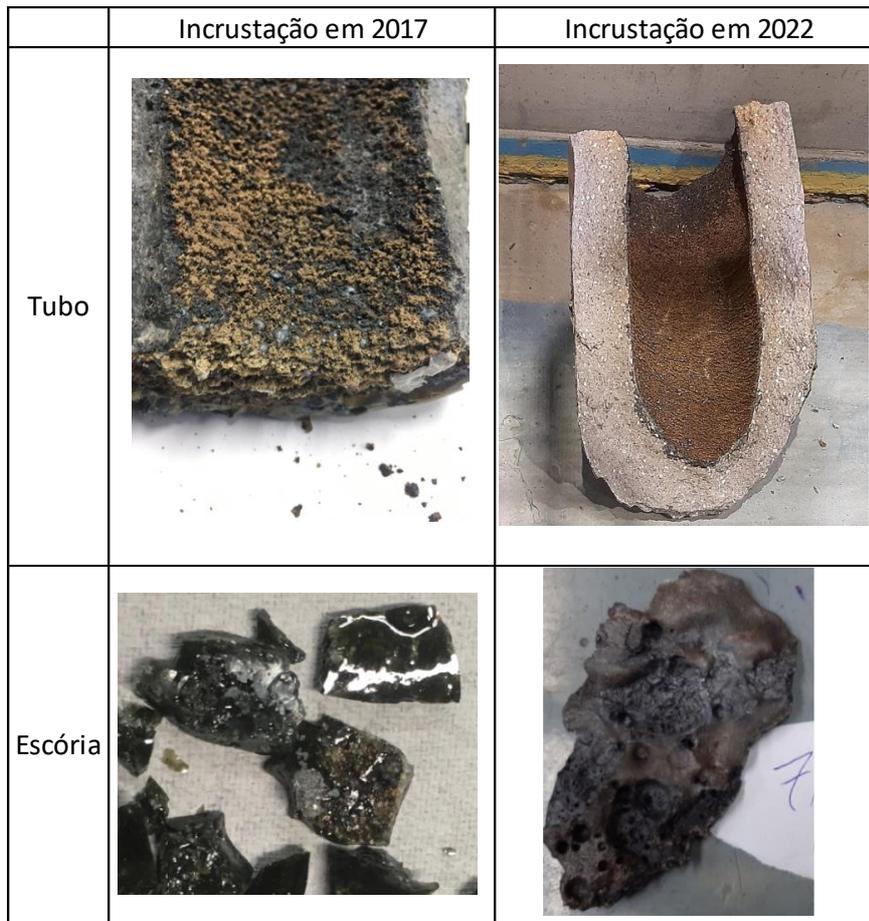
Elementos	2017 (Processo antes da implementação das ações - com injeção de Oxigênio)	2022 (Processo depois da implementação das ações - com injeção de Argônio)
	Teores [%]	Teores [%]
Al_2O_3	44,08	33,1
Fe_2O_3	39,06	45,6
CaO	11,32	2,65
SiO_2	4,07	12,1
MgO	0,77	0,79
MnO	0,7	2,97

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Como discutido no tópico 2.3, após a oxidação do elemento de maior afinidade, no caso o SiO_2 , o próximo elemento a se oxidar é o manganês. O aumento do percentual de MnO na amostra da incrustação de 2022, pode indicar uma nova reação tendo o manganês como agente desta corrosão.

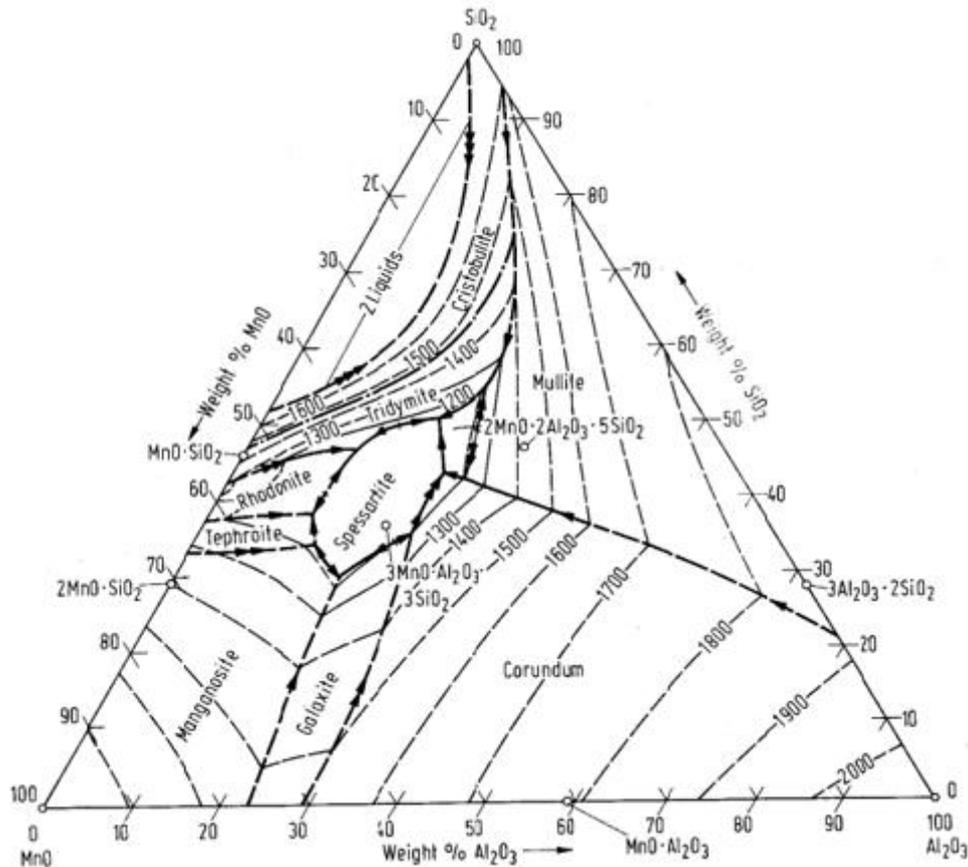
A Figura 52 traz a comparação das incrustações no tubo e as escórias nos períodos de 2017 e 2022. Nota-se que há diferenças na colocação, tanto da incrustação quanto da escória, sendo a incrustação e a escória com um tom mais amarronzada em 2022.

Figura 52 - Fotos comparativas das incrustações nos tubos das escórias em 2017 e 2022.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Uma vez que no diagrama do sistema $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, possuem fases eutéicas iniciando com 1135°C , conforme mostrado na Figura 53. Estas novas interações servem de guia para novos estudos na área.

Figura 53 - Diagrama do sistema MnO-Al₂O₃-SiO₂.

Fonte: ALLIBERT, 1995; EISENHÜTTENLEUTE, 1995.

7.2 DESENVOLVIMENTO DE NOVOS REFRAATÓRIOS

Outro ponto importante para estudos futuros é o desenvolvimento de um novo refratário desenhado para o processo de vazamento por pressão. A composição do refratário usado atualmente mostrada na Tabela 3, mostra um refratário com 57% de alumina e 39% de sílica. Conforme mostrado neste estudo, esta configuração de refratário deixa o processo vulnerável às reações, conforme discutido neste estudo a respeito da formação da faiárita.

Novas propostas de configuração do tubo podem proporcionar ao processo um refratário mais resistente às mudanças de processos e ao ataque de escória, além de contribuir para o desenvolvimento do mercado nacional e de conhecimento técnico para esta aplicação.

REFERÊNCIAS

ALLIBERT, M.; EISENHÜTTENLEUTE, V. D. et al. **Slag Atlas**. 2nd ed. Verlag Stahleisen Düsseldorf, 1995.

ALMEIDA, Rodolfo Arnaldo Montecinos de et al. **MgO Saturation Analysis of CaO-SiO₂-FeO-MgO-Al₂O₃ Slag System**. *Materials Research*, v. 21, n. 1, 2018.

BALDAM, Roquemar de Lima; VIEIRA, Estéfano Aparecido. **Fundição: processos e tecnologias correlatas**. São Paulo: Érica, 2013.

BITTENCOURT, João Paulo Vieira. **Influência de diferentes vazões de oxigênio e tempos de lança nos parâmetros de processo de um forno elétrico a arco**. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Metalúrgica) - UFRGS, Porto Alegre, 2015. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/133119>. Acesso em: 20 maio 2022.

BRAGANÇA, Saulo R. **Corrosão de refratários utilizados na siderurgia. Parte II: Propriedades físicas dos refratários e fatores operacionais**. *CERÂMICA* v. 58, p. 459-464, 2012. Universidade Federal do Rio Grande Sul, Porto Alegre, 2012. DOI 10.1590/S0366-69132012000400007. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/ce/a/CzwYmXTGrwmPCDFpWDLBR3v/?format=pdf&lang=pt>. Acesso em: 18 set. 2020.

BROSNAM, D. A., **Corrosion of refractories, Refractories Handbook**, New York: Marcel Dekker Inc., 2004.

CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro: LCT, 2008.

CAMPBELL, John. **Metal Casting Processes, Metallurgy, Techniques and Design**. 2 ed. Oxford, Butterworth-Heinemann, 2015. DOI 10.1016/C2014-0-01548-1 Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444635099000169>. Acesso em: 25 set. 2020.

CASTRO, Ricardo Hauch Ribeiro de. **Estudo da influência de aditivos na transformação de fase gama-alfa da alumina**. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais). DOI 10.11606/T.3.2005.tde-07062005-110053. Universidade de São Paulo. São Paulo, 2005. 92 p. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-07062005-110053/publico/Tese-Castro-2005.pdf>. Acesso em: 22 maio 2022.

CHEN, C. et al. **Energy consumption modelling using deep learning technique - a case study of EAF**. Procedia CIRP, Cambridge, v. 72, p. 1063–1068, 2018.

CORTEZ, Gilberto Garcia . - **Determinação do regime de escoamento: Experiência de Reynolds** - Laboratório de Engenharia Química I Aula Prática 01 - EEL-USP. Disponível em: <https://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/5840841/LOQ4060/AULA%20PRATICA%2001.pdf>. Acesso em: 18 maio 2022.

DOS ANJOS, Frank Webston Pontes. **Caracterização e otimização da escória de um forno elétrico a arco**. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Metalúrgica). Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2010. Disponível em: <https://www.repositoriobib.ufc.br/000020/00002030.pdf>. Acesso em: 20 set. 2020.

DUTRA, Janeir Ribeiro. **Otimização da escória no refino secundário do aço silício de grão orientado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas). UFMG, Belo Horizonte, 2018. Disponível em: <http://hdl.handle.net/1843/RAOA-BCMH83>. Acesso em: 17 set. 2020.

GROOVER, M. P. **Introdução aos processos de fabricação**. 1. ed. Rio de Janeiro: Grupo GEN-LTC, 2014.

LEE, W. E., ZHANG S. In: INT. CONF. MOLTEN SLAGS, FLUXES AND SALTS, 7., The South African Institute of Mining and Metallurgy, 2004. p. 309-319.

LÚCIO, Á. **Físico-Química Metalúrgica**. 1. ed. Belo Horizonte: UFMG, 1985. v. 2.

LUZ, A. B.; LINS, F. A. F.(eds). **Rochas & minerais Industriais: usos e especificações**. 2.ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. 990p. Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/522>. Acesso em: 20 maio 2022.

MENEZES, R. R. et al. **Porous mullite obtained using silica from rice husk and aluminum acetate**. Cerâmica, São Paulo, v. 54, n. 330, p. 245-252, Junho 2008. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132008000200015&lng=en&nrm=iso. Acesso em: 12 set. 2020.

MORAES, Rafael Soares. **Planejamento de experimento do consumo de energia elétrica de um forno elétrico a arco**. Trabalho de Conclusão de Curso (Especialização em Engenharia da Qualidade) Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2020. 32 p.

NASCIMENTO, C. CORRÊA – **Modelamento do rendimento metálico no FEA** – Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Metalúrgica) – Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, 2008. Disponível em: http://www.dominiopublico.gov.br/pesquisa/DetalheObraForm.do?select_action=&co_obra=121342. Acesso em: 18 maio 2022.

NUNES, Raíra Morais Alcântara. **Fundição de precisão utilizando cinza volante de termoelétrica para a produção de peças de zinco com geometria complexa**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Metalúrgica). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2021. 39 p. Disponível em: https://repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/60630/3/2021_tcc_rmanunes.pdf. Acesso em: 30 set. 2022.

OLIVEIRA, Luiz C.A. **Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos**. Revista Química Nova, v.36, n.1, p.123-130, 2013.

RIZZO E. M. S. **Curso de Introdução aos Processos Siderúrgicos**. São Paulo: ABM, 2005.

RIZZO E. M. S. **Introdução aos processos de refino primário dos aços nos fornos elétricos a arco**. São Paulo: ABM, 2006

ROSSI, Daniel. **Influência da proporção entre as vazões de oxigênio e gás natural do sistema de injeção na eficiência energética de um forno elétrico a arco**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais). Porto Alegre. UFRGS, 2014. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/114957>. Acesso em: 22 maio 2020.

SANTOS, Hachiley Polly de Castro. **Redução do consumo de energia elétrica total no processo de fusão em um forno elétrico a arco**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2019. 76 p. Disponível em: https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/183324/santos_hpc_me_guara.pdf?sequence=3. Acesso em: 24 set. 2022.

SCHACHT, Charles A., **Refractories Handbook**, Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2004. DOI <https://doi.org/10.1201/9780203026328>.

SILVA, A.C.; MEI, P.R. **Aços e Ligas Especiais**. 3. ed. São Paulo: Editora Blucher, 2006.

SILVA, J. N. A. da. **Estudo teórico e experimental do efeito do ciclo térmico no painel refrigerado de forno elétrico a arco**. 2014. 112 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Ciências dos Materiais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014. Disponível em: <https://www.acervodigital.ufpr.br/handle/1884/36974>. Acesso em: 24 set. 2020.

SILVA, Erandir Brasil da. **Estudo das propriedades catalíticas da fase ferrita de cálcio (Ca₂Fe₂O₅) nas reações de desidrogenação do etilbenzeno em fase gasosa e degradação do azul de metileno em fase aquosa**. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/20120>. Acesso em: 22 maio 2020.

VILANOVA, Luciano Caldeira, Mecânica dos Fluídos. 3. ed. p. 49-52, Santa Maria, UFSM, 2012. Disponível em: https://www.ufsm.br/app/uploads/sites/413/2018/11/12_mecanica_fluidos.pdf. 2011, Acesso em: 22 maio 2020.

ZHANG, Feng. **Coproduction of DRI Powder and Semi-coke from Siderite Ore and Low Rank Coal by Excessive Coal-based Direct Reduction in Rotary Kiln**. ISIJ International, 1. ed. v. 56, p. 78-87, 2015. Central South University, Changsha. DOI:10.2355/isijinternational.ISIJINT-2015-390. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/284763588_Coproduction_of_DRI_Powder_and_Semi-coke_from_Siderite_Ore_and_Low_Rank_Coal_by_Excessive_Coal-based_Direct_Reduction_in_Rotary_Kiln.. Acesso em: 20 maio 2022.