

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais – PPGEM

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE REDUÇÃO DE ÓXIDOS DE
CROMO EM AÇOS INOXIDÁVEIS DURANTE O REFINO PRIMÁRIO
DO AÇO AISI 420**

Dissertação para obtenção de título de
Mestre em Engenharia, Modalidade Profissional, Especialidade Siderurgia

Porto Alegre
2009

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais – PPGEM

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE REDUÇÃO DE ÓXIDOS DE
CROMO EM AÇOS INOXIDÁVEIS DURANTE O REFINO PRIMÁRIO
DO AÇO AISI 420**

Marino Moscardini dos Passos Junior
Engenheiro Metalúrgico

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, Modalidade Profissional, Especialidade Siderurgia.

Porto Alegre
2009

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção de título de Mestre em Engenharia, Modalidade Profissional, Especialidade Siderurgia e aprovada em sua forma final pelo orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Ing. Antônio Cezar Faria Vilela

Banca Examinadora:

Prof^ª. Dra. Eng^ª Magda Galant François

Dr. Eng^º Wagner Viana Bielefeldt

Prof. Dr. Eng^º Nestor Cezar Heck

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGEM

Porto Alegre, 29 de Outubro de 2009.

Dedico esta dissertação aos meus pais, a minha esposa e aos
meus filhos.

AGRADECIMENTOS

Aos colegas Douglas Schwalm Lilge e Hou Xuan pelo apoio, execução de testes e pelas discussões técnicas.

Ao Engenheiro Sandro da Silva Machado e a sua equipe de técnicos de operação e manutenção pelo auxílio e contribuições pertinentes a realização dos experimentos junto ao Forno Elétrico à Arco (FEA).

Ao Engenheiro João Luiz Boschetti pelo incentivo dado a relevância desta dissertação.

Ao Professor Antônio Cezar Faria Vilela pela orientação recebida para execução desta dissertação e pelo conhecimento transmitido ao longo de toda graduação e pós-graduação na UFRGS, com entusiasmo, discernimento e propriedade.

A Gerdau Aços Especiais Brasil por estimular o crescimento profissional e a capacitação contínua, além de disponibilizar toda a infra-estrutura necessária para a execução deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	VIII
LISTA DE TABELAS	X
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XI
RESUMO	XII
ABSTRACT.....	XIII
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1 Descrição Geral sobre Aços Inoxidáveis	3
2.1.1 Aços Inoxidáveis Austeníticos.....	3
2.1.2 Aços Inoxidáveis Ferríticos	4
2.1.3 Aços Inoxidáveis Martensíticos	5
2.1.4 Aços Inoxidáveis Duplex	6
2.1.5 Aços Inoxidáveis Endurecíveis por Precipitação	7
2.2 Processo de Fabricação de Aços Inoxidáveis	8
2.2.1 Aspectos Gerais	8
2.2.2 Processo de Operação do Forno Elétrico à Arco – Fabricação de Aços Inoxidáveis.....	9
2.3. Visão Geral do Processo de Fabricação de Aços Inoxidáveis na Gerdau Aços Especiais Brasil	13
2.4 Formação e Utilização de Escórias no Processo de Fabricação de Aços Inoxidáveis	15
2.4.1 Aspectos Preliminares.....	15
2.4.2 Conceito Inicial de Escória	16
2.4.3 Basicidade de Escória	17
2.4.4 Escórias de Forno Elétrico à Arco no Processo de Fabricação de Aços Inoxidáveis.....	20
2.4.4.1 Escória de Descarbonação	22
2.4.4.2 Escória de Redução	26
2.5. Caracterização de Fases Presentes na Escória de Aços Inoxidáveis	27
2.6. Processos de Redução de Cromo em Escórias de Aços Inoxidáveis	32
2.6.1 Fenômeno da Oxidação do Cromo.....	33
2.6.2 Fenômeno da Redução do Cromo	37
2.6.3 Considerações em Relação às Pesquisas sobre Redução de Óxido de Cromo	52
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	54
3.1. Descrição do Aço Estudado.....	54
3.2. Descrição Sucinta do Forno Elétrico à Arco da Gerdau Aços Especiais Brasil – Unidade Charqueadas.....	55
3.3. Descrição do Planejamento dos Experimentos.....	57
3.3.1 Redução da Injeção de Oxigênio.....	58
3.3.2 Introdução de Fe-Si 75% na preparação da carga do FEA.....	60
3.3.3 Remoção das Injetoras do FEA.....	63
3.4 Variável de Resposta e Programação dos Experimentos	64

3.5 Equipamentos Utilizados para Amostragem e Análise Laboratorial das Amostras	65
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
4.1 Formatação da Carga Fria – Teor Inicial de Carbono.....	67
4.2 Redução da Injeção de Oxigênio	69
4.2.1 Considerações dos Experimentos de Redução da Injeção de Oxigênio	72
4.3 Introdução de Fe-Si 75% na Preparação da Carga do FEA.....	73
4.3.1 Formatação da Carga Fria – Teor Inicial de Silício	73
4.3.2 Cálculos Teóricos de Formação de SiO ₂ e Cr ₂ O ₃ na Escória do FEA.....	74
4.3.3 Evolução do teor de Silício no banho	75
4.3.4 Evolução do teor de Cr ₂ O ₃	76
4.4 Remoção das Injetoras de Oxigênio (<i>Cojets</i>) do FEA	79
4.4.1 Redução da Quantidade de Oxigênio no FEA	80
4.4.2 Evolução do teor de Cr ₂ O ₃	81
5. CONCLUSÕES.....	84
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	87
7. REFERÊNCIAS	88

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Estrutura cristalina típica de aços inoxidáveis austeníticos ³⁰ . Ataque: Eletrolítico com 10% de ácido oxálico (aquoso). Aumento: 100X.....	4
Figura 2.2. Estrutura cristalina de aços inoxidáveis ferríticos ³⁰ . Ataque: 10ml HNO ₃ , 10ml ácido acético, 15ml HCl. Aumento: 100X.	5
Figura 2.3. Estrutura de martensita revenida, após tratamento de têmpera e revenido ³⁰ . Ataque: reagente Vilella. Aumento 100X.	6
Figura 2.4. Estrutura cristalina de aços inoxidáveis austeníticos-ferríticos ³⁰ . A fase escura é a ferrita e a clara a austenita. Ataque com solução aquosa de 10% de HCl e 1% K ₂ S ₂ O ₅ . Aumento: 200X.	6
Figura 2.5. Aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação ³⁰ . Estrutura martensítica após tratamento de recozimento e envelhecimento. Ataque: reagente Fry. Aumento: 1000X.	7
Figura 2.6. Diagrama simplificado das rotas dos processos AOD e VOD em uma aciaria ¹	9
Figura 2.7. Diagrama de Potencial de Oxigênio ¹⁴	11
Figura 2.8. Fluxograma da rota de produção da Gerdau Aços Especiais Brasil – Unidade Charqueadas ⁸	13
Figura 2.9. Seqüência de Operações na fabricação de aços inoxidáveis em Forno Elétrico à Arco (FEA). Ilustração do autor.	14
Figura 2.10. Exemplos típicos de vários índices utilizados para expressar Basicidade de escórias ⁶	18
Figura 2.11. Seção Isotérmica do sistema CaO-MgO-SiO ₂ à 1600°C ⁹	21
Figura 2.12. Diagrama Ternário do sistema CaO-SiO ₂ -Cr ₂ O ₃ , conforme literatura ¹⁰	24
Figura 2.13. Esquema de Dissolução do CaO em escórias com silicatos ⁹	25
Figura 2.14. MEV de escória de aço inoxidável com aumento de 200x ¹¹ . As indicações 1; 2 e 3 são respectivamente: A matriz (óxidos de cálcio e silicatos), inclusões de cristais de óxido de cromo e inclusões metálicas de ferro e cromo (liga metálica).	28
Figura 2.15. MEV de inclusões cristalinas de óxido de cromo em escória de aço inoxidável com aumento de 500x ¹¹ . As indicações na imagem são respectivamente: (1) cristais de óxido de cromo e magnésio e (2) a matriz composta por óxidos de cálcio e silício.	28
Figura 2.16. MEV de inclusão metálica em escória de aço inoxidável com aumento de 500x ¹¹ . Em destaque (junto a seta) a fase esférica de uma liga Fe-Cr.	29
Figura 2.17. Imagem de Elétrons Retro-espalhados de uma amostra típica de escória (amostra da etapa C) contendo partículas de metal brilhante (1), partículas angulares cinzas (2) e uma matriz escura ¹²	31
Figura 2.18. Espectro de uma difração de raios-x de uma escória com alto teor de óxido de cromo (amostra da etapa A) ¹²	32
Figura 2.19. Diagrama de fases qualitativo com eixos MgO e Cr (ambos em fração mássica) ¹² . A seta tracejada mostra a evolução da composição durante o refino.	34
Figura 2.20 Diagrama de fases MgO vs Cr, efeito do decréscimo da basicidade (sentido da seta) ¹²	35
Figura 2.21 Diagrama de fases MgO vs Cr, efeito do decréscimo da pressão parcial de Oxigênio (sentido da seta) ¹²	35
Figura 2.22 Diagrama de fases MgO vs Cr, efeito do acréscimo de temperatura no processo, (sentido da seta) ¹²	36
Figura 2.23. Variação da distribuição da relação (%Cr) / [%Cr] com o teor do óxido de Ferro da escória, (Δ) em Convertedor, (○) em Forno Elétrico à Arco e (●) quando comparado com resultados de escórias em laboratório ¹³	37
Figura 2.24. Distribuição da razão escória (%Cr) – metal [%Cr] variando com a concentração de Silício no banho coexistindo com o óxido de Cromo em escória do tipo CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ na faixa de temperatura entre 1600 a 1690°C ¹³	38
Figura 2.25. Variação do teor de cromo no banho em razão do tempo de processo e da quantidade de redutor (Fe-44%Si-95Mg) adicionado. Na esquerda, escória com basicidade (CaO+MgO/SiO ₂) = 1 e na direita basicidade (CaO+MgO/SiO ₂) = 2, referência ¹⁶	39
Figura 2.26. Dependência da Energia de Gibbs com a variação da temperatura para a redução do óxido de cromo com carbureto de cálcio, carbono e silício ¹⁷	41
Figura 2.27. Posição da escória antes da redução no diagrama Cr ₂ O ₃ -(CaO+MgO)-(SiO ₂ +Al ₂ O ₃). Área hachurada: Composição com boa espumação ¹⁸	42

Figura 2.28. Processo utilizado na fabricação de aços inoxidáveis, com destaque (retângulo vermelho) a etapa de agitação com CO ₂ ¹⁹ .	43
Figura 2.29. Fluxograma esquemático do processo do FEA na Usina de Ugine & ALZ Belgium e etapas para amostragem ²⁰ .	44
Figura 2.30. Evolução do teor de Cr ₂ O ₃ durante o processo no FEA (STF e EBTF) ²⁰ .	46
Figura 2.31. Evolução do teor de Cr ₂ O ₃ em função do teor final de Silício no banho. O Cr ₂ O ₃ é apresentado na forma α* Cr ₂ O ₃ (% massa) ²⁰ .	47
Figura 2.32. Evolução do teor de Cr ₂ O ₃ em função da basicidade da escória. O Cr ₂ O ₃ é apresentado na forma α* Cr ₂ O ₃ (% massa) ²⁰ .	47
Figura 2.33. Relação do Equilíbrio entre [%Cr] e [%O] em aço líquido em temperatura próxima a 1600°C ¹⁵ .	49
Figura 2.34. Relação do Equilíbrio entre [%Cr] e [%O] em aço líquido saturado com puro Cr ₂ O ₃ ou FeO.Cr ₂ O ₃ em solução sólida na faixa de temperaturas entre 1550 a 1650°C ²¹ .	49
Figura 2.35. Relação do Equilíbrio entre [%Cr] e [%O] em aço líquido saturado como função do teor de silício na temperatura de 1600°C ²¹ .	50
Figura 3.1 Volume Médio de Produção (anual) na Gerdau AEB – Charqueadas.	55
Figura 3.2 Etapas do Processo de Produção de Aço Inoxidável e pontos de amostragem.	56
Figura 3.3 Modelo de Planilha de Formatação de cargas para carregamento no cestão.	59
Figura 3.4 Modelo de Planilha de Consumo de Fundentes x Teor de P(%) na prova final. C1 e C2 equivalem ao peso por cestão. C CAL = Cal Calcítica, C DOL = Cal Dolomítica e C BP = Cal baixo Fósforo.	62
Figura 3.5 Espectrômetro simultâneo de fluorescência de raios-X por comprimento de onda modelo PW 2600 da Philips.	66
Figura 4.1 Variação (aumento) do custo da carga fria utilizada nos experimentos frente à carga fria histórica (usual).	68
Figura 4.2. Gráfico de α*%Carbono nas provas P1 e P2 nas corridas de comparação e no experimento (assinalado pela elipse). As médias e desvios de α*%C estão disponíveis no final do gráfico para comparação.	69
Figura 4.3 Etapa adicional necessária para aguardar o resultado da P1.	70
Figura 4.4 Gráfico de α*% Cr ₂ O ₃ nas amostras E1 e E2 nas corridas de comparação e no teste (assinalado pela elipse). As médias e desvios de α*% Cr ₂ O ₃ auxiliam a comparação.	71
Figura 4.5 Gráfico de α*% Si nas provas P1 e P2 nas corridas de comparação e no experimento (assinalado pela elipse).	75
Figura 4.6 Gráfico de α*% Si com as médias das provas P1 e P2 nas corridas de comparação e no experimento.	76
Figura 4.7 Gráfico de α*% Cr ₂ O ₃ nas amostras E1 e E2 nas corridas de comparação e no experimento (assinalado pela elipse). As medias obtidas auxiliam na comparação do resultado.	77
Figura 4.8 Gráfico de α*% Cr ₂ O ₃ nas amostras E1 e E2 nas corridas de comparação e no experimento de remoção dos <i>Cojets</i> (assinalado pela elipse). As medias obtidas auxiliam na comparação do resultado.	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Valores de basicidade ótica (<i>A</i>)	19
Tabela 2.2. Basicidades para compatibilidade com refratário e escórias sólidas de descarbonização.	23
Tabela 2.3. Faixas de composição química das escórias (expressas em porcentagem mássica) em diferentes estágios de processo no FEA (STF e EBTF). MnO e TiO ₂ estão presentes em uma quantidade menor que 3% ¹²	30
Tabela 3.1. Composição química do aço em estudo (% mássica) nas normas AISI e SAE. Tolerâncias conforme norma SAE J409 ²⁹	54
Tabela 3.2. Quantidade de Oxigênio injetado (em Nm ³ / tonelada de aço vazado) por equipamento de injeção do FEA. Os dados são referentes a média dos consumos registrados nas corridas do aço AISI 420.	64
Tabela 4.1. Planilha de Formatação de Cargas com os dados de percentual em peso das sucatas e ferroligas utilizadas e o teor inicial de Carbono teórico no banho. A adição de Fe-Si 75% na carga não modifica o teor inicial de Carbono. Demais elementos foram suprimidos por motivos de confidencialidade.	67
Tabela 4.2. Variação média do teor de carbono das sucatas de Aço Inoxidável da série 400.	70
Tabela 4.3. Evolução da basicidade nas amostras E1 e E2.	72
Tabela 4.4. Planilha de Formatação de Cargas com os dados de percentual em peso das sucatas e ferroligas utilizadas e o teor inicial de Silício teórico no banho. A adição de Fe-Si 75% na carga não modifica o teor inicial de Carbono.	73
Tabela 4.5. Evolução do teor médio de α^* %Cr ₂ O ₃ nas amostras E1 e E2 e ganho percentual.	78
Tabela 4.6. Evolução da basicidade (CaO/SiO ₂) nas amostras E1 e E2.	78
Tabela 4.7. Quantidade de Oxigênio injetado (em Nm ³ / tonelada de aço vazado) por equipamento, comparando os valores esperados de Oxigênio e o realizado no FEA durante os testes.	80
Tabela 4.8. Evolução do teor médio de α^* %Cr ₂ O ₃ nas amostras E1 e E2 e Ganho Percentual.	82
Tabela 4.9. Evolução da basicidade (CaO/SiO ₂) nas amostras E1 e E2. Experimento de Remoção das injetoras.	83

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A	Índice de Basicidade Ótica
AISI	American Iron and Steel Institute
AOD	<i>Argon-Oxygen Decarburization</i> ou Descarburação a Argônio-Oxigênio
B	Índice de Basicidade
Cojet	Abreviatura de <i>Coherent Jet</i> , injetora de Oxigênio da Praxair Inc
E1	Amostra de Escória retirada no FEA antes da redução
E2	Amostra de Escória retirada no FEA após a redução
E3	Amostra de Escória retirada no Forno-Panela
EAF	<i>Electric Arc Furnace</i>
EBT	<i>Eccentric Bottom Tapping</i>
EBTF	<i>Eccentric Bottom Tapping Furnace</i>
e^X_Y	Parâmetro de interação do soluto X sobre o soluto Y
FEA	Forno Elétrico à Arco
Fe-Si 75%	Ferroliga Comercial com 75% de Silício
FeSiMg	Ferroliga Comercial com 44% de Silício e 9% de Magnésio
FP	Forno-Panela
kg	Quilograma, unidade de massa
kgf	Quilograma-Força, unidade de peso
MPa	Unidade de Pressão, onde: 1 MPa = 1×10^6 N/m ²
P1	Amostra de Aço retirada no FEA antes da redução
P2	Amostra de Aço retirada no FEA após a redução
ppm	Unidade de medida de concentração, onde 1ppm = 1×10^{-4} %
SAE	Society of Automotive Engineers
STF	<i>Spout Tapping Furnace</i>
VD	<i>Vaccum Degasser</i> ou Desgaseificação à Vácuo
VOD	<i>Vaccum Oxygen Decarburization</i> ou Descarburação à Oxigênio sob Vácuo
X	Índice de Eletronegatividade de Pauling
α	Fator de multiplicação dos dados, sendo $0 < \alpha < 1$
ΔG°	Variação da Energia Livre de Gibbs

RESUMO

Este trabalho tem por objetivo avaliar o impacto que a modificação no procedimento de injeção de oxigênio, a adição de ferroligas com maior afinidade por oxigênio e a diminuição no nível de oxidação do banho têm sobre a oxidação do cromo presente no aço durante a fabricação de aços inoxidáveis martensíticos, bem como a análise de possíveis efeitos colaterais e a viabilidade de aplicação destas modificações durante o fluxo de rotina das operações de fusão e refino no Forno Elétrico à Arco (FEA).

Para atingir estes objetivos foram realizados 3 experimentos, cada um com um ponto de atuação distinta um dos outros, como segue:

- Revisão dos procedimentos de refino do aço AISI 420, minimizando as injeções de oxigênio para descarburagem do aço líquido, restringindo-as ao resultado de composição química do banho ao longo do processo no FEA;
- Colocação da ferroliga Fe-Si 75% nos cestões, em quantidade calculada por meio de equações termodinâmicas encontradas na literatura, de modo a reduzir a oxidação do cromo devido à formação preferencial do óxido de silício;
- Remover as injetoras de oxigênio do FEA, do tipo *Cojets*, atuando desta maneira no nível de oxigênio disponível no banho e permitindo maior rendimento da carga metálica durante o processo de fusão, refino e redução no forno.

Os resultados dos experimentos demonstraram que o fator preponderante para melhorar a redução do óxido de cromo é a diminuição do oxigênio disponível no banho, e neste caso, os melhores resultados foram alcançados com a adição de Fe-Si 75% na carga fria (ganho de 21%, amostra E2) e a remoção das injetoras tipo *Cojets* (ganho de 34%, amostra E2), tendo este último apresentado um avanço na otimização das condições de redução dos óxidos de cromo da escória, sendo os resultados avaliados percentualmente.

ABSTRACT

The aim of this work was to evaluate the impact that the modification in the procedure of injection of oxygen, the addition of ferroalloys with a major affinity for oxygen and the reduction in the level of oxidation of the bath has on the oxidation of present chromium in the steel during the martensitic stainless steel manufacture, as well as the analysis of possible collateral effect and the viability of application of these modifications during the flow of routine of the operations of fusing and refining in the Electric Arc Furnace (EAF).

To reach these objectives 3 experiments had been carried through, each one with a point of distinct performance one of the others, as follows:

- Revision of the procedures of refining of steel AISI 420, minimizing the injections of oxygen for decarburation of the steel I eliminate, restricting them it the result of chemical composition of the bath throughout the process in the FEA;
- Addition of ferroalloy Fe-Si 75% in the buckets, amount calculated by means of thermodynamic equations of the literature, in order to reduce the oxidation of chromium due the preferential formation the silicon oxide;
- To remove the injectors of oxygen of the FEA, the Cojets, acting in this way in the level of available oxygen in the bath and allowing major income of the metallic load during the fusing process, refining and reduction in the oven.

The results of the experiments had demonstrated that the preponderant factor to improve the reduction of chromium oxide is the reduction of the available oxygen in the bath, and this in case that, the best ones resulted had been reached with the addition of Fe-Si 75% in the bucket (a gain of 21%, sample E2) and the removal of the Cojets (a gain of 34%, sample E2), having this last one presented an advance in the optimization of the conditions of reduction of chromium oxides of the slag. The results were valued in the percentage form.

1. INTRODUÇÃO

No processo de fabricação de aços, devido à ampla variedade de aplicações em muitos segmentos, tais como, agropecuária (arames), construção civil (vergalhões), indústria metal-mecânica e de extração (tubulações de plataformas de petróleo, chapas para construção naval, eixos e engrenagens para o setor automobilístico, etc.) e além de toda a linha de bens de consumo doméstico e industrial, fica clara a necessidade do desenvolvimento de um grande número de materiais (aços) com propriedades adequadas para garantir o melhor desempenho frente às exigências de cada emprego, tais como atmosferas corrosivas, altas temperaturas, esforços mecânicos dinâmicos, condições de atrito elevadas, etc.

Para atender a todos estes requisitos, muitos aços contêm elementos de liga, tais como Cr, Mo, Ni, B entre outros, de modo a alcançar as características químicas, físicas e mecânicas no produto final. Dentre todos os tipos, os aços inoxidáveis são um exemplo típico no que se refere à adição de elementos de liga (Cr, Ni e Mo, usualmente) e no diferencial de propriedades químicas e físicas no produto final (alta resistência a corrosão e temperaturas elevadas). Porém, na rota de fabricação destes aços, muitos são os desafios encontrados pela indústria siderúrgica para atender as especificações técnicas (composição química e propriedades mecânicas), além de outros fatores.

Com a finalidade de enfrentar um destes desafios, foi escolhido para este trabalho o aço AISI 420, por apresentar um rendimento muito baixo de Cromo durante o processo de fusão, refino e redução no FEA o que conduzia a três problemas específicos:

1. Escórias com alto teor em óxidos de cromo (CrO , Cr_2O_3 , Cr_3O_4 , etc.), exigindo a disposição adequada por tratar-se de resíduo Classe II – Não Inerte segundo a NBR-10004²⁸;
2. Custos altos de produção em relação à carga fria preparada, em razão do baixo rendimento das ferroligas adicionados ao banho, principalmente ligas com alto teor de cromo obrigando a utilização de uma quantidade maior de ligas;

3. Custos altos de produção em relação ao processo, com perdas expressivas de energia elétrica, energia térmica, eletrodos e tempo para ajuste adequado da composição química.

Acrescendo-se aos itens apresentados acima, a empresa tem como compromisso atender rigorosamente as exigências legais e manter um custo adequado de fabricação frente ao mercado cada vez mais competitivo.

Desta maneira, com o objetivo de melhorar o desempenho na redução dos óxidos de Cr da escória formada no Forno Elétrico à Arco (FEA), reduzindo o impacto ambiental e o consumo de insumos (neste caso ferroligas com alto teor de cromo) foram realizados testes com intuito de determinar as condições operacionais mais apropriadas, de três formas:

- Reduzindo-se a quantidade de oxigênio introduzida no banho durante a etapa de ajuste do teor de carbono;
- Modificando-se a carga inicial de silício no banho, com a adição de ferroliga com alto teor de Si no cestão, consumindo preferencialmente o oxigênio do banho e
- Variando-se a quantidade de oxigênio disponível no banho, com a retirada das injetoras de oxigênio.

Os dados coletados devem servir de referência para determinação de procedimentos de rotina específicos para o aço em estudo, possibilitando um melhor entendimento do fenômeno de redução do óxido de cromo e criando condições para um controle mais eficiente do processo.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Descrição Geral sobre Aços Inoxidáveis

Conforme a literatura técnica¹, os aços inoxidáveis podem ser divididos em cinco grupos principais, sendo os primeiros quatro caracterizados pela estrutura cristalina básica formada (microestrutura). O quinto grupo, conhecido como aços endurecíveis por precipitação, consiste de ligas que podem sofrer endurecimento (aliando resistência à corrosão e propriedades mecânicas elevadas) por um tratamento de envelhecimento. Com base na literatura¹ utilizada os próximos tópicos apresentam uma descrição breve da composição química e aplicação usual destes aços.

2.1.1 Aços Inoxidáveis Austeníticos

São aços que contém cromo e níquel, característicos da norma AISI série 300 (12 a 30% Cr e 7 a 25% Ni) ou cromo, níquel e manganês, característicos da norma AISI série 200 (16 a 19% Cr, 1 a 6% Ni e 5 a 15% Mn). Deve ser ressaltado, entretanto, que alguns aços inoxidáveis austeníticos não possuem esta classificação. Os aços deste grupo têm muitas composições químicas e propriedades diferentes, mas eles possuem muitas características em comum. Eles podem ser endurecidos por trabalho a frio, mas não por tratamentos térmicos. Na condição de recozido, estes aços são essencialmente não magnéticos, mas alguns podem tornar-se levemente magnéticos por trabalho a frio (encruados), além de possuírem excelente conformabilidade. A figura 2.1 é um exemplo da microestrutura (austenítica) destes aços.

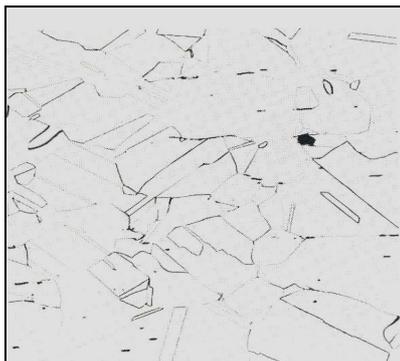


Figura 2.1. Estrutura cristalina típica de aços inoxidáveis austeníticos³⁰. Ataque: Eletrolítico com 10% de ácido oxálico (aquoso). Aumento: 100X.

Os aços inoxidáveis austeníticos têm excelente resistência à corrosão em ambientes à temperatura normal e a temperaturas elevadas, resistindo ao ataque de atmosferas geradas por gases industriais e por produtos químicos. A resistência de um aço austenítico particular a corrosão ou oxidação em um determinado ambiente dependerá da composição química deste material.

Muitos destes aços têm boa resistência a altas temperaturas o que justifica sua ampla utilização em aplicações a elevadas temperaturas. Eles estão também entre os materiais selecionados para uso em baixas temperaturas, desde que não ocorra o fenômeno de fragilização (como ocorre com outros tipos de aço). Até certo ponto todos os aços austeníticos são suscetíveis à corrosão sob tensão na presença de cloretos.

Alguns tipos de aços austeníticos sofrem de susceptibilidade a precipitação de carbeto ou de fases intermetálicas devidas a condições adversas de fabricação e utilização.

2.1.2 Aços Inoxidáveis Ferríticos

Estes aços pertencem à norma AISI série 400, contendo de 11 a 27% de cromo e pouca ou nenhuma adição de níquel. Eles não são endurecíveis por tratamento térmico e são considerados como parcialmente endurecíveis por trabalho a frio. Estes aços são magnéticos e possuem moderada ductilidade e resistência a corrosão ou a oxidação. A figura 2.2 mostra a microestrutura típica deste tipo de aço.

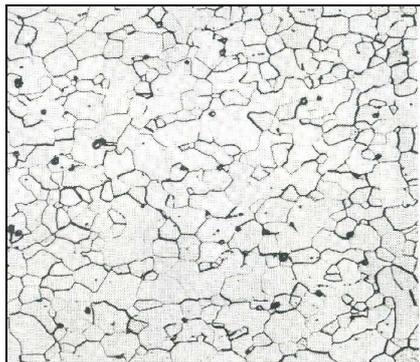


Figura 2.2. Estrutura cristalina de aços inoxidáveis ferríticos³⁰. Ataque: 10ml HNO₃, 10ml ácido acético, 15ml HCl. Aumento: 100X.

Aços inoxidáveis ferríticos apresentam, de maneira relativa, uma baixa resistência a altas temperaturas e em seções de grande tamanho eles podem ter perdas na resistência (dureza) em temperaturas menores que a ambiente (25 °C).

O aço AISI 430 é o representante mais geral deste grupo. Possui uma composição nominal de 17% de cromo e é utilizado em processamento de alimentos e produtos de consumo. O AISI 409 e suas variações são os mais amplamente utilizados entre os aços sem adição de níquel e tem composição nominal de 11% de cromo e sua maior aplicação é em sistemas de exaustão automotivos.

2.1.3 Aços Inoxidáveis Martensíticos

Como os aços inoxidáveis ferríticos, os aços martensíticos pertencem à norma AISI série 400. Eles possuem de 11 a 18% de cromo com ou sem adições de níquel ou outros elementos. Estes aços são magnéticos.

Ao contrário dos aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos, os martensíticos são endurecíveis por tratamento térmico e são geralmente empregados na condição de temperado/endurecido. A figura 2.3 mostra a microestrutura deste aço após o tratamento térmico.

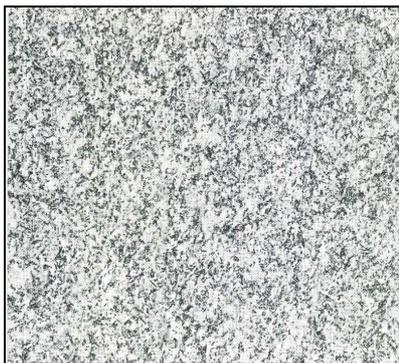


Figura 2.3. Estrutura de martensita revenida, após tratamento de têmpera e revenido³⁰. Ataque: reagente Vilella. Aumento 100X.

O aço AISI 410 é o representante geral deste grupo. Possui uma composição nominal de 12,5% de cromo e o carbono contido é limitado a um máximo de 0,15% em sua maioria. Possui uma tensão de escoamento aproximada de 1380 MPa que pode ser obtida após o tratamento térmico, ainda que com reduzida ductilidade.

2.1.4 Aços Inoxidáveis Duplex

Estes aços inoxidáveis têm uma estrutura recozida a qual tipicamente consiste de partes equivalentes de austenita e ferrita. Contêm aproximadamente 18 a 29% de cromo e de 3 a 8% de níquel e vários outros elementos de liga, particularmente nitrogênio e molibdênio. A microestrutura deste tipo de aço inoxidável está representada na figura 2.4.

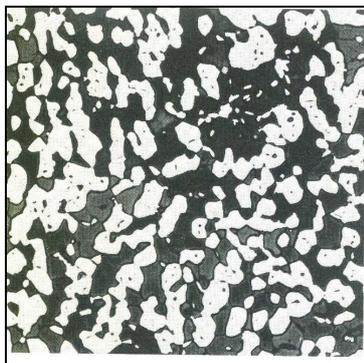


Figura 2.4. Estrutura cristalina de aços inoxidáveis austeníticos-ferríticos³⁰. A fase escura é a ferrita e a clara a austenita. Ataque com solução aquosa de 10% de HCl e 1% $K_2S_2O_5$. Aumento: 200X.

Este grupo de aços tem várias vantagens sobre os aços austeníticos. Os aços duplex são altamente resistentes a trincas devidas a corrosão sob tensão na presença de cloretos e possuem excelente resistência em corrosão por *pit* e por fresta. Apresentam o dobro da tensão de escoamento de aços austeníticos. O AISI 329 é um exemplo típico deste grupo.

2.1.5 Aços Inoxidáveis Endurecíveis por Precipitação

Aços endurecíveis por precipitação não são caracterizados por uma simples estrutura cristalina, mas por um particular mecanismo que aumenta a dureza e/ou a resistência em uma das estruturas. Estes aços contêm de 11 a 18% de cromo, de 3 a 27% de níquel e pequenas quantidades de outros metais/elementos. Eles combinam alta resistência e dureza com resistência a corrosão a qual pode ser superior aquela encontrada em aços inoxidáveis martensíticos. Eles podem ser endurecidos por solubilização e envelhecimento para desenvolver tensões de escoamento de aproximadamente 1655 MPa para aços como UNS S17700 (17-7PH®), por exemplo. Na figura 2.5 é observada a microestrutura deste aço.

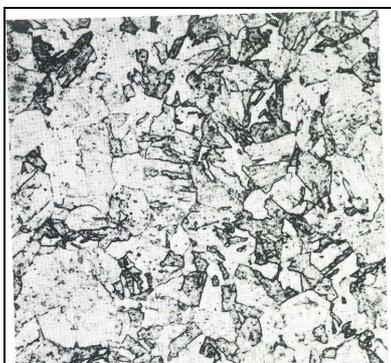


Figura 2.5. Aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação³⁰. Estrutura martensítica após tratamento de recozimento e envelhecimento. Ataque: reagente Fry. Aumento: 1000X.

2.2 Processo de Fabricação de Aços Inoxidáveis

2.2.1 Aspectos Gerais

Os aços inoxidáveis são normalmente fabricados, segundo a *Iron and Steel Society*¹, conforme os seguintes processos:

- a) Forno Elétrico à Arco mais processo de refino (separado);
- b) Forno a vácuo;
- c) Uma das alternativas citadas em (a) ou (b) seguida de um reator a vácuo com aquecimento a arco, reator de injeção de gás inerte (reduzidor da pressão parcial) com o aquecimento a arco ou processo de refino por *Electro-slag*.

Até os meados da década de 1970, o método primário de fusão para aços inoxidáveis era o processo via forno elétrico à arco, onde a fusão e o refino aconteciam integralmente dentro do forno. Porém este processo era tipicamente lento, ineficiente e metalurgicamente limitado.

A implantação (difundida mundialmente) do método de refino por injeção de Oxigênio e gás inerte ou de Descarburação a Argônio-Oxigênio, chamado de AOD (*Argon-Oxygen Decarburization*) proporcionou um valioso incremento na produtividade, redução de custos, eficiência, capacidades de refino químico-metalúrgico e limpeza do aço. Outro método de refino implantado foi a injeção de Oxigênio sob vácuo ou Descarburação à Oxigênio sob Vácuo, chamado VOD (*Vacuum Oxygen Decarburization*). Tanto o processo AOD e o VOD fornecem uma eficiente descarburação e excelente homogeneização do metal líquido. Os reatores para os processos AOD e VOD são geralmente supridos com aço proveniente de fornos elétricos e o processo de refino AOD é normalmente seguido por uma etapa de refino na panela (metalurgia de panela ou refino secundário) para controlar a composição química, melhorar a limpidez do aço e alcançar a temperatura de lingotamento. O procedimento no VOD combina ambas as etapas de refino e metalurgia de panela em um único processo. O tratamento na panela (metalurgia de panela) pode ser realizado sob uma cobertura de uma escória protetora ou em uma câmara à vácuo onde impurezas voláteis e gases indesejados, tais como hidrogênio, podem ser removidos.

O processo de fusão e refino para grande parte da produção de aços inoxidáveis na década de 1990 é mostrado no esquema da figura 2.6, existindo ainda rotas onde a metalurgia na panela ocorre antes (Forno-Panela) do processo VOD, como utilizado na Gerdau Aços Especiais Brasil – unidade Charqueadas, por exemplo.

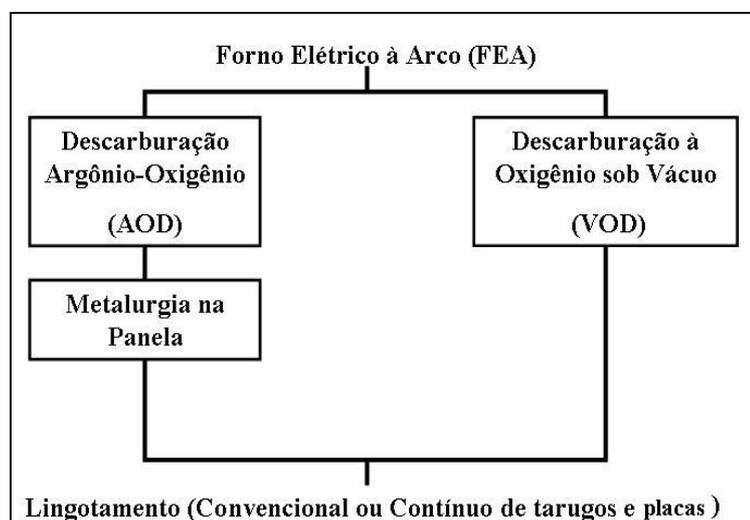


Figura 2.6. Diagrama simplificado das rotas dos processos AOD e VOD em uma aciaria¹.

Estes processos de fusão/refino, em geral, fornecem melhores propriedades ao produto final além de otimizar características mecânicas durante o trabalho a quente.

2.2.2 Processo de Operação do Forno Elétrico à Arco – Fabricação de Aços Inoxidáveis

A operação do FEA durante a fabricação de aços carbono comuns e ligados, além de alguns aços alta liga pode ser dividida em 4 etapas:

1. Carregamento, onde a sucata previamente industrializada, como comumente é mencionada, é disposta em baias próximas a área de preparação de cestões de acordo com seu tamanho, densidade e composição química e posteriormente colocada no cestão e transportada até o FEA;
2. Fusão, após o forno ser fechado (retorno da abóboda a posição original), inicia-se o contato dos eletrodos com a sucata (além de ferroligas e fundentes) ocorrendo a ignição do arco elétrico. Neste ponto utiliza-se uma potência mais baixa, para permitir uma penetração suave dos eletrodos, enquanto o metal líquido é formado e se acumula no fundo do forno. Quando houver uma porção maior de líquido a potência é elevada até a fusão completa da carga. Normalmente

neste momento é carregada outra carga (dependendo do forno poderão ocorrer outros carregamentos). Para auxiliar este processo os fornos também são equipados com injetores de oxigênio (para auxiliar no corte de sucata e/ou oxidar parte da sucata gerando calor);

3. Refino, nesta etapa, com a fusão concluída, ocorre a injeção de oxigênio para promover a oxidação de elementos como o fósforo (desfosforação) e o carbono (descarburação). O fósforo é um elemento que se liga ao ferro e tende a formar um composto (Fe_3P e Fe_2P) que induz a fragilidade (a frio) do material. Porém neste processo (refino) ocorre uma oxidação muito grande de ferro, que é recuperado com a injeção de carbono na escória, promovendo o fenômeno da escória espumante e finalizando esta etapa com o acerto da temperatura de vazamento e dos teores necessários de carbono e de oxigênio de vazamento (medidos em ppm, ou seja, partes por milhão);
4. Vazamento, com a composição química acertada (principalmente os teores de P, C e O), o aço do forno é vazado para uma panela siderúrgica, por meio de uma bica (fornos mais antigos) ou via um sistema de vazamento excêntrico (EBT- *Eccentric Bottom Tapping*) que é um canal vertical localizado excêntricamente em um dos lados do forno. Durante o vazamento são adicionados desoxidantes, ferroligas e fundentes objetivando-se um ajuste inicial da composição química e formação de uma nova escória, utilizando-se da energia cinética e da turbulência existente neste momento para diluição.

A fabricação de aços inoxidáveis, porém, é mais complexa e se diferencia das etapas descritas anteriormente da seguinte maneira:

- I. A etapa de refino destina-se principalmente a descarburação do banho metálico, isto é, ao ajuste do teor de carbono (que depende do tipo de aço, do modo como o aço foi desenvolvido e conforme a configuração do forno). A oxidação do fósforo não é requerida, pois potencializaria a oxidação de outros elementos do banho, principalmente o cromo. A figura 2.7 mostra um diagrama de Potencial de Oxigênio, simplificado, onde é possível avaliar a forte afinidade do cromo pelo oxigênio, ainda que alguns elementos típicos dos aços, como Si e Mn tenham maior afinidade. Pode ser avaliado também que no diagrama a reação de forma-

- III. Durante o vazamento são adicionados fundentes com o objetivo de recuperar cromo da escória, beneficiando-se da turbulência do jato e do grande contato metal-escória que ocorre neste momento. De forma geral, após esta etapa, a panela é conduzida até a fossa de descarga para retirar o excesso de escória, pois as etapas subsequentes de processamento exigem um baixo nível de escória.

2.3. Visão Geral do Processo de Fabricação de Aços Inoxidáveis na Gerdau Aços Especiais Brasil

A figura 2.8 mostra a rota de produção da unidade Charqueadas, onde está realçada a posição do Forno Elétrico à Arco.

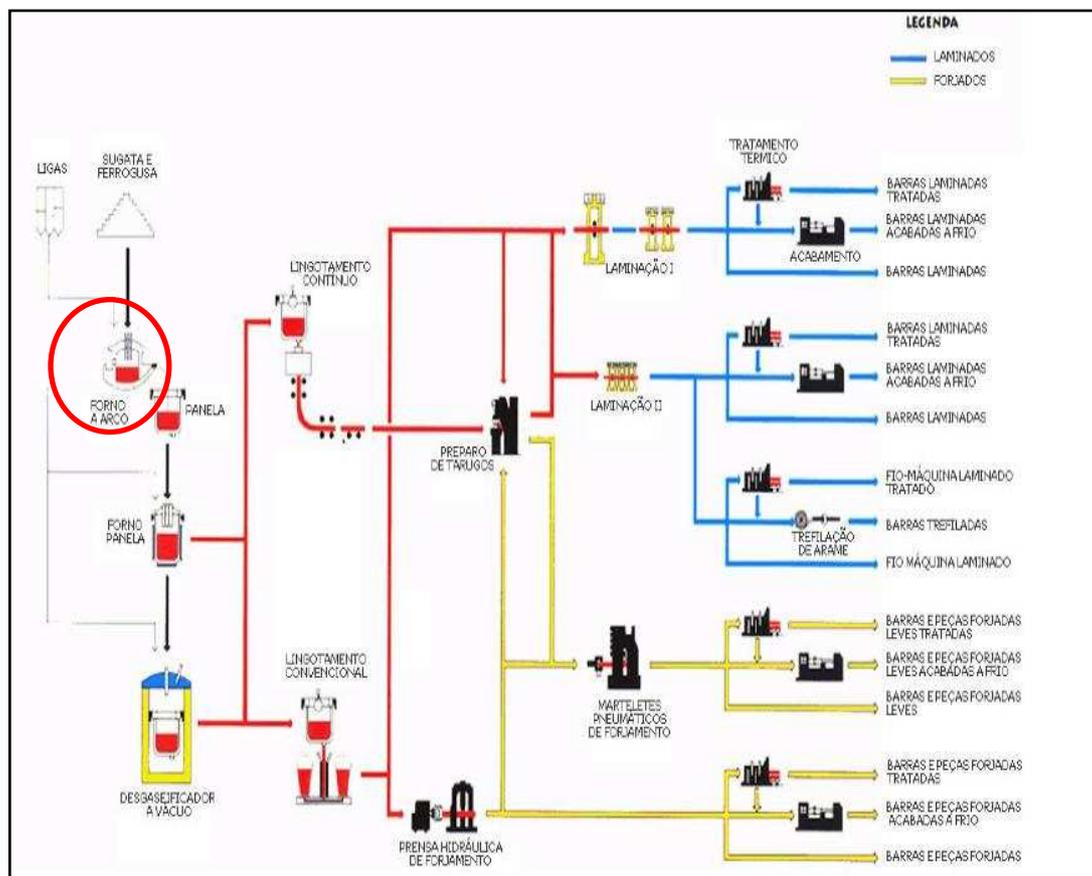


Figura 2.8. Fluxograma da rota de produção da Gerdau Aços Especiais Brasil – Unidade Charqueadas⁸.

O processo começa na industrialização da carga a ser utilizada, no Pátio de Sucatas, com a seleção das matérias-primas, composta principalmente de sucata de aço inoxidável (separada por tipo de aço – série 300 ou austeníticos e série 400 ou martensíticos) proveniente de obsolescência e de resíduos da indústria metal-mecânica. Para um melhor desempenho na fusão deste material é realizada uma estratificação da carga em camadas, dentro do cestão, intercalando fundentes e ferroligas adequadas à fabricação dos aços inoxidáveis com alto teor de cromo e níquel, previamente disposto pela área de Materiais e Insumos.

Com o carregamento dos cestões ocorre o início dos processos de fusão e refino-redução no Forno Elétrico à Arco (FEA), onde acontecem os fenômenos e reações que

possibilitarão a minimização da oxidação do cromo do banho metálico e a obtenção/recuperação de cromo da escória, via redução dos óxidos presentes (destaque para os óxidos de cromo) por ligas previamente escolhidas. Ocorre também o ajuste de características da escória (basicidade e viscosidade) para aperfeiçoar a captação e ocorrência de reações favoráveis. Esta etapa encerra-se durante o vazamento da corrida em uma panela siderúrgica, com a adição de fundentes para redução da viscosidade da escória, visando uma melhor remoção desta na fossa de descarga. A figura 2.9 mostra de modo seqüencial as atividades executadas no FEA, como descrito anteriormente.



Figura 2.9. Seqüência de Operações na fabricação de aços inoxidáveis em Forno Elétrico à Arco (FEA). Ilustração do autor.

Após o vazamento do aço e remoção da escória, são realizados os ajustes de temperatura e composição química no Forno-Panela, obedecendo-se as faixas determinadas por normas fornecidas pelos clientes ou normas internacionais e parâmetros de processo. Todos os ajustes têm por objetivo final transferir as características necessárias para uma das etapas mais críticas de todo processo fabril de aços inoxidáveis, a Descarburação à Oxigênio sob Vácuo (VOD) e Desgaseificação à Vácuo (VD), onde são removidos carbono e gases prejudiciais ao aço e realizados os ajustes finais de temperatura e composição química. O aço é então destinado as etapas de solidificação por meio da rota de lingotamento contínuo de tarugos ou via lingotamento convencional de lingotes.

De maneira geral, os produtos fabricados pelo lingotamento contínuo são enviados a Laminação enquanto que os lingotes (fabricados no lingotamento convencional) são levados a Forjaria para subseqüentes etapas de produção, sendo transformados para a forma de barras, blocos e fio-máquina conforme utilização posterior.

2.4 Formação e Utilização de Escórias no Processo de Fabricação de Aços Inoxidáveis

2.4.1 Aspectos Preliminares

Com os rumos que a indústria siderúrgica vem adotando nos últimos anos, principalmente no que se refere à proteção ambiental, qualidade do produto e redução de custos, é de fundamental importância que se aumente o conhecimento específico sobre as escórias utilizadas nos processos pirometalúrgicos, com o objetivo de manter um desenvolvimento sustentado, vantagens competitivas e eficiência técnica. Atualmente nenhuma meta de produção de aços com altos requisitos de qualidade nem redução de custos pode ser realizada senão ocorrer um aperfeiçoamento das escórias utilizadas. Desta maneira, estudos em relação ao desempenho das escórias estão se tornando cada vez mais comuns em muitos trabalhos desenvolvidos nas empresas e no meio acadêmico.

As escórias estão presentes na maioria dos processos pirometalúrgicos. Como mencionado por Müller², as escórias desempenham uma grande variedade de funções químicas e físicas, sendo desde um receptor da ganga e óxidos, na metalurgia extrativa, até servir como reservatório e absorvedor de impurezas extraídas em processos de refino pirometalúrgico (como aciarias), protegendo o banho metálico da oxidação excessiva e diminuindo a perda de energia/calor. No processo de fabricação de aço via Forno Elétrico à Arco (FEA) sua formação ocorre pela oxidação de elementos presentes na sucata (Fe, Mn, Cr, Al, P, etc.), ferroligas (Fe, Cr, Si, etc.) além da adição de fundentes (CaO, MgO, CaF₂) e da entrada de impurezas presentes na sucata (terra, peças revestidas com Sn, etc.) de modo geral.

Conforme Pretorius³, escórias são definidas como soluções iônicas, representadas pela composição de óxidos metálicos, fluoretos, sulfetos e produtos de desoxidação que por diferença de densidade flutuam sobre o aço (completa ou parcialmente líquida). As escórias parcialmente líquidas consistem de uma fração líquida e de uma fração sólida. Com o aumento da fração sólida a viscosidade aumenta, alterando a condição “cremosa” da escória para uma condição mais sólida (na rotina de chão de fábrica é dito que a escória ficou mais “dura”).

As funções normalmente estabelecidas para uma escória no processo de aciaria são listadas a seguir:

- a) Ser compatível com os refratários utilizados no reator seja este um Forno Elétrico à Arco (FEA) ou Forno-Panela (FP);

- b) Proteger os refratários da exposição ao arco formado no FEA e no FP, por meio da cobertura do arco;
- c) Melhorar a qualidade do aço através da absorção de produtos de desoxidação (SiO_2 , Al_2O_3 , CaS , etc.) e inclusões diversas como cálcio-aluminatos, por exemplo, C_{12}A_7 (onde C representa CaO e A representa Al_2O_3);
- d) Promover a desfosforação (FEA) e dessulfuração na panela (FP);
- e) Proteger o aço contra oxidação excessiva (contato com a atmosfera);
- f) Proteger o aço contra a absorção de nitrogênio e hidrogênio (contato com a atmosfera);
- g) Minimizar perdas térmicas;
- h) Reduzir o consumo de eletrodos.

Especificamente no processo de fabricação de aços inoxidáveis, como já mencionado por Nakasuga *et al*⁴, é necessário reduzir o cromo presente na escória sob a forma de óxidos (Cr_xO_y) pois este elemento além de ser um dos mais caros para introdução via ferroligas é um dos mais perigosos do ponto de vista ambiental. Conforme Klug⁵, o contato de resíduos contendo cromo com água, sob determinadas condições de oxidação e pH acarretam a predominância da valência hexavalente.

2.4.2 Conceito Inicial de Escória

De acordo com Mills⁶, as propriedades físico-químicas das escórias são controladas pela sua estrutura. Duas teorias, a molecular e a iônica, têm sido utilizadas para explicar o comportamento de escórias fundidas.

A teoria molecular presume que a escória é composta de óxidos, fluoretos, sulfetos, etc. como já mencionado anteriormente. É importante enfatizar que esta proposição auxilia na utilização da atividade de um componente (por exemplo, SiO_2) para relacioná-la ao comportamento de outro componente (por exemplo CaO , Cr_2O_3 , etc.) quando se efetua o aumento ou diminuição da quantidade destes materiais no sistema (escória-banho metálico). Entretanto, estudos realizados sobre a condução elétrica têm mostrado que o fenômeno de condução em escórias líquidas é de natureza iônica, sendo compostas, portanto de cátions (Ca^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , etc.), aniões O^{2-} , F^{2-} , S^{2-} e aniões complexos tais como SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} , AlO_3^{3-} .

Nota do Autor: No escopo deste trabalho será adotada a teoria molecular, com utilização do conceito de atividade dos componentes da escória e banho metálico.

Para maior entendimento ao longo do texto, a composição da escória será identificada da maneira como é representada usualmente em aciarias, isto é, na forma de seus óxidos mais estáveis presentes nas condições discutidas (temperatura, pressão, etc.) e apresentada em uma base percentual relativa à sua massa, ou seja, em porcentagem mássica⁸. Por exemplo, uma escória poderia ter a seguinte composição:

%CaO.....	1800kg
%SiO ₂	1100kg
%MgO.....	400kg
%Al ₂ O ₃	300kg
%FeO.....	240kg
%Cr ₂ O ₃	1000 kg
Total.....	4840 kg

Sua porcentagem mássica seria apresentada da seguinte forma (foram realizados alguns arredondamentos para simplificação):

%CaO	= 1800 / 4840 x 100 = 37
%SiO ₂	= 1100 / 4840 x 100 = 23
%MgO	= 400 / 4840 x 100 = 8
%Al ₂ O ₃	= 300 / 4840 x 100 = 6
%FeO	= 240 / 4840 x 100 = 5
%Cr ₂ O ₃	= 1000 / 4840 x 100 = 21
Total.....	100%

2.4.3 Basicidade de Escória

Durante algum tempo foi procurado uma formulação que fosse similar ao uso do pH em soluções aquosas para classificar as escórias quanto aos seus parâmetros de composição (Pretorius³) e caráter básico ou ácido.

Os componentes (óxidos) de uma escória podem ser classificados como: ácidos; básicos ou anfóteros, isto é, podem agir com um comportamento ácido ou básico. Os óxidos ácidos são aqueles que podem receber um ou mais íons O²⁻, para formar um íon complexo, enquanto um óxido base é uma fonte (doador) de ânions O²⁻, como demonstrada na equação 1:



Como exemplo de ácidos tem-se os óxidos P₂O₅, SiO₂, CO₂, SO₃, etc.



Exemplos de bases são os óxidos CaO, MnO, MgO, etc.



Os óxidos anfóteros têm um comportamento ambíguo, isto é, comportam-se como bases na presença de óxidos ácidos e como ácidos na presença de óxidos básicos.



Na teoria iônica a basicidade é expressa como sendo o excesso de íons O^{2-} , porém esta forma não é utilizada industrialmente. Considerando, além disso, a dificuldade em avaliar mesmo através de medidas físicas e/ou químicas a basicidade real da escória, de forma empírica e por meio de dados resultantes da prática industrial, foi definida o índice de Basicidade (**B**) como a razão entre os óxidos “básicos” e “ácidos” de uma escória.

Algumas formulações foram idealizadas (figura 2.10), mas a forma mais comum e utilizada de basicidade em aciarias é a razão mostrada em 6:

$$\frac{\% \text{CaO}}{\% \text{SiO}_2} \dots\dots\dots(6)$$

$\frac{\% (\text{CaO})}{\% (\text{SiO}_2)}$
$\frac{x (\text{CaO}) + (\text{MgO})}{x (\text{SiO}_2)}$
$\frac{\% (\text{CaO})}{\% (\text{SiO}_2) + \% (\text{Al}_2\text{O}_3)}$
$\frac{\% (\text{CaO})}{\% (\text{SiO}_2) + \% (\text{P}_2\text{O}_5)}$
$\frac{x (\text{MeO}) - 3x (\text{P}_2\text{O}_5)}{x (\text{SiO}_2)}$
$\frac{\% \text{CaO} + 1.4 \% \text{MgO}}{\% \text{SiO}_2 + 0.84 \% \text{P}_2\text{O}_5}$

Figura 2.10. Exemplos típicos de vários índices utilizados para expressar Basicidade de escórias⁶.

Ressaltam-se outros importantes exemplos de formulações que também são utilizadas em aciarias:

$$\frac{\% \text{CaO} + \% \text{MgO}}{\% \text{SiO}_2} \dots\dots\dots(7)$$

$$\frac{\% \text{CaO} + \% \text{MgO}}{\% \text{SiO}_2 + \% \text{Al}_2\text{O}_3} \dots\dots\dots(8)$$

$$\frac{\% \text{CaO}}{\% \text{Al}_2\text{O}_3} \dots\dots\dots(9)$$

As formulações (8) e (9) assumem o Al_2O_3 como um óxido exclusivamente ácido. De acordo com Nolasco-Sobrinho⁷, contudo quando ocorre a adição de fluorita (CaF_2) na formação da escória e a presença de óxidos anfóteros (como Al_2O_3 e TiO_2) as relações acima não exprimem a realidade. Para resolver este problema, outro método de medição da basicidade de uma escória foi estabelecido. Surgiu então o conceito de basicidade ótica (Λ), baseado nos dados de eletronegatividade de Pauling e informações experimentais determinadas espectroscopicamente.

Após uma série de ensaios determinou-se que a basicidade ótica de um óxido é função da eletronegatividade de Pauling (X) conforme descrito na equação 10:

$$\frac{1}{\Lambda} = 1,36 (X - 0,26) \dots\dots\dots(10)$$

A tabela 2.1 mostra alguns valores de basicidade ótica (Λ) para os componentes mais comumente presentes nas escórias de aciaria.

Tabela 2.1. Valores de basicidade ótica (Λ)

Óxido	Basicidade Ótica (Λ)
CaO	1,0
MgO	0,78
CaF₂	0,67
Al₂O₃	0,61
MnO	0,59
Cr₂O₃	0,55
FeO	0,51
SiO₂	0,48

Fonte (Pretorius³).

2.4.4 Escórias de Forno Elétrico à Arco no Processo de Fabricação de Aços Inoxidáveis

Como mencionado na literatura⁸, a escória gerada durante a fusão e refino no FEA tem uma importância vital nos processos subsequentes, não só do ponto de vista dos custos, mas também devido ao rendimento de ligas posteriormente adicionadas e pela perda de aço na operação de remoção da escória. A qualidade do aço vazado depende diretamente da maneira como a escória foi formada e tratada.

Conforme Pretorius *et al*⁹, uma das vantagens da “Engenharia de Escórias” é que as escórias podem ser projetadas para atender determinadas exigências do processo no qual específicos tipos de aço serão produzidos. Dentre as características exigidas estão a composição química, necessária para não causar degradação dos refratários do reator (neste caso o FEA) e aumentar a eficiência nos processos de fabricação do aço inoxidável, entre outras.

As escórias em contato com o banho na produção de aços inoxidáveis não diferem de uma maneira geral daquelas em contato com aços baixa liga, no que diz respeito a sua composição química. Os óxidos usualmente presentes, CaO, SiO₂, MgO e Al₂O₃ dividem espaço com uma menor quantidade de FeO e claro, a presença de óxidos de Cr (normalmente descrito como sendo Cr₂O₃). Observando desta forma e simplificando a participação do nível de óxido de Cr na escória (considerando, idealmente, uma escória com um teor médio de Cr₂O₃ menor que 5%), além de ignorar a presença de Al₂O₃ (devido a baixa representatividade), Pretorius *et al*⁹ utilizam o diagrama ternário CaO-MgO-SiO₂ (figura 2.11) para demonstrar o alvo de composição mais adequado para permitir a utilização de escórias espumantes.

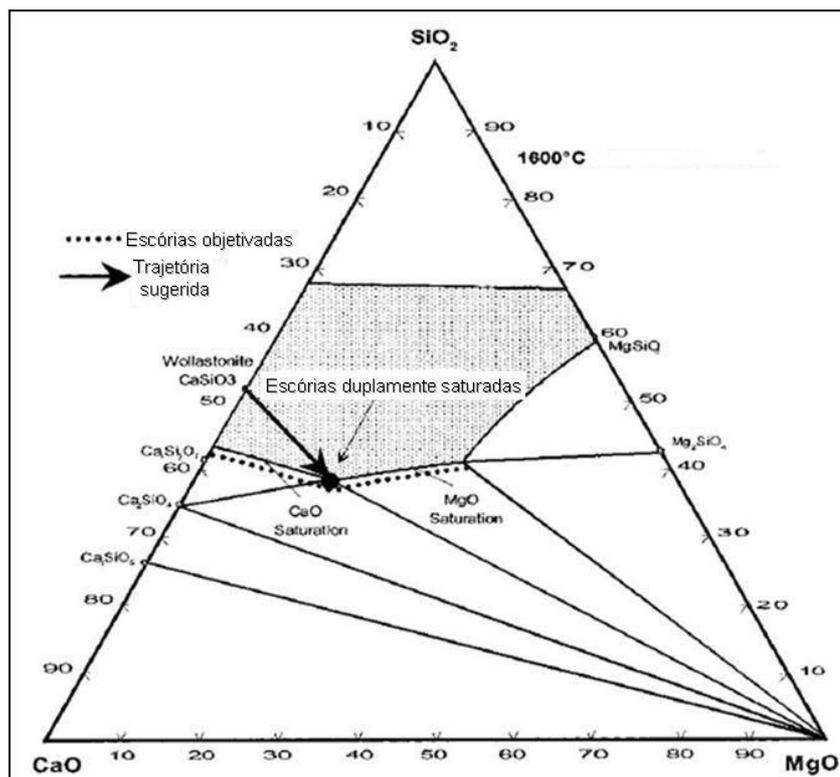


Figura 2.11. Seção Isotérmica do sistema CaO-MgO-SiO₂ à 1600°C⁹.

A composição objetivada das escórias a serem utilizadas deveriam estar exatamente sobre, ou um pouco além do ponto de saturação do CaO e MgO na temperatura de interesse para o processo. O objetivo final (ideal) da composição da escória é a dupla saturação tendo como consequência a minimização de perdas de Cr₂O₃ para a porção líquida da escória (o que se traduz em redução de perdas de cromo do banho) e maior compatibilidade com os refratários empregados no forno.

Enfim, o procedimento adotado anteriormente mostra claramente que estabelecer alvos de composição é uma tarefa relativamente simples, porém enfatizando que todas as relações presentes no sistema CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃ sejam conhecidas. Porém, quando observado na prática não é admissível desconsiderar a presença do óxido de cromo deste sistema, visto sua grande participação percentual. A relação Cr- Cr₂O₃ deve ser mantida sob controle (em equilíbrio), pois a solubilidade do óxido de cromo nos alvos de composição apresentados anteriormente é muito baixa, ocorrendo com facilidade a precipitação de partículas (CrO_x) as quais impactam negativamente na capacidade da escória em espumar. Na prática observa-se um aumento progressivo da viscosidade da escória e a espumação é fortemente inibida.

Outro ponto importante a ser ressaltado é o teor de silício no banho, pois é muito importante que seu nível não caia abaixo de um determinado valor crítico (Pretorius *et al*⁹ mencionam um valor mínimo $>0,2\%$ Si) para evitar a perda de cromo para a escória. Desta forma, se na preparação da carga (cestão) houver a disponibilidade da utilização de ferroligas com alto teor de silício, então é possível adicionar uma quantidade de silício que complemente a entrada de oxigênio no banho.

A respeito da entrada de oxigênio no banho, Pretorius *et al*⁹ informam que na medida em que este é injetado, inicia-se um processo de oxidação dos elementos presentes, de acordo com a afinidade destes com o oxigênio e de suas atividades no banho. Exemplificando, enquanto alumínio e silício possuem uma grande afinidade por oxigênio, parte do cromo do banho também será oxidada devido a sua alta atividade. Logo, se o óxido de cromo (CrO_x) é absorvido para a escória líquida, então as condições de equilíbrio deve ser alcançadas após o término da injeção de oxigênio, para permitir a reversão do cromo, por meio do fornecimento de silício ao banho e do controle da quantidade de escória líquida, visto esta condição melhorar a transferência de massa entre escória e banho. Entretanto, se o óxido de cromo estiver presente em fase sólida ($\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$; $\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$), a escória ficará muito viscosa e a recuperação de cromo para o banho será muito pobre ainda que o teor de silício no aço líquido seja elevado. Fica evidente a importância de uma escória líquida para melhorar a cinética das reações de oxidação/redução e controlar a quantidade de cromo que é perdido para a escória.

2.4.4.1 Escória de Descarburção

As principais exigências para manter uma escória de descarburção eficiente são o menor volume possível de escória e uma grande fração sólida, numa visão mais simples. Uma escória mais sólida deverá ser compatível com o refratário do reator, além de manter uma viscosidade (e/ou permeabilidade) que permita a remoção das bolhas de CO (monóxido de carbono) formadas nesta etapa do processo. Nesta etapa do processo uma escória líquida ou parcialmente líquida poderia causar um excessivo desgaste do refratário além de reduzir a eficiência do processo de remoção de carbono. Um grande volume de escória e grandes adições de óxidos básicos (CaO, MgO) também podem reduzir a retirada de carbono e impactar negativamente na etapa de redução.

Pretorius *et al*⁹ citam 2 opções para alcançar uma escória sólida de descarburção:

- Caso 1: Realizar a adição de quantidades suficientes de óxidos básicos (CaO e MgO) para absorver os óxidos ácidos (SiO₂, Al₂O₃, etc.). Porém esta opção é aplicada somente se o SiO₂ for o fluxante majoritário da escória. Neste caso o uso de diagramas de fase ternários e quaternários (exemplo o sistema CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃) podem auxiliar no cálculo das quantidades de CaO e MgO, ficando a escória completamente sólida durante esta etapa do processo.
- Caso 2: Adicionar somente quantidades de óxidos básicos para manter a compatibilidade escória – refratário (CaO ou MgO de saturação), contando com a presença de Cr₂O₃, que se forma tornando a escória mais sólida. Geralmente está situação é obtida quando significantes quantidades de Al₂O₃ estão presentes. A tabela 2.2 mostra algumas indicações de basicidade para garantir a compatibilidade com refratário e escórias sólidas de descarburção.

Tabela 2.2. Basicidades para compatibilidade com refratário e escórias sólidas de descarburção.

Adição de Óxido Básico	Basicidade mínima para compatibilidade com refratários	Basicidade para escórias sólidas
Aços Comuns (baixa Al₂O₃ e Nb₂O₅)		
CaO	$\frac{\%CaO}{\%SiO_2} \leq 1,6$	$\frac{\%CaO}{\%SiO_2} \leq 2,0$
MgO ou CaO Dolomítico	$\frac{\%CaO + \%MgO}{\%SiO_2} \leq 2,0$	$\frac{\%CaO}{\%SiO_2} \leq 2,0$ ou $\frac{\%CaO + \%MgO}{\%SiO_2} \leq 3,33$
Aços Especiais (alta Al₂O₃ e Nb₂O₅)		
MgO ou CaO Dolomítico	$\frac{\%CaO + \%MgO}{\%SiO_2 + \%Al_2O_3 + \%Nb_2O_5} \leq 2,0$	$\frac{\%CaO + \%MgO}{\%SiO_2 + \%Al_2O_3 + \%Nb_2O_5} \leq 3,33$

Fonte (Pretorius⁹).

A escolha por uma adição de CaO ou MgO considerando certos benefícios e desvantagens apresenta opiniões divergentes na indústria quando trata-se da formação de uma escória básica de descarburção. Desta forma as seguintes observações são válidas:

a) **Adição de CaO:**

- i. A adição de CaO resulta, geralmente, em um menor volume de escória básica para formar uma escória sólida. Como o alvo de basicidade $\%CaO / \%SiO_2$ é aproximadamente 2, comprova-se que o SiO_2 é o maior fluxante presente;
- ii. A atividade do cromo na escória é aproximadamente 1. O Cr_2O_3 é estável quando em contato com Ca_2SiO_4 e Ca_3SiO_5 em elevadas temperaturas, de acordo com o diagrama CaO-SiO₂-Cr₂O₃ (figura 2.12). Uma alta atividade do óxido de cromo na escória melhora a reação de redução na etapa posterior a descarbonização.

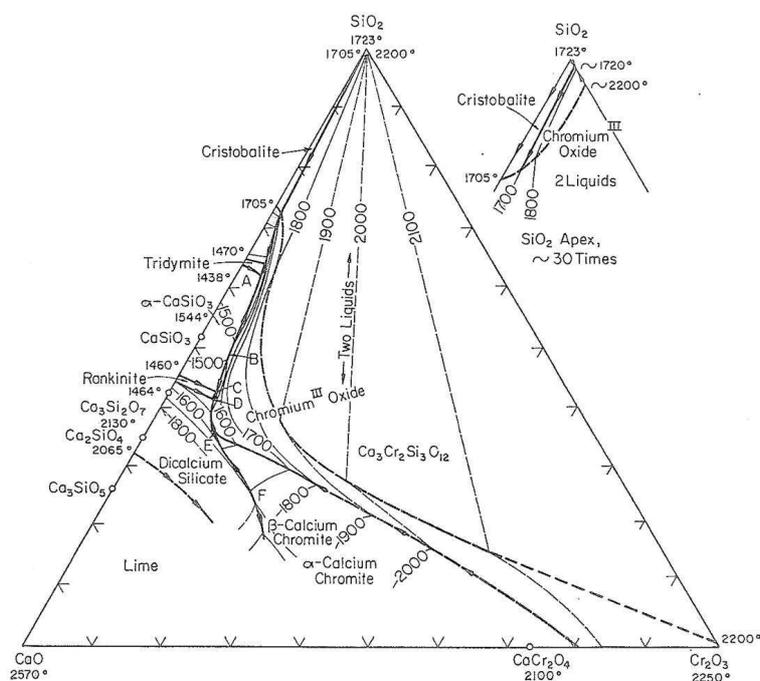


Figura 2.12. Diagrama Ternário do sistema CaO-SiO₂-Cr₂O₃, conforme literatura¹⁰.

- iii. Fluorita (CaF₂) e/ ou Alumínio serão necessários na etapa de redução para melhorar a cinética da dissolução do CaO. O cal e a sílica (CaO e SiO₂), esta última proveniente do FeSi, primeiramente reagem para formar a fase intermediária Ca₂SiO₄, então este reage com o SiO₂, formando CaSiO₃, o qual gradualmente funde na escória. O Ca₂SiO₄ é uma fase muito refratária e pode formar uma camada aderente (*coating*) sobre os grãos de cal e inter-

romper a dissolução deste material na escória. A figura 2.13 mostra um esquema da dissolução da cal em escórias com SiO_2 como fluxante.

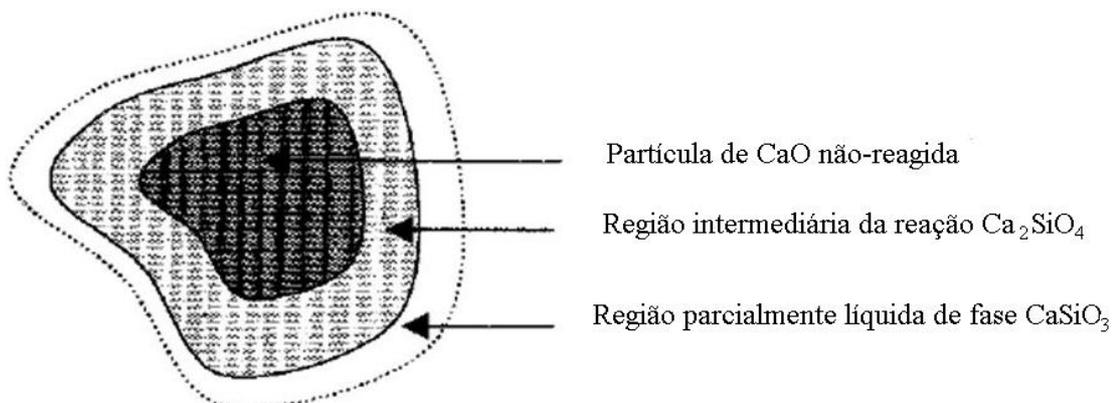


Figura 2.13. Esquema de Dissolução do CaO em escórias com silicatos⁹.

A interrupção da dissolução da cal (CaO) poderia resultar em uma condição fora do equilíbrio, onde mesmo que a escória esteja saturada com CaO obtêm-se uma porção líquida que não está saturada e portanto muito agressiva aos refratários. Logo, as adições de fluorita e/ou alumínio são necessárias para aumentar a dissolução do Ca_2SiO_4 durante a etapa de redução, conduzindo a cal para a escória.

b) Adição de Cal Dolomítico (maior teor de MgO):

- i. A SiO_2 reage com a cal dolomítica para formar as fases Ca_2SiO_4 , Ca_3SiO_5 e MgO. Este MgO fica disponível para reagir com o Cr_2O_3 para formar o espinélio MgCr_2O_4 que possui alto ponto de fusão e aumenta a porção sólida da escória.
- ii. A adição da cal dolomítica é necessária se a escória de descarburção contém quantidades significativas de Al_2O_3 ou Nb_2O_5 . Esta cal é mais efetiva do que a calcítica para reagir com os componentes mencionados (Al_2O_3 ou Nb_2O_5) e com Cr_2O_3 para formar uma escoria sólida mais rapidamente e minimizar desgaste do refratário.
- iii. A adição da cal dolomítica durante a etapa de descarburção pode melhorar a cinética da redução (etapa posterior) e a dissolução da escória de descarburção. A reação entre SiO_2 e o MgO contido na escória formam fases in-

termediárias de baixo ponto de fusão (silicatos de CaMg) as quais reduzem (ou eliminam) a necessidade da adição de CaF_2 , adição durante redução.

2.4.4.2 Escória de Redução

Como mencionado anteriormente sobre alvos para escórias espumantes (vide figura 2.11), as escórias para redução de aços inoxidáveis são similares a estas no que diz respeito a sua composição química. Pretorius *et al*⁹ citam que o diagrama de fases (quaternário) $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ pode novamente ser utilizado para definir alvos de escórias, melhorando a compatibilidade com refratário e a qualidade do aço. Novamente não é mencionada a interferência que um alto teor de Cr_2O_3 pode causar na estrutura do sistema e como isto modifica o alvo de composição química da escória. Além disso, muitas vezes é utilizado a fluorita (CaF_2) como fluxante, a qual modifica a solubilidade do CaO e MgO , o que exige a formulação de um novo alvo para a escória.

As escórias de redução sofrem o impacto de 3 variáveis, abordadas a seguir:

- a) **Volume de escória de Descarburação** – Um baixo volume é essencial para aumentar a velocidade de dissolução e melhorar a utilização do elemento redutor. Isto é devido ao fato de que é mais rápido reduzir a viscosidade de uma pequena quantidade de escória (a escória de descarburação é praticamente sólida), sendo este um efeito puramente físico de diluição.
- b) **Tipo de Redutor** – Se o FeSi , por exemplo, é o principal redutor, então SiO_2 deverá ser o fluxante majoritário da escória. Se houver muita cal (CaO), quantidades maiores de CaF_2 deverão ser utilizadas para melhorar/facilitar a dissolução desta na escória. Isto se deve ao fato de que pode haver a formação de Ca_2SiO_4 sobre o CaO , dificultando a dissolução e deixando a escória mais viscosa. Em alguns aços pode haver a introdução da Al_2O_3 (ou até mesmo alumínio) para ajudar na dissolução da cal, porém de modo menos efetivo que a fluorita.
- c) **Adição de Fluxante antes do Elemento redutor** – Como mencionado anteriormente, a escória de descarburação é sólida e não é eficiente para garantir uma boa redução. Os fluxantes geralmente são a SiO_2 , Al_2O_3 e CaF_2 . Ambos os fluxantes, SiO_2 e Al_2O_3 são produtos da oxidação do silício e do alumínio introduzidos no banho, muitas vezes adicionados como redutores. Porém a redução da viscosidade da escória não ocorrerá até que quantidades significativas de sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3) estejam formadas. Resta a adição de CaF_2 antes, ou até mesmo em conjun-

to, da introdução do(s) redutor(es) que imediatamente iniciará a criação de porções líquidas na escória, melhorando a cinética das reações (as reações líquido-líquido são mais velozes que reações líquido-sólido).

De modo geral, se ocorrer a adição de fluorita, o objetivo final deste elemento na escória deverá ficar em torno de 3%, visando também neste caso um teor de MgO em torno de 10%. Esta ressalva é necessária, pois se o teor de MgO for muito baixo em relação a fluorita presente, não obtêm-se taxas de dissolução adequadas (de acordo com Pretorius *et al*⁹). Além disso, um alto teor de CaF₂ requer adições de CaO e MgO para manter a compatibilidade da escória com o refratário do forno.

2.5. Caracterização de Fases Presentes na Escória de Aços Inoxidáveis

As fases normalmente mencionadas em trabalhos resultantes da interação com o ambiente industrial são silicatos de cálcio, óxidos de ferro e cromo ou óxidos de magnésio e cromo além de fases metálicas ricas em ferro e cromo, porém não é tratada a questão da temperatura em que originalmente se encontravam as fases estudadas (fases formadas em altas temperaturas ou em baixas temperaturas).

De acordo com Zetterman *apud* Silva¹¹, utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise via difração de raios-X, principalmente, foram encontradas três regiões nas amostras analisadas de escórias provenientes da Gerdau Aços Especiais – Unidade Charqueadas, que conforme a figura 2.14 são:

1. Matriz composta por óxidos de cálcio e silicatos;
2. Inclusões de cristais de óxidos de cromo e
3. Inclusões metálicas de ferro e cromo (liga metálica).

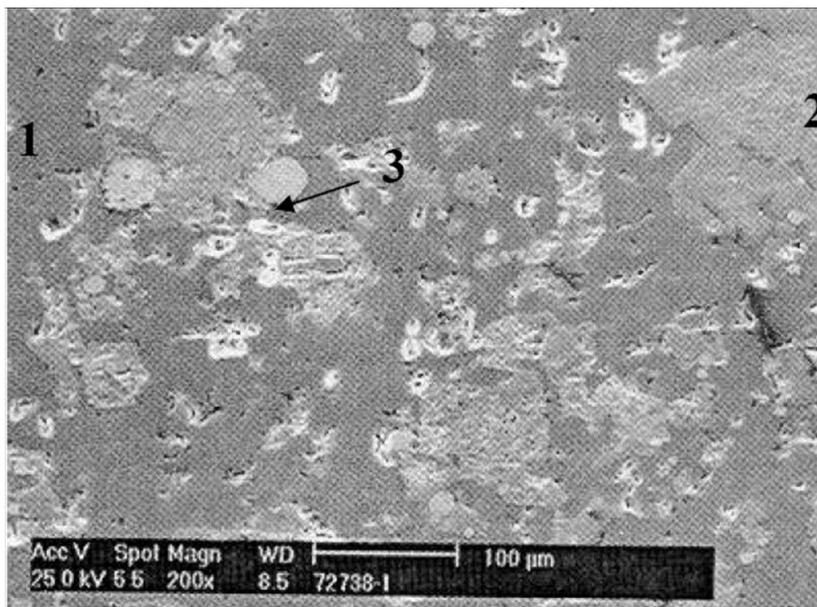


Figura 2.14. MEV de escória de aço inoxidável com aumento de $200\times$ ¹¹. As indicações 1; 2 e 3 são respectivamente: A matriz (óxidos de cálcio e silicatos), inclusões de cristais de óxido de cromo e inclusões metálicas de ferro e cromo (liga metálica).

Uma visualização mais minuciosa sobre as fases observadas na figura 2.14 conduz a uma exposição na figura 2.15 dos cristais de óxido de cromo e magnésio (1) e a matriz composta por óxidos de cálcio e silício, provavelmente silicatos de cálcio (2). Pode-se ainda identificar a presença de esferas claras, que são inclusões metálicas (liga ferro-cromo).

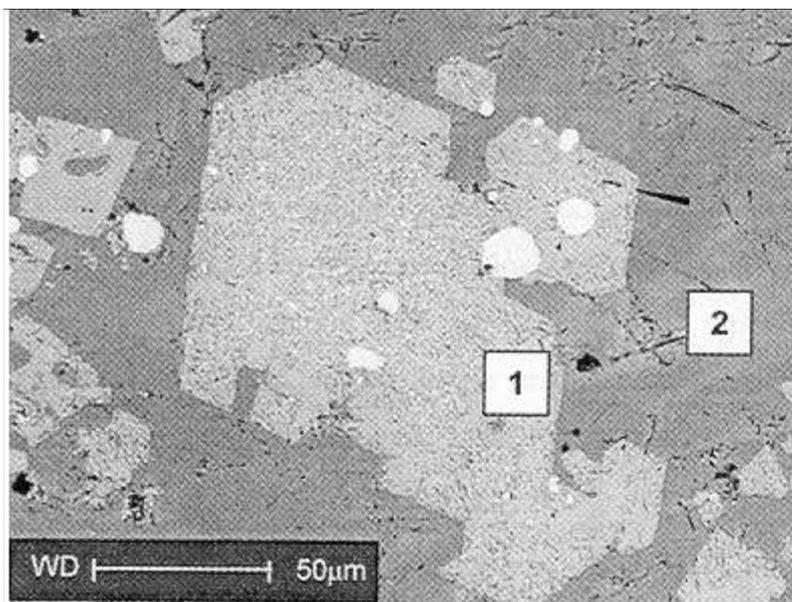


Figura 2.15. MEV de inclusões cristalinas de óxido de cromo em escória de aço inoxidável com aumento de $500\times$ ¹¹. As indicações na imagem são respectivamente: (1) cristais de óxido de cromo e magnésio e (2) a matriz composta por óxidos de cálcio e silício.

As esferas claras referidas anteriormente são mais bem observadas na figura 2.16, onde no centro da imagem (assinalada pela seta) percebe-se uma esfera basicamente constituída por uma liga de ferro e cromo, demonstrando a existência da fase metálica.

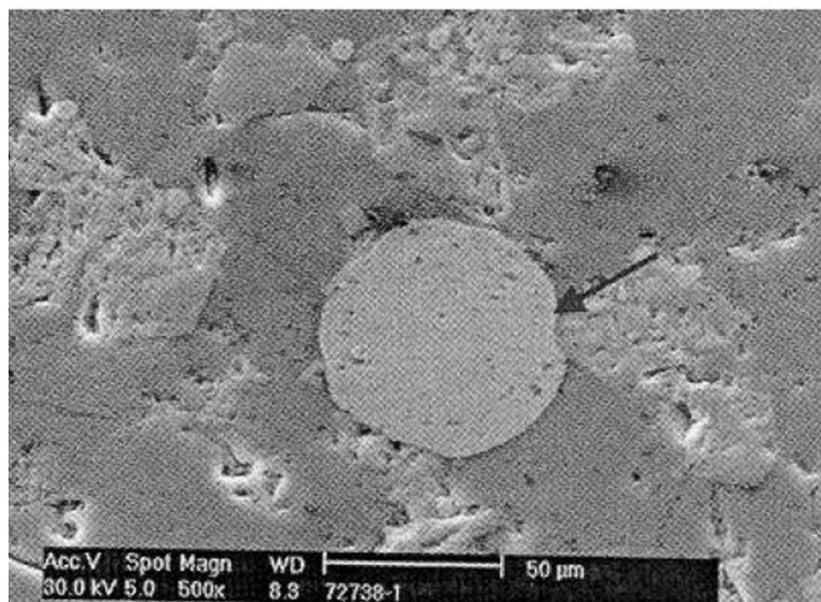


Figura 2.16. MEV de inclusão metálica em escória de aço inoxidável com aumento de 500x¹¹. Em destaque (junto a seta) a fase esférica de uma liga Fe-Cr.

O cristal óxido de cromo e magnésio é identificado (na figura 2.15) como a fase $MgO.Cr_2O_3$, conhecida como picrocromita, indicando uma baixa solubilidade do cromo na escória, como descrito por Klug⁵.

Outro trabalho abrangente sobre a composição microestrutural da escória de aços inoxidáveis em dois tipos de Fornos Elétricos a Arco, um EBT e outro STF, respectivamente *Eccentric Bottom Tapping* e *Spout Tapping Furnace* foi realizado por Durinck *et al*¹² na Usina de Ugine & ALZ Belgium, em uma aciaria que trabalha com dois fornos elétricos (EBT e STF) ambos com uma capacidade de 120 toneladas. O objetivo era verificar a evolução da escória durante o processo de fabricação do aço e suas conseqüências/efeitos sobre a espumação da escória e a recuperação de cromo. As amostras foram caracterizadas via Difração de raios-X e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EPMA-EDS).

Durinck *et al*¹² avaliaram a evolução da escória por meio de amostras de cinco etapas da corrida: (a) antes da injeção de oxigênio, (b) durante a injeção de oxigênio, (c) após a injeção e antes da adição dos redutores, (d) antes de realizar o vazamento, (e) após o vazamento, na panela. As faixas de composição química das escórias nas diferentes etapas

da corrida e por consequência nos diferentes estágios de processo no FEA são ilustrados na tabela 2.3. Nesta tabela a basicidade é definida como a razão indicada pela fórmula em 11:

$$B = \frac{(\%CaO + \%MgO)}{\%SiO_2} \dots\dots\dots(11)$$

Tabela 2.3. Faixas de composição química das escórias (expressas em porcentagem mássica) em diferentes estágios de processo no FEA (STF e EBTF). MnO e TiO₂ estão presentes em uma quantidade menor que 3%¹².

Amostra	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	Basicidade
A	30-50	18-25	4-8	3-8	10-16	5-10	2.0-3.0
B	30-50	20-30	3-10	3-8	13-20	2-6	1.8-2.2
C	30-50	25-35	4-12	3-8	10-16	2-4	1.5-2.0
D	30-50	25-35	6-14	3-8	7-14	0-3	1.3-1.8
E	30-50	30-40	8-14	3-8	1-11	0-2	1.3-1.7

Como é observado na tabela 2.3, durante a evolução do processo (amostra A até E) a basicidade decresce continuamente devido ao aumento progressivo do teor de SiO₂. A quantidade de MgO aumenta seu teor enquanto o FeO decresce consideravelmente. O Cr₂O₃ altera-se em função da injeção de oxigênio (acrécimo na comparação entre as amostras A-B) e novamente decresce devido ao processo de redução (comparação entre amostras C-E). Complementando as informações da tabela 2.3, os valores mais baixos de óxido de cromo são alcançados no STF, com valores, no vazamento, de 6 a 7%. Isto se deve ao fato do intenso contato da escória com o metal líquido no momento do vazamento, quando a escória entra **antes** na panela e o aço que é vazado **posteriormente** provoca uma agitação muito forte, aumentando o contato da escória com o líquido. No EBT esta agitação não ocorre, pois o metal líquido é vazado **antes** da escória, que ao cair sobre o aço não consegue provocar um efeito de mistura tão eficiente. Sobre a microestrutura das amostras de escórias recolhidas ao longo do processo, na figura 2.17 é apresentada uma imagem que representa de maneira geral a composição das partículas presentes e da matriz. Os pontos cinzas-escuro da imagem correspondem a pequenos vazios na amostra.

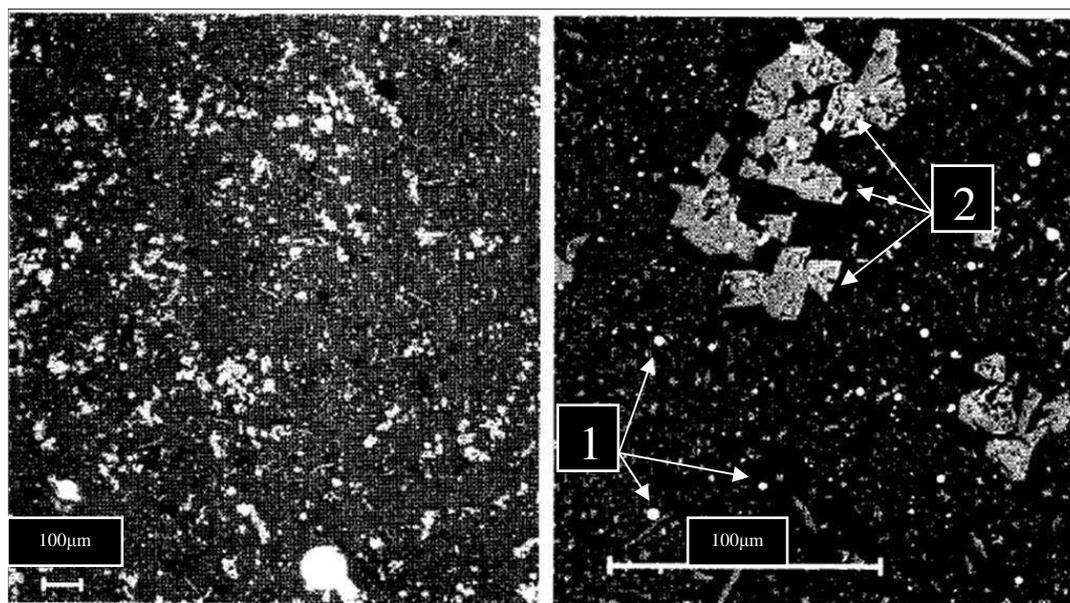


Figura 2.17. Imagem de Elétrons Retro-espalhados de uma amostra típica de escória (amostra da etapa C) contendo partículas de metal brilhante (1), partículas angulares cinzas (2) e uma matriz escura¹².

Quanto à composição química das fases presentes na imagem 2.17, as partículas brilhantes, tanto na imagem da esquerda, como da direita são basicamente gotas de aço (de diversos tamanhos) que possuem uma composição (média) semelhante a do banho metálico, com algumas mais ricas em Fe ou Cr. Este último elemento parece aumentar seu teor nas gotas ao longo do processo no FEA.

As partículas angulares cinzas, independente do tamanho, tem uma composição do tipo AB_2O_4 , onde A é um cátion bivalente (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Cr^{2+}) e B é um cátion trivalente (Cr^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+}). Baseado na expectativa da razão entre bivalentes/trivalentes cátions, as partículas não deverão conter Cr^{2+} e Fe^{3+} em quantidades significativas. A análise destas partículas mostram uma solução sólida de $MgO.Cr_2O_3$ (picrocromita, em grandes quantidades) e $MgO.Al_2O_3$ (espinélio, em pequenas quantidades). A estrutura deste cristal de espinélio explica a forma angular das partículas. Na figura 2.18, uma análise de difração de raios-X identifica a presença de picrocromita, além de mervinita ($Ca_3Mg(SiO_4)_2$) que é uma fase formada durante o resfriamento da amostra.

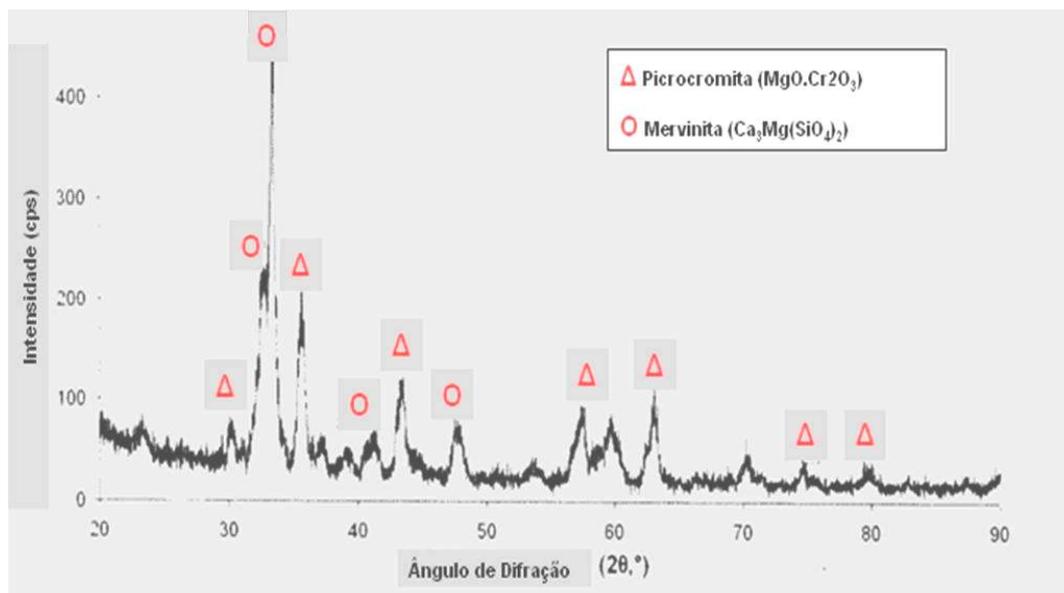


Figura 2.18. Espectro de uma difração de raios-x de uma escória com alto teor de óxido de cromo (amostra da etapa A)¹².

A matriz escura da figura 2.17 é líquida nas temperaturas de processo e constitui a maior parte do volume da escória. Seus principais constituintes são o CaO e o SiO₂, com MgO, FeO, Al₂O₃ e CrO_x em pequenas quantidades.

2.6. Processos de Redução de Cromo em Escórias de Aços Inoxidáveis

Vários processos são praticados em aciarias para fabricação de aços inoxidáveis, com mencionado no item 2.2 deste trabalho. Contudo, em todos os casos, existem dois procedimentos básicos:

- i. Refino e descarburização por injeção de oxigênio e
- ii. Redução do cromo (na forma de óxido) da escória para o banho.

A extensão da oxidação do cromo durante a fusão e refino da carga metálica depende das práticas utilizadas na operação do reator utilizado. O potencial de oxidação do cromo apresenta alguns limites em relação ao uso da injeção de oxigênio no forno elétrico à arco. As eficientes práticas utilizadas largamente na fabricação de aços carbono como injeção de carbono e escória espumante são raramente empregadas na fabricação de aços inoxidáveis. As escórias (como já apresentado no item 2.4.4) possuem um alto teor de óxido de cromo e não são tão fluidas, dificultando o fenômeno da espumação.

2.6.1 Fenômeno da Oxidação do Cromo

Conforme a literatura^{13, 14}, existem duas valências preferenciais para o cromo (Cr^{2+} e Cr^{3+}) dissolvido na escória. Ao relacionar as concentrações de cada valência na forma da razão $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ observa-se uma dependência com a temperatura, potencial de oxigênio e basicidade da escória. A razão $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ aumenta com o acréscimo de temperatura; a redução do potencial de oxigênio e com a diminuição da basicidade da escória. Conhecendo estes aspectos é correto afirmar que sob condições normais de operação em aciaria, isto é, com a utilização de escórias básicas e com alto potencial de oxigênio, o cromo trivalente predomina na escória.

Itoh *et al*¹⁵, mencionam o JSPS (*Japan Society for the Promotion of Science*), onde cita que o teor crítico de cromo em aço líquido no qual o óxido estável é o Cr_2O_3 , ou seja, Cr^{3+} é de 3%, ainda que os resultados de suas pesquisas elevem este teor crítico para 7%. De qualquer modo, estes teores estão abaixo dos praticados na fabricação dos aços inoxidáveis, sejam austeníticos, martensíticos ou ferríticos, novamente predominando o cromo trivalente na escória. Logo a reação mais importante, do ponto de vista da oxidação do cromo pode ser apresentada conforme a formulação indicada em 12 e 13¹⁵:



$$\text{Com } \Delta G^\circ = -1.120.700 + 256,38T \text{ (J/mol)} \dots \dots \dots (13)$$

Durinck *et al*¹² através da análise das microestruturas encontradas na escória mostraram que uma escória típica de aços inoxidáveis no FEA é composta por partículas sólidas de $\text{MgO} \cdot (\text{Cr,Al})_2\text{O}_3$, já descritas no item 2.5. A reação que controla a formação e dissolução destas partículas pode ser escrita como 14:



Nesta análise, utilizando *softwares* termodinâmicos como *FactSage 5.2* e *ChemApp V5.1.6*, Durinck *et al*¹² construíram diagramas $\text{MgO-CrO-Cr}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ onde a fase Al_2O_3 foi retirada pela falta de modelos que solucionassem o comportamento do composto $\text{MgO} \cdot (\text{Cr,Al})_2\text{O}_3$, considerando desta maneira, somente a presença de $\text{MgO} \cdot (\text{Cr}_2\text{O}_3)$, para ilustrar a influência dos parâmetros temperatura, potencial de oxigênio e basicidade sobre a razão $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$, ou melhor, quanto maior a razão $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$, maior a

oxidação do cromo do banho. Nos diagramas o teor de Cr na escória está em função do teor de MgO. Na figura 2.19 um diagrama ilustrativo/qualitativo é mostrado como resultado dos primeiros cálculos efetuados pelos *softwares*. Para maior entendimento do diagrama, o eixo Cr (fração mássica) representa o cromo na escória (forma de óxido), além disso, parâmetros como basicidade, pressão, temperatura e pressão parcial de oxigênio são mantidos constantes para todas as fases. A região assinalada indica a faixa de composição das amostras industriais de seu trabalho. A seta tracejada mostra a evolução da composição durante a etapa de refino no plano MgO-Cr, excluindo demais elementos para maior clareza.

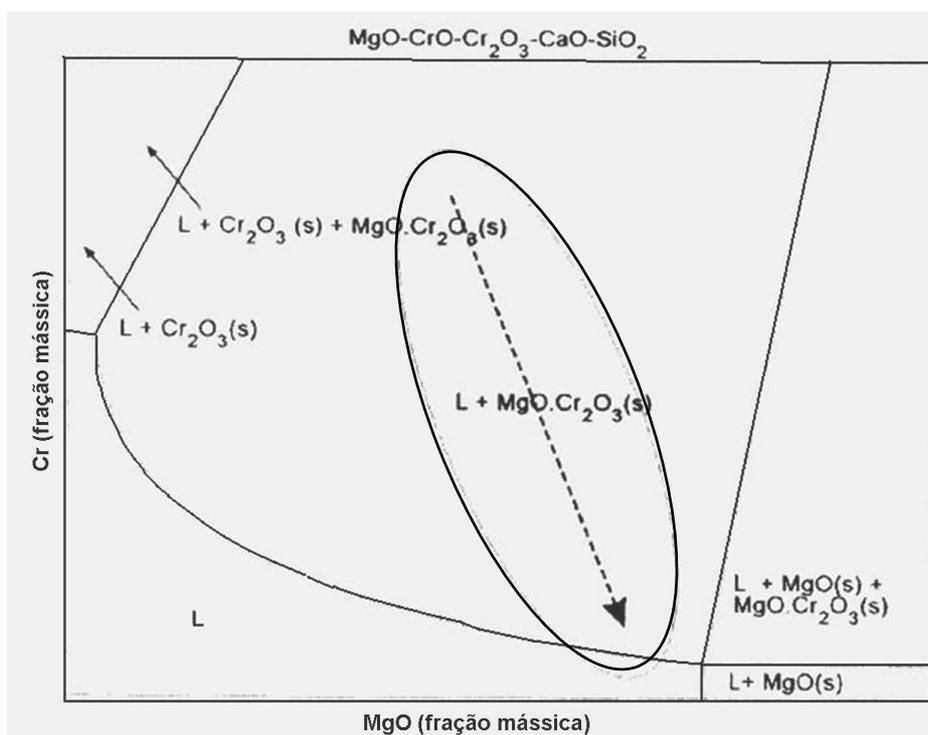


Figura 2.19. Diagrama de fases qualitativo com eixos MgO e Cr (ambos em fração mássica) ¹². A seta tracejada mostra a evolução da composição durante o refino.

O diagrama apresentado na figura 2.19, ainda que qualitativo, mostra que a solubilidade do óxido de cromo na fase líquida (escória) é relativamente mais alta do que quando ocorre a introdução de MgO no sistema e além disso, a fase sólida (precipitada) é o Cr_2O_3 . À medida que o teor de MgO aumenta, há uma mudança na fase precipitada passando para o $\text{MgO} \cdot (\text{Cr}_2\text{O}_3)$.

Nas figuras 2.20, 2.21 e 2.22 os efeitos da basicidade, pressão parcial de oxigênio e da temperatura, respectivamente, são relacionados com a fração mássica do cromo na escória, onde:

- Quanto maior a zona líquida, maior a solubilidade do óxido de cromo (CrO);
- Quanto maior a solubilidade do CrO, maior o valor da razão $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$.

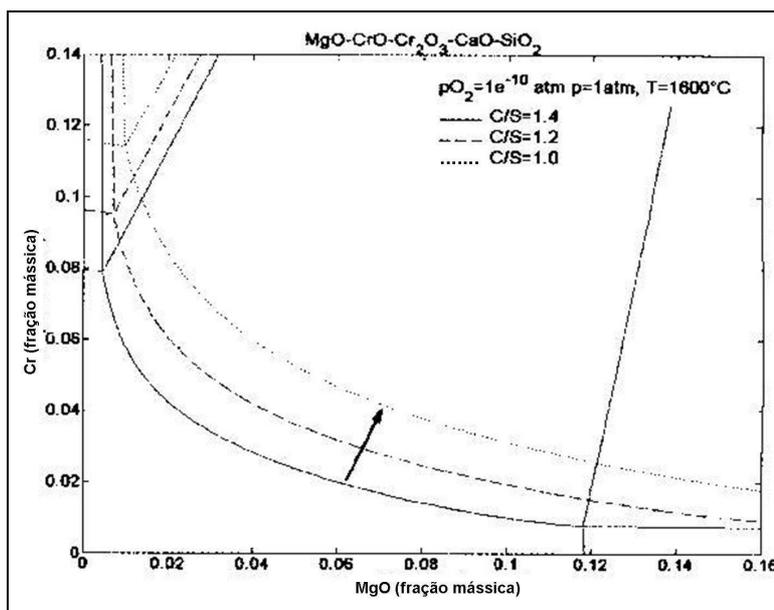


Figura 2.20 Diagrama de fases MgO vs Cr, efeito do decréscimo da basicidade (sentido da seta)¹².

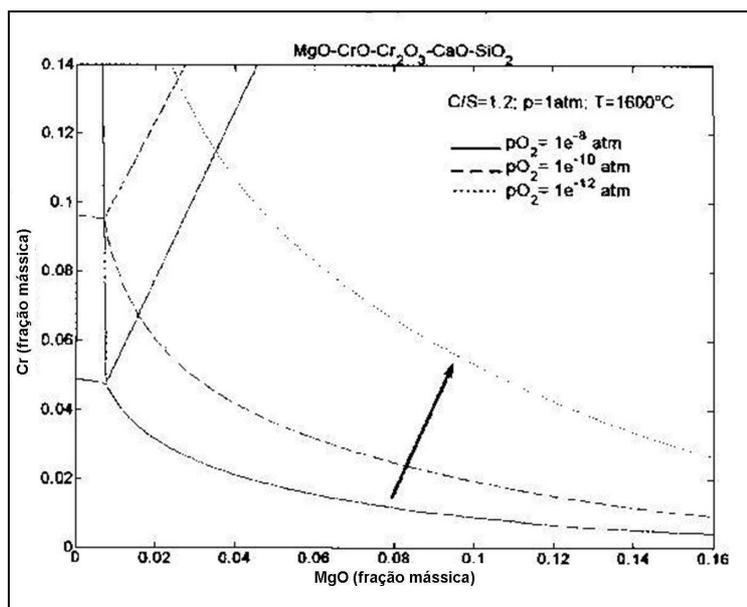


Figura 2.21 Diagrama de fases MgO vs Cr, efeito do decréscimo da pressão parcial de Oxigênio (sentido da seta)¹².

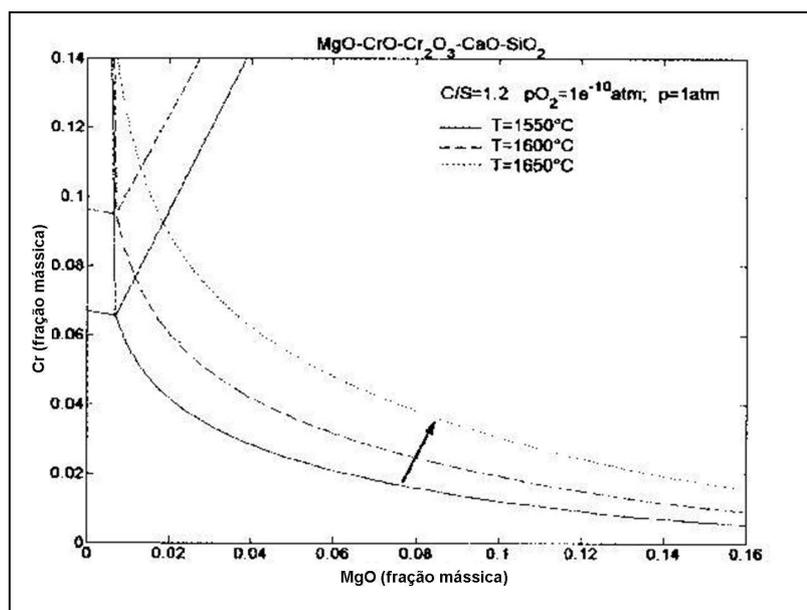


Figura 2.22 Diagrama de fases MgO vs Cr, efeito do acréscimo de temperatura no processo, (sentido da seta)¹².

Distingue-se nos diagramas das figuras 2.20, 2.21 e 2.22 a forte influência que a pressão parcial de oxigênio exerce sobre a solubilidade do cromo na escória, enquanto que a basicidade e a temperatura atuam de forma mais semelhante.

Outra forma de avaliar a distribuição do cromo entre a escória, representada como (%Cr), e no banho, [%Cr], isto é o grau de oxidação, foi determinada por experimentos realizados por vários pesquisadores que auxiliam no entendimento do fenômeno da oxidação do cromo. Na fórmula (15) a inclinação da curva é descrita por meio da média destes dados experimentais em função do teor de FeO (%FeO), conforme Fruehan¹⁴. Na figura 2.23 é visualizada a forma gráfica da função descrita por 15:

$$\frac{(\%Cr)}{[\%Cr]} = (0,3 \pm 0,1) \times (\%FeO) \dots \dots \dots (15)$$

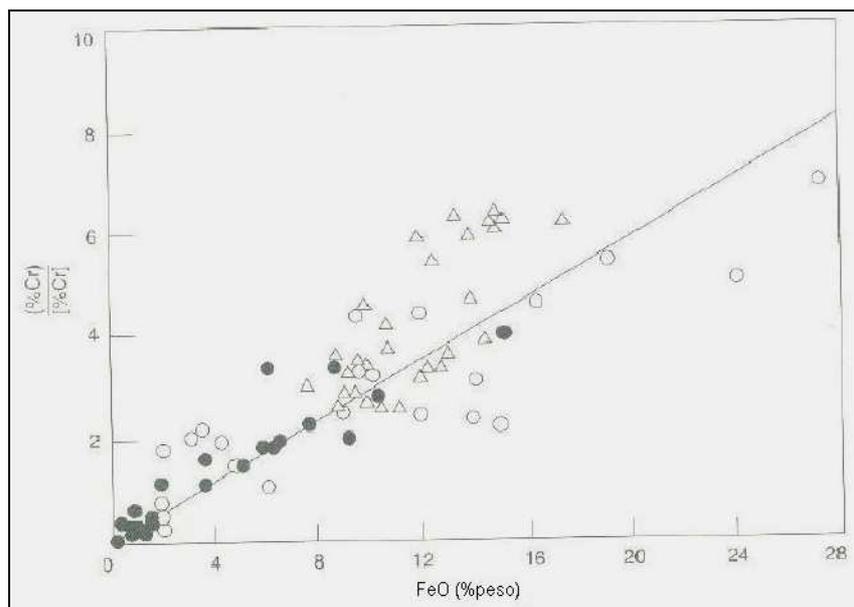


Figura 2.23. Variação da distribuição da relação (%Cr) / [%Cr] com o teor do óxido de Ferro da escória, (Δ) em Convertedor, (○) em Forno Elétrico à Arco e (●) quando comparado com resultados de escórias em laboratório^{13, 14}.

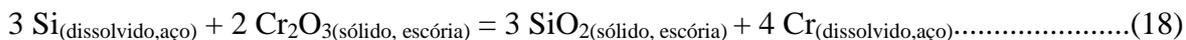
2.6.2 Fenômeno da Redução do Cromo

Muitos trabalhos sobre o comportamento do fenômeno da redução do cromo têm sido realizados por diversos pesquisadores, tanto em nível acadêmico como em ambiente industrial. A necessidade de reduzir o consumo de insumos (ferroligas de cromo), de melhorar o desempenho do FEA, aumentar o rendimento metálico e reduzir a quantidade de cromo presente na escória (com a minimização do impacto ambiental) por tratar-se de um resíduo classe II (não-inerte) tem sido o objetivo de várias linhas de pesquisa em todo mundo.

De modo geral, o método mais encontrado para controlar o teor de cromo na escória, isto é a oxidação-redução, é pela introdução de silício (na forma de ferroliga ou sucata) durante o carregamento do forno. O resultado esperado é que o silício se oxide preferencialmente antes do cromo (visto possuir maior afinidade, como ilustrado no diagrama de Ellingham, figura 2.7) por meio da reação 16 e 17:



Outra forma de controle é a redução do(s) óxido(s) de cromo da escória por meio de redutores. Novamente o método mais usual é a introdução de silício no banho, geralmente sobre a escória com a finalidade de que ocorram a reação 18 e 19:



Uma forma de visualizar a distribuição (controle do equilíbrio) do cromo entre a escória e o banho encontrada na literatura¹³, ou seja, a oxi-redução é apresentada na figura 2.24 como uma função do teor de silício e também da basicidade. Por meio deste gráfico e uma balanço de massa da reação 18 é possível calcular o silício requerido para um valor objetivado de cromo após a redução.

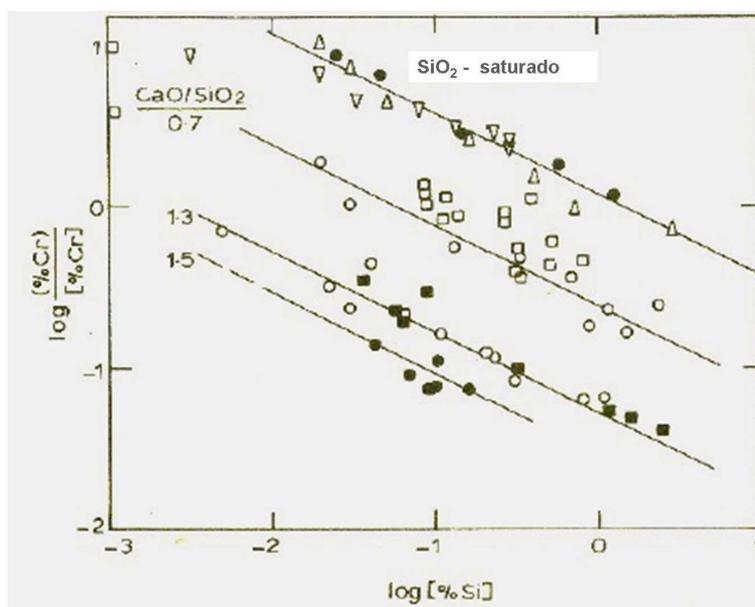


Figura 2.24. Distribuição da razão escória (%Cr) – metal [%Cr] variando com a concentração de Silício no banho coexistindo com o óxido de Cromo em escória do tipo $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ na faixa de temperatura entre 1600 a 1690°C¹³.

Após o vazamento da corrida é esperado um teor de silício de aproximadamente 0,20% no banho (corresponde a aproximadamente -0,7 no gráfico da figura 2.24). Quanto ao cromo, quanto maior o rendimento, melhor.

Gutiérrez-Paredes *et al*¹⁶ realizaram estudos teóricos e experimentais para estimar os efeitos da basicidade e do tipo de redutor na quantidade de cromo reduzido a partir do óxido de cromo na escória a 1600°C. Neste trabalho foi comparada a eficiência de redução entre dois tipos de ferroligas: FeSi 75% e FeSiMg (com 44%Si e 9%Mg). A escória escolhida continha CaO, MgO, SiO₂, CaF₂ e Cr₂O₃.

Ao final dos testes encontrou-se que o maior rendimento de cromo foi de aproximadamente 88% com a liga FeSi 75% e de 81% com a liga FeSiMg (com 44%Si e 9%Mg). Isto mostra que a liga FeSiMg mesmo com um teor menor de silício (44% contra 75%) e especificamente com a introdução do magnésio no sistema escória-banho, apresenta um potencial de redução melhor do que somente utilizando-se o silício. Os estudos teóricos mostram um aumento da eficiência de redução quando se utilizam os seguintes agentes redutores: Si, Ca, Al e Mg. As reações deste sistema foram definidas como em 20 e 21:



A figura 2.25, conforme Klug⁵, mostra a influência da basicidade com a quantidade de redutor adicionado (Fe-44%Si-9%Mg) em relação à quantidade de escória. O redutor foi misturado à escória, com a realização de duas adições de escória. A segunda escória foi colocada após a total remoção da primeira.

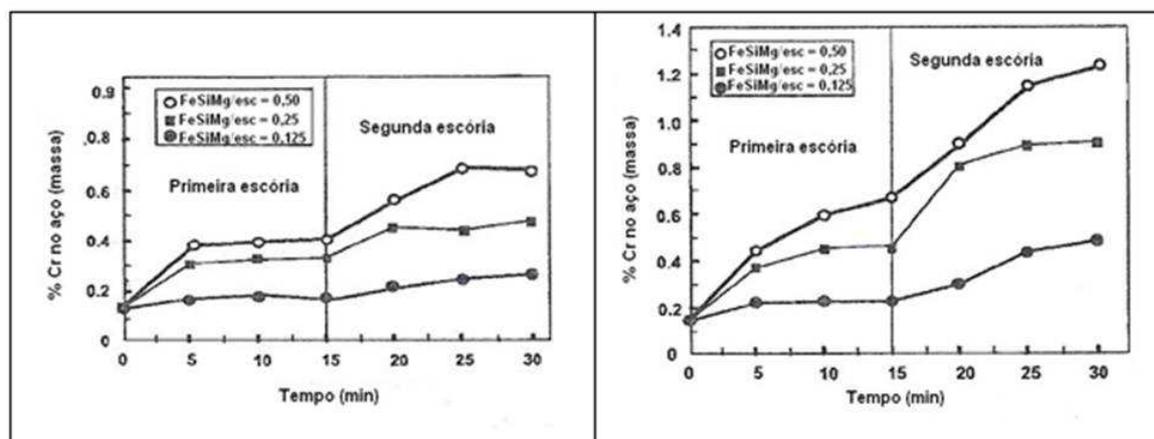


Figura 2.25. Variação do teor de cromo no banho em razão do tempo de processo e da quantidade de redutor (Fe-44%Si-9%Mg) adicionado. Na esquerda, escória com basicidade $(\text{CaO}+\text{MgO}/\text{SiO}_2) = 1$ e na direita basicidade $(\text{CaO}+\text{MgO}/\text{SiO}_2) = 2$, referência¹⁶.

Como esperado, a quantidade de cromo recuperado aumenta com a quantidade de redutor empregado e com o aumento da basicidade (os resultados de %Cr no aço, em massa, praticamente dobram com o aumento da basicidade), sendo este último provavelmente associado a dois efeitos:

- i. Uma alta basicidade, a uma temperatura constante e com o mesmo teor de silício dissolvido, envolve um baixo teor de SiO_2 e portanto atividade. Isto aumenta a força motriz para a redução do óxido de cromo pelo silício e
- ii. Uma alta basicidade favorece um aumento da atividade do óxido de cromo, conforme é normalmente proposto pela literatura¹².

Nesse experimento foi ainda considerado a influência de diferentes teores de cromo no banho para a redução, contudo não foram observadas mudanças no comportamento da redução do óxido de cromo.

Björkvall *et al*¹⁷ desenvolveram um trabalho no Forno Elétrico a Arco da usina de Outokumpu Stainless em Avesta, Suécia, com uma produção de 500.000 toneladas/ano. Neste estudo, são feitas ressalvas ao uso de ferroligas com silício para redução do óxido de cromo. O principal problema apontado é a quantidade de cal que deverá ser adicionada para manter a basicidade da escória em níveis razoáveis (1,3 a 1,7), o que conseqüentemente aumenta a quantidade total de escória, conduzindo a uma proporcional perda de cromo. Desta forma, uma solução apontada pelos pesquisadores foi o uso de injeção de carbono em pó para reduzir o cromo contido na escória. Benefícios como o baixo custo quando comparado com o FeSi 75% e a formação de gás (monóxido de carbono) após a redução são citadas. Porém, a cinética deste processo é lenta e está é uma desvantagem que praticamente inviabiliza seu uso.

Björkvall *et al*¹⁷ iniciaram estudos para o uso de um outro tipo de redutor, que apresentasse maiores vantagens ao seu processo. Neste trabalho a injeção de carbureto de cálcio (CaC_2) apareceu como uma alternativa vantajosa para a redução do cromo quando comparada com o FeSi 75% e o carbono em pó. Neste caso é necessária também uma escória mais previsível e modificações no programa de fusão do forno.

Björkvall *et al*¹⁷ descreveram as principais reações de redução envolvendo silício, carbono e carbureto de cálcio, relacionadas nesse trabalho como descrito em 22, 23 e 24:



A figura 2.26 mostra a energia de Gibbs das reações acima em função da temperatura. É fácil perceber que a reação de redução com silício não apresenta uma forte dependência

com a temperatura, enquanto que a reação com carbono necessita de temperatura elevadas na escória. A reação de redução com CaC_2 por sua vez é a que ocorre com a menor energia de Gibbs na faixa de temperaturas entre 1550 a 1850°C, aproximadamente.

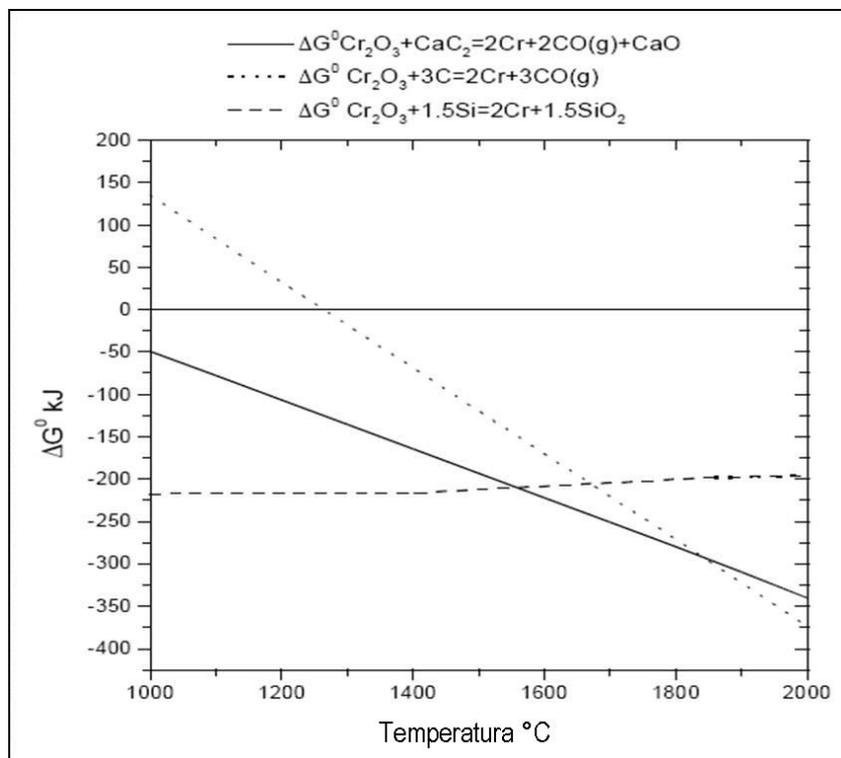
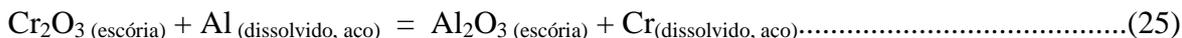


Figura 2.26. Dependência da Energia de Gibbs com a variação da temperatura para a redução do óxido de cromo com carbureto de cálcio, carbono e silício¹⁷.

Merz *et al*¹⁸, descreveram o desenvolvimento e implementação de práticas de escória espumante na produção de aços inoxidáveis por meio da otimização da espumação e da redução do cromo da escória. Foi considerada a influência da composição química da escória e do modo de injeção de carbono, oxigênio e dos redutores no banho.

O trabalho foi desenvolvido na usina Edelstahl Witten Krefeld GmbH na Alemanha, tendo esta usina uma produção anual de 445.000 toneladas onde cerca de 100.000 toneladas são de aços inoxidáveis. A usina dispõe de um FEA com *Centric Bottom Tapping* com capacidade para 130 toneladas por corrida que possui um sistema de injeção multiponto de sólidos e oxigênio. Somando-se a este conjunto, há um manipulador de lanças que permite a injeção de oxigênio e carbono pela porta do forno. Para desenvolver a prática de escória espumante a composição da escória e mais precisamente o teor de óxido de cromo foi influenciado pela adição de redutores e pela mudança do ponto de injeção dos

redutores e do carbono. Os redutores utilizados foram ferrosilício e alumínio. A reação que envolve a redução do óxido pelo alumínio está exposta na equação 25:



Sumarizando Merz *et al*¹⁸, a prática da escória espumante no forno com injeções em vários pontos é possível desde que o teor do óxido de cromo seja menor que 20%, como mostra o diagrama da figura 2.27. Durante os testes o teor de óxido de cromo alcançado na escória ficou na faixa de 10 a 15%, sendo que com a modificação dos pontos de injeção dos redutores houve a redução de perda de cromo em aproximadamente 40% sem aumento da quantidade usual de redutores. Isto mostra a dependência do fenômeno da redução com o modo de adição dos redutores.

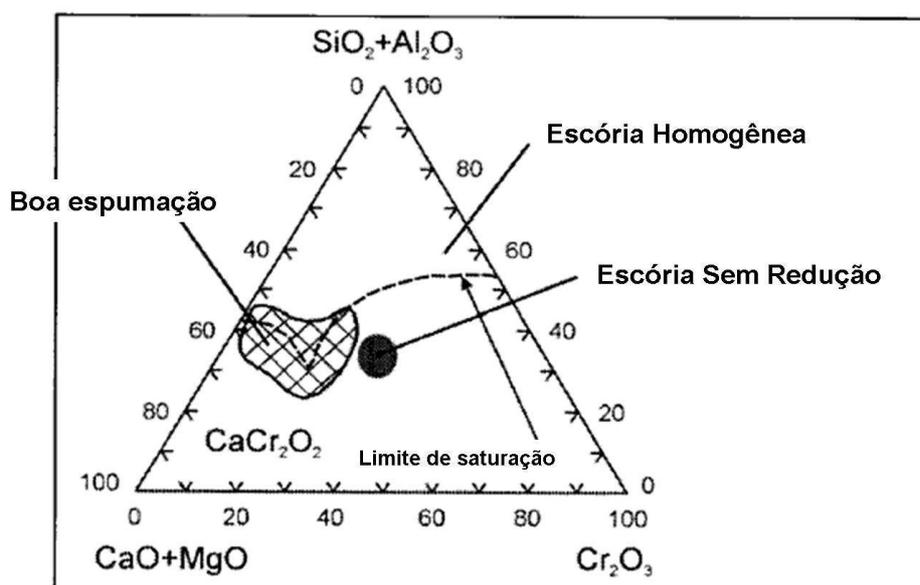


Figura 2.27. Posição da escória antes da redução no diagrama Cr_2O_3 -($\text{CaO}+\text{MgO}$)-($\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$). Área hachurada: Composição com boa espumação¹⁸.

Outro trabalho desenvolvido em indústria foi realizado por Garcia e Molinero¹⁹. O objetivo foi melhorar a recuperação de cromo da escória por meio do aumento da cinética de reação e de contato do banho com a escória. Foi utilizada uma lança de injeção de CO_2 , considerado como um gás inerte frente a reações com o banho de aço inoxidável. Neste caso a única referência feita quanto aos redutores utilizados no processo é o apresentado na figura 2.28, onde é mostrada a introdução de FeSi ao banho (sem especificar a quantidade) e onde é possível perceber o ciclo do processo de fabricação do aço inoxidável, ainda assim o resultado deste experimento resultou em uma diminuição de 50% do teor usual de Cr_2O_3 , além de melhorar o rendimento metálico e consumo de energia.

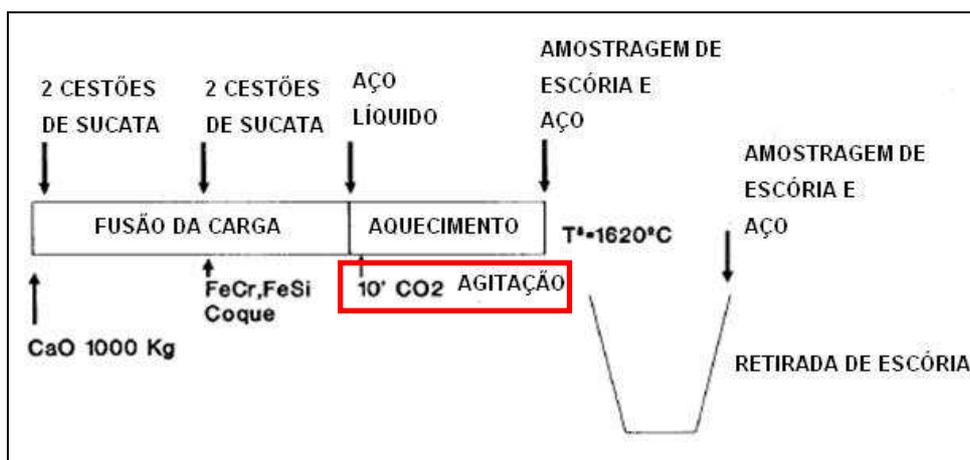


Figura 2.28. Processo utilizado na fabricação de aços inoxidáveis, com destaque (retângulo vermelho) a etapa de agitação com CO_2 ¹⁹.

O CO_2 foi escolhido como gás inerte também em função de seu baixo custo quando comparado com argônio (Ar) e sua baixa dissociação tanto em pressão atmosférica ou alta pressão. A dissociação do CO_2 ocorre conforme a reação 26:



Garcia e Molinero¹⁹ realizaram este estudo na planta Sidenor-Larrondo na Espanha, que foi projetada para produção de aços inoxidáveis com um FEA com capacidade de 30 toneladas, um AOD (também com 30 toneladas de capacidade) e 2 linhas de lingotamento contínuo.

As vantagens do uso do CO_2 como gás inerte de agitação descritas neste trabalho foram:

- Melhoria da energia transferida entre o banho e a escória reduzindo o consumo de energia elétrica;
- Maior rendimento metálico no processo;
- Melhoria no rendimento do cromo. A agitação promoveu uma homogeneização do banho, o que permitiu que o teor de Cr_2O_3 da escória ficasse muito próximo do equilíbrio proposto por McCoy-Langenberg *apud* Garcia e Molinero¹⁹, referida na equação 27:

$$\text{Log} (\% \text{Cr}) = 4,887 - \frac{8866}{T} + 0,340 \times \text{Log} [\% \text{Cr}] - 0,178 \times \text{Log} [\% \text{Si}] - 1,721 \times \text{Log} B \dots \dots (27)$$

Onde:

(%Cr) = %Cr na escória;

[%Cr] = %Cr no banho;

[%Si] = %Si no banho;

$B = \frac{(\%CaO) + (\%MgO)}{(\%SiO_2)}$, com todas as concentrações indicando a quantidade na escória.

Os referidos autores¹⁹ citam ainda parâmetros que influenciam de modo determinante no teor final de Cr_2O_3 na escória: basicidade da escória (valores ótimos entre 1,3 a 1,5), o teor de Si e C no aço visto que ambos devem contribuir com a desoxidação do banho e por último a fluidez da escória que consiga garantir o contato escória-metal líquido favorecendo a redução do óxido. É citado o efeito da temperatura, mas as informações apresentam muita divergência na comparação dos resultados anteriores e posteriores ao experimento.

Guo *et al*²⁰ realizaram um estudo observacional, isto é, sem apresentar modificações no processo de fabricação de aços inoxidáveis, com um trabalho desenvolvido sobre as variáveis que mais influenciam na redução do óxido de cromo entre dois tipos distintos de FEA: um EBT e outro STF, ambos com capacidade de 120 toneladas por corrida. Na realidade este estudo complementa o trabalho de Durinck *et al*¹² na Usina de Ugine & ALZ Belgium, citado no item 2.5.

Guo *et al*²⁰ realizaram amostragens em cinco etapas do processo no forno STF (A, B, C, D, E e em algumas corridas a E+) e em três etapas do processo no forno EBT (C, D e E), sendo as etapas mostradas na figura 2.29.

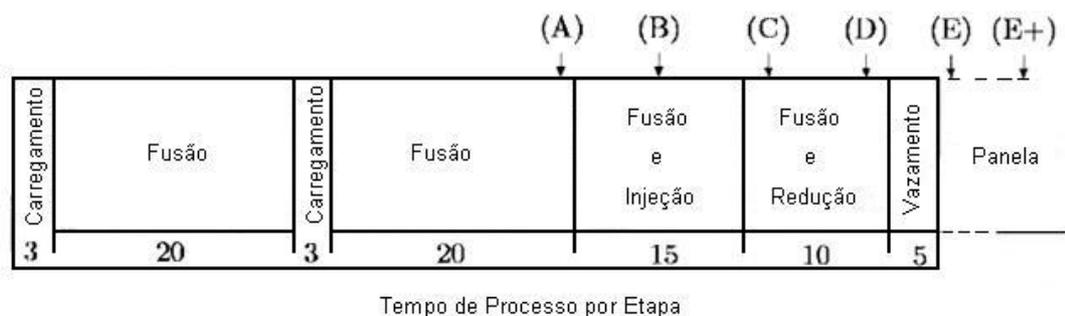


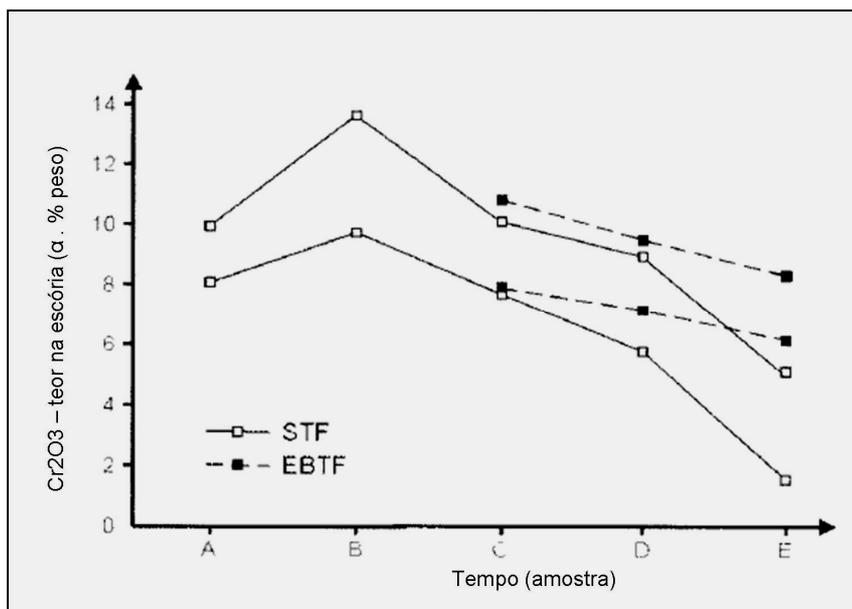
Figura 2.29. Fluxograma esquemático do processo do FEA na Usina de Ugine & ALZ Belgium e etapas para amostragem²⁰.

Os procedimentos executados no forno STF seguem a seguinte seqüência: dois carregamentos, sendo o primeiro com peso médio de 70 toneladas e composto de sucata de aço inoxidável e sucata de aço carbono (comum) juntamente com ferroligas de cromo, silício, cal calcítica e cal dolomítica, obtendo uma escória relativamente básica no início do processo de fusão. O segundo carregamento de cerca de 50 toneladas, além da sucata, contém novamente ferroligas de cromo e silício. Com a carga quase toda fundida é iniciado a injeção de oxigênio e carbono (o forno STF é equipado com lanças de injeção de oxigênio e carbono, que justificam o aumento no teor de Cr_2O_3 na amostra B, figura 2.30). Após a injeção uma carga de redução com a liga Fe-Si é adicionada. Como descrito anteriormente no item 2.5, o forno STF possui um grande contato da escória com o metal líquido durante o vazamento o que aumenta a recuperação do cromo (reduzindo o teor de Cr_2O_3 na amostra E). Para o forno tipo EBT, a diferença é a ausência de lanças de injeção de oxigênio e carbono, conduzindo também a falta de uma etapa de espumação da escória. Também foi descrito no item 2.5 que devido ao baixo contato da escória com o aço líquido durante o vazamento, ocorre pouca recuperação de cromo da escória.

As diferenças encontradas entre os dois fornos ficam evidentes na comparação da evolução da concentração de Cr_2O_3 , nas amostras coletadas, conforme figura 2.30.

Devido a razões de confidencialidade das informações, os valores do teor de Cr_2O_3 são multiplicados por um fator α , sendo α um número fixado entre zero e um. A figura 2.30 ilustra esta evolução de concentração nas amostras retiradas durante o processo para ambos os fornos, sendo as amostras designadas por:

- A: Antes da injeção de oxigênio;
- B: Durante a injeção de oxigênio;
- C: Após injeção e antes de efetuar a adição de redutores;
- D: Antes do vazamento;
- E: Após vazamento.



F:

Figura 2.30. Evolução do teor de Cr_2O_3 durante o processo no FEA (STF e EBTF)²⁰.

Guo *et al*²⁰ compilaram os dados obtidos durante a realização das corridas e escolheram por meio de considerações termodinâmicas as variáveis mais relevantes quanto a redução do óxido de cromo da escória, sendo estas : teor de cromo, de silício e carbono no banho, temperatura do banho, basicidade da escória, e concentração de CaO , SiO_2 , MgO e Al_2O_3 na escória. A basicidade neste caso é a razão $\text{CaO}+\text{MgO}/\text{SiO}_2$. Os dados foram tratados mediante resolução via *software* estatístico e dentre todas as variáveis, para o forno STF, o resultado foi descrito por meio da equação 28:

$$\alpha \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3(\text{escória}) = 2,8 \cdot [\text{Si}_{(\text{aço})}]^{-0,73} \cdot [\text{Basicidade}]^{-4,1} \dots\dots\dots(28)$$

As figuras 2.31 e 2.32 mostram uma avaliação do teor de Cr_2O_3 em função do teor de silício no aço e da basicidade da escória, respectivamente com valores experimentais e a curva extraída do modelo estatístico.

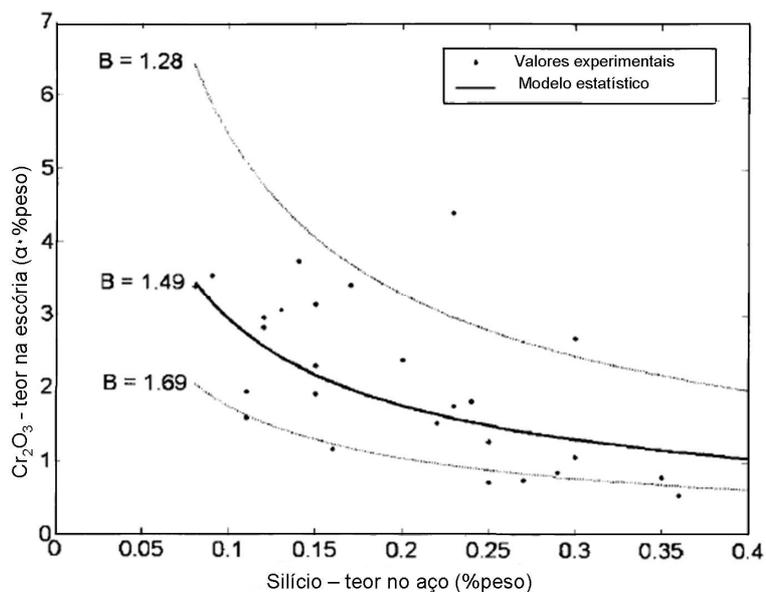


Figura 2.31. Evolução do teor de Cr_2O_3 em função do teor final de Silício no banho. O Cr_2O_3 é apresentado na forma $\alpha^* \text{Cr}_2\text{O}_3$ (% massa)²⁰.

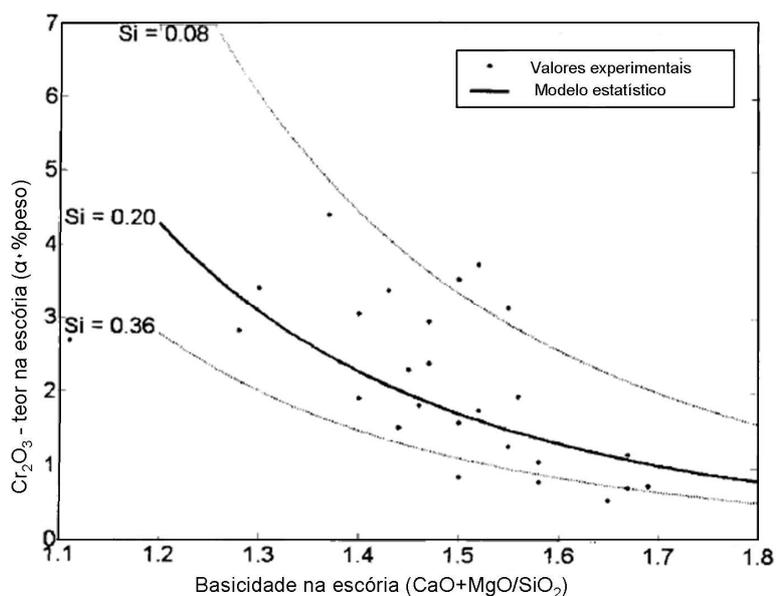


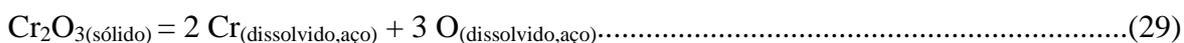
Figura 2.32. Evolução do teor de Cr_2O_3 em função da basicidade da escória. O Cr_2O_3 é apresentado na forma $\alpha^* \text{Cr}_2\text{O}_3$ (% massa)²⁰.

Em resumo, Guo *et al*²⁰ indicam como parâmetros de processo para minimizar o teor de óxido de cromo, o teor de silício no banho em torno de 0,25% (concentrações maiores que esta podem acarretar em conseqüências negativas durante as etapas posteriores ao vazamento na metalurgia/refino secundário) que entra em acordo com os dados relacionados na figura 2.24 e a basicidade ($\text{CaO}+\text{MgO}/\text{SiO}_2$) que deve aproximar-se de 1,6. O principal efeito da basicidade é o de reduzir a atividade da sílica (SiO_2) na escória, causando um incremento na redução do óxido de cromo.

As referências bibliográficas^{4,15,21,22,23,24,25,26} forneceram ainda informações importantes sobre o fenômeno da redução tanto do ponto de vista termodinâmico como do cinético, compilando dados por meio de experimentos em laboratório e via *softwares* termodinâmicos, onde como exemplo cita-se o *software* FactSage[®].

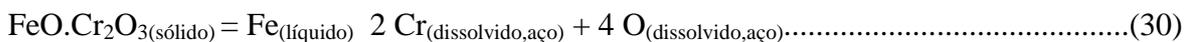
Itoh *et al*^{15,21}, realizaram estudos sobre o equilíbrio do cromo e do oxigênio em aços com alto teor de cromo, complementando após com o estudo termodinâmico da desoxidação com silício, também em ligas Fe-Cr.

Itoh *et al*¹⁵, em seu trabalho trataram do equilíbrio do Cr, de acordo com o teor deste elemento no banho, e admitem-se que a redução ocorra conforme a reação 29:



Sendo a reação 29 válida para aços com uma concentração de cromo entre 7% a 46% (porcentagem mássica), resultados estes que contrariam a JSPS, como já mencionado no item 2.6.1, página 31 desta dissertação.

No entanto, para aços com concentrações inferiores a 7% de Cr em massa tem-se a formulação exposta em 30:



A figura 2.33 mostra a relação %O-%Cr (porcentagem mássica) no aço líquido à temperatura próxima de 1600°C. A linha sólida indica os valores recomendados pela JSPS no 19° *Commitee on SteelMaking*. Demais pontos são provenientes das literaturas citadas por Itoh *et al*¹⁵.

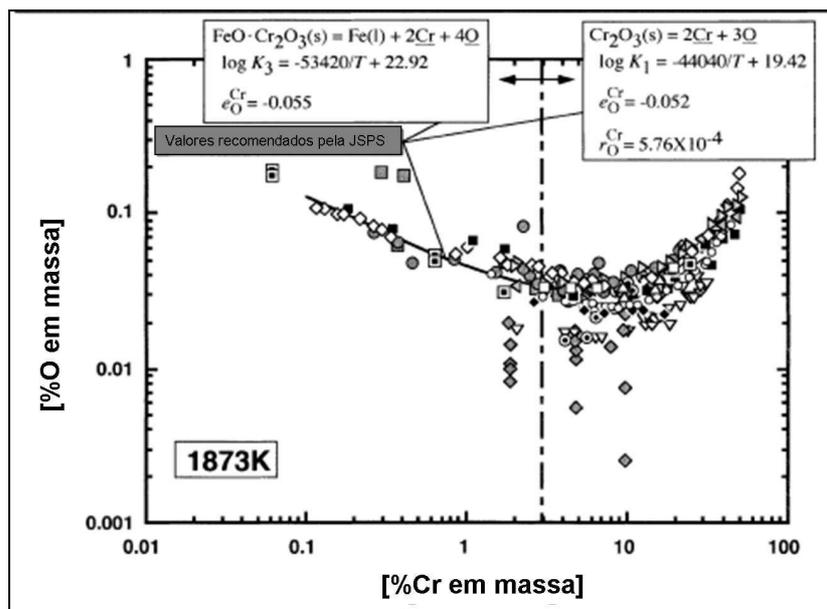


Figura 2.33. Relação do Equilíbrio entre [%Cr] e [%O] em aço líquido em temperatura próxima a 1600°C ¹⁵.

Itoh *et al*²¹ assumem em sua pesquisa o valor de 7% de cromo em massa como fator de “corte” para assumir o Cr_2O_3 como óxido estável em ligas Fe-Cr. Desta maneira é perceptível a modificação na relação de equilíbrio %O-%Cr (porcentagem mássica). Esta nova consideração é visualizada na figura 2.34.

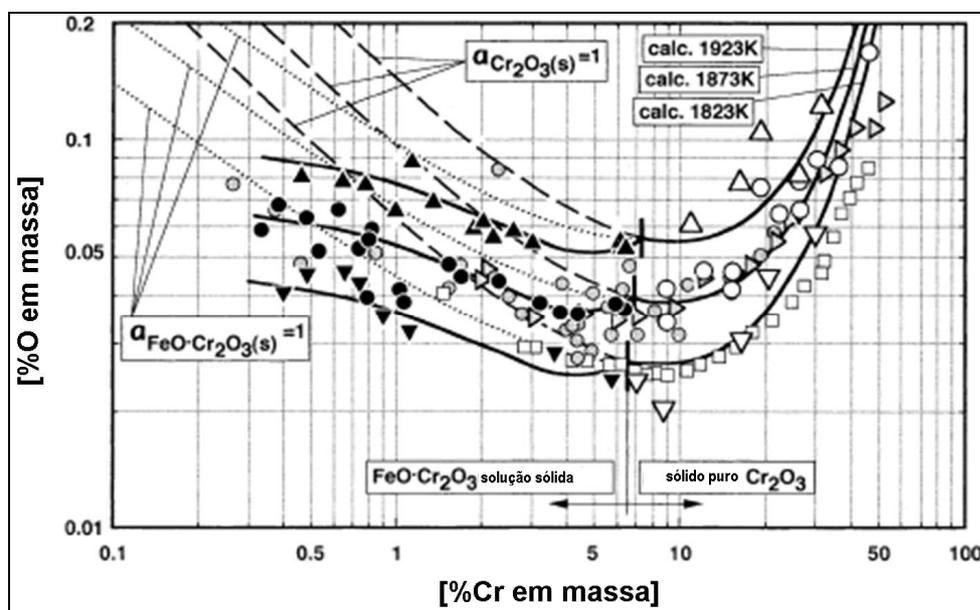


Figura 2.34. Relação do Equilíbrio entre [%Cr] e [%O] em aço líquido saturado com puro Cr_2O_3 ou $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ em solução sólida na faixa de temperaturas entre 1550 a 1650°C ²¹.

Itoh *et al*²¹ fornecem subsídios para prever numericamente o teor de oxigênio em equilíbrio no metal líquido por meio do teor de cromo e silício no banho. As equações que regem este equilíbrio são expostas em 31 e 32:



$$\text{Log } K_{\text{Si}} = \text{log} (h_{\text{Si}} \cdot h_{\text{O}}^2 / a_{\text{SiO}_2}) = \text{log } K'_{\text{Si}} + \text{log } f_{\text{Si}} + 2 \text{log } f_{\text{O}} \dots \dots \dots (32)$$

Onde, $\text{log } K'_{\text{Si}}$ denota o produto de desoxidação do Si (= $\text{log} \{[\% \text{Si}] \cdot [\% \text{O}]^2\}$).

Um novo arranjo da equação 32 e a introdução de parâmetros de interação formam a equação 33:

$$\text{log } K'_{\text{Si}} = \text{log } K_{\text{Si}} - (e^{\text{Si}}_{\text{Si}} + 2e^{\text{Si}}_{\text{O}}) [\% \text{Si}] - (e^{\text{O}}_{\text{Si}} + 2e^{\text{O}}_{\text{O}}) [\% \text{O}] - (e^{\text{Cr}}_{\text{Si}} + 2e^{\text{Cr}}_{\text{O}}) [\% \text{Cr}] \dots (33)$$

Com esta equação é possível prever o teor de oxigênio em equilíbrio no metal líquido, dados os teores de [%Cr] e de [%Si], pela resolução numérica. Os parâmetros de interação estão disponíveis em literatura técnica.

Uma solução para esta equação é apresentada na figura 2.35, onde existe uma relação de equilíbrio %O-%Cr em função de vários teores de silício no banho.

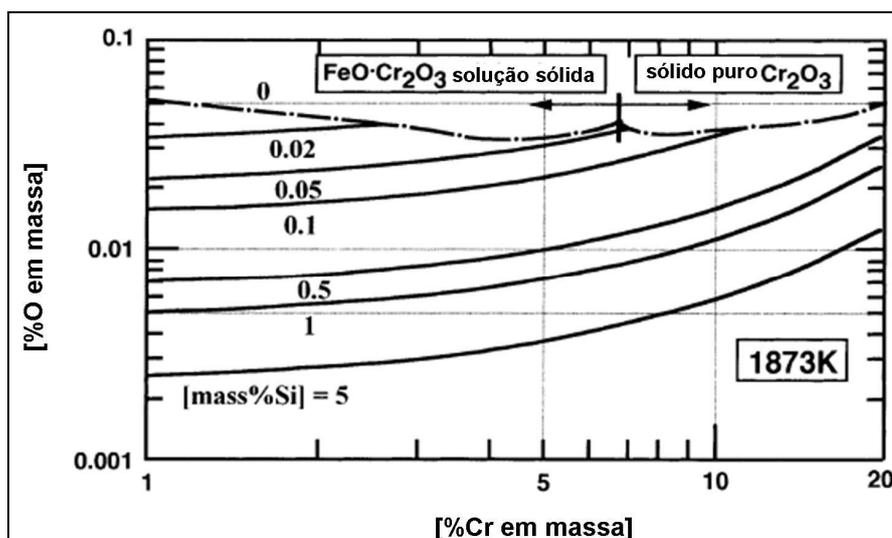


Figura 2.35. Relação do Equilíbrio entre [%Cr] e [%O] em aço líquido saturado como função do teor de silício na temperatura de 1600°C²¹.

Sumarizando Itoh *et al*²¹, é verificado que a desoxidação do banho (liga Fe-Cr) com silício pode ser discutida termodinamicamente considerando a atividade da sílica sendo igual a 1 (um) quando o teor de cromo no banho for extremamente baixo. Porém é mostrado também que o poder de desoxidação do silício diminui consideravelmente com o aumento do teor de cromo no banho, pela própria atração que ocorre entre o cromo e o silí-

cio. Dito isso, pode ser concluído que o silício não é um elemento que consiga garantir uma boa desoxidação em ligas Fe-Cr, mais especificamente aços inoxidáveis.

Nakasuga *et al*^{4,22} mostraram o fenômeno da redução com relação a cinética. A reação de redução do Cr_2O_3 é definida como uma reação interfacial e que a introdução de elementos que reduzam a viscosidade da escória como CaF_2 , Al_2O_3 e SiO_2 melhoram a condição cinética, isto é, aumentam a taxa de reação do óxido de cromo com o banho. Este efeito é provavelmente devido ao incremento do coeficiente de transporte de massa na escória e a um aumento da região (porção) líquida na escória. Observa-se uma divergência entre fatores neste ponto, pois enquanto do ponto de vista cinético a introdução de sílica é benéfica por aumentar a reação interfacial pelo aumento no transporte de massa, do ponto de vista termodinâmico isto causa uma redução da basicidade o que diminui a atividade do óxido de cromo, como apresentado no trabalho de Gutiérrez-Paredes *et al*¹⁶, por exemplo.

Shibata *et al*²³ estudaram a redução de cromo em laboratório com alumínio, grafita e Fe-75%Si-2,5%Al. Ao contrário da prática encontrada com mais frequência na indústria, onde o Fe-75%Si é utilizado extensivamente, o melhor redutor encontrado foi o alumínio. Porém uma ressalva é feita quanto ao aumento excessivo de Al_2O_3 na escória, pois impede uma reação de redução mais uniforme devido a sua precipitação sendo desta forma necessária uma intensa agitação da escória, o que normalmente não se observa no processo de refino e redução do Forno Elétrico à Arco. Novamente é observado um contraponto, pois no trabalho de Nakasuga *et al*^{4,22} a introdução de Al_2O_3 é considerada benéfica a reação.

Park *et al*²⁴ investigaram as reações de redução dos óxidos de manganês, ferro, cromo e silício, com maior interesse cinético, utilizando como elemento redutor o alumínio. O trabalho tinha a finalidade de entender o mecanismo de redução de cada óxido, nas condições de processo de fabricação de aços inoxidáveis. O estudo encontra também uma similaridade quanto à natureza cinética das reações, visto que as reações são controladas por transferência de massa (difusão) na escória até a interface com o banho, o que concorda com os dados encontrados por Nakasuga *et al*^{4,22}.

Divakar *et al*²⁵ estudaram o fenômeno da dissolução da alumina e sua influência sobre cinética da redução do óxido de cromo em condições típicas de fabricação de aços inoxidáveis em aciarias elétricas. Os pesquisadores concluem que a simultânea redução dos óxidos e dissolução da alumina conduz a formação de espumação da escória ainda que

apresente uma altura e estabilidade variada. Não encontraram relação entre a formação de gases no banho e a altura da espumação.

Em acordo com trabalhos de outros pesquisadores, Divakar *et al*²⁵ também mencionam a importância da reação interfacial para redução (incremento na taxa de redução) do Cr_2O_3 , dependendo da composição química da escória. Diferente do esperado do ponto de vista termodinâmico, a basicidade é colocada como uma variável que não é significativa do ponto de vista cinético quanto à melhoria da redução.

Xiao e Holappa²⁶ determinaram parâmetros termodinâmicos, obtendo principalmente as atividades dos óxidos envolvidos no processo de redução do cromo. Estudaram os efeitos da temperatura, basicidade, teor de MgO e teor de Al_2O_3 sobre a atividade do óxido de cromo (CrO e Cr_2O_3). De forma resumida alguns de seus resultados foram:

1. Construção de diagramas de iso-atividade para os óxidos envolvidos;
2. A temperatura não exerce um efeito substancial (na faixa de 1500 a 1600°C) sobre a atividade dos óxidos, quando a basicidade (CaO/SiO_2) é igual a 1;
3. Basicidade influi de modo significativo sobre a atividade e oxidação do cromo, aonde o aumento da basicidade conduz a um aumento da atividade do óxido Cr_2O_3 (a atividade do CrO decresce);
4. Pequenas adições de alumina, cerca de 10% em fração molar, aumentam a atividade dos óxidos de cromo até um limite de adição de 20% em fração molar.

2.6.3 Considerações em Relação às Pesquisas sobre Redução de Óxido de Cromo

Sumarizando todos os trabalhos e resultados encontrados na literatura apresentada anteriormente e comparando-as, é observado que as condições para o desenvolvimento de estudos sobre a redução de óxido de cromo em aços inoxidáveis em indústria ou em ambiente industrial (plantas piloto) carecem de uma maior reprodutibilidade de cada experimento. As variáveis do processo, muitas não controláveis, acabam por interferir nos testes rea-

lizados e dados avaliados à medida que acontece uma forte interação de todos os parâmetros dentro do reator (no caso o FEA).

Neste trabalho, em razão de sua motivação e objetivos estarem ligados profundamente a uma necessidade industrial, os métodos de avaliação dos resultados tentaram reproduzir, em parte a metodologia encontrada em Durinck *et al*¹² e Guo *et al*²⁰ que mostrou-se bem apropriada, ainda que necessite de uma maior reprodutibilidade.

Logo, a aplicação de técnicas realizadas em escala de laboratório, em nível teórico e acadêmico, com maior domínio sobre as variáveis existentes, é imprescindível para propiciar um entendimento dos fenômenos termodinâmicos e cinéticos que controlam a redução do óxido de cromo, de maneira mais completa e abrangente, gerando maior conhecimento acadêmico e aplicação industrial otimizada, contribuindo com o avanço tecnológico.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os materiais e a metodologia aplicada na parte prática deste trabalho.

3.1. Descrição do Aço Estudado

Os aços inoxidáveis apresentam uma resistência maior ao ataque por ambientes corrosivos à temperatura normal (25°C) e elevada (>100°C), atendendo a uma ampla faixa de propriedades mecânicas e físicas para diversas aplicações.

O material em estudo neste trabalho, o aço AISI 420 pertence à série dos aços inoxidáveis martensíticos, assim chamados pela possibilidade de transformação de sua microestrutura em martensita, após tratamento térmico específico, onde efetivamente se torna inoxidável. Nesta condição o material apresenta uma característica magnética além de uma otimização de suas propriedades mecânicas.

A composição química deste aço está demonstrada na tabela 3.1, assim como as tolerâncias para análise de verificação (*check analysis*) conforme norma SAE J409²⁹.

Tabela 3.1. Composição química do aço em estudo (%mássica) nas normas AISI e SAE. Tolerâncias conforme norma SAE J409²⁹.

AISI SAE	COMPOSIÇÃO QUÍMICA (% Mássica)							
	C	Mn Máx.	Si Máx.	P Máx.	S Máx.	Cr	Ni	Outros Elem.
420	0,15 mín.	1,00	1,00	0,040	0,030	12,00 a 14,00	-	-
Tolerâncias (%)	± 0,02	± 0,03	± 0,05	± 0,005	± 0,005	± 0,15	-	-

Entre as aplicações deste aço pode ser citado o uso em ferramentas de corte, matrizes de injeção de plásticos, instrumentação cirúrgica e odontológica, etc.

3.2. Descrição Sucinta do Forno Elétrico à Arco da Gerdau Aços Especiais Brasil – Unidade Charqueadas

Este estudo foi desenvolvido na Aciaria da unidade Charqueadas, da Gerdau Aços Especiais Brasil, que conta com um forno elétrico à arco (FEA) com capacidade para produção de aproximadamente 420.000 toneladas/ano, com uma linha de produtos focada em aços especiais, cobrindo aços para construção mecânica (atendendo principalmente a indústria automotiva), aços inoxidáveis e aços ferramenta. O volume total de produção é distribuído respectivamente em 90%, 7% e 3% conforme a figura 3.1. Da produção anual de aços inoxidáveis cerca de 3.500 toneladas são de aços martensíticos.

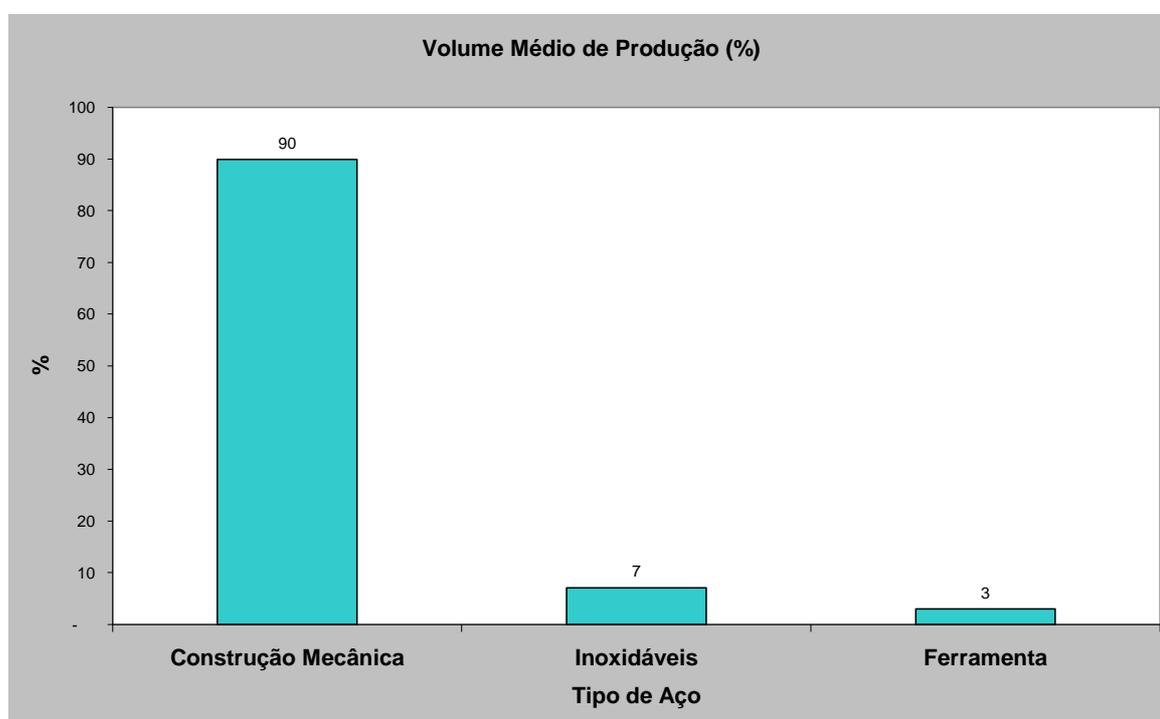


Figura 3.1 Volume Médio de Produção (anual) na Gerdau AEB – Charqueadas.

A principal matéria-prima é a sucata industrial e de obsolescência, além de ferroligas específicos de acordo com o tipo de aço a ser produzido. A carga dos cestões é previamente programada a fim de garantir a composição química do *mix* de sucata e ferroligas que atenda os requisitos de qualidade e eficiência operacional no processo do FEA e nos subsequentes equipamentos (Forno-Panela, VOD e VD).

O forno dispõe de 3 injetoras do tipo *Cojets* que são injetoras de alta eficiência, chamadas assim por formarem um **jato coerente**²⁷, que utilizam um gás (GN ou GLP) injetado perifericamente ao jato de oxigênio para evitar a abertura e dispersão do mesmo.

Próximo a estas injetoras ficam dispostas as injetoras de *Post-Combustion*, que atuam fornecendo oxigênio para reagir com o monóxido de Carbono (CO) para queima do gás causando uma redução do consumo de energia elétrica e a diminuição das emissões de CO para atmosfera, aumentando o uso da energia fornecida pelo oxigênio e carbono dispostos no banho entre outras vantagens. Como recurso adicional o forno dispõe de uma lança de injeção (manipulador de lanças) de carbono e oxigênio junto à porta de escorificação, para promover um ajuste mais otimizado do carbono do banho (pela sua oxidação), formação de escória espumante (em aços construção mecânica) e para auxiliar na fusão da sucata que fica próxima a porta.

A operação das injetoras durante a produção de aços inoxidáveis restringe-se ao modo de purga, isto é, são ajustadas na vazão mínima de trabalho, apenas para garantir que o contato com o aço e escória não venham a danificá-las.

Durante o processo, são retiradas duas amostras da composição química do banho, chamadas respectivamente de P1 e P2 e duas amostras da escória, E1 e E2. Todas as amostras são convertidas em porcentagem mássica (teor do elemento no banho ou escória) para facilitar o ajuste operacional da composição química. O momento de retirada destas amostras é ilustrado na figura 3.2.

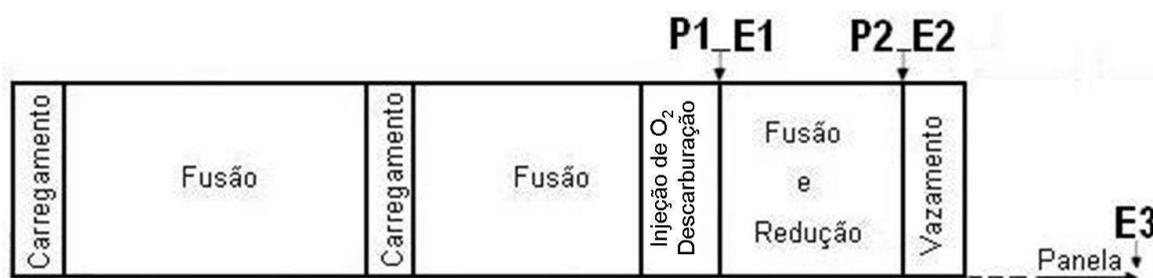


Figura 3.2 Etapas do Processo de Produção de Aço Inoxidável e pontos de amostragem.

Para um melhor controle do carbono dissolvido, a lança de injeção (manipulador) da porta de escorificação pode ser utilizada para introdução de oxigênio no banho. Após a análise das amostras P1 e E1 é realizada a adição da redução composta por ferroligas e escorificantes por meio do transporte de uma caixa metálica sobre o forno (previamente aberto) culminando com a descarga da redução no interior do FEA. Ocorre então a fusão da carga de redução e evolução das reações necessárias a recuperação do cromo da escória, onde no final desta etapa é retirada as amostras P2 e E2. Conforme o resultado destas provas e a necessidade de se recuperar mais cromo da escória, são adicionados ferroligas e escorificantes durante o vazamento. Diferente do processo usual de fabricação de aços

construção mecânica, por exemplo, a escória não é removida pela porta de escorificação sendo vazada juntamente com o banho de aço inoxidável e após o vazamento acontece a etapa de remoção da escória em excesso proveniente da passagem durante o vazamento, onde há um tempo hábil para permitir que a reação de redução continue a ocorrer. Deste momento em diante a panela é conduzida ao Forno-Panela, iniciando a etapa de refino secundário, onde a amostra E3 é retirada e efetuam-se os ajustes necessários para a etapa de Descarburação à Oxigênio sob vácuo (processo VOD).

3.3. Descrição do Planejamento dos Experimentos

Com o objetivo de melhorar o desempenho na redução dos óxidos de Cr da escória formada no Forno Elétrico à Arco (FEA) foram modificados alguns métodos usuais de operação do forno.

Em cada experimento a principal ação foi reduzir a quantidade de oxigênio disponível no banho, limitado pelo teor de carbono, o que conseqüentemente reduziria a formação de óxidos de cromo, com o cuidado de minimizar a introdução de variáveis e possíveis interferências ao processo atual, evitando que as instruções e procedimentos aplicados não pudessem ser aproveitados posteriormente na produção deste aço.

Foram determinados três métodos para reduzir a quantidade de oxigênio no banho, seja pela diminuição da introdução de oxigênio ou pelo consumo preferencial deste elemento antes da formação de óxidos de cromo. Os pontos de atuação para execução dos experimentos são os identificados a seguir:

1. Reduzir a injeção de oxigênio pela porta do forno, ajustando a injeção somente após o resultado das amostras de composição química do aço e sem realizar injeção durante a etapa de redução;
2. Introdução de Fe-Si 75% na carga, durante a montagem dos cestões colocando uma quantidade pré-determinada da ferroliga para promover a oxidação preferencial do silício em relação ao cromo dissolvido no banho além da adição de CaO para manter o equilíbrio da basicidade;
3. Remoção de duas injetoras (das três disponíveis, devido a alta probabilidade de ocorrência de pontos com baixa temperatura no forno) de oxigênio, reduzindo a quantidade de oxigênio fornecida ao banho e conseqüentemente promovendo uma menor oxidação dos elementos presentes.

Em cada um dos testes executados houve uma verificação/discussão sobre os possíveis efeitos colaterais que poderiam acontecer caso as alternativas propostas em cada teste falhassem ou comprometessem a segurança das pessoas envolvidas. Entre os possíveis efeitos negativos e/ou críticos observados, destacam-se:

1. A segurança da equipe, devido ao desgaste dos refratários do FEA e a perfuração nos locais onde houve a remoção das injetoras de oxigênio;
2. Pontos frios dentro do forno, dificultando a retirada de material no vazamento devido ao acúmulo de óxidos de cromo e escória prejudicando o perfil refratário do FEA;
3. Teor de carbono elevado ao final do refino no FEA, causando um atraso no processo produtivo da Aciaria.

Para cada efeito negativo/crítico foram então tomadas contramedidas que o minimizassem, de forma a garantir a segurança da equipe, integridade do equipamento e perdas de produção.

1. Elaboração de um procedimento específico de segurança, contemplando pontos prévios de inspeção no FEA a cada corrida dos testes;
2. Plano de reparação de refratários em caso de desgaste acentuado próximo das injetoras ou dos painéis refrigerados;
3. Procedimento de controle de injeção de oxigênio e aquecimento durante as corridas para não causar o aumento brusco e excessivo de temperatura e reduzir a formação e acúmulo de material não fundido e escória para evitar danos ao refratário do FEA;
4. Adequação da carga fria para possibilitar o ajuste otimizado do teor de carbono durante o processo no forno.

A descrição dos três experimentos é apresentada a seguir.

3.3.1 Redução da Injeção de Oxigênio

Durante a etapa de descarburização era usual a introdução (injeção) de oxigênio no banho mesmo sem os resultados das amostras de composição química do aço e da escória.

A formatação da carga fria exige uma oxidação, ainda que mínima, do banho para ajuste do teor de carbono necessário para os processos de refino secundário subsequentes.

Havia uma oportunidade de melhora neste procedimento de operação para reduzir a introdução de oxigênio ao banho, evitando a oxidação do cromo e sua perda para escória.

O planejamento do experimento consistia em formatar a carga fria além de alterações no procedimento operacional para minimizar a injeção de oxigênio para ajuste do carbono do banho em três corridas. O planejamento consistia em:

- Utilizar os teores médios de carbono das sucatas e ferroligas para formatar uma carga (peso) que contivesse um valor médio teórico relativamente baixo de carbono que propiciasse a eliminação da introdução de oxigênio no banho;
- Aguardar o resultado da amostra P1 e E1 para realizar a injeção (se necessário) de oxigênio em caso de valores elevados de carbono no banho **antes do início** da etapa de redução, conforme procedimento experimental de operação, ainda que esta ação implicasse em atraso no processo;
- Retirar uma segunda amostra (P2 e E2) para confirmar o teor final do carbono no banho e analisar o rendimento do cromo e/ou redução do óxido de cromo da escória.

Para a etapa (a) foi utilizada uma planilha para formatação de cargas, onde um modelo aproximado é apresentado na figura 3.3:

PLANILHA DE FORMATAÇÃO DE CARGAS - AÇOS MARTENSITICOS										
INSUMO	PESO	%C	%Mn	%Si	%Cr	%Ni	%S	%P	%Mo	%Outros
FeCr HC	x1	y11	y12	y13	y14	y15	y16	y17	y18	y19
FeCr LC	x2	y21	y22	y23	y24	y25	y26	y27	y28	y29
SUC TIPO I	x3	y31	y32	y33	y34	y35	y36	y37	y38	y39
SUC TIPO II	x4	y41	y42	y43	y44	y45	y46	y47	y48	y49
SUC TIPO III	x5	y51	y52	y53	y54	y55	y56	y57	y58	y59
SUC TIPO IV	x6	y61	y62	y63	y64	y65	y66	y67	y68	y69
SUC TIPO V	x7	y71	y72	y73	y74	y75	y76	y77	y78	y79
FeSi 75%	x8	y81	y82	y83	y84	y85	y86	y87	y88	y89
Total	Σpeso	%Cpond	%Mn pond	%Si pond	%Cr pond	%Ni pond	%S pond	%P pond	%Mo pond	%outros

Figura 3.3 Modelo de Planilha de Formatação de cargas para carregamento no cestão.

Nota: A unidade **Peso**, neste trabalho fará referência à massa de sucata utilizada tendo como medida o **kg ao invés de kgf**, por ser esta a prática usual. Justifica-se então o uso desta unidade na planilha para formatação de cargas.

Na última linha é obtido o valor ponderado do percentual do elemento na carga e o peso total da carga. É possível a variação do peso a ser adicionado de qualquer sucata ou ferroliga e o seu conseqüente impacto sobre a composição teórica da carga. Os valores percentuais dos elementos nas ferroligas e sucatas são determinados via análise química laborato-

rial e são atualizados conforme mudança de lote no caso de ferroligas ou no caso de novo grupo de carga de sucata em uso.

Um documento padronizado para experimentos foi desenvolvido com as novas instruções para a equipe de técnicos do FEA cobrindo as etapas (b) e (c), com o intuito de efetuar um treinamento, além de permitir a apresentação de sugestões relevantes ao teste, e onde foram definidos os objetivos, pontos críticos, ações de contingência e recomendações de segurança.

3.3.2 Introdução de Fe-Si 75% na preparação da carga do FEA

As corridas são usualmente processadas a partir da montagem de dois cestões de sucatas, estratificados de forma padronizada²⁷, para garantir uma fusão mais eficaz, sem danificar os refratários do forno, com a formação rápida de um banho líquido, protegendo os eletrodos, entre outras precauções necessárias para sua confecção.

Neste experimento, realizado em duas corridas, algumas modificações foram introduzidas na preparação da carga, com a finalidade de reduzir o oxigênio livre no banho por meio da oxidação preferencial do silício disponível no banho e conseqüentemente redução da oxidação do cromo. As modificações foram:

- a. Realizar uma alteração na carga fria com o propósito de reduzir o teor de carbono inicial do banho, com a utilização da planilha de formatação;
- b. Adicionar Fe-Si 75% na carga, com a utilização da planilha de formatação de cargas, na proporção que garantisse um valor médio em peso de silício no banho de 2,0 kg/ tonelada de aço vazado. A quantidade de ferroliga é quase fixa na carga, há não ser por variações no momento da adição por causas operacionais;
- c. Aumentar a quantidade a ser adicionada de CaO na carga de fundentes para alcançar um valor médio de 5,0 kg/ tonelada de aço vazado;
- d. Reavaliar a instrução operacional quanto à injeção de oxigênio, aguardando o resultado da amostra de composição química do aço (P1) e realizar a injeção (se necessário) de oxigênio **antes** da etapa de redução, conforme padrão de operação;
- e. Retirar uma segunda amostra (P2 e E2) para confirmar o teor final do carbono no banho e analisar o rendimento do cromo e/ou redução do teor de Cr da escória.

A carga fria utilizada na etapa (a) foi calculada com o uso da planilha apresentada na figura 3.3, acrescentando-se o valor adicionado de Fe-Si 75% para atingir o valor médio de silício objetivado no banho de 2,0 kg de silício / tonelada de aço vazado.

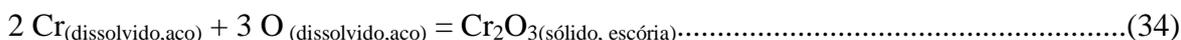
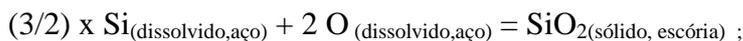
Este valor de silício no banho foi definido em razão de dois fatores:

- Aumento no custo da carga devido ao aumento no consumo de Fe-Si 75%;
- Quantidade de SiO₂ gerada, causando redução na basicidade e ocasionando um desvio na compatibilidade refratário-escória do FEA.

Utilizando as reações (16) e (18), manipulando-as estequiometricamente, encontramos a reação (34), e com os dados de estequiometria apresentados a seguir, foi encontrado que 2 kg de silício equivaleriam a aproximadamente 4 kg de SiO₂ / tonelada de aço vazado, o que foi considerado elevado, ficando o teste limitado a esta quantidade máxima (outros valores foram calculados e descartados).



Manipulando a reação 16 e a reação 18 encontramos a reação descrita em 34:



Dados Estequiométricos:

Massa atômica dos elementos (valores com arredondamento):

$$\text{Cr} = 52 \text{ g/mol}$$

$$\text{Si} = 28 \text{ g/mol}$$

$$\text{O} = 16 \text{ g/mol}$$

Para minimizar os efeitos do aumento de SiO₂ um ajuste na quantidade de CaO foi realizado alterando-se a planilha de consumo de fundentes normalmente utilizada (figura 3.4), pois com a formação da sílica decorrente da oxidação do silício ocorrerá a redução da basicidade (B = CaO/SiO₂). Um cálculo relacionando à quantidade anterior de CaO e SiO₂ acrescentando-se a quantidade estimada de SiO₂ após o experimento foi realizado e fixou-se em 5 kg de CaO / tonelada de aço vazado, como explicado a seguir, o valor a ser adicionado para manter a compatibilidade refratário-escória do FEA.

PLANILHA DE CONSUMO DE FUNDENTES									
%P (Prova Final)	FUNDENTES								
	C CAL C1	C CAL C2	C DOL C1	C DOL C2	C BP C1	C BP C2	C CAL Total	C DOL Total	C BP Total
0,050%	x11	x12	x13	x14	x15	x16	y11	y12	y13
0,045%	x21	x22	x23	x24	x25	x26	y21	y22	y23
0,040%	x31	x32	x33	x34	x35	x36	y31	y32	y33
0,035%	x41	x42	x43	x44	x45	x46	y41	y42	y43
0,030%	x51	x52	x53	x54	x55	x56	y51	y52	y53
0,025%	x61	x62	x63	x64	x65	x66	y61	y62	y63
0,020%	x71	x72	x73	x74	x75	x76	y71	y72	y73

Figura 3.4 Modelo de Planilha de Consumo de Fundentes x Teor de P(%) na prova final. C1 e C2 equivalem ao peso por cestão. C CAL = Cal Calcítica, C DOL = Cal Dolomítica e C BP = Cal baixo Fósforo.

O cálculo para encontrar a quantidade necessária de CaO está descrito nas equações 35 e 36:

$$\text{Basicidade}_{\text{anterior}} = \text{Basicidade}_{\text{posterior}} \dots \dots \dots (35)$$

Logo,

$$(\text{Massa de CaO}) = (\text{Massa de CaO} + C_1) \dots \dots \dots (36)$$

$$(\text{Massa de SiO}_2) \quad (\text{Massa de SiO}_2 + S_1)$$

Onde:

Peso de CaO = quantidade em massa (kg) de cal calcítica colocada nos cestões;

Peso de SiO₂ = quantidade em massa (kg) de óxido de silício gerada normalmente;

C₁ = quantidade em massa (kg) a ser adicionada de cal calcítica para compensar o acréscimo de óxido de silício gerado no banho;

S₁ = quantidade em massa (kg) a ser gerada de óxido de silício devido à adição de Fe-Si 75% colocado nos cestões;

Considerando que a **Massa de SiO₂** seja um valor previamente conhecido (calculado) baseado em:

- i. Massa normalmente gerado de escória durante a fusão da carga no FEA e
- ii. Pelo percentual de SiO₂ usual das escórias desta qualidade (considerado desvio padrão).

Desta forma o cálculo se resume a isolar a incógnita **C₁**, conforme equação 37:

$$C_1 = \frac{(\text{Peso de CaO}) * (\text{Peso de SiO}_2 + S_1)}{(\text{Peso de SiO}_2)} - (\text{Peso de CaO}) \dots \dots \dots (37)$$

O resulta apresenta um valor aproximado de 7 kg CaO / tonelada de aço vazado, porém em razão de custos de produção e restrições operacionais o valor a ser adicionado foi de **5 kg CaO / tonelada de aço vazado**.

Nota: É importante salientar que devido a esta interferência no valor a ser adicionado de CaO a basicidade não deverá atingir o valor usual.

3.3.3 Remoção das Injetoras do FEA

Com a programação deste experimento, realizado em duas corridas, a equipe de manutenção e operação do FEA foi acionada para intervir no equipamento e retirar dois dos três conjuntos de injetores de oxigênio (*Cojets*), sem que houvesse interrupção não programada no processo. Todas as etapas obedeceram a um criterioso método de avaliação preliminar de riscos e perigos para que não houvesse acidentes as pessoas envolvidas e danos ao equipamento, sendo esta avaliação realizada em conjunto por engenheiros, mantenedores, operadores e técnicos de segurança da área.

A remoção foi realizada em dois blocos injetores além da utilização do *Post-Combustion* em modo de purga. As lacunas deixadas pelos blocos injetores foram preenchidas de modo a garantir a segurança das pessoas e dos equipamentos próximos e a própria integridade estrutural do forno.

As etapas deste experimento foram:

- a. Alterar a carga fria reduzindo ao máximo o teor de carbono no banho, com a utilização da planilha de formatação;
- b. Realizar a injeção de oxigênio somente se indicado pelo resultado da amostra de composição química do aço (P1) antes da etapa de redução, conforme padrão de operação;
- c. Retirar uma segunda amostra (P2 e E2) para confirmar o teor final do carbono no banho e analisar o rendimento do cromo e/ou redução do óxido de cromo da escória.

A redução do oxigênio disponível no forno é uma variável com a qual havia mais cautela, pois havia o risco de ocorrer uma descarburização ineficiente e após vazamento seria obrigatoriamente necessário um tratamento de VOD, causando paradas de fluxo produtivo e aumento nos custos de produção.

Como o volume de oxigênio no banho é menor com a retirada das injetoras, era esperada que com a sua remoção houvesse uma redução diferenciada do teor de óxido de cromo presente na E1 do que com o experimento de adição de Fe-Si 75% na carga, mas não há um valor estimado preciso. Com a retirada das injetoras foi perdido uma fonte de agitação do banho o que implica em redução da velocidade com que as reações ocorrem.

A proporção de oxigênio removido do banho foi, em média, de 51,27%, conforme cálculo teórico realizado na equação 38 e informação da quantidade de oxigênio injetado, demonstrado na tabela 3.2.

Tabela 3.2. Quantidade de Oxigênio injetado (em Nm³/ tonelada de aço vazado) por equipamento de injeção do FEA. Os dados são referentes a média dos consumos registrados nas corridas do aço AISI 420.

Equipamento (condição usual)	Nm ³ /t aço vazado	Equipamento (experimento)	Nm ³ /t aço vazado
<i>Cojet 1</i>	3,75	<i>Cojet 1</i>	0
<i>Cojet 2</i>	3,75	<i>Cojet 2</i>	0
<i>Cojet3</i>	3,75	<i>Cojet3</i>	3,75
PC 1	1,30	PC 1	1,30
PC 2	1,30	PC 2	1,30
PC 3	1,30	PC 3	1,30
Manipulador	0,24	Manipulador	0,24
TOTAL ₁	15,39	TOTAL ₂	7,89

$$\text{Oxigênio removido} = \frac{\text{TOTAL}_2}{\text{TOTAL}_1} = \frac{7,89 \text{ Nm}^3/\text{t}_{\text{aço vazado}}}{15,39 \text{ Nm}^3/\text{t}_{\text{aço vazado}}} = \mathbf{51,27\%.....(38)}$$

3.4 Variável de Resposta e Programação dos Experimentos

A variável escolhida para avaliação dos experimentos foi o percentual em massa de Cr₂O₃ na escória tanto na prova E1 como na E2.

Os dados colhidos (valor real de Cr₂O₃) foram então alterados, com a introdução de um fator de conversão (α) multiplicado a Cr₂O₃, sendo este α um valor compreendido entre 0 e 1, modificação necessária devido à confidencialidade das informações e utilizados para criação de gráficos sequenciais para posterior análise.

A fim de garantir uma comparação adequada entre os resultados das corridas, foi programada a execução de corridas juntamente com outras sem quaisquer alterações, objetivando a utilização de matérias-primas de mesmo lote de fabricação e sucatas processadas na mesma época. Desta forma foi possível restringir variações devidas ao perfil de composição química da carga e lotes de insumos com variados teores certificados.

Para todos os experimentos foram retiradas as amostras P1, P2, E1 e E2. Os procedimentos para estas amostragens seguem os cuidados de rotina com segurança operacional. Quanto a variações de composição química devido ao ponto de retirada de amostras, já houve no forno um estudo de repetibilidade dos dados e não foram encontrados desvios que comprovassem uma incerteza nos resultados. Em resumo, o ponto adotado para retirada é adequado e condizente com a exigência deste trabalho.

A etapa de redução não foi alterada, de modo a não interferir na avaliação das informações coletadas. Os redutores utilizados são:

- A ferroliga Fe-Si 75% em forma granulada e
- A liga Al (99% Al) em lingotes.

É utilizado CaF_2 para reduzir a viscosidade da escória, com a introdução ocorrendo junto com os materiais acima citados, para melhorar a fluidez da escória e facilitar as reações interfaciais e de difusão.

Todos os dados dos experimentos foram comparados com o histórico de corridas (banco de dados) realizadas com intervalo de até um ano. Este prazo foi definido devido a modificações de processo e de equipamentos que ocorreram na Aciaria e que poderiam impactar no resultado comparativo.

3.5 Equipamentos Utilizados para Amostragem e Análise Laboratorial das Amostras

As provas de aço e de escória amostradas durante os experimentos seguiram a mesma rotina de identificação das provas de rotina do processo, ou seja, foram analisadas em equipamentos do próprio laboratório de análises químicas da Gerdau AEB.

Para as provas de aço foi utilizado um amostrador tipo cartucho de imersão com desoxidação por alumínio para evitar que o oxigênio dissolvido no banho interfira na análise dos elementos químicos do aço em produção. Quanto às amostras de escórias, estas foram retiradas com um aparato de metal (semelhante a um cilindro). Tanto as amostras de aço e

de escória foram resfriadas ao ar antes de serem enviadas ao laboratório de análises químicas.

As amostras de escória (E1, E2 e E3) foram analisadas com um espectrômetro simultâneo de fluorescência de raios-X por comprimento de onda modelo PW 2600 da Philips (figura 3.5). Este equipamento também foi utilizado para análise do teor de cromo em amostras de aços inoxidáveis em função da precisão dos resultados. Esta é uma técnica analítica não destrutiva adequada para identificar e quantificar as concentrações dos elementos presentes em amostras sólidas, em pó ou até líquidas. A grande aplicação na indústria e na pesquisa resulta da habilidade de se reproduzir análises precisas em minutos ou até mesmo em segundos.



Figura 3.5 Espectrômetro simultâneo de fluorescência de raios-X por comprimento de onda modelo PW 2600 da Philips.

As provas P1, P2 e demais amostras retiradas durante o processo, além da análise da amostra de aço final (retirada no lingotamento contínuo) foram analisadas em espectrômetro de emissão ótica da marca ARL modelo 4460. Para a análise das amostras metálicas contínuas, um espectrômetro de emissão ótica é considerado como uma técnica de referência, amplamente utilizada na determinação e na produção de produtos metalúrgicos tais como o cobre, ligas, ferro, zinco, aço, níquel, alumínio e os muitos outros metais. Isto porque o equipamento é capaz de fornecer análises exatas com alta velocidade (análise de até sessenta elementos simultaneamente), com estabilidade, confiabilidade e precisão.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente capítulo serão apresentados e discutidos os resultados dos experimentos realizados, conforme descrição da metodologia. Em cada experimento será exposto a evolução do Cr_2O_3 em cada amostra de escória em comparação com corridas anteriores (histórico) para análise e discussão. Informações complementares quanto ao comportamento das corridas serão tratadas em conjunto além de considerações referentes a revisão de literatura realizada.

4.1 Formatação da Carga Fria – Teor Inicial de Carbono

Devido ao fato de que todos os experimentos têm como etapa comum a formatação da carga fria, pois com um menor teor de carbono existe uma necessidade menor da introdução de oxigênio ao banho, obteve-se uma satisfatória formatação da carga fria. As informações decorrentes do uso da planilha de formatação de cargas estão apresentadas na tabela 4.1, onde por motivos de confidencialidade foram relacionadas de maneira percentual além de serem suprimidas as informações percentuais dos demais elementos (Mn, Si, Cr, etc.).

Tabela 4.1. Planilha de Formatação de Cargas com os dados de percentual em peso das sucatas e ferroligas utilizadas e o teor inicial de Carbono teórico no banho. A adição de Fe-Si 75% na carga não modifica o teor inicial de Carbono. Demais elementos foram suprimidos por motivos de confidencialidade.

PLANILHA DE FORMATAÇÃO DE CARGAS - AÇOS MARTENSITICOS					
INSUMO	% PESO (carga de rotina)	%C_{resultante}		% PESO (carga teste)	%C_{resultante}
FeCr HC	3%	0,004%		3%	0,004%
FeCr LC	0%	0%		0%	0%
SUC TIPO I	12%	0,220%		0%	0%
SUC TIPO II	17%	0,044%		17%	0,044%
SUC TIPO III	68%	0,072%		80%	0,084%
SUC TIPO IV	0%	0%		0%	0%
SUC TIPO V	0%	0%		0%	0%
FeSi 75%	0%	0%		0%	0%
Total	100%	0,3397%		100%	0,1320%

Por meio da análise dos dados da tabela 4.1 constata-se que a redução no teor inicial de carbono proporcionada, de acordo com o cálculo exposto em 39:

$$\% \text{ Redução} = \frac{\% \text{Carbono}_{\text{rotina}} - \% \text{Carbono}_{\text{teste}}}{\% \text{Carbono}_{\text{rotina}}} = \frac{0,3397\% - 0,1320\%}{0,3397\%} = 61,14\% \dots (39)$$

A redução do carbono inicial pode ser considerada como o primeiro passo na otimização do rendimento do cromo, pois conduz a um menor consumo de oxigênio durante o processo de fusão, refino e redução no FEA, necessário para ajuste do teor final do carbono do banho (carbono de vazamento).

A utilização da planilha de formatação de cargas mostrou-se uma ferramenta muito útil na definição das quantidades de ferroligas e de sucata necessários para atender uma redução do teor de carbono sem que isto acarretasse um aumento do custo da carga e nem da alteração significativa nos teores de outros elementos, tais como Si, Mn, P, Cr, etc.

Desta forma foi possível atender a primeira etapa de cada um dos experimentos sem modificações expressivas na rotina operacional de preparação e carregamento dos cestões.

Em relação ao custo da carga não foi verificado um aumento expressivo em seu valor, no período de análise, com um aumento de apenas 0,74% conforme figura 4.1, o que permitiu sua ampla utilização, pois a variação do custo de ferroligas e principalmente sucatas é função do mercado e apresenta uma considerável variabilidade ao longo do ano.

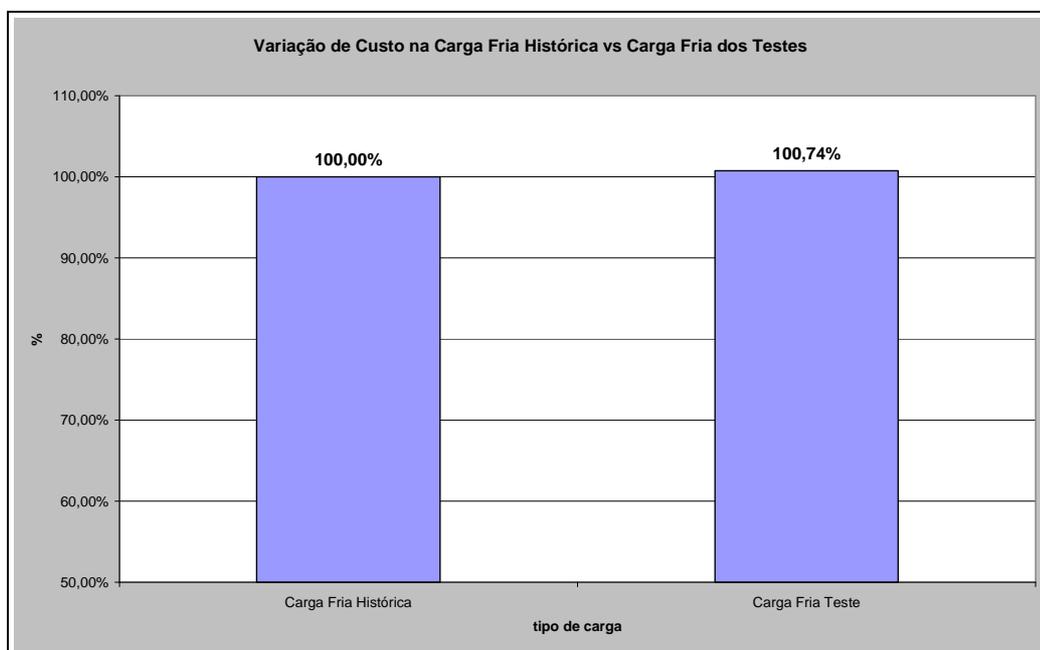


Figura 4.1 Variação (aumento) do custo da carga fria utilizada nos experimentos frente à carga fria histórica (usual).

4.2 Redução da Injeção de Oxigênio

O experimento foi realizado em três corridas, com os dados comparados com as informações das corridas anteriores, onde ocorreu a injeção de oxigênio antes do resultado da prova P1 para adequar o teor de carbono no banho. Com o resultado da P1, porém, foi observado que também haveria a necessidade de ajuste conforme padrão de operação, com a subsequente injeção de oxigênio, pois o valor médio das corridas experimentais ficou apenas 7% abaixo do valor usual do teor de carbono e conseqüentemente este elemento ficaria elevado ao final de processo do FEA, comprometendo os processos subsequentes (Metalurgia Secundária). A figura 4.2 fornece os valores de carbono das provas P1 e P2 que estão alterados por um coeficiente α que está na faixa entre 0 e 1, de modo que $0 < \alpha < 1$ por motivos de confidencialidade.

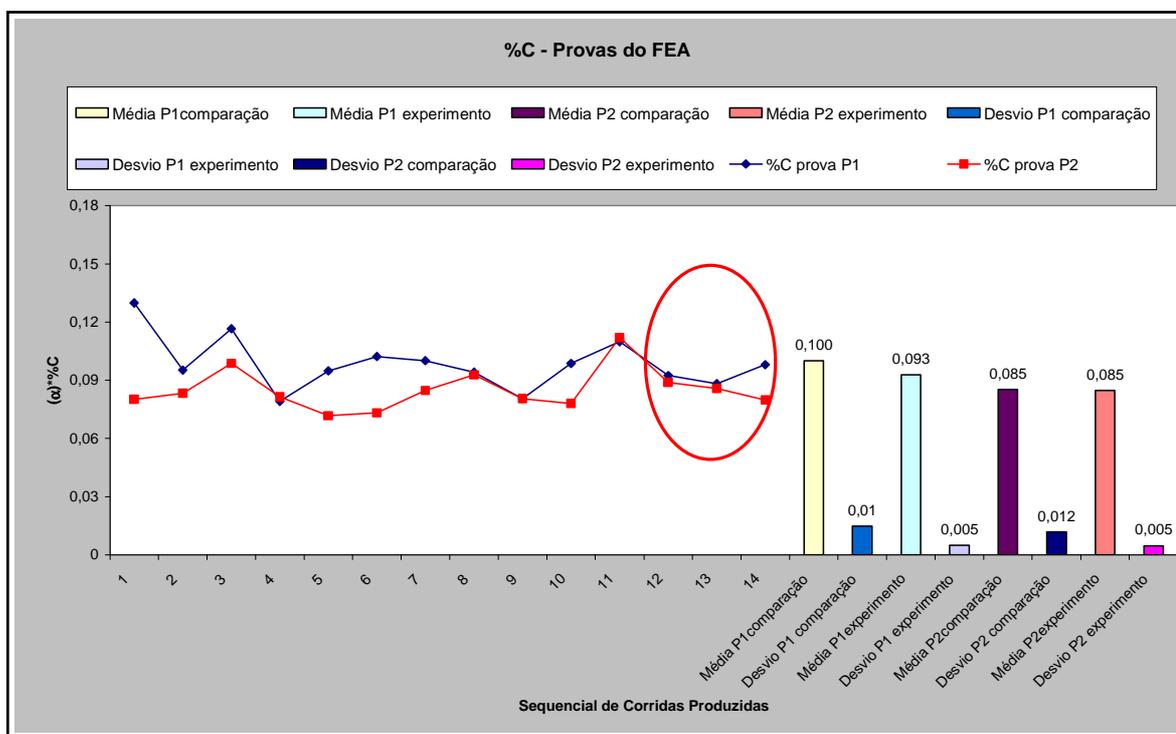


Figura 4.2. Gráfico de α *%Carbono nas provas P1 e P2 nas corridas de comparação e no experimento (assinalado pela elipse). As médias e desvios de α *%C estão disponíveis no final do gráfico para comparação.

A espera pela análise da P1 e a confirmação da etapa de injeção/descarburacão, em razão do teor de carbono do banho, já que este não é analisado via o resultado de oxigênio do banho, provocou um aporte excedente (entrada) de oxigênio no banho decorrente da exposição do aço líquido ao oxigênio expelido pela vazão de purga do sistema. Na figura

4.3 é ilustrada a etapa adicional em que o sistema (banho-escória) do forno ficou aguardando a espera de análise, se comparado a figura 3.2, como previsto inicialmente.

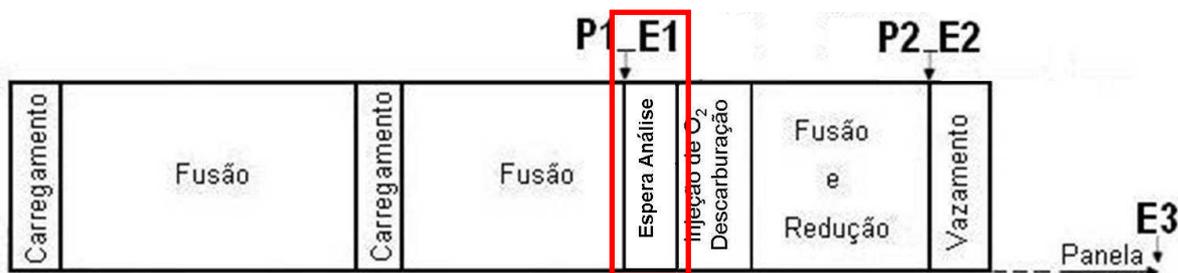


Figura 4.3 Etapa adicional necessária para aguardar o resultado da P1.

O resultado das provas não demonstrou uma variação (diminuição) expressiva no teor de carbono do banho, mesmo com a modificação obtida da carga inicial. Isto pode ser devido à variabilidade do teor de carbono na sucata, demonstrada na tabela 4.2, e também a entrada de carbono (grafita) pelas injetoras auxiliares do FEA em modo de purga, sendo que esta última hipótese não pôde ser verificada devido à imprecisão deste dado nos relatórios operacionais. Isto pode explicar também a variação presente no resultado da prova P1 da terceira corrida do experimento, pois não foram encontradas outras anomalias/falhas que possam comprovar o comportamento diferenciado dos resultados desta corrida.

Tabela 4.2. Variação média do teor de carbono das sucatas de Aço Inoxidável da série 400.

Característica	Valor mínimo	Valor máximo
%C _{sucata}	0,10	0,40

Quanto à variável de resposta escolhida $\alpha\% \text{Cr}_2\text{O}_3$, ou melhor, $\alpha * \% \text{Cr}_2\text{O}_3$, figura 4.4, os dados apresentados mostram a dispersão dos valores nas amostras E1 e E2. As médias (e desvios) auxiliaram na análise deste experimento e demonstram claramente o aumento de $\alpha\% \text{Cr}_2\text{O}_3$ no final da corrida no FEA (Média E2 experimental). As corridas experimentais apresentaram um valor maior em relação às corridas de comparação, devido provavelmente a maior injeção de oxigênio devido ao tempo de espera do resultado da análise da prova P1. Salienta-se ainda que a terceira corrida experimental obteve um valor de $\alpha\% \text{Cr}_2\text{O}_3$ na E1 muito maior que a média utilizada para comparação (resultado de 19,30). Foi observado que mesmo sem os dados da terceira corrida experimental seria obtido um valor médio na E1 de $\alpha\% \text{Cr}_2\text{O}_3 = 14,6$ que é maior que a média das corridas de comparação que é de $\alpha\% \text{Cr}_2\text{O}_3 = 14,0$.

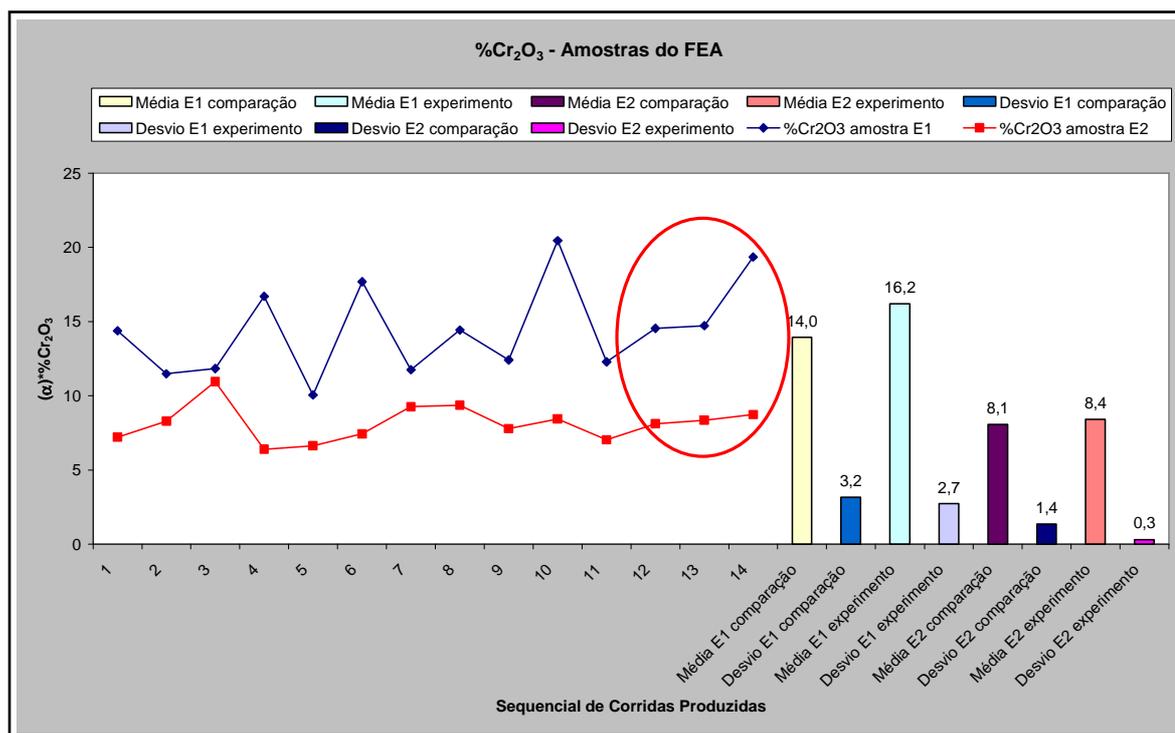


Figura 4.4 Gráfico de $\alpha^*\%$ Cr₂O₃ nas amostras E1 e E2 nas corridas de comparação e no teste (assinalado pela elipse). As médias e desvios de $\alpha^*\%$ Cr₂O₃ auxiliam a comparação.

Este resultado, evidenciado na figura 4.4, demonstra claramente que o valor do percentual de Cr₂O₃ não teve decréscimo e ao invés do esperado estava ainda mais alto. As demais injetoras de oxigênio do FEA estavam em modo de purga, conforme padrão de operação do forno e não foram encontradas variáveis remanescentes da montagem da carga que justifiquem o aumento excessivo do óxido de cromo na E1 e sua contrapartida na E2. Certamente este aumento, frente ao histórico de corridas, influenciou o resultado na E2, ficando aquém do esperado.

Quanto à basicidade, foi verificado na amostra E1 um valor, nas corridas experimentais, inferior a média enquanto que este parâmetro se torna praticamente idêntico na amostra E2, principalmente na terceira corrida do experimento. Conforme a literatura apresentada, como Xiao e Holappa²⁶ na página 50, um aumento da basicidade na amostra E1 poderia ter auxiliado na redução do Cr₂O₃ devido ao aumento da atividade deste óxido. A tabela 4.3 ilustra estas informações.

Tabela 4.3. Evolução da basicidade nas amostras E1 e E2.

Característica	Corridas de comparação	Corridas Experimentais
Média de Basicidade E1	1,92	1,60
Média de Basicidade E2	1,20	1,21

O valor médio de 1,60 para a basicidade na E1 dos experimentos é explicado pelo aumento do Cr_2O_3 , causando um desequilíbrio na estabilidade da escória. Observa-se a necessidade da adição de CaO durante o processo da corrida, porém devido aos recursos disponíveis no forno não haveria tempo hábil para esta introdução. De outra forma, entretanto, se não houvesse a necessidade de injeção de oxigênio no banho em razão do ajuste do teor de carbono, a basicidade provavelmente estaria em níveis aceitáveis (maior ou igual a 1,9).

4.2.1 Considerações dos Experimentos de Redução da Injeção de Oxigênio

Este experimento representa aproximadamente 13% do total de corridas processadas no período anual em estudo. Os objetivos não foram alcançados, com valores de Cr_2O_3 superiores aos praticados nas corridas de comparação. Além das considerações já feitas quanto à espera para tempo de análise das provas e quantidade de carbono adicionado ao banho pelas injetoras auxiliares do FEA, devem-se somar os seguintes aspectos:

1. As injetoras de oxigênio ficaram ligadas em modo de purga, o que garante um fornecimento pequeno deste elemento ao banho causando um aumento no percentual de Cr_2O_3 , e desta maneira sem oferecer ganhos em rendimento;
2. Não é possível desligar as injetoras de oxigênio totalmente, pois seriam destruídas pelo contato com o banho líquido;
3. A ligação das injetoras com outro gás (nitrogênio, por exemplo) é possível com algumas alterações de projeto e proporcionaria um ganho em homogeneização (agitação do banho) além de contarmos com a extinção destas fontes de inserção de oxigênio ao banho e;
4. Os experimentos, do modo como ocorreram na prática, não trouxeram ganho econômico.

O experimento, sendo realizado num outro trabalho, deverá contar com modificações que garantam a eliminação dos mecanismos de falha demonstrados anteriormente.

4.3 Introdução de Fe-Si 75% na Preparação da Carga do FEA

Foram selecionadas duas (2) corridas para realização do experimento em razão da disponibilidade de sucata e ferroligas para formatação da carga. Já foi mencionada a formatação da carga em relação ao teor de carbono inicial no banho no item 4.1, porém com a adição de Fe-Si 75% foi exigida uma modificação na carga para acertar a quantidade de silício inicial no banho.

4.3.1 Formatação da Carga Fria – Teor Inicial de Silício

A planilha utilizada para formatação da carga auxiliou também na definição do teor inicial de silício no banho. Não foram encontradas modificações significativas do teor no banho em outros elementos, portanto apenas o silício resultante (%Si_{resultante}) será apresentado na tabela 4.4.

Tabela 4.4. Planilha de Formatação de Cargas com os dados de percentual em peso das sucatas e ferroligas utilizadas e o teor inicial de Silício teórico no banho. A adição de Fe-Si 75% na carga não modifica o teor inicial de Carbono.

PLANILHA DE FORMATAÇÃO DE CARGAS - AÇOS MARTENSITICOS					
INSUMO	% PESO (carga de rotina)	%Si _{resultante}		% PESO (carga teste)	%Si _{resultante}
FeCr HC	3%	0,031%		3%	0,031%
FeCr LC	0%	0%		0%	0%
SUC TIPO I	12%	0,037%		0%	0%
SUC TIPO II	17%	0%		17%	0%
SUC TIPO III	68%	0,325%		80%	0,379%
SUC TIPO IV	0%	0%		0%	0%
SUC TIPO V	0%	0%		0%	0%
FeSi 75%	0%	0%		0,22%	0%
Total	100%	0,393%		100%	0,582%

Os dados da tabela permitem um cálculo do percentual de aumento do silício no banho:

$$\% \text{ Incremento} = \frac{\% \text{Silício}_{\text{teste}} - \% \text{Silício}_{\text{rotina}}}{\% \text{Silício}_{\text{rotina}}} = \frac{0,582\% - 0,393\%}{0,393\%} = 48,09\% \dots \dots \dots (39)$$

Em cada corrida foram seguidas as mesmas instruções operacionais. A introdução do Fe-Si 75% e do aumento na adição de CaO ocorreu sem a verificação de quaisquer interferências nas tarefas de rotina normalmente executadas.

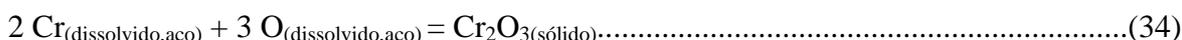
4.3.2 Cálculos Teóricos de Formação de SiO₂ e Cr₂O₃ na Escória do FEA

Considerando a oxidação preferencial do silício antes do cromo, seguindo as reações indicadas a seguir e introduzindo a quantidade de Fe-Si 75% de forma a proporcionar um adição de 2,0 kg de silício por tonelada de aço vazado encontrou-se o peso de SiO₂ e de Cr₂O₃ que vão resultar (teoricamente) do experimento. **É assumido como premissa básica que todo Fe-Si 75% adicionado irá se oxidar antes do cromo no banho.**

As reações que regem este equilíbrio são:



E a reação resultante da manipulação da equação 16 e 18:



Os dados estequiométricos são:

Elemento:	Massa Molar
Cr	52 g/mol
O	16 g/mol
Si	28 g/mol

O cálculo da formação do SiO₂ foi assim executado:

Considerando que 2 [kg Si/t aço vazado] = 2000 [g Si/t aço vazado], tem-se:

$$\frac{2000 \text{ [g Si/t}_{\text{aço vazado}}]}{28 \text{ [g/mol]}} = 71,43 \text{ [mol Si/t}_{\text{aço vazado}}] \dots \dots \dots (40)$$

$$71,43 \text{ [mol Si/t}_{\text{aço vazado}}] + 142,86 \text{ [mol O/t}_{\text{aço vazado}}] = 71,43 \text{ [mol SiO}_2\text{/t}_{\text{aço vazado}}] \dots \dots (41)$$

$$\text{Sendo que: Massa Molar de SiO}_2 = 28 + 2 \times 16 = 60 \text{ g/mol, } \dots \dots \dots (42)$$

71,43 [mol SiO₂/t aço vazado] correspondem a 4,28 kg SiO₂/ t aço vazado

(Acréscimo na quantidade de SiO₂ na escória)

O cálculo da formação do Cr₂O₃ foi assim executado:

Considerando que **142,86 [mol O/t aço vazado]** foram removidos do banho para oxidação do Silício, tem-se:

$$142,86 \text{ [mol O/t}_{\text{aço vazado}}] + 95,24 \text{ [mol Cr/t}_{\text{aço vazado}}] = 47,62 \text{ [mol Cr}_2\text{O}_3\text{/t}_{\text{aço vazado}}] \dots (43)$$

$$\text{Sendo que: Massa Molar de Cr}_2\text{O}_3 = 2 \times 52 + 3 \times 16 = 152 \text{ g/mol, } \dots \dots \dots (44)$$

47,62 [mol Cr₂O₃/t aço vazado] correspondem a 7,24 kg Cr₂O₃/ t aço vazado

(Redução na quantidade de Cr₂O₃ na escória)

4.3.3 Evolução do teor de Silício no banho

As figuras 4.5 e 4.6, respectivamente mostram a evolução dos resultados de silício nas provas P1 e P2 e as médias destes os resultados, com os resultados do experimento localizados na posição 38 e 39 (ao final do gráfico e assinalado pela elipse). O valor da %Si foi modificado com o uso de um fator α (número do intervalo $0 < \alpha < 1$) para fins de confidencialidade. Nota-se na figura 4.4 um aumento do silício na prova P1 e a diminuição deste na prova P2, o que difere um pouco dos resultados anteriores (corridas de comparação) onde geralmente há um incremento no teor de silício do banho na segunda prova.

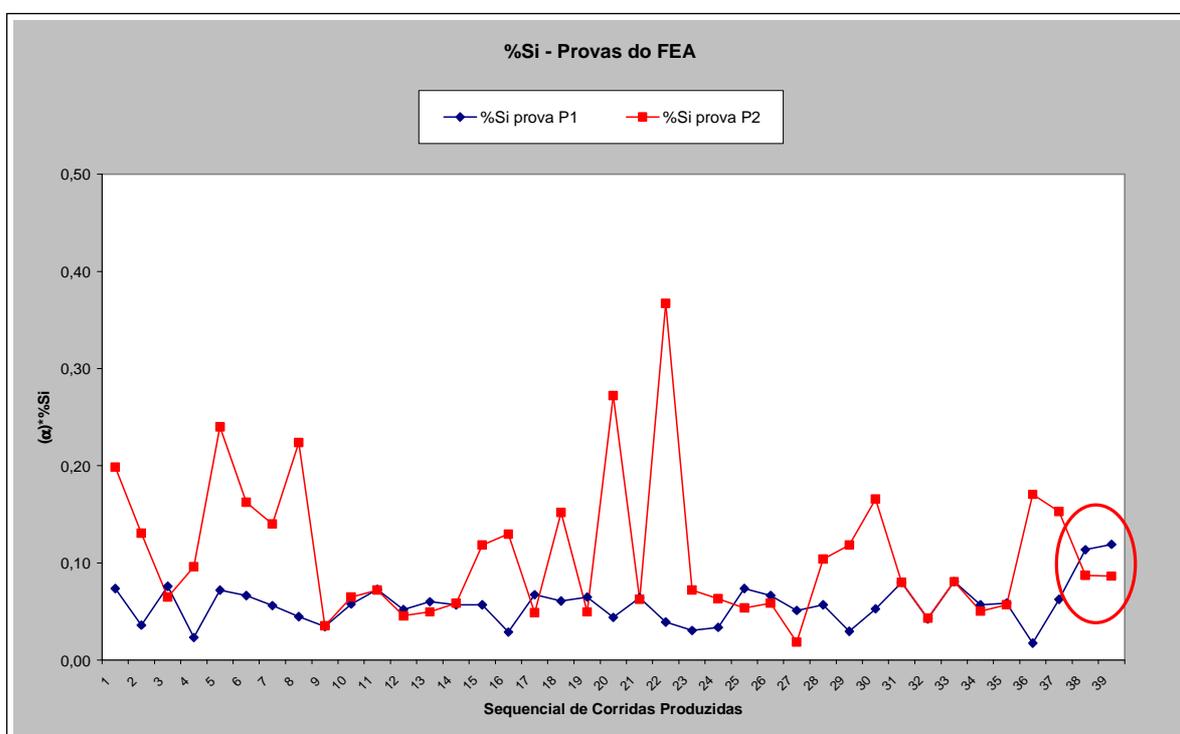


Figura 4.5 Gráfico de α *% Si nas provas P1 e P2 nas corridas de comparação e no experimento (assinalado pela elipse).

Por meio da análise do gráfico da figura 4.5 foi constatado também que o Fe-Si 75% adicionado na redução estava incorporando-se em demasiado ao banho em algumas corridas de comparação, o que pode explicar o baixo rendimento de cromo encontrado nestas corridas anteriores ao experimento. O principal fenômeno apontado é a fraca interação da ferroliga Fe-Si 75% com a escória devida a alta viscosidade (em razão do baixo teor de SiO_2 e alta basicidade), mantendo desta forma o Cr_2O_3 na escória com um teor elevado.

Outro fator que pode explicar o baixo rendimento do cromo é a redução da atividade do Cr na escória em função da composição química desta.

O gráfico da figura 4.6 demonstra de maneira mais clara que nos experimentos com Fe-Si 75% na carga o comportamento do teor de silício no banho é modificado, com um teor maior na P1 e menor na P2, ainda que a diferença nesta última prova não seja tão pronunciada.

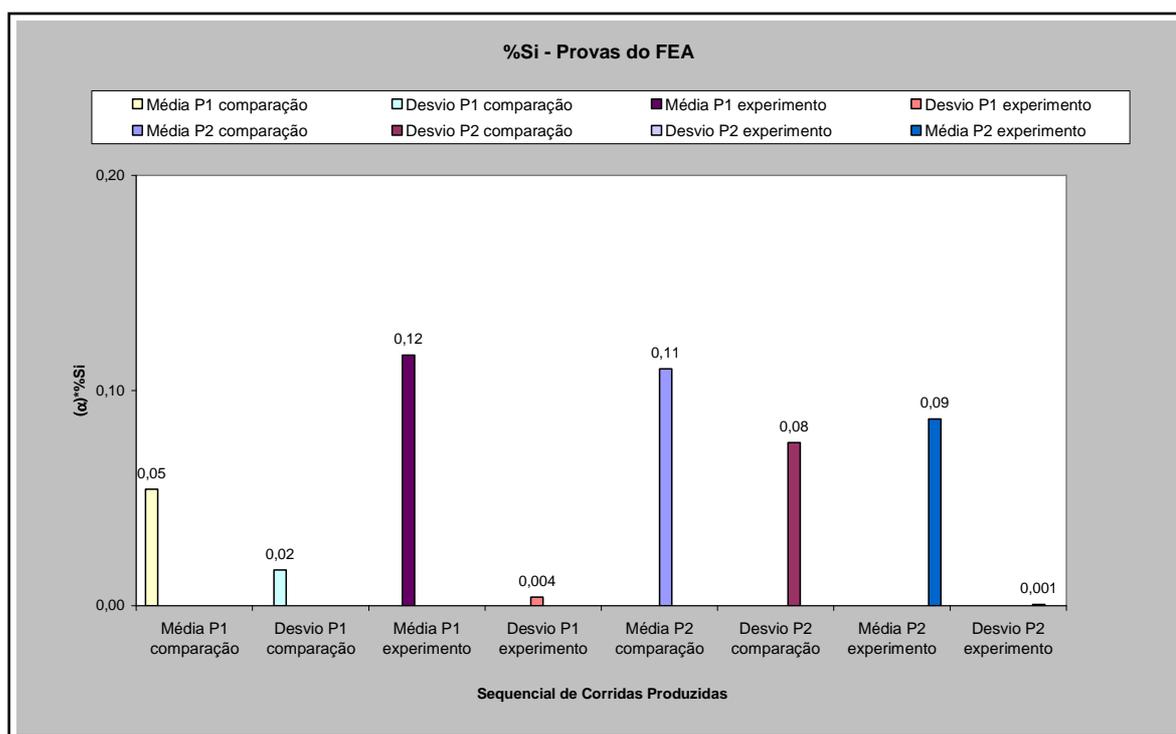


Figura 4.6 Gráfico de α *% Si com as médias das provas P1 e P2 nas corridas de comparação e no experimento.

4.3.4 Evolução do teor de Cr_2O_3

Quanto ao rendimento de Cr_2O_3 , a figura 4.7 fornece uma visualização da resposta do experimento em relação às corridas de comparação. Foi verificado que:

- O valor do percentual de Cr_2O_3 na amostra E1 foi o menor apresentado durante o período de análise (observando as corridas de comparação) e;
- A amostra E2 também obteve uma média inferior as corridas de comparação, ainda que com um resultado semelhante a alguns valores obtidos anteriormente em outras corridas do período de análise;

- Quando comparado os dados de %Si e %Cr₂O₃ (modificado para o valor de %Cr da escória) com a figura 2.24 da página 38 desta dissertação, não foi obtido uma boa correlação com a literatura¹³, em razão dos pontos delimitados ficarem inseridos numa região em que a basicidade apresentava um valor de 0,7 (sendo a basicidade = CaO/SiO₂) sendo que na prática encontramos valores entre 1,18 à 1,88, como está demonstrado na tabela 4.6.

Com a análise destes resultados foi concluído que há um ganho na redução da quantidade de óxido de cromo na escória, demonstrando a influência que a introdução de um elemento com forte afinidade pelo oxigênio adicionado desde a fusão da carga tem sobre o fenômeno de oxidação que ocorre no interior do FEA. Os resultados da amostra E2 mostram que ao final do processo de redução o equilíbrio do FEA tendeu para um valor muito semelhante ao encontrado nas corridas de comparação.

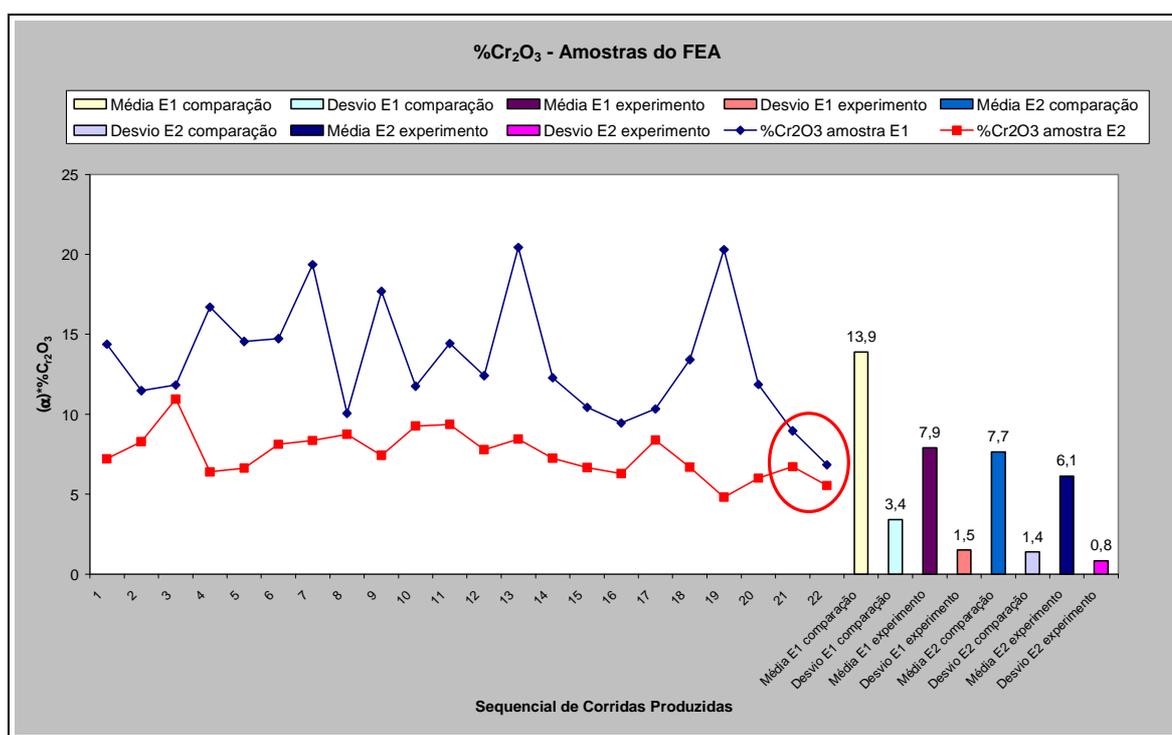


Figura 4.7 Gráfico de $\alpha*\% \text{Cr}_2\text{O}_3$ nas amostras E1 e E2 nas corridas de comparação e no experimento (assinalado pela elipse). As medias obtidas auxiliam na comparação do resultado.

A tabela 4.5 resume os resultados do experimento e principalmente o ganho na redução de óxido de cromo da escória.

Tabela 4.5. Evolução do teor médio de $\alpha^*\% \text{Cr}_2\text{O}_3$ nas amostras E1 e E2 e ganho percentual.

Característica	Corridas de comparação (a)	Corridas Experimentais (b)	Ganho Percentual (%) $\left(\frac{a-b}{a} \right)$
Média $\alpha^*\% \text{Cr}_2\text{O}_3$ E1	13,90	7,90	43%
Média $\alpha^*\% \text{Cr}_2\text{O}_3$ E2	7,70	6,10	21%

Outro ponto analisado foi o resultado de basicidade nas amostras E1 e E2, pois como mencionado no item 3.3.2 (Introdução de Fe-Si 75% na preparação da carga do FEA) houve uma redução no valor calculado de CaO e isto poderia impactar na compatibilidade refratário - escória do FEA. A tabela 4.6 apresenta a média da basicidade anterior (corridas de comparação) e durante as corridas do experimento.

Tabela 4.6. Evolução da basicidade (CaO/SiO_2) nas amostras E1 e E2.

Característica	Corridas de comparação (a)	Corridas Experimentais (b)
Média de Basicidade E1	1,88	1,45
Média de Basicidade E2	1,23	1,18

Com os dados da tabela 4.6 foi verificado que o incremento de CaO realizado não foi suficiente para manter o nível de basicidade na escória, o que sugere que o valor calculado inicialmente de 7 kg CaO/ tonelada de aço vazado deveria ter sido utilizado ao invés do valor restringido de 5kg CaO/ tonelada de aço vazado, minimizando o desgaste dos refratários devido ao contato com uma escória mais ácida, principalmente no que se refere a amostra E1, retirada antes da adição da redução ao FEA.

E com os dados de composição química de CaO, Cr_2O_3 e SiO_2 foi possível a avaliação do peso da escória em razão do volume de CaO adicionado inicialmente, **tendo por premissa básica de que todo percentual de CaO da escória foi proveniente do cal que foi adicionado durante a preparação e carregamento da carga.** Com estes valores e o valor de aço vazado em cada corrida, verificou-se que o valor real de redução na quantidade de Cr_2O_3 na escória, considerando a amostra E2 (amostra final de escória no FEA) foi de **3,57 kg Cr_2O_3 / t aço vazado (para um valor teórico de 7,24 kg Cr_2O_3 / t aço vazado).** E o rendimento entre o valor real e o calculado foi de:

$$\text{Rendimento (\%) Experimento} = \frac{\text{Valor Real}}{\text{Valor teórico}} = (3,57) / (7,24) = \mathbf{49,31\%.....(43)}$$

O rendimento acima demonstra a complexidade das reações que ocorrem em um Forno Elétrico à Arco frente a um cálculo termodinâmico básico. Neste caso somente uma simulação termodinâmica computacional validada no forno em estudo (cada forno apresenta muitas particularidades, mesmo entre um FEA com EBT e outro de mesmo tipo) poderia alcançar um valor mais próximo do real, além do que é necessária uma abordagem sobre a cinética das reações e os fenômenos de transporte envolvidos.

Sumarizando, o experimento atingiu bons resultados, frente às corridas de comparação, sem gerar interrupções ou alterações nas práticas de rotina e os resultados de basicidade atingidos mostram a necessidade de que em próximos estudos a quantidade de CaO adicionado deve assumir o valor prévio calculado para melhorar o equilíbrio da escória com os refratários.

4.4 Remoção das Injetoras de Oxigênio (*Cojets*) do FEA

Este experimento foi realizado, em função das alterações exigidas, no final da seqüência de produção de aços martensíticos onde a remoção das injetoras não potencializaria riscos no FEA (ataque a parede do forno, vazamentos de água, obstrução da porta de escorificação, respingos de aço e escória, curto-circuito na abóbada, etc.). Um envolvimento diferenciado dos mantenedores e equipe de operação do FEA foi de extrema importância para identificar os riscos e perigos que o experimento poderia introduzir no processo.

A carga fria foi a mesma formatada no item 4.1, pois com o menor nível de oxigênio no banho a descarburização poderia ser ineficiente e a necessidade de um baixo teor inicial de carbono no banho era um item obrigatório para minimizar ocorrências de paradas e aumento nos custos de produção.

O experimento aproveitou os procedimentos adotados anteriormente no teste de redução da injeção de oxigênio (item 4.2) além do aprendizado em relação ao tempo de espera de análise, **antecipando** a retirada da prova P1, evitando uma oxidação do banho durante o tempo de envio e análise.

4.4.1 Redução da Quantidade de Oxigênio no FEA

A remoção das injetoras e a utilização dos *Post-Combustion* em modo de purga ao final dos experimentos resultaram nos seguintes valores de oxigênio injetado, conforme tabela 4.7:

Tabela 4.7. Quantidade de Oxigênio injetado (em Nm³/ tonelada de aço vazado) por equipamento, comparando os valores esperados de Oxigênio e o realizado no FEA durante os testes.

Equipamento (experimento - plano)	Nm ³ /t aço vazado	Equipamento (realizado)	Nm ³ /t aço vazado
<i>Cojet 1</i>	0	<i>Cojet 1</i>	0
<i>Cojet 2</i>	0	<i>Cojet 2</i>	0
<i>Cojet3</i>	3,75	<i>Cojet3</i>	4,23
PC 1	1,30	PC 1	0,02
PC 2	1,30	PC 2	0,02
PC 3	1,30	PC 3	0,02
Manipulador de Lança	0,24	Manipulador de Lança	1,26
TOTAL ₁	7,89	TOTAL ₂	5,55

O ganho em redução no oxigênio em relação ao proposto inicialmente foi em média, de 42,20%, conforme calculo teórico exposto em 44 e informação da quantidade de oxigênio injetado, demonstrado na tabela 4.7.

$$\text{Ganho na remoção de Oxigênio} = \frac{\text{TOTAL}_1}{\text{TOTAL}_2} = \frac{7,89 \text{ Nm}^3/\text{t}_{\text{aço vazado}}}{5,55 \text{ Nm}^3/\text{t}_{\text{aço vazado}}} = \mathbf{42,20\%} \dots\dots(44)$$

Devido à retirada de dois blocos injetores houve uma instabilidade na terceira injetora (*Cojet*) o que ocasionou um aumento no consumo de Oxigênio. Quanto ao *Post-Combustion* e ao Manipulador de lanças a operação foi normal, ainda que a equipe tenha utilizado o Manipulador com maior intensidade por receio de que o teor de carbono estivesse muito elevado no banho. De qualquer maneira, a remoção das injetoras comprovou ser o método mais eficaz para minimizar o nível de oxigênio no FEA, que não poderia ser atingido pelos experimentos anteriores.

4.4.2 Evolução do teor de Cr_2O_3

A figura 4.8 mostra a evolução do $\% \text{Cr}_2\text{O}_3$, modificado pelo fator α , com o desempenho dos experimentos. Verifica-se:

- A redução da oxidação na amostra E1 alcançou o melhor resultado entre as corridas de comparação (média no experimento de $\alpha^* \% \text{Cr}_2\text{O}_3 = 5,4\%$) e até mesmo do que os resultados do experimento de adição de Fe-Si 75% na carga fria que foi de 7,9% e
- A amostra E2 obteve um resultado melhor do que a média das corridas de comparação com um valor de $\alpha^* \% \text{Cr}_2\text{O}_3 = 5,1\%$, abaixo também do resultado de adição de Fe-Si 75% que foi de 6,1%.

Era esperada com a retirada das injetoras de oxigênio uma redução mais expressiva do teor de óxido de cromo presente na E1 e E2 do que com o experimento de adição de Fe-Si 75% na carga, mas não havia um valor estimado preciso para o percentual de Cr_2O_3 nestas amostras.

A redução na quantidade de oxigênio introduzida ao FEA teve forte impacto na melhoria do percentual de Cr_2O_3 presente na escória. Não houve dificuldades na operação do FEA quanto aos ajustes de carbono, apesar da expectativa negativa que alguns colaboradores da equipe do forno transpareceram, com as duas corridas sendo realizadas sem complicações e contando com a vitória planejada anteriormente ocorrendo de forma ordenada.

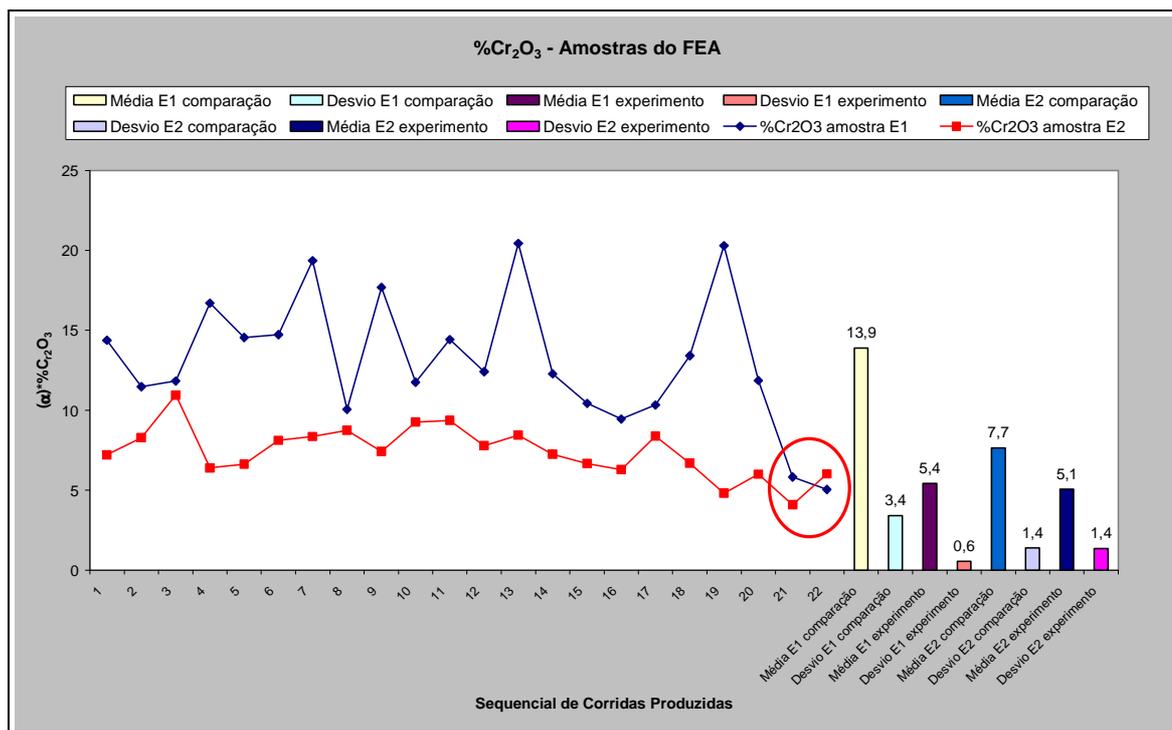


Figura 4.8 Gráfico de $\alpha^*\%$ Cr_2O_3 nas amostras E1 e E2 nas corridas de comparação e no experimento de remoção dos *Cojets* (assinalado pela elipse). As medias obtidas auxiliam na comparação do resultado.

A tabela 4.8 resume os resultados do experimento e principalmente o ganho na redução de óxido de cromo da escória.

Tabela 4.8. Evolução do teor médio de $\alpha^*\%$ Cr_2O_3 nas amostras E1 e E2 e Ganho Percentual.

Característica	Corridas de comparação (a)	Corridas Experimentais (b)	Ganho Percentual (%)
			$\left(\frac{a-b}{a} \right)$
Média $\alpha^*\%$ Cr_2O_3 E1	13,90	5,40	61%
Média $\alpha^*\%$ Cr_2O_3 E2	7,70	5,10	34%

O resultado de basicidade foi novamente analisado para efeito de comparação com o experimento de adição de Fe-Si 75% nas amostras E1 e E2, pois sem oxigênio (ou com a sua redução no banho) a quantidade de SiO_2 poderia ter sido alterada. Na tabela 4.9 esta análise apresenta a média da basicidade anterior (corridas de comparação) e durante as corridas do experimento de remoção das injetoras.

Tabela 4.9. Evolução da basicidade (CaO/SiO_2) nas amostras E1 e E2. Experimento de Remoção das injetoras.

Característica	Corridas de comparação (a)	Corridas Experimentais (b)
Média de Basicidade E1	1,88	1,47
Média de Basicidade E2	1,23	1,32

A causa para a redução da basicidade na amostra E1 nas corridas experimentais foi o aumento da quantidade de SiO_2 na escória, mesmo que o teor de Si no banho também estivesse mais elevado. A razão encontrada foi de que o silício oxidou-se preferencialmente ao cromo, reduzindo a oxidação deste último e como o teor de CaO quase não sofreu alterações houve a redução da basicidade (CaO/SiO_2). Ao final do processo, com a adição da caixa de redução, introduzindo CaF_2 e também Fe-Si 75% e alumínio, a composição da escória apresentou uma tendência de encontrar um equilíbrio semelhante ao das corridas de comparação.

Em resumo, este experimento mostra os maiores ganhos para otimização da redução do teor de Cr_2O_3 na escória do FEA, porém este método tem uma implicação grande quanto a segurança e cuidados de operação e manutenção, alterando a rotina de trabalho da equipe, além de não poder ser aplicada durante a programação normal das corridas, pois uma vez retirados as injetoras de oxigênio (*Cojets*) estes não podem ser re-locados sem uma parada grande de manutenção.

5. CONCLUSÕES

Ao se analisar o presente trabalho, pode-se concluir que:

- a) A modificação de procedimentos de rotina e operacionais não são capazes de otimizar a redução do óxido de cromo da escória;
- b) Os experimentos mostraram-se potencialmente vantajosos para promover a redução de óxidos de cromo, aumentando o rendimento metálico deste elemento no aço;
- c) O tempo de espera de análise de provas e amostras não deve ser menosprezado do ponto de vista de controle do nível de oxidação do banho, em razão da quantidade de oxigênio incorporado ao banho neste momento;
- d) Dos métodos testados, a introdução de Fe-Si 75% foi o mais viável do ponto de vista de praticidade e de impacto no fluxo de rotina das operações de fusão e refino no FEA, além de não apresentar nenhuma alteração nos cuidados com segurança durante a execução das tarefas dos operadores;
- e) A redução do teor inicial de carbono no banho pode ser considerada como o primeiro passo na otimização do rendimento do cromo;
- f) A utilização da planilha de formatação de cargas mostrou-se uma ferramenta muito útil na definição das quantidades de ferroligas e de sucata necessários para atender uma redução do teor de carbono;
- g) A vazão de purga do sistema de injeção de oxigênio deve ser controlada rigorosamente, pois representa um excedente considerável de oxigênio no banho;
- h) Quanto maior o controle sobre a quantidade e composição química da sucata utilizada, menor é a variação do teor de carbono (e outros elementos) nas provas intermediárias e na composição final do banho antes do vazamento;

- i) No experimento de adição de Fe-Si 75% houve um ganho de 43% na redução de óxido de cromo da escória na amostra E1 frente às corridas de comparação, reduzindo-se para 21% na amostra E2 após a introdução da caixa de redução e homogeneização do banho/escória;
- j) Fica demonstrada a influência que a introdução de um elemento com forte afinidade pelo oxigênio adicionado desde a fusão da carga tem sobre o fenômeno de oxidação que ocorre no interior do FEA;
- k) Os resultados do experimento de Fe-Si 75% apresentaram um rendimento na redução de óxido de cromo frente aos cálculos teóricos de 49,3%, mostrando a complexidade das reações encontradas na prática e as simplificações que envolvem cálculos termodinâmicos básicos;
- l) A remoção de dois blocos injetores de oxigênio gera uma instabilidade no ajuste de pressão e vazão (automático) das injetoras remanescentes, ocasionando um aumento no consumo de oxigênio.
- m) A redução da oxidação na amostra E1 alcançou o melhor resultado entre as corridas de comparação (média no experimento de $\alpha^* \% \text{Cr}_2\text{O}_3 = 5,4\%$) e sobre os resultados do experimento de adição de Fe-Si 75% na carga fria que foi de 7,9%, gerando um ganho percentual de 61% frente às corridas de comparação e de 31,6% frente ao método de adição de Fe-Si 75% na carga fria;
- n) A amostra E2 obteve um resultado melhor do que a média das corridas de comparação com um valor de $\alpha^* \% \text{Cr}_2\text{O}_3 = 5,1\%$, abaixo também do resultado de adição de Fe-Si 75% que foi de 6,1%;
- o) O experimento de remoção das injetoras apesar de apresentar os maiores ganhos com otimização da redução do teor de óxido de cromo tem uma implicação quanto à segurança operacional que não pode ser negligenciada;
- p) Em média os teores de óxido de cromo na E1 reduziram em torno de 52% (média entre o ganho com adição de Fe-Si 75% de 43% no teste de modificação da carga e de 61% no teste de remoção das injetoras) em relação às corridas de comparação;

- q) A evolução dos óxidos de cromo (média) na amostra E2 (no final do processo do FEA) resultou em uma redução de 27,5% (teste da modificação da carga com 21% de ganho e de 34% com a remoção das injetoras) em relação às corridas de comparação;

A escolha por um método ou outro deve ser aplicada em função da programação das corridas em Aciaria e das condições do refratário do FEA, pois a remoção das injetoras (*Cojets*) implica em uma avaliação mais criteriosa em relação à segurança da equipe e do equipamento.

Todos os dados coletados devem servir para modificação dos procedimentos operacionais, otimizando o controle sobre a oxidação do banho e para assegurar uma maior segurança de todos os envolvidos durante as atividades desempenhadas ao longo do processo de fabricação de aços inoxidáveis no Forno Elétrico à Arco.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho propicia ainda algumas linhas de trabalho as quais irão aumentar o conhecimento gerado nesta dissertação:

- a) Utilização de outros elementos com forte afinidade ao oxigênio para redução da oxidação do cromo do banho, sem, no entanto apresentar efeitos colaterais como a redução da basicidade da escória;
- b) Realizar uma simulação termodinâmica computacional de cada situação do experimento, otimizando as quantidades de Fe-Si 75% adicionadas, encontrando uma formatação mais precisa da carga fria a ser utilizada para fabricação de aços inoxidáveis;
- c) Realizar o experimento da redução da injeção de oxigênio utilizando a injeção de nitrogênio pelas injetoras do forno (*Cojets*) e analisando o impacto desta modificação sobre o teor de Cr_2O_3 na escória; além do impacto na segurança dos envolvidos e integridade dos equipamentos adjacentes;
- d) Elaborar uma equação específica para o FEA com as variáveis mais importantes (basicidade, temperatura, etc.) que identifique onde atuar para reduzir o cromo presente na forma de óxidos na escória durante o processo de fabricação dos aços inoxidáveis.

7. REFERÊNCIAS

- 1) STEEL PRODUCTS MANUAL - Stainless Steel, ISS – Iron and Steel Society, capítulo 1, p. 1-4, Março 1999.
- 2) MÜLLER, I. L., Caderno Técnico, Disciplina de Termodinâmica Metalúrgica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre, 2003.
- 3) PRETORIUS, E. B. Introduction to Slag Fundamentals. Process Technology Group – LWB Refractories – Apostila de Treinamento, capítulo 1 e 2, p. 1-38, 2000.
- 4) NAKASUGA, T.; NAKASHIMA, K.; MORI, K. Recovery Rate of Chromium from Stainless Slag by Iron Melts. ISIJ International, Tokyo, v. 44, n. 4, p. 665–672, 2004.
- 5) KLUG, J. L. Simulação Termodinâmica da Adição de Cr₂O₃ em Escória para o Aproveitamento do Cromo do Resíduo da Incineração de Couro, Dissertação, PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre, 2007.
- 6) MILLS, K.C. *et al.* **SLAG ATLAS**, Verein Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh), Segunda Edição, Verlag Stahleisen GmbH, Dusseldorf, capítulo 1 e 2, p 1-19, 1995.
- 7) NOLASCO-SOBRINHO, P. J.; TENÓRIO, J. A. S. Recuperação de Cromo presente em poeiras e lamas provenientes da fabricação de aço inoxidável – Influência da Basicidade. Seminário de Fusão, Refino e Solidificação de Metais - Internacional, 36, 2005, Vitória. **Anais...** São Paulo: ABM, 2005.
- 8) REFINO SECUNDÁRIO; Módulo do Sistema de Capacitação Industrial, Processo de Aciaria, Gerdau Aços Especiais Brasil, 2007.
- 9) PRETORIUS, E. B.; NUNNINGTON, R. C. Stainless Steel Slag Fundamentals: From Furnace to Tundish. Ironmaking and Steelmaking, London, v. 29, n. 2, p. 133-139, 2002.
- 10) LEVIN, E. M.; ROBBINS, C.R.; MCMURDIE, H. F. Phase Diagrams for Ceramists, 5.ed. Columbus: The American Ceramic Society, v. 1, 1985.
- 11) SILVA, F. G. Caracterização para o Beneficiamento Gravimétrico de Escória de Aço Inoxidável com a Utilização de Concentrador Mozley Laboratorial, Dissertação, PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre, 2004.
- 12) DURINCK, D. *et al.* EAF Stainless Steel Refining – Part II: Microstructural Slag Evolution and its Implications for Slag Foaming and Chromium Recovery. Steel Research International, Dusseldorf, v. 78, nº 2, p. 125-135, 2007.

- 13) TURKDOGAN, E.T. **Physicochemical Properties of Molten Slags and Glasses** – Londres, The Metals Society, 1983.
- 14) FRUEHAN, R.J. (Editor), **The Making, Shaping and Treating of Steel** – 11^o Edição . Steelmaking and Refining Volume, AISE Steel Foundation. Pittsburgh, 1998.
- 15) ITOH, T.; NAGASAKA, T.; HINO, M. Equilibrium Between Dissolved Chromium and Oxygen in Liquid High Chromium Alloyed Steel Saturated with pure Cr₂O₃. ISIJ International, Tokyo, v. 40, n.11, p. 1051-1058, 2000.
- 16) GUTIÉRREZ-PAREDES, J. *et al.* Chromium Oxide Reduction from Slag by Silicon and Magnesium. Steel Research International, Dusseldorf, v. 76, n. 11, p. 764-768, 2005.
- 17) BJÖRKVALL, J.; ERIKSSON, J.; LILJEDAHN, L. Utilizing of Electric Energy Consumption in Melting of Stainless Steel in an EAF using the Concept of Foaming Slag. SCANMET III, 3^o International Conference on Process Development in Iron and Steel-making, Suécia, p. 407- 416, 2008.
- 18) MERZ, M. *et al.* Experiences with Slag Foaming during High Alloyed Stainless Steel Production in EAF with respect to the Process Route at EWK Witten. Relatório Técnico de Desenvolvimento de Processo, Düsseldorf, 2006.
- 19) GARCIA, P. L.; MOLINERO, J. Optimization of Cr₂O₃ Slag Content in E.A.F. by Stirring with CO₂ Lance Injection. 4th European Electric Steel Congress, Madrid, p. 243-252. 1992.
- 20) GUO, M. *et al.* EAF Stainless Steel Refining – Part I: Observational Study on Chromium Recovery in an Eccentric Bottom Tapping Furnace and a Spout Tapping Furnace. Steel Research International, Dusseldorf, v. 78, n^o 2, p. 117-124, 2007.
- 21) ITOH, T.; NAGASAKA, T.; HINO, M. Phase Equilibria Between SiO₂ and Iron-Chromite Spinel Structure Solid Solution, and Deoxidation of Liquid Fe-Cr Alloy with Silicon. ISIJ International, Tokyo, v. 42, n.1, p. 33-37, 2002.
- 22) NAKASUGA, T.; SUN, H.; NAKASHIMA, K.; MORI, K. Reduction Rate of Cr₂O₃ in a Solid Powder State and in CaO-SiO₂-Al₂O₃-CaF₂ Slags by Fe-C-Si Melts. ISIJ International, Tokyo, v. 41, n. 9, p. 937-944, 2001.
- 23) SHIBATA, E.; EGAWA, S.; NAKAMURA, T. Reduction Behavior of Chromium Oxide in Molten Slag Using Aluminum, Ferrosilicon and Graphite. ISIJ International, Tokyo, v. 42, n.6, p. 609-613, 2002.
- 24) PARK, J. H.; SONG, H. S.; MIN, D. J. Reduction Behavior of EAF Slags Containing Cr₂O₃ Using Aluminum at 1793K. ISIJ International, Tokyo, v. 44, n.5, p. 790-794, 2004.
- 25) DIVAKAR, M.; GÖRNERUP, M.; LAHIRI, A. K. Simultaneous Reduction of Oxides and Dissolution of Alumina in Stainless Steelmaking Slag. Ironmaking and Steelmaking, London, v. 29, n. 4, p. 297-302. 2002

- 26) XIAO, Y.; HOLAPPA, L. Determination of Activities in Slags Containing Chromium Oxides. ISIJ International, Tokyo, v. 33, n. 1, p. 66-74, 1993.
- 27) FIGUEIRA, R. M. Operação do Forno Elétrico à Arco, Módulo do Sistema de Capacitação Industrial, Processo de Aciaria, Gerdau Aços Especiais Brasil, 2007.
- 28) ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. Resíduos Sólidos – Classificação: NBR 10004. Rio de Janeiro, 1987.
- 29) SAE INTERNATIONAL, Product Analysis - Permissible Variations from Specified Chemical Analysis of a Heat or Cast of Steel: SAE J409, 1990.
- 30) J. R. DAVIS. ASM INTERNATIONAL, ASM SPECIALTY HANDBOOK: STAINLESS STEELS, 1994.