

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA  
E DE MATERIAIS (PPGE3M)

**AVALIAÇÃO DA REOXIDAÇÃO DO AÇO LÍQUIDO DURANTE A METALURGIA  
DO DISTRIBUIDOR A PARTIR DE EXPERIMENTOS EM ESCALA DE  
LABORATÓRIO**

PEDRO CUNHA ALVES

Dissertação para obtenção do título de mestre em Engenharia

Porto Alegre

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA  
E DE MATERIAIS (PPGE3M)

**AVALIAÇÃO DA REOXIDAÇÃO DO AÇO LÍQUIDO DURANTE A METALURGIA  
DO DISTRIBUIDOR A PARTIR DE EXPERIMENTOS EM ESCALA DE  
LABORATÓRIO**

PEDRO CUNHA ALVES

Dissertação para obtenção do título de mestre em Engenharia

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa.

Porto Alegre

2019

### CIP - Catalogação na Publicação

Alves, Pedro Cunha  
AVALIAÇÃO DA REOXIDAÇÃO DO AÇO LÍQUIDO DURANTE A METALURGIA DO DISTRIBUIDOR A PARTIR DE EXPERIMENTOS EM ESCALA DE LABORATÓRIO / Pedro Cunha Alves. -- 2019. 110 f.  
Orientador: Wagner Viana Bielefeldt.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2019.

1. Termodinâmica computacional. 2. Reoxidação. 3. Inclusões. 4. Distribuidor. 5. Forno resistivo. I. Bielefeldt, Wagner Viana, orient. II. Título.

PEDRO CUNHA ALVES

**AVALIAÇÃO DA REOXIDAÇÃO DO AÇO LÍQUIDO DURANTE A METALURGIA  
DO DISTRIBUIDOR A PARTIR DE EXPERIMENTOS EM ESCALA DE  
LABORATÓRIO**

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa, e aprovada em sua forma final pelo orientador e pela banca examinadora do curso de Pós-Graduação.

**Orientador:** Prof. Dr. Eng. Wagner Viana Bielefeldt

Aprovado em: 22/03/2019

**Banca examinadora:**

Prof. Dr. Andre Luiz Vasconcelos da Costa e Silva – UFF-RJ (EEIMVR)

Prof. Dr-Ing. Antônio Cezar Faria Vilela – UFRGS

Dra. Claudia Regina Serantoni – GERDAU

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGE3M

## AGRADECIMENTOS

À minha mãe e meu padrasto por todas as oportunidades e por sempre me apoiarem na minha trajetória, também a todos os membros da minha família.

À toda equipe do Laboratório de Siderurgia, que sempre me ajudaram desde o início deste projeto. Aos colegas Rodolfo, Julio, Vinicius, Victoria, Júlia e Bianca pela ajuda com experimentos e simulações termodinâmicas.

Ao professor Wagner Viana Bielefeldt pela sua orientação e disponibilidade, sempre trazendo aspectos positivos para serem adicionados ao trabalho. Além de seu esforço em me ajudar a sempre melhorar como pesquisador.

Ao professor Antônio Cezar Faria Vilela pelo apoio e por sempre trazer melhorias para os projetos de pesquisa relacionados a este trabalho. Especialmente ao seu suporte durante as aulas de estágio docência.

À Gerdau Charqueadas pelo fornecimento dos materiais e pela ajuda com as análises químicas de aço e escória.

Especialmente à minha namorada Sarah por todo apoio fornecido em todos os momentos, você é a grande responsável pela realização deste trabalho, me fazendo ser uma pessoa melhor a cada dia.

## RESUMO

O aumento da limpeza inclusionária em aços especiais impulsionou a pesquisa sobre a remoção e modificação de inclusões durante as etapas de refino do aço líquido na aciaria. A diminuição da reoxidação durante a metalurgia do distribuidor se apresenta como um dos principais desafios para indústria siderúrgica nos próximos anos. O objetivo deste trabalho foi avaliar a reoxidação do aço líquido durante a metalurgia do distribuidor em escala laboratorial. As interações do aço líquido com os materiais presentes no distribuidor (escória de distribuidor, cinza de casca de arroz e massa refratária) foram analisadas. O arranjo experimental foi definido a partir de uma revisão da literatura sobre experimentos em escala de laboratório com foco nas reações entre o aço líquido e a escória. A partir desta revisão, os principais parâmetros a serem controlados foram definidos. Além disso, a importância de cada parâmetro e os efeitos de sua modificação são apresentados. Os resultados experimentais foram comparados com a literatura e o equilíbrio termodinâmico calculado pelo programa FactSage v7.1. A partir destas comparações houve a validação do arranjo experimental. A configuração proposta servirá como base para o planejamento de futuros experimentos envolvendo aço e escória no Laboratório de Siderurgia (LaSid). Com relação à reoxidação do aço líquido no distribuidor, os seguintes aspectos são destacados: entre as duas massas refratárias utilizadas, o material a base de MgO-CaO apresentou uma menor reoxidação e formação de inclusões de espinélio como produto de reoxidação. Para a massa refratária a base de MgO, as inclusões formadas foram predominantemente de alumina e sólidos no sistema óxido CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Com relação aos experimentos com a presença de escória, ao utilizar somente a escória de cálcio-aluminato as inclusões formadas se apresentaram como alumina e um bom nível de limpeza foi atingido. A adição de cinza de casca de arroz, junto a escória de distribuidor, aumentou a reoxidação do aço líquido. Nestes experimentos, foi verificada a formação de inúmeras inclusões líquidas no sistema óxido CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> além de um aumento no diâmetro médio das inclusões. Os experimentos com a massa refratária a base de MgO-CaO e somente com escória de distribuidor apresentaram os melhores resultados com relação a reoxidação, apresentando um bom nível de limpeza inclusionária. O uso destes materiais é recomendado para diminuir a reoxidação do aço líquido na metalurgia do distribuidor.

Palavras-chave: Termodinâmica computacional; Reoxidação; Inclusões; Distribuidor; Forno resistivo; Escala laboratorial.

## ABSTRACT

The increase of quality in clean steels boosted research on the removal and modification of inclusions during the refining of liquid steel in the steelmaking process. Reduction of reoxidation events during tundish metallurgy is one of the main challenges for steelmaking industry in the coming years. The objective of this work was to evaluate the reoxidation of liquid steel during tundish metallurgy in laboratorial scale. The interactions between the liquid steel and the materials present in the tundish (tundish slag, rice husk ash and gunning mass) were analyzed. The experimental arrangement was chosen based on a literature review focused in laboratorial scale experiments studying reactions between liquid steel and slag. From this review, the main parameters of experiments were defined. In addition, the influence of each parameter and the effects caused by its modification are presented. The experimental results were compared with the literature and the thermodynamic equilibrium, calculated by FactSage v7.1. From these comparisons, the experimental arrangement was validated. The proposed arrangement will be used as a standard for future experiments associated to steel and slag in the Ironmaking and Steelmaking Laboratory (LaSid). Regarding the reoxidation of liquid steel in tundish metallurgy the following aspects are highlighted: comparing the two gunning mass, the MgO-CaO material presented a lower reoxidation and formation of spinel inclusions as reoxidation product. For the MgO-based gunning mass, the inclusions formed were mostly alumina and solid inclusions in the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> oxide system. Related to the experiments with the presence of slag, the usage of only calcium-aluminate slag formed alumina inclusions and a good steel cleanliness was reached. The addition of rice husk ash, along with the tundish slag, increased the reoxidation of the liquid steel. In these experiments, the formation of numerous liquid inclusions in the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> oxide system was observed, furthermore an increase in the mean diameter of the inclusions was verified. The experiments with MgO-CaO gunning mass and only with tundish slag presented the best results with respect to reoxidation, presenting a good level of cleanliness. The usage of these materials is recommended to diminish the reoxidation of liquid steel in tundish metallurgy.

Keywords: Computational thermodynamics; Reoxidation; Inclusions; Tundish; Resistive furnace; Laboratorial scale

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	10
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	12
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS</b> .....	13
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	14
<b>2. OBJETIVOS E ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO</b> .....	17
2.1 OBJETIVOS.....	17
2.2 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO .....	18
<b>3. REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	19
3.1 EXPERIMENTOS EM ESCALA DE LABORATÓRIO .....	19
<b>3.1.1 Escórias de refino secundário e distribuidor; pó de cobertura e inclusões não-metálicas</b> .....	19
<b>3.1.2 Revisão da literatura sobre experimentos com aço e escória em escala de laboratório para o estudo de inclusões</b> .....	23
3.2 REOXIDAÇÃO DO AÇO LÍQUIDO NO DISTRIBUIDOR.....	37
<b>3.2.1 Rotas do processo siderúrgico</b> .....	38
<b>3.2.2 Fluidodinâmica</b> .....	41
<b>3.2.3 Reoxidação no distribuidor</b> .....	41
3.2.2.1 Escória de distribuidor.....	42
3.2.2.2 Cinza de Casca de arroz.....	47
3.2.2.3 Massa refratária .....	49
<b>4. ARTIGO 1</b> .....	52
4.1 INTRODUCTION .....	54
4.2 MATERIALS AND METHODS .....	55
<b>4.2.1 Experimental arrangement</b> .....	55
<b>4.2.2 Experimental tests</b> .....	56
4.3 RESULTS AND DISCUSSION.....	57
<b>4.3.1 Parameters of the experiments</b> .....	57
4.3.1.1 Type of furnace and protective gas.....	59
4.3.1.2 Type of crucible and dimensions, steel mass, slag mass, slag addition and slag and steel proportion .....	60
4.3.1.3 Temperature, number of experiments, time and cooling.....	61
4.3.1.4 Optimized experimental arrangement .....	62



<b>4.3.2 Experimental results</b> .....	63
4.4 FINAL CONSIDERATIONS .....	66
4.5 ACKNOWLEDGEMENTS .....	67
4.6 REFERENCES .....	67
<b>5. ARTIGO 2</b> .....	70
5.1 INTRODUCTION .....	72
5.2 EXPERIMENTAL SECTION .....	74
5.3 RESULTS AND DISCUSSION .....	78
<b>5.3.1 Chemical composition of steel and tundish materials</b> .....	78
<b>5.3.2 Inclusions formed by reoxidation</b> .....	83
5.4 CONCLUSIONS .....	93
5.5 AKNOWLEDGEMENTS .....	93
5.6 REFERENCES .....	94
<b>6. INTEGRAÇÃO DOS ARTIGOS</b> .....	96
<b>7. CONCLUSÕES</b> .....	102
<b>8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	103
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	104

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 3.1</b> Escória utilizada em processo de refino secundário. ....	20
<b>Figura 3.2</b> Escória de distribuidor durante a operação do lingotamento contínuo. ....	21
<b>Figura 3.3</b> Diagrama de estabilidade das inclusões para os experimentos com 10,6% de SiO <sub>2</sub> . A: Alumina; S: Espinélio. ....	25
<b>Figura 3.4</b> Efeito do Al dissolvido no aço na quantidade de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nas inclusões formadas na temperatura de 1650 °C. ....	26
<b>Figura 3.5</b> Composição das inclusões nos experimentos representadas no diagrama ternário CaO-MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	29
<b>Figura 3.6</b> Capacidade de escórias para a dissolução de inclusões. ....	30
<b>Figura 3.7</b> Composição química das inclusões após o refino secundário distribuídas no sistema CaO-MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Temperatura em Kelvin. ....	32
<b>Figura 3.8</b> Variação da composição química das inclusões devido ao cadinho utilizado e composição química da escória. a) Cadinho de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com escória de basicidade 4,5; b) Cadinho de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com basicidade 8,2; c) Cadinho de MgO sem escória; d) Cadinho de MgO com basicidade 3,4. ....	34
<b>Figura 3.9</b> Ilustração das etapas de redução e refino do processo siderúrgico. ....	38
<b>Figura 3.10</b> Rota do aço líquido entre refino secundário e o lingotamento contínuo para fabricação de aços especiais. ....	39
<b>Figura 3.11</b> Componentes geralmente utilizados em um distribuidor de LC. ....	40
<b>Figura 3.12</b> Distribuição de clusters de alumina no comprimento do tarugo. ....	43
<b>Figura 3.13</b> Teor de silício dissolvido no aço ao longo do tempo nos experimentos. ....	44
<b>Figura 3.14</b> Contribuição de cada fator analisado na reoxidação do aço líquido durante a metalurgia do distribuidor. ....	45
<b>Figura 3.15</b> Configuração de um distribuidor operando com escória de distribuidor e cinza de casca de arroz. ....	48
<b>Figura 3.16</b> Densidade de inclusões e fração de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nas inclusões para diferentes valores de Razão R. ....	49
<b>Figura 3.17</b> Variação da fração em área e oxigênio total durante os experimentos em laboratório com diferentes massas refratárias (MF). ....	50
<b>Figure 4.1</b> Flowchart used to design a table with comparative experimental data. ....	56
<b>Figure 4.2</b> Experimental configuration of crucible and materials. ....	57
<b>Figure 4.3</b> Arrangement of crucibles with samples inside the protective crucible. ....	62

<b>Figure 4.4</b> CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> ternary diagram with the chemical composition of inclusions. (a) Initial steel sample; (b) Experiment A; (c) Experiment B.....	64
<b>Figure 4.5</b> Inclusion density for the initial steel sample, experiment A and experiment B.....	65
<b>Figure 5.1</b> Furnace and crucible arrangement of the experiments. a) Furnace configuration; b) Dimensions of the crucible and arrangement of the materials. Reproduced with permission. <sup>[36]</sup> 2018, Elsevier. ....	76
<b>Figure 5.2</b> Comparison between the experimental and calculated results for Al, Si and Mn by FactSage at 1580 °C. Box shows zoomed the aluminum composition. ....	80
<b>Figure 5.3</b> Chemical composition of slags in the CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO pseudo-ternary diagram at 1580 °C and 1 atm. Dotted line MgO fixed at 22.53 wt.% and full line MgO fixed at 11.80 wt.%. ....	82
<b>Figure 5.4</b> Inclusions formed by reoxidation calculated by FactSage at 1580 °C. a) Tundish slag initial chemical composition; b) TS chemical composition after the experiment; c) TS + RHA chemical composition after the experiment. ....	84
<b>Figure 5.5</b> Inclusion density for the initial steel sample and after the experiments separated by the following ranges: 0.5-2.5, 2.5-5, 5-15, ≥15 μm and total inclusion density. ....	86
<b>Figure 5.6</b> CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> and CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO ternary diagrams with the chemical composition of inclusions. a) Initial steel sample 0.5-15 μm; b) GM1 0.5-15 μm; c) GM2 0.5-15 μm; d) TS 0.5-15 μm; e) TS + RHA ≥15 μm; f) TS + RHA 0.5-15 μm.....	88
<b>Figure 5.7</b> Frequency of alumina, spinel and oxide inclusions in the initial steel sample and after the experiments. ....	90
<b>Figure 5.8</b> Average diameter of alumina, spinel and oxide inclusions in the initial steel sample and after the experiments.....	91
<b>Figura 6.1</b> Fluxograma com as etapas realizadas durante cada um dos trabalhos e a subdivisão entre os Artigos 1 e 2.....	97

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 3.1</b> Detalhamento de experimentos desenvolvidos com escórias para o estudo de inclusões. ....	24
<b>Tabela 3.2</b> Composição química e basicidade binária das escórias utilizadas nos experimentos. Adaptado de Jiang (2008). ....	27
<b>Tabela 3.3</b> Evolução do formato das inclusões. Adaptado de Jiang (2010B). ....	28
<b>Tabela 3.4</b> Resumo da composição química da escória, basicidade binária, método de análise das inclusões, utilização de termodinâmica computacional e tipo de inclusão. ....	36
<b>Tabela 3.5</b> Funções da escória do distribuidor e sua influência termodinâmica e cinética na remoção/dissolução de inclusões. Adaptado de Holappa (2013). ....	46
<b>Table 4.1</b> Chemical composition (wt.%) of the materials. ....	56
<b>Table 4.2</b> Review of experimental parameters adopted in laboratory. ....	58
<b>Table 4.3</b> Technical data of the operation in the resistive furnace adopted in future studies. ....	59
<b>Table 4.4</b> Amount of materials used and interactions studied in each experiment. ....	63
<b>Table 4.5</b> Chemical composition (wt.%) of the slags after the experiments. ....	64
<b>Table 5.1</b> Chemical composition (weight percent) of modified SAE 1055 steel sample. ....	75
<b>Table 5.2</b> Experimental arrangement of the steel and tundish materials. ....	76
<b>Table 5.3</b> Conditions to classify the types of inclusions. ....	77
<b>Table 5.4</b> Chemical composition of the steel before and after the experiments. ....	79
<b>Table 5.5</b> Chemical composition (weight percent) of the tundish materials before and after the experiments. ....	81
<b>Table 5.6</b> Liquid and solid phases of the materials calculated by FactSage at 1580 °C. ....	81

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Ø = diâmetro/diameter	MF = massa refratária
µm = micrômetros/micrometer	Mg = magnésio/magnesium
°C = grau Celsius/degree Celsius	MgO = óxido de magnésio/magnesia
Al = alumínio/aluminum	min = minuto/minute
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = alumina	mm <sup>2</sup> = milímetros quadrados/square
atm = atmosfera/atmosphere	millimeter
B <sub>2</sub> = basicidade binária/binary basicity	mm = milímetros/millimeter
C = carbono/carbon	Mn = manganês/manganese
Ca = cálcio/calcium	MnO = óxido de manganês/manganese
CaF <sub>2</sub> = fluorita/fluorite	oxide
CaO = óxido de cálcio/lime	Mo = molibdênio/molybdenum
CaS = sulfeto de cálcio/calcium sulfide	MS Excel = Microsoft Excel
Cr = cromo/chromium	N = nitrogênio/nitrogen
Cu = cobre/copper	Ni = níquel/nickel
EDS = Energy-Dispersive X-ray	O <sub>2</sub> = oxigênio/oxygen
Spectrometry	P = fósforo/phosphorus
EDX = Espectroscopia de Energia	ppm = parte por milhão/part per million
Dispersiva de Raio-X	ref = refratário
esc = escória	RHA = rice husk ash
Fe = ferro/iron	S = enxofre/sulphur
FEA = Forno Elétrico a Arco	SAE = Society of Automotive Engineering
FeO = óxido de ferro/iron oxide	SEM = Scanning Electron Microscopy
g = grama/gram	Si = silício/silicon
GM = gunning mass	SiO <sub>2</sub> = sílica/silica
inc = inclusão	sol = sólido
L = litro/liter	Ti = titânio/titanium
LC = Lingotamento Contínuo	T.O. = total oxygen
liq = líquido	TS = tundish slag
MEV = Microscopia Eletrônica de	wt = weight percent
Varredura	ZrO <sub>2</sub> = óxido de zircônia/zirconia

## 1. INTRODUÇÃO

Durante a produção de aços especiais o teor de inclusões não-metálicas é um dos principais parâmetros controlados para garantir a produção de um aço de alta qualidade (PRETORIUS, 2013; ZHANG, 2006). O controle das inclusões não-metálicas é comumente realizado durante a etapa de refino secundário, sendo realizado por reações entre a escória e o aço líquido. Quando o aço é solidificado em processo de lingotamento contínuo, o distribuidor também pode ser utilizado como mais uma etapa no controle de inclusões, principalmente no controle da reoxidação (HOLAPPA, 2013; SAHAI, 2016). Este fenômeno é responsável por aumentar o oxigênio dissolvido no aço líquido, permitindo a formação de novas inclusões, e assim deteriorando a limpeza obtida na etapa anterior (BESSHO, 1992; HOLAPPA, 2013; PARK, 2004).

O estudo das reações entre a escória e o aço líquido é uma das principais linhas de pesquisa para melhorar os níveis de limpeza do aço. No ambiente industrial, essas reações podem ser afetadas por ruídos presentes no processo. Entre eles, destaca-se a variação da temperatura do aço líquido e da composição química das escórias, desoxidação incorreta, controle ineficaz da reoxidação pelo ar atmosférico e não capacitação dos operadores. Sendo assim, para um melhor entendimento desses fenômenos, a realização de estudos em escala laboratorial é de extrema importância (YU, 2015; PARK, 2008). Com experimentos realizados em laboratório é possível controlar os ruídos citados anteriormente de maneira eficaz e assim obter resultados afetados majoritariamente pelas reações entre escória e aço. Outra vantagem dos experimentos em laboratório é a possibilidade de atingir o equilíbrio termodinâmico. Experimentos com tempo suficiente para atingirem este estágio podem ter seus resultados comparados com os fornecidos por programas de termodinâmica computacional. O software FactSage vem sendo utilizado no Laboratório de Siderurgia da Escola de Engenharia da UFRGS durante os últimos anos, obtendo excelentes trabalhos ao comparar resultados experimentais com o equilíbrio termodinâmico (ROCHA, 2018; REIS, 2014; BIELEFELDT, 2015).

A execução de experimentos em laboratório deve ser acompanhada de um arranjo experimental que garanta as condições para que os resultados sejam confiáveis. Diversos parâmetros devem ser observados e controlados para evitar que ruídos interfiram nos resultados. Caso alguma variável não esteja controlada, é possível que os resultados obtidos não representem a realidade dos fenômenos estudados. Ao iniciar uma linha de pesquisa com escória e aço é de extrema importância a revisão de quais parâmetros devem ser controlados durante os experimentos. Após a escolha de um arranjo experimental é possível iniciar os

estudos com escória e aço em escala laboratorial. Uma das áreas envolvendo estes materiais em crescimento nos últimos anos é a reoxidação do aço líquido durante a metalurgia do distribuidor de lingotamento contínuo (YAN, 2015; KIM 2017).

As interações entre o aço líquido e os materiais empregados no distribuidor necessitam de uma melhor compreensão dos fenômenos envolvidos (YAN, 2015). Consequentemente, um melhor controle da reoxidação nesse estágio do processo de fabricação do aço pode ser obtido. Com o aumento dos níveis de limpeza verificado nos últimos anos na produção de aços especiais, a escória de distribuidor passou a ser vista como uma excelente opção para realização de mais uma etapa de remoção e/ou modificação de inclusões. O conceito de escória ativa começou a ser utilizado na metalurgia do distribuidor, esta escória seria responsável por remover e/ou modificar inclusões nessa etapa do processo. Com essa nova abordagem para escórias de distribuidor, a metalurgia do distribuidor também pode ser definida como uma etapa de refino terciário durante a produção de aços especiais (HOLAPPA, 2013; HOLAPPA, 2009).

Os fenômenos envolvendo a escória de distribuidor e sua relação com a limpeza do aço líquido ainda necessitam de maior entendimento, principalmente em escala laboratorial. Além disso, a casca de arroz é outro material que demanda por estudos que elucidem a sua influência na limpeza do aço (KIM, 2017). Este material é usualmente empregado junto à escória de distribuidor para melhorar o isolamento térmico do aço líquido (KIM, 2017; SARKAR, 2017), porém entre seus efeitos negativos está um aumento na reoxidação e conseqüente deterioração da limpeza do aço no distribuidor (KIM, 2017; SASAI, 2000). Um controle adequado para sua utilização, e eventualmente a remoção deste material deve ser avaliada para se obter uma escória ativa no distribuidor.

Outro material que pode influenciar na reoxidação do aço líquido é a massa refratária utilizada para aumentar a vida útil dos tijolos refratários empregados no distribuidor. Devido a este material estar em contato direto com o aço líquido, podem ocorrer reações entre os dois, levando ao aumento do oxigênio dissolvido (YAN, 2014; MANTOVANI, 2013). Este fenômeno pode causar a formação e/ou modificação de inclusões por reoxidação. Com o aumento do controle da reoxidação no distribuidor, este material ganhou destaque e ainda necessita de um melhor entendimento das suas interações com o aço líquido. Esse material pode se apresentar a base de MgO ou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sendo que a escolha pode impactar nos níveis de reoxidação no distribuidor. Estudos em laboratório são a alternativa ideal para entender essas interações.

Devido ao aumento do controle de inclusões não-metálicas durante a produção de aços especiais, linhas de pesquisa nessa área com experimentos em escala laboratorial se mostram

uma excelente alternativa para o Laboratório de Siderurgia. Experimentos com escória e aço vêm sendo utilizados com muito sucesso para interpretação de fenômenos do refino secundário (TODOROKI, 2004; JIANG, 2008; HE, 2014; KUMAR, 2016; PIVA, 2016). Considerando o sucesso obtido por estes trabalhos, a utilização de uma metodologia similar para entender os fenômenos de um refino terciário no distribuidor é plausível de ser utilizado para validação do arranjo experimental. Além disso, será possível compreender de maneira adequada os fenômenos envolvendo a reoxidação do aço líquido no distribuidor.



## 2. OBJETIVOS E ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

### 2.1 OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo geral avaliar a reoxidação do aço líquido durante a metalurgia do distribuidor em escala laboratorial e sua relação com os materiais (escória de distribuidor, cinza de casca de arroz e massa refratária) presentes nesta etapa do processo.

Objetivos específicos:

- Determinação de um arranjo experimental a ser utilizado no Laboratório de Siderurgia (LaSid) para experimentos com escória e aço a partir de uma revisão na literatura;
- Verificação do efeito de cada parâmetro de experimentos em laboratório sobre a formação de inclusões;
- Verificação de quais parâmetros devem ser mantidos constantes e quais podem sofrer alterações dependendo do objetivo de estudo;
- Validação do arranjo experimental a partir da comparação entre os resultados obtidos no LaSid com a literatura sobre o assunto;
- Avaliação da influência dos materiais utilizados no distribuidor na formação e/ou modificação de inclusões;
- Análise das variações da composição química dos materiais e do aço após os experimentos a fim de identificar as principais fontes de oxigênio.
- Realização de cálculos termodinâmicos com o software FactSage v7.1 para comparação dos resultados experimentais com o equilíbrio termodinâmico.
- Análise das inclusões formadas a partir dos seguintes parâmetros: densidade, composição química, tipo e tamanho das inclusões formadas e/ou modificadas por reoxidação.

## 2.2 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Essa dissertação foi estruturada de modo a utilizar dois artigos científicos publicados em periódicos internacionais (classificados pela CAPES) nos moldes estabelecidos pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M) da UFRGS. Primeiramente, são apresentadas uma introdução geral (Capítulo 1), objetivos (Capítulo 2) e a revisão da literatura (Capítulo 3) aprofundada levando em consideração o conteúdo dos artigos. Na sequência, os Capítulos 4 e 5 apresentam os artigos publicados em seu conteúdo original, apenas a formatação foi modificada para atender os padrões definidos para dissertações do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M). O primeiro artigo (Capítulo 4) foi publicado no Journal of Materials Research & Technology (Qualis CAPES Engenharias II A1 - 2018) e o segundo (Capítulo 5) na Steel Research International (Qualis CAPES Engenharias II A1 - 2018). Após a apresentação destes trabalhos, o Capítulo 6 consiste na integração entre os dois artigos. Nesta parte é feita a conexão entre os artigos mostrando a sequência e a importância da utilização dos trabalhos de forma conjunta. Ao final, são apresentadas as conclusões gerais (Capítulo 7) e sugestões para trabalhos futuros (Capítulo 8).

### 3. REVISÃO DA LITERATURA

Esta parte do trabalho foi dividida em duas sessões principais. Primeiramente, é apresentada uma revisão de experimentos com escória e aço em laboratório, destacando sua importância na obtenção de conhecimentos sobre a remoção/modificação de inclusões pela escória. A segunda parte tem como objetivo apresentar conceitos sobre o processo de fabricação do aço, tendo como foco principal o equipamento distribuidor e sua relação com a reoxidação do aço líquido nesta etapa do processo.

#### 3.1 EXPERIMENTOS EM ESCALA DE LABORATÓRIO

O subitem 3.1 foi dividido de modo a primeiramente apresentar os conceitos referentes a escórias, pó de cobertura e inclusões não-metálicas. Após esta parte é feita uma revisão sobre a influência da composição química das escórias nas inclusões não-metálicas. Nesta etapa foram selecionados trabalhos executados em escala de laboratório por ser a mesma condição utilizada nos experimentos deste trabalho.

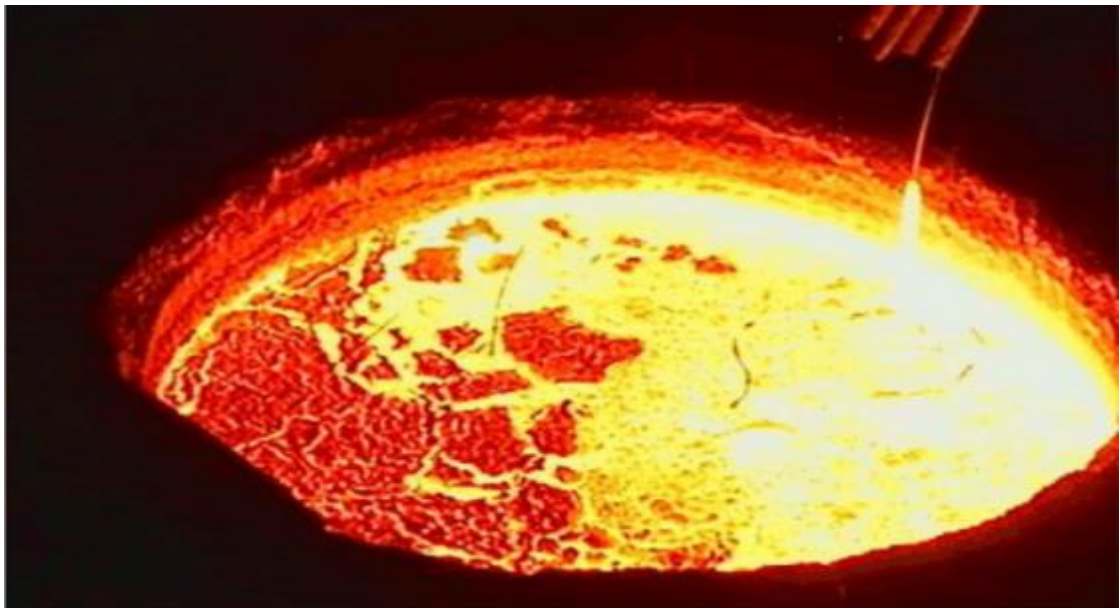
##### **3.1.1 Escórias de refino secundário e distribuidor; pó de cobertura e inclusões não-metálicas**

Durante o processo de fabricação do aço, a etapa de refino secundário se destaca por ser responsável por apresentar reações entre a escória e o aço líquido, as quais permitem a obtenção de um produto de alta qualidade. Durante a etapa de refino, ocorrem eliminação de impurezas, ajuste da composição química e ajuste da temperatura do aço líquido (MOURÃO, 2007). Visando um melhor entendimento e posterior melhoria de processo industrial, uma excelente alternativa é a realização de experimentos com aço e escória em fornos de laboratório. Nestes experimentos é possível reproduzir com fidelidade as reações entre aço líquido e escória, com a vantagem de ser possível um melhor controle de fatores como composição do aço, composição da escória, temperatura do aço e controle da atmosfera. Em ambiente industrial, essas propriedades podem sofrer variações, afetando as reações entre escória e aço líquido.

As escórias do refino secundário e do distribuidor são compostas de óxidos básicos, ácidos e anfóteros. Entre as principais funções das escórias estão: absorver impurezas (REIS, 2014; ROCHA, 2017), evitar a reoxidação (FRUEHAN, 2004) e proteger termicamente o aço líquido (FRUEHAN, 2004). Escórias de refino secundários podem ser formadas a partir da adição de materiais como cálcio aluminatos (~45% CaO e 53% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), cal calcítica (~98%

CaO) e cal dolomítica (~58% CaO e 39% MgO). Além destes materiais, reações de desoxidação e desgaste do material refratário podem contribuir na formação e composição química das escórias de refino secundário (PRETORIUS, 1998). Com relação a escória de distribuidor, sua formação pode ser devido à passagem de escória da panela para o distribuidor ou pela adição de escória sintética (SAHAI, 2016). A utilização de escórias sintéticas também é visualizada em operações do refino secundário. Entre suas vantagens está a rápida dissolução da mesma, antecipando as reações de refino entre escória líquida e aço líquido. As escórias pré-fundidas também podem trazer vantagens como o aumento da vida útil do material refratário (WÖHRMEYER, 2011).

Dois tipos de sistemas de escórias são comumente utilizados. O sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO(-CaF}_2\text{)}$  e o sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  (WANG, 2016; PRETORIUS, 1998). A Figura 3.1 mostra um exemplo da aparência de uma escória de refino secundário em uma panela siderúrgica e a Figura 3.2 a de uma escória de distribuidor com adição de casca de arroz durante a operação de lingotamento contínuo.



**Figura 3.1** Escória utilizada em processo de refino secundário.

Fonte: Bielefeldt (2005)



**Figura 3.2** Escória de distribuidor com adição de casca de arroz durante a operação do lingotamento contínuo.

Fonte: Bielefeldt (2005)

As escórias com adição de fluorita ( $\text{CaF}_2$ ), de maneira geral costumam apresentar valores entre 10 a 20% em massa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e no máximo 12% de  $\text{CaF}_2$ . Nestas composições a fluorita acaba por exercer o papel de principal fluxante da escória. Para valores mais elevados de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (~25%), a fluorita é adicionada em valores de até 5% em massa, agindo como fluxante inicial, e após a alumina acaba por ser o elemento com maior efeito fluxante (PRETORIUS, 1998). As escórias com fluorita apresentam alta basicidade e possuem como características: boa desoxidação, boa dessulfuração e boa capacidade para remover inclusões (WANG, 2016; PRETORIUS, 1998; SUI TO, 1996). A adição de fluorita é benéfica para algumas propriedades da escória, como por exemplo a redução da viscosidade, a qual pode melhorar a remoção de inclusões (ROCHA, 2017; PRETORIUS, 1998). Todavia é preciso levar em conta problemas ambientais pela presença do flúor na escória e o aumento do desgaste do refratário caso as saturações da escória não sejam observadas com atenção. Estes fatores acabam por exigir elevada atenção quanto a utilização de fluorita em escórias de refino secundário (WANG, 2016; SUI TO, 1996; PRETORIUS, 1998).

Escórias que não apresentam  $\text{CaF}_2$  em sua composição, podem apresentar altos valores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (entre 20 e 30% em massa), além de teores de  $\text{SiO}_2$  abaixo de 20%. Nessa configuração, é possível atingir melhores resultados para a solubilidade do  $\text{CaO}$  (PRETORIUS,

1998). Essas escórias possuem baixo ponto de fusão, baixa viscosidade e podem melhorar a limpeza inclusionária do aço (WANG, 2016; YOON, 2002).

Durante a operação do distribuidor, pó de cobertura pode ser adicionado junto à escória de distribuidor para aumentar a proteção térmica do aço líquido. Entre os materiais mais utilizados para esta função está a cinza de casca de arroz. Apesar de apresentar uma excelente capacidade para proteção térmica, este material a base de  $\text{SiO}_2$  pode aumentar a reoxidação do aço líquido nesta etapa do processo devido a reação entre este óxido e o alumínio dissolvido no aço líquido. Uma alternativa a este material é a utilização de pó de cobertura a base de  $\text{MgO}$ . Porém, este material também pode apresentar redução do óxido  $\text{MgO}$ , fornecendo oxigênio para o aço líquido e conseqüentemente apresentando eventos de reoxidação no distribuidor (SAHAI, 2007).

Um dos principais parâmetros utilizados para quantificar a limpeza do aço é o controle de inclusões não-metálicas. Entre as propriedades das inclusões que devem ser olhadas com atenção se destacam: composição, tamanho, morfologia e distribuição (PRETORIUS, 2013). A demanda por aços limpos aumenta a cada ano, e assim o controle de inclusões se torna cada vez mais importante para obtenção de aços de qualidade elevada (ZHANG, 2003). Além disso dependendo da aplicação final do produto, somente garantir um baixo teor de oxigênio total (<7 ppm) não é suficiente. Para se obter uma excelente vida em fadiga em aços para rolamentos e engrenagens por exemplo, é necessário um elevado controle da população de inclusões. Nestes casos não é desejado inclusões de maior tamanho que podem causar a falha do material com pouco tempo de operação (LI, 2016)

As inclusões não-metálicas encontradas em aços são comumente divididas em dois tipos (KIESSLING, 1978):

- a) Inclusões endógenas: formadas nas reações de refino ou no resfriamento do aço (por precipitação). Estão relacionadas com as reações dos elementos adicionados que possuem alta afinidade com oxigênio, enxofre e nitrogênio (KIESSLING, 1978).
- b) Inclusões exógenas: geralmente formadas por quebra ou desgaste do refratário, arraste de escória, pó de molde ou pó de cobertura do distribuidor, entre outros fatores. Possuem formato irregular e ocorrem esporadicamente (KIESSLING, 1978).

Outro conceito utilizado para classificar as inclusões não-metálicas é a divisão das mesmas devido ao momento de sua formação. Nesta classificação elas podem ser divididas em inclusões primárias e secundárias (COSTA E SILVA, 2018).

a) Inclusões primárias: inclusões formadas no aço líquido. Dois fatores importantes a serem avaliados nestas inclusões são o mecanismo de formação e a morfologia (COSTA E SILVA, 2018).

b) Inclusões secundárias: inclusões formadas durante a solidificação do aço. São causadas principalmente pela diminuição da solubilidade de óxidos e sulfetos devido ao abaixamento da temperatura na solidificação (COSTA E SILVA, 2018).

O efeito das inclusões no desempenho e nas propriedades dos aços são bem conhecidos. Inclusões de óxidos e de sulfetos, em geral, têm efeito negativo nas propriedades mecânicas como resistência à fadiga, dureza, ductilidade e conformabilidade. Um controle adequado das inclusões pode diminuir seus efeitos negativos e até obter efeitos positivos em algumas propriedades (HOLAPPA, 1995).

As inclusões são removidas geralmente por absorção pela escória. Na produção de aço, a remoção ocorre no refino secundário, distribuidor e molde do lingotamento contínuo. O processo de remoção é realizado em três passos: (i) flotação, (ii) separação, (iii) dissolução (VALDEZ, 2006). O primeiro passo envolve o transporte da inclusão até a interface aço/escória. Na interface estão presentes tensões superficiais que precisam ser atingidas para realizar a separação da inclusão do aço líquido e sua estabilização na interface aço/escória. Por último, a inclusão é considerada removida quando a mesma é totalmente incorporada à escória (REIS, 2014; VALDEZ 2006).

### **3.1.2 Revisão da literatura sobre experimentos com aço e escória em escala de laboratório para o estudo de inclusões**

O primeiro passo para a realização de experimentos com aço e escória consiste em uma revisão da literatura sobre assunto. Uma boa alternativa é o uso de tabelas comparando diversos parâmetros que devem ser considerados na hora da realização dos experimentos. Essa estratégia foi utilizada no Laboratório de Siderurgia quando foram iniciados experimentos sobre tratamento com cálcio utilizando a infraestrutura do laboratório (BIELEFELDT, 2009). A mesma metodologia foi utilizada para a revisão da literatura visando os novos experimentos com escória e aço que serão conduzidos no mesmo laboratório. Nesta parte do trabalho serão apresentados artigos sobre o assunto e o objetivo de cada trabalho. O foco desta revisão será a influência das propriedades das escórias na remoção e/ou modificação das inclusões não-metálicas. Posteriormente, será avaliado a influência de cada parâmetro utilizado nos experimentos para obtenção de um arranjo experimental. A Tabela 3.1 apresenta os artigos

selecionados em ordem crescente de publicação. Na sequência uma breve revisão com os principais resultados encontrados nos trabalhos será apresentada.

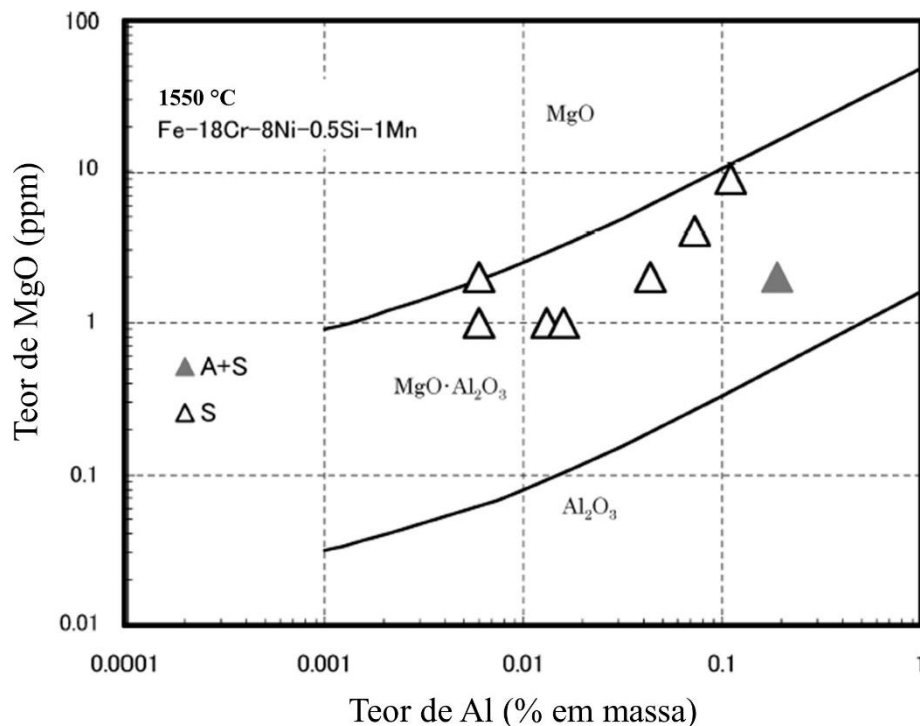
**Tabela 3.1** Experimentos desenvolvidos em laboratório com escórias para o estudo de inclusões de diferentes aços.

<b>Autor</b>	<b>Ano</b>	<b>Objetivos</b>
Todoroki <i>et al.</i>	2004	Efeito da sílica sobre as inclusões.
Park	2008	Formação de inclusões de espinélio pela quantidade de $Al_2O_3$ nas inclusões.
Jiang <i>et al.</i>	2008	Formação de inclusões $MgO-Al_2O_3$ variando a composição química da escória.
Jiang <i>et al.</i>	2010A	Evolução do formato das inclusões em escória de alta basicidade.
Jiang <i>et al.</i>	2010B	Controle do formato das inclusões ao longo do tempo variando teor $Al_2O_3$ .
Wang <i>et al.</i>	2011	Formação de inclusões em escória de alta basicidade e alto $Al_2O_3$ .
Jiang <i>et al.</i>	2012	Formação e remoção de inclusões utilizando escórias de alta e baixa basicidade.
Jiang <i>et al.</i>	2014	Formação de inclusões de baixo ponto de fusão com escória de alta basicidade.
He <i>et al.</i>	2014	Formação de inclusões deformáveis com $SiO_2$ e $MnO$ .
Yu <i>et al.</i>	2015	Efeito da basicidade em inclusões de baixo ponto de fusão.
Kumar <i>et al.</i>	2016	Transferência de cálcio da escória para o aço e para inclusões.
Wang <i>et al.</i>	2016	Efeito da $Al_2O_3$ e basicidade na composição das inclusões de $Al_2O_3-SiO_2$ .
Piva <i>et al.</i>	2016	Efeito da composição da escória na composição das inclusões com o tempo.
Li <i>et al.</i>	2016	Dois tipos de cadinho para comparar efeito do refratário nas inclusões.

Todoroki *et al.* (2004) realizaram experimentos para determinar o efeito da sílica na formação de espinélios de  $MgO-Al_2O_3$  em aços inoxidáveis austeníticos. Foram fundidos 500 g de aço em cadinho de  $MgO$  à 1550 °C em um forno resistivo com passagem de gás argônio. Após a fusão, foram adicionados alumínio e 40 g de fluxantes no banho líquido. A escória



utilizada possuía 10,6% em massa de  $\text{SiO}_2$  em sua composição. Os resultados foram comparados com outro estudo dos mesmos autores em um experimento com escória sem sílica (TODOROKI, 2003). Após a adição de alumínio e fluxantes, retirou-se amostras em tempos de 1, 5, 30, 60, 90 e 120 minutos. As inclusões foram analisadas via Microscopia Eletrônica de Varredura equipada com Espectroscopia por Dispersão de Energia (MEV/EDX). Após 30 minutos, os dois experimentos (0% e 10%  $\text{SiO}_2$ ) apresentavam inclusões de espinélio de  $\text{MgO}\text{-Al}_2\text{O}_3$  e, após 90 minutos, somente o experimento com 10% de sílica na escória ainda apresentava este tipo de inclusões. O experimento sem sílica apresentava inclusões de  $\text{CaO}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ . A sílica se mostrou responsável por controlar o aumento da quantidade de  $\text{MgO}$  nas inclusões, mantendo as inclusões na forma de espinélio e não permitindo a modificação para inclusões de  $\text{CaO}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  (TODOROKI, 2004). O autor se utiliza de diagramas de estabilidade de espinélios para comparar os resultados experimentais com o equilíbrio termodinâmico. A Figura 3.3 apresenta resultados com base no diagrama de estabilidade.

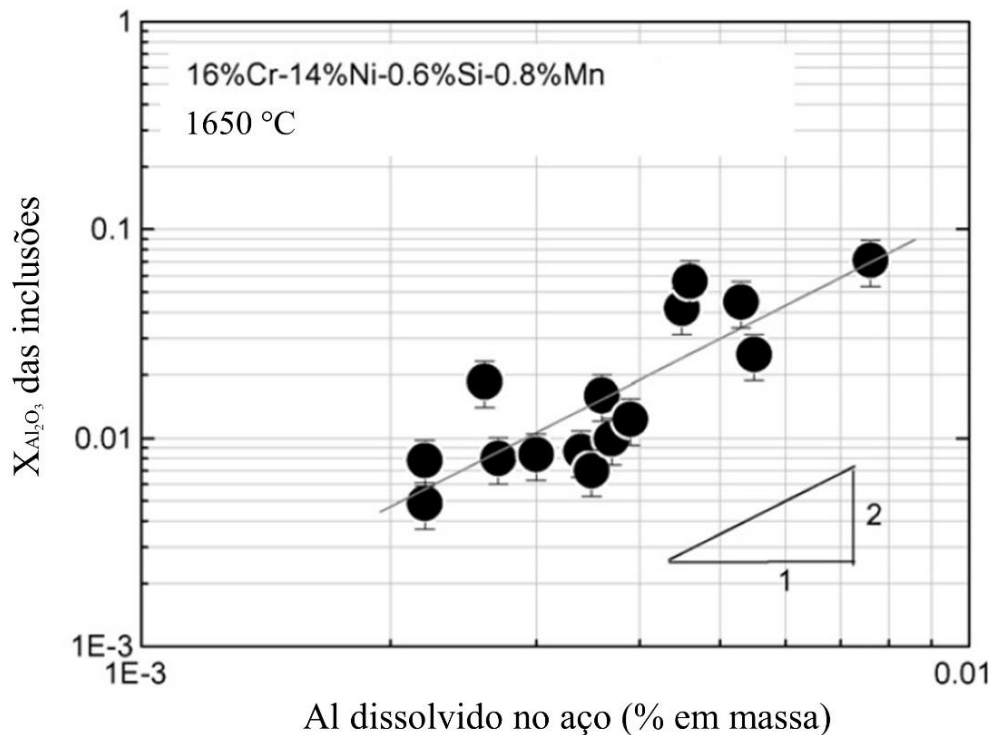


**Figura 3.3** Diagrama de estabilidade das inclusões para os experimentos com 10,6% de  $\text{SiO}_2$ . A: Alumina; S: Espinélio.

Fonte: Todoroki (2004).

A partir do diagrama de estabilidade (Figura 3.3) fica claro que para a composição de escória utilizada nos experimentos, as inclusões formadas se encontram predominantemente na região de estabilidade para formação de espinélios.

Park (2008) utilizou experimentos em laboratório e resultados de uma usina siderúrgica para determinar os mecanismos de formação das inclusões de espinélio para um aço inoxidável austenítico. Em escala laboratorial, foi analisada a relação entre o teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nas inclusões e o teor de alumínio presente no aço. O autor encontrou um crescimento linear entre esses dois fatores, confirmando a base teórica utilizada. A Figura 3.4 apresenta a correlação encontrada no trabalho.



**Figura 3.4** Efeito do Al dissolvido no aço na quantidade de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nas inclusões formadas na temperatura de 1650 °C.

Fonte: Park (2008).

A análise da Figura 3.4 mostra uma boa correlação entre os parâmetros, confirmando que o aumento no teor de alumínio dissolvido no aço é responsável pelo aumento da quantidade de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nas inclusões. O aumento da alumina acaba por influenciar a formação de espinélios durante o processo de refino secundário. Utilizando os fundamentos obtidos em escala laboratorial, o autor aplicou os conhecimentos em dados industriais. A conclusão obtida ao final do trabalho foi que para teores acima de 20% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nas inclusões foi observado a presença

de cristais de espinélios nas amostras após a solidificação. O modelo que o autor apresenta para a formação dos cristais pode ser visto em detalhes na referência (PARK, 2008).

Jiang *et al.* (2008) pesquisaram a formação de inclusões de MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no refino de aços de alta resistência e baixa liga (42CrMo) com escória no sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO. Neste experimento foram fundidos 150 g de aço e 30 g de escória em um cadinho de MgO na temperatura de 1600 °C. Foi utilizado um forno resistivo com passagem de gás argônio. Primeiramente, foi realizado um experimento para determinar o tempo de equilíbrio entre o metal e a escória. Com base nos resultados, foi estabelecido 90 minutos como o tempo necessário para se atingir o equilíbrio termodinâmico. O próximo passo foi a realização de sete experimentos com diferentes composições de escória para analisar a formação de inclusões constituídas de MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. As escórias estudadas apresentaram variação na basicidade binária, teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e teor de MgO. As composições das escórias utilizadas foram sumarizadas na Tabela 3.2.

**Tabela 3.2** Composição química e basicidade binária das escórias utilizadas nos experimentos. Adaptado de Jiang (2008).

Experimento	CaO (% em massa)	SiO <sub>2</sub> (% em massa)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% em massa)	MgO (% em massa)	Basicidade Binária (B <sub>2</sub> )
1	54,69	18,50	18,74	7,38	2,9
2	45,66	15,20	27,58	10,96	3,0
3	34,76	11,28	46,01	6,98	3,1
4	50,77	10,74	27,38	10,00	4,7
5	35,87	7,21	43,85	12,31	5,0
6	52,66	8,10	27,22	11,22	6,5
7	38,05	5,72	44,71	11,05	6,6

Este trabalho apresenta uma grande variedade de composições e mostra a versatilidade que pode ser obtida com experimentos em laboratórios. Condições de baixa e alta alumina, além de uma grande variação no teor de basicidade podem ser estudados a fim de obter o conhecimento específico sobre a formação de determinado tipo de inclusão. Neste trabalho, o foco era a formação de espinélios.










Os resultados mostraram que o aumento de Mg no aço líquido levou ao aumento da quantidade de MgO nas inclusões. Esse aumento levou a transformação das inclusões de espinélio de globulares para angulares. Além da formação deste tipo de inclusão, foi identificado que se houver cálcio disponível dissolvido no aço líquido, é possível formar

inclusões globulares novamente mesmo com o aumento de Mg no banho líquido. Assim como Todoroki (2004), também foi possível mostrar o efeito da sílica em estabilizar a existência de inclusões de espinélio. O autor também se utilizou de diagramas de estabilidade para confrontar os resultados experimentais com o equilíbrio termodinâmico. Os resultados obtidos estavam de acordo, validando a formação de espinélios devido às composições de escória utilizadas no trabalho.

Jiang *et al.* (2010A) estudaram a transformação de inclusões no aço líquido ao utilizar escórias de alta basicidade ( $B_2 = 6$ ). Os autores realizaram experimentos em escala de laboratório retirando amostras nos tempos de 30, 60, 90 e 180 minutos. Os resultados mostraram que as inclusões iniciais de MgO e espinélio foram modificadas para inclusões de CaO-MgO- $Al_2O_3$ . A termodinâmica computacional, através do programa FactSage, foi utilizada a partir de diagramas de estabilidade para verificar a presença de inclusões de espinélio e cálcio aluminatos nos experimentos. As inclusões encontradas nos resultados experimentais se encontraram nos respectivos campos nos diagramas de estabilidade utilizadas. Este resultado mostrou uma equivalência entre o tipo de inclusão esperado no equilíbrio termodinâmico e o tipo de inclusão observado nos resultados experimentais.

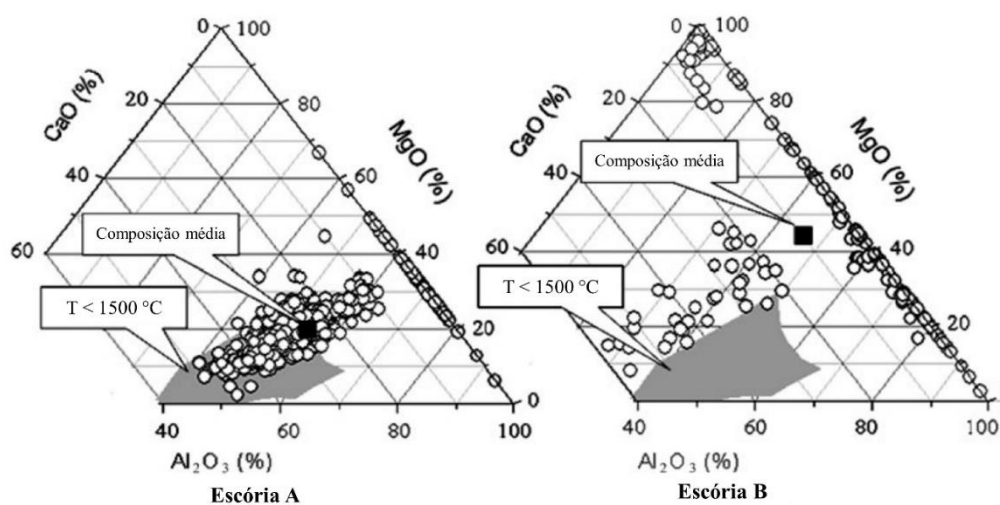
Jiang *et al.* (2010B) estudaram o efeito de escórias com alta basicidade e alta alumina na formação e modificação de inclusões. Foram utilizadas duas escórias (A e B) com basicidade binária 7, variando o teor de alumina. A escória A apresentou 40% em massa de alumina enquanto que a escória B apresentou 30%. Foi utilizado um forno resistivo com passagem de gás argônio. Foram fundidos 100 g de aço, 50 g de escória e ferroliga de alumínio em cadinho de MgO a uma temperatura de 1600 °C. Foram retiradas amostras em tempos de 30, 60, 90 e 180 minutos, totalizando 29 amostras. As mesmas foram resfriadas em água e as inclusões foram analisadas via MEV/EDX. A Tabela 3.3 apresenta a evolução no formato das inclusões nos experimentos.

**Tabela 3.3** Evolução do formato das inclusões. Adaptado de Jiang (2010B).

<b>Espécie Inclusionária</b>	<b>30 min</b>	<b>60 min</b>	<b>90 min</b>	<b>180 min</b>
MgO- $Al_2O_3$			-	-
MgO				-
CaO-MgO- $Al_2O_3$				

Nas duas escórias foram encontradas inclusões similares dos sistemas  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ . A presença de cálcio ajudou a transformar as inclusões de formato retangular para esférica. Inclusões de  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgO}$  formaram uma camada de  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$  que acabou por torná-las esféricas. A quantidade de  $\text{CaO}$  nas inclusões aumentou ao longo do tempo, ao passo que o  $\text{MgO}$  diminuiu e o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se manteve praticamente constante. Após 90 minutos, as inclusões eram em sua maioria de  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$  esféricas e de baixo ponto de fusão. O efeito da alumina interferiu na quantidade de inclusões de  $\text{MgO}$ . A escória B, com menos alumina, mostrou um número maior de inclusões deste tipo. Esse efeito se deu devido à escória B apresentar  $\text{MgO}$  saturado na escória, assim a atividade do  $\text{Mg}$  era maior, propiciando a formação de inclusões de  $\text{MgO}$ .

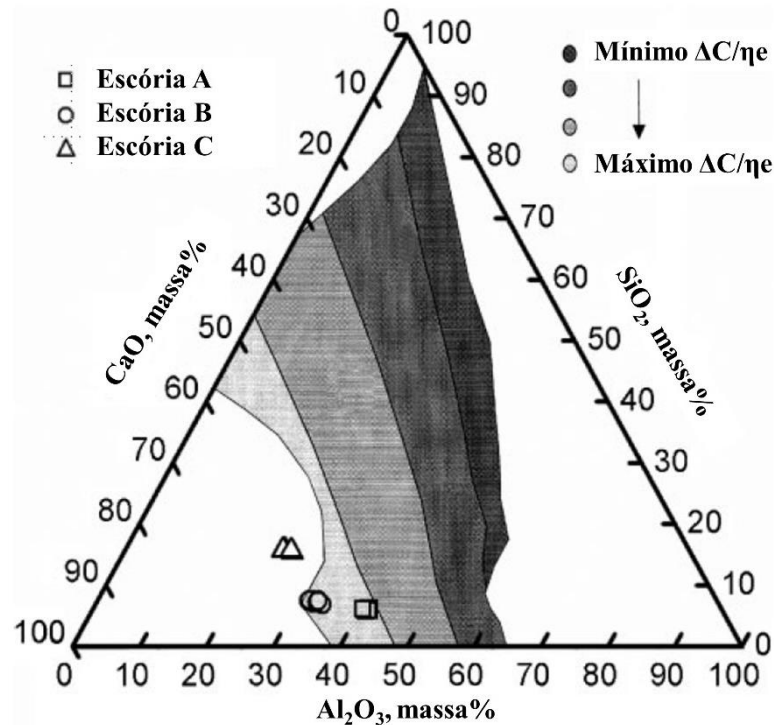
Wang *et al.* (2011) realizaram ensaios em laboratório e na indústria nas mesmas condições que Jiang (2010B): alta basicidade e variação de alumina. Foram obtidos resultados semelhantes, ao aumentar a basicidade de 5 (escória B) para 7 (escória A) e a quantidade de alumina de 20 (escória B) para 40% (escória A) em massa. A utilização da escória A apresentou 81,7% de inclusões no sistema  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$  de baixo ponto de fusão, enquanto que a escória B teve 24,4% de inclusões localizadas nessa região do diagrama. A Figura 3.5 é apresentada para ilustrar a composição das inclusões em diagramas ternários do sistema  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ . A utilização da escória A apresenta diversas inclusões na região líquida do diagrama. Ao passo que a escória B tem inclusões de variadas composições, em sua maioria fora da região líquida.



**Figura 3.5** Composição das inclusões nos experimentos representadas no diagrama ternário  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ . Região com inclusões líquidas ( $T < 1500\text{ }^\circ\text{C}$ ) destacado em cinza claro.

Fonte: Wang (2011).

Jiang *et al.* (2012) estudaram o efeito da basicidade binária e da alumina para atingir uma boa limpeza e inclusões de baixo ponto de fusão. Foram estudadas três escórias: A ( $B_2=7$  e  $Al_2O_3=40\%$ ), B ( $B_2=7$  e  $Al_2O_3=30\%$ ) e C ( $B_2=3,5$  e  $Al_2O_3=25\%$ ). Durante o experimento foram fundidos 100 g de aço e 50 g de escória na temperatura de 1600 °C em cadinho de MgO. Foi utilizado um forno resistivo com passagem de gás argônio. As amostras foram mantidas por 90 minutos na temperatura indicada e resfriadas em água. A população de inclusões foi analisada por MEV/EDX. As inclusões presentes nos experimentos com escória A e B apresentaram formato esférico de acordo com estudos anteriores (Jiang, 2010B; Wang, 2011). Com a escória A, as inclusões eram em sua maioria de baixo ponto de fusão, enquanto na escória B houve maior número de inclusões de MgO. Isso ocorreu devido a maior quantidade de alumina da escória A, diminuindo o ponto de fusão das inclusões, e pelo fato da escória B apresentar saturação do MgO na escória, aumentando a atividade do Mg. A escória C apresentou grande número de inclusões com formato irregular e distantes da zona de baixo ponto de fusão. O autor se utiliza da Figura 3.6, apresentada primeiramente por Valdez (2006) para verificar a capacidade de cada escória em dissolver inclusões de  $Al_2O_3$  e espinélios.



**Figura 3.6** Capacidade de escórias para a dissolução de inclusões de alumina na temperatura de 1600 °C.

Fonte: Jiang (2012).

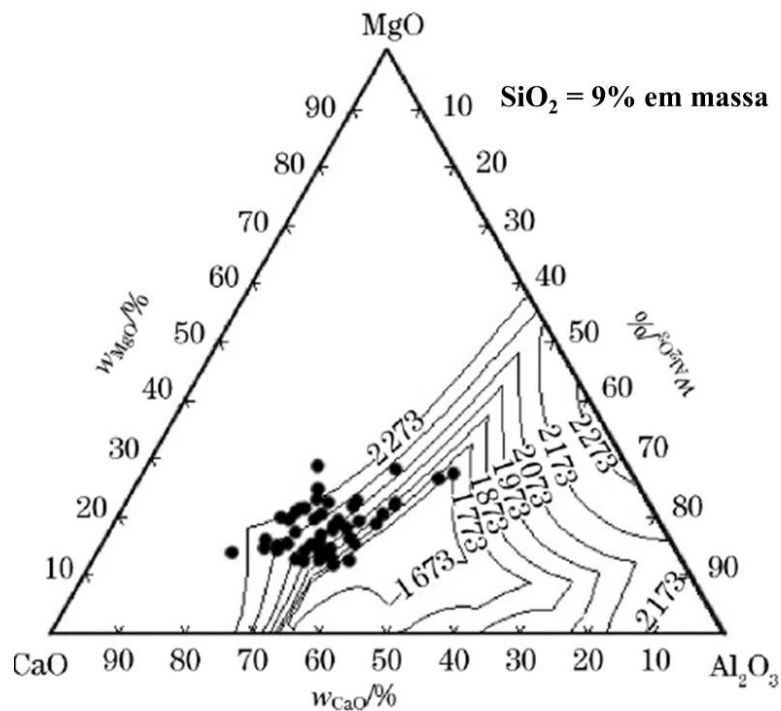
A Figura 3.6 apresenta regiões do diagrama ternário CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e compara a capacidade de remover inclusões da escória, a partir da sua composição química (VALDEZ, 2006; JIANG, 2012). Quanto mais clara a região do diagrama, maior a capacidade de dissolução de inclusões de alumina pela escória. As escórias A e B se encontram na mesma região e apresentam forte capacidade de dissolução. A escória C se encontra fora da região líquida a 1600 °C e não é favorável para dissolução.

Jiang *et al.* (2014) realizaram experimentos em escala de laboratório para verificar a formação de inclusões de baixo ponto de fusão em um aço desoxidado com alumínio. Os autores utilizaram cadinhos de ZrO<sub>2</sub> e comparam os resultados com trabalhos prévios deste grupo de pesquisa utilizando cadinhos de MgO (JIANG, 2010A). A composição química da escória variou a basicidade binária entre 6 e 8, já os teores de alumina foram variados entre 40 e 45%. Foram coletadas amostras nos tempos de 30, 60, 90 e 180 minutos para verificar a modificação das inclusões ao longo do tempo. De modo geral a maioria das inclusões se encontraram no sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> de tamanho inferior a 5µm. As amostras com tempo de 30 minutos apresentaram uma grande distribuição no diagrama ternário do sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>. Com o passar do tempo, as amostras de tempo 60, 90 e 180 minutos tiveram a composição química das inclusões concentradas na região de baixo ponto de fusão do diagrama ternário. Além disso, os resultados obtidos no cadinho de ZrO<sub>2</sub> mostrou que a utilização deste material possibilitou a transformação para inclusões de baixo ponto de fusão mais rápido quando comparado a utilização de cadinhos de MgO. Também não foi verificado uma degradação do nível de limpeza inclusionária nos experimentos com cadinho de ZrO<sub>2</sub>.

He *et al.* (2014) estudaram os efeitos da composição química da escória na formação de inclusões dúcteis de baixo ponto de fusão em aços especiais para arame de pneu. A escória utilizada nos experimentos apresentou a seguinte composição: CaO: 40%, SiO<sub>2</sub>: 40%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 10 e MgO: 10%. Quatro experimentos em escala de laboratório com tempos de 30, 60, 90 e 180 minutos foram realizados em um forno resistivo. A partir destes tempos os autores definiram o tempo de 60 minutos, basicidade binária entre 1 e 1,2 e teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre 3 e 9% como a configuração que obteve os melhores resultados com relação a formação de inclusões de baixo ponto de fusão no sistema MnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Os parâmetros da escória citados previamente foram então reproduzidos na indústria para validação dos dados. Os resultados na indústria foram os mesmos observados em escala laboratorial, com a formação de inclusões dúcteis de baixo ponto de fusão.

Yu *et al.* (2015) pesquisaram o efeito de escórias com basicidade binária entre 3,5 e 5 sobre a formação de inclusões de baixo ponto de fusão. Foram realizados testes em forno de

laboratório e na indústria. Os experimentos foram realizados em um forno resistivo com passagem de gás argônio. Foram fundidos 200 g de aço e 40 g de escória em cadinho de MgO na temperatura de 1600 °C. As amostras foram mantidas nesta temperatura por 90 minutos para atingir o equilíbrio entre aço e escória, então as mesmas foram resfriadas em água. Para análise de inclusões aplicou-se a técnica de MEV/EDX. Os resultados em laboratório mostraram que o uso de escória com basicidade 4,5 e 20% em massa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  poderia ser utilizado para manter as inclusões fora da região de baixo ponto de fusão do sistema  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ . Na sequência, foram realizados testes industriais para comparar o comportamento das inclusões utilizando a composição química mencionada anteriormente. A Figura 3.7 apresenta a composição química das inclusões fora da região líquida no diagrama pseudo-ternário  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$  após o processo de refino secundário.



**Figura 3.7** Composição química das inclusões após o refino secundário distribuídas no sistema  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ . Temperatura em Kelvin.

Fonte: Yu (2015).

Kumar *et al.* (2016) estudaram os mecanismos sobre a transferência de cálcio da escória para o aço, e do aço para a inclusão. Foram feitos experimentos em dois tipos de cadinho, MgO e  $\text{ZrO}_2$ . Nos experimentos em cadinho de MgO a adição da escória foi realizada após a fusão do aço, ao passo que no de  $\text{ZrO}_2$ , a adição foi feita antes da fusão do aço. O experimento



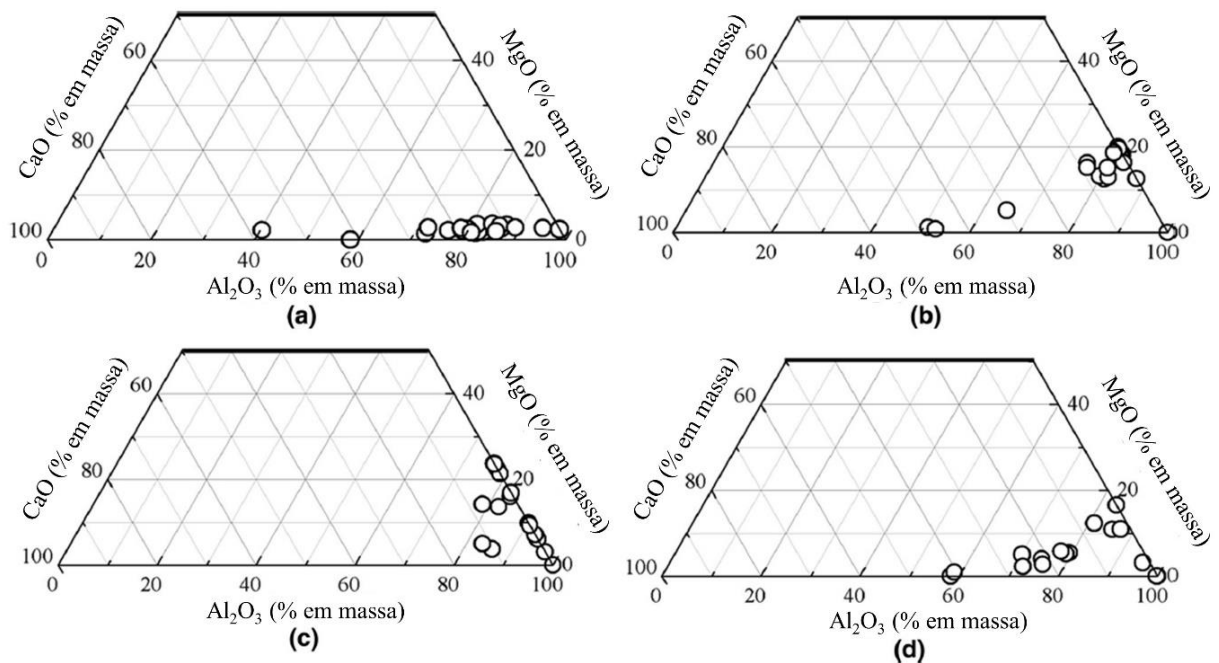
realizado com adição antes da fusão apresentou um menor valor no teor de oxigênio total. Isso se deu devido ao fato da escória fundir antes do aço, cobrindo partes do aço sólido e assim ocorrendo uma melhor limpeza inclusionária. Os resultados sobre a transferência de cálcio mostraram uma competição entre a redução de CaO e MgO. Sendo a redução de MgO mais favorável em alguns casos, com isso, diminuindo a quantidade de cálcio no banho líquido reduzido a partir da escória.

Wang *et al.* (2016) estudaram o efeito da alumina e da basicidade binária na limpeza de aços inoxidáveis. Foi utilizado um forno de indução com passagem de gás argônio para fundir 400 g de aço em um cadinho de MgO na temperatura de 1600 °C. Após a fusão foi adicionado 70 g de escória e foram retiradas amostras após 15, 30, 45, 60 e 90 minutos. As amostras foram resfriadas em água e as inclusões analisadas via MEV/EDX. Os resultados mostraram que, em basicidade maiores que 2,5, a transição para inclusões de baixo ponto de fusão do sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MgO foi acelerada. As escórias de alta basicidade apresentaram um bom poder desoxidante e boa capacidade para absorver inclusões. Com o aumento da basicidade, houve aumento de alumínio dissolvido do aço líquido, favorecendo a formação de inclusões de MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Em níveis iguais de basicidade e variando o teor de alumina, as inclusões evoluíram para o sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MgO ao invés de espinélios no experimento com maior teor de alumina. Quando o conteúdo de alumina foi maior que 21% em massa na composição da escória, houve um aumento no teor de oxigênio total, além de um efeito negativo na capacidade de absorver inclusões.

Piva *et al.* (2016) investigaram os efeitos da composição química da escória nas reações aço-escória e aço-inclusões. Os autores utilizaram macros no software termodinâmico FactSage para desenvolver modelos cinéticos das reações citadas anteriormente. Uma escória alta alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 35%) e outra baixa alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 8%) foram testadas em laboratório e comparados com os resultados obtidos com o programa FactSage. As composições químicas do aço e das inclusões durante os diferentes tempos analisados nos experimentos estavam de acordo com os mesmos resultados obtidos com as simulações via macros do FactSage. Este resultado mostra a importância no uso do FactSage para prever as reações comumente encontradas em processos industriais. A aproximação dos resultados do software com os experimentais serve de apoio para validação dos modelos termodinâmicos e/ou cinéticos desenvolvidos.

Li *et al.* (2016) investigaram a formação e evolução de inclusões em aços especiais de ultrabaixo oxigênio, retirando amostras desde a etapa de refino secundário até o lingotamento contínuo. Um dos fatores estudados foi a influência do material refratário da panela. Para isso

foram realizados testes em laboratório utilizando cadinhos de MgO e de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para avaliar o impacto do refratário na formação das inclusões. Foram fundidos 1000 g de aço em um forno de indução a vácuo com passagem de gás com alta pureza. Foi estabelecida a temperatura de 1600 °C. Após a fusão do aço, foram adicionadas alumina e 50 g de escória de basicidade 4,5 e 8,2. Em um dos experimentos com cadinho de MgO não foi adicionada escória. Após 25 minutos, o aço líquido foi solidificado em moldes de ferro fundido, produzindo pequenos lingotes usados posteriormente para análise de inclusões via MEV/EDX. A composição química das inclusões encontradas nestes experimentos foi plotada em diagramas CaO-MgO- $\text{Al}_2\text{O}_3$  para verificar o comportamento das mesmas devido a utilização de cadinhos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou MgO. A Figura 3.8 sumariza os resultados encontrados.



**Figura 3.8** Variação da composição química das inclusões devido ao cadinho utilizado e presença de escória após 25 minutos. Composições plotadas em diagrama ternário do sistema CaO-MgO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . a) Cadinho de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com escória de basicidade 4,5; b) Cadinho de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com basicidade 8,2; c) Cadinho de MgO sem escória; d) Cadinho de MgO com basicidade

3,4.

Fonte: Li (2016).

Os resultados mostraram que após 25 minutos, o experimento no cadinho de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com escória de basicidade 4,5 (Figura 3.8a) apresentava inclusões de CaO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Na presença de escória com basicidade 8,2 (Figura 3.8b) foi possível obter inclusões de MgO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Neste

mesmo tempo, com o cadinho de MgO, foram formadas inclusões de MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nas duas configurações testadas. Mesmo sem a presença de escória (Figura 3.8c) ainda foi possível observar a presença deste tipo de inclusões. Este resultado mostrou que o alumínio dissolvido no aço líquido reagiu com o material refratário do cadinho de MgO, tendo influência na formação de inclusões de MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nos experimentos em cadinho de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ao aumentar a atividade do Mg no experimento com escória de basicidade 8,2, inclusões de MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram formadas.

A Tabela 3.4 apresenta um resumo da revisão da literatura sobre experimentos em laboratório com aço e escória. A composição química da escória, basicidade binária, método de análise das inclusões, utilização de termodinâmica computacional e tipo de inclusão foram sumarizados para comparação.

**Tabela 3.4** Resumo da composição química da escória, basicidade binária, método de análise das inclusões, utilização de termodinâmica computacional e tipo de inclusão.

Autor e Ano de Publicação	CaO (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MgO (%)	Basicidade Binária	Método para análise das inclusões	Termodinâmica Computacional	Tipo de Inclusão
Todoroki, 2004	52,9	10,6	8,5	8,7	4,99	MEV/EDX	Não	MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (sol.)
Park, 2008	-	-	-	5	2,2	MEV/EDX	Não	MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (sol.)
Jiang, 2008	55,9 - 61,8	11 - 13	16,2 - 20,9	4,2 - 7,9	4,7 - 5,1	MEV/EDX	Não	MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (sol.)
Jiang, 2010A	42,4 - 44,9	6,3 - 6,9	39,4 - 40,5	6,6 - 10,9	6,1 - 7,1	MEV/EDX	Não	CaO-MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (liq.)
Jiang, 2010B	40 e 50	10	40 e 30	10	4 e 5	MEV/EDX	Não	CaO-MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (liq.)
Wang, 2011	44 e 55	6 e 11	40 e 24	10	7 e 5	MEV/EDX	Não	CaO-MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (liq.)
Jiang, 2012	42-52	6-16	24-40	7-10	5-7	MEV/EDX	Não	CaO-MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (liq.) MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (sol.)
Jiang, 2014	37,1 - 45,1	5,6 – 6,6	38,1 – 43,8	-	6-8	ASPEX	Não	CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> (liq.)
He, 2014	40	40	10	10	1	MEV/EDX	FactSage	MnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> (liq.)
Yu, 2015	51,8 e 51,9	15,8 e 11,4	21,2 e 26,1	9,8 e 9,6	3,3 e 4,5	MEV/EDX	FactSage	CaO-MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (sol.)
Kumar, 2016	47,5 e 50,3	9,1 e 0	36,4 e 42,3	7,1 e 7,4	5,2	ASPEX	FactSage	MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (sol.)
Wang, 2016	44-51	19-24	11-21	10	1,8-2,6	MEV/EDX	Não	CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -MgO (liq.) MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (sol.)
Piva, 2016	47	8 e 35	35 e 8	10	5,9 e 1,3	ASPEX	FactSage	MnO-SiO <sub>2</sub> (liq.) e Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (sol.)
Li, 2016	-	-	-	-	4,5 e 8,2	ASPEX	Não	CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (liq.) e MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (sol.)

A partir do resumo apresentado na Tabela 3.4 algumas características são visualizadas. A análise de inclusões por equipamento automatizado (ASPEX) ocorreu em apenas 4 trabalhos. Em suma, as análises são realizadas de forma aleatória em determinado número de inclusões para o estudo da população de inclusões. O alto custo de investimento em equipamentos automatizados pode ser uma das razões para sua pequena utilização. Uma das vantagens apresentadas pela utilização de um equipamento automatizado é obtenção de dados mais robustos da população de inclusões. Propriedades como densidade, fração em área e diâmetro médio são facilmente obtidos ao utilizar este equipamento.

Com relação à utilização da termodinâmica computacional, os artigos a partir de 2014 apresentam uso do programa FactSage em sua maioria. Cada vez mais a termodinâmica computacional é utilizada como uma ferramenta fundamental para o estudo das reações entre escória e aço. Entre as possibilidades de cálculos termodinâmicos, destaca-se a utilização de diagrama de estabilidade de óxidos. A partir desta ferramenta é possível correlacionar o tipo de inclusão presente dependendo da composição química do aço. De modo geral, os trabalhos que apresentaram esta ferramenta tiveram resultados satisfatórios ao comparar as inclusões encontradas experimentalmente com as inclusões esperadas de acordo com diagramas de estabilidade. Outra possibilidade muito utilizada são os cálculos de diagramas ternários e pseudo-ternários de sistemas óxidos. A partir deste resultado é possível localizar composições de escória e correlacionar com as regiões dos diagramas nas temperaturas utilizadas nos experimentos.

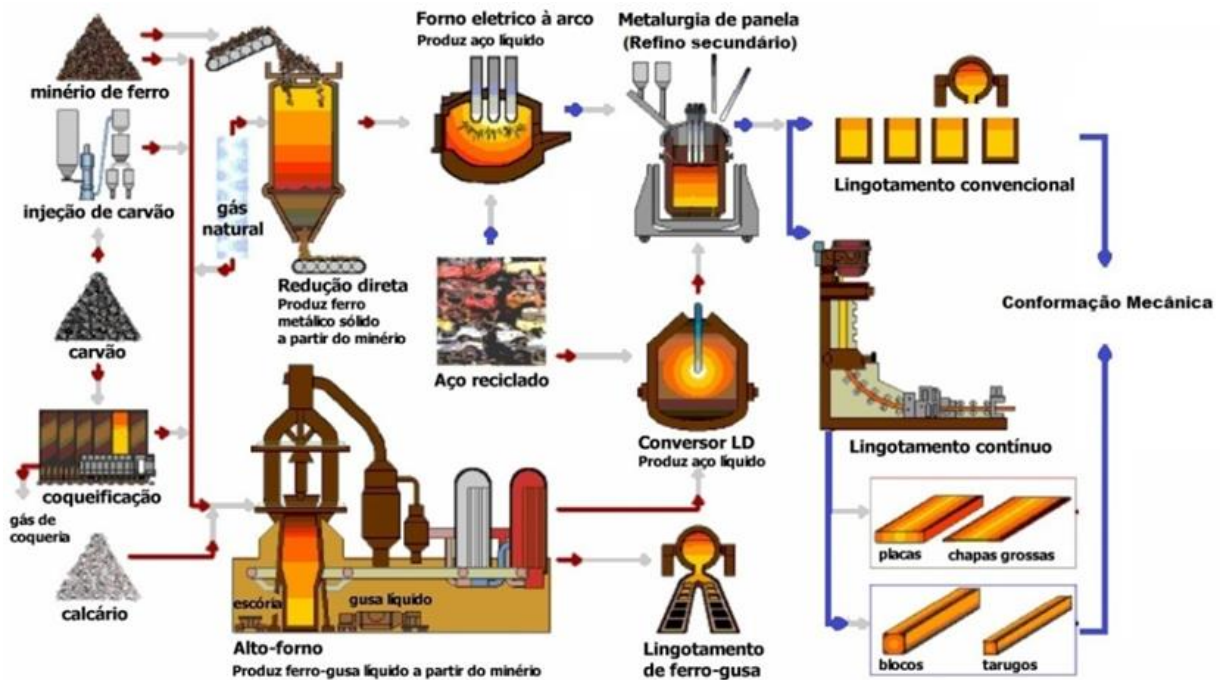
Entre os tipos de inclusões destaca-se a presença de inclusões de  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$  (liq.) em basicidades binárias acima de 4. Além disso, para teores de  $\text{SiO}_2$  acima de 10 % é observado inclusões de  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$  (sol.). O material do cadinho também afetou o tipo de inclusão encontrada. Ao utilizar cadinhos de  $\text{ZrO}_2$ , Jiang *et al.* (2014) verificaram a formação de inclusões no sistema óxido  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  (liq.). Li *et al.* (2016) compararam as inclusões encontradas em cadinhos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgO}$ . Foram encontradas inclusões de  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  (liq.) e  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$  (sol.) respectivamente.

### 3.2 REOXIDAÇÃO DO AÇO LÍQUIDO NO DISTRIBUIDOR

A primeira parte do subitem apresenta as rotas do processo metalúrgico e uma breve descrição dos equipamentos presentes no processo. A seguir, é realizada uma revisão sobre a reoxidação do aço líquido durante a metalurgia do distribuidor.

### 3.2.1 Rotas do processo siderúrgico

Primeiramente será apresentado um breve resumo da rota de fabricação do aço para que seja situado onde ocorre a metalurgia do distribuidor. A Figura 3.9 apresenta a rota do processo siderúrgico a partir de uma usina integrada.



**Figura 3.9** Ilustração das etapas de redução e refino do processo siderúrgico em uma usina integrada.

Fonte: Moreira (2012).

A Figura 3.9 apresenta as diferenças de matéria-prima na entrada e os diferentes equipamentos utilizados para a produção de aço. Em ambos processos, após o refino na panela, o aço é lingotado e ocorre a solidificação. O processo fornece um produto semi-acabado que, posteriormente, precisa ser processado para obtenção de produtos acabados através de processos como: laminação, trefilação, forjamento, entre outros (RIZZO, 2005).

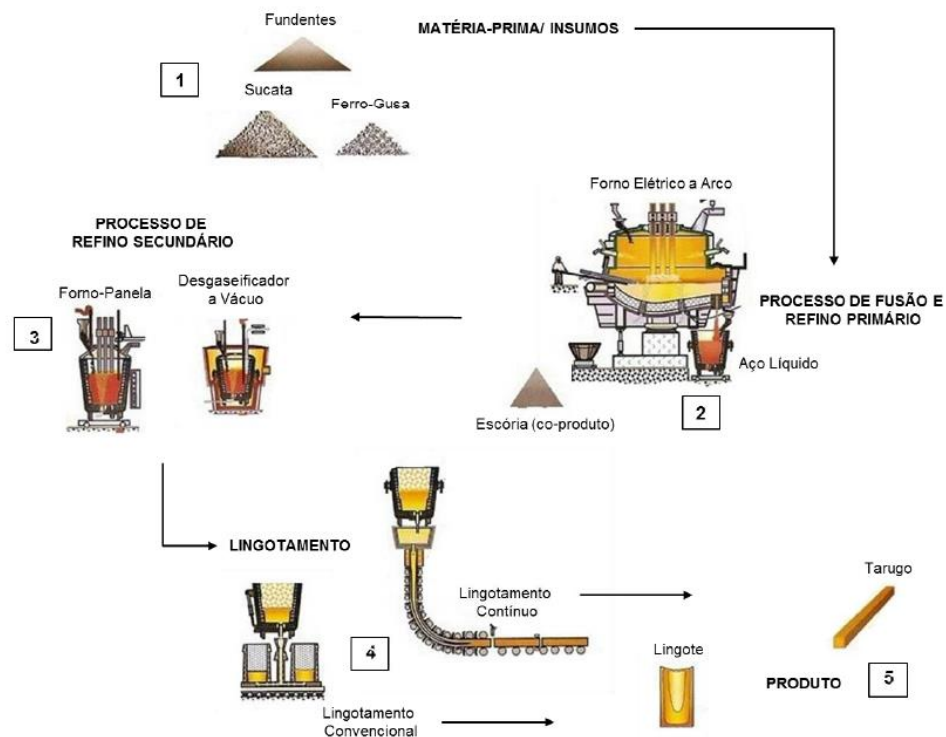
O fluxo superior representa uma usina integrada a redução direta, a matéria-prima de entrada o ferro-gusa e ferro-esponja. Dependendo da disponibilidade, também é adicionada sucata ferrosas a carga. O processo utiliza um Forno Elétrico a Arco (FEA) como equipamento responsável pela fusão e refino primário da carga metálica.

O fluxo inferior representa uma usina integrada a coque, é possível visualizar a entrada de minério de ferro como matéria-prima. Além do minério, é colocado coque e fluxantes para ocorrer a redução e fusão no alto-forno, dando origem ao ferro-gusa (produto ferroso com teores

de carbono entre 4 e 5%). Após o vazamento, o ferro-gusa é levado para o conversor a oxigênio onde será feito o refino oxidante.

A presença do distribuidor é verificada em processos onde ocorre a solidificação do aço via lingotamento contínuo. Como é possível observar na Figura 3.9, a utilização deste equipamento pode ocorrer na produção de aço a partir de forno elétrica a arco e conversor a oxigênio. A partir da etapa de metalurgia de panela (refino secundário), os dois processos seguem o mesmo fluxo. No forno-panela ocorrem os processos de ajustes de temperatura e composição química antes do aço líquido ser lingotado. Ajustes na composição química do aço são feitos através da adição de ferroligas e o controle da temperatura através de aquecimento via arco elétrico. Nesta etapa, ainda ocorre processos de desoxidação e dessulfuração (ROSSI, 2014).

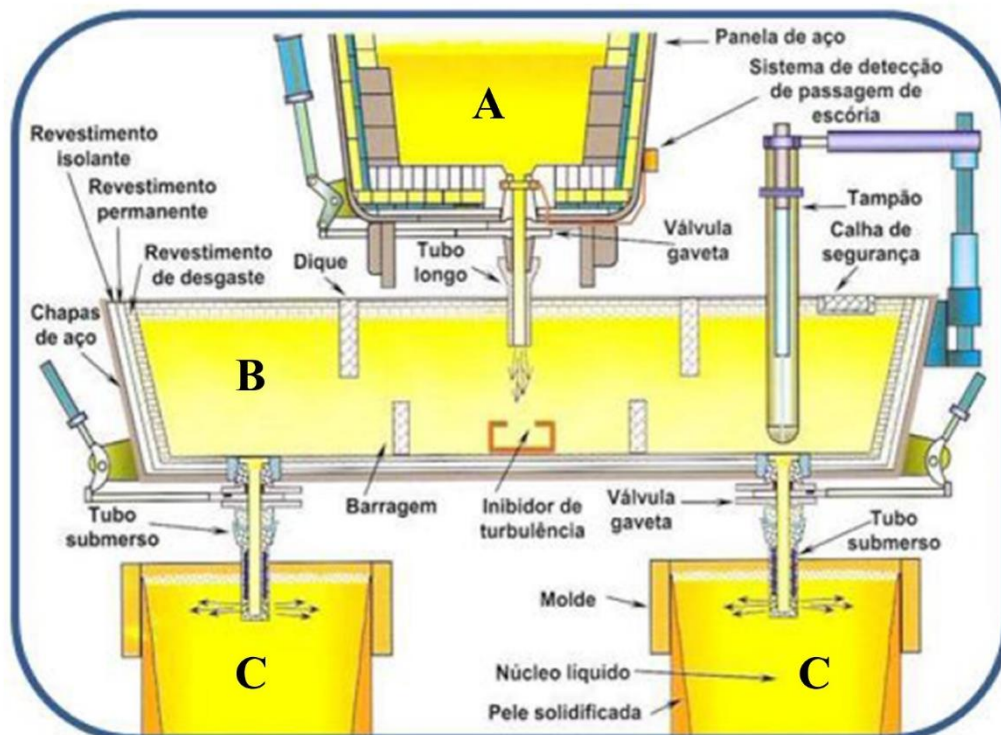
A Figura 3.10 apresenta a rota da produção do aço em uma usina semi-integrada. Para a produção de aços especiais, destaca-se a inclusão de um equipamento para realizar a degaseificação a vácuo. Informações adicionais sobre a operação deste equipamento e sua influência na limpeza do aço podem ser encontradas na dissertação de Rocha (2016).



**Figura 3.10** Rota da produção do aço líquido em uma usina semi-integrada para produção de aços especiais.

Fonte: Adaptado de Rizzo (2005).

Após as operações de refino secundário, o aço é direcionado para a operação de solidificação. Como foi visto anteriormente, a presença de distribuidor ocorre em processos de lingotamento contínuo (LC). O método de lingotamento contínuo é responsável pela maior parte do aço produzido no mundo (96,2% - WORLD STEEL, 2018) e sua introdução apresentou uma revolução na aciaria (JOHN, 2009). A continuidade do processo é obtida pelo sequenciamento de corridas, onde o aço líquido da panela é transferido para um distribuidor e deste para os moldes. Na Figura 3.11 é mostrado componentes destes equipamentos. Destaca-se que podem ser realizadas práticas distintas durante a produção de aços especiais para evitar eventos de reoxidação. Passagem de gás argônio na válvula tampão, inertização do distribuidor e utilização de jato fechado estão entre as alternativas para evitar o contato do aço líquido com fontes de oxigênio como o ar atmosférico (CRAMB, 2003; SAHAI, 2016). A solidificação do aço se dá nos moldes, possibilitando a produção contínua de tarugos, placas, blocos ou pré-formas. Este processo precisa de um excelente controle dos tempos e temperaturas envolvidos para que não haja interrupções, sendo assim um processo contínuo de alta produtividade (ROSSI, 2014).



**Figura 3.11** Componentes geralmente utilizados em um distribuidor de LC. A: Panela; B: Distribuidor; C: Molde.

Fonte: Rizzo (2005).



Nesta etapa do processo, o aço líquido pode reagir com fontes de oxigênio como o ar atmosférico, escória de distribuidor e refratário. A reação entre o aço líquido e alguma dessas fontes pode aumentar o teor de oxigênio dissolvido no aço e fenômenos de reoxidação podem ser observados. Reações entre o aço e o ar atmosférico podem ser controladas alterando algumas práticas como descrito anteriormente. Entretanto, reações entre o aço líquido e os materiais presentes no distribuidor necessitam ser entendidas. Durante a metalurgia do distribuidor, não é comumente realizado processos de refino, e com isso é necessário um controle adequado para que não ocorra processos de reoxidação, piorando o nível de limpeza do aço (HOLAPPA, 2013; SAHAI, 2016). A sequência deste trabalho irá apresentar uma revisão da literatura em estudos deste fenômeno.

### **3.2.2 Fluidodinâmica**

O primeiro passo para garantir a interação entre o aço líquido e a escória do distribuidor é a análise da fluidodinâmica no distribuidor. Estes estudos podem ser realizados a partir da utilização de modelos físicos e/ou matemáticos, tendo como principal objetivo melhorar o fluxo do aço líquido durante a metalurgia do distribuidor (Machado, 2014; Sahai, 2007). O principal objetivo destas análises é garantir que o aço líquido apresente um fluxo otimizado, possibilitando fenômenos como a interação com a escória e um tempo de residência adequado no distribuidor. Um exemplo de melhoria destes fenômenos é a utilização de inibidores de turbulência no equipamento. Machado (2014) apresenta resultados em um modelo físico, comparando a utilização ou não de inibidores de turbulência e sua relação com a remoção de inclusões.

Este assunto vem sendo estudado ao longo dos anos sendo de grande importância para a indústria metalúrgica. Mazumdar *et al.* (1999) apresentam uma revisão detalhada de modelos físicos e matemáticos utilizados para melhorar a fluidodinâmica no distribuidor. Estudos mais recentes como o de Chattopadhyay *et al.* (2010), apresentou resultados interessantes tendo em vista a remoção de inclusões. Neste trabalho foi verificado o aumento do tempo de residência no aço líquido, possibilitando aglomeração de inclusões em regiões do distribuidor, e consequentemente melhorando a remoção de inclusões. Para obtenção de informações detalhadas sobre este assunto recomenda-se a leitura da dissertação de mestrado de Machado (2014) e o livro de Sahai (2007).

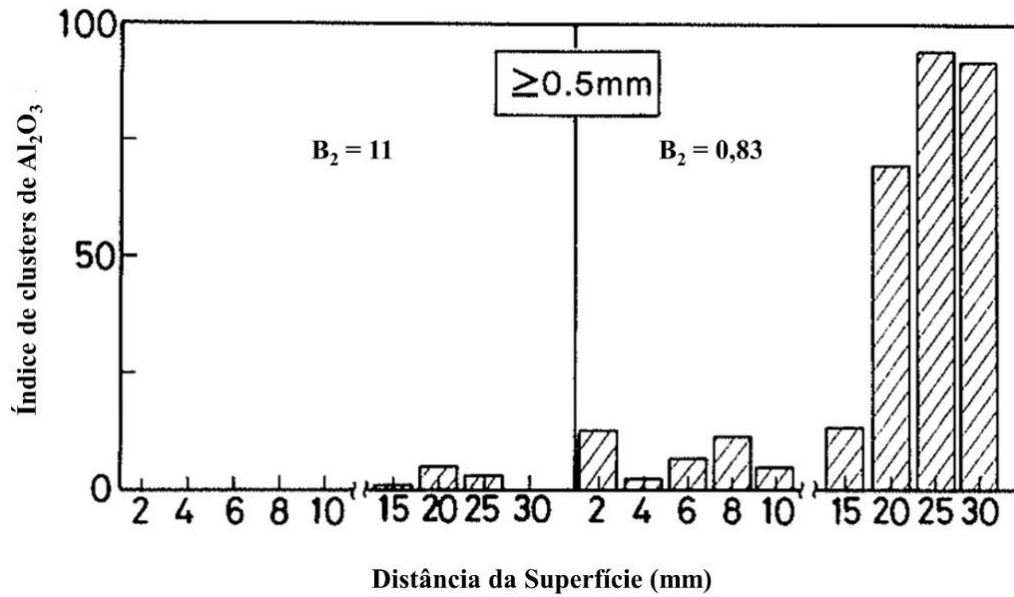
### **3.2.3 Reoxidação no distribuidor**

Neste capítulo, será apresentada a influência dos seguintes materiais nos efeitos de reoxidação no distribuidor: escória de distribuidor, cinza de casca de arroz e massa refratária.

### 3.2.2.1 Escória de distribuidor

O aumento dos níveis de limpeza apresentou um novo cenário para as funções do distribuidor durante o lingotamento. Este equipamento começou a ser visto como responsável por realizar um refino terciário na produção de aços com alto controle de inclusões (HOLAPPA, 2013). Cada vez mais deseja-se utilizar uma escória de distribuidor que seja capaz de agir ativamente na remoção e modificação das inclusões. A partir deste novo conceito, a escória de distribuidor não teria somente a função de prover o isolamento térmico do aço líquido e evitar o contato do aço líquido com o ar atmosférico. Além disso, é necessário um maior entendimento entre as reações do aço líquido e os materiais utilizados nesta etapa do processo. Estas reações podem ser responsáveis por aumentar o oxigênio dissolvido no aço líquido, e conseqüentemente formar e/ou modificar inclusões (SAHAI, 2016).

Ao longo dos anos diversos estudos foram realizados a fim de elucidar esta parte do processo e entregar soluções para melhorar a limpeza do produto final. Em 1992, Bessho *et al.* (1992) já apresentavam resultados industriais onde o aumento da basicidade binária da escória de distribuidor apresentou diminuição no teor de oxigênio total. Duas escórias, a primeira com  $B_2 = 11$  e a segunda com  $B_2 = 0,83$  foram avaliadas. A primeira escória apresentou valores de oxigênio total menores. Este parâmetro pode ser usado como uma medida indireta para avaliação da limpeza inclusionária do aço (ZHANG, 2006). A partir destas considerações, a escória de basicidade maior do que 11 é capaz de melhorar a limpeza quando comparada com uma escória de baixa basicidade ( $B_2 = 0,83$ ). A Figura 3.12 apresenta uma comparação entre a  $B_2 = 11$  e  $B_2 = 0,83$  em relação a presença de clusters de  $Al_2O_3$  ao longo da distância até a superfície dos tarugos. Observa-se que em alta basicidade ( $B_2 = 11$ ), ocorre uma grande diminuição na presença de clusters de  $Al_2O_3$  ao longo do tarugo. O fato desta escória ter apresentado um menor teor de oxigênio total, e conseqüentemente um menor teor de oxigênio dissolvido no aço líquido, pode estar relacionado a diminuição destas inclusões.



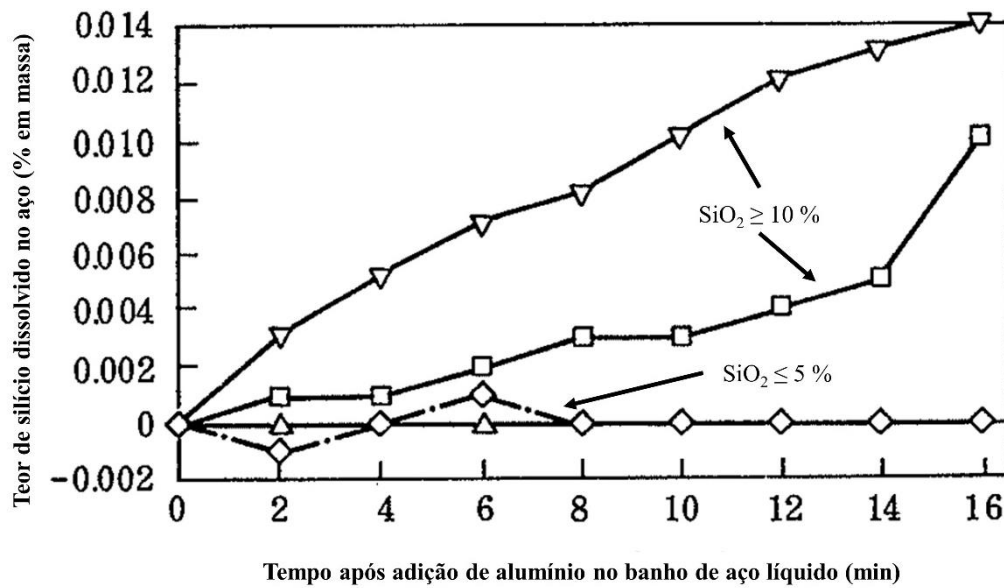
**Figura 3.12** Distribuição de clusters de alumina ao longo do comprimento do tarugo.

Fonte: Bessho (1992).

O teor de SiO<sub>2</sub> na escória de distribuidor é outro fator importante para avaliação dos efeitos de reoxidação. Devido as reações entre a sílica presente na escória e o alumínio dissolvido no aço, é possível ocorrer efeitos de reoxidação. Neste caso, a sílica é reduzida pelo alumínio do aço líquido, ao passo que ocorre a formação de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como produto da reação. Ao final da reação ocorre o aumento do teor de silício dissolvido no aço líquido e o aumento das inclusões de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PARK, 2004; KIM, 2017; PARK, 2014; KANG, 2013; KIM, 2012). O fenômeno citado acima é descrito a partir da Equação 1.



A variação do teor de sílica em escórias usadas no distribuidor foi analisada por Tanaka *et al.* (1994). Testes em laboratório com diferentes fluxos mostraram que em aços com teor de alumínio de 0,05 % em massa, escórias de distribuidor com teores de SiO<sub>2</sub> maiores que 10% reagiram com o alumínio dissolvido conforme a Equação 1. A Figura 3.13 apresenta a relação entre o teor de silício dissolvido e sua relação com o teor de sílica presente na escória.



**Figura 3.13** Teor de silício dissolvido no aço ao longo do tempo nos experimentos para diferentes teores de sílica na escória.

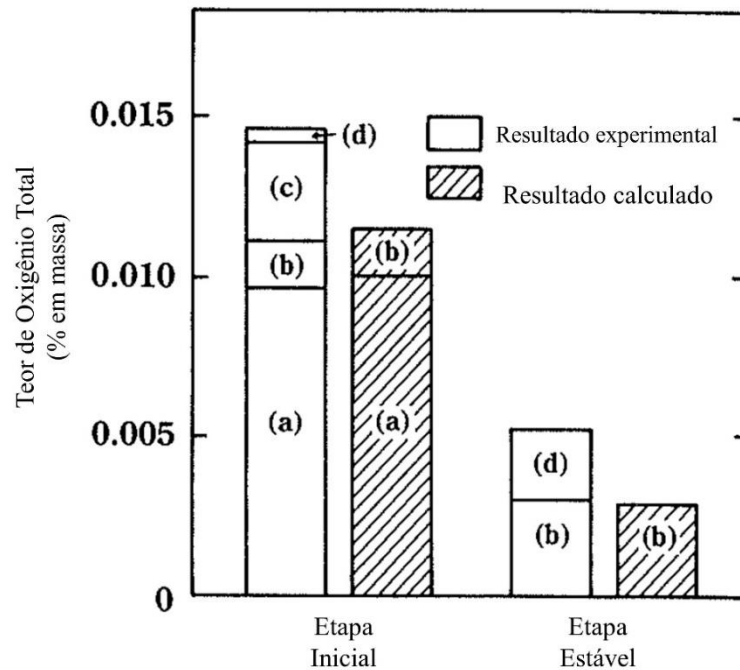
Fonte: Tanaka (1994).

A partir da Figura 3.13, fica claro que os dois materiais com teor de sílica maior que 10% em massa reagiram com o alumínio dissolvido, sendo fontes de oxigênio para eventos de reoxidação no distribuidor (TANAKA, 1994).

Além das escórias de distribuidor, a influência do ar atmosférico com relação ao fornecimento de oxigênio para o aço líquido é um fator muito importante para evitar eventos de reoxidação (SASAI, 2000; SAHAI, 2016). Uma das principais funções da escória de distribuidor é justamente proteger o aço líquido para que o mesmo não entre em contato com ar atmosférico (YAN, 2015; KIM; 2017). Tendo em vista a reoxidação no distribuidor como um fenômeno complexo envolvendo diferentes fontes de oxigênio, Sasai *et al.* (2000) avaliaram a contribuição de diferentes fatores na reoxidação de um aço acalmado ao alumínio em condições industriais. Os seguintes parâmetros foram levados em consideração:

- a) Reoxidação pelo ar durante o vazamento da panela para o distribuidor, devido ao baixo nível de aço líquido no distribuidor ocorre exposição do aço devido ao processo de jato aberto;
- b) Reoxidação do aço líquido pelo ar atmosférico;
- c) Reoxidação pela areia utilizado na válvula gaveta durante operação de jato aberto;
- d) Reoxidação pelo pó de cobertura utilizado no distribuidor.

A operação foi dividida em duas etapas: inicial (12,5 min iniciais da operação) e estável (após 12,5 min). Para a primeira parte do processo foram considerados os quatro itens como responsáveis pela reoxidação, ao passo que para a segunda parte, somente os itens “b” e “d” foram considerados. Os resultados foram avaliados em relação ao teor de oxigênio total do aço. Além disso, os resultados experimentais foram comparados com um modelo teórico descrito pelos autores (SASAI, 2000). A Figura 3.14 expõe a contribuição de cada fator nos eventos de reoxidação durante a operação do distribuidor.



**Figura 3.14** Contribuição de cada fator analisado na reoxidação do aço líquido durante a metalurgia do distribuidor. Fator A: Reoxidação pelo ar durante o vazamento da panela para o distribuidor; Fator B: Reoxidação do aço líquido pelo ar atmosférico; Fator C Reoxidação pela areia utilizado na válvula gaveta; Fator D: Reoxidação pelo pó de cobertura.

Fonte: Sasai (2000).

Os resultados mostram que para a primeira parte do processo, onde ocorre um contato maior entre o aço líquido e o ar atmosférico, o fator “a” é o principal responsável por eventos de reoxidação. Após a estabilização do processo de lingotamento, a contribuição entre o ar atmosférico e o material usado como pó de cobertura no distribuidor apresentam contribuições semelhantes.

A escória de distribuidor, como já foi visto tem a função de isolar termicamente o aço líquido, podendo também realizar operações de refino no aço. A partir desta ideia, nos últimos

anos a escória de distribuidor teve sua importância aumentada. Com isso foram iniciados estudos com a intenção de projetar escórias ativas que possam remover e/ou modificar as inclusões e aumentar os níveis de limpeza inclusionária na etapa do distribuidor (HOLAPPA, 2009; HOLAPPA, 2013). Nesta nova ideia de uma escória ativa de distribuidor, a termodinâmica computacional se apresentou como uma excelente ferramenta para prever as inclusões formadas devido à interação entre o aço líquido e a escória de distribuidor (HOLAPPA, 2013; KEKKONEN, 2017).

Holappa *et al.* (2013) apresentaram uma revisão para diversos tipos de composições químicas e sua relação com o conceito de escória ativa. Fenômenos interfaciais sobre remoção de inclusões, dissolução de inclusões de alumina e espinélio, viscosidade das escórias e tensão interfacial entre escória e aço líquido foram apresentados para mostrar a capacidade das escórias de distribuidor na absorção de inclusões para diferentes tipos de aço. A apresentação destes conceitos abriu novos horizontes para o desenvolvimento de escórias de distribuidor com o objetivo de melhorar os níveis de limpeza do aço. A Tabela 3.5 apresenta um resumo das funções da escória do distribuidor e sua influência na busca por uma escória ativa.

**Tabela 3.5** Funções da escória ativa do distribuidor e sua influência termodinâmica e cinética na remoção/dissolução de inclusões. Adaptado de Holappa (2013).

Função da Escória	Termodinâmica	Influência	Cinética	Influência
Não apresentar interação negativa com o aço	Baixa atividade dos óxidos FeO, MnO e SiO <sub>2</sub>	Baixa quantidade de óxidos instáveis	Evitar interações fortes	Evitar emulsificação da escória
Capacidade de absorver inclusões	Escória líquida e não saturada em elementos a serem dissolvidos	Composição química e propriedades interfaciais adequadas	Transportar das inclusões até a interface escória/aço	Controle e design do fluxo do aço
Baixa interação com o material refratário	Compatibilidade química	Escória saturada	Fluxo nas paredes	Diminuir fluxo Marangoni
Proteção contra a atmosfera	Barreira uniforme de escória. Borbulhamento de gás inerte	Estrutura sólida + líquida	Evitar contato com o ar	Evitar fluxo intenso
Isolante térmico	Propriedades térmicas adequadas	Estrutura sólida + líquida	Gradiente térmico na espessura	Evitar fluxo intenso

Kekkonen *et al.* (2017) apresentaram um estudo de caso para o aço 16MnCrS5. O principal objetivo era apresentar uma composição química de escória de distribuidor ativa para ser utilizada na produção deste aço. A termodinâmica computacional foi utilizada para prever o comportamento das reações entre o aço líquido e as diferentes composições de escória. Este trabalho deixa claro como o conceito de escória de distribuidor ativa evoluiu nos últimos anos. Atualmente é possível utilizar ferramentas de termodinâmica computacional, assim como conceitos de remoção de inclusões para avaliar a melhor escória a ser utilizada dependendo da composição química e aplicação do aço fabricado.

Apesar da escória de distribuidor ter crescido em importância nos últimos anos, diversos fatores operacionais também devem ser controlados para proteger o aço líquido de reoxidação durante a operação no distribuidor. A revisão realizada por Sahai (2016) apresenta os últimos avanços em questão de materiais e processos utilizados no distribuidor. Podendo ser utilizado como referência para compreender o atual estado do nível de limpeza dos aços no distribuidor atualmente. O autor destaca alguns pontos importantes a serem levados em consideração durante a produção de aços especiais, os quais são sumarizados na sequência:

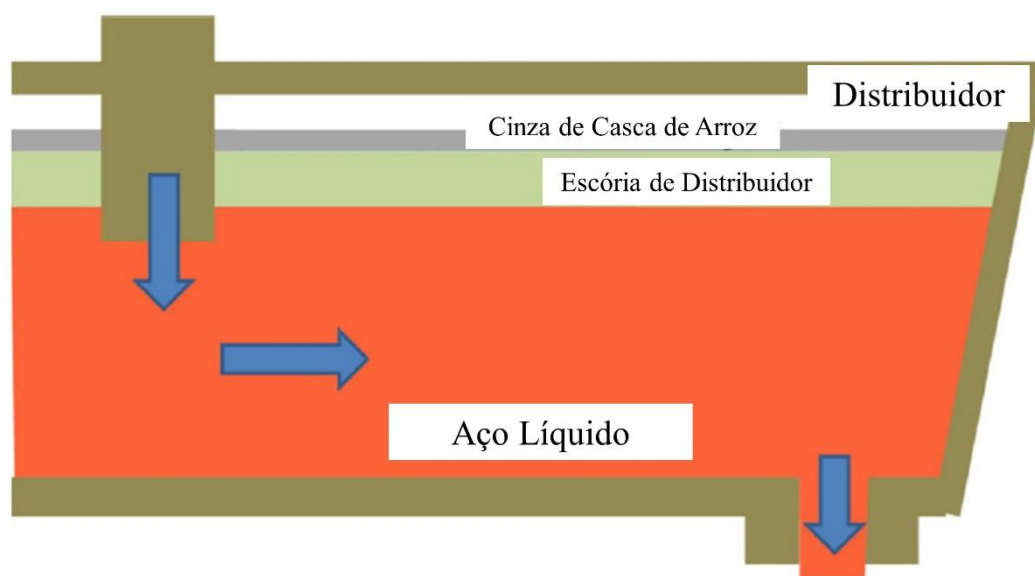
- (1) Reoxidação do aço líquido pelo ar presente na atmosfera ou por reação com escória oxidada deve ser prevenido ou minimizado durante o fluxo do distribuidor para o molde;
- (2) O vazamento de aço da panela para o distribuidor deve ser realizado em tubo longo envolto em tubo cerâmico com passagem de gás Argônio;
- (3) Passagem de escória da panela para o distribuidor e do distribuidor para o molde deve ser evitada através do uso de sensores e tecnologias que previnam essa passagem;
- (4) Utilização de distribuidores de maior comprimento e profundidade com atmosfera de Argônio;
- (5) Adição de ligas de cálcio para ajudar na modificação de inclusões;
- (6) Uso de dispositivos para melhorar o fluxo de aço;
- (7) Controle da temperatura do aço por aquecedores indutivos ou de plasma.

#### 3.2.2.2 Cinza de Casca de arroz

Junto a utilização de escória de distribuidor, a cinza de casca de arroz é um material amplamente utilizado como pó de cobertura em operações no distribuidor (HOLAPPA, 2013; YAN, 2015; KIM, 2017; SARKAR 2017). Este material é utilizado para aumentar a proteção térmica do aço no distribuidor e tem como principal elemento em sua composição química a sílica (KIM, 2017). Devido ao elevado teor de sílica, este elemento acaba por ser dissolvido na

escória (FEICHTINGER, 2014) e conseqüentemente, acaba por elevar o teor de  $\text{SiO}_2$  presente na mesma. De modo geral, a elevação do teor de sílica na escória de distribuidor pode ser favorável a eventos de reoxidação. O teor de  $\text{SiO}_2$  é alvo de estudos contínuos para mostrar seus efeitos sobre o aço líquido no distribuidor (BESSHO, 1992; TANAKA, 1994; SASAI, 2000; YAN, 2015; KIM, 2017).

Em um dos estudos mais recentes sobre cinza de casca de arroz (KIM, 2017), o efeito deste material sobre a reoxidação no distribuidor foi analisado em escala laboratorial e trouxe diversas contribuições para compreender este fenômeno. Primeiramente, a Figura 3.15 apresenta a configuração de um distribuidor operando com a utilização de cinza de casca de arroz.



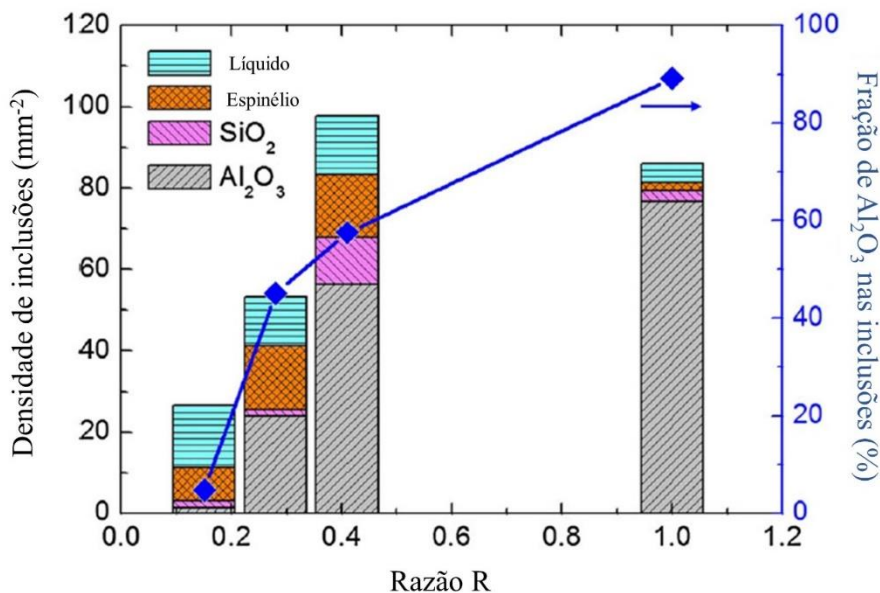
**Figura 3.15** Configuração de um distribuidor operando com escória de distribuidor e cinza de casca de arroz.

Fonte: Kim (2017).

Kim *et al.* (2017) avaliaram diferentes valores para Razão R ao avaliar o uso de cinza de casca de arroz. Esta razão se baseia somente na quantidade de escória de distribuidor e cinza de casca de arroz, sem levar em consideração a quantidade de aço. A Razão R é descrita como  $R = (\text{cinza de casca de arroz})/(\text{escória de distribuidor} + \text{casca de arroz de calcinada})$ . As conclusões do trabalho mostraram que o aumento da razão R aumentou a atividade da sílica na escória, sendo responsável por aumentar os efeitos de reoxidação no aço líquido. A Figura 3.16



apresenta a densidade de inclusões para os diferentes valores de R testados além da fração de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nas inclusões.



**Figura 3.16** Densidade de inclusões e fração de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nas inclusões para diferentes valores de Razão R.

Fonte: Kim (2017).

O aumento da Razão R nos experimentos resultou em uma densidade de inclusões mais elevada. Além disso, a fração de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nas inclusões foi maior nos experimentos de Razão R elevada. A aparição de inclusões de  $\text{SiO}_2$  também é observada. Com relação a uma melhor limpeza inclusionária, o experimento com Razão R de 0,16 foi o que apresentou melhores resultados entre as condições testadas.

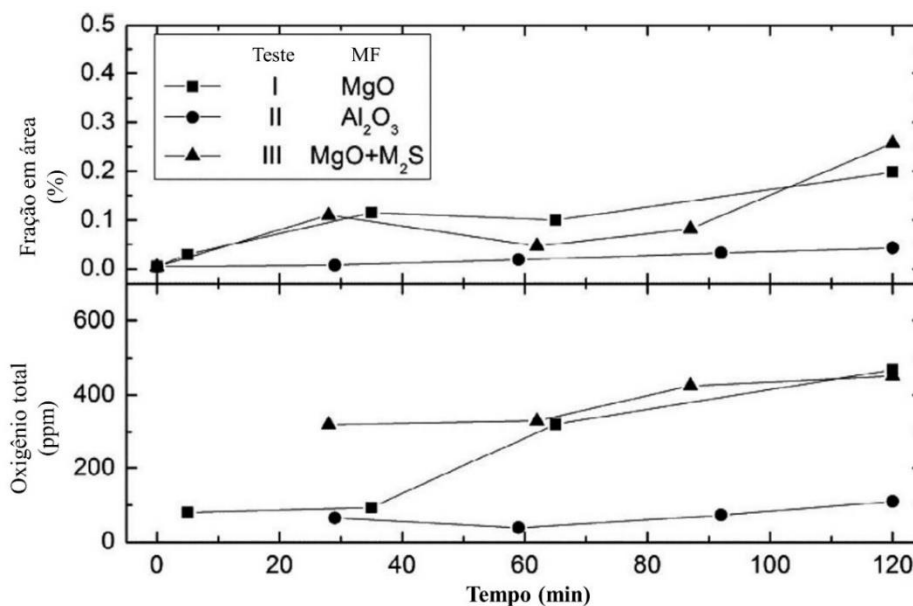
### 3.2.2.3 Massa refratária

Este material é comumente utilizado durante a operação do distribuidor. Antes da operação do lingotamento contínuo, essa massa é aplicada em toda região do distribuidor que ficará em contato com o aço líquido. Esta massa refratária possui características semelhantes aos tijolos refratários utilizados no distribuidor e é responsável por aumentar a vida útil deste material. As composições químicas utilizadas mais frequentemente são massas refratárias a base de  $\text{MgO}$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (YAN, 2014; MANTOVANI, 2013).

Devido a este material estar em contato direto com o aço líquido, a interação entre eles vem sendo estudada nos últimos anos. Essas reações podem ser responsáveis por fornecer

oxigênio ao aço líquido e conseqüentemente a eventos de reoxidação. Com relação ao ambiente industrial, alguns trabalhos estudaram a interação de massas refratárias a base de MgO com o aço líquido. Foi observado que para esta composição química, inclusões de espinélio foram formadas pela reação entre a massa refratária e o aço líquido (MANTOVANI, 2013; LEHMANN, 1997; SIMÕES, 2008).

Experimentos em escala laboratorial ainda necessitam de mais dados para uma melhor compreensão do fenômeno de reoxidação causado por massas refratárias. Yan *et al.* (2014) estudaram as diferentes interações entre o aço líquido e massa refratárias a base de MgO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a partir de experimentos em laboratório. Entre os dois materiais, a alumina apresentou os melhores resultados com relação a diminuição da reoxidação. A utilização de materiais a base de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou uma menor capacidade de reoxidação por se apresentar menos reativa com o aço líquido em comparação com materiais a base de MgO. Porém, nos experimentos com massa refratária de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, foram observadas inclusões de alumina de maior diâmetro (20,7 µm) do que as diferentes inclusões verificadas com os outros materiais (MgO = 9 µm). Apesar das inclusões apresentarem um tamanho elevado, a fração em área das inclusões dos experimentos com massa refratária de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi a menor entre todos os experimentos (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0,008 % e MgO = 0,030 %). A Figura 3.17 apresenta os valores de fração em área e oxigênio total observados neste trabalho.

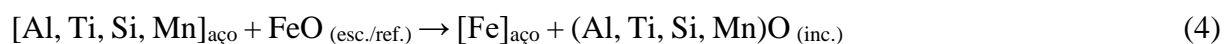
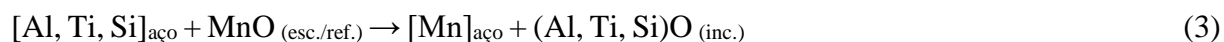


**Figura 3.17** Variação da fração em área e oxigênio total durante os experimentos em laboratório com diferentes massas refratárias (MF).

Fonte: Yan (2014).

As conclusões apresentadas anteriormente para as vantagens da utilização de massa refratária de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ficam evidentes na Figura 3.17. Entre as três composições químicas testadas, a alumina apresentou a menor fração em área, mesmo com a presença de algumas inclusões de alumina com maior diâmetro. Além disso, o resultado de oxigênio total foi o menor entre os três materiais. Ao utilizar esta medida com uma referência indireta para o nível de limpeza inclusionária, a massa refratária de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aparenta ter a melhor condição visando diminuir efeitos de reoxidação no distribuidor (YAN, 2014). É necessário ressaltar que mais resultados em escala industrial para este tipo de material ainda são necessários para o melhor entendimento do seu comportamento em condições de produção industrial.

Independente do material utilizado como base, os seguintes óxidos se apresentaram como os principais responsáveis por fornecer oxigênio para o aço líquido no distribuidor:  $\text{FeO}$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{MnO}$  (YAN, 2014; YAN, 2015; MANTOVANI, 2013; LEHMANN, 1997; SIMÕES, 2008). As reações envolvendo estes óxidos e os elementos dissolvidos no aço líquido são apresentados nas Equações 2, 3 e 4 (PARK, 2004; PARK, 2015; YAN, 2014; YAN, 2015).



\* esc. = escória; ref. = refratário; inc. = inclusão

Para as equações 2, 3 e 4, verifica-se que o óxido presente na escória e/ou material refratário irá reagir com os seguintes elementos dissolvidos no aço: titânio, alumínio, silício e manganês. O óxido irá ser reduzido para o aço líquido, ao passo que oxigênio fornecido irá formar novas inclusões por reoxidação com os elementos dissolvidos no aço líquido e assim aumentar o oxigênio total.

#### 4. ARTIGO 1

ALVES, P. C.; ROCHA, V. C.; JULIO, A. M. P.; BIELEFELDT, W. V.; VILELA, A. C. F. Review and planning of experiments with steel and slag in laboratory furnace. **Journal of Materials Research and Technology**, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.05.024>

## REVIEW AND PLANNING OF EXPERIMENTS WITH STEEL AND SLAG IN LABORATORY FURNACE

Pedro Cunha Alves<sup>a\*</sup>,  
Vinicius Cardoso da Rocha<sup>b</sup>,  
Julio Aníbal Morales Pereira<sup>c</sup>,  
Wagner Viana Bielefeldt<sup>d</sup>,  
Antônio Cezar Faria Vilela<sup>e</sup>

<sup>a,b,c,d,e</sup> Department of Metallurgy (DEMET), Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, Brazil.

\*Corresponding author: Pedro Cunha Alves (pedro.c.alves@ufrgs.br)

(a) Metallurgical Engineer, Master's student in the Graduate Program in Mining, Metallurgical and Materials Engineering (PPGE3M) at UFRGS with the Ironmaking and Steelmaking Laboratory (LaSid).

(b) Metallurgical Engineer, PhD student from PPGE3M at UFRGS with LaSid.

(c) Metallurgical Engineer, Post-Doctorate by the National Council of Scientific and Technological Development (CNPq) with LaSid.

(d) Metallurgical Engineer, Adjunct Professor at DEMET/PPGE3M /UFRGS and Area Coordinator at LaSid.

(e) Metallurgical Engineer, Titular Professor at DEMET/PPGE3M/UFRGS and General Coordinator at LaSid.

### ABSTRACT

During the steel secondary refining, the elimination of impurities, adjustment of the chemical composition and adjustment of the temperature of the liquid steel occurs. The removal of non-metallic inclusions usually occurs in this step, being performed by the slag. In this work, a planning of laboratory experiments was defined so that in a second stage, the obtained knowledge can be compared with previous studies and transferred to the industrial practice. First, a review of the literature about experiments carried out in laboratory furnaces with samples with steel and slag in studies focused on the removal and/or modification of inclusions was done. Then, two experimental tests were conducted to validate the configuration adopted

in the first part of this work. In the optimized experimental arrangement, the experiments will be performed in a resistive furnace with protective atmosphere granted by argon passage. The samples will be melted in MgO crucibles at 1600°C and maintained by 90 min at this temperature to reach the thermodynamic equilibrium. The samples will be cooled with water and then prepared for future analyses. The review showed a promising experimental arrangement that will be used as a standard for steel and slag studies carried out in the Ironmaking and Steelmaking Laboratory, at UFRGS. In relation to the experimental tests, the results found agreed with the literature and thus, the experimental arrangement for future studies was validated. The future experiments will be done in order to achieve the optimized arrangement.

Keywords: Secondary refining, Steel cleanliness, Resistive furnace, Inclusions

#### 4.1 INTRODUCTION

The secondary refining process is one of the most important stages to obtain a high quality product. During the refining process occurs the removal of impurities, chemical composition adjustment and control of temperature of the liquid steel. In this process it is used a slag, which has a very important impact in the control of those factors. The main functions of the secondary refining slags are: absorb impurities [1,2], avoid reoxidation [3] and ensure protection against heat loss [3]. Two types of slag systems are commonly employed in this step: the CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO(-CaF<sub>2</sub>) and the CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO [2,4].

One of the main parameters for measuring the steel cleanliness is the control of non-metallic inclusions. Among these parameters, the most important are composition, size, morphology and distribution [5]. The demand for clean steels is getting higher every year and thus, the control of inclusions becomes increasingly important [6]. Depending on the application of the material, the control of non-metallic inclusions must be done differently, so different applications require different practices for the control of inclusions [5].

The inclusions are generally removed through absorption by the slag. In the steel production, the removal happens in the secondary refining and at the continuous casting (tundish). The removal process can be performed in three steps: (i) flotation, (ii) separation, (iii) dissolution [7]. The first step involves the transport of the inclusion to the steel/slag interface. At this interface, surface tensions are present. They must be reached to carry out the separation of the inclusion from the liquid steel. Therefore, the inclusion can be stabilized at the steel/slag

interface. Finally, the inclusion is considered removed when it is fully incorporated into the slag [1,7].

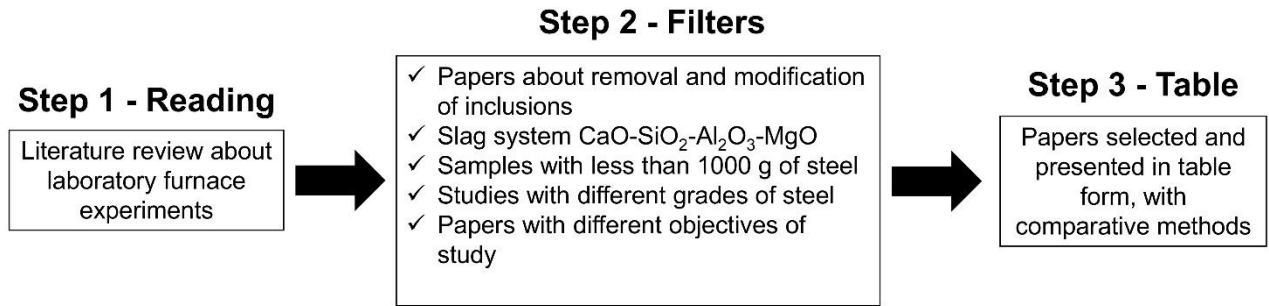
Refining slags have great influence on the steel cleanliness, resulting in a decrease in the total oxygen content due to its deoxidation capability. This property could lead to a decrease in the number of inclusions [8]. Other factors that can be modified with the use of refining slags are the shape, composition, and melting point of the inclusions. Numerous studies have already been done with the objective to evaluate the influence of the chemical composition of the slags in the steel cleanliness [1,2,7,9–11].

In order to obtain a better understand and future improvements in the industrial process, a good alternative is to execute experiments with steel and slag in a laboratory furnaces. In these experiments, it is possible to study the different properties of the slag, such as its binary basicity, alumina wt.% ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), silica wt.% ( $\text{SiO}_2$ ) and MgO wt.% content. With a better control of these properties, it could be easier to understand their effects on the control of inclusions. A good strategy is to reach the initial knowledge in the laboratory, and then, subsequent tests in the industry to validate the results obtained [8,12–15]. The objective of this work was to design an experimental arrangement, based on a literature review, which would be adopted as a standard for laboratory experiments in the Ironmaking and Steelmaking Laboratory, at Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS). After choosing an optimized configuration, two experiments were done, and the results were compared with the literature to validate the experimental arrangement. A positive result would lead to future studies of secondary refining phenomena and their effects in the removal and modification of inclusions.

## 4.2 MATERIALS AND METHODS

### 4.2.1 Experimental arrangement

In order to define an experimental arrangement for laboratory tests with slag and steel in secondary refining conditions, three initial steps were defined according to Figure 4.1.



**Figure 4.1** Flowchart used to design a table with comparative experimental data.

The first step was focused on the reading of articles selected from the literature review. In the second step, some filters were applied to reduce the number of articles in this review. Inside the second step, works done with low alloy special steels and stainless steels were selected. With this filter, it was tried to verify different experimental practices depending on the type of steel studied. In the first step, it was identified that few experiments used fluorite in the composition of the slag. So it was applied a filter to leave this factor out of the review. For this review, only the CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO slag system will be evaluated. Also, studies developed with more than 1000 g of steel were excluded due to the limiting factor of the size of the furnace that will be used in the future experiments. In addition, articles were chosen that had the removal and/or modification of inclusions as its main objective.

#### 4.2.2 Experimental tests

Two materials used in the tundish were tested to validate the experimental arrangement selected. A calcium aluminate slag and rice husk ash (RHA) were analyzed to verify the formation of inclusions because of reoxidation events. The chemical composition of these materials are presented in Table 4.1.

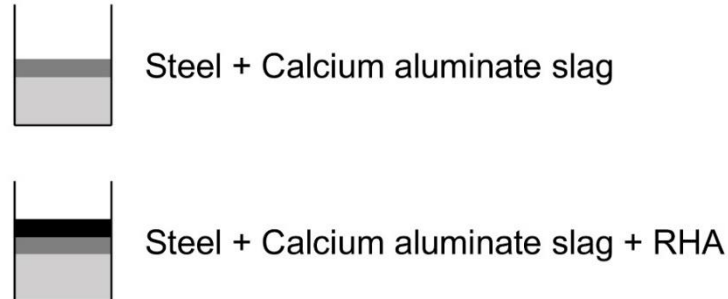
**Table 4.1** Chemical composition (wt.%) of the materials.

Material	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	FeO	MnO	CaF <sub>2</sub>
Calcium aluminate slag	45.65	2.84	22.88	20.75	0.57	0.06	7.25
Rice husk ash	0.44	95.59	-	2.58	0.87	0.53	-

A modified SAE 1055 was used in this work; the sample was obtained after the rolling process. Two experiments were conducted; first, the interaction between steel and slag was



analyzed. Then, the experiment was repeated with the addition of RHA. The experimental configuration is shown in Figure 4.2.



**Figure 4.2** Experimental configuration of crucible and materials.

After the experiments, an ASPEX Explorer equipped with a SEM/EDS system was used for the inclusion analysis. The inclusion density and the chemical composition of inclusions were evaluated. The total oxygen content (T.O.) in the steel was measured using a LECO TS-436 equipment. A Philips equipment, model PW2600 was used to measure the chemical composition of the materials by X-ray fluorescence. These results were compared with studies in the literature to verify if the experimental arrangement was correct to proceed with future laboratory studies focused in steel and slag experiments.

## 4.3 RESULTS AND DISCUSSION

### 4.3.1 Parameters of the experiments

After the development of the previously steps mentioned, twelve papers were selected [4,8,10–13,16–21]. They are presented in ascending order of publication year. In Table 4.2, the following parameters are presented: furnace type, protective gas, type and dimensions of crucible, steel mass, slag mass, moment of slag addition, slag/steel proportion, temperature, number of experiments, time and cooling method. The parameters that can be varied depending on the objective of study are: slag mass, slag/steel proportion, number of experiments and time for withdraw of samples during the experiment. All other parameters should remain constant. The authors did not report some parameters, and then some fields in the table were not filled.

**Table 4.2** Review of experimental parameters adopted in laboratory.

Author	Year	Type of Furnace	Gas	Crucible and Dimension (mm)	Steel Mass (g)	Slag Mass (g)	Moment of Slag Addition	Slag/Steel Proportion	Temperature (°C)	Number of Experiments	Time (min)	Cooling
Jiang [16]	2008	Resistive	Argon	MgO	150	30	Beginning	0.2	1600	8	30,60,90,120,180	Water
Jiang [17]	2010	Resistive	Argon	MgO	100	50	Beginning	0.5	1600	-	30,60,90,180	Water
Jiang [10]	2010	Resistive	Argon	MgO	100	50	Beginning	0.5	1600	29	30,60,90,180	Water
Wang [13]	2011	Resistive	Argon	MgO (Ø=30)	100	50	Beginning	0.5	1600	34	30,60,90	Water
Jiang [11]	2012	Resistive	Argon	MgO	100	50	Beginning	0.5	1600	33	90	Water
Jiang [18]	2014	Resistive	Argon	ZrO <sub>2</sub>	150	30	Beginning	0.2	1600	8	30,60,90,120,180	Water
He [12]	2014	Resistive	Argon	MgO	200	20	Beginning	0.1	1600	13	30,60,90,120	Water
Yu [8]	2015	-	Argon	MgO	200	40	Beginning	0.2	1600	-	90	Water
Kumar [19]	2016	Inductive	Argon	MgO (Ø=61) ZrO <sub>2</sub> (Ø=31)	600 and 100	200 and 15	Beginning and During	0.33 and 0.15	1600	3	3,25,35 15,35,55	Air
Wang [4]	2016	Inductive	Argon	MgO (Ø=55)	400	70	During	0.17	1600	5	15,30,45,60,90	Water
Stephano [20]	2016	Inductive	-	MgO (Ø=58)	620	182	During	0.29	1600	2	5,10,15,20,25	Air
Li [21]	2016	Inductive	-	MgO and Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1000	50	During	0.05	1600	-	25	Air

Afterwards, the experimental parameters mentioned in Table 4.2 will be analyzed and discussed in order to compose the experimental arrangement to be adopted as a standard for future experiments.

#### 4.3.1.1 *Type of furnace and protective gas*

The experiments were performed in two types of furnace: inductive and resistive. The utilization of induction furnaces is characterized by the use of higher steel and slag masses when compared to the resistive furnace. The experiments in this type of furnace have the benefit of the existence of induction lines that can cause a natural stirring in the liquid bath [22]. The literature review showed that when using induction furnaces, the steel mass varied between 400 and 1000 g [4,19–21]. For resistive furnaces, the heating is done by the passage of electric current through an electric conductor, generating heat to the equipment due to the resistance of these conductors. With the passage of electric current, it may be possible to generate small magnetic fields, capable of performing a slight stirring in the liquid bath. Another phenomenon that could carry out some stirring in the liquid bath is the convection. Due to the temperature difference in the lower and upper furnace region and the presence of a protective gas during the experiments, this phenomenon would be possible to occur [22]. The use of this type of furnace was characterized by the presence of steel mass between 100 and 200 g [10–13,16–18].

The experiments will be conducted at the Ironmaking and Steelmaking Laboratory, located at the UFRGS. In this laboratory, there is a high temperature resistive furnace to be used for these experiments. Some parameters of this furnace are presented in Table 4.3.

**Table 4.3** Technical data of the operation in the resistive furnace adopted in future studies.

	Technical Information
Graphite tube dimensions	Diameter: 150 mm Total height: 470 mm Working height (with insulation system coupled): 350 mm
Graphite tube volume	4.4 l
Maximum operation temperature	2100 °C
Heating rate	5 °C/min (for T > 25 °C)
Atmosphere	Inert (Argon or Nitrogen)
Temperature measurement	<i>Mantel-thermocouple</i> WRe 6/25
Cooling system	Water (inlet: ~13 °C / outlet: ~37 °C)
Voltage/frequency	3x380 V/50-60 Hz

The high purity inert gas used will be argon, following the standard in all the experiments reviewed. The function of the inert gas will be to protect the interior of the furnace and reduce the partial pressure of O<sub>2</sub>. With a low value, it should be possible to avoid reoxidation events [23]. The partial pressure inside the furnace was estimated assuming the use of argon gas with 99.999% purity and 1 ppm O<sub>2</sub>. This gas will be inside a volume of 4.4 L. By the equation  $PV = nRT$  [24], the partial pressure of O<sub>2</sub> was calculated in  $1.08 \times 10^{-6}$  atm. During the literature review, it was found the value of  $10^{-3}$  atm for partial pressure of O<sub>2</sub> measured with a gas analyzer. Thus, the estimated value lies in an acceptable range in order to avoid reoxidation events [23]. A suggestion for future works is the installation of a gas analyzer to measure the partial pressure of O<sub>2</sub> during the experiments.

#### 4.3.1.2 *Type of crucible and dimensions, steel mass, slag mass, slag addition and slag and steel proportion*

The type of crucible varied in the experiments reviewed. The use of MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub> crucibles was verified. Crucibles of MgO are the most indicated, they are similar to the type of refractory used in most of secondary refining ladles. Crucibles of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> can be used as well; therefore, it needs to pay attention to the MgO saturation. In experiments with this type of crucible, it is intended to use a chemical composition in order to obtain a slag saturated in MgO. Otherwise, the formation of MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inclusions may not occur as expected [21].

Another problem for this type of crucible is the saturation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. If the slag is not saturated in this component, it will react with the crucible wall to reach the saturation in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The use of ZrO<sub>2</sub> crucibles showed the same concern about MgO saturation [18,19]. In addition, it was verified the presence of many inclusions with ZrO<sub>2</sub> in their chemical composition [18]. The presence of those inclusions could difficult the interpretation of the results regarding industrial applications, where it is not usual the presence of inclusions with ZrO<sub>2</sub> in its chemical composition.

It was defined that the tests will be carried out in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or MgO crucibles. The preferred type of the crucible for the experiments will be MgO. Only four papers from the review showed the dimensions of the crucibles [4,13,19,20]. This information is not shown frequently during those studies. Thus, the definition of the dimensions of the crucibles was made based on the size of the graphite tube present in the resistive furnace that will be used. The crucibles will have an internal diameter of 20 mm and a height of 50 mm. This size allows the placement of eight crucibles inside the furnace in each experiment. With this size, the maximum productivity can be achieved. It was intended to put the largest number of crucibles each time the furnace

was turned on. A protective graphite crucible with internal diameter of 100 mm will be used to protect the samples and the interior of the furnace. This practice is used in some studies reviewed [19,20]. The steel mass will be 50 g. The slag mass could vary between 5 and 12.5 g, respecting the height of the crucible, and it will be added at the beginning of the experiment. Experiments with the addition of slag at the beginning could present better results regarding steel cleanliness. With the melting point of the slag smaller than steel, liquid slag will be formed before the melting of the steel sample. This condition could favor the phenomena of removal or modification of inclusions [19].

Due to the variation of slag mass, studies can be carried out to verify the influence of the slag/steel proportion during the treatment of inclusions. When this factor is not interest of study, it will be maintained constant at a value of 10 g of slag. With this mass of slag, the proportion of the experiment will be 0.2. This proportion was used in some reviewed studies [4,8,16,18,19].

#### 4.3.1.3 *Temperature, number of experiments, time and cooling*

The temperature chosen for the experiments was 1600 °C, this value is used in all the experiments reviewed with focus on the study of the secondary refining process [4,8,10–13,16–21]. The number of experiments ranged from 2 to 33 in the references present in this review and in some cases, this value is not reported. The future experiments will follow statistical models based on design of experiments methodology. Experiments will be carried out starting from an experimental matrix generated in a  $2^k$  factorial project. The varied factors will be chosen with the objective to verify their influence in studies with secondary refining slags. Their significance in relation to steel cleanliness will be evaluated as well. Based on a literature review, it is possible to choose the factors and levels that could be studied.

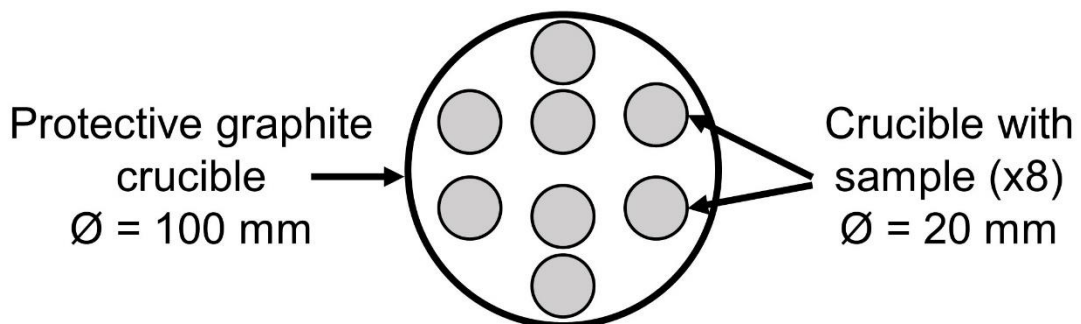
The residence time at the chosen temperature, 1600 °C, will be 90 min. With this time, it is desired to reach the thermodynamic equilibrium between steel and slag in a resistive furnace [16]. Studies with different times of residence can also be performed. In this case, it becomes possible to analyze the evolution of the format and composition of the inclusions during the time. For this arrangement, it is proposed the withdraw of samples in different times to perform the analyzes. All samples will be cooled in water, this practice is adopted in almost all the references reviewed [4,8,10–13,16–18].

#### 4.3.1.4 Optimized experimental arrangement

From the observations and definitions presented in the previous sub items, the future experiments will have as standard the following arrangement:

- Furnace: Resistive;
- Protective Gas: Argon;
- Type of Crucible: MgO;
- Number of Crucibles per Experiment: Eight;
- Mass of Steel: 50 g;
- Mass of Slag and Moment of Addition: 10 g in the beginning;
- Slag/Steel Proportion: 0.2;
- Temperature: 1600 °C;
- Number of Samples: chosen by  $2^k$  factorial project;
- Time: 90 min;
- Cooling Method: Water.

Due to the dimensions of the crucible, it would be possible to use up to eight crucibles per experiment. These crucibles will be placed inside a protective graphite crucible. At 1600 °C there will be liquid steel and slag inside the crucible, in case of an accident such as slag leak, the protective crucible will prevent damages to the furnace interior. Figure 4.3 shows the layout of the crucibles with the samples inside the protective crucible.



**Figure 4.3** Arrangement of crucibles with samples inside the protective crucible.

The utilization of eight crucibles maximizes the productivity of the experiments, being possible to realize them more efficiently. The withdrawal of the samples in the temperature of

1600 °C should be done valuing the security of the people involved. After cooled, the samples will be prepared and analyzed according to the main objectives of the future works.

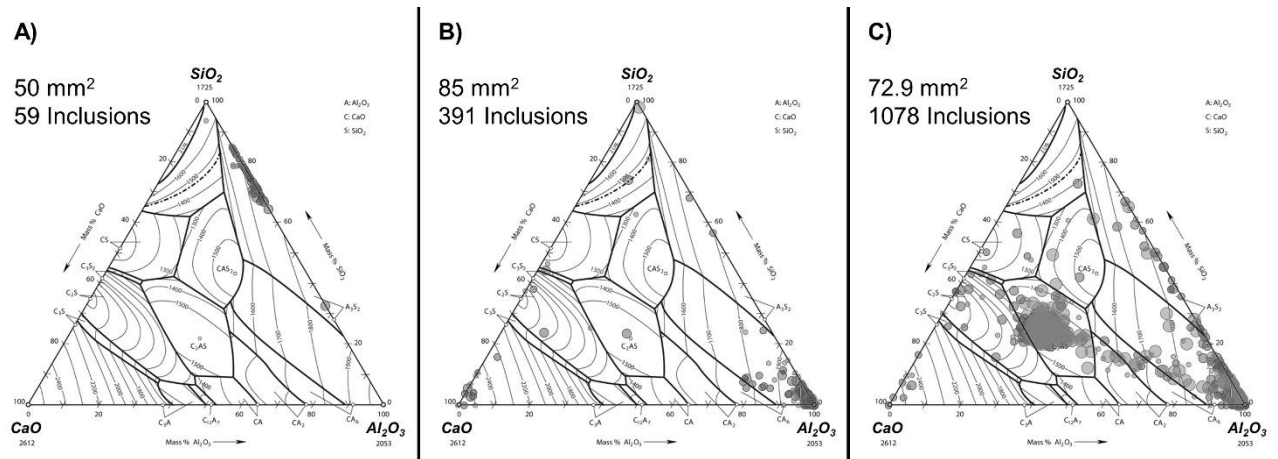
### 4.3.2 Experimental results

As it was explained before, two experiments were conducted to verify the experimental arrangement. For these experiments, three different parameters from the optimized arrangement were used. The material of the crucible was alumina, since the use of MgO crucible was postponed because of the difficulty to find a provider for this type of crucible in Brazil. The temperature chosen was 1580 °C because this is the approximately temperature of the steel during the tap operation from the ladle furnace to the tundish. The samples were cooled inside the furnace to avoid air contamination that could lead to unwanted reoxidation events. Table 4.4 presents the amount of steel, material and the interactions analyzed.

**Table 4.4** Amount of materials used and interactions studied in each experiment.

Experiment	Interaction	Steel(g)	Material(g)
A	Steel-tundish slag	150	20
B	Steel-tundish slag-RHA	150	20 and 5

The silicon (Si) content in the steel sample was measured to verify its variation. The literature shows that the increase of SiO<sub>2</sub> in the tundish slag would increase the Si content [23,25–27]. The presence of RHA, a silica based material, increased the Si content in experiment B from 0.220 (original sample) to 0.310 wt.%. Experiment A, with low SiO<sub>2</sub> content, presented a final value of 0.186 wt.% of Si. The first parameter analyzed for the inclusions was their chemical composition. Their values were plotted in a CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> ternary diagram and the result is presented in Figure 4.4. Experiment B had an increase in the average SiO<sub>2</sub> content in the inclusions, thus an oxide system with SiO<sub>2</sub> was chosen for the analysis of chemical composition.



**Figure 4.4** CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> ternary diagram with the chemical composition of inclusions. (a) Initial steel sample; (b) Experiment A; (c) Experiment B.

The composition of inclusions in the initial steel sample, Figure 4.4(a) presented mostly alumina silicate inclusions, also a good steel cleanliness is observed. Experiments A and B presented different types of inclusions than that observed in the initial sample, indicating that the inclusions observed in these experiments were formed by reoxidation. Related to the types of inclusions observed in Figure 4.4(b) and (c), experiment A presented mostly alumina inclusions, Fig. 4.4(b). It is important to note that the calcium aluminate slag used in the experiments reacted with the crucible to reach the saturation in alumina. This effect probably generated numerous pure alumina inclusions. In the other hand, the experiment B had the formations of many oxide inclusions in the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> oxide system, being detrimental to the quality of the steel. The presence of RHA increased the SiO<sub>2</sub> content of the slag. This would lead to the formation of numerous inclusions with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in their composition [23,25,27,28]. This result is confirmed in Figure 4.4(c). Both experiments increased the number of inclusions, being harmful to the steel cleanliness. The chemical composition of the slag after the experiments are presented in Table 4.5.

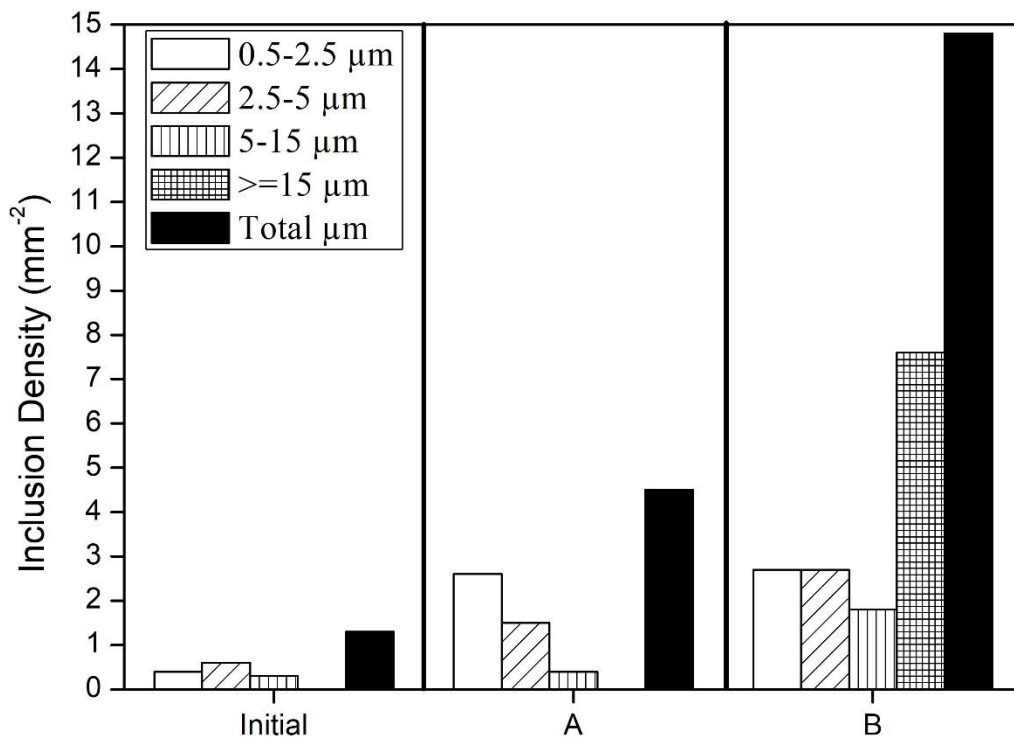
**Table 4.5** Chemical composition (wt.%) of the slags after the experiments.

Experiment	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	FeO	MnO	CaF <sub>2</sub>
A	26.29	3.70	54.43	11.71	1.20	0.23	2.44
B	29.90	12.84	41.82	10.89	1.02	0.37	3.16

Results in Table 4.5 show that the slags reacted with the crucible increasing the content of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in their composition. Yan *et al.* [23] used a calcium aluminate slag in alumina crucible and verified this increase in the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content as well. The experiment with RHA had a lower



value for this element. In the literature, it is observed that the increase in the  $\text{SiO}_2$  content in the slag reduces the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content [23,27]. The presence of RHA appears to reduce the reaction between the slag and the crucible, thus presenting a lower content of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in the final chemical composition for experiment B. Excluding the pure alumina inclusions, the experiment without the presence of RHA presented a better steel cleanliness. The use of only a calcium aluminate slag is preferable during the tundish metallurgy in order to achieve a better final product. The presence of RHA would lead to higher reoxidation events, and a decrease in the capability of inclusion removal [29,30]. The inclusion density was the other property analyzed to verify the formation of new inclusions. Four ranges of inclusion diameter were analyzed: 0.5–2.5, 2.5–5, 5–15 and  $\geq 15 \mu\text{m}$ . Figure 4.5 shows the results for this analysis.



**Figure 4.5** Inclusion density for the initial steel sample, experiment A and experiment B.

The initial steel sample presented a total inclusion density of  $1.30 \text{ mm}^{-2}$ . Furthermore, none inclusion with diameter above  $15 \mu\text{m}$  is observed. Inclusion in this range are detrimental to the mechanical properties and should be avoided during the steel production [6,31]. Both experiments presented a total inclusion density greater than the observed in the initial steel sample, with the experiment B presenting the higher value. The presence of RHA in the experiment B increased the inclusion density from  $4.50$  to  $14.80 \text{ mm}^{-2}$ . Kim *et al.* [27] and Yan *et al.* [23] verified an increase in the number and size of inclusions with the increase in the  $\text{SiO}_2$

of the slag. The presence of inclusions  $\geq 15 \mu\text{m}$  is another harmful effect and should be avoided. In the experiment B, many inclusions were observed in this range. Experiment A, with only the calcium aluminate slag, presented mostly inclusions between  $0.5\text{--}5 \mu\text{m}$  and none inclusion with diameter  $\geq 15 \mu\text{m}$ . These results are similar with the initial sample, which presented an adequate steel cleanliness according to the literature [6,31]. From the results presented until now, it is confirmed that the tundish materials could be responsible for reoxidation events, being capable to deteriorate the cleanliness obtained before the tundish steelmaking. In order to diminish reoxidation events in the tundish steelmaking, it is preferable to use only a calcium aluminate slag, without the presence of RHA.

An important aspect that was pointed out in the parameters review was the oxygen partial pressure. Despite that the experimental arrangement did not present an equipment to measure this property, it was proposed a theoretical value for the furnace used in the experiments. The total oxygen content (T.O.) was measured for both experiments to verify a possible contamination because of the furnace atmosphere. The initial T.O. of the steel samples was 13 ppm. Experiment A and B presented 11 and 7 ppm, respectively. This value decreased for both configurations and proves that the atmosphere granted by the passage of argon gas was effective in providing a low oxygen partial pressure.

#### 4.4 FINAL CONSIDERATIONS

With the realization of an individual analysis about each parameter that could affect the accomplishment of experiments in laboratory, it was possible to reach a suitable experimental arrangement for future works. This arrangement will be adopted as standard in the Ironmaking and Steelmaking Laboratory. With the development of these experiments, it is expected that the laboratory acquire practice in this area of research, which is very promising in the coming years. With the increase in the recycle of recently produced steels, there is a possibility that the concentration of some elements could be higher than nowadays in the secondary refining process. Those elements cannot be eliminated during the selective oxidation in the primary refining. Then with a higher concentration in the secondary refining, it may be responsible for the appearance of inclusions that still need a better understanding in the processes of removal and modification. Therefore, the realization of experiments in laboratory aiming to reach fully acknowledgment about these inclusions presents a field of research very prospective in the future.

Another field of research, which was the aim of the experimental tests, is the reoxidation of steel in the tundish. With the demand of special steels increasing every year, the presence of an active slag in the tundish is desirable in future years. Beyond the common functions desired nowadays, a tundish slag should be capable to provide one more step for the removal of inclusions before the casting process. The results presented in this work were in a good agreement with the literature. Thus, the experimental arrangement selected proved to be effective for the future studies in laboratory conditions with the presence of steel and slag.

#### 4.5 ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful for financial support provided by the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (CAPES) and the Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS).

#### 4.6 REFERENCES

- [1] Reis BH, Bielefeldt WV, Vilela ACF. Efficiency of inclusion absorption by slags during secondary refining of steel. *ISIJ Int* 2014;54(7):1584–91.
- [2] Rocha VC, Pereira JAM, Yoshioka A, Bielefeldt WV, Vilela ACF. Evaluation of secondary steelmaking slags and their relation with steel cleanliness. *Metall Mater Trans B* 2017;48(3):1423–32.
- [3] Fruehan RJ. Unique functions of slags in steelmaking. In: VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts. The South African Institute of Mining and Metallurgy; 2004.p. 263–70.
- [4] Wang Q, Wang L, Chou K. Effect of  $Al_2O_3$  content in top slag on cleanness of stainless steel Fe-13Cr. In: *Advances in Molten Slags, Fluxes, and Salts: Proceedings of the 10<sup>th</sup> international conference on molten slags, fluxes and salts.*2016. p. 155–63.
- [5] Pretorius EB, Oltmann HG, Schart BT. An overview of steel cleanliness from an industry perspective. In: *AISTech conference proceedings.* 2013. p. 993–1026.
- [6] Zhang LF, Thomas BG. State of the art in evaluation and control of steel cleanliness. *ISIJ Int* 2003;43(3):271–91.
- [7] Valdez M, Shannon GS, Sridhar S. The ability of slags to absorb solid oxide inclusions. *ISIJ Int* 2006;46(3):450–7.

- [8] Yu HX, Wang XH, Zhang J, Wang WJ. Characteristics and metallurgical effects of medium basicity refining slag on low melting temperature inclusions. *J Iron Steel Res Int* 2015;22(7):573–81.
- [9] Holappa LEK, Helle AS. Inclusion control in high-performance steels. *J Mater Process Technol* 1995;53(1–2):177–86.
- [10] Jiang M, Wang XH, Wang WJ. Control of non-metallic inclusions by slag-metal reactions for high strength alloying steels. *Steel Res Int* 2010;81(9):759–65.
- [11] Jiang M, Wang XH, Wang WJ. Study on refining slags targeting high cleanliness and lower melting temperature inclusions in Al killed steel. *Ironmak Steelmak* 2012;39(1):20–5.
- [12] He XF, Wang XH, Chen SH, Jiang M, Huang FX, Wang WJ. Inclusion composition control in tyre cord steel by top slag refining. *Ironmak Steelmak* 2014;41(9):676–84.
- [13] Wang X, Jiang M, Chen B, Wang W. Study of non-metallic inclusions in high strength alloy steel refined by using high basicity and high  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content slag. In: *Advanced steels*;2011. p. 485–94.
- [14] Park JH. Thermodynamic investigation on the formation of inclusions containing  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel during 16Cr-14Ni austenitic stainless steel manufacturing processes. *Mater Sci Eng A* 2008;472(1–2):43–51.
- [15] Chen SH, Jiang M, He XF, Wang XH. Top slag refining for inclusion composition transform control in tyre cord steel. *Int J Miner Metall Mater* 2012;19(6):490–8.
- [16] Jiang M, Wang X, Chen B, Wang W. Formation of  $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  inclusions in high strength alloyed structural steel refined by  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  slag. *ISIJ Int* 2008;48(7):885–90.
- [17] Jiang M, Wang X, Chen B, Wang W. Laboratory study on evolution mechanisms of non-metallic inclusions in high strength alloyed steel refined by high basicity slag. *ISIJ Int* 2010;50(1):95–104.
- [18] Jiang M, Wang XH, Pak JJ. Formation of low-melting-point inclusions in Al-deoxidized steel refined by high-basicity calcium aluminate slag in  $\text{ZrO}_2$  crucible experiments. *Metall Mater Trans B* 2014;45(4):1248–59.
- [19] Kumar D, Pistorius PC. A study on calcium transfer from slag to steel and its effect on modification of alumina and spinel inclusions. In: *Advances in Molten Slags, Fluxes, and Salts: Proceedings of the 10<sup>th</sup> international conference on molten slags, fluxes and salts*; 2016. p. 145–54.
- [20] Piva SPT, Pistorius PC. Effect of ladle furnace slag composition in Si-Mn killed. In: *Advances in Molten Slags, Fluxes, and Salts: Proceedings of the 10<sup>th</sup> international conference on molten slags, fluxes and salts*. 2016. p.117–26.

- [21] Li JZ, Jiang M, He XF, Sun W, Wang XH. Investigation on non-metallic inclusions in ultra-low-oxygen special steels. *Metall Mater Trans B* 2016;47(4):2386–99.
- [22] Grzella J, Sturm P, Krüger J, Reuter MA, Carina K, Probst T. *Metallurgical furnaces*. Weinheim: Wiley-VCH; 2008.
- [23] Yan P, Arnout S, Van Ende MA, Zinngrebe E, Jones T, Blanpain B, *et al.* Steel reoxidation by gunning mass and tundish slag. *Metall Mater Trans B* 2015;46(3):1242–51.
- [24] Poling BE, Prausnitz JM, O’connell JP. *The properties of gases and liquids*, vol. 5. New York: McGraw-Hill; 2001.
- [25] Tanaka H, Nishihara R, Miura R, Tsujino R, Kimura T, Nishi T, *et al.* Technology for cleaning of molten steel in tundish. *ISIJ Int* 1994;34(11):868–75.
- [26] Sasai K, Mizukami Y. Reoxidation behavior of molten steel in tundish. *ISIJ Int* 2000;40(1):40–7.
- [27] Kim TS, Chung Y, Holappa L, Park JH. Effect of rice husk ash insulation powder on the reoxidation behavior of molten steel in continuous casting tundish. *Metall Mater Trans B* 2017;48(3):1736–47.
- [28] Bessho N, Yamasaki H, Fujii T, Nozaki T, Hiwasa S. Removal of inclusion from molten steel in continuous casting tundish. *ISIJ Int* 1992;32(1):157–63.
- [29] Holappa L, Nurmi S, Louhenkilpi S. Role of slags in steel refining: is it really understood and fully exploited? *ATS international steelmaking conference*. 2007. p. 9–20.
- [30] Holappa L, Kekkonen M, Louhenkilpi S, Hagemann R, Schröder C, Scheller P. Active tundish slag. *Steel Res Int* 2013;84(7):638–48.
- [31] Capurro C, Cerrutti C, Cicutti C. Influence of vacuum degassing on steel cleanliness. In: *9<sup>th</sup> international conference on clean steel*. 2015.

## 5. ARTIGO 2

ALVES, P. C.; JULIO, A. M. P.; ROCHA, V. C.; BIELEFELDT, W. V.; VILELA, A. C. F. Laboratorial Analysis of Inclusions Formed by Reoxidation in Tundish Steelmaking. **Steel Research International**, 2018. <https://doi.org/10.1002/srin.201800248>

## LABORATORIAL ANALYSIS OF INCLUSIONS FORMED BY REOXIDATION IN TUNDISH STEELMAKING

Pedro Cunha Alves<sup>a\*</sup>,

Julio Aníbal Morales Pereira<sup>b</sup>,

Vinicius Cardoso da Rocha<sup>c</sup>,

Wagner Viana Bielefeldt<sup>d</sup>,

Antônio Cezar Faria Vilela<sup>e</sup>

<sup>a,b,c,d,e</sup> Department of Metallurgy (DEMET), Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, Brazil.

\*Corresponding author: Pedro Cunha Alves (pedro.c.alves@ufrgs.br)

(a) Metallurgical Engineer, Master's student in the Graduate Program in Mining, Metallurgical and Materials Engineering (PPGE3M) at UFRGS with the Ironmaking and Steelmaking Laboratory (LaSid).

(b) Metallurgical Engineer, Post-Doctorate by the National Council of Scientific and Technological Development (CNPq) with LaSid.

(c) Metallurgical Engineer, PhD student from PPGE3M at UFRGS with LaSid.

(d) Metallurgical Engineer, Adjunct Professor at DEMET/PPGE3M /UFRGS and Area Coordinator at LaSid.

(e) Metallurgical Engineer, Titular Professor at DEMET/PPGE3M/UFRGS and General Coordinator at LaSid.

### ABSTRACT

In order to investigate the formation of inclusions by reoxidation in the tundish, an MgO–CaO gunning mass (GM1), an MgO gunning mass (GM2), a calcium aluminate tundish slag (TS), and a rice husk ash (RHA) silica based are evaluated. The interaction between the steel and these materials is analyzed under laboratory conditions. The experimental results for the chemical composition of steel and the types of inclusions formed satisfactory reach the thermodynamic equilibrium calculated by FactSage. GM1 presents better results for inclusion density and average size of inclusions compared to GM2. The experiment with TS presents a good steel cleanliness despite the formation of numerous alumina inclusions, caused by the

reaction between the slag and the alumina crucible. The addition of RHA increases the inclusion density and average size of inclusions, and also the formation of  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  oxides inclusions is favored. RHA has harmful effects concerning reoxidation events, deteriorating the good cleanliness obtained with the TS. The experiments with GM1 and TS are less reoxidative and presents a better steel cleanliness. Thus, the usage of this gunning mass and a calcium aluminate slag without RHA is preferable in order to diminish reoxidation during the tundish steelmaking.

Keywords: Computational thermodynamics; Gunning mass; Reoxidation; Rice husk ash; Tundish slag

## 5.1 INTRODUCTION

Reoxidation in the final stage of steel production becomes a main problem during the production of special steels with a very high control of non-metallic inclusions.<sup>[1-5]</sup> After the secondary metallurgy, the steel arrives in the continuous casting station, where this type of problem is commonly found.<sup>[5-7]</sup> Before the casting process, the steel passes through the tundish, which is a great source of reoxidation effects caused by the air, slag, and refractory. These fonts have been aim of studies during the last years, specifically the estimation of their contribution to reoxidation events and how to diminish them during the tundish steelmaking.<sup>[4,5,8-11]</sup> Two important materials to be analyzed during this process are the slag and refractory, which serve as a main source of oxygen due to the reduction of MgO and other oxides.<sup>[11-15]</sup> This reaction provides dissolved oxygen and magnesium to the liquid steel. In this condition, the formation of spinel is favored and is the main reoxidation inclusion formed by the interaction with slag and/or refractory.<sup>[14-17]</sup> And in order to obtain a better final product, it is important to evaluate the interactions between the steel and the materials present in the tundish that could lead to the formation of new inclusions by reoxidation. There are automated methods, such as scanning electron microscopy coupled with energy-dispersive X-ray spectrometry (SEM/EDS), that are indicated to study these new inclusions.<sup>[18-21]</sup> With this analysis, it is possible to obtain the size distribution, chemical composition, and morphology of non-metallic inclusions. This information is a paramount for the steel cleanliness analyses and can be used to achieve higher levels of steel cleanliness.<sup>[18-20]</sup>

The presence of gunning mass (GM) is important in order to increase the refractory life of the tundish. This product could present different chemical compositions, and MgO or  $\text{Al}_2\text{O}_3$



based gunning mass are the most frequently used.<sup>[22–24]</sup> The influence of MgO based gunning mass have been studied under industrial conditions. This type of GM is responsible to provide magnesium (Mg) to the liquid steel, favoring the formation of spinel.<sup>[24–26]</sup> However, studies under laboratory conditions still lacks information about reoxidation caused by gunning mass materials and needs more studies to understand the effects of different compositions. Yan *et al.*<sup>[22]</sup> studied the influence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> GM and MgO GM in the reoxidation of steel. The Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> GM presented a lower oxidation capability and was less reactive than the MgO GM. Regarding a good steel cleanliness the usage of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> GM presented better results, however the formation of larger alumina inclusions was observed with this gunning mass.<sup>[22]</sup> A common point in studies under industrial and laboratory conditions is that the instable oxides FeO, MnO, and SiO<sub>2</sub> are the principal sources of oxygen during the tundish steelmaking.<sup>[4,19,22–27]</sup> These oxides should be the lowest possible to decrease the oxygen provided by the gunning mass. The base material of the GM would be responsible for the type of inclusion formed, and the instable oxides would control the reactivity and oxidation capability of the material. The type of inclusion that could be formed needs to be evaluated depending on the grade of steel.<sup>[22–26]</sup>

Tundish slag (TS) has a great importance in the control of inclusions during the final stage of the steel production, in which it has the last chance to effectively dissolve and remove inclusions.<sup>[2,5,28]</sup> The main function of this slag is to prevent thermal loss and air reoxidation, other functions regarding a good steel cleanliness are desired as well.<sup>[23,29]</sup> However in the past years, improving the removal of inclusions has not been a main goal.<sup>[2,30]</sup> Together with the TS, the addition of rice husk ash (RHA) is a common practice in order to increase the thermal protection.<sup>[2,9,23,29,31,32]</sup> This material is silica based and many authors investigated the influence of the SiO<sub>2</sub> in the tundish slag chemical composition.<sup>[3,4,8,10,23,29]</sup> In general, an increase in this oxide leads to bigger reoxidation and the formation of larger inclusions. Furthermore, the presence of oxide inclusions with alumina in their composition would also be favored. The high levels of silica in the slag promotes the reaction between this oxide and the dissolved aluminum in the steel. This reaction increases the dissolved silicon (Si) in the steel and forms numerous inclusions with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in their composition.<sup>[4,29,33–35]</sup> Beyond these negative effects, the usage of tundish slag with a very low content of SiO<sub>2</sub> became frequent and the usage of RHA became more strict. With a low silica content, it is possible to achieve greater binary basicity (B<sub>2</sub>). This property has been evaluated and it was confirmed that greater values of B<sub>2</sub> present better results to decrease total oxygen content and improve steel cleanliness in the tundish. Slags with a very high binary basicity are able to avoid reoxidation and are widely employed during the tundish steelmaking.<sup>[2,3,30]</sup> In the past years, the active tundish slag concept became evident. An active

slag should be capable to modify and remove inclusions instead of being only a minor important source for inclusion control.<sup>[2,6,28,30]</sup> This slag would be able to provide a good thermal protection, avoid air reoxidation, and modify/remove inclusions. With the use of an active tundish slag the addition of RHA would be diminished even more.

The main objective of this work was to evaluate the formation of new inclusions by reoxidation events in the tundish. The interaction between two types of gunning mass, tundish slag, and rice husk ash were analyzed. Dissolved elements in the steel and the inclusions that could be formed by reoxidation were calculated through FactSage and were compared with the experimental results. The variations in the chemical composition of the steel and the tundish materials were studied and the oxygen sources were clarified. Finally, the inclusion analysis was performed through the following properties: inclusion density, chemical composition, type, and size of inclusions. All the inclusions formed were considered as reoxidation product in this study.

## 5.2 EXPERIMENTAL SECTION

Four materials were selected to study the formation of new inclusions by reoxidation events in the tundish: two gunning mass (GM1 and GM2), tundish slag (TS), and rice husk ash (RHA). These are commercial materials and were collected in an electric steelmaking. The chemical composition of the materials was measured by X-ray fluorescence in a Philips equipment, model PW2600. The composition was measured before and after the laboratory experiments in order to verify the differences in the chemical composition due to the interaction with the steel.

The first gunning mass (GM1) is MgO–CaO based, while the second (GM2) is MgO based, and the tundish slag used is calcium aluminate based with a binary basicity ( $\%CaO/\%SiO_2$ ) of 16. Rice husk ash is a silica-based material and was added to study the interaction with the TS and its effects in the steel cleanliness. These materials were tested under laboratory conditions with a steel sample to measure the formation of new inclusions due to their interaction. The steel used in this study was a modified SAE 1055, with chemical composition exposed in Table 5.1. This steel is deoxidized by Si–Mn and did not suffer calcium treatment. For this reason, the calcium content of the steel was very low (2 ppm) and was not evaluated in this work. Also, bearing steel is its final commercial application. The samples were collected after the rolling process and prepared for the laboratory experiments. After the

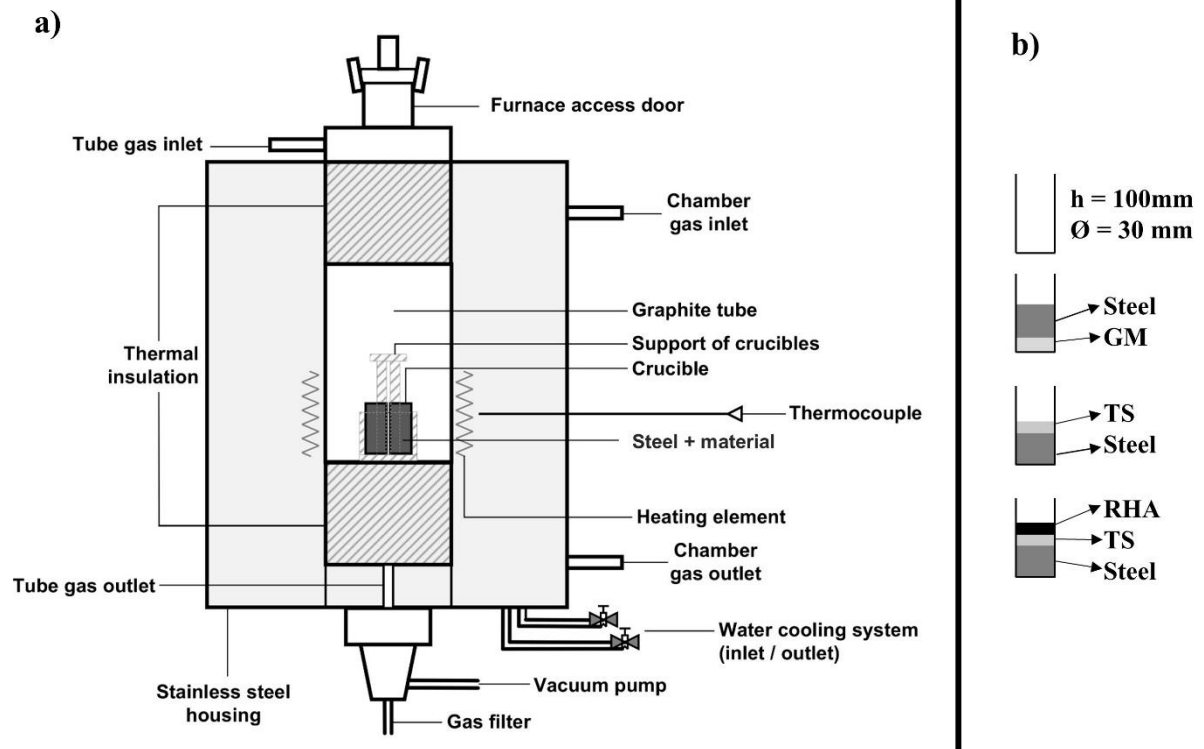
experiments, an ARL 3560 Optical Emission Spectrometer was used to determine the chemical composition of the steel samples.

**Table 5.1** Chemical composition (weight percent) of modified SAE 1055 steel sample.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Al <sup>a)</sup>	Ti <sup>a)</sup>	N <sup>a)</sup>	T.O. <sup>a)</sup>
0.55	0.22	0.86	0.021	0.009	0.17	0.04	0.10	70	10	101	13

<sup>a)</sup> ppm.

The experiments were conducted in a high temperature resistive furnace model HT-2100-Vac-Graphit-Special from Linn High Therm manufacturer. Figure 5.1a exposes the furnace configuration, and the experimental arrangement is show in Figure 5.1b. It was utilized an alumina crucible (h = 100 mm and Ø = 30 mm) to execute the experiments. Four crucibles were placed inside the furnace to analyze the interactions of the materials with the steel. The samples were heated until 1580 °C and maintained in the temperature for 90 min. Then, they were cooled inside the furnace to avoid reoxidation by air. The furnace operates under protective atmosphere to prevent contamination due to the presence of oxygen during the experiments. In this work, an argon gas with 99.999% of purity was used in the presence of O<sub>2</sub><1 ppm. The interactions studied, the amount of steel and materials utilized in each experiment and the proportions of material/steel are presented in Table 5.2.



**Figure 5.1** Furnace and crucible arrangement of the experiments. a) Furnace configuration; b) Dimensions of the crucible and arrangement of the materials. Reproduced with permission.<sup>[36]</sup> 2018, Elsevier.

**Table 5.2** Experimental arrangement of the steel and tundish materials.

Experiment	Interaction	Steel (g)	Material (g)	Proportion material/steel
GM1	Steel-GM1	150	40	0.27
GM2	Steel-GM2	150	40	0.27
TS	Steel-TS	150	20	0.13
TS + RHA	Steel-TS-RHA	150	20 and 5	0.13 and 0.20 <sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> R Ratio.

The proportion used to analyze the RHA was the R Ratio, which takes into consideration only the mass of rice husk ash and tundish slag. This was also used by Kim *et al.*<sup>[29]</sup> while studying the effects caused by the variation of R Ratio in the steel reoxidation during the continuous casting of steels. The chosen value for this work (0.2) was considered adequate to provide reoxidation because of the presence of RHA in the tundish.<sup>[29]</sup> For the interaction of steel-GM, the proportion utilized was chosen according to previous works, which had the aim to analyze reoxidation events due to the presence of distinct gunning mass in contact with

steel.<sup>[22,23]</sup> The tundish slag value was enough to cover all the surface of the liquid steel during the experiments, improving the interaction between the steel and slag.<sup>[23]</sup>

An ASPEX Explorer equipped with a SEM/EDS system was used for the inclusion analysis. The area analyzed varied between 39.6 and 85mm<sup>2</sup>, and this analysis was performed in the region of steel that was in contact with the material studied. The interactions of steel-GM and steel-TS had the bottom and upper party of the steel sample analyzed, respectively. The data obtained from this equipment was used in a MS Excel spreadsheet developed at Ironmaking and Steelmaking Laboratory (LaSid/UFRGS). Their functions are described in previous works, which used this same spreadsheet for inclusion analysis.<sup>[37-39]</sup> This spreadsheet provided the information about inclusion density, size, and chemical composition. The inclusions were separated in three groups using the spreadsheet: alumina, spinel, and oxides. The criteria used for this process are summarized in Table 5.3. Other types of inclusions such as Al-Mg-Ca, calcium aluminate, and CaS-Oxide are classified in this spreadsheet as well. However, their frequency was very low in the experiments, and for this reason they were excluded from the inclusion analysis. In addition, CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO and CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> ternary diagrams were plotted with the chemical composition of the inclusions.

**Table 5.3** Conditions to classify the types of inclusions.

Type of Inclusion	Condition
Alumina	Al $\geq$ 85
Spinel	Al $\geq$ 50 and Mg $\geq$ 2.5 and (Al+Mg) $\geq$ 70 and (100*S/(Ca+Al+S))<10
Oxide	(Al+Mg+Ca) $\geq$ 5 and (100*S/(Ca+Al+S))<10

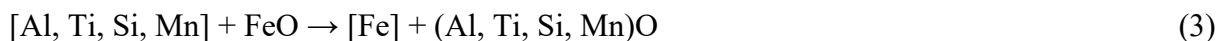
Thermodynamic calculations were performed using the commercial software FactSage 7.1., this software's functions and databases are explained by Bale *et al.*<sup>[40]</sup> Equilib module was used to calculate the chemical composition of the steel after the experiments. The databases FTmisc, FToxid, and FactPS were selected for this part of the calculations. The experimental values for Al, Si, and Mn were compared with the calculated values obtained through FactSage. For this calculation, the initial steel composition was assumed to react with the chemical composition of the tundish materials before the experiments. To calculate the solid and liquid phases present in the materials at the temperature of 1580 °C, the same module was used. For this calculation, the chemical compositions after the experiments were utilized, and the

databases selected were FToxid and FactPS. Another calculation done with the program was the possible type of inclusions formed by reoxidation in the interactions studied. First of all, it was calculated the equilibrium between the liquid steel and the materials at 1580 °C. Then, the new liquid steel composition was saved as a stream file to be used in the next step. This liquid steel was assumed to react with different values of dissolved oxygen to analyze the inclusions that could be formed. The values for oxygen varied from 0 to 80 ppm, since the increase in this element indicates an increase in the reoxidation level. FactSage has been used by LaSid's research group throughout the past years in works related to thermodynamic properties of steel and slag, showing good results.<sup>[36-39,41,42]</sup>

### 5.3 RESULTS AND DISCUSSION

#### 5.3.1 Chemical composition of steel and tundish materials

Concerning reoxidation events, the dissolved elements Si, Mn, Al, and Ti were analyzed. Previous works<sup>[22,23]</sup> showed that these elements are responsible to react with the materials present in the tundish and to form new inclusions. The main oxides that reoxidize these dissolved elements in the liquid steel are the following: SiO<sub>2</sub>, MnO, and FeO. The reactions involved in this process are summarized below in Equation (1), (2), and (3).<sup>[4,13,22,23]</sup>



The element reacting with the oxide in the materials will generate a new inclusion, and at the same time, the oxide will be reduced generating dissolved elements in the liquid steel. Table 5.4 presents the chemical composition of the steel before and after the experiments. The elements that showed reduction from the initial sample could be the source of new inclusions.

**Table 5.4** Chemical composition of the steel before and after the experiments.

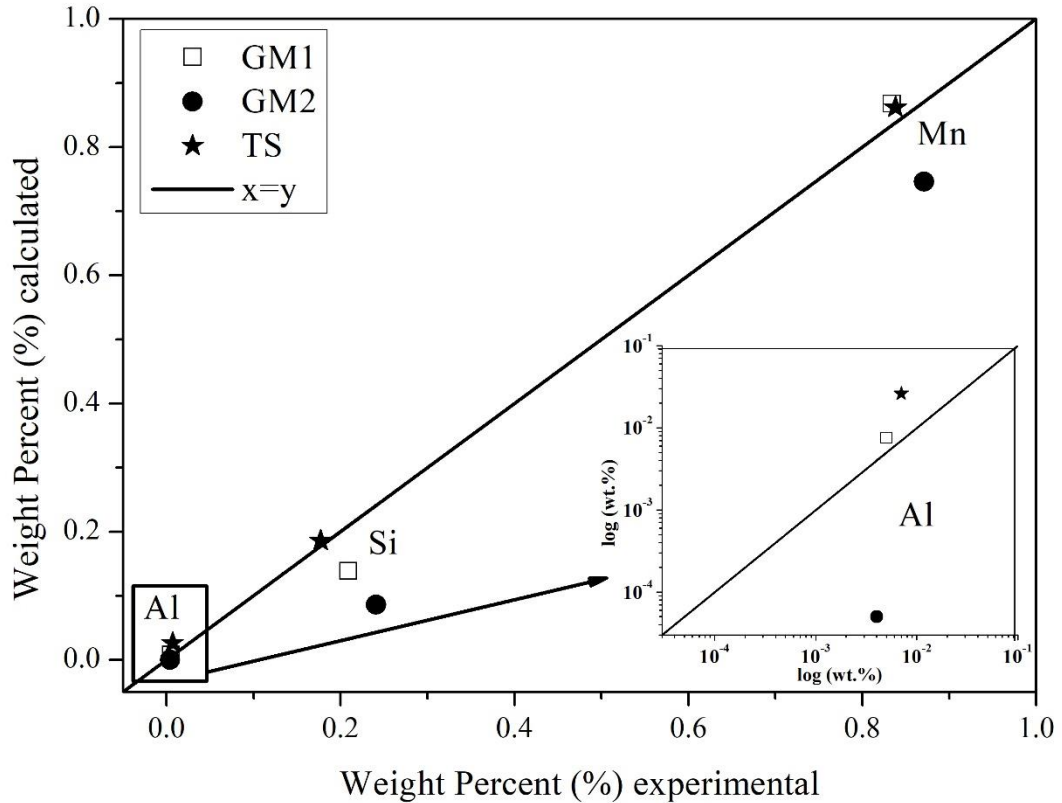
Sample	Si (wt.%)	Mn (wt.%)	Al (ppm)	Ti (ppm)	P (wt.%)	S (wt.%)	T.O. (ppm)	N (ppm)
Initial	0.22	0.86	70	10	0.021	0.009	13	101
GM1	0.209	0.834	50	11	0.025	0.009	37	11
GM2	0.241	0.871	40	15	0.027	0.011	20	7
TS	0.177	0.838	70	7	0.026	0.003	11	36
TS + RHA	0.366	0.835	60	8	0.037	0.004	7	36

From the results of the chemical composition, it is possible to see a tendency to form new inclusions in the elements analyzed. For GM1, the Si, Mn, and Al were reduced compared with the initial sample, indicating a possible source for the formation of new inclusions. The sample in contact with GM2 showed a reduction only for the Al, this could indicate a preference for the formation of alumina inclusions during this experiment. TS had reduction for the values of Si, Mn, and Ti, with the Al staying constant. The addition of RHA with the TS increased the Si content and reduced the other elements. Due to the high amount of SiO<sub>2</sub> present in the RHA, the reaction between the SiO<sub>2</sub> and the dissolved Al is favored the same way it was observed in previous researches.<sup>[4,29,33-35]</sup> All the samples exhibited an increase in the P content. The TS + RHA had the highest increase, having a negative effect regarding a good control in the P content in the steel. The presence of RHA in this experiment appears to be the responsible for this result. The experiments with the presence of TS had a decrease in the S value, while the ones with gunning mass did not show variation in this element.

Related to the total oxygen and nitrogen content, that can be used as an indirect method to evaluate reoxidation,<sup>[19,43]</sup> the results found for the nitrogen agreed with the experimental conditions. Since the nitrogen is incorporated in the steel due to air reoxidation, the usage of a protective atmosphere with Argon should diminish the presence of N. This effect is verified for all the samples after the experiments, the values for N decreased in the final steel samples. The T.O. increased in experiments with GM1 and GM2, and decreased in TS and TS + RHA experiments. It was expected that this value would increase after the experiments since the reoxidation caused by the materials would increase the oxygen content in the inclusion, and consequently the total oxygen. The area used for this analysis could explain this unusual result. The surface in contact with the material were cut and prepared for the ASPEX and chemical composition analyses. The other part of the sample was used for the total oxygen analysis. This region of the sample could present minor reoxidation events, and consequently a T.O. value

similar to the initial steel sample. For future studies, it is suggested the usage of the same area of the sample for the analyses of chemical composition, ASPEX and total oxygen.

The experimental values for Si, Mn, and Al were plotted in a graphic form to be compared with the calculated values obtained from FactSage, the result is exposed in Figure 5.2.



**Figure 5.2** Comparison between the experimental and calculated results for Al, Si and Mn by FactSage at 1580 °C. Box shows zoomed the aluminum composition.

A reference line  $x=y$  was used in the graphic, and the proximity to this line indicates that the equilibrium was satisfactory reached. It is observed in Figure 5.2 that the TS experiment had the closest values to the reference line. The slag presented a liquid amount that increased the interaction with the steel. Between the two gunning mass tested, GM1 had better results than GM2, the latter had results for Si, Mn, and Al far from the reference line. These materials present a solid phase in contact with the steel, this interaction could be slowed and the time to reach the equilibrium extended. In general, the results showed that the analyzed elements in the system reached a satisfactory equilibrium condition. The results for the chemical composition of the tundish materials after the experiments is shown in Table 5.5.



**Table 5.5** Chemical composition (weight percent) of the tundish materials before and after the experiments.

Material	Condition	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	FeO	MnO	CaF <sub>2</sub>
GM1	Before	18.41	7.18	0.39	72.49	1.41	0.12	-
	After	11.95	6.19	1.04	79.37	1.20	0.26	-
GM2	Before	0.27	4.36	-	90.21	3.79	1.37	-
	After	0.42	3.07	-	91.60	3.44	1.47	-
TS	Before <sup>a)</sup>	45.65	2.84	22.88	20.75	0.57	0.06	7.25
	After	26.29	3.70	54.43	11.71	1.20	0.23	2.44
TS + RHA	Before <sup>b)</sup>	0.44	95.59	-	2.58	0.87	0.53	-
	After	29.90	12.84	41.82	10.89	1.02	0.37	3.16

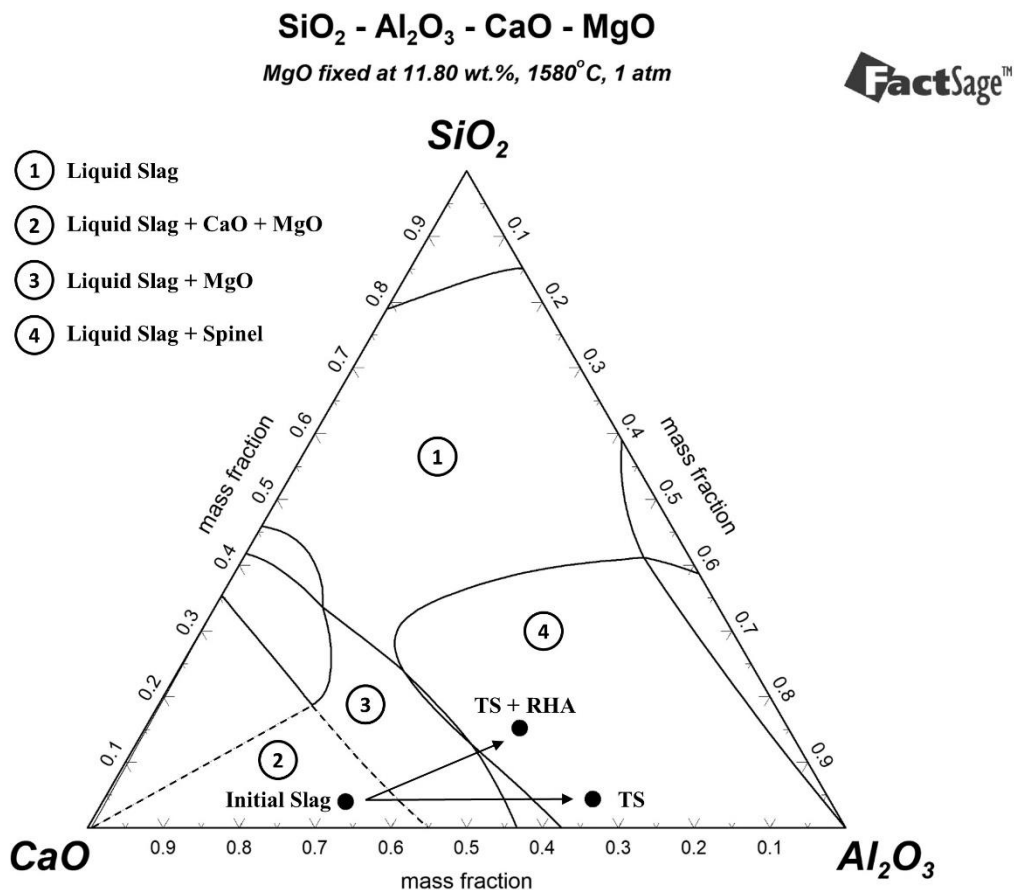
<sup>a)</sup> TS chemical composition; <sup>b)</sup> RHA chemical composition.

Through the difference of FeO, MnO, and SiO<sub>2</sub> in the experiments with gunning mass, it is possible to estimate which one was responsible for the formation of new inclusions. SiO<sub>2</sub> and FeO had their values decreased in GM1 and GM2. For both gunning mass, these oxides reacted with the elements in the liquid steel and, consequently, their values after the experiments decreased. These oxides were the main responsible of the reoxidation events during these experiments. Related to the MnO, its value increased in GM1 and GM2, indicating that this oxide did not reoxidize the liquid steel. For the experiments TS and TS + RHA, the values for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presented a large increase in their value. The experiments were conducted in alumina crucibles and the tundish slag reacted with the crucible in order to achieve the saturation in alumina. The experiment with the presence of RHA presented an increase in the SiO<sub>2</sub> content. This was expected since the RHA is a silica-based material and these SiO<sub>2</sub> particles would dissolve in the slag.<sup>[29,33,44]</sup> The chemical composition after the experiments presented in Table 5.5 was used to verify the liquid and solid phases present at 1580 °C through FactSage. Table 5.6 summarizes these results.

**Table 5.6** Liquid and solid phases of the materials calculated by FactSage at 1580 °C.

Material	Liquid Phase (wt.%)	Solid Phase (wt.%)
GM1	Slag (5.25)	MgO (80.42) + C <sub>2</sub> S (14.33)
GM2	-	MgO (92.64) + Olivine (7.36)
TS	Slag (82.64)	Spinel (17.36)
TS + RHA	Slag (84.16)	Spinel (15.84)

GM1 and GM2 presented a higher percentage of solid phases, as it was expected, since gunning mass is used as a refractory material in the tundish. GM2 had 100% of solid phases with 92.96% of MgO and 7.36% of olivine. GM1 had 94.75% of solid phase, with the presence of  $C_2S$  (14.3%) along with MgO (80.42%). This material also presented a liquid phase (5.25%), which is not a common phase found in refractory materials. The slags analyzed in the experiments TS and TS + RHA presented similar results at 1580 C, with a liquid amount of 82.64% and 84.16%, respectively. Both slags presented a solid fraction of spinel, indicating an  $Al_2O_3$  saturation in these slags after the experiments. The chemical composition of the initial tundish slag and TS and TS + RHA experiments was plotted in a  $CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO$  pseudo-ternary diagram using FactSage, the result is exposed in Figure 5.3. The region with the initial slag composition had the MgO fixed at 22.53 wt%. The other regions of the diagram had the MgO fixed at 11.8 wt% for the calculations with TS and TS + RHA slags.

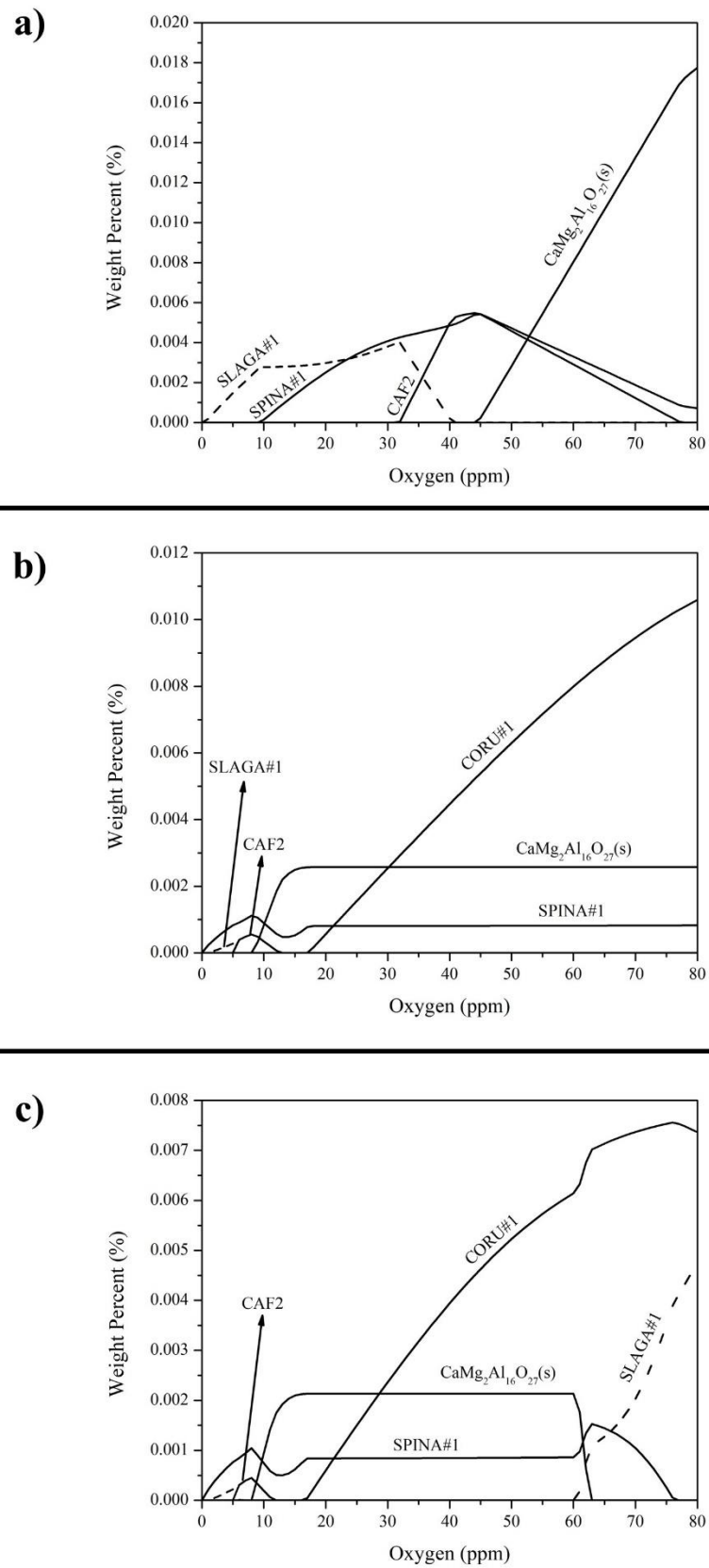


**Figure 5.3** Chemical composition of slags in the  $CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO$  pseudo-ternary diagram at 1580 °C and 1 atm. Dotted line MgO fixed at 22.53 wt.% and full line MgO fixed at 11.80 wt.%.

The analysis of Figure 5.3 clarifies the negative effect caused by the usage of alumina crucible with a not saturated slag in this oxide. Both slags ended the experiment saturated in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , and, consequently, the reaction between the slag and the crucible favored the formation of alumina inclusion in these experiments. The addition of RHA appears to diminish this effect, decreasing the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content from 54.43 wt% (TS experiment) to 41.82 wt%. This is observed by the location of the chemical composition of the slags, TS experiment is closer to the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  axis, as can be seen in Figure 5.3. The initial composition of the tundish slag is represented in a superimposed field (dotted lines). Both experiments started saturated in CaO and MgO, passing to the MgO saturated field and ending saturated in spinel, and consequently in alumina. The TS experiment passed in a small field of liquid slag before reaching the saturation in alumina. Superimposing the diagrams allowed to verify the changes related to the saturated compounds for the tundish slag. For future studies, the usage of MgO crucibles to avoid the reaction between the slag and the crucible wall is proposed. Possibly obtaining better results for the interactions between steel and slag.

### **5.3.2 Inclusions formed by reoxidation**

The thermodynamic equilibrium of inclusions with the liquid steel at 1580 °C was calculated through FactSage and is shown in Figure 5.4. Reoxidation is represented by the increasing dissolved oxygen, that could possibly cause the formation of new inclusions. Three conditions with the presence of a slag were calculated. The initial chemical composition of the tundish slag and the final composition of the slag in the experiments TS and TS + RHA.

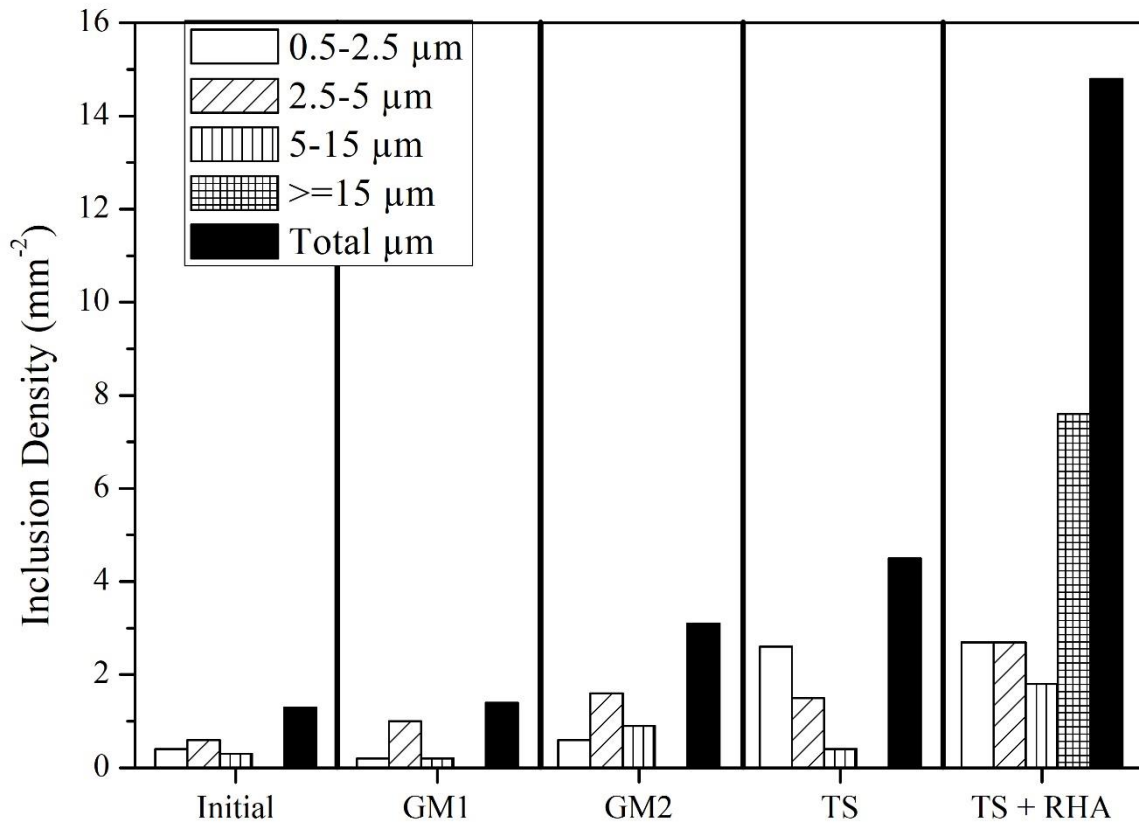


**Figure 5.4** Inclusions formed by reoxidation calculated by FactSage at 1580 °C. a) Tundish slag initial chemical composition; b) TS chemical composition after the experiment; c) TS + RHA chemical composition after the experiment.

The initial chemical composition of the tundish slag showed in Figure 5.4a has the formation of four types of inclusions: SLAGA#1 (liquid oxide), SPINA#1 ( $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ), CAF2 ( $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ), and  $\text{CaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}(\text{s})$ . The other chemical compositions, Figure 5.4b and c, presented the formation of another type of inclusion, CORU#1 (corundum). FactSage nomenclature was used to represent the inclusions formed. SLAGA#1 is the only liquid inclusion found in the equilibrium and its chemical composition varies in each condition. In the initial tundish slag composition, this type of inclusion is a  $\text{CaO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{MgO}$  oxide. The equilibrium for the compositions after the experiments presented liquid oxide inclusions in the  $\text{CaO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2$  system.

It is important to note that depending on the material interacting with the liquid steel, the inclusions formed in different reoxidation stages change. In the first condition, Figure 5.4a, the reoxidation caused by this composition would lead to the formation of SLAGA#1 and SPINA#1 initially. The increase in the reoxidation leads to the formation of  $\text{CaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}(\text{s})$  inclusions in the equilibrium. With the changes in the chemical composition of the slag after the experiments, caused by the alumina crucible for the TS experiment and silica dissolution in TS + RHA experiment, the formation of inclusions was affected. These changes led to the formation of CORU#1 as the main reoxidation product in both experiments, Figure 5.4b and c. Furthermore, in the TS + RHA experiment the presence of liquid oxide inclusions in the  $\text{CaO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2$  system was verified, Figure 5.4c. The presence of a higher content of  $\text{SiO}_2$  in the final slag of this experiment should be the responsible for this type of inclusion in high reoxidation stages. The inclusions SPINA#1, CAF2, and  $\text{CaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}(\text{s})$  had a similar behavior in the calculations with the final chemical composition of the slags. The inclusions formed in the thermodynamic equilibrium calculated through FactSage will be compared with the inclusions in the laboratory experiments in the following analyses.

Inclusion density was the first parameter analyzed for the inclusions formed under the laboratory experiments. Figure 5.5 presents the results for this property. This analysis was divided by ranges of inclusions diameter. Four ranges were analyzed: 0.5–2.5, 2.5–5, 5–15 and  $\geq 15$   $\mu\text{m}$ . The last column represents the total inclusion density of the sample.



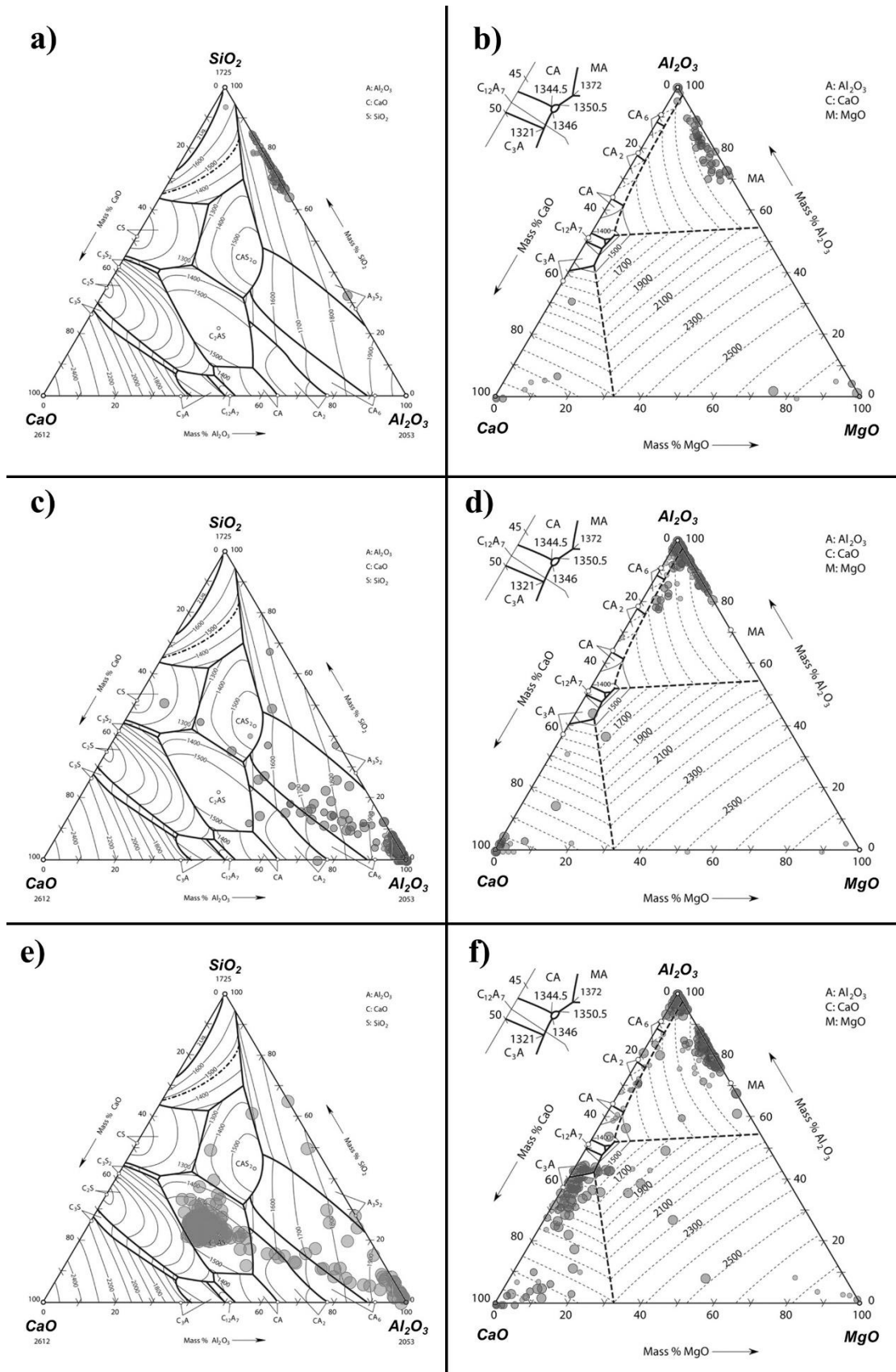
**Figure 5.5** Inclusion density for the initial steel sample and after the experiments separated by the following ranges: 0.5-2.5, 2.5-5, 5-15,  $\geq 15 \mu\text{m}$  and total inclusion density.

The initial steel sample presented a lower inclusion density ( $1.30 \text{ mm}^{-2}$ ) compared to the samples after the experiments. This effect shows that the reoxidation inclusions found after the experiments originate from the modification of the existing ones and the formation of new inclusions. Experiments with gunning mass presented the lower inclusion density among the experiments. GM1 presented a total inclusion density of  $1.40 \text{ mm}^{-2}$  and GM2  $3.10 \text{ mm}^{-2}$ . Both experiments had more inclusions in the range of 2.5–5  $\mu\text{m}$ . For inclusion between 5 and 15  $\mu\text{m}$ , GM2 presented a higher value,  $0.90 \text{ mm}^{-2}$  against  $0.20 \text{ mm}^{-2}$  for GM1. Furthermore, GM1 presented an inclusion density similar to the initial sample, so the reoxidation level was lower for this material compared to GM2. Regarding the production of steels with a high level of cleanliness, the usage of GM1 is preferred than GM2. GM1 seems to transform the existing inclusions with a smaller formation of new inclusions. The analysis of the chemical composition of inclusions would clarify this reoxidation behavior. The values for inclusion density are below the results found in a previous work which analyzed this type of interaction.<sup>[22]</sup> This results shows that the materials tested in this respective study are less reactive, providing a lower

reoxidation during the experiments. The difference in the initial steel and gunning mass chemical composition are other factors that could impact in this result.

Analyzing the interaction steel-slag, the presence of RHA increased the total inclusion density, rising this value from  $4.50 \text{ mm}^{-2}$  (TS) to  $14.80 \text{ mm}^{-2}$  (TS + RHA). Also, both values are greater than the initial steel sample, showing that these materials presented a higher reoxidation level with the formation of numerous new inclusions. The inclusion density for the TS + RHA experiment was similar to the results found by Kim *et al.*<sup>[29]</sup> using a R Ratio of 0.16. Another harmful effect of the presence of RHA was the number of inclusion  $\geq 15 \mu\text{m}$ . In TS experiment, there are no inclusions in this range, in the other hand the TS + RHA experiment presented an inclusion density of  $7.60 \text{ mm}^{-2}$  in this range. Inclusions with this size are extremely detrimental to the mechanical properties and would deteriorate the performance of steel components.<sup>[1,19,45]</sup> It is important to note that the critical diameter of inclusions depends on the steel grade, and for ball bearing steels it is suggested a critical value of  $15 \mu\text{m}$  by Pretorius *et al.*<sup>[1]</sup> The usage of RHA in the productions of special steels could deteriorate the cleanliness obtained before the tundish, delivering a final product out of standards.

The chemical composition of inclusions obtained through ASPEX Explorer was plotted in  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  and  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  ternary diagrams. The average chemical composition of inclusions was evaluated and the three oxides with bigger quantity were selected to be presented in the diagrams. Figure 5.6 shows the ternary diagram for each experiment, including the diagram for the initial steel sample. The experiment TS + RHA was the only one that presented inclusions with diameter bigger than  $15 \mu\text{m}$ . For this reason, two diagrams were presented for this experiment, the first one with inclusions until  $15 \mu\text{m}$  and another with inclusion  $\geq 15 \mu\text{m}$ .



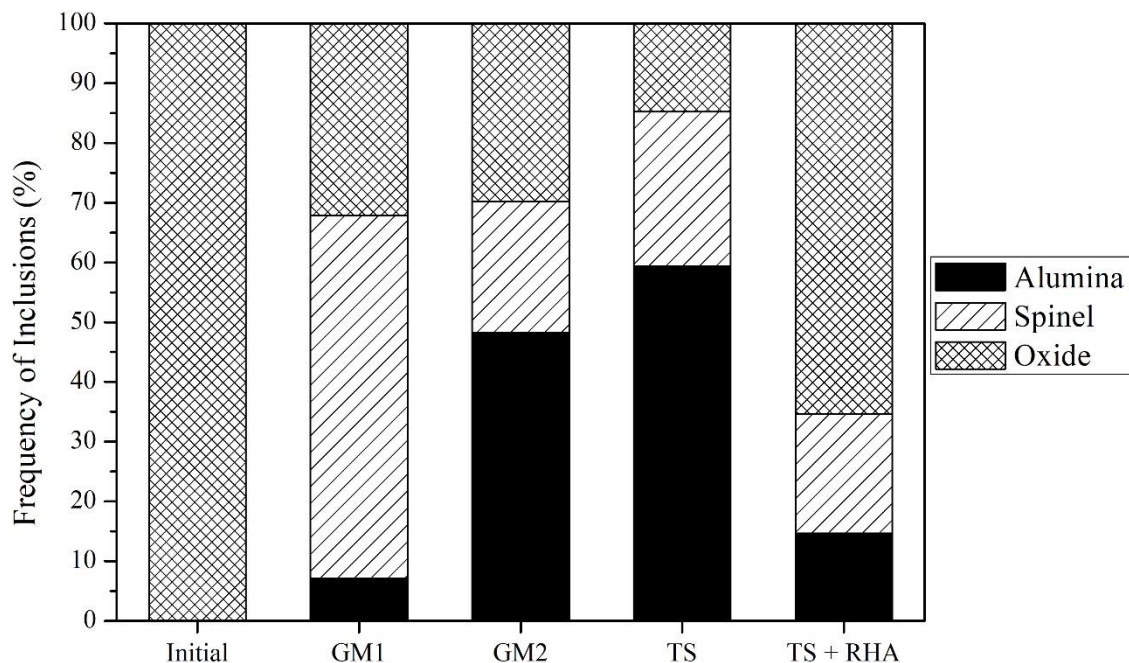
**Figure 5.6** CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> and CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO ternary diagrams with the chemical composition of inclusions. a) Initial steel sample 0.5-15 μm; b) GM1 0.5-15 μm; c) GM2 0.5-15 μm; d) TS 0.5-15 μm; e) TS + RHA ≥15 μm; f) TS + RHA 0.5-15 μm.



The original steel sample, Figure 5.6a, presented mostly alumina silicate inclusions. The presence of many other types of inclusions in the laboratory experiments indicates that the new inclusions are reoxidation products. Results in Figure 5.6 are in agreement with the inclusion density results in Figure 5.5. The number of inclusion increases from GM1 to GM2 and from TS to TS + RHA. Figure 5.6b presents the formation of spinel inclusions resulting from the interaction steel-GM1. The interaction steel-GM2, Figure 5.6c, had the formation of numerous alumina inclusions, and the formation of spinel inclusions appears to be reduced compared with the steel-GM1 interaction. Aluminum was the only element reduced in the GM2 experiment. This element should be oxidized, forming  $\text{Al}_2\text{O}_3$  clusters in the liquid steel. These clusters would react and form new inclusions such as alumina and oxide inclusions in the  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  system. With the comparison of the chemical composition of inclusions and the previous results of inclusion density for the distinct gunning mass, a better understanding about the reoxidation behavior is obtained. GM1 act transforming the alumina silicate inclusion to spinel, with minor formation of new inclusions. In the other hand, GM2 modified and generated new inclusions as it is explained before.

The presence of tundish slag, Figure 5.6d, caused the formation of numerous alumina inclusions, probably due to the reaction between the slag and the alumina crucible. Excluding this type of inclusions, the tundish slag presented an efficient behavior regarding the maintenance of steel cleanliness in the tundish. The formation of alumina inclusions agrees with the thermodynamic equilibrium, Figure 5.4b. Formation of spinel and oxide inclusion could be seen as well. This result indicates that a great reoxidation level was obtained in the TS experiment, since the calculated equilibrium and the experimental results are in good agreement with the types of inclusions formed. The presence of an active slag in the tundish, capable to modify and dissolve inclusions, appears to be a main goal for the future of the steel production, in order to achieve a very high level of steel cleanliness.<sup>[2,6,28,30]</sup> A good steel cleanliness observed in the TS experiment was deteriorated by the addition of RHA. Figure 5.6e and f show numerous inclusions among the diagram, presenting the formation of various types of inclusions. The formation of alumina, spinel, and oxide inclusions was observed in this experiment. These inclusions are the same predicted by thermodynamic calculations presented before for this interaction, Figure 5.4c. For the TS + RHA experiment, it was verified a match for these results the same way it was observed in the TS experiment. The presence of these types of inclusions indicates a high level of reoxidation in this experiment, being detrimental to the final quality of the steel. Two oxide systems were selected to cover all the inclusions formed. The oxide inclusions presented numerous inclusions with diameter  $\geq 15 \mu\text{m}$ , for this reason the

CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> ternary diagram, Figure 5.6e, presents only inclusions in this range. The presence of liquid oxide inclusions in Figure 5.6e with the usage of R Ratio of 0.20 agrees with Kim *et al.*,<sup>[29]</sup> in their work it was observed liquid inclusion using a similar R Ratio of 0.16. Related to the alumina and spinel inclusions in TS + RHA experiments, mostly were below 15 μm, so the CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO ternary diagram, Figure 5.6f, was chosen to represent the inclusions with a diameter between 0.5 and 15 μm. All the inclusions and all the diameters were used to obtain a better understanding of the harmful effects that the addition of RHA caused. The frequency for each type of inclusion is represented in Figure 5.7.

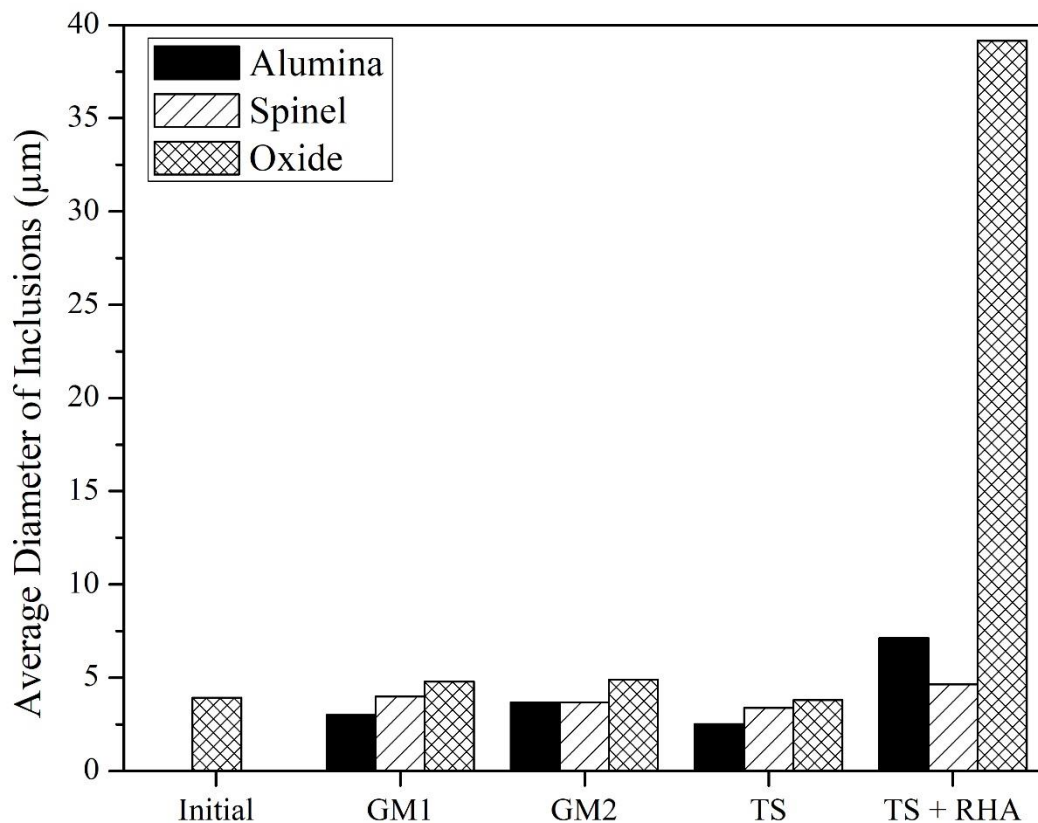


**Figure 5.7** Frequency of alumina, spinel and oxide inclusions in the initial steel sample and after the experiments.

All the inclusions found in the initial steel sample are oxides, agreeing with the results for the chemical composition of inclusions presented in Figure 5.6a. GM1 presented mostly spinel inclusions (60.71%), in agreement with the results found in the CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO ternary diagram, Figure 5.6b, for this experiment. The other experiments presented a similar value for the frequency of spinel, but lower values than GM1. GM2, which had a decrease in the Al content in the steel after the experiment, showed a frequency of 48.23% for alumina inclusions. Furthermore, oxide inclusions with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in their composition had a frequency of 29.79%. This confirms the tendency of GM2 to form inclusions with the presence of this oxide. This same behavior is visualized in TS experiment, where the reaction between the slag and the crucible

probably generated many  $\text{Al}_2\text{O}_3$  clusters. The frequency of alumina and spinel inclusions were 59.33% and 25.91%, respectively. Due to the addition of RHA, the formation of oxide inclusions was favored instead of the alumina and spinel. The higher content of  $\text{SiO}_2$  in the chemical composition of the slag increased the content of this oxide in the inclusions. This effect seems to favor the formation of oxide inclusions in the  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  system. The TS + RHA experiment presented 65.32% of oxide inclusions, the highest value among the experiments.

The average size of each type of inclusion was evaluated, since the inclusions with larger diameter had harmful effects in the final product and should be avoided.<sup>[1,19]</sup> The average diameter for the alumina, spinel, and oxide inclusions was analyzed and represented in Figure 5.8.



**Figure 5.8** Average diameter of alumina, spinel and oxide inclusions in the initial steel sample and after the experiments.

Oxide inclusions present in the initial steel sample presented an average diameter of  $3.93 \mu\text{m}$ , which is similar to the values observed for these inclusions in experiments GM1, GM2, and TS. GM1 and GM2 presented similar diameter for alumina, spinel, and oxide

inclusions. All the types of inclusions were above 5  $\mu\text{m}$  diameter. The highest values were found for the oxide inclusions for both gunning mass, 4.78 and 4.88  $\mu\text{m}$  for GM1 and GM2, respectively. The average diameter observed in these experiments were similar to works under laboratory conditions that studied the reoxidation by gunning mass.<sup>[22,23]</sup> The usage of GM1 is more adequate regarding a better steel cleanliness. This material presented the lowest inclusion density compared to GM2, and the average diameter for both gunning mass is similar. These results indicate that the GM1 is a product with less hazard effects due to reoxidation and formation of new inclusions in the tundish. For the TS experiment, it was observed a similar behavior for all the types of inclusions. All inclusions presented an average diameter below 4  $\mu\text{m}$ . Despite the presence of numerous alumina inclusions, they had the lowest value for the average diameter (2.51  $\mu\text{m}$ ). This tundish slag has proved to be a good option to avoid larger inclusions and to maintain a good level of cleanliness in the liquid steel. Another aspect to be evaluated is that under industrial conditions, the formation of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  inclusions would be avoided. This effect would lead to a decrease in the inclusion density, and the slag would be able to achieve protection against reoxidation events.

As it was verified in the other results for the formation of new inclusions, the presence of RHA provided a negative effect. The values for alumina and spinel were higher than that found in the TS experiment. The average diameter for alumina based inclusions were higher than the observed in a previous work from the literature studying this type of interaction.<sup>[29]</sup> The usage of alumina crucibles in the current work should be responsible for increasing the diameter of this type of inclusion. Additionally, the oxide inclusions presented an average diameter of 39.15  $\mu\text{m}$ . This type of inclusion presented an average diameter much bigger than the previous results found for the other tundish materials, with the presence of oversize inclusions ( $\text{Ø} > 30 \mu\text{m}$ ) that could cause critical failures in the final steel application's.<sup>[1,45]</sup> The inclusion density also presented negative results concerned to the presence of inclusions above the critical diameter for ball bearing steel. The formation mechanism for oxide inclusions could be by entrapment of  $\text{SiO}_2$  particles present in the RHA or due to the transformation of alumina and spinel to liquid oxide inclusions. These effects would explain the presence of oxide inclusions with a larger average diameter. In general, the presence of RHA increased the reoxidation in the steel and should be avoided in order to optimize the dissolution and removal of inclusions by the tundish slag.

## 5.4 CONCLUSIONS

From the laboratory experiments conducted in this study, the following conclusions were made regarding the prevention of reoxidation events that cause the formation of new inclusions during the tundish steelmaking:

- 1) Experimental values for dissolved Si, Mn, and Al were closer to the calculated values obtained through FactSage. Additionally, the type of inclusions formed in the experiments were in good agreement with the types found in the thermodynamic calculations. These results show that the experimental arrangement was efficiently chosen to reach the thermodynamic equilibrium.
- 2) The usage of GM1 is preferable than GM2. This gunning mass presented better results for the inclusion density and average diameter. GM1 and GM2 favored the formation of spinel and alumina inclusions, respectively. Both gunning mass presented reduction in the SiO<sub>2</sub> wt% and the FeO wt%, being the oxides responsible for providing oxygen and causing reoxidation in the liquid steel.
- 3) The presence of the tundish slag caused the reaction between the slag and the crucible wall, forming numerous alumina inclusions in these experiments, and increasing the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wt% of the slag. Despite this effect, a good steel cleanliness was obtained. The usage of MgO crucibles is indicated for future experiments with this type of slag.
- 4) The addition of RHA in the experiments increased the Si content in the steel, the SiO<sub>2</sub> wt% of the slag, inclusion density and the average diameter of inclusions. Also, the formation of oxide inclusions in the CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> system was favored. Regarding a better cleanliness, the presence of only the calcium aluminate tundish slag is preferred.

## 5.5 ACKNOWLEDGEMENTS

A special thank you to Ayumi Yoshioka from Gerdau Charqueadas for the help with the chemical composition and ASPEX Explorer analyses. The authors are also thankful for the support provided by the Coordination for the Improvement of Higher Level Personnel (CAPES) and Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS).

## 5.6 REFERENCES

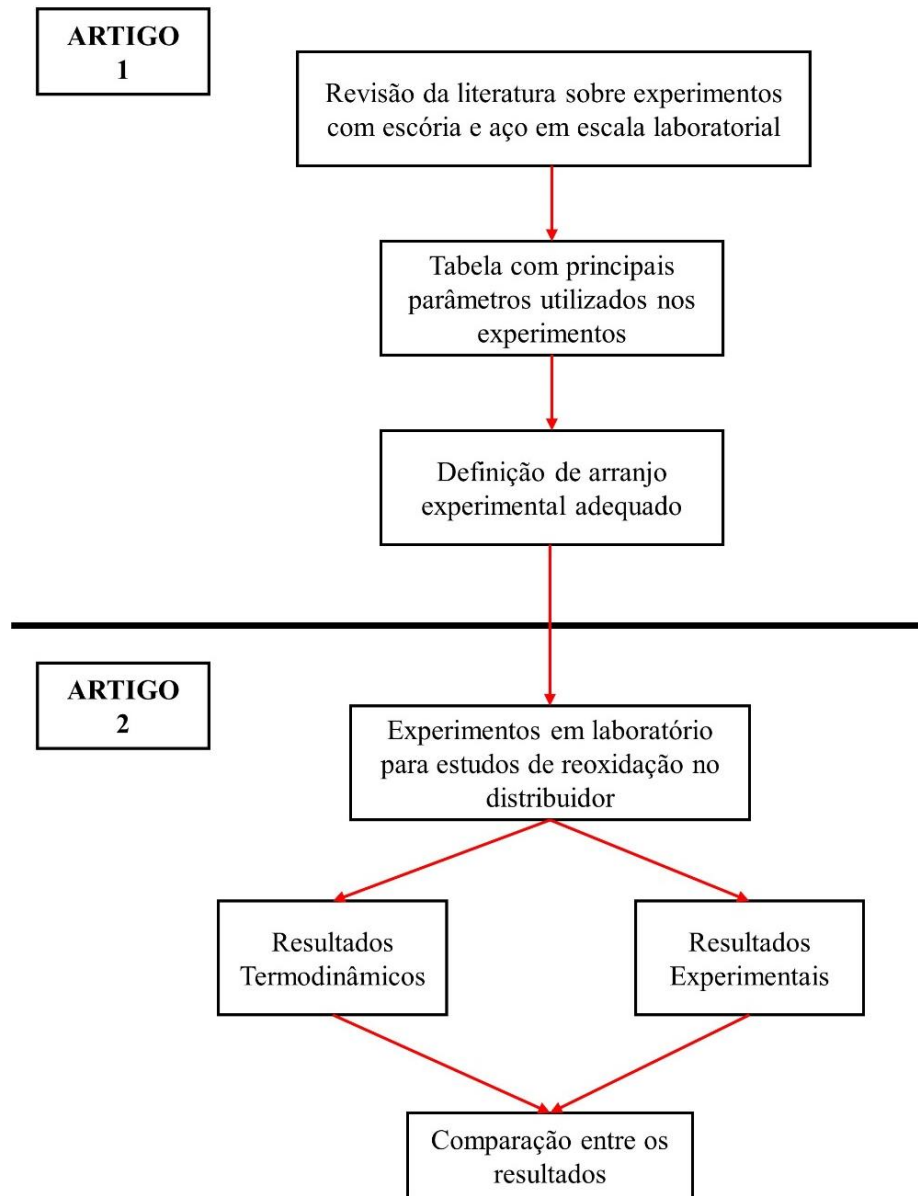
- [1] E. B. Pretorius, H. G. Oltmann, B. T. Scharf, presented at AISTech 2013, Pittsburgh, 6–9 May, **2013**.
- [2] L. Holappa, M. Kekkonen, S. Louhenkilpi, R. Hagemann, C. Schröder, P. Scheller, *Steel Res. Int.* **2013**, *84*, 638.
- [3] N. Bessho, H. Yamasaki, T. Fujii, T. Nozaki, S. Hiwasa, *ISIJ Int.* **1992**, *32*, 157.
- [4] D. C. Park, I.H. Jung, P. C.H. Rhee, H. G. Lee, *ISIJ Int.* **2004**, *44*, 1669.
- [5] Y. Sahai, *Metall. Mater. Trans. B* **2017**, *47*, 2095.
- [6] L. Holappa, *J. Chem. Technol. Metall.* **2017**, *52*, 159.
- [7] G. Yang, X. Wang, F. Huang, W. Wang, Y. Yin, C. Tang, *Steel Res. Int.* **2014**, *85*, 784.
- [8] H. Tanaka, R. Nishihara, R. Miura, R. Tsujino, T. Kimura, T. Nishi, T. Imoto, *ISIJ Int.* **1994**, *34*, 868.
- [9] V. Manninen, T. Lano, L. Hollapa, *Scand. J. Metall.* **2000**, *29*, 156.
- [10] K. Sasai, Y. Mizukami, *ISIJ Int.* **2000**, *40*, 40.
- [11] S. H. Kim, B. Song, *Metall. Mater. Trans. B* **1999**, *30*, 435.
- [12] K. Beskow, N. N. Tripathi, M. Nzotta, A. Sandberg, D. Sichen, *Ironmaking Steelmaking* **2004**, *31*, 514.
- [13] J. S. Park, D. H. Kim, J. H. Park, *J. Am. Ceram. Soc.* **2015**, *98*, 1974.
- [14] C. Liu, F. Huang, J. Suo, X. Wang, *Metall. Mater. Trans. B* **2016**, *47*, 989.
- [15] C. Liu, F. Huang, X. Wang, *Metall. Mater. Trans. B* **2016**, *47*, 999.
- [16] N. Verma, P. C. Pistorius, R. J. Fruehan, M. S. Potter, H. G. Oltmann, E. B. Pretorius, *Metall. Mater. Trans. B* **2012**, *43*, 830.
- [17] Y. Ren, L. Zhang, H. Ling, Y. Wang, D. Pan, Q. Ren, X. Wang, *Metall. Mater. Trans. B* **2017**, *48*, 1433.
- [18] D. Tang, M. E. Ferreira, P. C. Pistorius, *Microsc. Microanal.* **2017**, *23*, 1082.
- [19] L. Zhang, B. G. Thomas, *ISIJ Int.* **2003**, *43*, 271.
- [20] S. K. Michelic, G. Wieser, C. Bernhard, *ISIJ Int.* **2011**, *51*, 769.
- [21] B. G. Bartosiaki, J. A. M. Pereira, W. V. Bielefeldt, A. C. F. Vilela, *J. Mater. Res. Technol.* **2015**, *4*, 235.
- [22] P. Yan, M. A. V. Ende, E. Zinngrebe, S. V. D. Laan, B. Blanpain, M. Guo, *ISIJ Int.* **2014**, *54*, 2551.
- [23] P. Yan, S. Arnout, M. A. V. Ende, E. Zinngrebe, T. Jones, B. Blanpain, M. Guo, *Metall. Mater. Trans. B* **2015**, *46*, 1242.

- [24] M. C. Mantovani, L. R. Moraes, R. L. D. Silva, E. F. Cabral, E. A. Possente, C. A. Barbosa, B. P. Ramos, *Ironmaking Steelmaking* **2013**, *40*, 319.
- [25] J. Lehmann, M. Boher, M. C. Kaerle, *Can. Inst. Min. CIM Bull.* **1997**, *90*, 69.
- [26] J. Simões, D. Janssen, *Ceram. Forum Int. CFI*, **2008**, *85*, E85.
- [27] M. A. T. Andersson, L. T. I. Jonsson, P. G. Jönsson, *ISIJ Int.* **2000**, *40*, 1080.
- [28] L. Holappa, S. Nurmi, S. Louhenkilpi, *Rev. Met. Paris* **2009**, *106*, 9.
- [29] T. S. Kim, Y. Chung, L. Holappa, J. H. Park, *Metall. Mater. Trans. B* **2017**, *48*, 1736.
- [30] M. Kekkonen, D. Leuverink, L. Holappa, *Steel Res. Int.* **2017**, *88*, 1600364.
- [31] H. Sun, K. Mori, *ISIJ Int.* **1996**, *36*, S34.
- [32] R. Sarkar, M. Acharya, *Ironmaking Steelmaking* **2017**, *44*, 649.
- [33] J. Park, S. Sridhar, R. J. Fruehan, *Metall. Mater. Trans. B* **2014**, *45*, 1380.
- [34] Y. B. Kang, M. S. Kim, S. W. Lee, J. W. Cho, M. S. Park, H. G. Lee, *Metall. Mater. Trans. B* **2013**, *44*, 309.
- [35] D. J. Kim, J. H. Park, *Metall. Mater. Trans. B* **2012**, *43*, 875.
- [36] V. C. Rocha, P. C. Alves, J. A. M. Pereira, L. C. Leal, W. V. Bielefeldt, A. C. F. Vilela, *J. Mater. Res. Technol.* **2018**, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.05.022>.
- [37] B. H. Reis, W. V. Bielefeldt, A. C. F. Vilela, *ISIJ Int.* **2014**, *54*, 1584.
- [38] V. C. Rocha, J. A. M. Pereira, A. Yoshioka, W. V. Bielefeldt, A. C. F. Vilela, *Metall. Mater. Trans. B* **2017**, *48*, 1423.
- [39] W. V. Bielefeldt, A. C. F. Vilela, *Steel Res. Int.* **2015**, *86*, 375.
- [40] C. W. Bale, E. B. Elisle, P. Chartrand, S. A. Decterov, G. Eriksson, A. E. Gheribi, K. Hack, I. H. Jung, Y. B. Kang, J. MelancSon, A. D. Pelton, S. Petersen, C. Robelin, J. Sangster, P. Spencer, M. A. V. Ende, *Calphad* **2016**, *54*, 35.
- [41] V. C. Rocha, M. L. Silva, W. V. Bielefeldt, A. C. F. Vilela, *REM, Int. Eng. J.* **2018**, *71*, 243.
- [42] W. V. Bielefeldt, A. C. F. Vilela, N. C. Heck, presented at AISTech 2014, Indianapolis, 5–8 May, **2014**.
- [43] L. Zhang, *J. Iron Steel Res. Int.* **2006**, *13*, 1.
- [44] S. Feichtinger, S. K. Michelic, Y. B. Kang, C. Bernhard, *J. Am. Ceram. Soc.* **2014**, *97*, 316.
- [45] C. Capurro, G. Cerrutti, C. Cicutti, presented at 9th International Conference on Clean Steel, Budapest, 8–10 September, **2015**.

## 6. INTEGRAÇÃO DOS ARTIGOS

Os dois artigos apresentados nesta dissertação foram realizados dentro do objetivo geral proposto. Primeiramente foi realizado uma revisão da literatura sobre experimentos em escala de laboratório utilizando aço e escória. A partir dessa revisão foi definido um arranjo experimental a ser utilizado no Laboratório de Siderurgia (Artigo 1). Depois de definidos os parâmetros dos experimentos, estudos sobre reoxidação do aço líquido no distribuidor pela presença de massa refratária, escória de distribuidor e cinza de casca de arroz foram realizados (Artigo 2). Alguns dos parâmetros definidos no arranjo experimental (Artigo 1) foram modificados na metodologia utilizada no Artigo 2. Todas as alterações serão descritas posteriormente a fim de elucidar os motivos destas mudanças. Primeiramente é apresentada na Figura 6.1 um fluxograma com as principais etapas realizadas neste trabalho, assim como a ordem em que foram realizadas cada etapa. Após essa apresentação serão apresentadas as mudanças realizadas no arranjo e uma análise dos parâmetros utilizados nos experimentos. Os resultados do Artigo 2 foram utilizados como parâmetro para validação do arranjo experimental.





**Figura 6.1** Fluxograma com as etapas realizadas durante cada um dos trabalhos e a subdivisão entre os Artigos 1 e 2.

No Artigo 1 foi contemplado a parte de revisão da literatura e definição do arranjo experimental. A partir da revisão foram definidos os principais parâmetros a serem levados em consideração para a execução de experimentos com escória e aço com foco em limpeza inclusória. Com a definição dos parâmetros mais adequados, realizou-se experimentos sobre reoxidação no distribuidor com base em todo conhecimento científico gerado no Artigo 1. Sem a realização prévia da revisão da literatura não seria possível iniciar um novo campo de pesquisa no laboratório envolvendo experimentos em alta temperatura com aço e escória. Todos os resultados obtidos no Artigo 2 foram comparados com a literatura para que o arranjo

experimental fosse validado. O Artigo 1 também apresenta alguns resultados preliminares dos experimentos sobre reoxidação no distribuidor de forma a apresentar uma complementação prática a revisão dos parâmetros experimentais. A apresentação destes resultados serviu como uma aprovação prévia do arranjo experimental. Após a análise de todos os resultados (Artigo 2) foi possível concluir com clareza a eficácia do arranjo escolhido. Além dos resultados experimentais, cálculos termodinâmicos serviram para verificar a proximidade dos resultados com o equilíbrio termodinâmico. De modo geral ocorreu uma aproximação satisfatória entre os valores experimentais e termodinâmicos, sendo mais um fator a corroborar a eficiência do arranjo experimental escolhido para os futuros experimentos com aço e escória no Laboratório de Siderurgia.

A seguir é apresentado o arranjo experimental otimizado definido ao final do Artigo 1. A partir destes resultados serão comentadas as alterações feitas nos parâmetros na metodologia do Artigo 2.

- Forno: Resistivo;
- Gás de Proteção: Argônio;
- Material do Cadinho: MgO;
- Número de Cadinhos por Experimento: Oito;
- Massa de Aço: 50 g;
- Massa de Escória e Momento de Adição: 10 g no começo do experimento;
- Proporção Escória/Aço: 0,2;
- Temperatura: 1600 °C;
- Número de Amostras: escolhidas a partir de projeto fatorial  $2^k$ ;
- Tempo: 90 min;
- Método de Resfriamento: Água.

O forno no qual os experimentos foram realizados, o gás de proteção e o tempo na temperatura de patamar foram mantidos na metodologia do Artigo 2. Na sequência serão apresentados os parâmetros alterados para metodologia do Artigo 2. O material do cadinho utilizado foi de  $Al_2O_3$  no Artigo 2, e não o planejado de MgO. Devido a dificuldades de comprar cadinhos de MgO no Brasil, para dar início aos estudos sobre reoxidação optou-se pela utilização dos cadinhos de  $Al_2O_3$ . Apesar desta alteração, os resultados obtidos no Artigo 2 se aproximaram do equilíbrio termodinâmico calculado pelo software FactSage. Esta aproximação demonstrou que cadinhos de  $Al_2O_3$  podem ser usados e ainda assim obter resultados confiáveis.

A utilização de cadinhos de alumina acabou por alterar os seguintes parâmetros dependentes das dimensões do cadinho: número de cadinhos por experimento, massa de aço, massa de escória, momento de adição de escória e proporção escória/aço. As dimensões dos cadinhos utilizados no Artigo 2 possibilitaram experimentos com 4 cadinhos no interior do forno. Além disso as massas de aço e escória utilizadas foram de 150 e 20 g respectivamente. Essas massas apresentaram uma proporção escória/aço de 0,13.

A revisão apresentada no Artigo 1 tinha em sua maioria artigos estudando o processo do refino secundário. O Artigo 2 teve seu foco em fenômenos que ocorrem durante a metalurgia do distribuidor. Nesta etapa do processo a temperatura é inferior a verificada durante a metalurgia da panela, assim a temperatura escolhida foi de 1580 °C. Com relação ao resfriamento, não era desejado fontes de O<sub>2</sub> que pudessem mascarar os resultados obtidos. A partir disso, optou-se por realizar o resfriamento das amostras no interior no forno, aproveitando-se da atmosfera inerte de gás Argônio.

Para a realização do Artigo 2 foram realizados inúmeros experimentos até alcançar a configuração que apresentou os melhores resultados. Diversas massas de aço e materiais foram utilizadas e os resultados analisados. Após uma comparação dos resultados com o equilíbrio termodinâmico e outros trabalhos sobre o assunto na literatura, foram escolhidos os experimentos que apresentaram a configuração ideal para discussão dos resultados. A partir destes 4 experimentos foi possível elucidar fenômenos de reoxidação durante a metalurgia do distribuidor devido a interação entre o aço líquido e os materiais utilizados nessa etapa do processo.

Na sequência é apresentado os parâmetros utilizados na metodologia do Artigo 2:

- Forno: Resistivo;
- Gás de Proteção: Argônio;
- Material do Cadinho: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;
- Número de Cadinhos por Experimento: 4;
- Massa de Aço: 150 g;
- Massa de Escória e Momento de Adição: 20 g no começo do experimento;
- Proporção Escória/Aço: 0,13;
- Temperatura: 1580 °C;
- Número de Amostras: escolhidas a partir de um conjunto de experimentos realizados variando as massas de aço e escória;
- Tempo: 90 min;

- Método de Resfriamento: Interior do forno.

Os resultados apresentados no Artigo 2 permitiram uma melhor compreensão da importância dos parâmetros definidos no arranjo experimental. A utilização de Argônio se mostrou de extrema importância para evitar a presença de  $O_2$  no interior do forno, o qual poderia ser uma fonte de reoxidação para os experimentos. A presença do gás inerte pode ser avaliada através de dois resultados: teor de oxigênio total (T.O.) e nitrogênio (N). O Artigo 1 apresenta de forma resumida a manutenção dos valores de T.O. após os experimentos. Os valores encontrados mostraram queda em relação ao valor da amostra inicial de aço. A análise mais detalhada (Artigo 2), onde mais experimentos e interações foram apresentados mostra que a interação aço-escória baixou o T.O., enquanto a interação aço-massa refratária aumentou. O principal fator apresentado no Artigo 2 é quanto a região analisada, a qual difere da região utilizada para as análises de composição química e de inclusões. Os resultados mostram que o gás inerte foi capaz de manter uma baixa pressão parcial de  $O_2$  durante os experimentos, porém para os próximos testes deve ser utilizado a mesma área para todas as análises. Com relação ao teor final de nitrogênio, todos os experimentos apresentaram redução quando comparado a amostra de aço inicial. A incorporação de N no aço se deve principalmente por reoxidação pela presença de ar (aproximadamente 80%  $N_2$ ). A redução observada nos experimentos corrobora que a atmosfera escolhida se manteve dentro dos valores observados para cada elemento na composição química do gás.

O material refratário do cadinho foi outro parâmetro de suma importância apresentado pela revisão (Artigo 1). A utilização de cadinhos de  $MgO$  é a melhor opção por apresentar a mesma composição da grande maioria dos materiais refratários utilizados em painéis siderúrgicas. Devido a dificuldades para obtenção deste tipo de cadinho, optou-se pela utilização de cadinhos de alumina para os experimentos (Artigo 2). O principal problema alertado no Artigo 1, saturação da escória no elemento do cadinho se mostrou evidente após os experimentos. As escórias utilizadas não se apresentavam saturadas em  $Al_2O_3$  inicialmente. Houve a reação entre a escória e o cadinho, e ao final dos experimentos as mesmas estavam saturadas neste óxido. Esta reação favoreceu a presença de inclusões com  $Al_2O_3$  em sua composição. Ainda assim os resultados experimentais e termodinâmicos estavam de acordo, validando os resultados obtidos. As massas refratárias utilizadas, por se apresentarem como fase sólida na temperatura dos experimentos não reagiram com o cadinho da forma como foi observado para as escórias. Conforme é apresentado no arranjo experimental adequado (Artigo

1) e os resultados experimentais (Artigo 2), recomenda-se o uso de cadinhos de MgO para experimentos futuros.

Com relação ao número de cadinhos por experimento, massa de aço, massa de escória e proporção escória/aço, o Artigo 1 apresenta a configuração mais otimizada que poderia ser utilizada, considerando o diâmetro e altura do cadinho. Para os experimentos realizados no Artigo 2, esses parâmetros foram levados em consideração e por isso o número de cadinhos foi menor do que o valor otimizado. Devido à altura e diâmetro, as massas de escória/massa refratária e aço também foram ajustadas. A alteração destes parâmetros não modificou os resultados dos experimentos, comprovando que dependendo do objetivo de estudo, é possível alterar esses parâmetros para adequar as condições experimentais. O número de experimentos em um primeiro momento foi definido pela quantidade das interações estudadas, e para os próximos experimentos reafirma-se o desejo de utilizar projetos de experimentos fatorial  $2^k$ .

A temperatura do arranjo experimental otimizado (1600 °C) é recomendada para estudos durante o refino secundário. Durante a operação do distribuidor, o aço líquido se apresenta em temperaturas mais baixas, assim optou-se pela utilização da temperatura de 1580 °C no Artigo 2. O tempo de manutenção na temperatura de patamar foi mantida em 90 minutos. A comparação entre os resultados experimentais e os calculados via FactSage mostrou que esse tempo é adequado para se atingir o equilíbrio termodinâmico como é comentado na discussão desse parâmetro no Artigo 1. Não foi realizado o resfriamento das amostras com água devido aos estudos serem baseados na reoxidação do aço líquido. O resfriamento no interior do forno foi realizado para evitar o contato das amostras com o oxigênio do ar.

Durante a discussão dos resultados no Artigo 2, ocorre a comparação com a literatura sobre o assunto. O fato de os resultados estarem de acordo com os observados em trabalhos prévios, além da visualização de fenômenos como a reação da escória com o cadinho e a dissolução da sílica presente na casca de arroz pela escória, os resultados obtidos para fenômenos de reoxidação no distribuidor causado pela massa refratária, escória de distribuidor e casca de arroz foram válidas. Consequentemente o arranjo experimental (Artigo 1) também foi validado com a discussão dos resultados do Artigo 2. A configuração escolhida para os experimentos se mostrou válida, mesmo com algumas alterações já mencionadas. Para os futuros estudos com aço e escória em escala de laboratório, recomenda-se a utilização do arranjo experimental otimizado (Artigo 1) como base para definir a configuração do estudo realizado.

## 7. CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados nos dois artigos científicos as seguintes conclusões são apresentadas:

### Artigo 1:

- O arranjo experimental definido foi validado pelos resultados preliminares apresentados;
- O controle dos parâmetros é importante para garantir que os experimentos não apresentem ruídos que possam afetar a formação e/ou modificação das inclusões;
- Os seguintes parâmetros devem preferencialmente serem mantidos constantes: gás de proteção, material do cadinho, proporção escória/aço e tempo na temperatura de patamar;
- Os seguintes parâmetros podem ser modificados dependendo do objetivo do estudo: número de cadinhos por experimento; temperatura de patamar, número de amostras total e resfriamento.

### Artigo 2:

- Os valores para Si, Mn e Al dissolvido no aço, assim como os tipos de inclusões formadas nos experimentos se encontraram próximos aos resultados calculados para o equilíbrio termodinâmico fornecido pelo software FactSage;
- Os seguintes tipos de inclusões foram verificados entre os materiais estudados: espinélio (GM1), alumina (GM2 e TS) e inclusões líquidas no sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (RHA);
- Os óxidos FeO e SiO<sub>2</sub> foram as principais fontes de oxigênio fornecido pelas massas refratárias;
- A escória de distribuidor reagiu com a parede do cadinho de alumina para atingir a saturação neste óxido. Esta reação causou um aumento na quantidade de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para formação de novas inclusões. Ao final dos experimentos as escórias se apresentaram saturadas em alumina;
- A adição de cinza de casca de arroz aumentou o teor de silício dissolvido no aço, o teor de SiO<sub>2</sub> na escória, a densidade total e o diâmetro médio das inclusões. Objetivando uma melhor limpeza do aço no distribuidor, o uso de somente escória de distribuidor é recomendado.

## 8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, algumas sugestões para trabalhos futuros são apresentadas:

- Verificar a influência da utilização de cadinhos de MgO nos próximos trabalhos com escória e aço. Realizar uma comparação entre os resultados para os diferentes materiais refratários dos cadinhos;
- Aplicar o arranjo experimental em estudos voltados para a metalurgia da panela durante o refino secundário;
- Utilizar outras composições de escórias de distribuidor com e sem casca de arroz para um melhor entendimento do processo de reoxidação durante a metalurgia do distribuidor;
- Utilizar outros pós de cobertura junto a escória de distribuidor para comparação com os resultados obtidos para cinza de casca de arroz;
- Estudar as fases presentes nas massas refratárias e pós de cobertura em alta temperatura e verificar a influência na reoxidação. Realizar análise térmica em termo balança e difração de raio-X para avaliar as fases presentes nos materiais;
- Realizar os experimentos com um medidor de gases capaz de determinar a pressão parcial de O<sub>2</sub> a fim de apresentar mais uma evidencia a favor do controle da atmosfera pela utilização de gás Argônio. Analisar o oxigênio total de forma mais criteriosa para se obter dados confiáveis sobre esse parâmetro. Preferencialmente utilizar a mesma área para as análises de inclusões, composição química e oxigênio total;
- Realizar testes na indústria para validação dos resultados obtidos em escala de laboratório.

## REFERÊNCIAS

- BESSHO, N.; YAMASAKI, H.; FUJII, T.; NOZAKI, T.; HIWASA, S. Removal of inclusion from molten steel in continuous casting tundish. **ISIJ International**, v. 32, n. 1, p. 157-163, 1992.
- BIELEFELDT, W. V. **Estudo do tratamento de inclusões com cálcio na fabricação do aço SAE 8620**. 2005. 134 f. Dissertação de mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de pós-graduação em engenharia de minas, metalúrgica e de materiais. Porto Alegre, 2005.
- BIELEFELDT, W. V. **Tratamento de Inclusões Não-Metálicas com Cálcio nos Aços SAE 1141 e SAE 8620**. 2009. 168 f. Tese de doutorado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de pós-graduação em engenharia de minas, metalúrgica e de materiais. Porto Alegre, 2009.
- BIELEFELDT, W. V.; VILELA, A. C. F. Study of Inclusions in High Sulfur, Al-Killed Ca-Treated Steel via Experiments and Thermodynamic Calculations, **Steel Research International**, v. 86, n. 4, p. 375-385, 2015.
- CHATTOPADYAY, K.; ISAC, M.; GUTHRIE, R. I. L. Physical and Mathematical Modelling of Steelmaking Tundish Operations: A Review of the Last Decade (1999–2009). **ISIJ International**, vol. 50, n. 3, p. 331-348, 2010.
- CRAMB, A. W. **The Making, Shaping and Treating of Steel: Casting Volume**. Pittsburgh: AISE Steel Foundation, 2003.
- FEICHTINGER, S.; MICHELIC, S. K.; KANG, Y. B.; BERNHARD, C. In situ observation of the dissolution of SiO<sub>2</sub> particles in CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> slags and mathematical analysis of its dissolution pattern. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, n. 1, p. 316-325, 2014.
- FRUEHAN, R. J. Unique functions of slags in steelmaking. In: VII INTERNATIONAL CONFERENCE ON MOLTEN SLAGS FLUXES AND SALTS. THE SOUTH AFRICAN INSTITUTE OF MINING AND METALLURGY, 2004, Cape Town. p. 263–270.



HE, X. F.; WANG, X. H.; CHEN, S. H.; JIANG, M.; HUANG, F. X.; WANG, W. J. Inclusion composition control in tyre cord steel by top slag refining. **Ironmaking & Steelmaking**, v. 41, n. 9, p. 676-684, 2014.

HOLAPPA, L.; HELLE, A. S. Inclusion Control in High-Performance Steels. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 53, n. 1-2, p. 177–186, 1995.

HOLAPPA, L.; NURMI, S.; LOUHENKILPI, S. Role of slags in steel refining: is it really understood and fully exploited?, **Revue de Métallurgie**, v. 106, n. 1, p. 9-20, 2009.

HOLAPPA, L.; KEKKONEN, M.; LOUHENKILPI, S.; HAGEMANN, R.; SCHRÖDER, C.; SCHELLER, P. Active tundish slag. **Steel Research International**, v. 84, n. 7, p. 638-648, 2013.

JIANG, M.; WANG, X.; CHEN, B.; WANG, W. Formation of  $MgO \cdot Al_2O_3$  Inclusions in High Strength Alloyed Structural Steel Refined by  $CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO$  Slag. **ISIJ International**, v. 48, n. 7, p. 885-890, 2008.

JIANG, M.; WANG, X.; CHEN, B.; WANG, W. Laboratory Study on Evolution Mechanisms of Non-metallic Inclusions in High Strength Alloyed Steel Refined by High Basicity Slag. **ISIJ International**, v. 50, n. 1, p. 95-104, 2010A.

JIANG, M.; WANG, X. H.; WANG, W. J. Control of non-metallic inclusions by slag-metal reactions for high strength alloying steels. **Steel Research International**, v. 81, n. 9, p. 759-765, 2010B.

JIANG, M.; WANG, X. H.; WANG, W. J. Study on refining slags targeting high cleanliness and lower melting temperature inclusions in Al killed steel. **Ironmaking & Steelmaking**, v. 39, n. 1, p. 20–25, 2012.

JIANG, M.; WANG, X. H.; PAK, J. J. Formation of low-melting-point inclusions in al-deoxidized steel refined by high-basicity calcium aluminate slag in  $ZrO_2$  crucible experiments. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 45, n. 4, p. 1248–1259, 2014.

JOHN, A. L. **Melhorias no desempenho dos injetores supersônicos em operação em um forno elétrico a arco**. 2009. 105 f. Dissertação de mestrado – Universidade Federal do Rio

Grande do Sul. Programa de pós-graduação em engenharia de minas, metalúrgica e de materiais. Porto Alegre, 2009.

KANG, Y. B.; KIM, M. S.; LEE, S. W.; CHO, J. W.; PARK, M. S.; LEE, H. G. A reaction between high Mn-high Al steel and CaO-SiO<sub>2</sub>-type molten mold flux: Part II. Reaction mechanism, interface morphology, and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> accumulation in molten mold flux. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 44, n. 2, p.309-316, 2013.

KEKKONEN, M.; LEUVERINK, D.; HOLAPPA, L. Improving cleanliness of 16MnCrS5 case hardening steels by optimized active tundish flux, **Steel Research International**, v. 88, n. 7, p. 1600364, 2017.

KIESSLING, R. **Non Metallic Inclusions in Steels Part I-IV**. London: The Institute of Materials, 1978.

KIM, D. J.; PARK, J. H. Interfacial reaction between CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> flux and Fe-xMn-yAl (x = 10 and 20 mass pct, y = 1, 3, and 6 mass pct) steel at 1873 K (1600 °C). **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 43, n. 4, p. 875-886, 2012.

KIM, T. S.; CHUNG, Y.; HOLAPPA, L.; PARK, J. H. Effect of rice husk ash insulation powder on the reoxidation behavior of molten steel in continuous casting tundish. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 48, n. 3, p. 1736-1747, 2017.

KUMAR, D.; PISTORIUS, P. C. A study on calcium transfer from slag to steel and its effect on modification of alumina and spinel inclusions. In: **ADVANCES IN MOLTEN SLAGS, FLUXES, AND SALTS: PROCEEDINGS OF THE 10<sup>TH</sup> INTERNATIONAL CONFERENCE ON MOLTEN SLAGS, FLUXES AND SALTS**, 2016, Seattle. p. 145–154.

LEHMANN, J.; BOHER, M.; KAERLE, M. C. The interactions between liquid steel and a tundish refractory. **Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum**, v. 90, n. 1013,p. 69–74, 1997.

LI, J. Z.; JIANG, M.; HE, X. F.; SUN, W.; WANG, X. H. Investigation on Nonmetallic Inclusions in Ultra-Low-Oxygen Special Steels. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 47, n. 4, p. 2386–2399, 2016.

MACHADO, F. D. **Modelagem física de remoção de inclusões em distribuidor de lingotamento contínuo de tarugos**. 2014. 118 f. Dissertação de mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de pós-graduação em engenharia de minas, metalúrgica e de materiais. Porto Alegre, 2014.

MANTOVANI, M. C. *et al.* Interaction between molten steel and different kinds of MgO based tundish linings. **Ironmaking & Steelmaking**, v. 40, n. 5, p. 319-325, 2013.

MAZUMDAR, D.; GUTHRIE, R. I. L. The physical and mathematical modelling of continuous casting tundish systems. **ISIJ International**, vol. 39, n. 6, p. 524-547, 1999.

MOREIRA, M. F. **Apostila de Siderurgia**. Rio de Janeiro, 2012.

MOURÃO, M. B. *et al.* **Introdução à Siderurgia**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2007.

PARK, D. C.; JUNG, I. H.; RHEE, P. C. H.; LEE H. G. Reoxidation of Al-Ti Containing Steels by CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub> Slag, **ISIJ International**, v. 44, n.10, p. 1669-1678, 2004.

PARK, J.; SRIDHAR, S.; FRUEHAN, R. J. Kinetics of Reduction of SiO<sub>2</sub> in SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO Slags by Al in Fe-Al(-Si) Melts. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 45, n. 4, p. 1380-1388, 2014.

PARK, J. H. Thermodynamic investigation on the formation of inclusions containing MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel during 16Cr-14Ni austenitic stainless steel manufacturing processes. **Materials Science and Engineering A**, v. 472, n.1-2, p. 43-51, 2008.

PARK, J. S.; KIM, D. H.; PARK, J. H. Thermodynamic Stability of Spinel Phase at the Interface Between Alumina Refractory and CaO-CaF<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-MnO Slags. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 98, n. 6, p.1974-1981, 2015.

PIVA, S. P. T.; PISTORIUS, P.C. Effect of ladle furnace slag composition in Si-Mn killed. IN: ADVANCES IN MOLTEN SLAGS, FLUXES, AND SALTS: PROCEEDINGS OF THE 10<sup>TH</sup> INTERNATIONAL CONFERENCE ON MOLTEN SLAGS, FLUXES AND SALTS, 2016, Seattle. p. 117-126.

PRETORIUS, E. B.; REFRACTORIES, B. **Fundamentals of EAF and Ladle Slags and Ladle Refining Principles**, 1998.

PRETORIUS, E.B.; OLTMANN, H. G.; SCHAT, B. T. An overview of steel cleanliness from an industry perspective. In: AISTech CONFERENCE PROCEEDINGS, 2013, Cleveland. p. 993–1026.

REIS, B. H.; BIELEFELDT, W. V.; VILELA, A. C. F. Efficiency of inclusion absorption by slags during secondary refining of steel. **ISIJ International**, v. 54, n. 7, p. 1584-1591, 2014.

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

ROCHA, V. C. **Viscosidade efetiva de escórias e parâmetro cinético de agitação aplicados na limpeza inclusionária de aços especiais durante desgaseificação a vácuo**. 2016. 113 f. Dissertação de mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de pós-graduação em engenharia de minas, metalúrgica e de materiais. Porto Alegre, 2016.

ROCHA, V. C.; PEREIRA, J. A. M.; YOSHIOKA, A.; BIELEFELDT, W. V.; VILELA, A. C. F. Evaluation of Secondary Steelmaking Slags and Their Relation with Steel Cleanliness. **Metallurgical and Materials Transactions B**. v. 48, n. 3, p. 1423-1432, 2017.

ROCHA, V. C.; SILVA, M. L.; BIELEFELDT, W. V.; VILELA, A. C. F. Assessment of viscosity calculation for calcium-silicate based slags using computational thermodynamics, **REM - International Engineering Journal**, v. 71, n. 2, p. 243-252, 2018.

ROSSI, D. **Influência da proporção entre as vazões de oxigênio de gás natural do sistema de injeção na eficiência energética de um forno elétrico a arco**. 2014. 77 f. Dissertação de mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de pós-graduação em engenharia de minas, metalúrgica e de materiais. Porto Alegre, 2014.

SAHAI, Y.; EMI, T. **Tundish Technology for Clean Steel Production**. Singapore: World Scientific, 2007.

SAHAI, Y. Tundish Technology for Casting Clean Steel: A Review, **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 47, n. 4, p. 2095-2106, 2016.

SARKAR, R.; ACHARYA, M. Sintered porous balls from rice husk for thermal insulation in iron and steel industries. **Ironmaking & Steelmaking**, v. 44, n. 9, p. 649-655, 2017.

SASAI, K.; MIZUKAMI, Y. Reoxidation behavior of molten steel in tundish. **ISIJ International**, v. 40, n. 1, p. 40-47, 2000.

SIMÕES, J.; JANSSEN, D. Impact from tundish lining composition on steel cleanliness in the presence of additional air. **Ceramic Forum International**, v. 85, n. 10, p. E86-E89, 2008.

SUITO, H.; INOUE, R. Thermodynamics clean Steels on Control of Inclusions Composition in Ultraclean Steels. **ISIJ International**, v. 36, n. 5, p. 528–536, 1996

TANAKA, H. *et al.* Technology for cleaning of molten steel in tundish. **ISIJ International**, v. 34, n. 11, p. 868-875, 1994.

TODOROKI, H.; MIZUNO, K. Variation of Inclusion Composition in 304 Stainless Steel Deoxidized with Aluminum. **Iron & Steelmaker ISS Transactions**, V. 30, n. 3, p. 60-67, 2003.

TODOROKI, H.; MIZUNO, K. Effect of Silica in Slag on Inclusion Compositions in 304 Stainless Steel Deoxidized with Aluminum. **ISIJ International**, v. 44, n. 8, p. 1350-1357, 2004.

VALDEZ, M.; SHANNON, G. S.; SRIDHAR, S. The Ability of Slags to Absorb Solid Oxide Inclusions. **ISIJ International**, v. 46, n. 3, p. 450–457, 2006.

YAN, P.; ENDE, M. A. V.; ZINNGREBE, E.; LAAN, S. V. D.; BLANPAIN, B.; GUO, M. Interaction between Steel and Distinct Gunning Materials in the Tundish. **ISIJ International**, v. 54, n. 11, p. 2551-2558, 2014.

YAN, P. *et al.* Steel reoxidation by gunning mass and tundish slag. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 46, n. 3, p. 1242-1251, 2015.

YOON, B. H.; HEO, K. H.; KIM, J. S.; SOHN, H. S. Improvement of steel cleanliness by controlling slag composition, **Ironmaking & Steelmaking**, v. 29, n. 3, p. 214–217, 2002.

YU, H. X.; WANG, X. H.; ZHANG, J.; WANG, W. J. Characteristics and metallurgical effects of medium basicity refining slag on low melting temperature inclusions. **Journal of Iron and Steel Research International**, v. 22, n. 7, p. 573–581, 2015.

WANG, Q.; WANG, L.; CHOU, K. Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content in top slag on cleanliness of stainless steel Fe-13Cr. In: ADVANCES IN MOLTEN SLAGS, FLUXES, AND SALTS: PROCEEDINGS OF THE 10<sup>TH</sup> INTERNATIONAL CONFERENCE ON MOLTEN SLAGS, FLUXES AND SALTS, 2016, Seattle. p. 155–163.

WANG, X.; JIANG, M.; CHEN, B.; WANG, W. Study of Non-metallic Inclusions in High Strength Alloy Steel Refined by Using High Basicity and High Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Content Slag. In: **ADVANCED STEEL**, 2011, Berlin. p. 485–494.

WÖHRMEYER, C.; JOLLY, R.; BRÜGGMANN, C.; Novel Fluxing Agents for Ladle Slags to Improve Refractory Life Time and Steel Quality. **refractories WORLDFORUM**, v. 3, n. 3, p. 81-86, 2011.

WORLD STEEL ASSOCIATION. **Steel Statistical Yearbook**. Brussels, 2018.

ZHANG, L.; THOMAS, B.G. State of the art in evaluation and control of steel cleanliness. **ISIJ International**, vol. 43, n. 3, p. 271-291, 2003.

ZHANG, L. Indirect methods of detecting and evaluating inclusions in steel – a review. **Journal of Iron and Steel Research International**, vol. 13, n. 4, p. 1-8, 2006.