

VISCOSIDADES DE ESCÓRIAS NA PRODUÇÃO DE AÇOS ESPECIAIS – UMA REVISÃO*

Julio Aníbal Morales Pereira¹
Vinicius Cardoso da Rocha²
Pedro Cunha Alves³
Wagner Viana Bielefeldt⁴
Antônio Cezar Faria Vilela⁵

Resumo

Consideráveis esforços vêm sendo realizados para aumentar o desempenho das operações metalúrgicas e a qualidade do aço produzido. Nesse sentido, o papel das escórias no processamento do aço tem se tornado de muita importância. Com o objetivo da otimização das escórias, numerosos estudos têm sido conduzidos para uma melhor compreensão do efeito da composição química e demais propriedades da escória sobre a viscosidade, bem como, sua influência sobre o controle da limpeza inclusionária. Também se tem observado uma evolução das técnicas experimentais de laboratório que são empregadas para a investigação estrutural e medidas das propriedades físicas das escórias. Essa evolução e investigação são fundamentais, inclusive, para o ambiente prático da indústria do aço.

Palavras-chave: Escórias; Viscosidade; Inclusões; aços especiais.

SLAGS VISCOSITIES IN THE PRODUCTION OF SPECIAL STEELS – A REVIEW

Abstract

Considerable efforts have been made to increase the performance of metallurgical operations and the quality of the steel. In this sense, the role of slag in the processing of steel has become very important. With the objective of optimizing slag, numerous studies have been conducted to better understand the effect of chemical composition and other properties of slag on viscosity, as well as its influence on the control of inclusionary cleanliness. It has also been observed an evolution of the experimental laboratory techniques that are used for the structural investigation and measurements of the physical properties of the slag, being fundamental for experimental studies and even extrapolations for the practical environment of the steel industry.

Keywords: Slags; Viscosity; Inclusions; special steels

¹ Engenheiro Metalúrgico, doutor, pesquisador, Laboratório de Siderurgia (LaSid), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil.

² Engenheiro Metalúrgico, mestre, estudante de doutorado, Laboratório de Siderurgia (LaSid), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil.

³ Engenheiro Metalúrgico, mestre, pesquisador, Laboratório de Siderurgia (LaSid), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil.

⁴ Engenheiro Metalúrgico, doutor, professor adjunto, Laboratório de Siderurgia (LaSid), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil.

⁵ Engenheiro Metalúrgico, doutor, professor titular, Laboratório de Siderurgia (LaSid), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

O refino secundário é uma etapa importante no processo de fabricação de aços especiais, também conhecidos pelo termo *clean steels*, em que as propriedades específicas das escórias desempenham um papel fundamental para atender às diferentes necessidades de refino [1,2]. Em particular, as escórias do sistema CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃ têm papel fundamental nos processos de refino secundário. São funções importantes dessas escórias: minimizar o desgaste de refratários através da saturação em MgO, melhorar a cinética de refino pela otimização da fração líquida da massa de escória e estabelecer condições para maximizar a capacidade das escórias de absorver inclusões, entre outras.

A remoção de inclusões é chave na produção de aços de alta qualidade, ditos especiais. As inclusões são principalmente removidas do aço líquido através de sua ascensão até a superfície e posterior contato com a escória líquida sobrenadante. Para a eficiente remoção da inclusão não-metálica, deve haver sua transferência através da interface aço-escória para a então completa dissolução pela escória [4]. Da prática industrial, a alta viscosidade da escória de refino resulta em baixa fluidez, naturalmente, conduzindo para uma formação de uma escória mais sólida no processo de produção, e assim dificultando sua habilidade na remoção das inclusões [5].

Do anteriormente exposto, torna-se evidente a importância dos fenômenos envolvidos e do controle das propriedades físicas das escórias na fabricação de aços especiais. Assim, o objetivo deste trabalho é fornecer uma visão geral dos fundamentos de viscosidades de escórias a partir de resultados de estudos encontrados na literatura para processos de fabricação do aço. Proporcionando ao aciarista informações e um melhor entendimento no controle das propriedades da escória, garantindo uma maior eficiência nos processos de refino relacionados à limpeza inclusionária. Para isto, os estudos a serem mostrados abrangem:

- a) Aspectos gerais sobre termodinâmica computacional;
- b) Técnicas experimentais aplicadas nos estudos de escórias;
- c) Influência dos componentes da escória;
- d) Comparativo entre medidas de viscosidades experimentais e computacionais;
- e) Dissolução de inclusões na escória.

2 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS PARA ESTUDOS DE SISTEMAS DE ESCÓRIAS EM LABORATÓRIO

A Tabela 1 apresenta as diversas técnicas utilizadas em laboratório para estudos de viscosidades, molhabilidade e/ou tensão interfacial, modificação estrutural de escórias, assim como, interação escória-inclusões.

Tabela 1. Técnicas experimentais aplicadas na qualificação da viscosidade e outras propriedades de interesse de escórias.

Técnica	Fenômeno investigado	Referências
Viscosímetro de cilindro rotativo	Medidas de viscosidade (mais aceitável entre os métodos experimentais disponíveis)	Wu <i>et al.</i> (2011) [16] Jung (2014) [17]
<i>Sessil Drop</i>	Medidas do ângulo de contato	Monaghan <i>et al.</i> (2015) [18]
	Tensão interfacial entre Fe _{líquido} e escórias fundidas	Park <i>et al.</i> (2009) [19]
<i>Sessil Drop</i>	Tensão interfacial entre escórias líquidas e substrato de aço sólido	Jung E.J, Min D. J. (2012)-[20] Wright(2016) [21]
Espectroscopia de Transformada de Fourier Infravermelho (FTIR)	Mudança na estrutura de escórias e sua relação com a tensão interfacial	
Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS)	Influência dos íons oxigênio na interface entre aço sólido e escória e sua relação com a tensão interfacial	Jung E.J; Min D.J. (2012)[20];(2016)[23]
<i>Confocal Scanning Laser Microscopy</i> (CSLM)	Estudo de dissolução de partículas através de escórias transparentes	Valdez <i>et al.</i> (2006) [22]

Como mostra a Tabela 1, a técnica com viscosímetro de cilindro rotativo (Figura 1a) é a mais utilizada atualmente para medidas de viscosidades de escórias. Para as medidas de viscosidade das escórias, previamente preparadas, são fundidas dentro de um cadinho no forno com o rotor alinhado justamente acima da amostra e sob atmosfera controlada de gás argônio de alta pureza. Posteriormente, a amostra é resfriada lentamente ou aquecida até a temperatura de medida e a curva viscosidade vs. tempo é então registrada.

Informação estrutural da modificação da rede da escória (despolimerização) pelo efeito dos diferentes óxidos básicos vem sendo analisada através da técnica espectroscopia de transformada de *Fourier* infravermelho (FT-IR), conforme Figura 1b e espectroscopia de fotoelétrons de raios-X. Entre outras técnicas se encontram a visualização da dissolução de inclusões em escórias com o microscópio *Confocal* (CSLM).

Com a técnica *Sessil Drop* são realizadas as medidas de ângulo de contato determinadas através do registro de imagens de raios-X de alta intensidade da interface entre o contorno da gota de ferro líquido e escória líquida no estado de equilíbrio e posteriormente, medidas da tensão interfacial, utilizando a equação de *Young-Laplace*, conforme Figura 2a. Na Figura 2b, é mostrada a mesma técnica aplicada sobre um substrato de aço sólido.

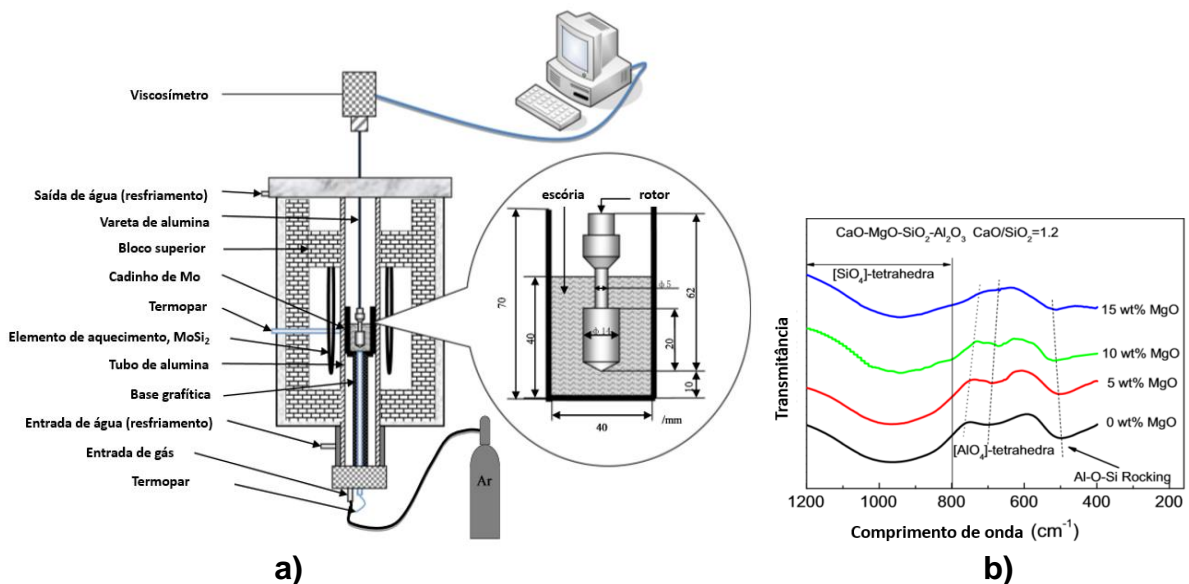


Figura 1. Investigação de sistemas de escórias e (a) configuração experimental para medidas de viscosidade e (b) informação estrutural da rede (despolimerização) [16,23].

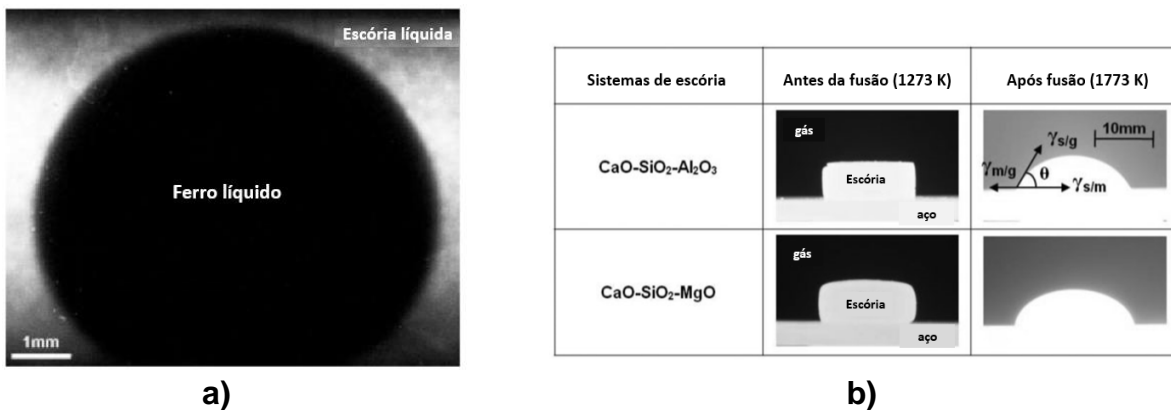


Figura 2. Medidas de ângulo de contato para determinar a tensão interfacial de sistemas de escórias líquidas com: (a) ferro líquido e (b) substrato de aço sólido [19,20]

3 PROGRAMAS TERMODINÂMICOS: MODELOS PARA VISCOSIDADES DE ESCÓRIAS E BANCO DE DADOS

Para a determinação da viscosidade de vários sistemas de escórias líquidas basicamente existem os seguintes métodos: os modelos matemáticos (IRSID, RIBOUD, URBAIN, IIDA, NPL, MYEGA entre outros), os baseados na estrutura das escórias (*Cell model* do programa ThermoCalc e modelo *Quasi-chemical* modificado do programa FactSage™) e aquele baseado na Energia de Gibbs de Ativação para a viscosidade, do programa THERMOSLAG (modelo desenvolvido pelo grupo KTH). E, ainda, os mais recentes, que aplicam o conceito de rede neural [6-12].

Neste trabalho, porém, aborda-se especificamente sobre o software FactSage™, que utiliza o Modelo *Quasi-chemical* Modificado, relacionando diretamente a viscosidade com a estrutura da escória líquida e de melhor desempenho para sistemas de escórias líquidas [12]. Na determinação de viscosidade líquida das escórias, o software FactSage™ calcula a viscosidade através do módulo *Viscosity*, aplicando o banco de dados *Melts*. Para maiores detalhes sobre os demais modelos e banco de dados do FactSage™, consultar as respectivas referências [13].

O efeito da fração de sólidos presentes nas escórias define outro parâmetro denominado de viscosidade efetiva (η_e), que é calculado através da utilização da fórmula *Roscoe-Einstein*, conforme a Equação 1:

$$\eta_e = \eta_o (1 - af)^{-n} \quad (1)$$

Onde: η_o = viscosidade da escória líquida; f = fração das fases sólidas precipitadas; a e n são parâmetros empíricos, que variam entre 1,0 e 2,5, considerando partículas esféricas rígidas de diferentes tamanhos e uniformemente dispersas. Um roteiro sobre o método de cálculo de viscosidade utilizando o FactSage™ pode ser encontrado no trabalho de Rocha (2017) e Reis [14,15].

4 EFEITOS DOS COMPONENTES DA ESCÓRIA SOBRE A VISCOSIDADE

As escórias industriais são multicomponentes, assim, os efeitos dos componentes das escórias sobre a viscosidade são muitos complexos e dependem do intervalo de composição estudado [6,10]. Será antes oportuno definir que, quando a adição de um componente na escória diminui a viscosidade se diz que ele é um “modificador” de rede e, por outro lado, quando aumenta a viscosidade é dito que ele é um “formador” de rede (atuando como balanceador da carga na estrutura tetraédrica).

4.1 Sistema Binário SiO₂-M (M = Al₂O₃, CaO, MgO)

A viscosidade sempre diminuirá com a redução do teor de SiO₂. Conseqüentemente, com o aumento de Al₂O₃, CaO e MgO, a viscosidade diminui (escória despolimerizada). Para o sistema Al₂O₃-CaO, com baixo teor de CaO a viscosidade aumenta (promove a polimerização da escória), entretanto, a viscosidade tende a diminuir quando o teor de CaO continua a aumentar (despolimerização). Para baixos teores de CaO, isto é atribuído a Al₂O₃ que forma uma estrutura tetraédrica similar a SiO₂ e onde o ion Ca⁺² atua como balanceador de carga na estrutura. Já em altos teores de CaO, o Ca⁺² é abundante o suficiente e parte do CaO se comportará como “modificador”.

4.2 Sistema Ternário (SiO₂-Al₂O₃-MgO; SiO₂-Al₂O₃-CaO; SiO₂-CaO-MgO; SiO₂-Al₂O₃-CaO-MgO)

Semelhante aos sistemas binários, a viscosidade aumenta com o aumento do teor de SiO₂, exceto quando os outros teores de componentes são muito altos. CaO, Al₂O₃ e MgO comportam-se como um “formador” ou “modificador” de rede dependendo do teor de outros componentes da escória. Para o CaO, em sistemas contendo Al₂O₃, a viscosidade aumenta para baixos teores de CaO e, em altos teores de CaO a viscosidade diminui. Para Al₂O₃, em altos teores de CaO a Al₂O₃ comporta-se como “formador” de rede e a viscosidade aumenta com o aumento do teor de Al₂O₃. Porém, em altos teores de SiO₂, a Al₂O₃ comporta-se como um “modificador” de rede e a viscosidade diminui com o aumento do teor de Al₂O₃. Para o MgO, a viscosidade diminui com o aumento do teor de MgO quando existem suficientes “formadores” de rede (isto é, SiO₂ e Al₂O₃). Entretanto, para altos teores de MgO a viscosidade aumenta com o aumento de MgO, onde os convencionais formadores de rede são insuficientes.

4.3 Sistema Quaternário (SiO₂-CaO-Al₂O₃-MgO)

Dentro do intervalo estudado de até 30% de MgO, a viscosidade do sistema quaternário diminui com o aumento do MgO (atuando tipicamente como um modificador de rede). Porém, deverá ter-se em conta que, com o aumento no teor de MgO a temperatura de *liquidus* aumenta.

Finalmente, a presença de Fluorita é observada nas escórias com o objetivo de melhorar sua fluidez. A presença de CaF₂ deverá atuar para despolimerizar as cadeias ou moléculas de silicatos, conduzindo para um significativo decréscimo da viscosidade. A adição de Fluorita (CaF₂) aumenta a solubilidade dos componentes básicos (CaO e MgO) na escória, atuando como um prévio fluxante, mantendo a fluidez da escória quando a temperatura da escória diminui. Para escórias com alto teor de SiO₂, CaF₂ reduz ambas, a viscosidade da fase líquida e a precipitação das fases sólidas. Para escórias de alta basicidade, CaF₂ reprime a precipitação de fases sólidas em baixas temperaturas, conduzindo para baixas viscosidades comparado com escórias sem CaF₂. Seu uso tende a ser limitado pelo efeito nocivo à saúde e meio ambiente, assim como, alta corrosão dos refratários [5,16,24].

Outros estudos sobre a dependência da composição química e de propriedades da escória na viscosidade serão discutidos na seção 5.

5 APLICAÇÕES DE ESTUDOS DE VISCOSIDADES PARA ESCÓRIAS DE REFINO SECUNDÁRIO

5.1 Medidas experimentais de viscosidade

A Tabela 2 mostra os resultados de Sui *et al.* [5] e Wu *et al.* [16] para otimização de escórias. A viscosidade de escórias foi avaliada através do método de cilindro rotativo.

Tabela 2. Exemplos de valores de viscosidades experimentais de vários sistemas de composições de escórias e com adições de Al₂O₃ e CaF₂ [5,14,24].

Referências	Composição da escória (% massa)					[K (°C)] / Viscosidade [Pa·s]
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaF ₂	
Sui <i>et al.</i> [5] (escórias de forno-panela)	57,09	15,74	16,35	5,35	0	1773(1500)/1,5 (escória convencional)
	55	21	12	7	5	1673-1773 (1400-1500) / < 1
	51	17	25	7	0	
Wu <i>et al.</i> [16] (escórias de forno-panela)	43	22	25	10	0	1820 (1547) / 0,236
	55	10	25	10	3,1	1823 (1550) / 0,146
					2,5	1817 (1544) / 0,207
				4,3	1823 (1550) / 0,079	

Sui *et al.* [5] realizando estudos sobre a otimização de escórias, indicam que adições de CaF₂ e Al₂O₃, podem causar uma redução de viscosidade. A viscosidade da escória com 5% CaF₂ e a escória com 25% de Al₂O₃ tornam-se quase similares e muito menores que a da escória convencional garantindo uma conveniente fluidez da escória na linha de produção. Baseado sobre os resultados de viscosidade das escórias e população das inclusões no aço, esses autores sugerem a melhor

composição para a produção do aço 28CrMo47 entre as escórias sintéticas de refino estudadas, sendo 51% CaO, 17% SiO₂, 25% Al₂O₃ e 7% MgO

Por outro lado, Wu *et al.* [16] conclui de seus estudos sobre o efeito da adição de Fluorita (CaF₂) na composição da escória, que aquelas escórias com alto teor de SiO₂ (22%) tiveram um forte efeito sobre a viscosidade em relação as escórias com baixo conteúdo de SiO₂. A despolimerização das cadeias de silicatos permite significativo decréscimo de viscosidade. Para escórias com alta basicidade, Fluorita (CaF₂) evita a precipitação da fase sólida em baixas temperaturas, conduzindo a menores viscosidades comparadas com escórias sem Fluorita (CaF₂).

5.2 Viscosidades previstas via termodinâmica computacional

A Figura 3 apresenta os resultados do efeito conjunto da fluorita e alumina em escórias de refino secundário de diferentes composições (45-54% CaO, 7-13% Al₂O₃, 20-29% SiO₂, 9-16% MgO, 0-5% CaF₂) em relação aos valores de viscosidade previstos pelo FactSage™ na temperatura de 1560°C [25]. As amostras foram classificadas de acordo com o teor de alumina na escória, a fim de investigar apenas a influência das diferentes adições de fluorita (CaF₂) na variação da viscosidade efetiva.

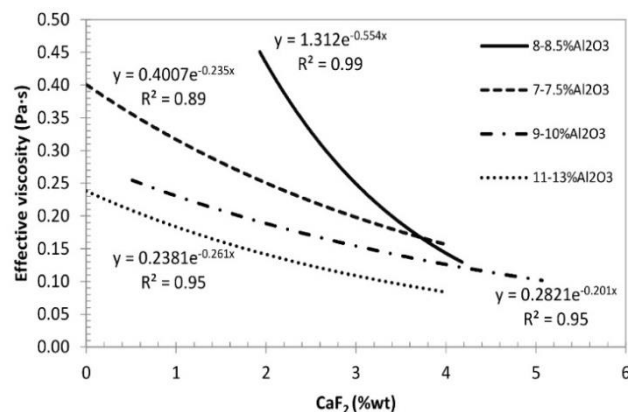


Figura 3. Influência das adições de CaF₂ na viscosidade efetiva da escória em diferentes teores de alumina a 1560°C [25].

Como se observa pela Figura 3 existe uma tendência da diminuição da viscosidade efetiva com o aumento da CaF₂ para os diferentes teores de alumina. Escórias com adição de CaF₂ demonstram as menores viscosidades efetivas e maiores frações líquidas em relação às escórias sem a adição de CaF₂. Para algumas das composições de escória analisadas, observou-se que flutuações ocasionais de viscosidade ocorrem, possivelmente devido a adições insuficientes de CaF₂. Além disso, para o mesmo teor de CaF₂, com maior Al₂O₃, a viscosidade efetiva foi menor. Para verificação da influência da temperatura, (%CaO/%SiO₂) e NBO/T sobre a viscosidade, foram utilizadas as composições químicas das escórias definidas na Tabela 3, com base em trabalhos anteriores propostos por Pengcheng and Xiaojun, Shankar *et al.*, Tang *et al.* e Gao *et al.* [26, 27, 28, 29]. Estes autores realizaram medições de viscosidade do sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO através da técnica do cilindro rotativo, contemplando a faixa de temperatura de 1400 °C a 1600 °C. Na Figura 4, é mostrado os resultados de viscosidade obtidos via FactSage™, de modo a comparar com os resultados experimentais destes pesquisadores.

Tabela 3. Composições das escórias e viscosidades do sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO consideradas neste estudo[26,27,28,29].

Composição química (% massa)					NBO/T	Viscosidade (via experimento) (Pa.s)						
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	B ₂ ⁺		1400 °C	1450 °C	1460 °C	1500 °C	1525 °C	1550 °C	1600 °C
<i>Pengcheng and Xiaojun (2016) – [15 escórias]</i>												
33.5 ~ 44.7	30.5 ~ 41	11.9 ~ 19.1	0 ~ 15	1 ~ 1.2 ~ 2.01	1.07 ~ 2.01			0.38~ 1.26	0.26 ~ 0.95		0.18 ~ 0.71	
<i>Shankar et al. (2007) – [6 escórias]</i>												
33 ~ 39.2	34.1 ~ 37.8	21.2 ~ 26.1	1.98 ~ 5.01	0.72 ~ 1.2	0.48 ~ 1.25	0.83 ~ 2.45	0.54 ~ 1.51		0.37 ~ 0.98		0.27 ~ 0.66	0.19 ~ 0.48
<i>Tang et al. (2011) – [12 escórias]</i>												
25 ~ 45	40 ~ 59.4	5 ~ 20	5	0.5 ~ 0.89	0.61 ~ 1.88	0.83 ~ 6.67	0.56 ~ 3.87		0.39 ~ 2.45	0.31 ~ 1.93		
<i>Gao et al. (2014) – [12 escórias]</i>												
21 ~ 39	36 ~ 56	9	13 ~ 19	0.4 ~ 1	1.13 ~ 2.65				0.33 ~ 2.21			

As Figuras 4a, 4b e 4c mostram a influência da temperatura na viscosidade das escórias.

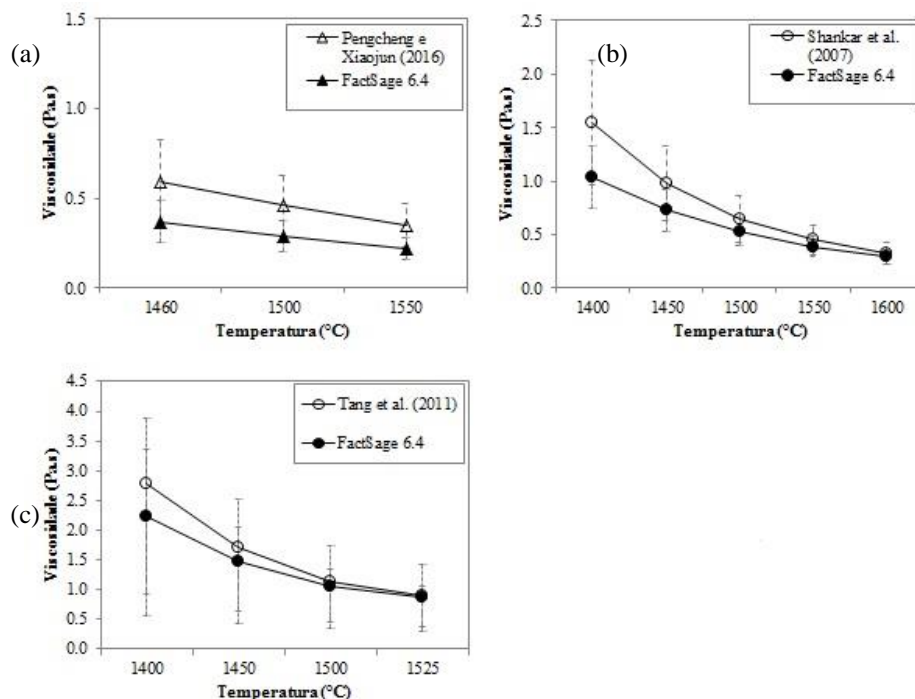


Figura 4. Efeito da temperatura na viscosidade das escórias do sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO.

É possível observar o mesmo comportamento da viscosidade em relação à temperatura nas Figuras 4a, 4b e 4c. O aumento da temperatura das escórias promove um decréscimo da viscosidade. Além disso, percebe-se que o incremento da temperatura faz com que a diferença entre os valores obtidos experimentalmente e via FactSage™ diminuam. De fato, nas escórias apresentadas por Shankar *et al.* [27] (Figure 4b) e Tang *et al.* [28] (Figure 4c) as temperaturas de 1600 e 1525 °C, respectivamente, indicam praticamente o mesmo valor de viscosidade. Nas Figuras 4b e 4c estes valores são aproximadamente 0.3 e 0.85 Pa.s, respectivamente. Para o caso de Pengcheng e Xiaojun [26], a maior temperatura de 1550 °C ainda não apresentou similaridade entre as viscosidades.

A Figura 5 mostra a influência da basicidade binária (%CaO/%SiO₂) na viscosidade das escórias, através da comparação de dados experimentais e obtidos mediante cálculos termodinâmicos.

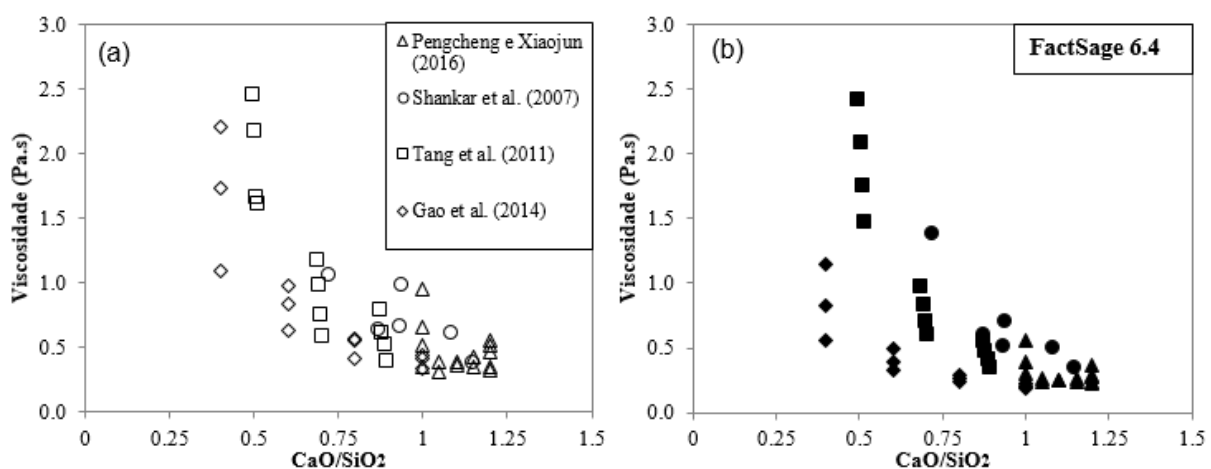


Figura 5. Efeito da basicidade binária (%CaO/%SiO₂) na viscosidade das escórias (conforme composições na Tabela 3) a 1600 °C.

De forma esperada, o aumento da razão %CaO/%SiO₂ reduz a viscosidade da escória. Novamente o mesmo comportamento é observado entre as viscosidades com o incremento da basicidade binária das escórias (Figuras 5a e 5b). Como já reportado em estudo anterior [31], a adição de cátions (como Ca⁺²) resulta num aumento progressivo da ruptura das ligações de oxigênio com a formação de oxigênios não ligantes, o que promove uma redução dos valores de viscosidade do sistema, uma vez que também diminui a razão NBO/T.

A viscosidade das escórias fundidas é fortemente influenciada pelas suas propriedades estruturais. Dessa forma, a razão NBO/T pode ser usada como parâmetro estrutural, no que diz respeito ao grau de polimerização envolvendo os sistemas de escória [32]. A razão NBO/T para o sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO pode ser obtida através da combinação das Equações 2, 3 e 4. Nas Equações 3 e 4, $x(i)$ representa a fração molar do componente puro i .

$$Y_{NB} = \sum 2[x(\text{CaO}) + x(\text{MgO}) - 2x(\text{Al}_2\text{O}_3)] \quad (2)$$

$$x_T = \sum [x(\text{SiO}_2) + 2x(\text{Al}_2\text{O}_3)] \quad (3)$$

$$NBO/T = Y_{NB}/x_T \quad (4)$$

Uma análise do efeito da razão NBO/T na viscosidade é apresentada nas Figuras 6a, 6b, 6c e 6d, para verificar o comportamento da viscosidade em função do NBO/T na temperatura de 1500 °C.

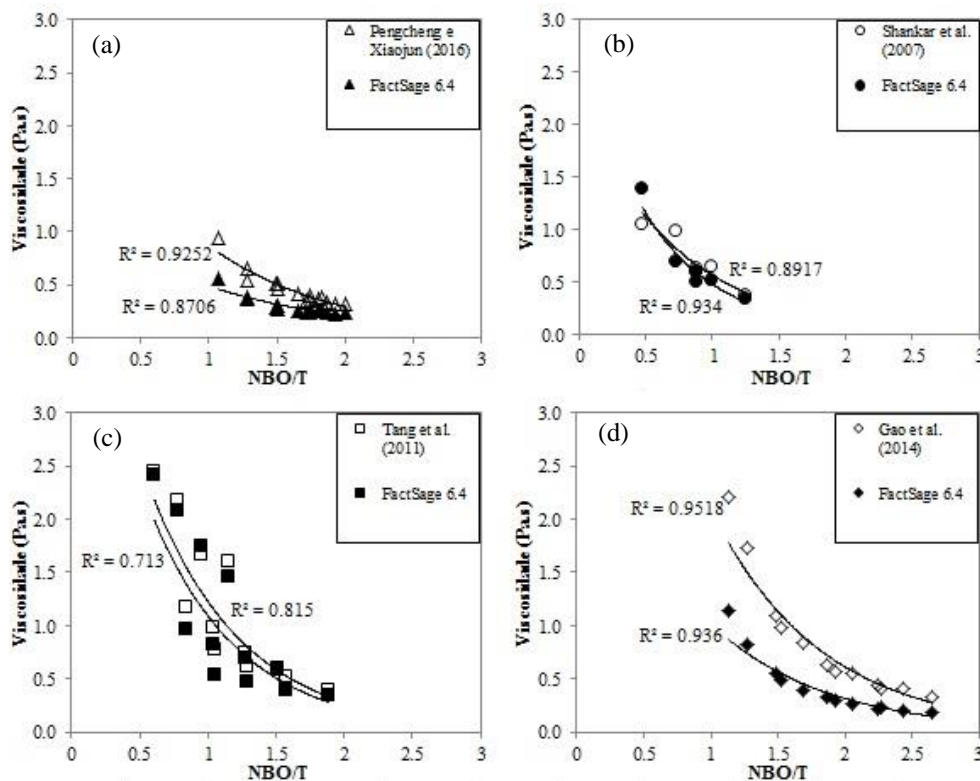


Figura 6. Viscosidade (medida e calculada) a 1500 °C em função da razão NBO/T (conforme composições na Tabela 3).

Como mostrado pela Figura 6, tanto para as viscosidades obtidas experimentalmente quanto via termodinâmica computacional, existe uma boa correlação com o parâmetro estrutural NBO/T. Para as composições de escória avaliadas a viscosidade diminui com o incremento da razão NBO/T. Além de diminuir a viscosidade das escórias, a partir dos dados de Pengcheng e Xiaojun [26] e Gao *et al.* [29] observa-se claramente que o aumento de NBO/T faz com que as diferenças entre as viscosidades medidas e calculadas seja minimizada (Figuras 6a e 6d). Xu *et al.* [17] reportam o mesmo comportamento de decréscimo da viscosidade, na temperatura de 1500 °C. Segundo ainda os autores, o parâmetro NBO/T é um fator primário que afeta grande parte das propriedades físicas, sendo uma alternativa da medida do grau de polimerização das escórias. Pela Figura 3, também é possível identificar que o maior grau de polimerização, associado a baixos valores de NBO/T, promove um aumento da viscosidade das escórias. A basicidade binária da escória, isto é, a razão CaO/SiO_2 também possui um efeito nos resultados de viscosidade do sistema $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$. A Figura 5 ilustra este efeito com base (a) nas referências e (b) nos resultados do *FactSage*.

Uma dificuldade ao usar parâmetro (NBO/T) é que este não diferencia entre os efeitos dos diferentes cátions na estrutura ou propriedade (por exemplo, CaO, MgO e Na_2O). Por essa razão, a basicidade óptica (Λ) tem sido usada como uma alternativa para fornecer a medida do grau de despolimerização de escórias líquidas (silicatos fundidos) pelo aumento na adição de outras espécies de óxidos, o que

afeta a estrutura da escória e, conseqüentemente, suas propriedades físicas e químicas [31,32].

O conceito de basicidade óptica é definido pela equação 5

$$\Lambda = X_i\Lambda_i + X_j\Lambda_j + X_k\Lambda_k + \dots \quad (5)$$

onde Λ_i é o valor de basicidade óptica de um único óxido e, X é a fração de cátion equivalente de cada óxido.

A Figura 7 apresenta resultados sobre as viscosidades das escórias de refino secundário em função da basicidade óptica [25] para dois grupos de escórias: escórias A, denominadas amostras convencionais, onde o conteúdo varia de 7-13% Al_2O_3 e 0-5% CaF_2 e as escórias B, denominadas amostras ajustadas, de teores reduzidos variando entre 7-9% de Al_2O_3 e 0-4% de CaF_2 .

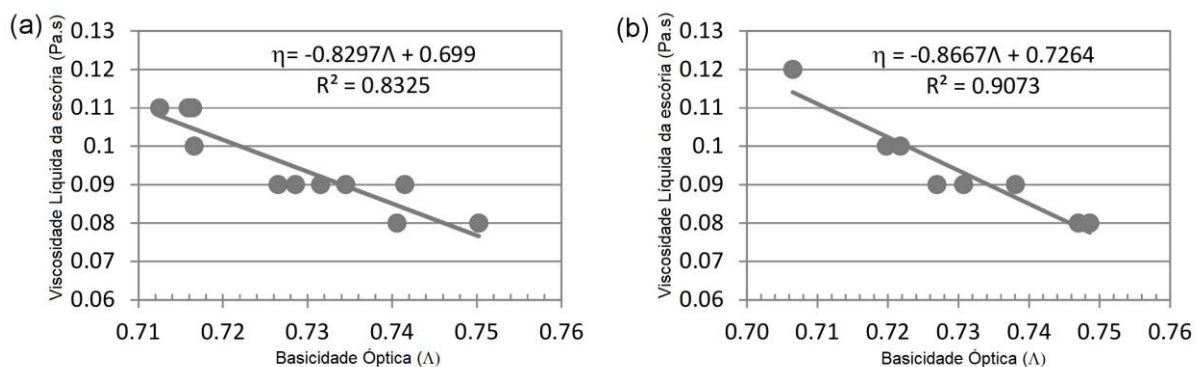


Figura 7. Resultados sobre as viscosidades das escórias em função da basicidade óptica: a) escórias convencionais; b) escórias ajustadas [25].

Observa-se que as viscosidades da escória líquida diminuem linearmente com o aumento da basicidade óptica (Λ) e são aproximadamente semelhantes. Segundo Pengcheng et al. [26] e Tang et al. [28], esse comportamento está associado à presença de mais íons livres de oxigênio (O^{2-}) proporcionados pela dissociação de CaO quando a basicidade é aumentada, destruindo a rede de silicatos com conseqüente diminuição da viscosidade da escória. Essa mesma tendência de resultados na influência da basicidade óptica na viscosidade também foi obtida por Kumar e Sankaranarayanan [32].

Dos resultados observados conclui-se que a viscosidade dessas escórias diminui com o aumento da basicidade óptica. Isto revela que a introdução de óxido básico quebra a estrutura de rede de silicatos diminuindo sua rigidez, resultando em baixa viscosidade [31,32]. As mesmas conclusões foram obtidas em estudos realizados com a adição de outros tipos de óxidos básicos (CaO , MgO).

5.3 Aspectos da viscosidade de escórias na limpeza inclusionária

VALDEZ *et al.* [4,22] verificam que a condição mais favorável de dissolução de partículas óxidas pela escória ocorre pelo efeito combinado de alta força motriz para dissolução e baixa viscosidade da escória, sendo a força motriz definida pelo parâmetro $\Delta C/\eta$. Força motriz para dissolução é a diferença de concentração entre a composição global e a de saturação das espécies dissolvidas. Como pode ser

observado pela Figura 8, isto pode ser explicado a partir da diferença no tempo de dissolução entre a dissolução de partículas de Al_2O_3 nas escórias CAS, CASM e de panela (C=CaO; A= Al_2O_3 ; S= SiO_2 ; M=MgO). Para as duas escórias de elevado teor de sílica, o tempo de dissolução é semelhante, já que existe um efeito combinado de diminuição da viscosidade e força motriz quando MgO é adicionado. No entanto, quando o teor de sílica é reduzido para os níveis da escória de panela, não só a viscosidade diminui, mas há também um aumento da força motriz devido à mudança de composição. A diminuição do tempo de dissolução é promovida por este efeito combinado, não há grande diferença entre os tempos de dissolução para partículas de tamanhos diferentes, indicando novamente que a dissolução é controlada pelas taxas de difusão, não as taxas de reação na superfície. O tempo de dissolução deverá aumentar com o raio e diminuir com a temperatura [4,25].

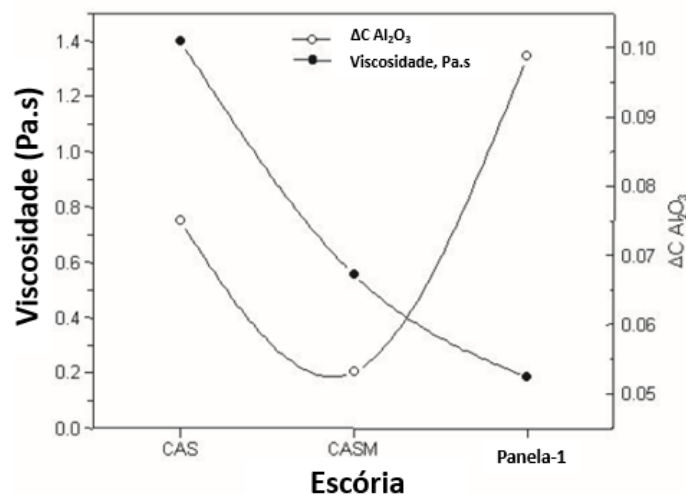


Figura 8. Tempo de dissolução total em função da razão (força motriz dividido por viscosidade) (C=CaO; A= Al_2O_3 ; S= SiO_2 ; M=MgO) [4].

É também interessante notar que a dissolução da partícula na escória pode também alterar a forma da inclusão. Uma vez que um processo de dissolução tende a reduzir a área das inclusões em contato com a escória, a dissolução também tenderá a diminuir a tensão superficial na interface escória/partícula e a partícula deverá passar para a escória durante o processo de dissolução.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Dentre os fatores de influência às escórias com respeito à viscosidade, relatou-se a evidência de que alterações de composição química na escória, para uma dada temperatura, é capaz de variar expressivamente a viscosidade. Na produção de aços especiais, torna-se fundamental o conhecimento do efeito dos componentes das escórias na viscosidade, uma vez que se trata de uma propriedade física que afeta, basicamente, todas as reações no sistema escória/metalo. Nesta revisão, constataram-se os aspectos relacionados aos efeitos dos principais óxidos presentes nas escórias, classificados como formadores ou modificadores de rede, impactando nos índices de viscosidade. Também a importância de ferramentas termodinâmicas e computacionais para o estudo da viscosidade de escórias aplicadas para refino do aço líquido.

REFERÊNCIAS

- 1 Ku-Ling Chang, Yen-Hao Su, Win-Jay Hwang. Investigation of refining slag properties in production of SM570 welding structural steel. 9th Clean Steel Proceedings, 2015, Budapest, Hungary.
- 2 Seong-Ho Seok; Sung-Mo Jung, Young-Seok Lee; Dong-Joon Min. Viscosity of Highly Basic Slags. ISIJ International, (2007);47(8):1090–1096.
- 3 Zhang L., Thomas BG. Inclusions in continuous casting of steel. XXIV National Steelmaking Symposium, Morelia, Mich, Mexico, 26-28, Nov.2003:138-183.
- 4 Valdez M.; Prapakorn K.; Sridhar S.; Cramb A.W. Dissolution of Inclusions in Steelmaking Slags. AISTech 2003 Conference Proceedings.
- 5 Yafei Sui, Changsheng Yue, Ben Peng, Canguo Wang, Min Guo, Mei Zhang, Seshadri Seetharaman, Optimization of slag chemistry towards inclusion control for 28CrMo47 drill pipe steel based on viscosity and equilibration studies. Steel Research Int, 2016;87(6):752-760.
- 6 Ken Mills. The Estimation of Slag Properties. Short course presented as part of Southern African Pyrometallurgy 2011. Department of Materials, Imperial College, London, UK.
- 7 Seetharaman S., Mukai K., Du Sichen. Viscosities of slags—an overview. VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy, 2004:31-41.
- 8 Song M.; Shu Q.; Sichen Du. Viscosities of the Quaternary $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-SiO}_2$ Slags. Steel Research Int., 2011;82(3):260-268.
- 9 Q. F. Shu, X. Zhang, K. C. Chou. Structural viscosity model for aluminosilicate slags. Ironmaking and Steelmaking 2015, 42(9):641-647.
- 10 Lei GAN,* Jianjiang XIN and Yihong ZHOU. Accurate viscosity calculation for melts in $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ systems. ISIJ International, 2017; 57(8):1303–1312.
- 11 Guilherme Carvalho Heck, Aline Lima da Silva, Nestor Cezar Heck. Viscosity prediction of C-A-S and C-A-S-M slag systems by means of an artificial neural network. Technical contribution to the 73^o Congresso Anual da ABM – Internacional, part of the ABM Week, October 2nd-4th, 2018, São Paulo, SP, Brazil.
- 12 Kondratiev Alex, Evgueni Jak. A Quasi-Chemical Viscosity Model for Fully Liquid Slags in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-FeO-SiO}_2$ System. Metallurgical and Materials Transactions B 2005,36:623-638.
- 13 C.W. Bale, E. Bélisle, P. Chartrand, S.A. Decterov, G. Eriksson, A.E. Gheribi, et al. FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016 CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry 2016:35-53.
- 14 Rocha V.C., Pereira J., Yoshioka A., Bielefeldt W., Vilela A. Evaluation of secondary steelmaking slags and their relation with steel cleanliness. Metallurgical and Materials Transactions B, 2017; 48(3):1423-1432.
- 15 Reis B. H.; Bielefeldt W. V.; Vilela A. C. F. Efficiency of Inclusion Absorption by Slags during Secondary Refining of Steel. ISIJ International, 2014;54(7):1584–1591.
- 16 Liushun Wu, Jimmy Gran, DU Sichen, The Effect of Calcium Fluoride on Slag Viscosity. Metallurgical and Materials Transactions B, 2011;42B:928-931.
- 17 J. F. Xu, T. Zeng, M.-Q. Sheng, C. Jie, K. Wan, J.-Y. Zhang. Viscosity of low silica $\text{CaO-5MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ slags. Ironmaking and Steelmaking 2014;41(7): 486-492.
- 18 Monaghan Brian Joseph, Abdeyazdan Hamed, Dogan Neslihan, Rhamdhani Muhammad Akbar, Longbottom Raymond James, Chapman Michael Wallace. Effect of Slag Composition on Wettability of Oxide Inclusions. ISIJ International, 2015;55(9):1834–1840.
- 19 Park S.C.; Gaye H.; Lee H. G. Interfacial tension between molten iron and $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ slag system. Ironmaking and Steelmaking 2009;36(1):3-11.

- 20 Jung E.J., Min D.J. Effect of Al_2O_3 and MgO on Interfacial Tension Between Calcium Silicate-Based Melts and a Solid Steel Substrate. *Steel Research Int.* 2012;83(7):705-711.
- 21 Steven Wright, Wan-Yi Kim. Viscosity measurement at the International Conferences on Molten Slags and Fluxes from 1980 to the present. *Advances in Molten Slags, Fluxes, and Salts: Proceedings of The 10th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts (MOLTEN16)* Edited by: Ramana G. Reddy, Pinakin Chaubal, P. Chris Pistorius, and Uday Pal TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2016.
- 22 Valdez M.; Shannon G. S.; Sridhar S. The Ability of Slags to Absorb Solid Oxide Inclusions. *ISIJ International*, 2006;46(3):450–457.
- 23 Dong Joon Min* and Sung Mo Jung. Current status of slag design in metallurgical processes. *Advances in Molten Slags, Fluxes, and Salts: Proceedings of The 10th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts (MOLTEN16)* Edited by: Ramana G. Reddy, Pinakin Chaubal, P. Chris Pistorius, and Uday Pal TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2016; p. 17-28.
- 24 Pretorius E. The effect of Fluorspar in steelmaking slags. *Baker Refractories*. 1998
- 25 Julio Aníbal Morales Pereira, Vinicius C. da Rocha, A. Yoshioka, W. V. Bielefeldt, A. C. F. Vilela. Analysis of secondary refining slags parameters with focus on inclusion cleanliness. *Materials Research*. 2018; 21(5). DOI:<http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2018-0296>.
- 26 Pengcheng L.; Xiaojun N. Effects of $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio and basicity on the viscosities of $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ slags: experiments and modeling. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2016;47B:446-457.
- 27 Shankar A.; Rnerup M.; Lahiri A. K.; Seetharaman S. Experimental Investigation of the Viscosities in $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ Slags. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2007;38B:911.
- 28 Tang Xu-long; Zhang Zuo-tai; Guo Min; Zhang Mei; Wang Xi-dong. Viscosities Behavior of $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ Slag With Low Mass Ratio of CaO to SiO_2 , and Wide Range of Al_2O_3 Content. *Journal of Iron and Steel Research International*. 2011; 18(2): 01-06.
- 29 Yun-ming Gao, Shao-bo Wang, Chuan Hong, Xiu-juan Ma, and Fu Yang. Effects of basicity and MgO content on the viscosity of the $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-9wt\%Al}_2\text{O}_3$ slag system. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials* Volume 21, Number 4, April 2014, Page 353. DOI: 10.1007/s12613-014-0916-7
- 30 Xu J., Su L., Chen D., Zhang J., Chen Y. Experimental investigation on viscosity of $\text{CaO-MgO-(-Al}_2\text{O}_3\text{)-SiO}_2$ slags and solid-liquid mixtures, *Journal of Iron and Steel Research International*, v.22, p. 1091-1097, 2015.
- 31 Mills, Kenneth C. The influence of structure on the physical-chemical properties of slags. *ISIJ International* 1993, 33(1):148-155.
- 32 Kumar M, Sankaranarayanan SR. Effect of optical basicity on the viscosity of oxide systems. *Journal of Mining and Metallurgy*. 2008;44B:133-135.