# Capítulo 6. Escórias – Estrutura e Propriedades

Capítulo 6. Escórias – Estrutura e Propriedades	1
1. Introdução	2
2. Estruturas das Escórias	3
2.1. Basicidade	4
3. Solubilidade e saturação	. 10
3.1. Dissolução de Alumina em pó de cobertura de lingotamento	13
4. Reações importantes envolvendo escórias	14
4.1. Escórias e Desfosforação	14
4.1.1. Reações de Desfosforação <sup>3</sup>	. 15
4.1.2. Capacidade de Fosfato	. 18
4.1.3. Razão de Distribuição de Fósforo	. 19
4.1.4. Fórmulas Empíricas	20
4.1.4.1. Formula de Healy	20
4.1.4.2. Fórmulas de Suito e Inoue (H. Suito e R.Inoue, ISIJ International, 35 (19)	95)
pp 258-265.)	21
4.1.4.2.1 Fórmula "Tipo Healy"	21
4.1.4.2.2 Fórmula "Tipo Balajiva"	21
4.1.4.3. Relação de Turkdogan	21
4.1.4.4. Fórmula de Bergman com Basicidade Ótica (Bergman, Steel Research, 6	0
(1989), pp 191-195.)	22
4.2. Escórias e Dessulfuração	23
4.2.1. Introdução	23
4.2.2. Razão de Partição do enxofre	29
4.2.3. Relações Empíricas	30
4.2.3.1. Relação proposta por Turkdogan	31
4.2.3.2. Sano e a Basicidade ótica	31
4.2.3.3. Ajuste empírico de Gaye (IRSID/ARSA)	32
5. Modelos Termodinâmicos para as propriedades das Escórias	32
5.1. Modelo de Kapoor-Frohberg-Gaye	32
5.2. Modelo Quase-químico	34
6. Viscosidade de Escórias	. 34
6.1. Dependência da Temperatura	35
6.2. Dependência da Composição Química	37

# 1. Introdução

Escórias são formadas nos processos metalúrgicos com dois objetivos principais:

- a) Reter os óxidos ou outros compostos indesejáveis presentes nos minérios sujeitos ao refino e
- b) Reter compostos formados a partir das impurezas que se deseja remover dos metais sendo refinados.

Além disto, as escórias de aciaria tem duas funções adicionais extremamente importantes:

- c) Agir como isolante térmico no topo do reator (forno, conversor, panela, distribuidor);
- d) Moderar ou evitar o contato do ar com o metal líquido, limitando a entrada de oxigênio, nitrogenio e hidrogênio (via umidade do ar).

Assim, as características das escórias são extremamente importantes nos processos metalúrgicos.

A escória, em um processo metalúrgico não é um sub-produto que ocorre de forma pouco controlada. Para garantir a eficiência da remoção das impurezas e a separação dos compostos indesejáveis assim como a própria separação da escória do metal, é necessário que propriedades como viscosidade, ponto de fusão, densidade e tensão superficial sejam cuidadosamente controladas. Assim, adições de fundentes e formadores de escória são utilizadas em, essencialmente, todos os processos metalúrgicos.

Historicamente, as escórias metalúrgicas eram ricas em sílica, pois silício e oxigênio são os dois elementos mais abundantes na crosta terreste e os minerais mais abundantes são silicatos e a prórpia sílica<sup>1</sup>. A medida que os conhecimentos metalúrgicos necessários para se atingir os objetivos metalúrgicos dos diversos processos foram sendo acumulados (empírica ou cientificamente) as escórias passaram a ser ajustadas de modo a ter uma composição química otimizada para seu objetivo, através da adição deliberada de compostos.

Há um ditado clássico em metalurgia que diz: "*Cuide da escória e o metal cuidará de si mesmo*"<sup>2</sup>, que reflete a importância dada pelos operadores de processos de refino a composição e comportamento da escória.

Por outro lado, a seleção dos refratários empregados nas operações de refino está, normalmente, condicionada a escória que será utilizada, uma vez que a siderurgia é, possivelmente, um dos poucos processos químicos em que o reator é consumido durante o processo - este consumo é largamente definido, também, pela combinação escória- refratário selecionada. A **Tabela 1** apresenta algumas composições típicas de escórias de processos siderúrgicos:

Escória	Composição Química (% peso)					
	SiO <sub>2</sub>	CaO	FeO	$Al_2O_3$	MgO	Outros
Alto-Forno	30-40	35-45	-	12-18	3-8	MnO
Conversor	10-20	40-50	10-25	-	4-10	MnO, $P_2O_5$
Forno Elétrico (escória	15-20	60-65	<1.0	<3.0	5-10	CaF <sub>2</sub>
redutora)						

Tabela 1 Composições típicas de escórias de processos siderúrgicos

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Encyclopedia Britannica, <u>http://www.britannica.com</u>, consultada em 10/2011.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> P.ex. S Ban-ya, Preface, ISIJ International, 33 (1992) 1.

Enquanto a descrição do comportamento dos solutos nos metais líquidos é relativamente simples, como discutido nos capítulos anteriores, a descrição do comportamento dos diferentes solutos em escórias industriais tem sido um desafio contínuo. Isto se deve ao fato de que estas escórias raramente são soluções diluídas, e a complexidade da estrutura destes líquidos. A compreensão da estrutura das escórias líquidas pode auxiliar na formulação de modelos de solução que eventualmente venham a descrever adequadamente o comportamento das escórias líquidas, sob o ponto de vista termodinâmico.

# 2. Estruturas das Escórias

As escórias líquidas são normalmente condutoras elétricas, enquanto vários dos seus constituintes não conduzem eletricidade no estado sólido. Assim, é razoável supor que as escórias líquidas contenham ions positivos (cations), tais como  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  e  $Fe^{2+}$  e ions negativos (anions) como  $O^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$  e  $SiO_4^{4-}$ .

Acredita-se que, a semelhança das estruturas das fases sólidas da SiO<sub>2</sub>, o silício se coordene com quatro  $O^{2^-}$ , formando SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> com estrutura de tetraedros, como mostra a Figura 1.



Figura 1 (a) Representação esquemática do tetraedro  $SiO_4^{4-}$ 



Figura 1 (b) Estrutura esquemática da silica polimerizada. (círculos pretos: átomos de silicio, círculos brancos, átomos de oxigenio).

É evidente que, para que esta estrutura seja compatível com a estequiometria, é necessário que os vértices dos tetraedros sejam compartilhados, como indica a figura. O processo de fusão da sílica, neste modelo, é um processo de desorganização de uma estrutura ordenada de tetraedros, passando a formação de redes de tetraedros com alguma mobilidade relativa. Daí decorreria a elevada viscosidade da sílica líquida.

Dependendo do teor de sílica em uma escória, um número variável de unidades  $SiO_4^{4^-}$  estarão "ligadas" em correntes ou anéis, formando o que se denomina uma estrutura de rede. O comportamento destas escórias ricas em sílica pode ser descrito bastante bem por modelos de líquidos poliméricos. Escórias com maior número de correntes ou anéis longos tenderão a ter maior viscosidade, naturalmente.

As escórias de aciaria e de alto-forno, entretanto, tem adições significativas de outros óxidos tais como CaO e MgO.

# 2.1. Basicidade

Uma classificação útil para os óxidos, dentro do modelo físico-químico que considera a presença de diferentes íons e cadeias poliméricas nas escórias é distingui-los entre doadores ou receptores de ions  $O^{2-}$ .

Assim, pode-se classificar os óxidos que constituem as escórias entre doadores e receptores de ion  $O^{2-}$ , como, por exemplo:

$$CaO = Ca^{2+}+O^{2-}$$
  
ou  
$$SiO_2 + O^{2-} = SiO_4^{4-}$$

Os óxidos doadores de  $O^{2-}$  são classificados como óxidos básicos e os receptores, ácidos. Um modo de classificar a tendência a doar ou receber  $O^{2-}$  é através da eletronegatividade do cátion (isto é, a dificuldade em remover um elétron do elemento)

A Tabela 2 lista a eletronegatividade dos principais cátions encontrados em escórias e sua classificação entre ácidos, intermediários ou anfóteros:

Classificação do Óxido	Óxido	Eletronegatividade do
		cátion
	Na <sub>2</sub> O	0,9
Básicos	BaO	0,9
	CaO	1,0
	MnO	1,4
	FeO	1,7
	ZnO	1,5
Intermediários	MgO	1,2
	$Cr_2O_3$	1,6
	$Al_2O_3$	1,5
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,8
	TiO <sub>2</sub>	1,6
	$B_2O_3$	2,0
Ácidos	SiO <sub>2</sub>	1,8
	$P_2O_5$	2,1

Tabela 2 Eletronegatividade de cátions típicos encontrados em escórias e classificação, quanto a basicidade, de seu óxido<sup>3</sup>.

Enquanto os óxidos básicos são sempre doadores de  $O^{2-}$ , e os óxidos ácidos são sempre receptores deste anion, o comportamento dos óxidos intermediários depende da atividade de  $O^2$ . O comportamento da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, por exemplo, envolve as seguintes reações possíveis:

$$Al_2O_3 = 2 Al^{3+} + 3 O^{2-}$$
  

$$Al_2O_3 + 5 O^{2-} = 2 AlO_4^{5-}$$
  

$$Al^{3+} + 4 O^{2-} = Al_2O_4^{5-}$$

O efeito prático da adição de um óxido básico (CaO, por exemplo) a um silicato líquido, leva a formação de cadeias menores, e a escória fica mais fluida. Um exemplo deste processo de "quebra" de cadeias de sílica é:

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Adaptado de Sano, N. 1997. Thermodynamics of slags. In *Advanced Physical Chemistry for Process Metallurgy*, ed. N. Sano, W-K Lu, and P V Riboud. San Diego: Academic Press.



Figura 2 Quebra das cadeias de tetraedros de silica pela adição de óxido básico. Círculos cinza:  $Ca^{2+}$ .





Figura 3 (a) Energia de ativação aparente para (b) Energia de ativação aparente para a a viscosidade de misturas binárias de SiO<sub>2</sub> com diferentes óxidos<sup>4</sup>.

condutividade elétrica de misturas binárias de SiO<sub>2</sub> com diferentes óxidos

O efeito destas adições de óxidos que fornecem o ion O<sup>-2</sup> sobre as propriedades das misturas é evidente, por exemplo, na viscosidade ou condutividade elétrica do líquido, como mostram os gráficos da Figura 3.

A definição ideal de basicidade para escórias seria, então, similar a definição de pH para soluções aquosas, como proposto por Ban-ya:

$$B = \log a_{o^{2}}$$

Esta definição esbarra, entretanto, na dificuldade experimental de medir a atividade do ion O<sup>2-</sup>. Para contornar este problema, diversos indicadores indiretos são definidos para quantificar o caráter da escória com respeito a atividade do ion O<sup>2-</sup>. A Tabela 3 lista os principais indicadores usuais:

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Dados de Richardson, F. D. 1974. *The physical chemistry of melts in metallurgy*. 2 vols. Academic Press, London.

Desisidada V		
Basicidade V	%CaO	
	$\overline{\% SiO_2}$	
	%CaO	Alto-Forno
	$\overline{(\%SiO_2 + \%Al_2O_3)}$	(% peso)
	%CaO	Aciaria
	$\overline{(\%SiO_2 + \%P_2O_5)}$	(% peso)
	(% CaO + % MgO)	Aciaria
	$\overline{(\%SiO_2 + \%P_2O_5)}$	(% peso)
	X <sub>CaO</sub> *	Fração molar
	$(X_{SiO_2} + 2X_{P_2O_5} + 0.5X_{Al_2O_3} + 0.5X_{Fe_2O_3})$	
Excesso de Base	B=%CaO-1,86%SiO <sub>2</sub> -1,19%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> *	% peso
	$B = X_{CaO} - 2X_{SiO_2} - 4X_{P_2O_5} - 2X_{Al_2O_3} - X_{Fe_2O_3} *$	Fração molar
Basicidade Ótica	$\mathbf{x} = \mathbf{\nabla} \mathbf{x} \mathbf{x} \mathbf{x} \mathbf{x} \mathbf{x} \mathbf{x} \mathbf{x} x$	Média ponderada da
	$\Lambda = \sum_{i} \Lambda_{i} X_{i} \qquad \Lambda_{i} = \frac{1}{(\chi - 0.26)}$	basicidade ótica de
		cada óxido,
		calculada em função
		da
		eletronegatividade.

Tabela 3 Diferentes formulas empíricas para quantificar a atividade do ion O<sup>2-</sup> em escórias.

\*Nota: Os coeficientes aplicados as diferentes concentrações dos óxidos nas relações indicadas estão relacionados a doação ou consumo de ions  $O^{2-}$  de cada um dos óxidos envolvidos. Assim, no caso do excesso de base em fração molar, por exemplo:

 $\begin{array}{ll} CaO = Ca^{2+} + 1 \ O^{2^-} \\ SiO_2 + 2 \ O^{2^-} = SiO_4{}^{4^-} \\ Al_2O_3 = 2 \ Al^{3+} + 3 \ O^{2^-} & \mbox{Efeito "resultante"} \\ Al_2O_3 + 5 \ O^{2^-} = 2 & \mbox{5-3=2} \\ AlO_4{}^{5^-} \\ P_2O_5 + 4 \ O^{2^-} = 2 \\ PO_4{}^{3^-} \end{array}$ 

Classificação do Óxido	Óxido/	$\Lambda_{ m i}$
	Composto	
	Na <sub>2</sub> O	1,11
Básicos	BaO	1,08
	CaO	1,0
	MnO	0,95
	FeO	0,94
	ZnO	0,91
Intermediários	MgO	0,92
	$Cr_2O_3$	0,77
	$Al_2O_3$	0,66
	$Fe_2O_3$	0,72
	${ m TiO}_2$	0,65
	$B_2O_3$	0,42
Ácidos	${ m SiO}_2$	0,47
	$P_2O_5$	0,38
Fluoretos	$\mathrm{CaF}_2$	0,67
	$\mathrm{MgF}_2$	0,51
	NaCl	0,68
	$BaF_2$	0,78

Tabela 4 Basicidade Ótica dos Principais Constituintes de Escórias (Nakamura, 1986)3

Todos as relações constantes destas tabelas são empíricas. O objetivo de sua formulação é a definição de alguma variável capaz de apresentar boa correlação com algum aspecto do comportamento das escórias. Alguns destes indicadores são eficientes em algumas correlações, enquanto outros somente se aplicam bem a outras correlações.

É importante sempre ter em mente o caráter empírico destas relações, evitando criar a expectativa de que todos os aspectos do comportamento termodinâmico (ou físico-químico) de escórias podem ser correlacionados com apenas um destes parâmetros.

# 3. Solubilidade e saturação

Uma das características importantes das escórias é sua capacidade de dissolver compostos. Em particular, há uma atenção bastante grande a solubilidade dos materiais constituintes dos refratários, já que a escória e o refratário estarão em contato durante o processo e haverá a busca do equilíbrio termodinâmico. Uma escória saturada nos constituintes do refratário não tem força motriz termodinâmica para dissolvê-lo. Naturalmente, o problema de ataque e degradação de refratários é muito mais complexo do que apenas o aspecto descrito pela solubilidade.

Existem duas maneiras de caracterizar a solubilidade ou a saturação de uma escória em determinado componente. Como, para cada temperatura, existe uma solubilidade de cada composto na fase líquida definida termodinamicamente (pelo diagrama de equilíbrio de fases) duas variáveis podem ser usadas para determinar a "distância" da saturação.

- a) A diferença entre a temperatura da escória e a temperatura de saturação para a composição da escória ou
- b) A diferença entre a composição da escória e a composição de saturação, para uma temperatura definida.

As duas formas são claras e bem definidas em um sistema binário, como exemplificado no sistema MgO-SiO<sub>2</sub>, na Figura 4.



Figura 4 Duas formas de medir a "distancia" até a saturação em um composto (no caso MgO) em uma escória.

Em sistemas mais próximos a realidade, os dois indicadores podem ser também ser usados. Entretanto alguma cautela é necessária, especialmente porque a adição de um determinado composto não significa, sempre, a remoção de um outro composto bem definido, como no caso do binário em que o teor de MgO só pode aumentar se o teor de SiO<sub>2</sub> diminuir. É comum empregar-se, na ausência de ferramentas de termodinamica computacional, projeções liquidus de sistemas ternários para estudar a saturação de escórias, de forma aproximada. As figuras a seguir exemplificam esta possibilidade.



Figura 5 Em um sistema ternário A-B-C, diferentemente do caso de um binário (Figura 4), há diferentes trajetórias de composição química para atingir a superfície liquidus (onde existe saturação) e uma única trajetória na direção da temperatura, como na Figura 4.<sup>5</sup>

É essencial observar que este método é naturalmente limitado pela disponibilidade de diagramas na literatura e pela capacidade de representá-los, de forma razoavelmente precisa, em duas dimensões.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Gráfico gerado com software gratúito DIAGPLOT, http://diagplot.net/default.aspx



Figura 6 As trajetórias em direção a saturação podem ser estudadas em cortes isotérmicos ou em projeções liquidus de um sistema ternário, como na Figura 7.



Figura 7 Projeção liquidus do sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-20%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO. A linha vermelha indica a saturação em fase sólida no sistema, a 1600 °C (isoterma correspondente a esta temperatura). A partir de uma escória indicada pelo circulo, pode-se determinar a composição de saturação, por exemplo, mantendo a basicidade binária constante (resultando no ponto A, saturado em MgO) ou trocando CaO por MgO (resultando no ponto B, saturado em espinélio).

### 3.1. Dissolução de Alumina em pó de cobertura de lingotamento

Alguns resultados indicam que a capacidade de dissolver os óxidos presentes nas inclusões não-metálicas é um dos fatores relevantes na eficiência de determinada escória em remover inclusões do aço. Os dados apresentados na Figura 8 mostram o limite de saturação em alumina quando, a capacidade da escória dissolver este óxido se esgotaria.



continuo de um aço desoxidado ao alumínio. Na figura abaix está indicada a linha de saturação em alumina para a temperatura aproximada de lingotamento do  $a_{co}^{6}$ .

# 4. Reações importantes envolvendo escórias

# 4.1. Escórias e Desfosforação

O fósforo estabiliza a fase CCC (ferrita) do ferro. Nesta fase, age como um poderoso endurecedor por solução sólida. Isto pode conduzir a fragilidade a frio (devido ao aumento do limite de escoamento). Por vezes este efeito é aproveitado em aços de baixo carbono,

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> X. YU, R.J. POMFRET, and K.S. COLEY, 1997 Met Trans B

visando obter resistência mecânica mais elevada (com algum sacrifício de dutilidade e tenacidade).



Figura 9 Diagrama de equilíbrio de fases Fe-P (Massalski, ASM)

O fósforo, além disto, forma diversos fosfetos com o ferro, todos frágeis. O fosfeto mais rico em ferro Fe<sub>3</sub>P, em particular, forma um eutético de baixo ponto de fusão com a fase CCC do ferro, como pode ser observado no diagrama de fases.

Por fim, o fósforo é responsável, em aços temperados e revenidos, pela ocorrência de fragilidade de revenido, associada, em geral, a segregação deste elemento para os contornos de grão austeníticos prévios.

Em geral, o fósforo provém do minério de ferro e, devido a estabilidade relativamente baixa de seus óxidos estes são reduzidos no alto forno, incorporando-se ao gusa. Uma das operações mais importantes no refino dos aços é a remoção do fósforo, chamada desfosforação.

# 4.1.1. <u>Reações de Desfosforação<sup>3</sup></u>

O fósforo tem 5 elétrons em seu último nível de distribuição eletrônica. Dependendo do potencial de oxidação do ambiente, o fósforo pode se oxidar (para o íon  $P^{5+}$ , normalmente como íon fosfato  $PO_4^{3-}$ ) ou ser reduzido para  $P^{3-}$  (ion fosfeto).

Para que estas reações de formação de íons ocorram a partir do metal líquido, onde todos os elementos se encontram em estado atômico "neutro" (dentro de uma estrutura onde o caracter predominante é de ligação metálica), é preciso que ocorra uma troca de elétrons-normalmente com a escória.

Há diferentes maneiras de avaliar qual o tipo de composto que irá se formar quando o fósforo pode reagir em um sistema contendo ferro líquido. A **Figura 10**, por exemplo, mostra a estabilidade dos fosfetos e fosfatos de cálcio e de bário em função da temperatura e do potencial de oxigênio. Superposto a este diagrama, apenas para comparação, é apresentado o equilíbrio C+O<sub>2</sub>=2CO. Pode se observar desta figura que os potenciais de oxigênio necessários a estabilizar os fosfetos de cálcio e de bário puros são bastante baixos.



Figura 10 Estabilidade de fosfetos e fosfatos em função da temperatura e pressão de oxigênio (Sano 1991)

Momakawa e Sano<sup>3</sup> estudaram o equilíbrio das reações de formação de fosfeto ou fosfato em sistema escória-gás (ao invés de escória-metal) para algumas escórias simples. A vantagem deste procedimento é a facilidade relativa de controle da composição do gás e, portanto, da atividade do fósforo e do oxigênio.

Neste caso, as reações do fósforo podem ser expressas como:

$$P_2(g) + 5/4 O_2(g) + 3/2 O^{2-} = PO_4^{3-}$$
 Eq. 1

$$\frac{1}{2} P_2(g) + \frac{3}{2} O^{2-} = P^{3-} + \frac{3}{4} O_2(g)$$
 Eq. 2

A Figura 11 mostra o efeito do potencial de oxigênio sobre o fósforo dissolvido em uma escória pré-definida. Definida a escória, a atividade do íon  $O^{2-}$  está fixada. A pressão (atividade) do fósforo (gás P<sub>2</sub>) foi também fixada. Assim, o equilíbrio de cada reação é definido pela pressão de oxigênio (que define a atividade / quantidade de fósforo na escória, em equilíbrio).



Figura 11 Teor de P em escória CaO-Al $_2O_3$  em função da pressão parcial de oxigênio. (Momakawa e Sano, 1982)

É evidente que, para baixas pressões de oxigênio, o mecanismo de transferência do fósforo para a escória é o da Eq. 2 e para pressões mais altas de oxigênio a transferência ocorre através da reação descrita pela **Eq. 1**. Lembrando que um aço bem desoxidado pode ter da ordem de 4ppm de oxigênio em solução e que, pela lei de Sievert a 1600 °C isto corresponde a uma pressão de oxigênio de aproximadamente a  $2 \times 10^{-14} atm$  observa-se que, em condições normais de processamento de aços é extremamente difícil atingir os potenciais de oxigênio necessários a que a a formação do íon fosfeto (P<sup>3-</sup>) ocorra. Isto significa que a reação de formação de fosfato é a mais viável em condições de refino dos aços e que a desfosforação será mais facilmente realizada em condições oxidantes, através de reações semelhantes a **Eq. 1**.

É comum representar a desfosforação como:

$$2 \underline{P} + 5 \underline{O} = P_2 O_5$$

É fácil verificar que a atividade do  $P_2O_5$  tem que ser extremamente baixa para que esta reação seja viável termodinamicamente. Além disto, como este óxido não é a espécie presente na escória, esta representação não é a mais correta.

Outra representação muito comum, no passado, para o processo de desfosforação do aço é:

$$2 \underline{P} + 5 FeO + 3 CaO = (CaO)_3 P_2 O_5$$

Com a aceitação cada vez maior de que as escórias de siderurgia são compostas de ions, a descrição mais comumente aceita para o processo de desfosforação em meio oxidante é:

$$\underline{P} + 5/2 \underline{O} + 3/2 O^{2-} = PO_4^{3-}$$

No caso da desfosforação em meio redutor, a reação aplicável é:

$$\underline{P} + 3/2 \ O^{2-} = P^{3-} + 3/2 \ \underline{O}$$

O processo de desfosforação em meio redutor vem se tornando importante na elaboração de aços inoxidáveis e de alto manganês, em que é necessário remover fósforo sem produzir condições que conduzam a oxidação destes elementos. Nos processos de refusão sob escória eletrocondutora (Electroslag Remelting, ESR) escórias Ca-CaF<sub>2</sub> tem sido avaliadas com este fim. A limitação do processo é principalmente ambiental devido a geração de PH<sub>3</sub> (tóxico) quando a escória é exposta a umidade.

É evidente que o equilíbrio desta reação depende de características da escória (comportamento dos ion  $O^{2-}$  e  $PO_4^{3-}$  na escória) e do grau de oxidação do metal.

### 4.1.2. Capacidade de Fosfato

Para que seja possível expressar uma característica fixa da escória, é necessário isolar as propriedades que dependem da escória daquelas que dependem do gás e/ou do metal.

Assim, para a reação em meio oxidante envolvendo gases oxigênio e fósforo:

$$P_2(g) + 5/4 O_2(g) + 3/2 O^{2-} = PO_4^{3-}$$

A constante de equilíbrio é:

$$K = \frac{\gamma_{PO_4^{3-}} (\% PO_4^{3-})}{P_{P_2}^{1/2} P_{0_2}^{5/2} a_{O^{2-}}^{3/2}}$$
 Eq. 3

Reordenando a Eq. 3 de modo a separar todos os termos que dependem da escória, apenas, pode-se definir a capacidade de fosfato da escória como:

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

Assim, escórias com maior capacidade de fosfato terão, para o mesmo grau de oxidação do aço maiores valores para a relação:

$$R = \frac{(\% PO_4^{3-})}{P_{0_2}^{5/2}} = k_1 \frac{\% P_{esc'oria}}{\% \underline{P}_{metal}}$$

A Figura 12 mostra valores de capacidade de fosfato para diferentes escórias.



Figura 12 Capacidade de fosfato de diversas escórias (Tsukihashi e Sano 1994)

### 4.1.3. Razão de Distribuição de Fósforo

A razão entre o teor de fósforo na escória e o teor de fósforo no aço é freqüentemente empregada como uma medida da eficiência da desfosforação. Entretanto, como visto acima, esta razão somente pode ser comparada *se o nível de oxidação do metal for o mesmo*, o que nem sempre é verdade quando se compara práticas de diferentes usinas ou mesmo várias corridas ao longo de uma campanha.

A Figura 13 mostra a razão de distribuição para diversas corridas em conversor LD no fim do sopro. A elevada dispersão dos dados pode estar associada a variações no grau de oxidação final das corridas.



Figura 13 Razão de distribuição de fósforo (%P escória/%P aço) no fim do sopro em LD (Kishitaka, 1977)

### 4.1.4. Fórmulas Empíricas

Diversos autores buscaram obter correlações empíricas ou semi-empíricas entre a razão de partição de fósforo e variáveis de processo relevantes para aciaria.

É evidente que qualquer relação empírica deve levar em conta:

- a) a temperatura, pois a estabilidade dos óxidos formados (fosfato) decresce com o aumento da temperatura (vide diagrama de Ellingham).
- b) Alguma medida da atividade de O<sup>2-</sup>, seja algum índice de basicidade ou o teor de CaO.
- c) O grau de oxidação do aço, medido diretamente através do potencial de oxigênio dissolvido ou através do teor de FeO na escória, supondo que exista equilíbrio entre metal e escória (o que nem sempre é verdadeiro em conversor!)

### 4.1.4.1. Formula de Healy

A fórmula mais conhecida é a de Healy, que propôs, para escórias no sistema CaO-FeO-SiO<sub>2</sub> com as quantidades "usuais" de MgO, MnO e  $Al_2O_3$  encontradas em conversores, a seguinte relação:

$$\log \frac{(\% P_{escoria})}{\% \underline{P}_{metal}} = \frac{22350}{T} - 16,0 + 2,5 \log \% Fe_t + 0,08 \times \% CaO \pm 0.4$$
  
Nota: Fet é calculado como 0,8 FeO.

Esta relação, em que pese o emprego de base termodinâmica e de teoria iônica de escórias, foi ajustada empiricamente por Healy. Para os resultados apresentados por este autor, a fórmula tende a superestimar a partição de escória. Se for empregada diretamente para a previsão do teor de CaO a empregar em conversor ou em forno elétrico, um fator de ajuste que leve em conta este fato deve ser introduzido.

# 4.1.4.2. Fórmulas de Suito e Inoue (H. Suito e R.Inoue, ISIJ International, 35 (1995) pp 258-265.)

4.1.4.2.1 Fórmula "Tipo Healy"

$$\log \frac{(\% P_{escoria})}{(\% \underline{P}_{metal})(\% Fe_{t})^{5/2}} = \frac{11570}{T} - 10,52 + 0,072 \times [(\% CaO) + 0,3(\% MgO) + 0,6(\% P_{2}O_{5}) + 0,2(\% MnO) + 1,2(\% CaF_{2}) - 0,5(\% Al_{2}O_{3})]$$

Deve-se observar três pontos importantes decorrentes das observações de Suito e Inoue:

- a) A dependência da temperatura é bem menos significativa do que na fórmula de Healy.
- b) Os demais óxidos da escória são considerados, além da CaO. A inclusão do P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dificulta a solução da equação de uma forma geral.
- c) A  $CaF_2$  tem um efeito **muito** forte sobre a desfosforação.

4.1.4.2.2 Fórmula "Tipo Balajiva"

$$\log \frac{(\% P_2 O_5)}{(\% \underline{P}_{metal})^2 (\% Fe_t O)^5} = \frac{22810}{T} - 20,51 + 0,145 \times [(\% CaO) + 0,3(\% MgO) - 0,5(\% P_2 O_5) + 0,3(\% MnO) + 1,2(\% CaF_2) - 0,2(\% Al_2 O_3)]$$

#### 4.1.4.3.Relação de Turkdogan

Turkdogan observou que a correlação entre a capacidade de fosfato e a basicidade é limitada. Entretanto, expressando uma capacidade de fosfato adaptada como:

$$k_{PO} = \frac{(\%P)_{escoria}}{\%\underline{P}\%\underline{O}^{2,5}} \quad \text{Eq. 4}$$

foi observada uma boa correlação com o parâmetro  $BO=\%CaO+\%CaF_2+0,3x\%MgO$ , como mostra a Figura 14. É interessante observar o efeito limitado do MgO na desfosforação quando comparado a CaO



Figura 14 Correlação entre um fator empírico de caracterização da basicidade de escórias de conversor e a partição de fósforo descrita pela Eq. 4.

# 4.1.4.4.Fórmula de Bergman com Basicidade Ótica (Bergman, Steel Research, 60 (1989), pp 191-195.)

A basicidade ótica da escória é calculada ponderando-se as basicidades óticas dos diversos óxidos através da "fração equivalente" (fração molar multiplicada pelo número de átomos de oxigênio no componente).

A Tabela 5 apresenta um sumário de valores de basicidades óticas apresentados por vários autores.

Classificação do Óxido	<i>Óxido/</i> Composto	Λ <sub>i</sub> Teórico	Λ <sub>i</sub> E.n. Pauling	Λ <sub>i</sub> (UV) Medido
	Na <sub>2</sub> O	1,11	1,15	1,15
Básicos	BaO	1,08	1,1	1,15
	CaO	1,0	1,0	1,0
	MnO	0,95		
	FeO	0,94	0,51	
	ZnO	0,91		
Intermediários	MgO	0,92	0,605	0,78
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,77		
	$Al_2O_3$	0,66	0,60	0,605
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,72	0,48	
	TiO <sub>2</sub>	0,65		
	$B_2O_3$	0,42	0,42	
Ácidos	SiO <sub>2</sub>	0,47	0,48	0,48
	$P_2O_5$	0,38	0,40	0,40

Tabela 5 Basicidade Ótica Teórica dos Principais Constituintes de Escórias (Nakamura,	1986) e Slag
Atlas, 2 <sup>nd</sup> ed, VDEh, pp.11 (E.n. Pauling e medido por UV)	

Fluoretos	CaF <sub>2</sub>	0,67	
	$MgF_2$	0,51	
	NaCl	0,68	
	BaF <sub>2</sub>	0,78	

A Tabela 6 apresenta os valores de basicidade ótica selecionados por Bergman:

Classificação do Óxido	Óxido/	$\Lambda_{ m i}$
C AIGO	Composto	Teórico
Básicos	CaO	1,0
	MnO	0,59
	FeO	0,51
Intermediários	MgO	0,78
	$Al_2O_3$	0,605
	$Fe_2O_3$	0,48
	${ m TiO_2}$	0,55
Ácidos	${ m SiO}_2$	0,48
	$P_2O_5$	0,40

Tabela 6 Basicidades óticas empregadas por Bergman

A correlação proposta por Bergman é:

$$\log \frac{1.6\sqrt{0.64 + (\% P_{escoria})} - 1.28}{\% P_{metal} (\% O_{metal})^{5/2}} = 17,58\Lambda - 7,86 \quad a \ 1600 \ ^{\circ}C$$

Em geral, propôs:

$$\log \frac{(\% PO_4^{3-})}{\% \underline{P}_{metal}(\% \underline{O}_{metal})^{5/2}} = 21,3\Lambda - 27,9 + \frac{32912}{T}$$

### 4.2. Escórias e Dessulfuração

### 4.2.1. Introdução

O enxofre é uma impureza crítica para os aços. Assim como o oxigênio, tem pouca solubilidade no ferro sólido e elevada solubilidade no ferro líquido, como mostra o diagrama Fe-S da Figura 15.



Figura 15 Diagrama de equilíbrio Fe-S (1 atm).

Para garantir a ausência de líquido de baixo ponto de fusão, de acordo com o diagrama de equilíbrio de fases é necessário manter o teor de enxofre abaixo de cerca de 0,01%, como mostra o diagrama da região rica em ferro.



Figura 16 Diagrama de equilíbrio Fe-S- região rica em ferro (1 atm).

Na presença de oxigênio, oxisulfetos também podem se formar.

A presença de enxofre (associado ou não a oxigênio) é reconhecida como uma das principais causas de baixa dutilidade a quente (fragilidade a quente ou "hot-shortness".

A semelhança do fósforo, o enxofre (6 eletrons na última camada) reage para formar sulfeto  $(S^{2-})$  ou sulfato  $(SO_4^{2-})$ , dependendo do potencial de oxigênio reinante no sistema.

A Figura 17 mostra a faixa de potencial de oxigênio em que as duas reações ocorrem:

$$1/2 O_2 + SO_2 + O^{-2} = SO_4^{2-}$$
 Eq. 5  
SO<sub>2</sub> + O<sup>-2</sup> = S<sup>-2</sup> + 3/2 O<sub>2</sub> Eq. 6



Figura 17 Teor de S em escórias. Pontos abertos: escórias CaO-FeO 1873K, P<sub>SO2</sub>=6-8%. Pontos pretos: CaO-FeO-SiO<sub>2</sub> 1773K P<sub>SO2</sub>=2% (McGannon 1964)

Da Figura 17, é evidente que a remoção de enxofre do aço ocorrerá em condições redutoras, em vista do potencial de oxigênio associado ao equilíbrio CaS+2  $O_2 = CaSO_4$  e lembrando que, acima de cerca de  $10^{-10}$  atm de  $O_2$ , a temperatura do aço liquido, entra-se no campo Fe-FeO.

Por este motivo, a maior parte da remoção do enxofre ocorre no alto-forno, ou em prétratamento do gusa ou, eventualmente em forno panela, onde é possível obter potenciais de oxigênio bastante baixos e escórias básicas. (Antes do advento da metalurgia de panela, era comum ter-se uma etapa redutora na elaboração em forno elétrico. Este tipo de processamento se torna muito caro, em função da ocupação do forno elétrico por um tempo longo com uma operação para a qual não é otimizado, ver Capítulo 7).

A reação de dessulfuração do aço pode ser expressa, em meio oxidante, por (ver Eq. 5):

$$\underline{\mathbf{O}} + \underline{\mathbf{S}} + \mathbf{O}^{2^-} = \mathbf{S}\mathbf{O}_4^{2^-}$$

Para avaliar a capacidade de sulfeto neste caso, estudar-se-ia a reação:

$$\frac{1}{2}$$
 O<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub>+ O<sup>2-</sup> = SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

Como visto acima, a reação mais importante, é a desulfuração em meio redutor, que pode ser expressa por (ver Eq. 6):

$$\frac{S}{O2^{-}} = \frac{O}{O2^{-}} + S^{2^{-}}$$
ou  
<sup>1</sup>/<sub>2</sub> S<sub>2</sub> + O<sup>2^{-}</sup> = <sup>1</sup>/<sub>2</sub> O<sub>2</sub> + S<sup>2^{-}</sup>

Conhecida a constante de equilíbrio desta equação, a capacidade de sulfeto da escória (em condições redutoras) pode então ser expressa por:

$$K = \frac{a_{S^{2-}} p_{O_2}^{1/2}}{a_{O^{2-}} p_{S_2}^{1/2}} = \frac{\gamma_{S^{2-}} (\% S)_{escoria} p_{O_2}^{1/2}}{a_{O^{2-}} p_{S_2}^{1/2}}$$
$$C_{S^{2-}} = \frac{K a_{O^{2-}}}{\gamma_{S^{2-}}} = (\% S)_{escoria} \left(\frac{p_{O_2}}{p_{S_2}}\right)^{1/2}$$

As Figuras a seguir apresentam valores medidos de capacidade de sulfeto para alguns sistemas de escórias de interesse para siderurgia.



Figura 18 Capacidade de sulfeto  $(10^3)$  a 1500°C em escórias CaO-CaF<sub>2</sub> -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Kor e Richardson, 1969)



Figura 19 Capacidades de sulfeto a 1650 °C para vários sistemas (Richardson, 1974)



Figura 20 Curvas de isocapacidade de sulfeto para escórias CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO a  $1600^{\circ}$ C. Valores numéricos são –log Cs. Hino, Kitagawa e Ban-ya (1993).



Figura 21 Efeito da adição de SiO<sub>2</sub> ou MgO sobre a capacidade de sulfeto para escórias CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-X a 1600°C. Hino, Kitagawa e Ban-ya (1993).



Figura 22 Capacidade de sulfeto para escórias CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> a  $1600^{\circ}$ C, Hino, Kitagawa e Ban-ya (1993).

### 4.2.2. Razão de Partição do enxofre

Da mesma forma que discutido para o fósforo, a razão de partição Ls=(%S) esc/%S só tem significado se o potencial de oxigênio for conhecido. Assim, não é conveniente tabelar valores de Ls. Entretanto, na prática diária, estes valores são úteis.

Uma alternativa interessante no caso de escórias complexas em que dados de Cs são de difícil obtenção é o cálculo empregando programas de termodinâmica computacional. É evidente que nestes casos tanto Cs como Ls podem ser calculados, dependendo da aplicação desejada.

As Figuras abaixo apresentam exemplos de cálculos de equilíbrio metal-escória envolvendo enxofre, utilizando o programa Thermo-calc, e o banco de dados do SLAG.



Figura 23 Razão (%S)/%<u>S</u> calculada para escórias CaO- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- SiO<sub>2</sub> com 40%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, em função do teor de SiO<sub>2</sub> da escória. O aço contém 0.03 ou 0.006%Al a  $1600^{\circ}$ C. Dados experimentais de Turkdogan 1997.



Figura 24 (a) Razão (%S)/%<u>S</u> calculada para escórias CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> com 57% CaO, em função do teor de SiO<sub>2</sub> na escória. Aço com 0.04%Al a 1600°C. Comparar com os valores medidos por Lange na figura (b), abaixo.



(b) Valores de L<br/>s a 1600 °C para escórias CaO- $\rm Al_2O_3-$ SiO<br/>2. Aços com 0.04% Al. Lange, 1988

#### 4.2.3. Relações Empíricas

Como no caso da desfosforação, não é possível obter uma relação (%S)<sub>escória</sub>/%<u>S</u> para cada escória, pois esta razão de partição é função do nível de oxidação do banho. Turkdogan propõe um indicador para a capacidade de sulfeto como:

$$k_{SO} = \frac{(\% S)_{escoria}}{\% \underline{S}} \% \underline{O}$$

### 4.2.3.1.Relação proposta por Turkdogan

A figura abaixo apresenta uma relação proposta por Turkdogan entre k e a concentração de óxidos ácidos na escória (%SiO<sub>2</sub>+0,84 %P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).



Figura 25 Capacidade de enxofre para várias escórias em função da basicidade e do teor de óxidos ácidos (Turkdogan 1997)

### 4.2.3.2.Sano e a Basicidade ótica

A basicidade ótica apresenta correlação razoável com a capacidade de sulfeto para ampla gama de escórias como pode ser observado da Figura 26:



Figura 26 Correlação entre capacidade de sulfeto e basicidade ótica a 1500°C (Sano, 1997)

### 4.2.3.3.Ajuste empírico de Gaye (IRSID/ARSA)

Gaye e colaboradores (1987) apresentaram uma expressão empírica derivada destas observações e incluindo o efeito da temperatura. De forma semelhante a relação emprírica de Turkdogan (1997) foi proposta uma capacidade de sulfeto:

$$C_{s}' = k_{so} = \frac{(\%S)_{escoria}}{f_{s}\%\underline{S}}\%\underline{O}$$

que pode ser aproximada por:

$$\log C_{s}' = \frac{B}{A} - \frac{13300}{T} + 2,82$$
  

$$B = 5,62 \times \% CaO + 4,15 \times \% MgO - 1,15 \times \% SiO_{2} + 1,46 \times \% Al_{2}O_{3}$$
  

$$A = \% CaO + 1,39 \times \% MgO + 1,87 \times \% SiO_{2} + 1,65 \times \% Al_{2}O_{3}$$

# 5. Modelos Termodinâmicos para as propriedades das Escórias

Além do formalismo quadrático de Darken, aplicado por Ban-ya (item 3.3, do Capítulo 4) três principais modelos são aplicados em termodinamica computacional visando descrever as propriedades termodinâmicas de escórias.

### 5.1. Modelo de Kapoor-Frohberg-Gaye

Gaye e colaboradores<sup>7</sup> estenderam os conceitos fisico-químicos formulados por diversos autores, principalmente os conceitos de Kapoor e Frohberg para a aplicação em um sistema multicomponente de óxidos e, mais recentemente, para misturas contendo enxofre e flúor<sup>8</sup>.

O modelo consiste na consideração de uma sub-rede aniônica sem vacâncias ocupada por íons de oxigênio, e uma subrede catiônica ocupadas por cátions na sua ordem decrescente de suas cargas. Mais recentemente (ver também<sup>9</sup>) passou a ser admitida a presença de cátions ligados a um átomo de oxigênio nesta sub-rede catiônica, para representar "entidades catiônicas" tais como (PO)<sup>3+</sup>. Esta estrutura é então usada para obter uma descrição matemática do sistema através do modelo "quase-químico", assumindo a formação de "células" compostas por um anion central e dois cátions (ou entidades catiônicas).

O modelo supõe a existência, portanto, de células simétricas do tipo i-O-i (ex. Si-O-Si, representativa de silica) e assimétricas do tipo i-O-j (ex. Ca-O-Si representativo da interação de Ca<sup>+2</sup> com silica). Os principais parâmetros do modelo consistem na energia de formação de células assimétricas e na energia de interação entre células. A energia de formação das células simétricas é derivada da energia de formação do óxido puro. Assim, por exemplo:

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> Gaye, Welfringer, Second International Symposium on Metallurgical Slags and Fluxes, TMS, 1984

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> Lehmann, J., H. Gaye, W. Yamada, and T. Matsumiya. 1990. A statistical thermodynamics model of sulphur and fluorine bearing iron and steelmaking slags. In *6th International Iron and Steel Congress*, 256-263. Nagoya, Japan: ISIJ.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> Riboud, P. V, and H. Gaye. 1992. Molten slag properties and their use in steelmaking process control. In *4th International Conference on Molten Slags and Fluxes*, 173-178. Sendai, Japan: ISIJ.

$$G_{Al-O-Al} = \eta^0 G_{Al_2O_3}$$

onde  $\eta$  é um fator de ajuste que depende do número de átomos de oxigênio no óxido e na célula.

A energia associada a formação de uma célula assimétrica a partir de células simétricas (óxidos puros, no caso do anion O) é dada por:

$$G_{i-O-j} = W_{ij} + \eta_i^{\ 0} G_{i_x O_y} + \eta_j^{\ 0} G_{j_x O_y}$$

Onde Wij pode depender da concentração dos óxidos constituintes.

p.ex. Ca-O-Ca + Si-O-Si = 2 Ca-O-Si 
$$\Delta E = 2W_{Ca-Si}$$

O modelo considera também a interação entre células. Assume-se que as interações entre células semelhantes já estejam consideradas em sua energia de formação. A interação entre as demais células são representadas por parâmetros  $E_{ij-kl}$  (que representa interação entre células i-O-j e k-O-l). O modelo assume que as interações entre células obedecem as seguintes regras:

- a) Todas as interações entre células do mesmo tipo são consideradas em sua energia de Gibbs,
- b) As interações entre células diferentes seguem as regras de aditividade:

$$E_{ii-jj} = 2E_{ij-ii}$$
$$E_{ij-kk} = E_{ik-kk} + E_{jk-kk}$$

Onde o termo restante, Eij pode depender da concentração do óxido do cátion de mais alta carga.

Assim, por exemplo:

 $E_{CaCa - SiSi} = 2 E_{CaSi - SiSi}$  (representado como  $E_{CaSi}$ )

indica que:

$$E_{(Ca-O-Ca-Si-O-Si)} = 2 E_{(Ca-O-Si-Si-O-Si)}$$

E a energia de interação entre uma célula Ca-O-Si e outra Mg-O-Mg pode ser obtida como E  $_{CaSi - MgMg} = E _{CaMg - MgMg} + E _{SiMg - MgMg}$ 

Na metodologia proposta por Gaye a configuração mais provável do sistema é calculada, determinando-se o número de cada tipo de par presente no sistema através da termodinâmica estatística.

Alternativamente, o modelo foi adaptado por Sundman no programa Thermo-calc, supondo que cada um dos pares possíveis é uma *espécie termodinâmica* que constitui a escória e transformando as energias de formação e de interação em coeficientes de um modelo de uma solução substitucional (ver item **Erro! A origem da referência não foi encontrada.**). Este é o banco de dados SLAG.

Assim, neste formalismo, a energia de Gibbs do líquido pode ser calculada como:

$$G^{L} = \sum_{i} \sum_{i} x_{ii} G_{i-o-i} + x_{ij} G_{i-o-j}$$
$$+ \sum_{i} \sum_{j} n_{i-j} E_{ij} + RT \sum_{i} \sum_{j \ge i} x_{ij} \ln x_{ij}$$

Nestas equações, os termos x representam as concentrações das várias células presentes no líquido, cuja variação é limitada pela concentração dos óxidos formadores da escória e que são determinadas através da minimização da energia de Gibbs da mistura líquida para uma dada composição. Os termos n se referem ao número de pares de células que interagem, determinado da mesma forma. Embora a formulação seja diferente, este modelo é, segundo Pelton, muito similar, formalmente, ao modelo quase-químico (ver o próximo item).

### 5.2. Modelo Quase-químico<sup>10</sup>

O modelo quase-químico difere pouco, matematicamente, do modelo de Kapoor-Frohberg-Gaye.

O modelo quase-químico procura resolver a contradição do modelo de solução regular: se há interação energética crescente entre as espécies presentes na solução, é muito pouco provável que o número de pares de cada tipo possa, efetivamente, ser calculado supondo uma mistura aleatória (item **Erro! A origem da referência não foi encontrada.**)

No caso da sua aplicação para escórias contendo silicatos, o modelo supõe uma "reação quase-química"<sup>11</sup> em que cátions  $A^{2x+}$  (de um óxido básico  $AO_x$ ) "competem" pelo oxigênio presente na escória.

Pelton descreve esta competição como a presença de íons  $A^{2x+}$  separados por íons  $O^{2-}$  e de átomos de oxigênio que funcionam como "pontes" entre átomos de silício, comparável ao conceito de "*bridging*" e "*non-bridging*" oxygen.

Assim, para os segundos vizinhos na solução, Pelton propõe a seguinte reação quase química:

$$(A-A) + (Si-Si) = 2(A-Si)$$

Baseado na energia destas reações é possível, como no modelo anterior, calcular a concentração de equilíbrio de cada "par" na escória. No modelo quase-químico desenvolvido por Pelton, em contraste com o modelo de Kapoor-Frohberg-Gaye, a coordenação (número de vizinhos) de cada cátion é também um parâmetro do modelo.

# 6. Viscosidade de Escórias

Em vista da complexidade estrutural dos sistemas de óxidos (e sulfetos, fosfetos e, eventualmente, fluoretos) que compõe as escórias de aciaria, algumas propriedades, em especial a viscosidade, variam em faixas muito amplas e são de previsão e modelamento

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> O modelo quase-químico para escórias foi muito desenvolvido por Arthur Pelton e seu grupo em Montreal (Pelton, Blander, Degterov são os principais autores). Uma boa revisão pode ser encontrada em Pelton, A. D. 1997. Solution models. In *Advanced Physical Chemistry for Process Metallurgy*, ed. N. Sano, W. -K Lu, P. V Riboud, and M. Maeda, 87-116. San Diego, CA: Academic Press.

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> Esta é a origem do nome do modelo, inicialmente desenvolvido por Gugenheim, em 1935.

relativamente difícil. Dois fatores principais influenciam a viscosidade das escórias: temperatura e composição química.

A definição usual de viscosidade é "a capacidade de um líquido resistir a tensões cisalhantes"<sup>12.</sup> A maior parte das escórias são fluidos newtonianos, em que a viscosidade não depende da taxa de cisalhamento, isto é:

$$\tau = \eta \frac{dv}{dy}$$

onde:  $\tau$  é a tensão de cisalhamento, ou arraste [Pa],  $\eta$  é a viscosidade do fluido, uma constante de proporcionalidade [Pa·s]  $e^{dv}/dv$  é o gradiente de velocidade na direção

perpendicular a direção de cisalhamento [s-1].

### 6.1. Dependência da Temperatura

Uma vez que o cisalhamento envolve o movimento relativo de camadas de átomos, íons ou moléculas, o que depende da força de ligação entre estes, e é razoável supor que esta força siga uma relação de Arrhenius, de modo que a viscosidade poderia ser descrita como:

$$\eta = A \exp\left[\frac{E_A}{RT}\right]$$
 Eq. 7

Entretanto, como as espécies presentes nas escórias freqüentemente são complexas e acreditase que os tipos e tamanhos dos íons e espécies presentes na escória possam variar com a temperatura, também, alguns autores propõe a seguinte forma para a expressão da viscosidade:

$$\eta = A_w T \exp\left[\frac{E_w}{RT}\right]$$
 Eq. 8

Esta equação foi desenvolvida para escórias por Urbain a partir da teoria cinética dos líquidos de Weymann-Frenkel<sup>13</sup>.

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup> S. Sridhar, *Estimation Models for Molten Slag and Alloy Viscosities*. Journal of Metals, 2002(November): p. 46-50

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup> P. Riboud, Y. Roux, L. Lucas, e H Gaye, *Improvement of continuous casting powders*. Fachber. Huttenprax. Metallweiterverarb, 1981. **19**: p. 859-869.



Figura 27 Efeito da temperatura sobre a viscosidade de escórias no sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (CAS) e MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (MAS) medidos por Toplis e Dingwell <sup>14</sup>. O comportamento da Eq. 7 é observado.



Figura 28 Efeito da temperatura sobre a viscosidade da sílica <sup>15</sup>. Os resultados mostram que não é possível ajustar apenas uma equação segundo o modelo de Arhenius a uma faixa ampla de temperatura. Isto justificaria a tentativa de usar outras dependências da temperatura como a Eq. 8, por exemplo.

<sup>&</sup>lt;sup>14</sup> MICHAEL J. TOPLIS and DONALD B. DINGWELL, Shear viscosities of CaO-Al2O3-SiO2 and MgO-Al2O3-SiO2 liquids: Implications for the structural role of aluminium and the degree of polymerisation of synthetic and natural aluminosilicate melts, Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 68, No. 24, pp. 5169–5188, 2004

## 6.2. Dependência da Composição Química

Em função da complexidade da estrutura das escórias, vários autores escolheram diferentes modelos para incorporar o efeito da composição química sobre a viscosidade. Sem empregar as equações (Eq. 7 ou Eq. 8) diversos autores tentaram Ajustes polinomiais da viscosidade a temperatura e composição com resultados satisfatórios somente em faixas limitadas de composição e temperatura. Por outro lado, tanto a equação de Arhenius (Eq. 7) como a equação proposta por Urbain (Eq. 8) podem ter seus coeficientes A e E ajustados, diretamente, em função da composição química da escória, sem levar em conta as espécies que por ventura constituam a estrutura da escória.

Alternativamente, os constituintes da escória podem ser agrupados em função de seu comportamento. Urbain, por exemplo propõe três classes de óxidos: formadores de vidros, modificadores e anfóteros. A sílica (SiO<sub>2</sub>) é um exemplo de componente formador de vidros. A sílica é caracterizada pela formação de ligações fortes, polimerização (formação de cadeias com base no tetraedro  $SiO_4^{-2}$ ) e viscosidade muito elevada. Os óxidos modificadores contêm os íons Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, e Mg<sup>2+</sup>, que agem modificando ou quebrando as ligações fortes (ou cadeias) e reduzindo a viscosidade. Óxidos como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> podem agir como modificadores de vidros, dependendo da sua concentração.

A divisão dos óxidos neste modelo é extremamente semelhante às visões simplificadas usadas para explicar a estrutura de escórias de aciaria (ver item 2.1). Os trabalhos de Urbain e Riboud envolveram a aplicação desta técnica. Finalmente, Riboud reajustou a dependência dos parâmetros  $A_w e E_w$  da Eq. 8 com a composição, através das equações:

$$\ln A_{w} = -19,81 + 1,73X_{CaO} + 5,82X_{CaF_{2}} + 7,02X_{Na_{2}O} - 35,76X_{Al_{2}O_{3}}$$
Eq. 9  

$$E_{w} = 31140 - 23896X_{CaO} - 46356X_{CaF_{2}} - 39519X_{Na_{2}O} + 68833X_{Al_{2}O_{3}}$$
onde A é expresso em Pa.s.K<sup>-1</sup> e E em K.

Para fluxantes de lingotamento contínuo, Riboud ajustou os seguintes parâmetros para escorias compostas por vários óxidos:

$$A_{w} = \exp[-19,81+1,73(X_{CaO} + X_{MnO} + X_{MgO} + X_{FeO}) + +5,82X_{CaF_{2}} + +7,02(X_{Na_{2}O} + X_{K_{2}O}) -35,76X_{Al_{2}O_{3}}] E_{w} = +31140 - 23896(X_{CaO} + X_{MnO} + X_{MgO} + X_{FeO}) -46356X_{CaF_{2}} -39519(X_{Na_{2}O} + X_{K_{2}O}) + +68833X_{Al_{2}O_{3}}$$
 Eq. 10

que é apenas a reorganização da Eq. 9 para incluir os óxidos "dos mesmos grupos" de comportamento.

<sup>&</sup>lt;sup>15</sup> R H Doremus, Viscosity of silica, J. Appl. Phys. 92, 7619 (2002)

Modelos mais avançados buscam correlacionar a viscosidade não diretamente com a composição mas com alguns parâmetros ou características da escoria ligados a sua estrutura. Assim, há modelos que correlacionam a viscosidade com a basicidade ótica, por exemplo<sup>16</sup>. Kondatriev e Jak<sup>17</sup>, por outro lado, tentaram uma relação entre a concentração de células calculada por um modelo termodinâmico. Estes autores adotaram uma expressão do tipo

 $\eta = AT^{3/2} \exp\left(\frac{E}{T}\right)$ e, ao invés de buscar uma dependência direta dos parâmetros A e E com a

composição química, tentaram correlacionar tais parâmetros à concentração das células anion-cation calculadas de acordo com um modelo quase-quimico, semelhante ao modelo de Kappor-Frohberg-Gaye (item 5.1). Estes autores utilizaram o modelo quase-quimico (item 5.2) no programa FACT e o banco de dados termodinâmico por eles desenvolvido em conjunto com o FACT para as escórias estudadas.

<sup>&</sup>lt;sup>16</sup> Ver, por ex. VDEh, *Slag Atlas.* 1995: Verlag Stahleisen, Dusseldorf. 616

<sup>&</sup>lt;sup>17</sup> KONDRATIEV, A. and E. JAK, A Quasi-Chemical Viscosity Model for Fully Liquid Slags in the Al2O3-CaO-'FeO'-SiO2 System. Metallurgical and Materials Transactions B, 2005. **36B**(October): p. 623-638.