

MARCELO CARBONERI CARBONI

**MODELAMENTO TERMODINÂMICO DE
ESCÓRIAS DO SISTEMA $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CrO}_x$**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica de Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Mestre em Engenharia.

São Paulo

2006

4.



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Relatório de Defesa

Relatório de defesa pública de Dissertação do(a) Senhor(a) Marcelo Carboneri Carboni no Programa: Engenharia Metalúrgica, do(a) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Aos 29 dias do mês de março de 2006, realizou-se a Defesa da Dissertação do(a) Senhor(a) Marcelo Carboneri Carboni, apresentada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia - Área: Engenharia Metalúrgica e de Materiais, intitulada:

“Modelamento termodinâmico de escórias do sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CrO}_x$ ”

Após declarada aberta a sessão, o(a) Sr(a) Presidente passa a palavra aos examinadores para as devidas arguições que se desenvolvem nos termos regimentais. Em seguida, a Comissão Julgadora proclama o resultado:

Nome dos Participantes da Banca	Vínculo do Docente	Sigla da Unidade	Resultado
Jorge Alberto Soares Tenorio	Presidente	EP - USP	Aprovado
Claudio Geraldo Schon	Titular	EP - USP	Aprovado
Carlos Angelo Nunes	Titular	FAENQUIL - Externo	Aprovado
Resultado Final: <i>Aprovado</i>			
Parecer da Comissão Julgadora *			

Codpes/Or:
58119
PMT

Comentários da Defesa (opcional)

Eu, Elisabete Aparecida F da Silva Ramos, *Elisabete Ramos*, Técnico Acadêmico, lavrei a presente ata, que assino juntamente com os(as) Senhores(as). São Paulo, aos 29 dias do mês de março de 2006.

[Signature]
Claudio Geraldo Schon

[Signature]
Carlos Angelo Nunes

[Signature]
Jorge Alberto Soares Tenorio
Orientador(a)

* Obs: Se o candidato for reprovado por algum dos membros, o preenchimento do parecer é obrigatório.
Nos termos do artigo 110, do RG-USP, encaminhe-se o presente relatório à CPG, para homologação.

MARCELO CARBONERI CARBONI

**MODELAMENTO TERMODINÂMICO DE ESCÓRIAS DO
SISTEMA $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CrO}_x$**

Dissertação apresentada à Escola Politécnica de
Universidade de São Paulo para obtenção do
título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração:

Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador:

Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório

São Paulo

2006

Para Beatriz e meus pais Nivaldo e Suely

Agradecimentos

Em primeiro lugar a Deus, que me deu a graça da vida e tudo que recebo todos os dias.

Ao Prof. Jorge Alberto Soares Tenório, orientador e o maior colaborador desde o início da elaboração deste trabalho.

Ao gerente e amigo José Roberto Bolota, que muito colaborou em aspectos práticos da realização deste trabalho.

Com muito amor à minha esposa Beatriz, imprescindível não só neste trabalho.

À Aços Villares S/A, pela flexibilização das condições e pelo auxílio na análise dos resultados.

A todo o pessoal da aciaria da Aços Villares de Mogi das Cruzes, em especial ao Mário Lúcio, Alexandre, Briet, João Batista, Marquinhos, Toninho, Sílvio, Expedito, Pereira, Gerson, Valdimir e Miranda, por me ensinarem que aciaria não se aprende só na escola.

Aos demais colegas da Aços Villares, em especial ao Ivan, Carlão, Karen, Miranda, Valdir, Geraldo, Nicolau, Freitas, Wilson e a todos os demais que omiti não por descaso, mas por falta de espaço.

Aos colegas, professores e funcionários da Poli, que muito me ajudaram, em especial Cláudio Schoen, Marcio, Denise, Danilo, Clélia e Gilberto.

Índice

LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS	vi
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
1 APRESENTAÇÃO	1
2 INTRODUÇÃO TEÓRICA	5
2.1 TEORIA DE ESCÓRIAS	5
2.1.1 ESTRUTURA DAS ESCÓRIAS	6
2.2 MODELOS TERMODINÂMICOS DE ESCÓRIAS	8
2.2.1 APLICAÇÕES DE MODELOS TERMODINÂMICOS DE ESCÓRIAS	10
2.2.2 DESENVOLVIMENTO DO MODELO DO DUPLO SUB-RETICULADO PARA OXISULFETOS LÍQUIDOS	11
2.2.2.1 Modelo de Flood e Grjotheim	12
2.2.2.1.1 Críticas ao Modelo de Flood e Grjotheim	18
2.2.2.2 Modelo do Duplo Sub-reticulado para Óxidos Líquidos	21
2.2.2.2.1 Energia da formação das células	22
2.2.2.2.2 Energia de interação de células	23
2.2.2.3 O Modelo do Duplo Sub-reticulado para Oxissulfetos Líquidos	24
2.2.2.3.1 Parâmetros de formação das células unitárias	26
2.2.2.3.2 Parâmetros de interação entre células	27
2.3 REDUÇÃO DE ÓXIDOS DE CROMO PRESENTES EM ESCÓRIAS	28
2.3.1 ESTADOS DE OXIDAÇÃO DO CROMO PRESENTES EM ESCÓRIAS	28
2.3.2 MÉTODOS PARA MEDIÇÃO DE ATIVIDADE DOS ÓXIDOS DE CROMO EM ESCÓRIAS	30
2.3.3 REDUÇÃO DE ÓXIDOS DE CROMO EM ESCÓRIAS	33
2.3.3.1 Redução do Cr ³⁺ - Controle por transporte de massa	35
2.3.3.2 Redução do Cr ³⁺ - Controle por reação química	35
2.3.3.3 Produção de Cr ³⁺	35
2.3.3.4 Redução de Cr ²⁺	36
2.3.4 ATIVIDADES DE ÓXIDOS DE CROMO EM ESCÓRIAS	36
2.4 SOFTWARES UTILIZADOS PARA CÁLCULOS TERMODINÂMICOS	38
2.4.1 HISTÓRICO DA UTILIZAÇÃO DE SOFTWARES PARA CÁLCULOS TERMODINÂMICOS	38
2.4.2 UTILIZAÇÃO DO PROTOCOLO CALPHAD PARA CÁLCULOS DE SISTEMAS MULTI-COMPONENTES	40
2.4.3 MODELOS DE ESCÓRIA UTILIZADOS PELOS SOFTWARES	42
2.4.4 THERMO-CALC	45
3 OBJETIVOS	48
4 METODOLOGIA	49

4.1	PREPARAÇÃO DA ESCÓRIA SINTÉTICA	49
4.2	FABRICAÇÃO DOS CADINHOS DE ALUMINA	54
4.3	DESCRIÇÃO DO APARATO EXPERIMENTAL UTILIZADO	55
4.4	EXPERIMENTOS DE REDUÇÃO DO CR PRESENTE NAS ESCÓRIAS	57
4.4.1	PREPARAÇÃO DA CARGA METÁLICA	57
4.4.2	FUSÃO DA CARGA E CONTROLE DE TEMPERATURA	58
4.4.3	ENSAIOS SISTEMÁTICOS	59
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
5.1	RESULTADOS EXPERIMENTAIS	62
5.1.1	ENSAIOS COM ESCÓRIA DE BASICIDADE 0,5 (ESCÓRIA A)	63
5.1.2	ENSAIOS COM ESCÓRIA DE BASICIDADE 1,0 (ESCÓRIA B)	68
5.1.3	AVALIAÇÃO QUALITATIVA DOS RESULTADOS OBTIDOS	71
5.1.3.1	Influência do tipo e quantidade de redutor de escória	71
5.1.3.2	Influência da basicidade da escória	74
5.2	CÁLCULOS TERMODINÂMICOS	76
5.2.1	CÁLCULO DAS ATIVIDADES DO METAL	81
5.2.2	CÁLCULO DAS ATIVIDADES DA ESCÓRIA E PRESSÃO DOS GASES	82
5.2.3	APLICAÇÃO DO THERMO-CALC PARA DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CR DE EQUILÍBRIO	85
5.3	AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS	88
6	CONCLUSÕES	98
	ANEXO I	100
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	108

Lista de Figuras

Figura 1 – Representação esquemática em duas dimensões da estrutura de (a) sílica cristalina (b) sílica vítrea e (c) vidro de silicato de sódio ^[2]	8
Figura 2 – Representação esquemática das reações que ocorrem no equilíbrio $Fe(A) + Mn = Fe + Mn(A)$ ^[8]	17
Figura 3 – Representação esquemática da montagem experimental e da construção da prova de oxigênio por Xiao e Hollapa ^[46]	31
Figura 4 – Diagramas de iso-atividade de CrO e Cr_2O_3 no sistema quasi-ternário $CaO-SiO_2-CrO_x$ a $1600^\circ C$ ^[46]	37
Figura 5 – A abordagem conforme Calphad ou fenomenológica usada para a obtenção de uma descrição termodinâmica de um sistema multicomponente ^[52]	42
Figura 6 – Diagrama de fases $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ ^[70]	51
Figura 7 – Diagrama de fases $CaO-SiO_2-Cr_2O_3$ ^[70]	52
Figura 8 – Diagrama de fases $Cr_2O_3-SiO_2-MgO$ ^[70]	53
Figura 9 – Diagrama de fases $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Cr_2O_3-MgO$ ^[70]	53
Figura 10 – Aparato experimental utilizado nos ensaios de redução de óxido de cromo em escórias ^[1]	56
Figura 11 – Diagrama esquemático do aparato experimental ^[1]	57
Figura 12 – Variação dos teores de C, Si e Cr em função do tempo para o ensaio 1	64
Figura 13 – Variação dos teores de C, Si e Cr em função do tempo para o ensaio 2	65
Figura 14 – Variação dos teores de C, Si e Cr em função do tempo para o ensaio 3	66
Figura 15 – Variação dos teores de C, Si e Cr em função do tempo para o ensaio 4	67
Figura 16 – Variação dos teores de C, Si e Cr em função do tempo para o ensaio 5	69

Figura 17 – Variação dos teores de C, Si e Cr em função do tempo para o ensaio 6.	70
Figura 18 – Variação dos teores de C, Si e Cr em função do tempo para o ensaio 7.	71
Figura 19 – Variação do teor de Cr no aço em função do tempo nos ensaios com escória de basicidade 0,5 (escória A).....	72
Figura 20 - Variação do teor de Cr no aço em função do tempo nos ensaios com escória de basicidade 1,0 (escória B).....	72
Figura 21- Variação do teor de Cr no aço em função do tempo nos ensaios com silício em quantidade estequiométrica.	74
Figura 22 - Variação do teor de Cr no aço em função do tempo nos ensaios com silício em excesso de 20% em relação à quantidade estequiométrica.....	75
Figura 23 - Variação do teor de Cr no aço em função do tempo nos ensaios com carbono em excesso de 20% em relação à quantidade estequiométrica.....	75
Figura 24 – Comparação entre o teor de cromo obtido experimentalmente e o valor de equilíbrio calculado pelo modelo para escória de basicidade 0,5 utilizando silício em quantidade estequiométrica.....	89
Figura 25 – Comparação entre o teor de cromo obtido experimentalmente e o valor de equilíbrio calculado pelo modelo para escória de basicidade 0,5 utilizando como redutor silício com 20% de excesso em relação à quantidade estequiométrica.	89
Figura 26 – Comparação entre o teor de cromo obtido experimentalmente e o valor de equilíbrio calculado pelo modelo para escória de basicidade 0,5 utilizando carbono em quantidade estequiométrica.....	90
Figura 27 – Comparação entre o teor de cromo obtido experimentalmente e o valor de equilíbrio calculado pelo modelo para escória de basicidade 0,5 utilizando como redutor carbono com 20% de excesso em relação à quantidade estequiométrica.	90
Figura 28 – Comparação entre o teor de cromo obtido experimentalmente e o valor de equilíbrio calculado pelo modelo para escória de basicidade 1,0 utilizando silício em quantidade estequiométrica.....	91

Figura 29 – Comparação entre o teor de cromo obtido experimentalmente e o valor de equilíbrio calculado pelo modelo para escória de basicidade 1,0 utilizando como redutor silício com 20% de excesso em relação à quantidade estequiométrica.	91
Figura 30 – Comparação entre o teor de cromo obtido experimentalmente e o valor de equilíbrio calculado pelo modelo para escória de basicidade 1,0 utilizando como redutor carbono com 20% de excesso em relação à quantidade estequiométrica.	92
Figura 31 – γ_{CrO} como função da basicidade da escória e P_{O_2} no sistema $CaO-Al_2O_3-CrO_x-SiO_2$ a $1500^\circ C^{[36]}$	95
Figura 32 – $\gamma_{CrO_{1,5}}$ como função da basicidade da escória e P_{O_2} no sistema $CaO-Al_2O_3-CrO_x-SiO_2$ a $1500^\circ C^{[36]}$	96

Lista de tabelas

Tabela 1 – Misturas binárias e seus respectivos símbolos para o sistema do equilíbrio (Eq 7).....	14
Tabela 2 – Aproximações de composição química (normalizadas para 100%) da escória para a estimativa da temperatura liquidus com o diagrama CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	50
Tabela 3 – Aproximações de composição química (normalizadas para 100%) da escória para a estimativa da temperatura liquidus com o diagrama CaO-SiO ₂ -Cr ₂ O ₃	51
Tabela 4 – Aproximações de composição química (normalizadas para 100%) da escória para a estimativa da temperatura liquidus com o diagrama Cr ₂ O ₃ -SiO ₂ -MgO	51
Tabela 5 – Composição química das escórias utilizadas (% em peso).....	54
Tabela 6 – Composição química do aço utilizado (% em peso).....	57
Tabela 7 – Composição química do FeSi75 utilizado nos experimentos	58
Tabela 8 – Composição química da grafite utilizada nos experimentos.....	58
Tabela 9 – Tempos aproximados para uma corrida experimental.....	59
Tabela 10 – Tempos padrão de retirada de amostra nos ensaios.....	60
Tabela 11 – Métodos utilizados nas análises químicas do aço.....	61
Tabela 12 – Diagrama de programação dos ensaios sistemáticos.....	61
Tabela 13 – Descrição esquemática dos experimentos realizados	62
Tabela 14 – Cargas preparadas e escórias utilizadas por experimento.....	63
Tabela 15 – Resultados de análise química do aço para o ensaio 1.	63
Tabela 16 – Resultados de análise química do aço para o ensaio 2.	65
Tabela 17 – Resultados de análise química do aço para o ensaio 3.	66
Tabela 18 – Resultados de análise química do aço para o ensaio 4.	67

Tabela 19 – Resultados de análise química do aço para o ensaio 5.	68
Tabela 20 – Resultados de análise química do aço para o ensaio 6.	69
Tabela 21 – Resultados de análise química do aço para o ensaio 7.	70
Tabela 22 – Valores de ΔG°_{1873} para as reações envolvidas nas reações de redução de óxidos de cromo da escória.	78
Tabela 23 – Coeficientes de atividade e atividades henryanas calculadas para as condições de ensaio.....	82
Tabela 24 – Valores calculados para atividades de espécies na escória e pressão parcial de gases através do software Thermo-Calc.	83
Tabela 25 – Valores de ΔG calculados para cada experimento realizado.	84
Tabela 26 – Valores iniciais utilizados para o cálculo de equilíbrio de cada experimento.	87
Tabela 27 – Resultados obtidos para teor de cromo calculado pelo modelo termodinâmico e experimental.	88

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo a elaboração de um modelo termodinâmico de escórias para sistemas quaternários do tipo $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-X}$. O sistema escolhido para a realização do trabalho foi o sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CrO}_x$. Para a execução do trabalho foram realizados ensaios práticos de laboratório para estudar a redução dos óxidos de cromo presentes na escória pelo carbono e silício dissolvido no banho em diferentes condições de basicidade da escória e quantidade de redutor adicionado. Um modelo termodinâmico baseado no modelo do Duplo Sub-reticulado foi desenvolvido com a utilização do software comercial Thermo-Calc, utilizando-se o banco de dados do IRSID para escórias em contato com ferro líquido. Os resultados obtidos mostraram a boa aderência do modelo ao problema, permitindo prever as condições de equilíbrio do sistema e a determinar as atividades dos óxidos de cromo presentes na escória. Além disso, pode-se estudar os efeitos da variação da quantidade de redutor adicionada e da basicidade da escória nas condições de equilíbrio do sistema. Outra conclusão foi a presença do Cr_2O_3 como o óxido de cromo de maior fração na escória, para as condições de basicidade e pressão parcial de oxigênio estudadas.

ABSTRACT

The objective of this work is to elaborate a thermodynamical model for quaternary slag systems of the type $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-X}$. The system $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CrO}_x$ was the one chosen for this work. Laboratory experiments were conducted to study the reduction of chromium oxides in the slag by carbon and silicon dissolved in the melt. These experiments were made for different conditions of slag basicity and amount of reducing element added. A thermodynamical model based on double sublattice model was developed using the commercial software Thermo-Calc, with the IRSID slag database. The results obtained showed good correlation with the practical results, making possible to predict equilibria conditions of the system and to determine the activities of chromium oxides in the slag. The effect of the amount of reducing element added and the basicity of the slag were also studied for the equilibria of the system. Another conclusion was the presence of Cr_2O_3 as the chromium oxide with highest fraction in the slag, for the condition of slag basicity and partial oxygen pressure studied.

1 Apresentação

Considerando-se a evolução dos processos de produção e refino de metais nos últimos anos, observa-se uma forte tendência à redução de custos com o aumento da qualidade e limpeza interna dos materiais. Esta tendência decorre da competitividade imposta no cenário mundial de produção de metais. Por sua vez, as legislações ambientais também sofreram diversas atualizações, tornando-se mais exigentes e mais rigorosas no que diz respeito à disposição de resíduos sólidos^[1].

Assim, dois grandes desafios apresentam-se à indústria metalúrgica dos próximos anos: a redução de custos de produção com aumento da qualidade dos produtos e a sustentabilidade dos processos de produção em termos ambientais.

Dentro do processo de produção de aço, as escórias desempenham um papel fundamental principalmente para a obtenção de materiais de alta qualidade, com grandes exigências de propriedades. Escória pode ser definida como a “drossa proveniente de um metal” ou como “a ganga fundida de um metal em fusão-redução”. Estas definições aplicam-se bem a situações de metalurgia primária, como altos fornos ou de operações de fusão-redução. Nestes casos as escórias são originadas da ganga presente no minério, das cinzas no coque ou carvão e dos fundentes (como cal, dolomita e alumina) adicionados intencionalmente para baixar seu ponto de fusão. Esta definição, porém, não é a mais adequada para o estudo das propriedades das escórias para refino dos metais, e uma definição mais apropriada será detalhada em um capítulo posterior.

As principais funções das escórias para refino são:

- Cobrir o arco elétrico do forno elétrico a arco e do forno panela, protegendo os revestimentos refratários e aumentando a transferência de calor do arco para o banho metálico.
- Melhorar a qualidade interna do metal pela absorção de produtos de desoxidação e de outros tipos de inclusões não metálicas geradas a partir de reações químicas ou do contato com outros materiais.
- Proteger o banho metálico contra reoxidação da atmosfera.
- Prevenir a absorção de nitrogênio e hidrogênio pelo banho metálico.
- Reduzir as perdas térmicas do banho metálico (principalmente por radiação).
- Evitar reações químicas e desgaste excessivo por dissolução do revestimento refratário.
- Promover a defosforização e dessulfuração de aços.

É muito importante a utilização de uma prática de boas escórias tanto nos processos de metalurgia primária quanto secundária. Gradualmente os produtores de aço têm se convencido de que a escória não é uma fase prejudicial, mas sim uma parte crucial das práticas modernas de produção e refino do aço. Não é possível atingir baixos custos de produção nem a produção de aços de alta qualidade com a utilização de escórias pobres. O conceito de “engenharia de escórias” ou “otimização de escórias” tem se tornado cada vez mais comum entre os produtores de aço, impulsionados principalmente pela demanda de mercado por produtos de mais alta qualidade. Apesar da extensa literatura disponível a respeito de interações metal-escória, muitas vezes os fundamentos da engenharia de escórias ou otimização de escórias são pouco entendidos e ainda vistos por muitos não como uma ciência, mas como uma arte. As características das escórias consideradas pobres metalurgicamente são:

- Nenhuma eficácia em melhorar a qualidade do metal (baixa capacidade de absorção de inclusões, baixo poder de dessulfuração, entre outros).
- Incompatibilidade com os materiais refratários dos recipientes metalúrgicos, causando reações de dissolução para satisfazer suas necessidades de equilíbrio químico.
- Grande percentagem de óxidos reduzíveis (como FeO e MnO) dissolvidos, que irão reagir com o aço causando perdas de Si, Al e Mn.

Por outro lado, as questões referentes aos resíduos gerados durante a produção de aço devem ser consideradas. Dentro da indústria siderúrgica, um dos tipos de resíduo de mais difícil disposição são as poeiras recolhidas em sistemas de exaustão de fornos. Estas poeiras são consideradas resíduos perigosos^[1] e representam um alto custo para as empresas, que necessitam prover sua disposição. Muitas dessas poeiras geradas contêm óxidos de diversos metais como cromo, níquel e zinco, podendo eventualmente ser reaproveitadas dentro de processos industriais específicos. Desta forma pode-se minimizar o impacto dos custos de disposição de resíduos gerados, tanto pela diminuição do volume total destes resíduos quanto pela recuperação dos metais neles presentes.

Como a função das escórias nos processos de produção e refino de metais não se limita ao isolamento do banho metálico em relação ao meio externo, a análise de dados termodinâmicos é de fundamental importância para a compreensão e esclarecimento dos fenômenos envolvidos. Esta análise termodinâmica pode ser feita através de cálculos e descrições termodinâmicas baseados nos princípios e leis fundamentais, utilizando como principais ferramentas os diagramas de fase ou diagramas de equilíbrio.

Este trabalho tem como objetivo principal discutir a aplicação de um software termodinâmico comercial para um caso particular de estudo de sistemas quaternários de

escórias, tendo como base escórias siderúrgicas de refino. A partir desta aplicação torna-se possível a compreensão de processos de fusão e refino de metais sob o ponto de vista de avaliação termodinâmica, bem como sua utilização para estudos termodinâmicos de sistemas de escórias com adição de resíduos (principalmente siderúrgicos) para recuperação de elementos de liga.

2 Introdução Teórica

2.1 Teoria de Escórias

Escórias são soluções iônicas de óxidos metálicos e fluoretos fundidos, completa ou parcialmente líquidas, que existem sobre a superfície de banhos metálicos. As escórias que são parcialmente líquidas apresentam fases sólidas e líquidas, e a fração de fases sólidas tem grande influência no aumento da viscosidade da escória^[2].

As escórias são componentes importantes presentes em praticamente todas as reações de refino de materiais metálicos ferrosos ou não ferrosos. Grande parte das reações envolvidas nos processos de refino tem sua cinética controlada pela troca de massa na interface metal escória. Desta maneira, o conhecimento do comportamento das escórias metalúrgicas é de fundamental importância para o controle dos processos de produção e refino dos metais.

As propriedades físico-químicas das escórias metalúrgicas são controladas principalmente por sua estrutura. Mills^[2] apresenta duas principais linhas teóricas para a descrição das estruturas das escórias: a teoria molecular e a teoria iônica.

A teoria molecular assume que a escória é formada de componentes moleculares individuais como óxidos e fluoretos, por exemplo CaO , Al_2O_3 , SiO_2 , CaF_2 . Estes componentes moleculares individuais unem-se formando compostos como, por exemplo, CaO.SiO_2 . Esta proposição conduz à utilização de propriedades moleculares como as atividades dos compostos (óxidos, fluoretos, etc..) dentro da solução, e portanto torna-se importante a determinação de atividades de compostos moleculares presentes nas escórias. Estudos de condutividade elétrica de escórias^[3-6], demonstram, entretanto, que o mecanismo principal de condução de energia em escórias é iônico, e que esta

condutividade só se torna importante para concentrações de FeO ou MnO acima de 70%. Através de técnicas de espectroscopia pode-se correlacionar propriedades de compostos com sua estrutura, possibilitando o entendimento dos mecanismos responsáveis por esta correlação. A partir destes estudos^[3 - 6], concluiu-se que as escórias deveriam ser iônicas em sua natureza, e foi elaborada a teoria iônica de escórias. Assim sendo, os parâmetros importantes para o estudo e definição das estruturas e propriedades das escórias devem levar em conta os cátions (como, por exemplo, Ca^{2+} , Fe^{2+} , etc.), ânions (como, por exemplo, O^{2-} , F^{2-} , S^{2-} , etc.) e ânions compostos (como, por exemplo, SiO_4^{-} , PO_4^{3-} , AlO_3^{3-} , etc.) presentes.

2.1.1 Estrutura das escórias

Alguns autores demonstraram através de análises de raios-X que o tetraedro formado pelo íon SiO_4^{-} era o grande responsável pela interconexão dos íons e conseqüentemente pela formação de estruturas tridimensionais na escória^[2]. Grande parte dos trabalhos realizados inicialmente a respeito da determinação da estrutura das escórias foi baseado em dados de propriedades físicas das escórias ou em dados de equilíbrio entre fases. Desta maneira era necessário o entendimento dos mecanismos que correlacionam a estruturas às propriedades físicas. Apenas recentemente foram desenvolvidas técnicas de espectrometria capazes de determinar as estruturas das escórias de forma direta, sem interferência de mecanismos estruturais. Atualmente os principais métodos utilizados para a determinação de estrutura de escórias são^[2]:

- Difração de raios-X, elétrons ou nêutrons
- Espectrometria de vibração
- Ressonância magnética nuclear (NMR)
- Ressonância de spin eletrônico (ESR)

- Espectroscopia Mössbauer
- Espectroscopia de absorção de raios-X
- Espectroscopia de emissão de raios-X
- Espectroscopia de fótons de raios-X (XPS) ou Espectroscopia eletrônica para análise química (ESCA)
- Separação cromatográfica
- Refratividade Molar

Todos estes métodos são brevemente discutidos por Mills^[2].

Praticamente todas as escórias metalúrgicas contêm sílica ou outros formadores de redes complexas^[2]. Escórias com silicatos são formadas por cátions Si circundados de ânions O em distribuição tetragonal. Esta distribuição de grupos SiO_4^- tende a formar uma rede cristalina de polimerização da escória, influenciando fortemente em propriedades como sua viscosidade e sua condutividade térmica. Alguns outros ânions como TiO_4^- , PO_3^{3-} , AlO_4^{5-} e FeO_4^{5-} , por exemplo, também podem atuar como formadores de estruturas cristalinas. Em todos esses casos é necessário que seja mantida a neutralidade elétrica do volume completo da escória, sendo necessária a presença de cátions para balancear as cargas. Desta forma, esses cátions (que são principalmente Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Li^+ , Na^+ e K^+) atuam como formadores de fase vítrea, ou seja, atuam na despolimerização da estrutura das escórias. As três possíveis estruturas de sílica em escórias são representadas na figura 1.

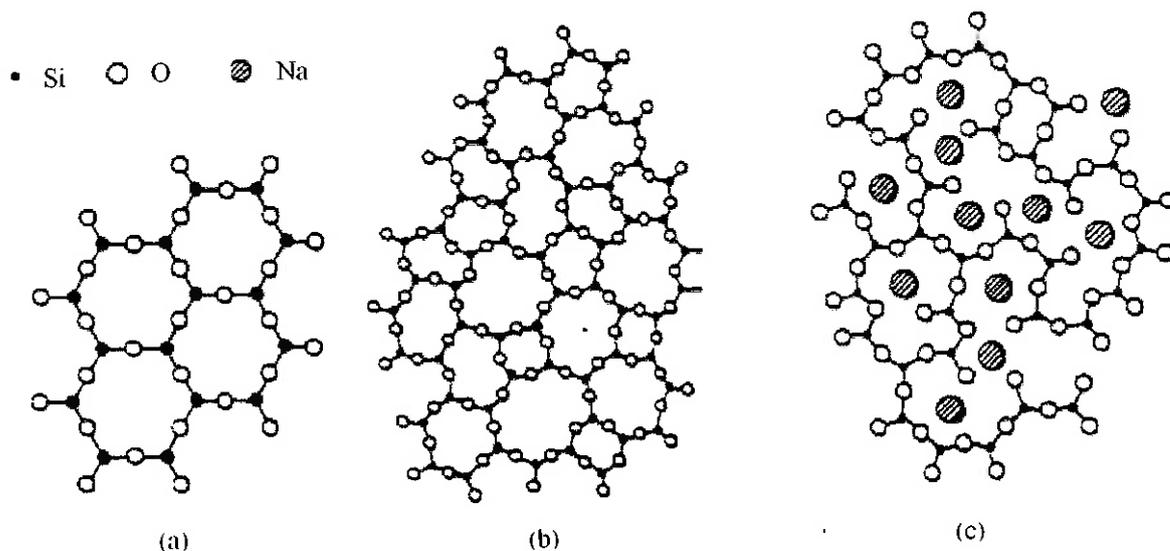


Figura 1 – Representação esquemática em duas dimensões da estrutura de (a) sílica cristalina (b) sílica vítrea e (c) vidro de silicato de sódio^[2].

As propriedades físicas das escórias podem ser estimadas a partir de suas características estruturais e da valência e tamanho dos cátions.

2.2 Modelos Termodinâmicos de Escórias

A análise do equilíbrio termodinâmico de escórias fundidas tem sido objeto de estudo da metalurgia há muitos anos tanto por modelos teóricos quanto pelo estudo de dados experimentais, devido à grande importância deste tema para o desenvolvimento dos processos metalúrgicos.

Modelos matemáticos para o estudo e mapeamento de composições químicas e relações de equilíbrio termodinâmico têm sido desenvolvidos por diversas pesquisas^[7 - 32]. Desde a década de 1950^[7, 8] esses modelos vêm sendo aprimorados e detalhados. Os estudos computacionais de equilíbrio termodinâmico de escórias também vêm evoluindo de acordo com o desenvolvimento e aumento da capacidade de processamento dos recursos de informática.

Os principais resultados dos modelos termodinâmicos de escória referem-se à determinação das fases previstas pelo equilíbrio. A partir destes modelos pode-se determinar os diagramas de fase (envolvendo os domos de imiscibilidade líquida, os equilíbrios entre os compostos e a solução ideal entre dois componentes) e a atividade termodinâmica de todos os componentes, bem como as entropias e entalpias parciais molares.

Além da determinação de propriedades termodinâmicas, é necessária a validação dos dados resultantes dos modelos matemáticos com práticas experimentais. O principal objetivo desta validação é verificar a aplicabilidade e reprodutibilidade do modelo por toda a faixa de composições de interesse para o determinado estudo.

Uma análise crítica dos avanços em pesquisas teóricas sobre modelamento de escórias foi realizado Jiang et al.^[9] comparando modelos provenientes de parâmetros físicos, de parâmetros termodinâmicos e modelos estruturais de escórias. Foi verificado que modelos estruturais de escória (como o modelo do duplo sub-reticulado) apresentam boa correlação com resultados reais de parâmetros medidos em escórias.

Historicamente, um dos primeiros e principais modelos termodinâmicos de escória foi o modelo de Flood e Grjotheim^[8], do qual deriva toda uma linha de pesquisa em modelamento de escórias. O desenvolvimento deste modelo resultou na teoria chamada de modelo do Duplo Sub-reticulado^[9], que foi finalmente aprimorado ao modelo do Duplo Sub-reticulado com a presença de oxissulfetos^[10], o qual considera a formação e a interação entre células catiônicas e aniônicas. O módulo SLAG do software comercial Thermo-Calc foi desenvolvido com base no modelo do Duplo sub-reticulado considerando a presença de oxissulfetos, dispondo de um banco de dados específico para cálculos termodinâmicos de equilíbrio de escórias. Este banco de dados é o banco de dados compilado pelo IRSID (*Institut de Recherche Sidérurgique*).

Destacam-se também o modelo Quasi-químico e suas modificações e aperfeiçoamentos, que servem de modelo para outros softwares também utilizados para cálculos termodinâmicos de equilíbrio de escórias (como por exemplo o *Factsage*). O descrição do modelo Quasi-químico original foi feita por Pelton^[12]. Desenvolvimentos sobre este modelo para líquidos iônicos foram descritos por Pelton et al.^[12, 13, 14] e Chartrand et al.^[15] em trabalhos posteriores. Estes trabalhos apresentaram a expansão do modelo original para soluções binárias^[13], seguida de sua generalização para o caso de sistemas contendo soluções líquidas multicomponente^[14]; este modelo pode ainda ser aplicado para casos particulares de soluções sólidas caso o número de reticulados e números de coordenação permaneçam constantes. Em seguida, foi desenvolvida uma expansão do modelo Quasi-químico para o tratamento de soluções envolvendo duplo sub-reticulado^[15]. A organização de curta distância do par de vizinhos mais próximos foi tratada para soluções líquidas, considerando-se a interação de vizinhos de segunda ordem. Finalmente uma simplificação foi estabelecida^[16] com a utilização da aproximação quadruplete para tratar simultaneamente o primeiro e o segundo sub-reticulado de vizinhos mais próximos. Desta forma foi obtida uma significativa simplificação computacional ao tratar-se quadrupletes como sendo os componentes da solução.

2.2.1 Aplicações de Modelos Termodinâmicos de Escórias

Modelos termodinâmicos de escória relacionados à otimização de parâmetros de desoxidação e composição de escória utilizadas em refino de aço podem ter aplicações práticas diretamente em áreas produtivas como modelos de processo, ou servir de ferramentas para desenvolvimento e estabelecimento de parâmetros operacionais. Jung et al.^[17] descreveram um aplicação de modelos termodinâmicos para o estudo de desoxidação em soluções diluídas em oxigênio e desoxidante (como por exemplo: Al,

Ca, Mg, Cr, entre outros). Esta aplicação pode produzir um banco de dados capaz de prever equilíbrios em sistemas multicomponente mais complexos. Oertel e Costa e Silva^[18] descreveram aplicações de modelos e bases de dados termodinâmicos para controlar e prever os resultados de operações de refino de aço. O foco deste trabalho foi desoxidação, dessulfuração e controle de composição química e morfologia de inclusões. Outros trabalhos também tiveram como objetivo o controle de morfologia e composição de inclusões baseados em controle e previsão dos parâmetros termodinâmicos dos equilíbrios entre fases metálicas e não metálicas na produção de aços de alta qualidade^[19, 20]. Eriksson e Pelton^[21], utilizam modelos de escória para a otimização de propriedades termodinâmicas e diagramas de fase para os sistemas CaO-Al₂O₃, Al₂O₃-SiO₂ e CaO-Al₂O₃-SiO₂, em composições típicas de escórias siderúrgicas.

Além do refino de aços, pode-se utilizar modelos termodinâmicos similares aos modelos de escórias siderúrgicas para diversas aplicações. Como exemplos pode-se citar o trabalho de Yamaguchi et al.^[22], que tratou da determinação de equilíbrios para o processo de fusão-redução de cobre; o trabalho de Tosetti et al.^[23], que apresentou um estudo sobre a reutilização de escórias de aciaria, avaliando os impactos ambientais deste processo; e o trabalho de Jak et al.^[24], voltado para a otimização de sistemas envolvidos no refino de Pb.

2.2.2 Desenvolvimento do Modelo do Duplo Sub-Reticulado para Oxissulfetos Líquidos

A seguir será feita uma breve descrição, seguindo a cronologia histórica, do desenvolvimento da linha de pesquisa em modelos termodinâmicos de escórias iniciada com o modelo iônico descrito por Flood e Grojtheim^[8]. Serão feitas considerações sobre suas bases teóricas e restrições para sua aplicação. Em seguida será apresentado o Modelo do Duplo Sub-Reticulado para óxidos líquidos^[9], e sua evolução até o modelo

do duplo sub-reticulado considerando a presença de oxissulfetos líquidos^[10], que é o modelo a ser utilizado no presente trabalho.

2.2.2.1 Modelo de Flood e Grjotheim

Em 1950, Flood e Muan^[7] estabeleceram uma relação entre o quociente de equilíbrio de troca aniônica e a composição catiônica para uma mistura de sais fundidos. A similaridade que se pode estabelecer entre sais fundidos e escórias reside justamente na natureza iônica que os dois sistemas apresentam, possibilitando a aplicação de modelos estruturais similares a ambos os casos. A partir deste estudo original com sais fundidos, Flood e Grjotheim^[8] propuseram, em 1952, uma relação linear entre o logaritmo do quociente das reações de troca entre metal e escória e a composição iônica da escória básica. Este pode ser considerado historicamente o primeiro modelamento que aborda aspectos estruturais das escórias como soluções iônicas de óxidos.

Neste modelo a escória fundida é considerada uma mistura de cátions Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , etc. e ânions SiO_4^{4-} , O^{2-} , PO_4^{3-} , etc., que diferem bastante em termos de tamanho, carga elétrica e polarização. Assim sendo, a distribuição de íons em uma escória fundida deve desviar significativamente do modelo estatístico desenvolvido para o estudo de sais fundidos^[7], que considera distribuição aleatória de íons com carga elétrica de mesmo sinal, independente da distribuição dos íons de sinal oposto. No caso de escórias contendo Fe^{2+} , Ca^{2+} , SiO_4^{4-} e O^{2-} , foi mostrado por Esin^[25] que existe uma orientação preferencial na interação entre $\text{Fe}^{2+}/\text{O}^{2-}$, causada pela polarização mais intensa neste par do que em qualquer outro. Este fato pode ser verificado pela tendência macroscópica da separação da escória nas fases FeO e Ca_2SiO_4 , que traz um fator complicador no tratamento teórico para a resolução dos equilíbrios de oxi-redução envolvendo FeO .

Estabelecendo-se a relação com o modelo de sais fundidos, considere-se uma mistura de sais fundidos com os cátions $A(+)$, $B(+)$, ..., que são representados pelas frações iônicas:

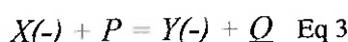
$$N_{A(+)} = \frac{n_{A(+)}}{n_{A(+)} + n_{B(+)} + \dots} = \frac{n_{A(+)}}{\sum n_{\text{cátions}}} \quad \text{Eq 1}$$

e com os ânions $X(-)$, $Y(-)$, ..., com frações iônicas:

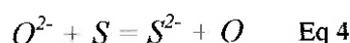
$$N_{X(-)} = \frac{n_{X(-)}}{n_{X(-)} + n_{Y(-)} + \dots} = \frac{n_{X(-)}}{\sum n_{\text{ânions}}} \quad \text{Eq 2}$$

onde $n_{I(+/-)}$ representa o número total de íons $I(+/-)$ e $\sum n_{(\text{cátions}/\text{ânions})}$ o número total de íons.

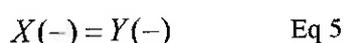
Para efeito de simplificação, considere-se apenas dois cátions $A(+)$ e $B(+)$, e dois ânions $X(-)$ e $Y(-)$. Tem-se, então, um equilíbrio do tipo:



Este tipo de equilíbrio pode ser exemplificado por uma reação do tipo:



Que pode ser representada de maneira concisa:



Considerando o estabelecimento de equilíbrio em uma escória fundida contendo a mistura de (A, B) com cátions $A(+)$ e $B(+)$, de respectivas frações iônicas $N_{A(+)}$ e $N_{B(+)}$, juntamente com a mistura (X, Y) com ânions $X(-)$ e $Y(-)$, de respectivas frações $N_{X(-)}$ e $N_{Y(-)}$, a razão $A(+):B(+)$ = $N_{A(+)}:N_{B(+)}$ é uma variável independente, enquanto a relação $X(-):Y(-)$ tem que ser determinada pelo equilíbrio.

$$\frac{N_{X(-)}}{N_{Y(-)}} = \frac{1}{K_1} \cdot \frac{[Q]}{[P]} f(\gamma) \quad \text{Eq 6}$$

Onde $f(\gamma)$ é o coeficiente de atividade e K_f é a constante de equilíbrio da reação. A atividade a e o coeficiente de atividade γ são definidos a partir de seus potenciais químicos:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \log a_i = \mu_i^0 + RT \log N_i + RT \log \gamma_i \quad \text{Eq 7}$$

Onde μ_i^0 é o potencial químico do componente i no seu estado puro, μ_i é o potencial químico do componente i na mistura com a fração molar N_i e $R' = \log R$.

Utilizando-se o exemplo do equilíbrio (Eq 8) em um fluxo salino em equilíbrio com Na^+ e K^+ , pode-se definir cinco misturas binárias.



As misturas binárias e suas respectivas simbologias estão esquematizadas na tabela 1:

Tabela 1 – Misturas binárias e seus respectivos símbolos para o sistema do equilíbrio (Eq 7)

Mistura	Componentes	Sistema	Subscritos
1	NaCl + NaBr	Na(Cl, Br)	(Na)Cl, (Na)Br
2	KCl + KBr	K(Cl, Br)	(K)Cl, (K)Br
3	NaCl + KCl	(Na, K)Cl	Na(Cl), K(Cl)
4	NaBr + KBr	(Na, K)Br	Na(Br), K(Br)
5	(Na, K)Cl + (Na, K)Br	(Na, K)(Cl, Br)	(Na, K)Cl, (Na, K)Br

Pode-se definir a constante de equilíbrio considerando-se o sistema com a mistura (Na, K), como sendo K' , conforme a equação (Eq 9) abaixo:

$$K = \frac{a_{(\text{Na},\text{K})\text{Br}} \cdot P^{1/2}_{\text{Cl}_2}}{a_{(\text{Na},\text{K})\text{Cl}} \cdot P^{1/2}_{\text{Br}_2}} = \frac{N_{(\text{Na},\text{K})\text{Br}} \cdot P^{1/2}_{\text{Cl}_2}}{N_{(\text{Na},\text{K})\text{Cl}} \cdot P^{1/2}_{\text{Br}_2}} \cdot \frac{\gamma_{(\text{Na},\text{K})\text{Br}}}{\gamma_{(\text{Na},\text{K})\text{Cl}}} = K' \frac{\gamma_{(\text{Na},\text{K})\text{Br}}}{\gamma_{(\text{Na},\text{K})\text{Cl}}} \quad \text{Eq 9}$$

A partir da definição dos equilíbrios em termos K' , considerando os coeficientes de atividades para as cinco misturas, Flood e Grjotheim^[8] demonstram que, como para um ciclo fechado de transformações reversíveis a soma das variações dos potenciais químicos é zero, pode-se definir que:

$$\log K' = (N_{Na} + \log K'_{Na} + N_K + \log K'_K + \left[\begin{aligned} & \left(N_{Na} + \log \frac{\gamma_{(Na)Br}}{\gamma_{(Na)Cl}} + N_K + \log \frac{\gamma_{(K)Br}}{\gamma_{(K)Cl}} - \log \frac{\gamma_{(Na,K)Br}}{\gamma_{(Na,K)Cl}} \right) \\ & + (N_{Na} + \log \gamma_{Na(Cl)} + N_K + \log \gamma_{K(Cl)}) \\ & - (N_{Na} + \log \gamma_{Na(Br)} + N_K + \log \gamma_{K(Br)}) \end{aligned} \right] K) \quad \text{Eq 10}$$

Desta equação pode-se observar que se todas as cinco misturas binárias apresentarem comportamento ideal, $\log K'$ será uma função linear de uma única variável independente ($N_{Na} + N_K = I$), a composição catiônica do líquido. Esta função linear é definida por:

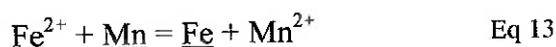
$$\log K' = N_{Na} + \log K'_{Na} + N_K + \log K'_K \quad \text{Eq 11}$$

A partir desta relação, pode-se considerar que a relação linear entre $\log K'$ e N é uma boa aproximação, mesmo para sistemas cujos componentes apresentem desvios em relação à idealidade.

Uma equação correspondente pode ser desenvolvida para um equilíbrio de troca iônica em uma mistura com íons de número desigual de cargas. A única alteração será na definição da fração molar N , que passa a ser:

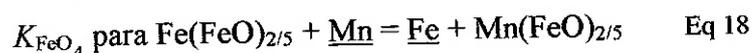
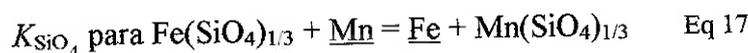
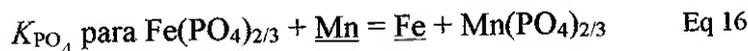
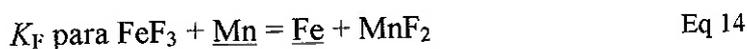
$$N' = \frac{n_{(+)}}{n_{(+)} + 2n_{(++)} + 3n_{(+++)} + K} \quad \text{Eq 12}$$

Para exemplificar esta definição, Flood e Grijothim^[8] consideraram o equilíbrio de troca iônica envolvendo Fe e Mn, em um equilíbrio de Fe líquido com uma escória composta de uma mistura de silicatos, óxidos, fosfatos, etc., e ilustraram o equilíbrio por:

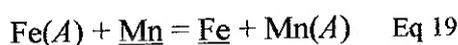


Na escória haverá a presença dos cátions Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} e eventualmente de Fe^{3+} , e uma mistura de ânions composta de F^- , O^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_4^{4-} e eventualmente FeO_4^{5-} , com suas respectivas frações iônicas. As relações entre as frações aniônicas são as variáveis independentes, enquanto a relação $N_{Fe^{2+}}:N_{Mn^{2+}}$ deve respeitar o equilíbrio químico.

Considerando a troca de um íon manganês por um íon ferro, os cinco equilíbrios e respectivos equilíbrios e constantes de equilíbrio devem ser considerados:



Seja (A) = mistura de (F^- , O^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_4^{4-} e FeO_4^{5-}), então a distribuição de Mn entre metal e escória pode ser descrita por:



Com as constantes de equilíbrio:

$$K = \frac{a_{Mn(A)} \cdot a_{Fe}}{a_{Fe(A)} \cdot a_{Mn}} \quad \text{Eq 20}$$

$$K' = \frac{N_{Mn^{2+}} \cdot N_{Fe}}{N_{Fe^{2+}} \cdot N_{Mn}} = \frac{(Mn^{2+}) \cdot [Fe]}{(Fe^{2+}) \cdot [Mn]} \quad \text{Eq 21}$$

A partir do procedimento descrito para o equilíbrio aniônico, pode-se estabelecer a relação termodinâmica entre K' e K'_F , K'_O , etc., da forma:

$$N = \frac{1}{2} N_{F^-} + \frac{2}{2} N_{O^{2-}} + \frac{3}{2} N_{PO_4^{3-}} + \frac{4}{2} N_{SiO_4^{4-}} + \frac{5}{2} N_{FeO_4^{5-}} \quad \text{Eq 22}$$

As reações que ocorrem neste sistema estão esquematizadas na figura 2:

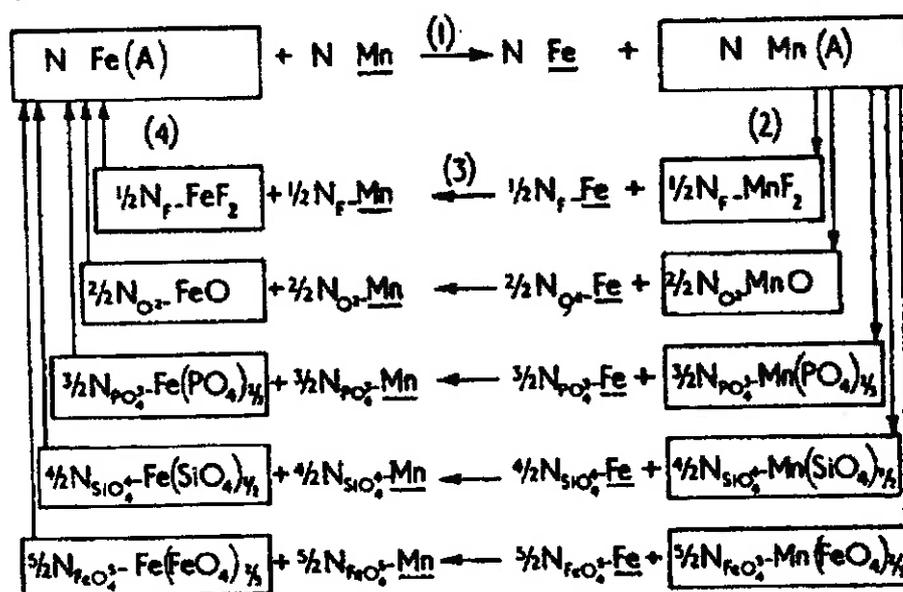


Figura 2 – Representação esquemática das reações que ocorrem no equilíbrio $\text{Fe(A)} + \text{Mn} = \text{Fe} + \text{Mn(A)}$ [8]

Calculando-se cada um dos ΔG em função das frações aniônicas para cada ânion, tem-se a solução geral para um sistema com i cátions de concentração N_i . A constante de equilíbrio deste sistema para a reação com um ânion pode ser descrita como:

$$\log K' = \sum_1^i N'_{\text{cátion}} \log K'_i + f(\gamma) \quad \text{Eq 23}$$

Onde:

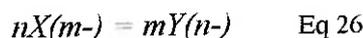
$$N'_{\text{cátion}} = \frac{n_{(+)}}{n_{(+)} + 2n_{(++)} + K} \quad \text{Eq 24}$$

O último termo desta equação, $f(\gamma)$, contém os coeficientes de atividade correspondentes aos diferentes sistemas binários envolvidos. Da mesma forma que anteriormente, o primeiro termo deste coeficiente será válido como uma primeira aproximação. Estendendo este conceito, também é possível aplicar uma equação similar para definir o

equilíbrio para uma reação com cátions do tipo $A(+) + \underline{P} = B(+) + \underline{Q}$ em um sistema de i ânions de fração molar N_i :

$$\log K' = \sum_1^i N'_{\text{ânion}} \log K'_i \quad \text{Eq 25}$$

Porém, para equilíbrios do tipo:



onde ions de valências diferentes são considerados, o conceito molecular deve substituir o conceito iônico das equações (21) e (22), o que conduz à equação molecular:

$$\log K_{(\text{molécula})} = \log K_{(\text{iônico})} + k \sum_1^i N_i \log N_i \quad \text{Eq 27}$$

onde k é um fator que depende tanto dos ânions quanto dos cátions presentes na reação equilíbrio. A partir destas considerações observa-se que as constantes de equilíbrio de sistemas envolvendo substâncias puras (K'_A , K'_B , etc.) requerem maior atenção. Quando se dispõe dos valores destas constantes, é possível calcular o valor de K' em uma escória de composição arbitrária.

No trabalho de Flood e Grjotheim^[8] este modelo foi utilizado para calcular a distribuição de enxofre, a partição de manganês e de fósforo entre aço e escória e seus resultados comparados com dados experimentais para estes mesmos parâmetros.

2.2.2.1.1 Críticas ao Modelo de Flood e Grjotheim

O modelo de Flood e Grjotheim^[8] foi utilizado por alguns autores^[26,27] para o tratamento dos equilíbrios envolvendo fase metálica e escórias de alta basicidade. Decorridos alguns anos da publicação deste modelo, um tratamento revisado da análise de Flood e Grjotheim^[8] foi elaborado por Elliot et al^[28], visando corrigir um eventual erro fundamental do tratamento original. Neste trabalho foi proposta uma alteração

considerada pequena em relação à abordagem de Flood e Gjotheim^[8], mantendo-se sua característica original, que consistia em expressar reações envolvendo espécies catiônicas em termos da população aniônica e vice-versa.

A crítica realizada por Elliot et al^[28] diz respeito ao tratamento dos equilíbrios das reações envolvendo metal e escória, que é feito através da análise de um processo cíclico reversível para cada reação, onde a soma total das variações de energia livre de Gibbs tem que ser zero. O principal questionamento ao trabalho original^[8] refere-se à utilização da variação de energia livre de referência, ao invés da energia livre do sistema, em duas etapas da análise. A mesma seqüência de etapas do ciclo reversível foi utilizada na análise revisada, porém, foi feita uma simplificação em duas etapas do ciclo, tornando possível a utilização de reações envolvendo compostos puros ao invés de compostos em solução. Desta forma não foi necessária a utilização de atividades ou coeficientes de atividades para estes compostos em solução.

A partir desta abordagem, considerando a mesma equação de equilíbrio iônico utilizado por Flood e Grjotheim^[8]: $[X(\pm)] + \underline{Y} = [Y(\pm)] + \underline{X}$ (Eq 3), pode-se ter a relação entre suas constantes de equilíbrio descritas por:

$$\log\left(\frac{a_X \cdot N_{Y(\pm)}}{a_Y \cdot N_{X(\pm)}}\right) = \sum_{j(\pm)} (N'_{j(\mu)} \cdot \log K_{j(\mu)}) - \log\left(\frac{\gamma_{Y(\pm)}}{\gamma_{X(\pm)}}\right) \quad \text{Eq 28}$$

Onde:

(\pm), indica uma espécie catiônica ou aniônica.

(μ), indica uma espécie oposta (aniônica ou catiônica).

$K_{j(\mu)}$, é a constante de equilíbrio para cada uma das reações não misturadas.

As reações consideradas não misturadas têm a forma geral:



Onde os composto AX e AY representam todos os tipos de compostos possíveis de serem formados a partir de espécies iônicas $X(\pm)$ e $Y(\pm)$ na escória, combinando-se com qualquer outra espécie A .

Generalizando a relação obtida por Flood e Grjotheim^[8], pode-se escreve-la conforme Elliot et al^[28]:

$$\log \frac{N_{Y(\pm)} \cdot X_X}{N_{X(\pm)} \cdot X_Y} = \sum_{j(\pm)} (N'_{j(\pm)} \cdot \log K'_{j(\mu)}) + \sum_{i=1}^4 f(\gamma_i) \quad \text{Eq 30}$$

Na abordagem de Flood e Grjotheim^[8] (equação (26)), existe um termo dependente do coeficiente de atividade de cada reação para cada um dos passos do ciclo reversível utilizado para o processo. Com estas reações “binárias”, é necessário o conhecimento dos coeficientes de atividade de todos os compostos iônicos participantes das soluções $AX-AY$ para se obter a descrição completa do sistema. Nesta abordagem é assumido que a relação entre os coeficientes de atividade $\gamma_{X(\pm)}/\gamma_{Y(\pm)}$ em cada solução binária é igual a um. Como a abordagem de Elliot et al^[28] eliminou esta aproximação, os resultados obtidos tornaram-se mais abrangentes, podendo ser aplicados para as situações gerais com menores possibilidades de erro. Aplicando-se, porém, a premissa assumida por Flood e Grjotheim^[8] e que K_j seja igual a K'_j , as equações (26) e (28) tornam-se rigorosamente iguais.

Os trabalhos de Blander^[29] e Forland e Grjotheim^[33] avaliaram as críticas feitas por Elliot et al^[28], e demonstraram a coerência entre os trabalhos de Flood e Grjotheim^[8] e Elliot et al^[28].

Blander^[29] demonstrou que efetivamente as equações derivadas por Elliot et al^[28] são uma generalização das equações de Flood e Grjotheim^[8], que continuam válidas, dentro dos limites restritos em que foram definidas no trabalho original^[8], como uma representação da dependência da concentração de equilíbrio em sistemas recíprocos.

Forland e Grjotheim^[33] demonstraram que a fundamental diferença entre a abordagem de Flood e Grjotheim^[8] e Elliot et al^[28] provêm dos diferentes estados de referência adotados pelos dois trabalhos. Eles apontaram ainda como fonte de erro no trabalho de Elliot et al^[28] a aplicação de coeficientes de atividade para cada único íon, ao invés de se utilizar de coeficientes de atividade que consideram as misturas iônicas.

2.2.2.2 Modelo do Duplo Sub-reticulado para Óxidos Líquidos

O modelo de Flood e Grjotheim^[8] obteve resultados muito importantes na estimativa de propriedades termodinâmicas de escória. Apesar de ser de grande interesse industrial, sua faixa de aplicação está limitada às escórias alta basicidade para refino de aço. Gaye et al^[34] apresentaram algumas derivações em relação ao modelo original, propondo um novo modelo com maior capacidade de cálculos. Demonstraram aplicações de seu modelo, para o tratamento do equilíbrio envolvido no sistema contendo Fe, Mn, P e S para utilização em tratamento de dados industriais de escórias em siderurgia^[34].

Depois do modelo de Flood e Grjotheim^[8] e suas variações, outros autores começaram a desenvolver modelos baseados em teorias estruturais de escórias. Em seguida, os conceitos utilizados passaram a envolver uma nova abordagem considerando o conceito de oxigênio com sub-reticulados de cátions^[10]. Sob a perspectiva deste conceito, testes extensivos foram realizados em sistemas contendo até seis componentes, dentre eles $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-FeO-MgO-MnO}$.

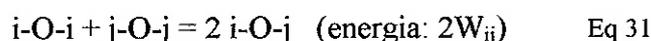
Este modelo, desenvolvido por Gaye e Welfringer^[10], pode ser descrito de maneira simplificada, sendo aplicado a uma mistura de um número arbitrário de óxidos líquidos. Considere-se uma mistura líquida de m óxidos no qual X_i representa a fração de óxido $(M_i)_{ui} \cdot O_{vi}$, sendo $i = 1$ a m . As hipóteses básicas do modelo são:

- Considera-se um sub-reticulado aniônico sem lacunas preenchido com íons de oxigênio, e um sub-reticulado catiônico.
- O sub-reticulado catiônico é preenchido com cátions em ordem decrescente de carga (por exemplo: Si^{4+} , ..., Ca^{2+} , ...).
- A estrutura é descrita em termo de células simétricas (i-O-i) e assimétricas (i-O-j), em números R_{ii} , ..., $2R_{ij}$..., e os parâmetros energéticos são relacionados à formação de células assimétricas e de interação entre células.

Esta descrição simplificada não tem o objetivo de representar a complexidade da estrutura polimérica da escória. Mesmo assim, considere-se o exemplo do sistema CaO-SiO₂, descrito pelas células Si-O-Si representando o oxigênio com dupla ligação (O^0), células Si-O-Ca representando o oxigênio com simples ligação (O^-), e células Ca-O-Ca representando o íon de oxigênio livre (O^{2-}). Desta maneira, os números computados para R_{Si-Si} e $2R_{Si-Ca}$, das células Si-O-Si e Si-O-Ca refletem o grau de polimerização da escória.

2.2.2.2.1 Energia da formação das células

Para cada célula assimétrica é associada uma energia de formação W_{ij} , a partir das células simétricas de óxido líquido puro:



Para uma representação satisfatória de um dos sistemas binários estudados (CaO-Al₂O₃), foi necessário adotar-se uma variação linear de W_{ij} com a composição. Assim, o formalismo adotado para possibilitar o uso de dois parâmetros de formação de células foi:

$$W_{ij} = (W_{ij})_1 + (W_{ij})_2 \cdot X_i \quad \text{Eq 32}$$

Onde i é o cátion de maior carga.

2.2.2.2.2 Energia de interação de células

Assume-se que os diversos tipos de células são distribuídos aleatoriamente por toda a escória, e considera-se a interação entre os tipos de células. Outras premissas assumidas pelo modelo são:

- Interação entre células similares é negligenciada (estes termos estão incluídos em W_{ij} , independente do ambiente).
- Regras aditivas são assumidas, por exemplo:

$$E_{ij-ii} = 2 E_{ij-ii} ;$$

$$E_{ij-kk} = E_{ik-kk} + E_{jk-kk}; \dots$$

Desta forma o único tipo de parâmetro restante é E_{ij-ii} , que será representado por E_{ij} para simplificar a notação.

Para sistemas fortemente interativos (por exemplo: SiO₂-CaO, SiO₂-MgO,...), é necessário considerar a variação da energia de interação em função da composição química. Similarmente ao parâmetro W_{ij} , estabelece-se uma relação linear:

$$E_{ij} = (E_{ij})_1 + (E_{ij})_2 \cdot X_i \quad \text{Eq 33}$$

Onde i é o cátion de maior carga.

Desta maneira, este modelo foi elaborado com o objetivo de descrever sistemas multicomponente em termos de alguns poucos parâmetros binários. Como resultados deste modelo podem ser obtidos diversos tipos de informações termodinâmicas como:

- Atividades de componentes da escória
- Diversos parâmetros de correntes das atividades dos componentes na escória, (por exemplo, partição de um elemento entre metal e escória,...)
- Informações sobre diagramas de fase.

Este modelo foi originalmente adotado pelo IRSID para utilização com seu banco de dados de escórias. A limitação deste modelo, porém, era a necessidade de se ter sempre o oxigênio como ânion presente no sub-reticulado das células. Na grande maioria das escórias utilizadas industrialmente não se tem a presença exclusiva de oxigênio nas células, mas também de enxofre e até mesmo de flúor como ânions na estrutura. Devido a sua aplicabilidade limitada, o modelo do IRSID foi alterado conforme descrito por Gaye e Lehmann^[11]. Este novo formalismo pode ser aplicado para óxidos líquidos puros, para sulfetos líquidos puros e para oxissulfetos líquidos. Neste mesmo trabalho^[11] foram apresentados resultados para o sistema $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CrO-FeO-MgO-MnO-CaO}$ com adições de 10 a 20% de CaF_2 e pequena porcentagem de enxofre.

2.2.2.3 O Modelo do Duplo Sub-reticulado para Oxissulfetos Líquidos

As alterações do modelo original utilizado pelo IRSID para o modelo do duplo sub-reticulado considerando a presença de oxissulfetos descritas por Gaye e Lehmann^[11], criaram um modelo válido para quantidades limitadas de espécies aniônicas distintas de oxigênio (como enxofre e flúor) dissolvidos na escória. Esta versão do modelo será chamada “modelo intermediário” e não pode ser extrapolada para sistemas de oxissulfetos contendo grandes quantidades de enxofre, que podem ser encontrados como inclusões em certos tipos de aços resulfurados.

O formalismo utilizado no modelo dos oxissulfetos pode ser adotado para um número arbitrário de cátions e ânions e é baseado nas mesmas premissas do modelo original:

- São considerados dois sub-reticulados, um catiônico ocupado por cátions em ordem decrescente de carga e o outro aniônico, ocupado por ânions assumidos bivalentes.
- Sua estrutura é descrita em termos de células. Como no modelo anterior, estas células são descritas como a vizinhança catiônica de um ânion. A grande alteração é que este ânion não precisa ser obrigatoriamente um oxigênio.

No modelo do duplo sub-reticulado para óxidos líquidos citado anteriormente as células são descritas na forma i-j-k, sendo compostas por um ânion central k e dois cátions periféricos i e j, tendo seu número representado na notação R_{ij}^k . Neste modelo modificado, a célula estrutural corresponde a um ânion central com dois cátions adjacentes e uma casca de Z ânions vizinhos mais próximos. O parâmetro Z foi estimado arbitrariamente como sendo Z=6. Assim, uma célula com ânion central k, cátions i e j, e casca aniônica contendo n₁ átomos “1”, ... n_p átomos “p” será representada por:

$$\begin{matrix} n_1, \dots, n_p \\ k \\ i, j \end{matrix}$$

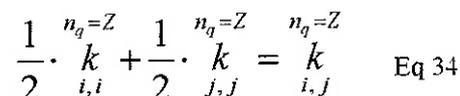
e terá seu número com notação:

$$R_{ij}^{k n_1, \dots, n_p}$$

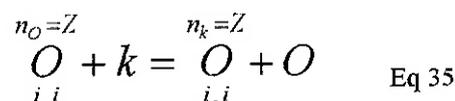
Várias definições como o sistema de equações a ser resolvido para maximizar a função partição e a expressão da energia livre de Gibbs do sistema estão descritos no apêndice A do trabalho de Gaye e Lehmann^[11].

2.2.2.3.1 Parâmetros de formação das células unitárias

- W_{ij}^{kq} é associado à formação de células assimétricas a partir de células simétricas, cujo ânion central é k e todos os cátions ao seu redor são idênticos e com notação q, de acordo com a equação:

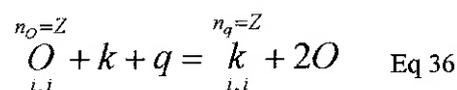


- W_{ii}^{Ok} é associado à substituição de Z ânions O por Z ânions k na camada vizinha mais próxima, de acordo com reação:

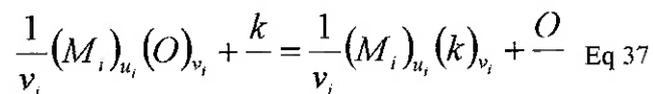


Este parâmetro é assumido como igual ao parâmetro W_{ii}^{kO} associado à troca entre O e k, sendo O o ânion central neste caso.

- W_{ii}^{kq} é associado à substituição de O por k como ânion central, e a substituição de Z ânions O por Z ânions k na vizinhança mais próxima de uma célula simétrica, de acordo com a reação:



Quando $q = k$ (por exemplo, representando S), este parâmetro corresponde ao ΔG° associado à formação de sulfeto puro a partir do óxido puro, com os elementos oxigênio e enxofre dissolvidos em aço líquido:



Este último parâmetro varia em função da temperatura.

2.2.2.3.2 Parâmetros de interação entre células

Os parâmetros de interação entre células permaneceram idênticos aos do modelo anterior, uma vez que a influência da camada catiônica nestes parâmetros é desprezível.

Mesmo assim, dois destes parâmetros continuam relevantes para o modelo:

- E_{ij}^{kk} que descreve a interação entre a célula:

$$k_{i,i}^{n_1, \dots, n_p}, \text{ e a célula.}$$

$$k_{i,j}^{n_1, \dots, n_p}$$

Sendo i um cátion com valência maior do que j

- E_{ii}^{kq} que descreve a interação entre duas células simétricas:

$$k_{i,i}^{n_1, \dots, n_p}, \text{ e a célula}$$

$$q_{i,j}^{n_1, \dots, n_p}$$

O número total de parâmetros para um sistema composto de m cátions e p ânions é igual

a:

$$mp.(m+1).(p+3)/4 - 2m \quad \text{Eq 38}$$

Tomando como exemplo o sistema Si-Mn-O-S, pode-se avaliar até 11 parâmetros,

sendo eles: W_{SiMn}^{OO} , W_{SiMn}^{OS} , W_{SiMn}^{SS} , W_{SiSi}^{OS} , W_{MnMn}^{OS} , W_{SiSi}^{SS} , W_{MnMn}^{SS} , E_{SiMn}^{OO} , E_{SiMn}^{SS} , E_{SiSi}^{OS} e E_{MnMn}^{OS} . Esse modelo inclui, portanto, três parâmetros a mais que o modelo antigo, que só considerava os óxidos.

2.3 Redução de Óxidos de Cromo Presentes em Escórias

Diversos trabalhos vêm sendo desenvolvidos desde a década de 1950 no sentido de se entender o comportamento dos óxidos de cromo presentes em escórias. Este interesse é movido pela produção de aço inoxidável e ferro-cromo, que utiliza escórias com alto teor de cromo. Parte importante destes processos é a redução dos óxidos de cromo presentes na escória, com dois objetivos fundamentais: a recuperação do cromo para a liga metálica (motivação econômica) e a eliminação ou diminuição do cromo nos resíduos gerados durante o processo produtivo (motivação ambiental). A recuperação do cromo da escória para o metal é controlada pela reação química entre metal e escória. Desta forma, o conhecimento da atividade dos óxidos de cromo em escórias é crucial para o entendimento da natureza e comportamento das escórias contendo esses óxidos.

O comportamento dos óxidos de cromo em escórias, porém, é bastante complexo, dadas as diversas formas e estados de oxidação que este apresenta. A altas temperaturas coexistem diversas valências de íons cromo nas escórias^[35-38]. Os estados de oxidação encontrados para o íon cromo nestas condições podem ser bivalente, trivalente ou hexavalente. Os principais fatores que influenciam o estado de oxidação destes íons são: temperatura, pressão parcial de oxigênio e composição da escória^[35,36].

2.3.1 Estados de Oxidação do Cromo Presentes em Escórias

Sistemas de escórias contendo óxidos de cromo têm sido investigados nos últimos cinquenta anos em temperaturas variando de 1450°C a 1650°C e pressões parciais de oxigênio variando de $10^{-12,5}$ atm até a pressão do ar atmosférico. O foco principal dos trabalhos é a relação entre as fases presentes e as propriedades termodinâmicas, incluindo-se o estado de oxidação.

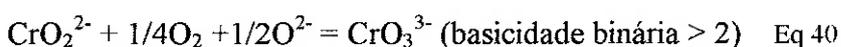
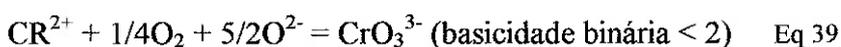
Em sistemas de alta basicidade de escória, a principal forma de óxido de cromo encontrada é a hexavalente^[35]. Em escórias saturadas em sílica sob condições fortemente redutoras há quantidades significativas de cromo no estado bivalente^[35,36]. Froberg e Richter^[39] observaram que a relação $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ na escória aumenta com o aumento da temperatura, com o decréscimo do potencial de oxigênio e com o decréscimo da basicidade da escória. Rankin e Biswas^[40,41] realizaram experimentos equilibrando ligas Fe-Cr-Si com escórias do sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃-FeO-CrO a 1600°C sob atmosfera inerte, e observaram que a composição média dos óxidos de cromo presentes nestes casos foi CrO_{1,07}.

Van Winjgaarden^[42] determinou dados de atividade de CrO em um sistema CaO-SiO₂-“CrO” com basicidade binária de 0,73 utilizando a técnica de força eletromotriz a 1400°C e equilibrando a escória com cromo metálico. Pretorius et al^[35] estudaram as atividades e os estados de oxidação de óxidos de cromo em escórias do sistema CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃-CrO_x a 1500°C pelo método de equilíbrio gasoso, e seus resultados sugeriram que a relação entre atividade e composição do CrO_x é semelhante à de outros metais bivalentes como FeO, NiO e MnO. Mohanty e Kay^[43] determinaram a atividade de Cr₂O₃ nos sistemas CaF₂-CaO-Cr₂O₃ e CaF₂-Al₂O₃-Cr₂O₃ numa faixa de temperatura de 1450°C a 1550°C pelo método de equilíbrio gasoso, e concluíram que a atividade do Cr₂O₃ decresce com a adição de CaO e Al₂O₃ nestes sistemas de escória. Pretorius e Muan^[36] também determinaram relações de solubilidade e atividade dos óxidos de cromo nos sistemas CaO-SiO₂-CrO_x e CaO-SiO₂-CrO_x-SiO₂ em contato com cromo metálico em um banho Pt-Cr. Concluíram que a solubilidade do CrO_x aumenta com o aumento da fração de Cr²⁺, aumento da pressão parcial de oxigênio e aumento da basicidade da escória, e diminui com o aumento do teor de Al₂O₃ na escória. A atividade do CrO na escória aumenta com o aumento da basicidade da escória, com a

diminuição do potencial de oxigênio e o aumento do teor de Al_2O_3 na escória. A atividade do $\text{CrO}_{1,5}$ diminui com o aumento da basicidade em escórias com elevado conteúdo de sílica.

Coetzer et al.^[44] estudaram a presença e remoção de cromo hexavalente em escórias por meio de processos de jigagem. Suas conclusões apontam para a participação de cromo hexavalente em soluções iônicas como escórias e sua remoção por reação com sulfato ferroso, seguida de precipitação e filtragem.

Okabe et al.^[45] realizaram medições da partição de cromo entre escória líquida e em banho de uma liga prata-cromo, utilizando escória do sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$, a 1623K. Suas conclusões mostraram um aumento da recuperação de cromo com o aumento da basicidade binária (definida por $\% \text{CaO} / \% \text{SiO}_2$) até o limite de 2,0. O coeficiente de atividade do CrO na escória aumentou com o aumento da basicidade até o limite de 2,0, enquanto que o coeficiente de atividade do $\text{CrO}_{1,5}$ sempre diminuiu com o aumento da basicidade. Para explicar estes resultados experimentais observados foi proposto o seguinte modelo de reação:



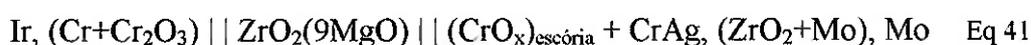
Este modelo de reação demonstra comportamento anfótero do CrO e ácido do $\text{CrO}_{1,5}$ no sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$.

2.3.2 Métodos para Medição de Atividade dos Óxidos de Cromo em Escórias

As atividades dos óxidos de cromo em escórias têm grande relevância sob aspectos fundamentais de termodinâmica, uma vez que o cromo pode apresentar diversas valências, o que torna mais complexos os sistemas de escória envolvendo estes óxidos. Apesar da importância do conhecimento das atividades dos óxidos de cromo em

escórias, poucas abordagens sistemáticas sobre este tema vêm sendo desenvolvidas. Isto decorre da complexidade experimental envolvendo o elevado ponto de fusão destas escórias, bem como da corrosão dos cadinhos utilizados nos experimentos.

Para a medição da atividade de óxidos de cromo dissolvidos em escórias a altas temperaturas uma das técnicas mais utilizadas é a técnica da célula galvânica^[43, 46]. Para a construção desta célula utiliza-se um eletrólito a ser mergulhado na escória dentro de um forno de indução. A célula galvânica construída por Xiao e Holappa^[46] consistia de um eletrólito com $ZrO_2(9mol\%MgO)$ formando a seguinte célula:



A montagem experimental realizada é esquematizada na figura 3, onde são representados o forno e a prova de oxigênio.

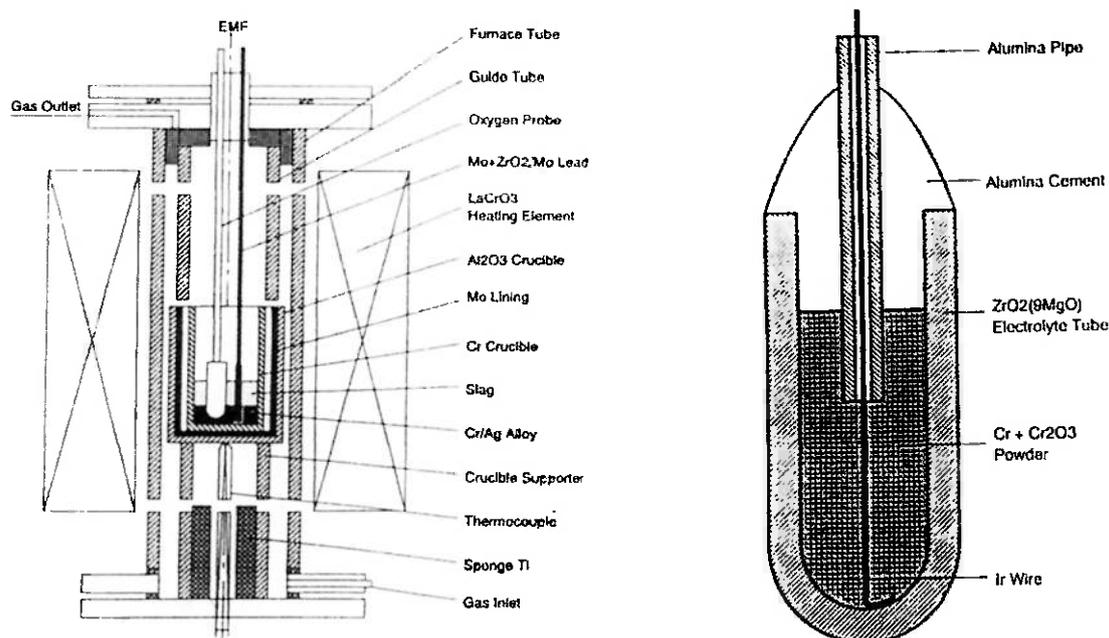


Figura 3 – Representação esquemática da montagem experimental e da construção da prova de oxigênio por Xiao e Hollapa^[46]

Considerando-se a influência da condução eletrônica no eletrólito a alta temperatura, a força eletromotriz da célula é dada pela equação de Nernst^[38]:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{P_{O_2(REF)}^{1/4} + P_e^{1/4}}{P_{O_2(SLAG)}^{1/4} + P_e^{1/4}} \quad \text{Eq 42}$$

Onde:

E : força eletromotriz medida;

R : constante dos gases, 8,314 J/K/mol

F : constante de Faraday, 96500J/V/mol

T : temperatura, K

$P_{O_2(slag)}$: pressão parcial de oxigênio referente ao sistema de escória a ser medido

$P_{O_2(ref)}$: pressão parcial de oxigênio referente ao equilíbrio Cr / Cr₂O₃ no eletrodo de referência; $\lg(P_{O_2/atm}) = 8,613 - 3,866 \times 10^4 / (T/K)$

P_e : pressão parcial de oxigênio característica, na qual as condutividades eletrônicas iônicas e do tipo n são iguais; $\lg(P_e/atm) = 20,40 - 6,45 \times 10^4 / (T/K)$

As equações de equilíbrio termodinâmico envolvidas são as seguintes:



$$K_1 = \frac{a_{(\text{CrO})}}{a_{\text{Cr}} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad \text{Eq 44}$$

$$\Delta G_1^0 = -RT \ln K_1 = -79880 + 15,25T \text{ (cal)} \quad \text{Eq 45}$$



$$K_2 = \frac{a_{(\text{Cr}_2\text{O}_3)}}{a_{\text{Cr}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}^{3/2}} \quad \text{Eq 47}$$

$$\Delta G_2^0 = -RT \ln K_2 = -265330 + 59,11T \text{ (cal)} \quad \text{Eq 48}$$

A prata presente nesta montagem atua como catalisador da reação e fecha o circuito da reação. A atividade do cromo na liga pode ser considerada unitária, uma vez que a liga é

saturada em cromo. Medindo-se a força eletromotriz da célula galvânica pode-se determinar a pressão parcial de oxigênio na escória pela equação de Nernst. Em seguida, utilizando-se combinações das equações de equilíbrio termodinâmico, pode-se determinar a atividade dos óxidos de cromo presentes na escória.

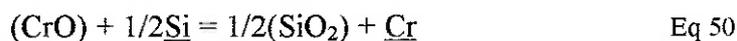
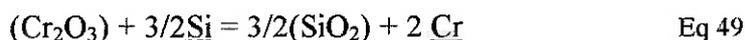
2.3.3 Redução de Óxidos de Cromo em Escórias

A redução de óxidos de cromo presentes em escórias pode ser estudada diretamente pelo controle da pressão parcial de oxigênio, pela adição de elementos redutores na escória ou pelo equilíbrio com banho metálico. Neste último caso, elementos como carbono ou silício dissolvidos no metal reduzem os óxidos de cromo da escória, incorporando o cromo metálico resultante ao banho. Esta abordagem foi utilizada por Robison e Pehlke^[47] ao estudar a cinética de redução dos óxidos de cromo em escórias básicas para a produção de aço pelo silício dissolvido no metal líquido, e por Jo e Kim^[48], que apresentaram estudos termodinâmicos sobre a redução dos óxidos de cromo em escórias de refino para a produção de aços para rolamento com consideráveis teores de cromo acalmados ao alumínio. Em ambos os estudos as escórias utilizadas foram escórias básicas de composições típicas para o refino de aço, contendo cerca de 45% de CaO, 35% de SiO₂, 10% de MgO e 10% de Al₂O₃.

O estudo de Robison e Pehlke^[47] é particularmente interessante, pois através da análise cinética das reações que poderiam controlar o processo de redução é possível se fazer inferências fundamentadas do real mecanismo de recuperação do cromo da escórias. É importante observar que para o estudo das reações deste sistema é necessário considerar que o óxido a ser reduzido não apresenta um único estado de valência, mas dois estados principais quando em escórias. A partir do trabalho de Froberg e Richter^[39] pode-se deduzir que após a conversão a oxigênio, o cromo presente nas escórias básica para

refino de aço será encontrado prioritariamente em sua forma Cr^{3+} , enquanto que após a redução e desoxidação do aço o estado de oxidação predominante do cromo será Cr^{2+} . Devido a esta variação na valência do cromo, a redução de seus óxidos não ocorrerá como uma única reação, mas sim como uma série de reações. Por exemplo, Cr^{3+} pode ser reduzido diretamente a $\underline{\text{Cr}}$ na fase metálica; Cr^{3+} pode ser reduzido a Cr^{2+} na escória; e Cr^{2+} pode ser reduzido a $\underline{\text{Cr}}$ na fase metálica. Considerando-se que estas reações podem ocorrer também no sentido contrário, pode-se derivar diversos modelos para a análise da redução de cromo em escórias.

Assumindo estes mecanismos de redução como possíveis, as equações das reações químicas envolvidas serão:



Combinando-se as reações (49) e (50), tem-se:



As etapas limitantes para estas reações podem ser:

- 1) Transporte dos reagentes até a interface metal-escória;
- 2) Reação química na interface;
- 3) Transporte dos produtos da interface metal-escória para o núcleo das fases.

De acordo com Wagner^[49], se a etapa de controle é exclusivamente a reação química na interface, não haverá gradiente de concentração nas regiões próximas à interface, portanto pode-se considerar a concentração das espécies na interface igual a sua concentração no interior da fase. Por outro lado, se a etapa limitante de velocidade é o transporte de massa até a interface ou saindo desta, pode-se considerar a reação sempre

em equilíbrio químico na interface. A partir destas considerações, estabeleceram-se hipóteses da etapa limitante para cada reação, assumindo-se que uma única etapa controla cada processo^[47].

2.3.3.1 Redução do Cr^{3+} - Controle por transporte de massa

Se a taxa de redução de Cr^{3+} é dependente do transporte de massa para ou da interface de reação, há cinco possibilidades para a espécie limitante da taxa de reação: (Cr^{3+}), (SiO_2), $\underline{\text{Cr}}$, $\underline{\text{Si}}$ e (Cr^{2+}). Para cada um destes elementos como limitante foi desenvolvido um modelo de difusão^[47].

2.3.3.2 Redução do Cr^{3+} - Controle por reação química

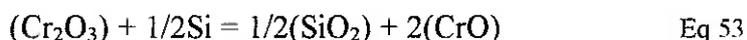
Como a redução de Cr^{3+} é muito rápida, não foi evidenciado por estes estudos^[47] que a reação química pudesse ser a etapa controladora do processo. Além disso, a complexidade desta redução não permitiu um estudo mais aprofundado desta cinética.

2.3.3.3 Produção de Cr^{3+}

Considera-se a reação de redução (Eq 51) como sendo a reação que ocorre para a produção do Cr metálico. Desta forma, todos os modelos derivados para a redução do Cr^{3+} podem ser testados diretamente para a produção de Cr^{2+} . De modo alternativo, Cr^{2+} pode ser produzido pela oxidação do cromo do metal de acordo com a reação:



ou pela redução parcial de Cr^{3+} pelo silício,



2.3.3.4 Redução de Cr^{2+}

A taxa com a qual o Cr^{2+} foi reduzido da escória parece ser fortemente dependente da temperatura e insensível à agitação^[44]. Essa insensibilidade à agitação indica que o controle da taxa de reação provavelmente não é por transporte de massa.

2.3.4 Atividades de Óxidos de Cromo em Escórias

Diversos autores dedicaram seus trabalhos à obtenção de dados experimentais referentes às atividades de óxidos de cromo em escórias^[36, 38, 43, 46, 48, 50]. Vários sistemas metal-escória distintos foram utilizados para estes experimentos, com diferentes métodos de medição de atividade e mecanismos de redução dos óxidos.

Pretorius e Muan^[36] utilizaram para suas análises experimentais os sistemas de escórias $\text{CaO-CrO}_x\text{-SiO}_2$ e $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CrO}_x\text{-SiO}_2$ em equilíbrio com banho metálico de ligas Pt-Cr com pressões parciais de oxigênio conhecidas. Basicidade da escória, pressão parcial de oxigênio e teor de Al_2O_3 na escória tiveram suas influências na atividade dos óxidos de cromo avaliadas. Seus ensaios foram realizados a 1500°C .

Mohanty e Kay^[43] mediram a atividade de Cr_2O_3 em escórias dos sistemas $\text{CaF}_2\text{-CaO-Cr}_2\text{O}_3$ e $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ nas temperaturas de 1450, 1500 e 1550°C . O banho metálico utilizado foi uma liga Pt-Cr sob pressões parciais de oxigênio conhecidas. A influência de adições de CaO e Al_2O_3 na atividade do Cr_2O_3 foi avaliada. Também foram avaliados desvios da idealidade no comportamento da atividade do Cr_2O_3 .

Os estudos realizados por Xiao e Holappa^[38, 46] consideraram atividades de CrO e de Cr_2O_3 nos sistemas de escórias $\text{CaO-SiO}_2\text{-CrO}_x$, $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-CrO}_x$, $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CrO}_x$ e $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-CrO}_x$, utilizando uma liga metálica Cr-Ag saturada em cromo. A influência da composição da escória e da temperatura na atividade dos óxidos de cromo foi estudada, e as análises de composição química

levaram em conta a influência de cada componente da escória. Como resultados deste trabalho obteve-se os diagramas de iso-atividade apresentados na figura 4.

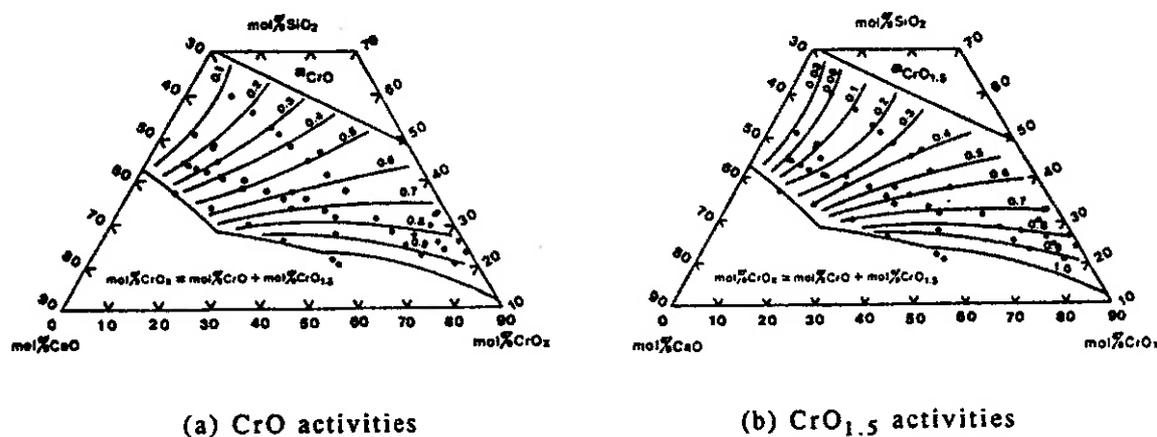


Figura 4 – Diagramas de iso-atividade de CrO e Cr₂O₃ no sistema quasi-ternário CaO-SiO₂-CrO_x a 1600°C^[46]

Nos experimentos de Jo e Kim^[48] o objeto de estudo foi a influência do teor de Cr₂O₃ na atividade do Fe₂O e do MnO considerando o sistema de escórias CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-Cr₂O₃-MnO-Fe₂O.

Os estudos da variação da atividade dos óxidos de cromo em escórias típicas dos processos de fusão-redução de minérios de cromita foram feitos por Pei e Wijk^[50]. O sistema estudado foi o composto por CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO_{sat}-CrO_x, e avaliou-se a influência da basicidade da escória, da temperatura e da pressão parcial de oxigênio. Foram observados desvios da idealidade no comportamento da atividade dos óxidos de cromo.

Morita et al^[51] estudaram variações dos coeficientes de atividade dos óxidos de cromo em aços inoxidáveis a 1600°C, em operações de refino e descarburização em AOD e VOD. Foi estudado o sistema CaO-SiO₂-CrO_x. Suas conclusões demonstram que os coeficientes de atividade dos óxidos de cromo aumentam com o aumento da basicidade e que uma condição ideal para refino de aços inoxidáveis é a saturação da escória em

CaCr_2O_4 e Cr_2O_3 . Em presença de MgO e Al_2O_3 , no entanto, o comportamento dos óxidos de cromo se altera, sendo recomendada uma escória com teor de SiO_2 mais alto para minimizar as perdas de cromo para a escória (maximizar a recuperação de cromo para o banho metálico).

2.4 Softwares Utilizados para Cálculos Termodinâmicos

2.4.1 Histórico da Utilização de Softwares para Cálculos Termodinâmicos

Diagramas de fases ou diagramas de equilíbrio têm sido objeto de estudo de metalurgistas desde os primeiros desenvolvimentos de técnicas metalúrgicas. Grande atenção é dada à utilização de diagramas de fase para a previsão e controle de reações de transformação no estado sólido, bem como ao controle de processos envolvendo reações no estado líquido. A obtenção e estudo de diagramas de fase multicomponentes é de grande complexidade, o que estimulou o desenvolvimento de softwares para cálculo de diagramas de fase e propriedades termodinâmicas desde a década de 70^[52].

Hoje em dia, computadores e softwares atingiram um nível de desenvolvimento que permite sua utilização como ferramenta para desenvolvimento de novos materiais e novos processos. Suas aplicações estão diversificadas desde processos primários como fusão, adição de ligas, refino, lingotamento, solidificação, sinterização (de minérios) e reaquecimento, até áreas mais orientadas para produto como tratamentos térmicos, tratamentos de superfície, sinterização, corrosão e até envolvimento em questões de meio ambiente.

A principal utilização histórica da termodinâmica foi a aplicação de softwares para minimização de energia livre em sistemas complexos. Dentre estes destacam-se os pacotes Thermo-Calc, FactSage, MTDATA, ChemSage e GEMINI2. Utilizando-se estes softwares de minimização de energia livre é possível calcular simultaneamente

equilíbrios de sistemas complexos envolvendo metal, escória, inclusões, refratários e gases, com muitos componentes, ao longo de grandes faixas de temperatura, potencial de oxigênio e pressão. Alguns exemplos recentes da aplicação deste tipo de software em processos industriais são apresentados por Taskinen et al.^[53], Jung et al.^[54] e Bielefeldt^[55].

Taskinen et al.^[53] desenvolveram bancos de dados para óxidos e sulfetos no National Physical laboratory com foco em procesos de fusão-redução e refino de metais. Seus resultados foram aplicados na Outokumpu R&D para processamento de novos tipos de matérias primas e desenvolvimento de novos processos nas áreas de fusão-redução e refino de sulfetos-CuNi, ustulação de zinco e processamento de ferro-ligas. O software utilizado foi o MTDATA.

Jung et al.^[54] apresentaram uma série de aplicações destes cálculos complexos em processos ligados ao refino de aço, como por exemplo: injeção de Ca, corrosão de refratários, desoxidação com Mn/Si, desoxidação com Ti/Al, formação de espinélios e metalurgia de óxidos. Suas conclusões apontaram para os benefícios da redução de custos e do aumento da agilidade no desenvolvimento de novas tecnologias obtidos com a aplicação de cálculos termodinâmicos. Finalmente mostraram a tendência de combinação de cálculos termodinâmicos com modelamentos de processo resultando em avanços de automação industrial nos processos de produção de aço. O software de cálculo termodinâmico utilizado foi o FactSage.

Bielefeldt^[55] estudou a formação e composição de inclusões durante o processo de refino secundário em forno panela para um aço tratado com cálcio para aplicação em construção mecânica. Foi obtida boa correlação entre os modelos aplicados a formação de inclusões e inclusões medidas em dados industriais. Além disso, conseguiu determinar uma faixa ótima de adição de cálcio para a obtenção de inclusões líquidas,

garantindo boa ligotabilidade sem comprometer as demais propriedades do material. O software utilizado também foi o FactSage.

Alguns softwares têm sido desenvolvidos para análises cinéticas dos fenômenos metalúrgicos e químicos industriais. Uma tendência recente tem sido o acoplamento entre modelos termodinâmicos e cinéticos, como no pacote comercial composto por Thermo-Calc e DICTRA^[56], sendo o primeiro o software termodinâmico e o segundo o cinético. Até o momento, este é o único pacote comercial capaz deste acoplamento entre os dois modelos. Gaye et al^[56] apontam esta tendência, e também a tendência do acoplamento destes modelos a modelos de dinâmica de fluidos computacional (CFD – Computer fluid dynamics), através do software CEQCSI (Chemical EQUilibrium Calculation for the Steel Industry) desenvolvido no IRSID. Sua principal aplicação é em processos industriais ligados ao tratamento de aços em panela e ao controle de inclusões. Este software não está disponível como pacote comercial até o momento, sendo utilizado exclusivamente para desenvolvimento de pesquisas dentro do próprio IRSID.

2.4.2 Utilização do protocolo Calphad para cálculos de sistemas multi-componentes

O Calphad, Calculation of Phase Diagrams, é um grupo fundado em 1973 que reúne em uma base informal pesquisadores atuando na área de termodinâmica de materiais. O principal objetivo deste grupo foi a padronização e o desenvolvimento de modelos utilizados nos programas de cálculos termodinâmicos.

- Estabelecimento do Calphad: 1970 – 1980: Conferências Calphad I a VI
- Desenvolvimento de programas: Thermocalc (Suécia), MTDATA (Inglaterra), Lucas (MPI Stuttgart)

- Consolidação: a partir de 1985 – popularização dos PCs.

As rotas de cálculo tradicionalmente utilizadas para diagramas de fase para sistemas multicomponente baseiam-se em análise fenomenológica dos processos e reações envolvidas. Em essência, a descrição termodinâmica de sistemas de pequena ordem, em geral binários ou ternários, baseia-se em resultados experimentais e em informações de energia total e equilíbrio de fases descritos a partir do primeiro princípio da termodinâmica. A figura 5 descreve a abordagem fenomenológica segundo Chang et al^[52] (tradução livre). A partir dos resultados experimentais e cálculos termodinâmicos de sistemas de baixa complexidade (binários e ternários), é possível fazer a extrapolação das descrições termodinâmicas para sistemas multicomponentes. Dentre estes métodos de extrapolação geométrica, o mais frequentemente utilizado é o método da extrapolação de Muggianu et al^[57]. Apesar destes métodos necessitarem de comprovação experimental, o número de experimentos necessário para se obter um diagrama de fases completo para um sistema multicomponente é muito menor com a utilização das extrapolações geométricas a partir de modelos derivados de métodos de descrições termodinâmicas do que pelos métodos experimentais tradicionais que utilizam apenas resultados reais de experimentos. Diversas comparações entre resultados experimentais e valores calculados são apresentados na literatura^[50-68] para a comprovação da validade deste tipo de extrapolação, bem como para demonstrar a otimização dos parâmetros dos modelos termodinâmicos envolvidos.

Abordagem de Cálculo

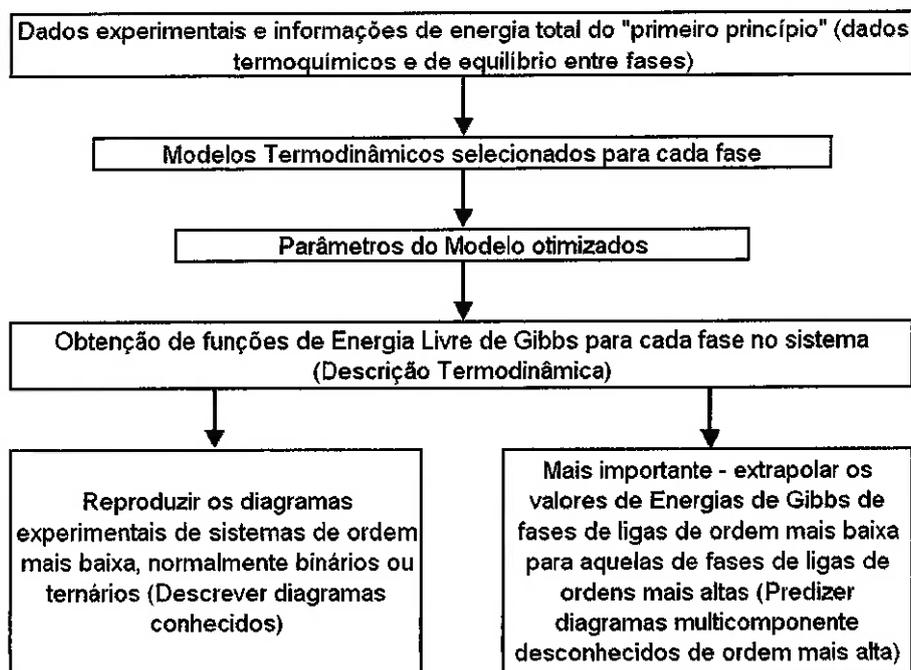


Figura 5 – A abordagem conforme Calphad ou fenomenológica usada para a obtenção de uma descrição termodinâmica de um sistema multicomponente^[52]

O formalismo utilizado para cálculo de energia de compostos na abordagem Calphad foi descrito por Hillert^[58] e revisto e exemplificado por Frisk e Selleby^[59] para diversas aplicações desde soluções sólidas intersticiais até modelos de líquidos iônicos.

2.4.3 Modelos de Escória Utilizados pelos Softwares

Nos últimos anos, muitos esforços vêm sendo concentrados no desenvolvimento de modelos termodinâmicos para o cálculo de diagramas de fase e propriedades termodinâmicas de escórias. Muitos dos estudos^[60-64], principalmente os trabalhos conhecidos como *assessments*, apresentam paralelamente ao desenvolvimento do modelo o desenvolvimento de dados experimentais para a validação destes modelos, o que levou ao crescimento, nos últimos anos, da quantidade de dados termodinâmicos referentes a escórias. Os trabalhos de *assessment* utilizam sistemas mais simples, gerando dados a serem utilizados para sistemas mais complexos por meio de

aproximações. Estes dados podem ser utilizados na resolução de problemas práticos envolvendo equilíbrios termodinâmicos, bem como em extrapolações e interpolações que permitem redução no tempo de estudos e custos de laboratório para a obtenção de dados.

De maneira geral, a abordagem utilizada para este cálculo é feita a partir de cálculos de energia livre de Gibbs. A equação geral para o cálculo de energia livre de Gibbs em um sistema de n componentes é dada pela equação:

$$G = G_o + G_{mix} \quad \text{Eq 54}$$

Onde são definidos:

G_o : energia livre de Gibbs de um componente de uma fase (não é necessariamente igual ao de um componente no sistema)

G_{mix} : energia livre de Gibbs de mistura dos componentes de uma fase, considerando a contribuição ideal (G_{id}) e a de excesso (G_{ex}).

Estes modelos de equações são integrados por programas de computador objetivando minimização da energia livre de Gibbs, o que permite o cálculo das propriedades termodinâmicas de uma fase e do estado de equilíbrio em determinadas condições. Realizando séries destes cálculos, é possível determinar um diagrama de fases. Para a realização destes cálculos termodinâmicos os softwares necessitam de bancos de dados termodinâmicos. Uma compilação de diversos bancos de dados disponíveis atualmente é feita pelo SGTE – Scientific Group Thermodata Europe^[69]. Kowalsky et al^[70] cita como os principais bancos de dados metalúrgicos acessíveis:

- CSIRO, (*Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization*), Austrália
- FACT, (*Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics*), Canadá^[71]

- HSC, Finlândia
- MANLABS, (Cambridge, Massachussets), Estados Unidos
- MTDATA, (National Physical Laboratory), Reino Unido^[72]
- THERDAS, (Departament of Theoretical Process Metallurgy (LTH), RWTH), Alemanha
- Thermo-Calc^[73], (Royal Institute of Technology^[74]) Suécia
- TERMODATA, França^[75].

Os modelos de escórias utilizados por estes sistemas de cálculo estão entre aqueles descritos nos modelos termodinâmicos de escórias, no tópico 2.2. A maior parte das avaliações de sistemas binários e multicomponentes foi feita pelos modelos quasi-químico e celular, respectivamente. Além disso, a maioria destas descrições foi feita usando apenas um pequeno número de parâmetros. Considerando-se a simplicidade destes dois modelos, é notável a capacidade de reprodução de diagramas destes softwares. Os melhores resultados obtidos com o uso dos modelos quasi-químicos podem ser explicados pelo menor número de termos de interação binários e ternários utilizados no modelo celular. Estes modelos, porém, não podem ser extrapolados formalmente para sistemas envolvendo fases metálicas.

Esta capacidade foi contemplada no modelo do duplo sub-reticulado, que permite também boa correlação entre dados calculados e experimentais. Apesar da fundamentação física deste modelo ser compreensível e aceitável, sua notação e a matemática envolvida são relativamente complicadas. A descrição simultânea de fases metálicas e de óxidos também foi possível com o modelo de solução associada. Esta última, porém, tem limitações dada a pequena quantidade de sistemas descritos por este modelo.

2.4.4 Thermo-Calc

O aplicativo Thermo-Calc é um pacote composto de software e banco de dados para cálculos termodinâmicos envolvendo equilíbrio entre fases, diagramas de fase, cálculos de transformação de fase e determinação de parâmetros termodinâmicos. Este aplicativo foi desenvolvido para utilização em sistemas termodinâmicos complexos nos campos de estudo da metalurgia, química, ciência dos materiais, desenvolvimento de ligas, geoquímica, semicondutores, entre outros, dependendo do banco de dados ao qual o software esteja conectado. O desenvolvimento conceitual foi baseado no estudo de Matts Hillert^[65] e implementado por Bo Jansson, conforme descrito em sua tese^[66]. Esta técnica permite maior flexibilidade de cálculo através da entrada direta de parâmetros e condições de contorno para diversas situações de equilíbrio termodinâmico. É possível realizar cálculos e construir diagramas com diversos parâmetros além da composição química como, por exemplo, atividades e potenciais químicos dos componentes, volumes, entalpias e entropias. O Thermo-Calc foi desenhado para trabalhar com sistemas multicomponente de até 40 componentes.

O software é desenhado de maneira modular, onde cada módulo apresenta aplicações específicas^[67]. O módulo TDB é utilizado para se extrair dados das bases termodinâmicas do sistema. O módulo GES (Gibbs Energy System) é usado para listar informações do sistema em dados termodinâmicos e cinéticos, bem como manipulá-los interativamente, possibilitando inclusive a entrada de novos dados que podem ser de grande utilidade para aplicações em áreas específicas de conhecimento em que o banco de dados público não atende com tanta precisão. O módulo POLY permite o cálculo de equilíbrios heterogêneos para vários sistemas, e seu pós-processador, o módulo POST, torna possível a construção de diversos diagramas de fase ou diagramas de propriedades. O módulo PARROT é desenhado para prover uma ferramenta de análise

de dados experimentais. Os módulos BIN e TERN, para criação de diagramas de fase binários e ternários, respectivamente, permitem a construção simples de diagramas de equilíbrio a partir de algumas informações diretas fornecidas pelo usuário de maneira objetiva.

É possível ao usuário construir seus próprios módulos a partir de informações compiladas, utilizando a interface TQ, que foi desenvolvida para cálculos de propriedades orientadas a aplicação ou simulações de processo.

O módulo utilizado para o cálculo de equilíbrios é o módulo POLY, que permite o cálculo de variados tipos de equilíbrios e diagramas de fase. Cada uma das condições de contorno necessárias pode ser especificada individualmente. A seguir apresenta-se uma lista de exemplos de condições de contorno empregadas^[68]:

- Valores de volume, temperatura, pressão, entalpias e entropias, etc.
- Atividades ou potenciais químicos dos componentes
- Composição total em número de moles ou massa ou em fração de massa ou molar
- Especificação de algumas ou todas as fases estáveis
- Algumas composições ou constituições de fase
- Funções de variáveis de estado

A obtenção de resultados consistentes é realizada por meio de métodos de cálculo, mas também depende de bancos de dados e de modelos aderentes aos fenômenos envolvidos no processo. Dentre os diversos modelos implementados no módulo GES destacam-se os seguintes^[68], aplicáveis no modelamento termodinâmico de escórias:

- Modelo do duplo sub-reticulado para líquidos iônicos
- Modelo de Kapoor-Frohberg-Gaye para óxidos líquidos

- Modelo modificado para soluções diluídas

Trabalhos desenvolvidos especificamente em relação ao modelamento de óxidos e escórias ácidas e básicas foram realizados por grupos de pesquisa para solucionar problemas referentes aos modelos implementados nos softwares. Hallstedt et al^[76] realizaram um modelamento utilizando o modelo do duplo sub-reticulado iônico, focado nos problemas enfrentados ao se modelar escórias ácidas e básicas contendo óxidos juntamente com silicatos. Um refinamento do tratamento dos dados implantado no Thermo-Calc é apresentado neste trabalho^[76]. Posteriormente, um grupo liderado por Hillert encarregou-se do desenvolvimento de formulações apropriadas para o tratamento de modelos de óxidos. O trabalho deste grupo descreveu e discutiu os principais problemas na implementação de modelos para a descrição de soluções de óxidos nos softwares termodinâmicos Thermo-Calc e Chemsage^[77].

O banco de dados utilizado para o desenvolvimento de modelos de escória foi o banco de dados SLAG, banco de dados de escórias contendo Fe do IRSID^[67]. Este considera escória líquida e fases óxidas condensadas do sistema Al_2O_3 -CaO-FeO-Fe₂O₃-MgO-SiO₂, incluindo dados para Na, Cr, Ni, P e S.

3 Objetivos

O principal objetivo deste trabalho é a elaboração de um modelo termodinâmico para escórias de sistemas quaternários do tipo $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-X}$, baseado no modelo do duplo sub-reticulado desenvolvido pelo IRSID. As escórias utilizadas para a formulação do modelo são do sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CrO}_x$. O modelo desenvolvido poderá também ser aplicado para a determinação da atividade de óxidos em outros sistemas quaternários de escória.

Outro objetivo é desenvolver uma aplicação do software Thermo-Calc para estudo de sistemas quaternários de escória, dentro de um conjunto de condições específicas, baseadas em observações experimentais.

4 Metodologia

O sistema escolhido para servir como base do modelamento termodinâmico foi o sistema quaternário CaO-SiO₂-Al₂O₃-Cr₂O₃. Para o ajuste das variáveis envolvidas no modelo termodinâmico foram realizados experimentos em escala de laboratório para a obtenção de dados referentes à redução dos óxidos de Cr presentes no sistema. Como elementos redutores da escória utilizou-se C e Si.

Neste tópico serão abordados os seguintes temas:

- 4.1. Preparação da escória sintética.
- 4.2. Fabricação dos cadinhos de alumina.
- 4.3. Descrição do aparato experimental utilizado.
- 4.4. Descrição dos experimentos de redução do Cr presente nas escórias sintéticas.

4.1 Preparação da escória sintética

As escórias utilizadas para a realização dos experimentos têm duas composições químicas distintas, tendo uma delas basicidade 0,5 e a outra basicidade 1,0. O conceito de basicidade utilizado foi o apresentado abaixo^[31]:

$$B = \frac{CaO + MgO}{Al_2O_3 + SiO_2} \quad \text{Eq 55}$$

Para a preparação destas escórias foram utilizados reagentes de laboratório de elevada pureza, minimizando-se o efeito de impurezas que poderiam conduzir à formação de fases indesejadas. Ambas as escórias tiveram sua composição balanceada entre CaO-SiO₂-Al₂O₃-Cr₂O₃, objetivando-se sempre 20% de Cr₂O₃ e a basicidade desejada. As escórias foram pré-fundidas em forno tipo mufla utilizando-se cadinhos de platina, e

posteriormente moídas manualmente para garantir maior homogeneidade da composição química e das fases presentes. Ao se fazer o balanceamento químico das escórias observou-se a temperatura liquidus da composição desejada, para garantir a perfeita fusão da escória durante os experimentos. Para se estimar as temperaturas liquidus das escórias produzidas foram utilizados diagramas ternários. Os diagramas disponíveis na literatura^[70] não apresentam nenhum corte ou projeção do sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃-Cr₂O₃, portanto optou-se por normalizar a composição da escória para 100% no diagrama CaO-SiO₂-Al₂O₃ e posteriormente fazer uma inferência da influência do Cr₂O₃ na temperatura liquidus a partir dos sistemas CaO-SiO₂-Cr₂O₃ e Cr₂O₃-SiO₂-MgO. Esta aproximação foi feita de forma simplificada, apenas para se avaliar a fusão total ou parcial da escória nas temperaturas de ensaio. Buscou-se utilizar duas basicidades diferentes: 0,5 e 1,0. As tabelas 2 a 4 apresentam as composições calculadas para estas basicidades. As figuras 6 e 7^[70] apresentam os diagramas de equilíbrio utilizados para a estimativa da temperatura liquidus com os pontos normalizados para 100%.

Tabela 2 – Aproximações de composição química (normalizadas para 100%) da escória para a estimativa da temperatura liquidus com o diagrama CaO-SiO₂-Al₂O₃

Escória	Basicidade	CaO (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Temperatura liquidus estimada (°C)
A	0,5	33,38	54,13	12,50	1350
B	1,0	50,00	37,50	12,50	1400

Tabela 3 – Aproximações de composição química (normalizadas para 100%) da escória para a estimativa da temperatura liquidus com o diagrama CaO-SiO₂-Cr₂O₃

Escória	Basicidade	CaO (%)	SiO ₂ (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	Temperatura liquidus estimada (°C)
A	0,5	29,7	48,1	22,2	2000
B	1,0	33,3	44,5	22,2	1950

Tabela 4 – Aproximações de composição química (normalizadas para 100%) da escória para a estimativa da temperatura liquidus com o diagrama Cr₂O₃-SiO₂-MgO

Escória	Basicidade	Cr ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	MgO* (%)	Temperatura liquidus estimada (°C)
A	0,5	22,2	48,1	29,7	1600
B	1,0	22,2	33,3	66,6	2000

* aproximação considerando-se o teor de CaO da escória

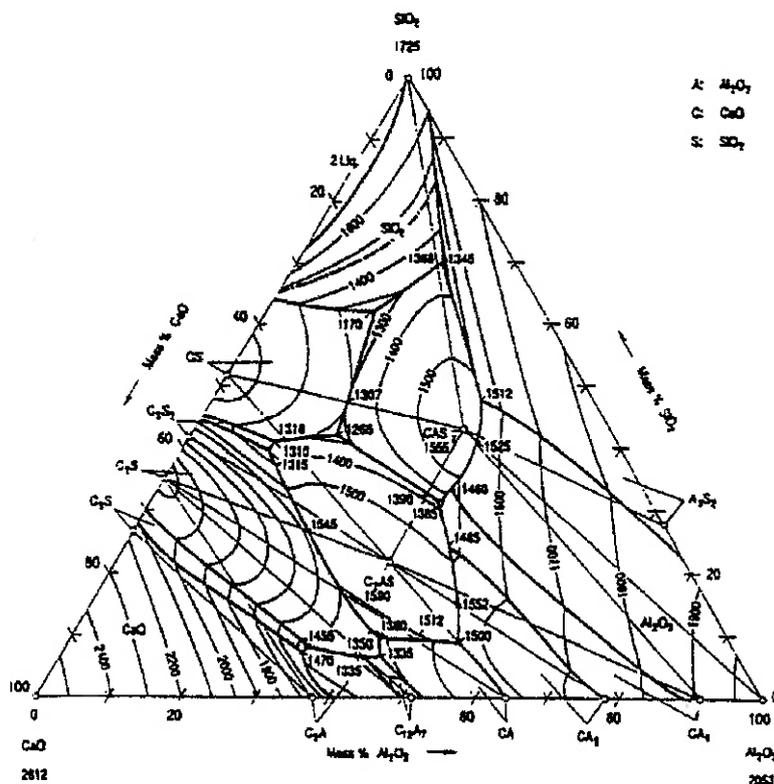


Figura 6 – Diagrama de fases CaO-SiO₂-Al₂O₃^[70]

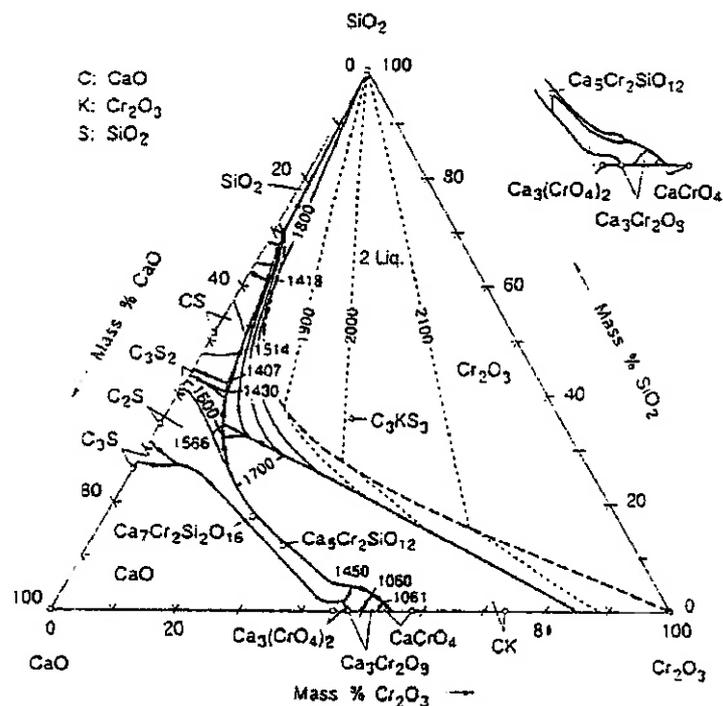


Figura 7 – Diagrama de fases CaO-SiO₂-Cr₂O₃^[70]

Os sistemas Cr₂O₃-SiO₂-MgO e CaO-SiO₂-Al₂O₃-Cr₂O₃-MgO também foram considerados para a inferência da influência do Cr₂O₃ na temperatura liquidus da escória, confirmando o aumento da temperatura liquidus em função do teor deste óxido. Esta inferência deve ser tomada apenas como qualitativa, uma vez que estes sistemas apresentam também MgO, componente que também contribui para a elevação da temperatura liquidus, e nem sempre apresentam Al₂O₃, que atua como fundente, diminuindo a temperatura liquidus. Os diagramas de fases dos sistemas Cr₂O₃-SiO₂-MgO e CaO-SiO₂-Al₂O₃-Cr₂O₃-MgO são apresentados nas figuras 8 e 9^[70].

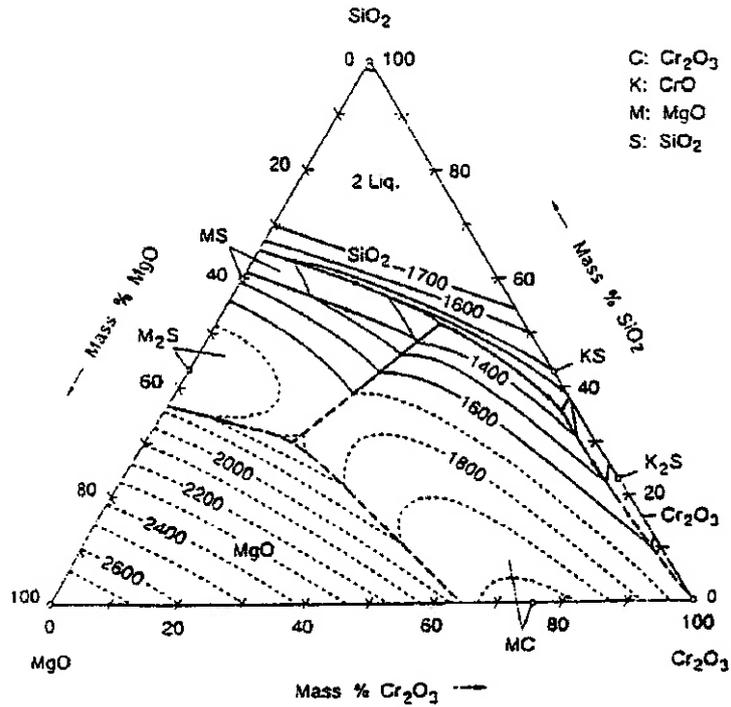


Figura 8 – Diagrama de fases $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ ^[70]

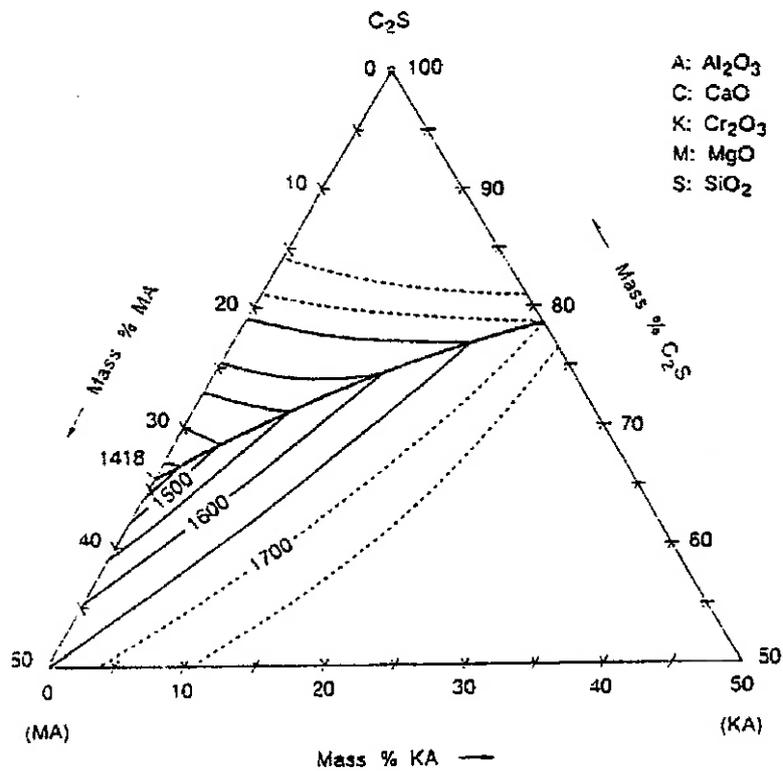


Figura 9 – Diagrama de fases $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ ^[70]

A partir destes dados foi possível escolher as composições químicas das escórias. As composições químicas utilizadas são apresentadas na tabela 5:

Tabela 5 – Composição química das escórias utilizadas (% em peso)

Escória	Basicidade	CaO (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	Liquidus estimada (°C)
A	0,5	26,7	43,3	10,0	20,0	1600°C
B	1,0	40,0	30,0	10,0	20,0	1300°C

4.2 Fabricação dos Cadinhos de Alumina

Cadinhos de alumina puros (99,7%) foram utilizados como recipientes para o aço líquido durante a montagem experimental. Para a fabricação destes cadinhos utilizou-se metodologia desenvolvida por Nolasco-Sobrinho^[1]. Estes cadinhos foram produzidos a partir de barbotina, que é uma mistura física composta de alumina (99,7%), dispersante à base de metacrilato de amônia e água deionizada, apresentando 40% de sólidos.

Os cadinhos verdes foram moldados em moldes de gesso, inicialmente preenchidos completamente com a barbotina. Quando uma parede de aproximadamente 5mm de espessura de alumina sólida se formava nas paredes do molde o resto da barbotina era removido, formando, assim, o interior vazio do cadinho. A parede de alumina formava-se pela absorção da água da barbotina pelo molde de gesso.

Após a moldagem dos cadinhos verdes, estes foram colocados em estufa a 100°C por 12 horas para eliminação de umidade, sendo posteriormente sinterizados a 1600°C. As dimensões médias do cadinho eram 107 ± 2 mm de altura e 54 ± 1 mm de diâmetro interno.

4.3 Descrição do Aparato Experimental Utilizado

Para esta montagem experimental utilizou-se um forno tipo tubular em escala de laboratório, aquecido por indução. Este equipamento do fabricante *Lindberg Blue*, modelo STF54434C, com temperatura de trabalho até 1700°C e elementos de aquecimento de dissiliceto de molibdênio, era originalmente um forno horizontal. Ele foi adaptado para utilização na posição vertical, sendo que a principal alteração consistiu no reposicionamento das resistências.

Este forno foi conectado a um controlador de temperatura *Lindberg Blue*, modelo CC59256PCOMC, programável, com capacidade para 16 programas. A montagem e calibração foram realizadas e descritas por Nolasco-Sobrinho^[1]. Os parâmetros elétricos utilizados no forno foram: tensão de trabalho de 208/240V e frequência de 50/60Hz, resultando numa potência de 5000W. As dimensões externas do forno eram 406mm de largura, 483mm de comprimento e 559mm de altura. O equipamento estava instalado no laboratório de resíduos sólidos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. A figura 10 mostra o aspecto externo do aparato experimental utilizado.



Figura 10 – Aparato experimental utilizado nos ensaios de redução de óxido de cromo em escórias^[1]

Um tubo de alumina com 99,7% de pureza foi utilizado como retorta nesta montagem experimental. As dimensões do tubo eram 808mm de comprimento, 69mm de diâmetro externo e 9mm de espessura. Um flange de aço inoxidável foi montado na extremidade inferior do tubo, permitindo o controle da atmosfera no interior do forno. Dentro do tubo havia um suporte de material refratário para apoio e posicionamento do cadinho durante os experimentos. A altura do cadinho dentro do forno foi definida a partir de levantamento do perfil térmico do forno^[1]. A figura 11 apresenta um diagrama esquemático desta montagem.

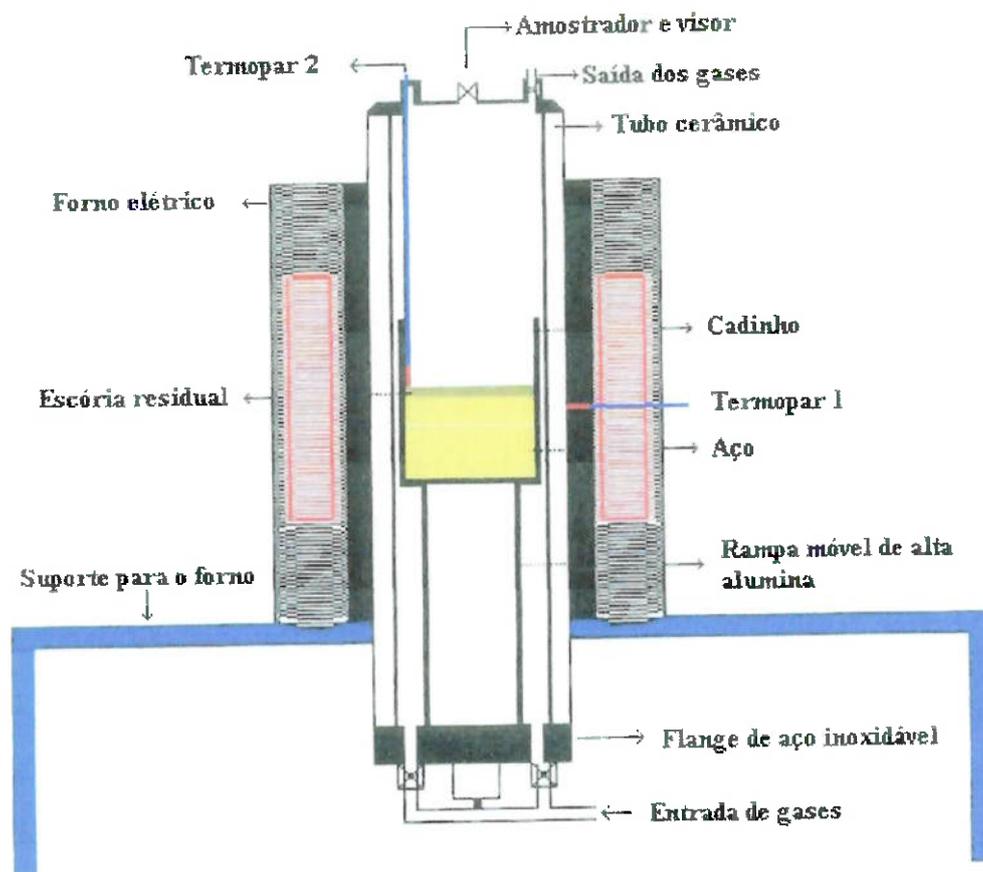


Figura 11 – Diagrama esquemático do aparato experimental^[1]

4.4 Experimentos de Redução do Cr Presente nas Escórias

4.4.1 Preparação da carga metálica

Para cada um dos experimentos de redução do óxido de Cr da escória foram preparadas cargas de aproximadamente 350g de aço de composição química conforme SAE 1020^[78]. Juntamente com aço era adicionado na carga fria o elemento redutor de escória. Estas cargas foram preparadas nos cadinhos de alumina descritos anteriormente. Na tabela 6 tem-se a composição química do aço utilizado.

Tabela 6 – Composição química do aço utilizado (% em peso)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Al	Cu
0,16	0,10	0,38	0,012	0,008	0,02	0,01	0,01	0,015	0,11

Os elementos redutores de escória utilizados foram C e Si. O C foi adicionado na forma de grafite com 98% contida e o Si na forma de FeSi75 com 70,56% contido. As composições químicas destes reagentes são mostradas nas tabelas 7 e 8:

Tabela 7 – Composição química do FeSi75 utilizado nos experimentos

Elemento	Si	Ca	Al	P	S	C	Ti
Teor % em massa	70,560	0,930	0,420	0,032	0,007	0,048	0,033

Tabela 8 – Composição química da grafite utilizada nos experimentos

Elemento	C	S
Teor % em massa	98,200	0,320

4.4.2 Fusão da carga e controle de temperatura

Para toda a série de experimentos realizada o forno foi ligado uma única vez, sendo mantido a 900°C enquanto não estava em operação. Este procedimento foi adotado para a proteção das resistências de dissiliceto de molibdênio, muito sensíveis a variações de temperatura. Em cada corrida experimental a retorta era inicialmente purgada com argônio e partir daí um fluxo contínuo de argônio mantinha atmosfera inerte dentro do forno. Em seguida o cadinho contendo a carga metálica era carregado no o forno à cerca de 900°C para eliminar risco de choque térmico no cadinho de alumina. Por um programa estabelecido no controlador do forno, a temperatura era elevada até 1600°C (temperatura do ensaio), com uma taxa máxima de aquecimento de 10°C/min (limitada pela sensibilidade das resistências). Por uma análise realizada utilizando um termopar, observou-se que após a estabilização da temperatura do forno a 1600°C (medida pelo

termopar 1, posicionado na retorta de alumina conforme figura 11). o banho metálico demorava cerca de 45 minutos para atingir a mesma temperatura (medida pelo termopar 2, posicionado no cadinho de alumina conforme figura 11) . Adotou-se, portanto, o tempo 60 minutos entre a estabilização do forno à 1600°C e o início dos experimentos visando garantir a homogeneização do banho, e eliminou-se a utilização do termopar 2. Ao final do experimento, a temperatura do forno era reduzida a 900°C, permitindo um novo carregamento para a próxima corrida experimental. Esta diminuição de temperatura era também feita utilizando-se um programa do controlador do forno que limitava a queda de temperatura à 10°C/min. Assim, um ciclo completo de uma corrida experimental demorava cerca de 5 horas, conforme apresentado na tabela 9.

Tabela 9 – Tempos aproximados para uma corrida experimental

Atividade	Tempo Aproximado (horas)
Aquecimento até 1500°C	1,0
Aquecimento de 1500°C a 1600°C	1,5
Estabilização da temperatura do banho	1,0
Coleta de amostras	0,5
Resfriamento até 900°C	1,0
Tempo Total	5,0

4.4.3 Ensaio sistemáticos

O procedimento experimental consistiu na adição de escória sintética pré-fundida ao banho metálico de aço SAE 1020 com o respectivo redutor de escória dissolvido, e na retirada de amostras de aço para análise de composição química em intervalos definidos.

A quantidade de escória utilizada em todos os experimentos manteve a relação escória/metalo de 1:20, o que resultou em aproximadamente 20g de escória por corrida. Para a adição da escória diretamente sobre o banho fundido, toda a massa de escória era colocada sobre uma navícula de alumina. Em seguida um tubo de aço inoxidável com paredes de 2 mm de espessura era introduzido no forno chegando próximo ao nível do banho. Este tubo era dotado de um funil em sua extremidade externa, por onde a escória era introduzida pelo basculamento manual na navícula. Assim, a escória era transferida quantitativamente para a superfície do banho metálico. Ao término desta operação, o tubo de aço inoxidável era removido do forno. A fusão da escória ocorria em alguns segundos, sendo o final de fusão visualmente detectável, momento no qual o cronômetro era disparado. Os intervalos para retirada de amostras são apresentados na tabela 10. A partir da amostra cinco, caso uma amostra falhasse (por falha operacional ou do amostrador), uma nova amostra era retirada no minuto seguinte.

Tabela 10 – Tempos padrão de retirada de amostra nos ensaios

Amostra	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Tempo (minutos)	0:30	1:00	1:30	2:00	3:00	5:00	8:00	11:00	14:00	17:00

Para a amostragem foram utilizados amostradores comerciais na forma de tubo de quartzo sob vácuo, introduzidos à cerca de 25 mm de profundidade no banho. As dimensões aproximadas do amostrador eram 132 mm de comprimento por 4mm de diâmetro, produzindo amostras de em média 6,07g.

A análise do aço foi realizada em laboratório químico, utilizando o equipamento LECO CS-244 e técnicas por via úmida. A tabela 11 apresenta o método utilizado para análise de cada um dos elementos químicos:

Tabela 11 – Métodos utilizados nas análises químicas do aço

Elemento	Método	Erro de medida
C	Perda por Calcinação	0,005
S	Perda por Calcinação	0,005
Si	Gravimetria	0,010
Cr	Colorimétrico	0,020

Os experimentos realizados utilizaram as duas basicidades de escória, com os dois redutores de escória (C e FeSi75), adicionados em proporção estequiométrica ao óxido de cromo presente na escória e com 20% de excesso de redutor. Considerando todas as possíveis combinações, têm-se oito experimentos, conforme esquematizado na tabela 12.

Tabela 12 – Diagrama de programação dos ensaios sistemáticos

Redutor	Quantidade	Escória de Basicidade 0,5	Escória de Basicidade 1,0
FeSi75	Estequiométrico	1	5
	20% de excesso	2	6
C	Estequiométrico	3	7
	20% de excesso	4	8*

Devido a problemas operacionais não foi possível a realização do experimento 8. Cerca de 80% da escória foi removida pelo amostrador de aço na retirada da primeira amostra, não apresentando recuperação significativa de Cr. Este desvio operacional foi desconsiderado nos resultados. Pela indisponibilidade de escória sintética de basicidade 1,0 não foi possível repetir o experimento 8.

5 Resultados e Discussão

Este capítulo tem por objetivo a apresentação e discussão dos resultados dos ensaios realizados e dos dados para a redução dos óxidos de cromo presentes nas escórias utilizadas.

5.1 Resultados Experimentais

Os experimentos realizados estão esquematizados na tabela 13, na qual se indica o número do experimento, tipo e basicidade da escória, tipo e quantidade do redutor utilizado. Na tabela 14 apresenta-se a descrição detalhada da carga feita e da quantidade de escória utilizada em cada experimento. Esta tabela resume os valores totais adicionados, conforme descrito no capítulo de metodologia.

Tabela 13 – Descrição esquemática dos experimentos realizados

Exp.	Escória	Basicidade da escória	Redutor	Adição de redutor	Identificação
1	A	0,5	Si	Estequiométrica	Escória A – Si est.
2	A	0,5	Si	20% de Excesso	Escória A – Si est. + 20%
3	A	0,5	C	Estequiométrica	Escória A – C est.
4	A	0,5	C	20% de Excesso	Escória A – C est. + 20%
5	B	1,0	Si	Estequiométrica	Escória B – Si est.
6	B	1,0	Si	20% de Excesso	Escória B – Si est. + 20%
7	B	1,0	C	20% de Excesso	Escória B – C + 20%

Tabela 14 – Cargas preparadas e escórias utilizadas por experimento

Experimento	Aço SAE 1020 (g)	Grafite 98 (g)	FeSi75 (g)	Escória A (g)	Escória B (g)
1	355,40	0,00	1,37	17,50	0,00
2	355,82	0,00	1,65	17,50	0,00
3	354,96	0,42	0,00	17,50	0,00
4	354,98	0,51	0,00	17,50	0,00
5	303,77	0,00	1,17	0,00	15,00
6	303,61	0,00	1,41	0,00	15,00
7	302,95	0,51	0,00	0,00	15,00

Para os ensaios com escória tipo B as cargas foram reduzidas dado o maior volume específico desta escória no estado pré-fundido, o que dificultava o ensaio nas condições disponíveis. Assim, optou-se por manter a relação massa de escória / massa de aço.

Amostras de aço foram retiradas conforme os intervalos previstos no capítulo de metodologia. A amostragem real e os resultados em termos de porcentagem em peso para os elementos C, Si e Cr são apresentados a seguir. Nesta apresentação, os intervalos de tempo correspondem aos tempos decorridos após a fusão da escória sintética.

5.1.1 Ensaios com Escória de Basicidade 0,5 (escória A)

A primeira série de ensaios foi realizada com escória de basicidade 0,5. Os resultados obtidos nesta primeira série de ensaios são apresentados a seguir.

Ensaio 1 – Escória A – Si est.

O ensaio com escória de basicidade 0,5 utilizando quantidade estequiométrica de silício como redutor de escória obteve os resultados apresentados na tabela 15.

Tabela 15 – Resultados de análise química do aço para o ensaio 1.

Escória A - Si est.			
Tempo	C (% em peso)	Si (% em peso)	Cr (% em peso)
00:00	0,160	0,372	0,01
00:30	0,065	0,250	0,10
01:00			
01:30			
02:00	0,066	0,228	
03:00	0,065	0,213	0,26
05:00	0,063	0,216	0,31
08:00	0,067	0,212	0,33
11:00	0,069	0,204	0,38
14:00	0,066	0,192	0,42
17:00			
18:00	0,066	0,192	0,42

Estes resultados são também ilustrados pela figura 12.

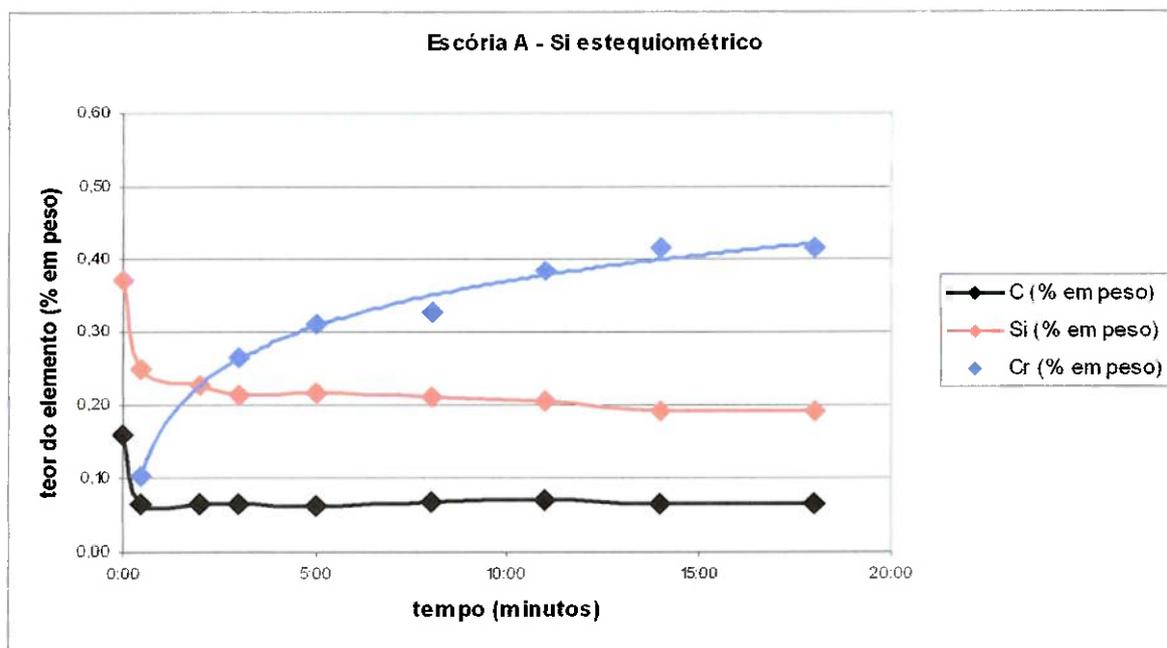


Figura 12 – Variação dos teores de C, Si e Cr em função do tempo para o ensaio 1

Ensaio 2 – Escória A – Si est. + 20%

O ensaio com escória de basicidade 0,5 utilizando silício em excesso de 20% em relação ao estequiométrico como redutor de escória obteve os resultados apresentados na tabela 16.

Tabela 16 – Resultados de análise química do aço para o ensaio 2.

Escória A - Si est.+ 20%			
Tempo	C (% em peso)	Si (% em peso)	Cr (% em peso)
00:00	0,160	0,427	0,01
00:30			
01:00	0,065	0,287	0,13
01:30	0,066	0,290	0,16
02:00	0,070	0,259	0,23
03:00	0,066	0,261	0,25
05:00	0,065	0,245	0,33
08:00	0,063	0,247	0,39
11:00	0,067	0,243	0,41
14:00	0,069	0,235	0,48
17:00	0,066	0,221	0,52

Estes resultados são também ilustrados pela figura 13.

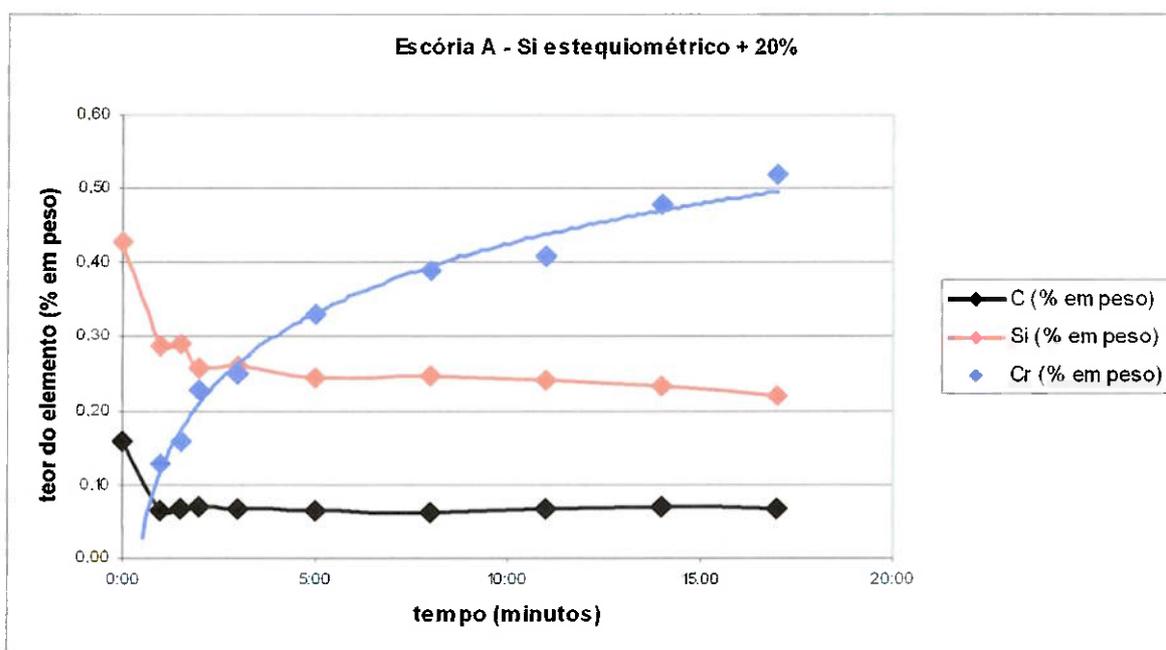


Figura 13 – Variação dos teores de C, Si e Cr em função do tempo para o ensaio 2.

Ensaio 3 – Escória A – C est.

O ensaio com escória de basicidade 0,5 utilizando quantidade estequiométrica de carbono como redutor de escória obteve os resultados apresentados na tabela 17.

Tabela 17 – Resultados de análise química do aço para o ensaio 3.

Escória A - C est.			
Tempo	C (% em peso)	Si (% em peso)	Cr (% em peso)
00:00	0,276	0,100	0,01
00:30	0,156	0,058	0,13
01:00	0,152	0,051	0,08
01:30	0,151	0,044	0,10
02:00	0,153	0,043	0,15
03:00	0,154	0,035	0,17
05:00	0,160	0,075	0,23
08:00	0,151	0,043	0,26
11:00	0,154	0,071	0,31
14:00	0,138	0,049	0,38
17:00	0,120	0,059	0,40
25:00	0,102	0,060	0,46

Estes resultados são também ilustrados pela figura 14.

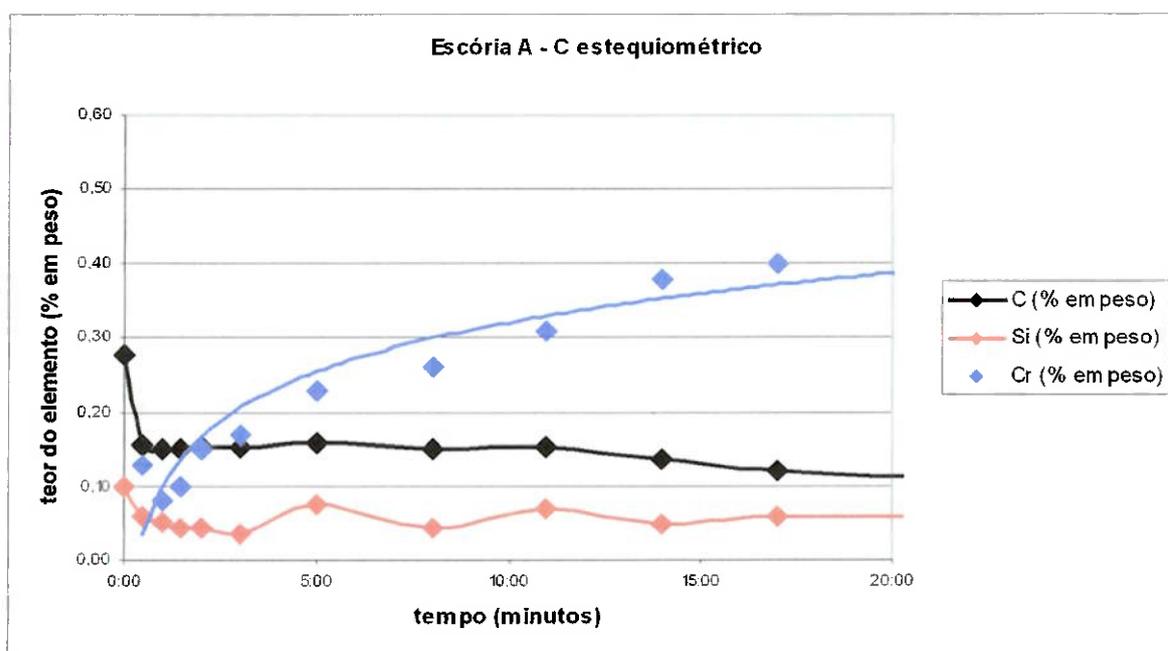


Figura 14 – Variação dos teores de C, Si e Cr em função do tempo para o ensaio 3.

Ensaio 4 – Escória A – C est. + 20%

O ensaio com escória de basicidade 0,5 utilizando carbono em excesso de 20% em relação ao estequiométrico como redutor de escória obteve os resultados apresentados na tabela 18.

Tabela 18 – Resultados de análise química do aço para o ensaio 4.

Escória A - C est.+ 20%			
Tempo	C (% em peso)	Si (% em peso)	Cr (% em peso)
00:00	0,301	0,100	0,01
00:30	0,204	0,058	0,16
01:00	0,199	0,051	0,10
01:30	0,198	0,044	0,12
02:00	0,200	0,043	0,18
03:00	0,201	0,035	0,20
05:00	0,209	0,075	0,28
08:00	0,198	0,043	0,31
11:00	0,201	0,071	0,37
14:00	0,181	0,049	0,46
17:00	0,157	0,059	0,48

Estes resultados são também ilustrados pela figura 15.

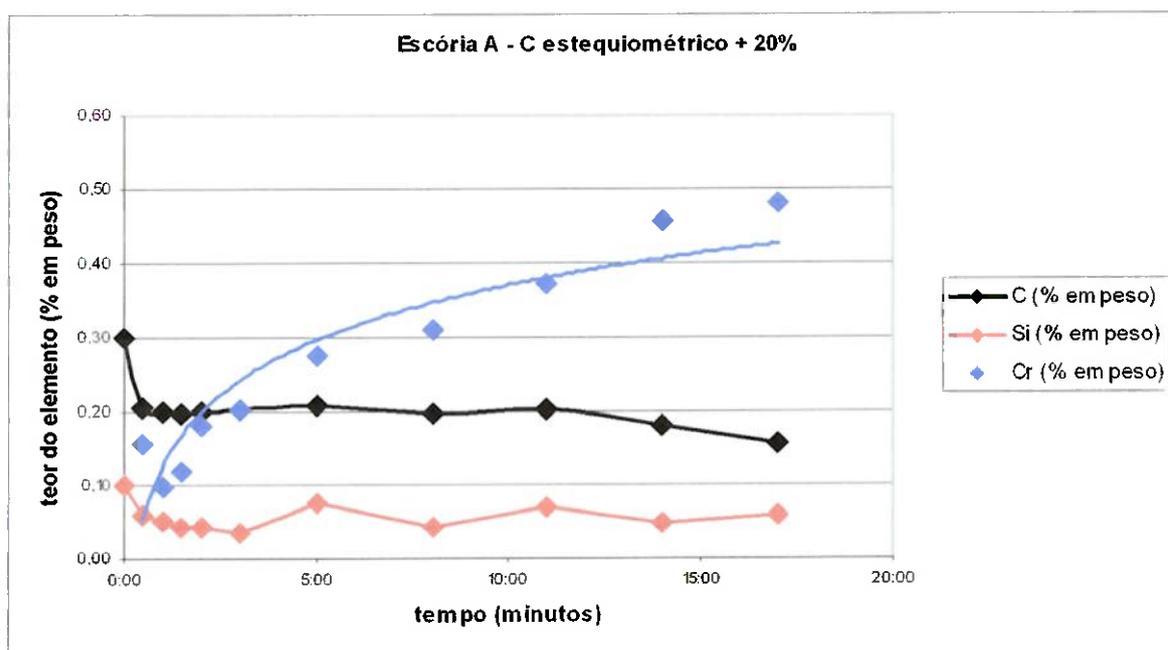


Figura 15 – Variação dos teores de C, Si e Cr em função do tempo para o ensaio 4.

5.1.2 Ensaios com Escória de Basicidade 1,0 (escória B)

A segunda série de ensaios foi realizada com escória de basicidade 1,0. Os resultados obtidos nesta segunda série de ensaios são apresentados a seguir.

Ensaio 5 – Escória B – Si est.

O ensaio com escória de basicidade 1,0 utilizando quantidade estequiométrica de silício como redutor de escória obteve os resultados apresentados na tabela 19.

Tabela 19 – Resultados de análise química do aço para o ensaio 5.

Escória B - Si est.			
Tempo	C (% em peso)	Si (% em peso)	Cr (% em peso)
00:00	0,160	0,371	0,01
00:30	0,068	0,080	
01:00			
01:30	0,066	0,073	0,16
02:00	0,069	0,070	0,18
03:00	0,064	0,070	0,22
05:00	0,062	0,071	0,25
08:00	0,064	0,063	0,26
11:00	0,070	0,064	0,26
14:00	0,062	0,079	0,28
17:00	0,067	0,090	0,34

Estes resultados são também ilustrados pela figura 16.

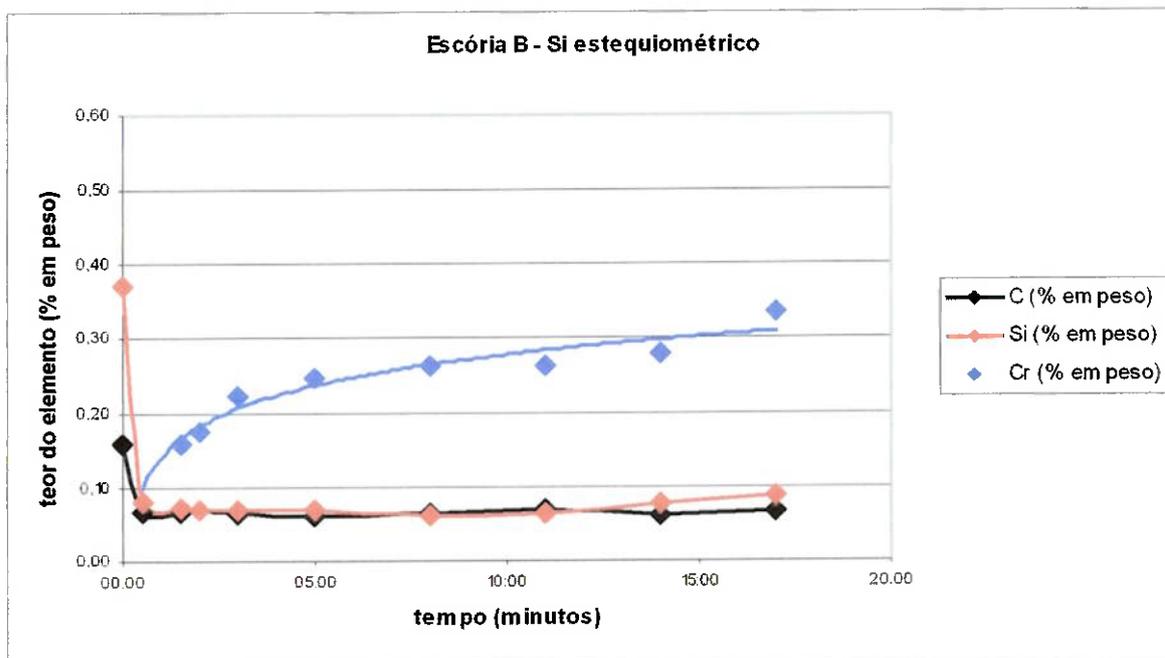


Figura 16 – Variação dos teores de C, Si e Cr em função do tempo para o ensaio 5.

Ensaio 6 – Escória B – Si est. + 20%

O ensaio com escória de basicidade 1,0 utilizando silício em excesso de 20% em relação ao estequiométrico como redutor de escória obteve os resultados apresentados na tabela 20.

Tabela 20 – Resultados de análise química do aço para o ensaio 6.

Escória B - Si est.+ 20%			
Tempo	C (% em peso)	Si (% em peso)	Cr (% em peso)
00:00	0,160	0,427	0,01
00:30	0,068	0,114	
01:00			
01:30	0,066	0,105	0,20
02:00	0,069	0,101	0,22
03:00	0,064	0,100	0,28
05:00	0,062	0,102	0,31
08:00	0,064	0,090	0,33
12:00	0,070	0,092	0,33
14:00	0,062	0,114	0,35
17:00	0,067	0,129	0,42

Estes resultados são também ilustrados pela figura 17.

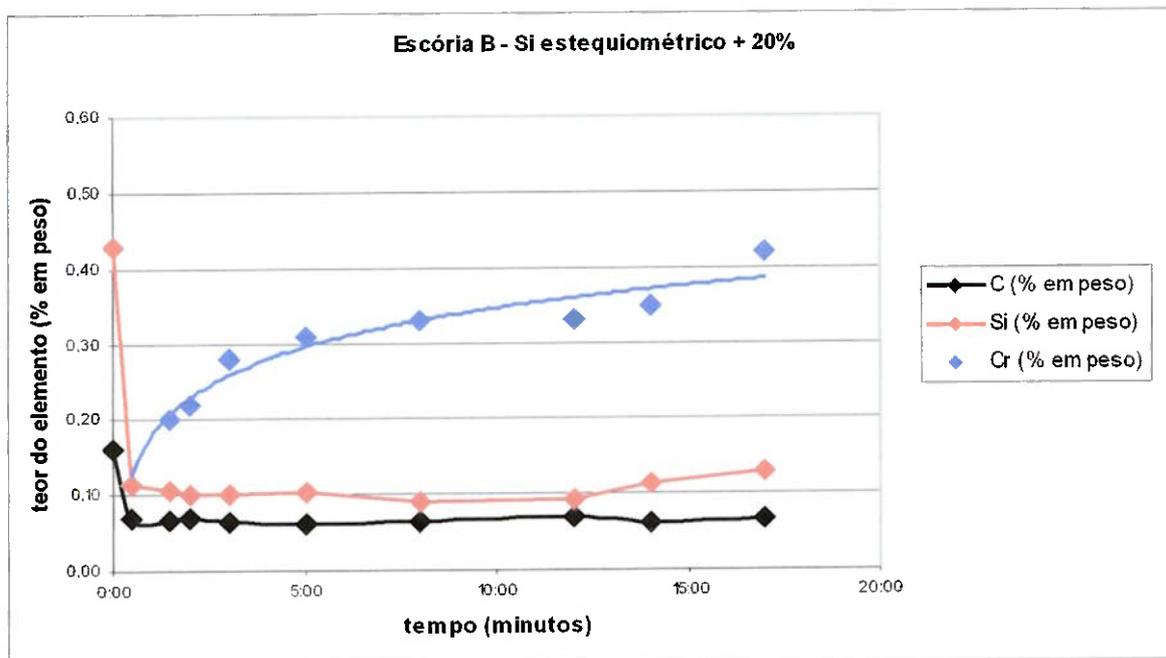


Figura 17 – Variação dos teores de C, Si e Cr em função do tempo para o ensaio 6.

Ensaio 7 – Escória B – C est. + 20%

O ensaio com escória de basicidade 1,0 utilizando carbono em excesso de 20% em relação ao estequiométrico como redutor de escória obteve os resultados apresentados na tabela 21.

Tabela 21 – Resultados de análise química do aço para o ensaio 7.

Escória B – C est.+ 20%			
Tempo	C (% em peso)	Si (% em peso)	Cr (% em peso)
00:00	0,325	0,100	0,01
00:30	0,115	0,144	0,07
01:00	0,112	0,141	0,04
01:30	0,100	0,076	
02:00	0,101	0,109	0,08
03:00	0,102	0,131	0,09
05:00	0,128	0,190	0,12
08:00	0,100	0,106	0,13
11:00	0,102	0,118	0,16
14:00	0,093	0,137	0,19
17:00	0,082	0,185	0,20

Estes resultados são também ilustrados pela figura 18.

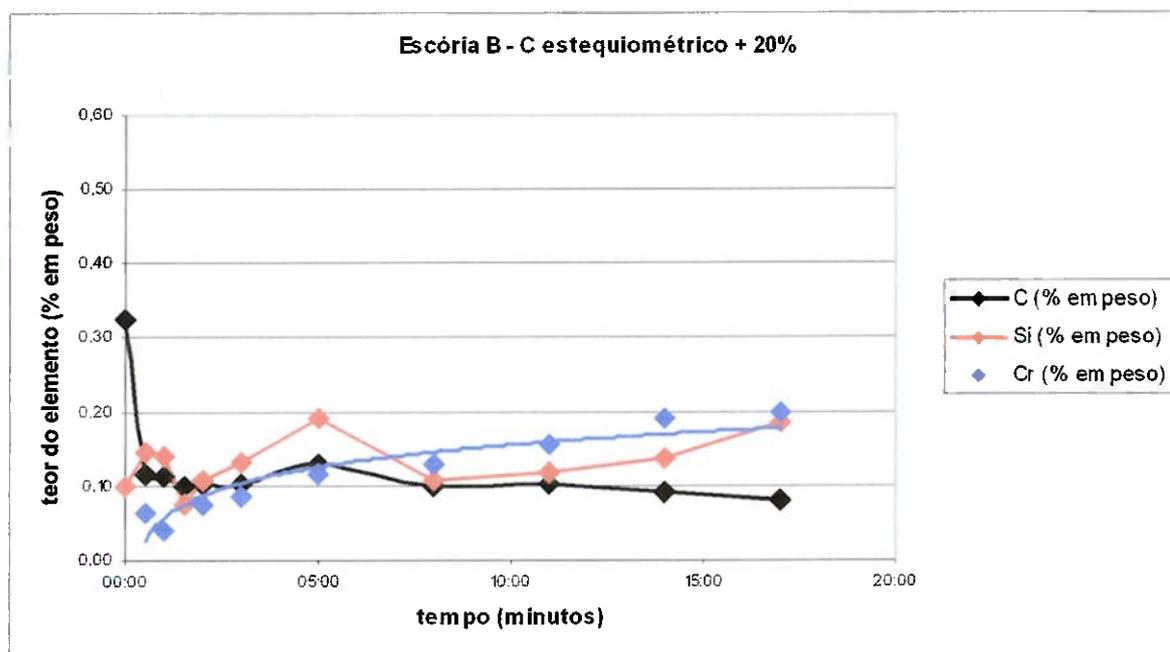


Figura 18 – Variação dos teores de C, Si e Cr em função do tempo para o ensaio 7.

5.1.3 Avaliação Qualitativa dos Resultados Obtidos

Para uma análise qualitativa dos resultados experimentais obtidos, foram elaboradas curvas da variação do teor de Cr no aço em função do tempo de diferentes ensaios, visando a comparação dos efeitos da basicidade da escória do tipo e da quantidade de redutor utilizado.

5.1.3.1 Influência do tipo e quantidade de redutor de escória

Para a avaliação da influência do tipo e quantidade do redutor, os dados foram estratificados de modo a manter-se fixa a basicidade de escória. As figuras 19 e 20 mostram as curvas de variação do teor de Cr no aço em função do tempo para os ensaios realizados com as escórias A (basicidade 0,5) e B (basicidade 1,0), respectivamente.

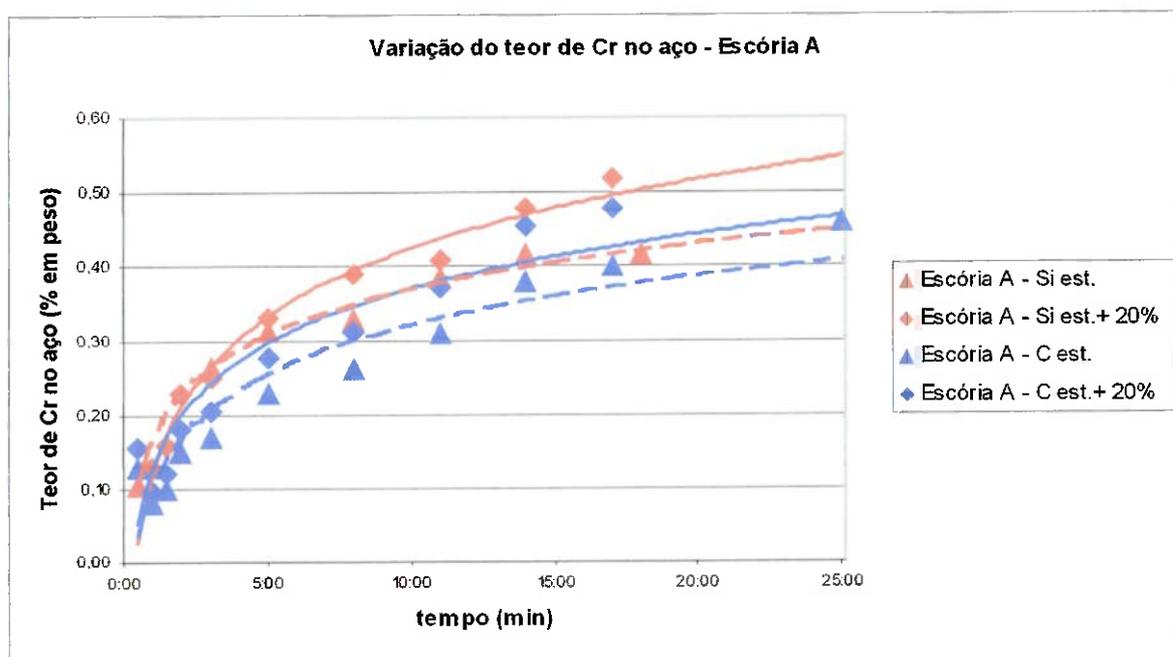


Figura 19 – Variação do teor de Cr no aço em função do tempo nos ensaios com escória de basicidade 0,5 (escória A).

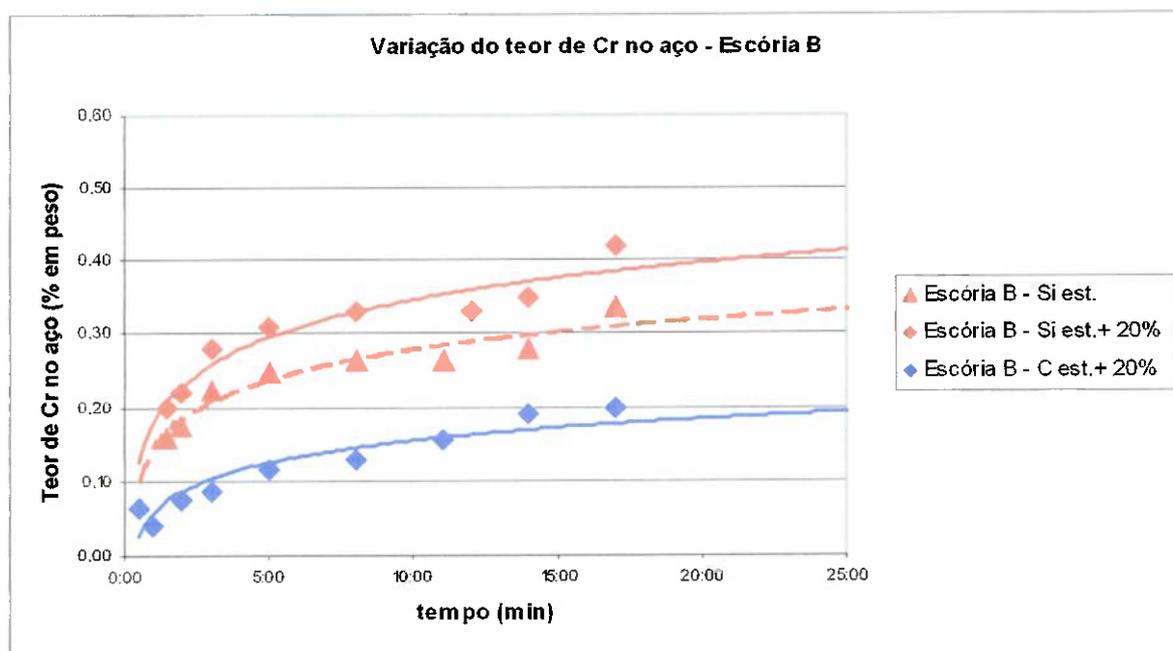
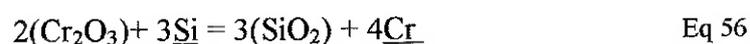


Figura 20 - Variação do teor de Cr no aço em função do tempo nos ensaios com escória de basicidade 1,0 (escória B).

Comparando-se as curvas para o mesmo tipo de redutor, seja este carbono ou silício, observa-se maior recuperação do cromo para o banho metálico com o excesso de 20% em relação à quantidade estequiométrica. Ao se comparar os diferentes tipos de

redutores à mesma relação de estequiometria, observa-se que os ensaios utilizando silício como redutor obtiveram maior recuperação de cromo para o banho metálico do que os ensaios utilizando carbono. Resultados semelhantes a estes haviam sido obtidos por Nolasco-Sobrinho^[1].

Pode-se observar também pela figura 19 que o efeito da adição de silício em quantidade estequiométrica apresenta resultados bastante semelhantes ao efeito do carbono adicionado com 20% de excesso em relação à quantidade estequiométrica. Para escolher o melhor redutor em um processo industrial, uma avaliação dos custos envolvidos neste processo também se faz necessária. Para isso, considera-se as reações mais simples de redução do óxido de cromo da escória como sendo:



Destas reações, calcula-se que as proporções estequiométricas são de 0,35 gramas de carbono dissolvido por grama de cromo recuperado e de 0,41 gramas de silício por grama de cromo recuperado. Diante das observações qualitativas da recuperação de cromo em escória de basicidade 0,5, estima-se que para a relação de 0,41 gramas de silício por grama de cromo (estequiométrica) e para a relação de 0,41 gramas de carbono por grama de cromo (20% de excesso de carbono em relação ao estequiométrico) a recuperação de cromo seja a mesma. Considerando o custo do FeSi75 como sendo 2,24 R\$/Kg, e do coque metalúrgico como sendo 0,94 R\$/Kg^[79], para uma mesma recuperação de cromo seria dispensado um custo cerca de 3 vezes maior para o uso de silício do que para o uso de carbono. Para a aplicação industrial destes resultados é importante a avaliação de outros parâmetros como o custo envolvido, vantagens na recuperação de cromo, e outros efeitos no resultado do processo produtivo.

5.1.3.2 Influência da basicidade da escória

Estabelecendo-se o tipo e quantidade de redutor como condição fixa, pode-se observar o efeito da basicidade da escória na recuperação de cromo. A estratificação dos dados para esta comparação está representada nas figuras 21 a 23. Não foi possível a comparação entre basicidades de escória para o redutor carbono em quantidade estequiométrica, pois não foram obtidos dados para esta condição de redução na escória de basicidade 1,0 (escória B).

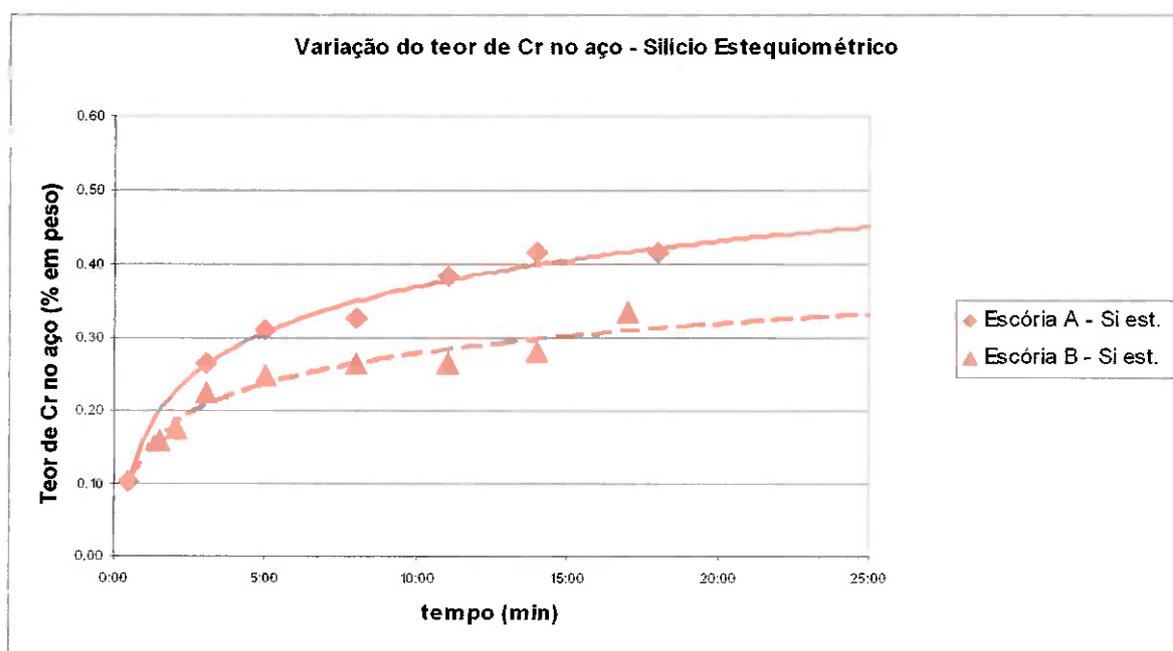


Figura 21- Variação do teor de Cr no aço em função do tempo nos ensaios com silício em quantidade estequiométrica.

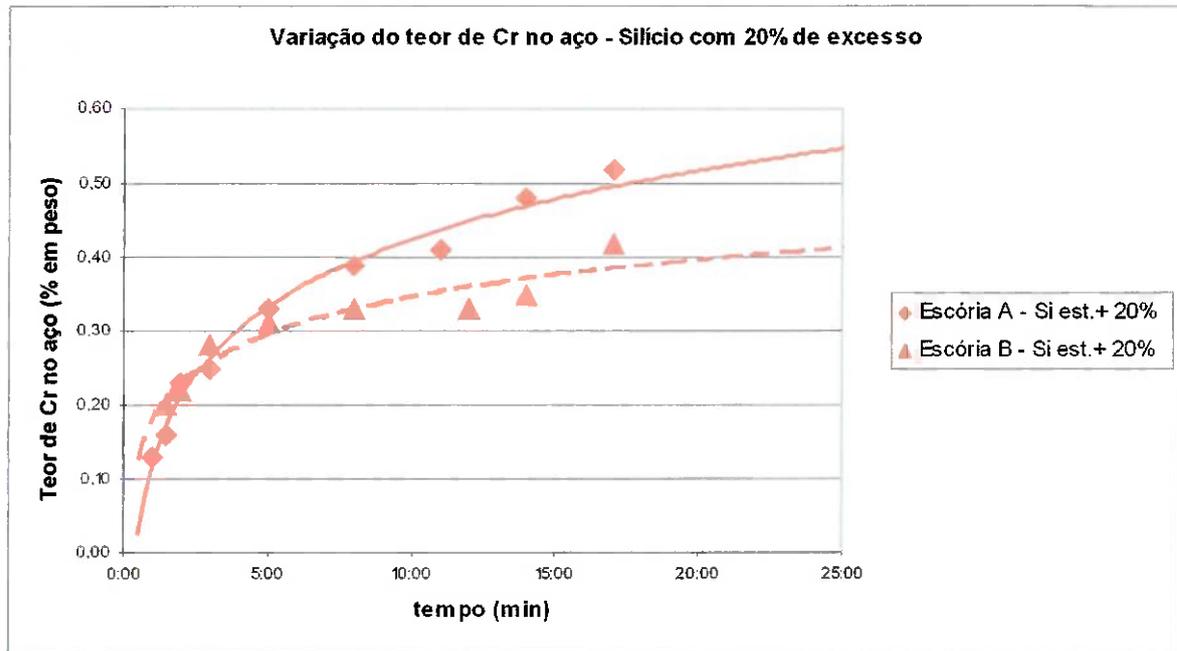


Figura 22 - Variação do teor de Cr no aço em função do tempo nos ensaios com silício em excesso de 20% em relação à quantidade estequiométrica.

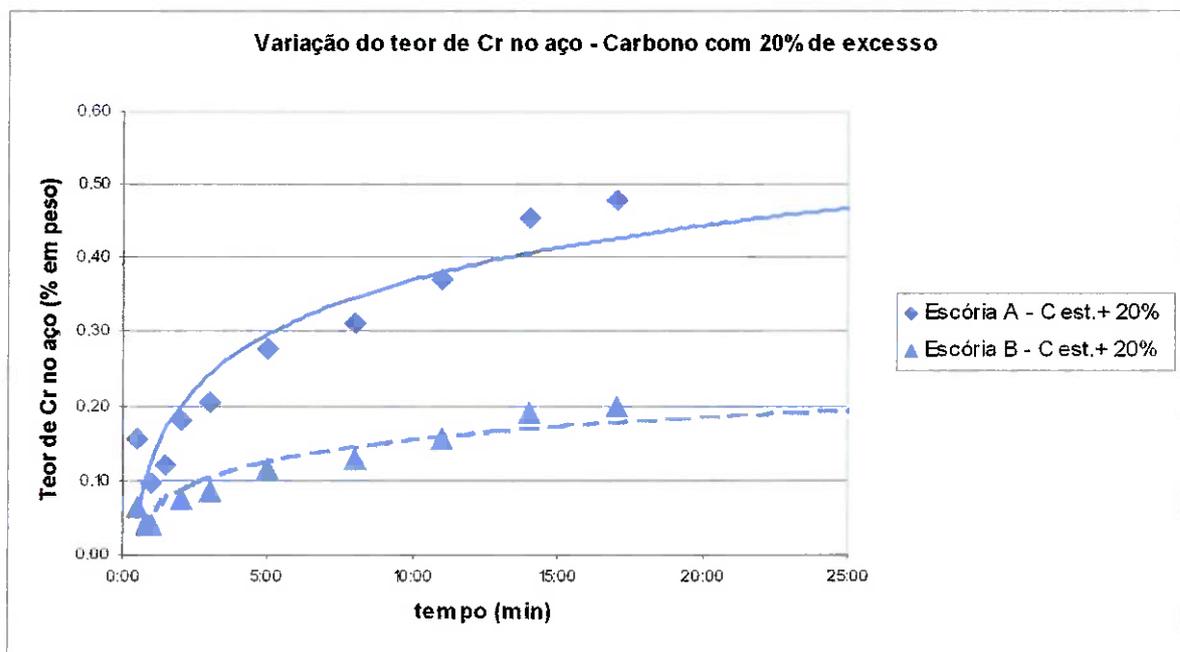


Figura 23 - Variação do teor de Cr no aço em função do tempo nos ensaios com carbono em excesso de 20% em relação à quantidade estequiométrica.

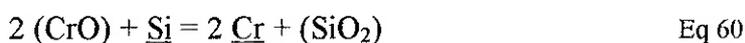
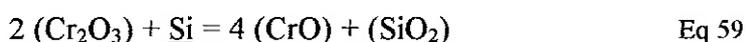
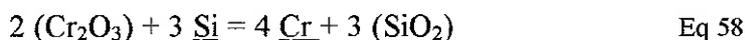
Comparando-se as diferentes basicidades da escória para um mesmo tipo e quantidade de elemento redutor, observa-se maior recuperação de cromo para os ensaios realizados

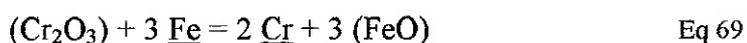
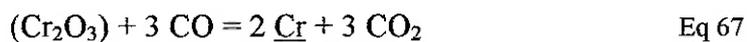
com escórias de basicidade mais baixa (escória A, basicidade 0,5). Resultados indicando que a basicidade mais elevada influencia negativamente na recuperação de cromo também foram obtidos por Nolasco-Sobrinho^[1].

Convém mencionar que em etapas de refino de processos produtivos de aço a basicidade da escória é definida por parâmetros de qualidade do produto final^[80 - 82]. De maneira geral, aços com teores de cromo na faixa de 0,30% a 3,00% têm aplicações de alta exigência de propriedades para construção mecânica^[78, 83]. Desta forma, os processos de refino secundário destes aços utilizam escórias de alta basicidade para melhor controle das microinclusões presentes no aço^[55, 80 - 82]. Assim sendo, é necessária uma avaliação específica do sistema em questão para não apenas otimizar a recuperação de cromo, mas também não afetar as características especificadas para o produto final.

5.2 Cálculos Termodinâmicos

Considerando-se o sistema envolvendo Fe, C, Si, Cr e O, tem-se as seguintes equações para a redução dos óxidos de cromo presentes na escória pelo carbono ou silício dissolvidos no banho metálico, onde a notação entre parênteses significa espécie dissolvida na escória e sublinhado significa espécie dissolvida no banho metálico:





Para se determinar quais destas reações são termodinamicamente espontâneas à temperatura de ensaio, é necessário calcular o ΔG das reações. Inicialmente determinou-se o ΔG° de cada equação à 1873K, a partir da compilação de dados termodinâmicos feita por Turkdogan^[84]. A equação para determinação do ΔG° é definida por:

$$\Delta G^\circ_{(T)} = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{Eq 75}$$

Os resultados obtidos para os cálculos de ΔG° a 1873 K são apresentados na tabela 22:

Tabela 22 – Valores de ΔG°_{1873} para as reações envolvidas nas reações de redução de óxidos de cromo da escória.

Reação	Eq.	ΔH° (cal)	$-\Delta S^{\circ}$ (cal)	ΔG°_{1873} (cal)
$2 (\text{Cr}_2\text{O}_3) + 3 \underline{\text{Si}} = 4 \underline{\text{Cr}} + 3 (\text{SiO}_2)$	58	-114.220	4,56	-106.924
$2 (\text{Cr}_2\text{O}_3) + \underline{\text{Si}} = 4 (\text{CrO}) + (\text{SiO}_2)$	59	-3.820	-16,30	-29.900
$2 (\text{CrO}) + \underline{\text{Si}} = 2 \underline{\text{Cr}} + (\text{SiO}_2)$	60	-55.200	10,42	-38.528
$2 (\text{Cr}_2\text{O}_3) + 3 \underline{\text{C}} = 4 \underline{\text{Cr}} + 3 \text{CO}_2$	61	247.190	-118,61	57.414
$(\text{Cr}_2\text{O}_3) + 3 \underline{\text{C}} = 2 \underline{\text{Cr}} + 3 \text{CO}$	62	183.310	-120,61	-9.666
$2 (\text{Cr}_2\text{O}_3) + \underline{\text{C}} = 4 (\text{CrO}) + \text{CO}_2$	63	116.650	-57,35	24.890
$(\text{Cr}_2\text{O}_3) + \underline{\text{C}} = 2 (\text{CrO}) + \text{CO}$	64	78.230	-49,10	-330
$2 (\text{CrO}) + \underline{\text{C}} = 2 \underline{\text{Cr}} + \text{CO}_2$	65	65.270	-30,63	16.262
$(\text{CrO}) + \underline{\text{C}} = \underline{\text{Cr}} + \text{CO}$	66	52.540	-35,75	-4.660
$(\text{Cr}_2\text{O}_3) + 3 \text{CO} = 2 \underline{\text{Cr}} + 3 \text{CO}_2$	67	63.880	2,00	67.080
$(\text{CrO}) + \text{CO} = \underline{\text{Cr}} + \text{CO}_2$	68	12.730	5,12	20.922
$(\text{Cr}_2\text{O}_3) + 3 \underline{\text{Fe}} = 2 \underline{\text{Cr}} + 3 (\text{FeO})$	69	81.730	-20,62	48.738
$(\text{Cr}_2\text{O}_3) + 1 \underline{\text{Fe}} = 2 (\text{CrO}) + (\text{FeO})$	70	44.370	-16,23	18.402
$(\text{CrO}) + \underline{\text{Fe}} = \underline{\text{Cr}} + (\text{FeO})$	71	18.680	-2,87	14.088
$(\text{SiO}_2) + \underline{\text{C}} = \underline{\text{Si}} + \text{CO}_2$	72	187.620	-61,42	89.348
$(\text{SiO}_2) + 2 \underline{\text{C}} = \underline{\text{Si}} + 2 \text{CO}$	73	160.280	-81,92	29.208
$(\text{SiO}_2) + 2 \text{CO} = \underline{\text{Si}} + 2 \text{CO}_2$	74	147.810	-20,55	114.930

A partir destes resultados de ΔG° pode-se calcular o ΔG das reações a 1873K. Para os elementos C, Cr e Si dissolvidos no aço foi adotada a atividade henryana por se tratarem de elementos em solução diluída. Para os óxidos presentes na escória e para o Fe foi adotada a atividade raoultiana. As equações 75 a 91 representam as equações para o cálculo de ΔG para cada uma das equações 58 a 74, onde:

$\Delta G_{(n)}$ = representa a energia livre da reação representada pela equação n.

R = constante dos gases

T = temperatura em K = 1873K

$$\Delta G_{(58)} = \Delta G_{(58)}^0 + RT \ln \frac{a_{SiO_2}^3 \cdot h_{Cr}^4}{a_{Cr_2O_3}^2 \cdot h_{Si}^3} \quad \text{Eq 76}$$

$$\Delta G_{(59)} = \Delta G_{(59)}^0 + RT \ln \frac{a_{SiO_2} \cdot a_{CrO}^4}{a_{Cr_2O_3}^2 \cdot h_{Si}} \quad \text{Eq 77}$$

$$\Delta G_{(60)} = \Delta G_{(60)}^0 + RT \ln \frac{a_{SiO_2} \cdot h_{Cr}^2}{a_{CrO}^2 \cdot h_{Si}} \quad \text{Eq 78}$$

$$\Delta G_{(61)} = \Delta G_{(61)}^0 + RT \ln \frac{P_{CO_2}^3 \cdot h_{Cr}^4}{a_{Cr_2O_3}^2 \cdot h_C^3} \quad \text{Eq 79}$$

$$\Delta G_{(62)} = \Delta G_{(62)}^0 + RT \ln \frac{P_{CO}^3 \cdot h_{Cr}^2}{a_{Cr_2O_3} \cdot h_C^3} \quad \text{Eq 80}$$

$$\Delta G_{(63)} = \Delta G_{(63)}^0 + RT \ln \frac{P_{CO_2} \cdot a_{CrO}^4}{a_{Cr_2O_3}^2 \cdot h_C} \quad \text{Eq 81}$$

$$\Delta G_{(64)} = \Delta G_{(64)}^0 + RT \ln \frac{P_{CO} \cdot a_{CrO}^2}{a_{Cr_2O_3} \cdot h_C} \quad \text{Eq 82}$$

$$\Delta G_{(65)} = \Delta G_{(65)}^0 + RT \ln \frac{P_{CO_2} \cdot h_{Cr}^2}{a_{CrO}^2 \cdot h_C} \quad \text{Eq 83}$$

$$\Delta G_{(66)} = \Delta G_{(66)}^0 + RT \ln \frac{P_{CO} \cdot h_{Cr}}{a_{CrO} \cdot h_C} \quad \text{Eq 84}$$

$$\Delta G_{(67)} = \Delta G_{(67)}^0 + RT \ln \frac{P_{CO_2}^3 \cdot h_{Cr}^2}{a_{Cr_2O_3} \cdot P_{CO}^3} \quad \text{Eq 85}$$

$$\Delta G_{(68)} = \Delta G_{(68)}^0 + RT \ln \frac{P_{CO_2} \cdot h_{Cr}}{a_{CrO} \cdot P_{CO}} \quad \text{Eq 86}$$

$$\Delta G_{(69)} = \Delta G_{(69)}^0 + RT \ln \frac{a_{FeO}^3 \cdot h_{Cr}^2}{a_{Cr_2O_3} \cdot a_{Fe}^3} \quad \text{Eq 87}$$

$$\Delta G_{(70)} = \Delta G_{(70)}^0 + RT \ln \frac{a_{FeO} \cdot a_{CrO}^2}{a_{Cr_2O_3} \cdot a_{Fe}} \quad \text{Eq 88}$$

$$\Delta G_{(71)} = \Delta G_{(71)}^0 + RT \ln \frac{a_{FeO} \cdot h_{Cr}}{a_{CrO} \cdot a_{Fe}} \quad \text{Eq 89}$$

$$\Delta G_{(72)} = \Delta G_{(72)}^0 + RT \ln \frac{P_{CO_2} \cdot h_{Si}}{a_{SiO_2} \cdot h_C} \quad \text{Eq 90}$$

$$\Delta G_{(73)} = \Delta G_{(73)}^0 + RT \ln \frac{P_{CO}^2 \cdot h_{Si}}{a_{SiO_2} \cdot h_C^2} \quad \text{Eq 91}$$

$$\Delta G_{(74)} = \Delta G_{(74)}^0 + RT \ln \frac{P_{CO_2}^2 \cdot h_{Si}}{a_{SiO_2} \cdot P_{CO}^2} \quad \text{Eq 92}$$

Para os cálculos de ΔG° de cada reação foi então preciso obter os dados referentes às seguintes variáveis:

- Atividades henryanas do C, Cr e Si.
- Atividades raoultianas dos compostos SiO_2 , Cr_2O_3 , CrO e FeO na escória.
- Pressões parciais de CO e CO_2 na fase gasosa.

5.2.1 Cálculo das Atividades do Metal

As atividades henryanas para C, Cr e Si em solução diluída no Fe e seus coeficientes de atividade com coeficientes de interação de primeira ordem foram calculadas da seguinte maneira, de acordo com Sigworth e Elliot^[85]:

$$h_C = f_C \%C \quad \text{Eq 93}$$

$$\log f_C = e_C^C \%C + e_C^{Mn} \%Mn + e_C^{Si} \%Si + e_C^{Cr} \%Cr \quad \text{Eq 94}$$

$$e_C^C = 0,14, e_C^{Mn} = -0,012, e_C^{Si} = 0,08, e_C^{Cr} = -0,024$$

$$h_{Si} = f_{Si} \%Si \quad \text{Eq 95}$$

$$\log f_{Si} = e_{Si}^C \%C + e_{Si}^{Mn} \%Mn + e_{Si}^{Si} \%Si + e_{Si}^{Cr} \%Cr \quad \text{Eq 96}$$

$$e_{Si}^C = 0,18, e_{Si}^{Mn} = 0,002, e_{Si}^{Si} = 0,11, e_{Si}^{Cr} = -0,0003$$

$$h_{Cr} = f_{Cr} \%Cr \quad \text{Eq 97}$$

$$\log f_{Cr} = e_{Cr}^C \%C + e_{Cr}^{Mn} \%Mn + e_{Cr}^{Si} \%Si + e_{Cr}^{Cr} \%Cr \quad \text{Eq 98}$$

$$e_{Cr}^C = -0,12, e_{Cr}^{Mn} = 0,00, e_{Cr}^{Si} = -0,0043, e_{Cr}^{Cr} = -0,0003$$

Os resultados dos cálculos dos coeficientes de atividade e das atividades henryanas para as condições finais encontradas nos experimentos são apresentados na tabela 23.

Tabela 23 – Coeficientes de atividade e atividades henryanas calculadas para as condições de ensaio.

Experimento	f_C	h_C	f_{Si}	h_{Si}	f_{Cr}	h_{Cr}
Escória A - Si est.	1,02	0,07	1,08	0,21	0,98	0,41
Escória A - Si est. + 20%	1,02	0,07	1,09	0,24	0,98	0,51
Escória A - C est.	1,01	0,10	1,06	0,06	0,97	0,45
Escória A - C est. + 20%	1,03	0,16	1,08	0,06	0,96	0,46
Escória B - Si est.	1,01	0,07	1,05	0,09	0,98	0,33
Escória B - Si est. + 20%	1,01	0,07	1,06	0,14	0,98	0,41
Escória B - C est. + 20%	1,04	0,09	1,09	0,20	0,98	0,20

5.2.2 Cálculo das Atividades da Escória e Pressão dos Gases

Para a determinação das atividades das espécies presentes na escória e das pressões parciais dos gases envolvidos nas reações foi aplicado o modelo do Duplo Sub-Reticulado para oxi-sulfetos líquidos^[11], implementado no software Thermo-Calc.

Estes cálculos foram efetuados utilizando-se o módulo SLAG do software Thermo-Calc, através da minimização da energia livre para um sistema reproduzindo os equilíbrios termodinâmicos metal – escória dos experimentos realizados. Foi utilizado a versão L do software, cujo banco de dados para escórias é o do IRSID^[73]. Para cada experimento foram inicialmente fornecidos os dados de composição química, massa e temperatura do banho. Em seguida as adições de escória foram computadas e o software calculou as condições de mínima energia livre para o sistema, que representa o equilíbrio termodinâmico. Uma vez calculado o equilíbrio, qualquer resultado obtido neste cálculo pode ser fornecido pelo sistema. Dentro deste módulo do Thermo-Calc, as atividades de espécies presentes em cada fase são fornecidas já nas condições do equilíbrio (temperatura, pressão), não sendo necessária qualquer conversão desde um

estado de referência^[86]. Os valores obtidos para as atividades das espécies presentes na escória e as pressões parciais dos gases envolvidos no equilíbrio são apresentados na tabela 24.

Tabela 24 – Valores calculados para atividades de espécies na escória e pressão parcial de gases através do software Thermo-Calc.

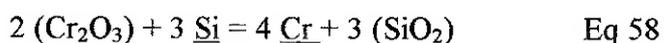
Experimento	a_{FeO}	a_{SiO_2}	$a_{Cr_2O_3}$	a_{CrO}	P_{CO}	P_{CO_2}
Escória A - Si est.	7,451E-02	6,188E-01	5,738E-04	2,863E-14	9,769E-01	8,312E-03
Escória A - Si est.+ 20%	6,650E-02	6,281E-01	4,093E-04	2,558E-14	8,813E-01	6,699E-03
Escória A - C est.	9,543E-02	5,089E-01	1,222E-03	3,697E-14	9,893E-01	1,075E-02
Escória A - C est.+ 20%	8,928E-02	5,056E-01	9,948E-04	3,448E-14	9,899E-01	1,007E-02
Escória B - Si est.	5,415E-02	2,677E-01	2,256E-04	2,107E-14	7,065E-01	4,366E-03
Escória B - Si est.+ 20%	4,727E-02	2,744E-01	1,504E-04	1,840E-14	6,225E-01	3,362E-03
Escória B - C est.+ 20%	6,858E-02	1,456E-01	4,552E-04	2,660E-14	9,922E-01	7,757E-03

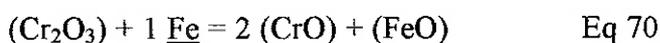
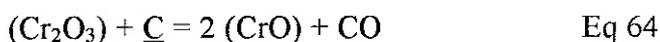
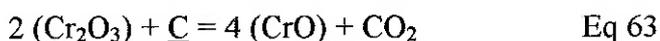
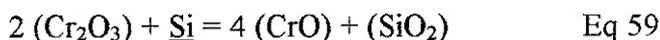
Uma vez definidas as atividades de todas as espécies envolvidas nos equilíbrios do sistema, é possível calcular o ΔG de equilíbrio (representado por $\Delta G_{(n)}$) para cada uma das reações numeradas de 58 a 74. A tabela 25 apresenta os resultados do cálculo de ΔG para cada um dos experimentos realizados.

Tabela 25 – Valores de ΔG calculados para cada experimento realizado.

	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5	Exp. 6	Exp. 7
$\Delta G_{(58)}$	-52.536	-48.165	-45.844	-44.044	-49.369	-46.928	-77.561
$\Delta G_{(59)}$	-434.515	-434.161	-432.682	-432.236	-432.338	-432.631	-439.144
$\Delta G_{(60)}$	190.974	192.982	193.403	194.080	191.468	192.836	180.776
$\Delta G_{(61)}$	76.213	79.640	70.126	66.337	72.792	76.178	63.600
$\Delta G_{(62)}$	41.255	43.028	34.571	30.553	39.516	41.242	34.211
$\Delta G_{(63)}$	-391.588	-391.549	-394.015	-395.431	-391.607	-391.585	-392.080
$\Delta G_{(64)}$	-194.729	-194.689	-197.155	-198.572	-194.747	-194.725	-195.220
$\Delta G_{(65)}$	233.901	235.594	232.070	230.884	232.199	233.881	227.840
$\Delta G_{(66)}$	118.000	118.866	115.871	114.570	117.140	117.992	114.724
$\Delta G_{(67)}$	34.958	36.612	35.554	35.785	33.275	34.936	29.389
$\Delta G_{(68)}$	115.901	116.728	116.199	116.314	115.059	115.890	113.116
$\Delta G_{(69)}$	40.962	42.611	41.577	41.803	39.287	40.942	35.402
$\Delta G_{(70)}$	-195.562	-195.564	-195.556	-195.558	-195.560	-195.561	-195.559
$\Delta G_{(71)}$	117.182	118.008	117.487	117.600	116.343	117.172	114.401
$\Delta G_{(72)}$	77.485	77.170	73.225	71.362	75.289	75.604	81.622
$\Delta G_{(73)}$	45.026	44.751	38.339	35.060	42.811	43.148	48.671
$\Delta G_{(74)}$	75.386	75.032	73.553	73.106	73.208	73.502	80.015

A partir destes resultados de energia livre de Gibbs, observa-se que as reações que ocorrem espontaneamente no sistema são as mesmas para todos os experimentos realizados. São elas:





Considerando-se a espontaneidade das equações de equilíbrio descritas acima, observam-se indícios de que a redução do Cr_2O_3 presente na escória deve ocorrer em duas etapas, sendo primeiramente reduzido a CrO e, em seguida a Cr dissolvido no banho. De acordo com esta hipótese, sendo o CrO a fase correspondente ao grau de redução intermediário entre o Cr_2O_3 e o Cr dissolvido, no estado de equilíbrio esta fase teria supostamente uma atividade muito baixa, dada sua baixa concentração na escória. A partir do estado de equilíbrio, com a referida atividade de CrO baixa, cessariam as reações que consomem CrO e portanto o banho chegaria ao equilíbrio.

5.2.3 Aplicação do Thermo-Calc para Determinação do Teor de Cr de Equilíbrio

Uma vez modelado o sistema, com suas equações de equilíbrio definidas e as atividades das espécies presentes nas fases do sistema calculadas, foi possível efetuar os cálculos finais de equilíbrio para as condições de cada experimento. Estes cálculos foram realizados utilizando-se o modelo do Duplo Sub-reticulado para oxi-sulfetos líquidos^[11], definido dentro do software Thermo-Calc como modelo de Kapoor-Frohberg-Gaye para óxidos líquidos^[68]. O desenvolvimento dos cálculos foi feito diretamente no software Thermo-Calc, em sua versão L. Foi utilizado o banco de dados SLAG (denominado IRSID na versão L do Thermo-Calc), uma compilação de dados de escórias em equilíbrio com ferro líquido, realizados pelo IRSID^[67].

O procedimento de cálculo adotado consistiu inicialmente na definição de um sistema envolvendo Fe, O, (incluídos automaticamente pelo módulo SLAG), Al, Ca, C, Cr e Si, que resulta em nove graus de liberdade. A temperatura (T) e pressão (p) foram as mesmas em todos os ensaios, sendo $T = 1873\text{K}$ e $p = 10000\text{ bar}$. A composição química inicial do ferro líquido foi estabelecida em termos de porcentagens em peso para C, Si, Cr e Al, e a adição inicial do número de mols de CaO na escória forneceu os valores para Ca e O. Com a entrada da massa total do banho em cada experimento definiu-se o valor do número de mols de Fe correspondente. Com todos estes parâmetros definidos o número de graus de liberdade do sistema igualou-se a zero, permitindo o cálculo de equilíbrio para estas condições. Em seguida foram substituídos os parâmetros de porcentagem em peso de Si, Cr e Al pelos respectivos parâmetros de número de mols de elemento e de oxigênio, considerando não apenas Si, Cr e Al dissolvido no ferro líquido (condição inicial de cálculo), mas também as quantidades iniciais de SiO_2 , Cr_2O_3 e Al_2O_3 na escória. Após a substituição da fração em peso por número de mols de cada elemento foi calculado um novo equilíbrio pelo software, pois esta operação passo a passo permite uma convergência do cálculo em menor número de iterações. Além disso, observou-se ser mais favorável para o cálculo respeitar-se a seqüência de substituições do componente da escória com maior número de mols para o de menor (no caso deste conjunto de experimentos, na ordem SiO_2 , Cr_2O_3 e Al_2O_3), pois esta prática conduz à formação de fase escória estável desde a substituição do Si sem a formação de outras fases intermediárias que não correspondem à realidade experimental (onde a escória foi adicionada de uma só vez, pré fundida e homogênea). Finalmente foi liberada a condição de porcentagem em peso do C dissolvido no ferro líquido e estabelecida a condição fixa de ausência da fase grafite como fase estável (número de mols igual a

zero), pois no sistema real todo o carbono está dissolvido no ferro líquido. A tabela 26 apresenta as condições utilizadas para cada experimento.

Tabela 26 – Valores iniciais utilizados para o cálculo de equilíbrio de cada experimento.

Condição	Unidade	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5	Exp. 6	Exp. 7
b(Fe)	g	355,80	356,30	354,96	354,98	304,11	304,02	302,95
w(C)	fração em peso	0,0016	0,0016	0,0028	0,0030	0,0016	0,0016	0,0033
w(Si)	fração em peso	0,0037	0,0043	0,0010	0,0010	0,0037	0,0043	0,0010
w(Cr)	fração em peso	0,00010	0,00010	0,00010	0,00010	0,00010	0,00010	0,00010
w(Al)	fração em peso	0,00017	0,00017	0,00015	0,00015	0,00017	0,00017	0,00015
N(CaO)	no. mols	0,0833	0,0833	0,0833	0,0833	0,1070	0,1070	0,1070
N(SiO ₂)	no. mols	0,1261	0,1261	0,1261	0,1261	0,0749	0,0749	0,0749
N(Cr ₂ O ₃)	no. mols	0,0230	0,0230	0,0230	0,0230	0,0197	0,0197	0,0197
N(Al ₂ O ₃)	no. mols	0,0172	0,0172	0,0172	0,0172	0,0147	0,0147	0,0147

As seqüências de comandos utilizados para a realização destas operações de cálculo em cada experimento estão detalhadas no Anexo I – Arquivos de Log utilizados no software Thermo-Calc.

A tabela 27 apresenta os valores para teor de cromo em equilíbrio calculados pelo software Thermo-Calc para cada experimento, de acordo com o procedimento descrito. Também são apresentados os resultados experimentais obtidos para cromo dissolvido no aço.

Tabela 27 – Resultados obtidos para teor de cromo calculado pelo modelo termodinâmico e experimental.

Experimento	Calculado	Experimental
Escória A - Si est.	0,493	0,42
Escória A - Si est. + 20%	0,525	0,52
Escória A - C est.	0,419	0,46
Escória A - C est. + 20%	0,442	0,48
Escória B - Si est.	0,327	0,34
Escória B - Si est. + 20%	0,383	0,42
Escória B - C est. + 20%	0,233	0,20

5.3 Avaliação dos Resultados Obtidos

Para facilitar a comparação dos resultados obtidos para o teor de cromo dissolvido no aço pelo modelo termodinâmico de escórias (calculado pelo Thermo-Calc) e os valores experimentais serão apresentadas figuras que ilustram a variação de cromo em função do tempo para os resultados obtidos e previstos. Uma vez que a análise feita pelo modelo é termodinâmica, seu único objetivo é calcular o valor de equilíbrio para o teor de cromo, sem levar em conta o aspecto cinético das reações envolvidas. Assim sendo, o teor de cromo calculado pelo modelo é representado sem variar ao longo do tempo. Os valores experimentais, por sua vez, são apresentados em função do tempo para que se possa discutir uma tendência de estabilidade dos teores de cromo no final dos experimentos. Os resultados experimentais são apresentados com barras de erro de +/- 0,02%, variação inerente ao método colorimétrico utilizado para a determinação do teor de cromo no aço.

As figuras 24 a 30 apresentam a comparação entre os resultados experimentais de Cr no aço em função do tempo e o teor de Cr de equilíbrio calculado pelo Thermo-Calc para

as diferentes condições de composição de escória, de tipo e de quantidade de redutor utilizado.

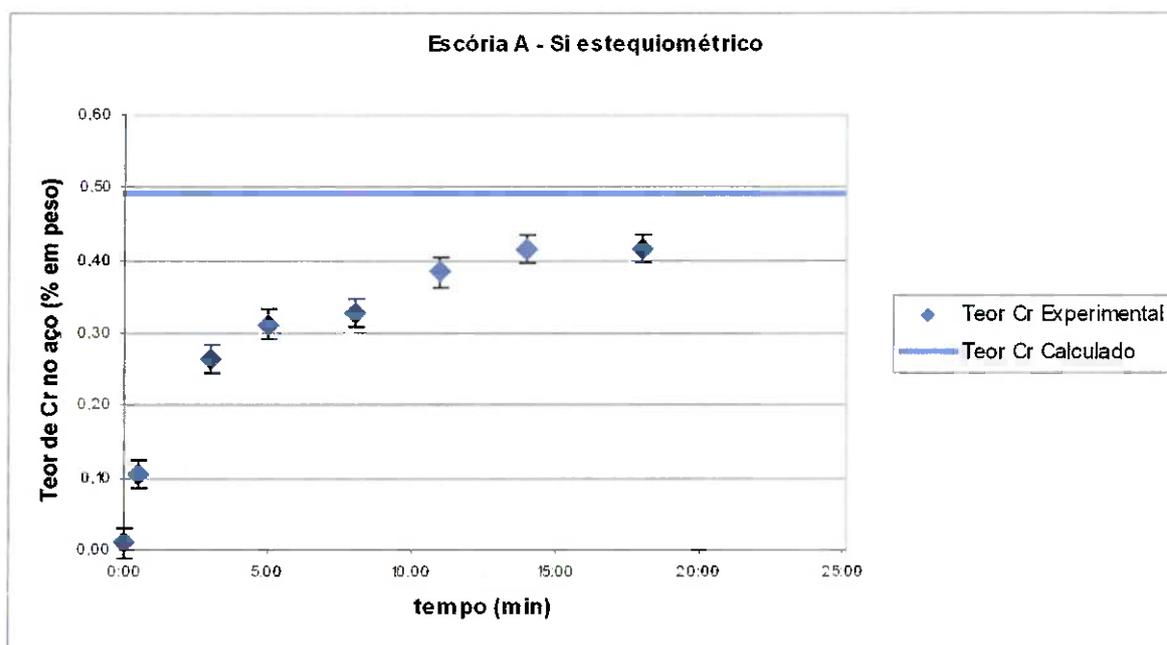


Figura 24 – Comparação entre o teor de cromo obtido experimentalmente e o valor de equilíbrio calculado pelo modelo para escória de basicidade 0,5 utilizando silício em quantidade estequiométrica como redutor.

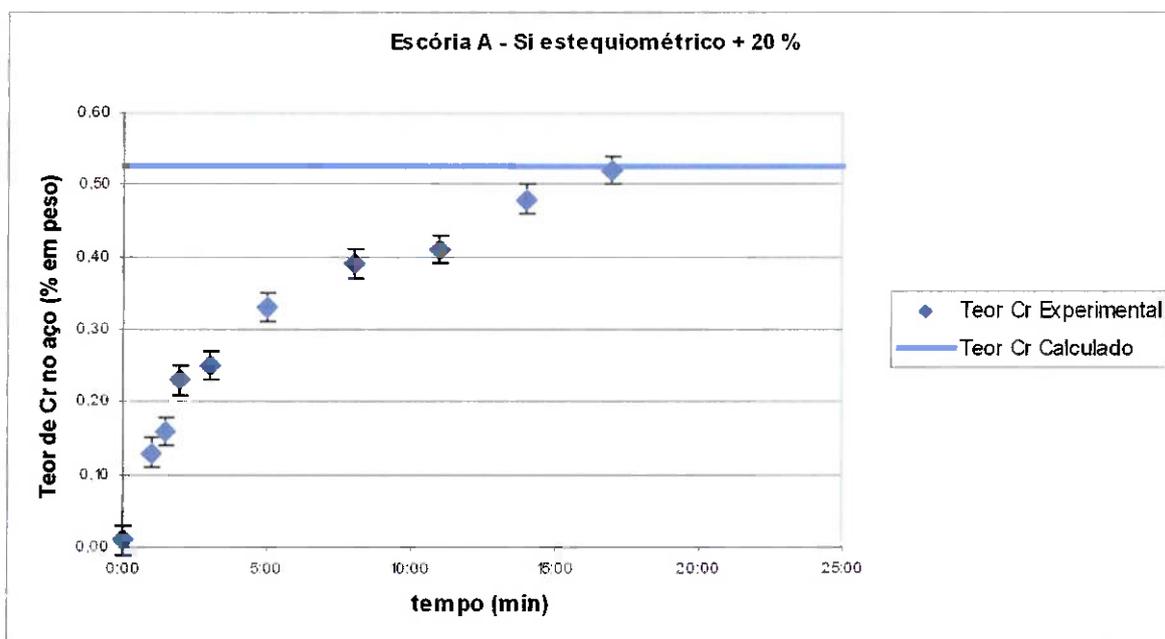


Figura 25 – Comparação entre o teor de cromo obtido experimentalmente e o valor de equilíbrio calculado pelo modelo para escória de basicidade 0,5 utilizando como redutor silício com 20% de excesso em relação à quantidade estequiométrica.

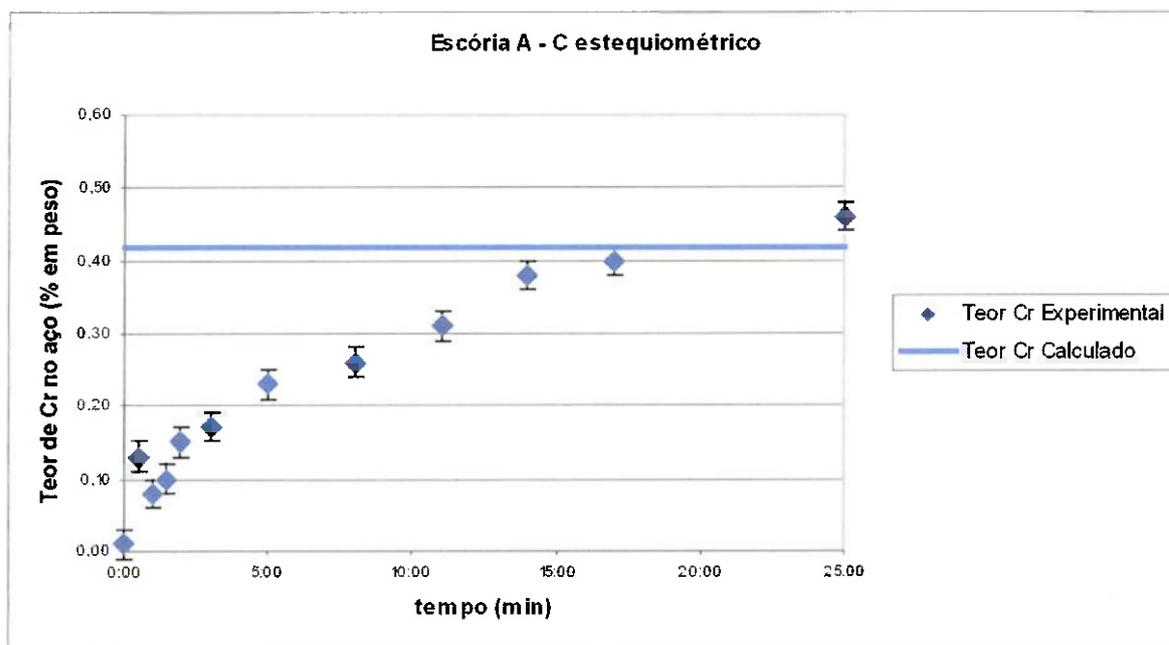


Figura 26 – Comparação entre o teor de cromo obtido experimentalmente e o valor de equilíbrio calculado pelo modelo para escória de basicidade 0,5 utilizando carbono em quantidade estequiométrica como redutor.

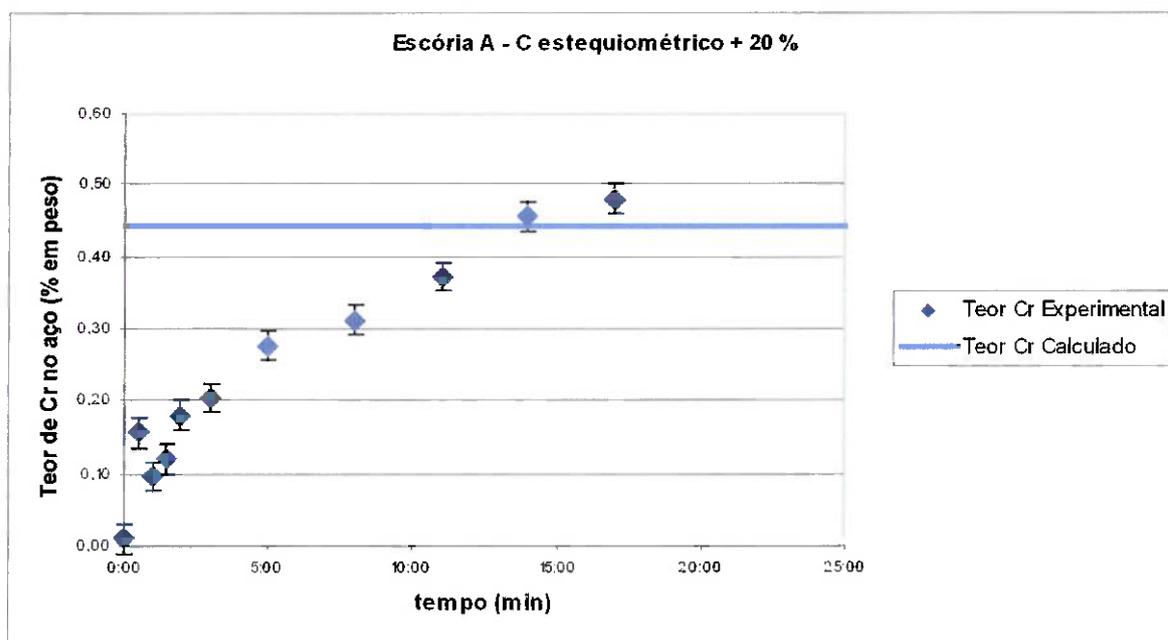


Figura 27 – Comparação entre o teor de cromo obtido experimentalmente e o valor de equilíbrio calculado pelo modelo para escória de basicidade 0,5 utilizando como redutor carbono com 20% de excesso em relação à quantidade estequiométrica.

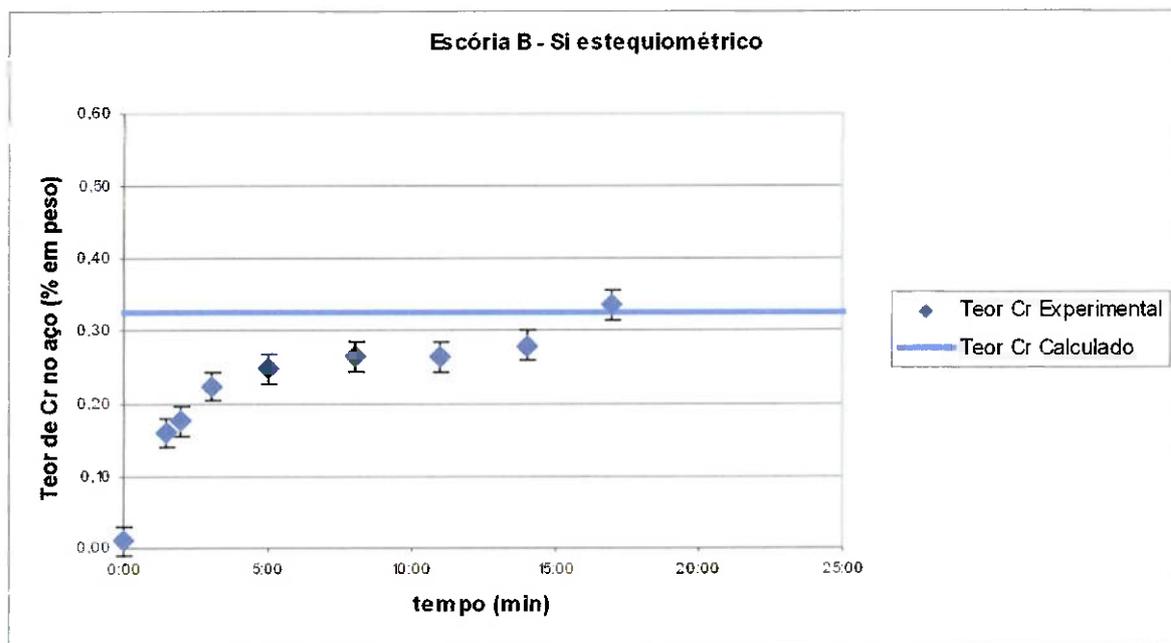


Figura 28 – Comparação entre o teor de cromo obtido experimentalmente e o valor de equilíbrio calculado pelo modelo para escória de basicidade 1,0 utilizando silício em quantidade estequiométrica como redutor.

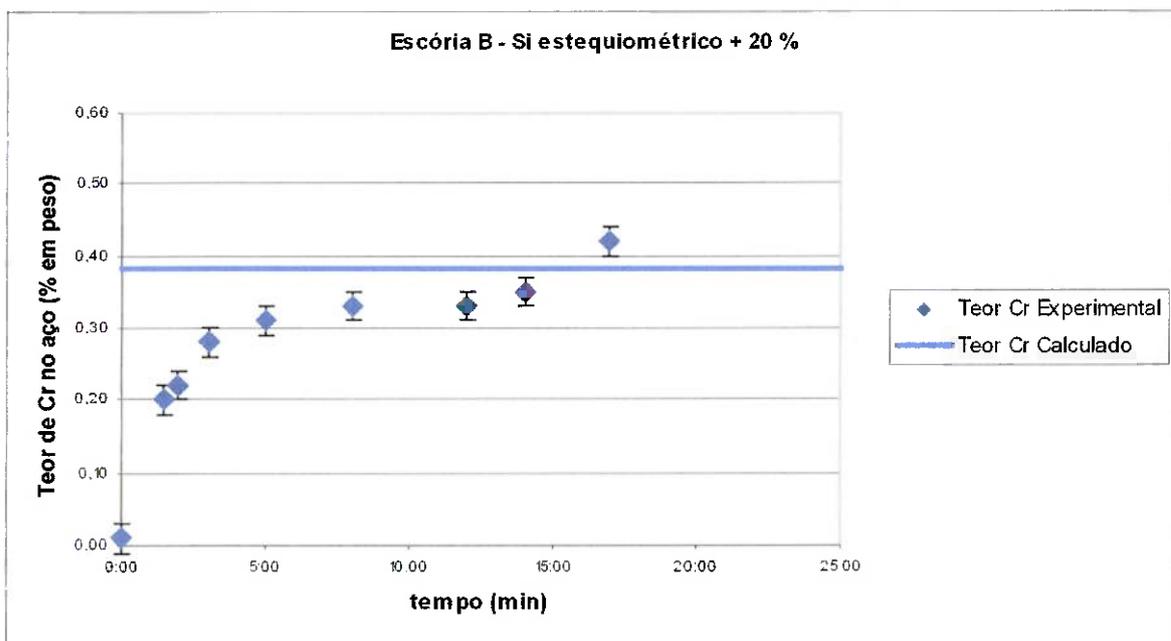


Figura 29 – Comparação entre o teor de cromo obtido experimentalmente e o valor de equilíbrio calculado pelo modelo para escória de basicidade 1,0 utilizando como redutor silício com 20% de excesso em relação à quantidade estequiométrica.

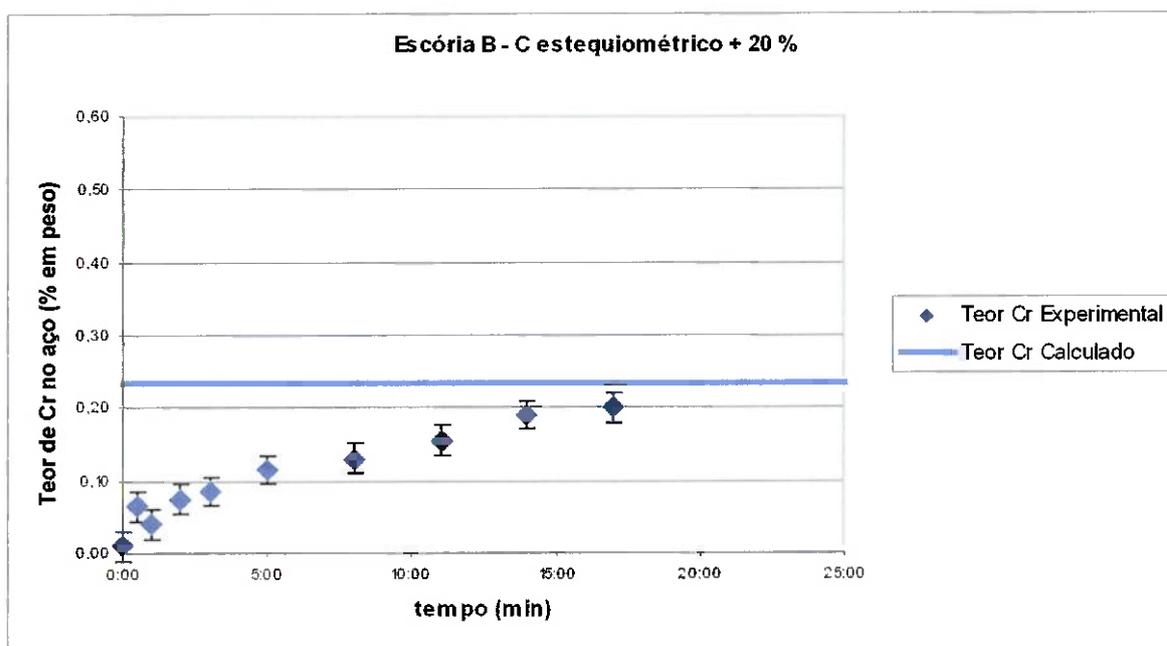


Figura 30 – Comparação entre o teor de cromo obtido experimentalmente e o valor de equilíbrio calculado pelo modelo para escória de basicidade 1,0 utilizando como redutor carbono com 20% de excesso em relação à quantidade estequiométrica.

Comparando-se os resultados obtidos experimentalmente com os resultados calculados pelo modelo, observa-se que a maior discrepância entre os valores calculados e os obtidos em laboratório foi de aproximadamente 18,5% em valores absolutos. Considerando-se também os valores absolutos, a média da discrepância foi de 9,4%. Estas discrepâncias podem ser atribuídas a erros experimentais e influências que não foram consideradas no modelo.

Uma provável fonte de erro experimental diz respeito à amostragem do aço utilizando-se amostradores de imersão. O banho metálico no forno em escala de laboratório tinha massa de aproximadamente 350g. Em equilíbrio com este banho estavam 17,5g de escória, que inicialmente continha aproximadamente 20% de Cr_2O_3 , sendo a principal fonte de cromo para o banho em equilíbrio. Ao retirar-se amostra de aço, é possível que uma pequena quantidade de escória tenha ficado agregada na parede externa do amostrador, sendo removida do sistema em estudo. Ocorrendo esta perda de massa da escória logo nas primeiras amostras, o cromo desta escória removida não estaria mais

em equilíbrio com o banho metálico, portanto não seria recuperado para o aço. Fazendo-se um balanço de massa simples, pode-se concluir que uma perda de cerca de 3,5g de escória nas duas primeiras amostras poderia causar uma variação de cerca de 0,07% (maior discrepância encontrada) no teor de cromo recuperado pelo aço.

Outra provável fonte de variação nos resultados está relacionada a uma imprecisão não considerada nos cálculos termodinâmicos. A comparação foi feita entre o valor calculado para o equilíbrio final e a última amostra retirada do banho líquido. Considerando que cada amostra removida do banho tem aproximadamente 3g de massa, ao final do experimento aproximadamente 30g dos 350g originais do banho foram removidas. Considerando-se que hipoteticamente metade do cromo total fosse incorporado antes da retirada das amostras, seria observada variação de aproximadamente 0,02% no teor de cromo final (valor igual à precisão da análise química). O modelo de cálculo termodinâmico não considera variação na massa total do sistema, portanto não considera o efeito de concentração de cromo pela diminuição da massa total do banho.

O modelo termodinâmico também desconsiderou a presença do manganês no banho metálico. Segundo Oliveira^[87, 88], o manganês aumenta a atividade do silício no banho, uma vez que o parâmetro de interação $e_{Si}^{Mn} = 0,02$, e diminui a atividade do carbono, pois $e_C^{Mn} = -0,012$, fazendo com que o teor de carbono dissolvido no banho aumente. Decorre deste aumento mais um acréscimo na atividade do silício, uma vez que o coeficiente de interação $e_{Si}^C = 0,18$. Ao aumentar esta atividade do silício no banho metálico, as reações de redução de Cr_2O_3 e de CrO a partir do silício dissolvido têm seu potencial termodinâmico aumentado, deslocando-se os equilíbrios em direção à formação de espécies mais reduzidas de cromo. Assim sendo, a presença do manganês

dissolvido no banho pode deslocar o equilíbrio do sistema, podendo aumentar o teor de cromo recuperado para o banho em relação ao equilíbrio teórico. Esse equilíbrio teórico, porém, foi calculado pelo modelo que desconsidera a presença do manganês dissolvido no banho metálico. Além disso, os coeficientes de atividade de Fe_2O_3 e MnO sofrem influência do teor de Cr_2O_3 na escória. Os estudos de Jo e Kim^[48] demonstram que o aumento do teor de Cr_2O_3 na escória inicialmente aumenta rapidamente o γ_{FeO} , e mais adiante o diminui gradualmente. Por outro lado o γ_{MnO} diminui abruptamente com o aumento do Cr_2O_3 na escória até cerca de 5%, permanecendo, depois desse nível, praticamente constante. Estas afirmações são válidas sem se alterar a basicidade da escória. Mantendo-se o teor de Cr_2O_3 constante e aumentando-se a basicidade da escória, eles também observaram a diminuição do γ_{FeO} ^[48]. Estas considerações relacionadas ao MnO também não foram contempladas pelo modelo termodinâmico, podendo ser mais uma influência na discrepância do valor obtido pelo modelo termodinâmico em relação ao valor experimental, principalmente para os casos em que se utilizou a escória B (de basicidade mais alta igual a 1,0).

Considerando as atividades dos óxidos de cromo presentes nas escórias, os resultados calculados e apresentados na tabela 24 apontam para atividade do Cr_2O_3 cerca de dez ordens de grandeza maior do que a atividade do CrO . Observou-se na análise qualitativa dos experimentos que o aumento da basicidade da escória resultava em menor recuperação de cromo para o banho. Esta hipótese também aparece nos resultados dos cálculos termodinâmicos. Diversos autores demonstram por estudos experimentais que o aumento da basicidade da escória resulta na diminuição da atividade do Cr_2O_3 e no aumento da atividade do CrO ^[35, 36, 38, 43, 45, 46, 50, 51]. Baseando-se nestes estudos, pode-se estimar que os ensaios realizados com a escória de basicidade 1,0 (escória B) tenham

menor atividade de Cr_2O_3 do que os ensaios realizados com escória de basicidade 0,5 (escória A). Com a diminuição da atividade espera-se que a partição de cromo entre metal e escória seja deslocada para o lado de cromo na escória, reduzindo a recuperação de cromo para o aço. Este fato foi confirmado tanto pelos resultados experimentais quanto pelos cálculos termodinâmicos do modelo, nos quais observou-se valores de equilíbrio menores para o cromo dissolvido no banho. Diagramas representando a variação dos coeficientes de atividade do CrO e do $\text{CrO}_{1,5}$ como os apresentados por Pretorius e Muan^[36], confirmam a influência da basicidade no decréscimo da atividade dos óxidos de cromo, bem como os desvios da idealidade para os dois óxidos. Estes diagramas são apresentados nas figuras 31 e 32.

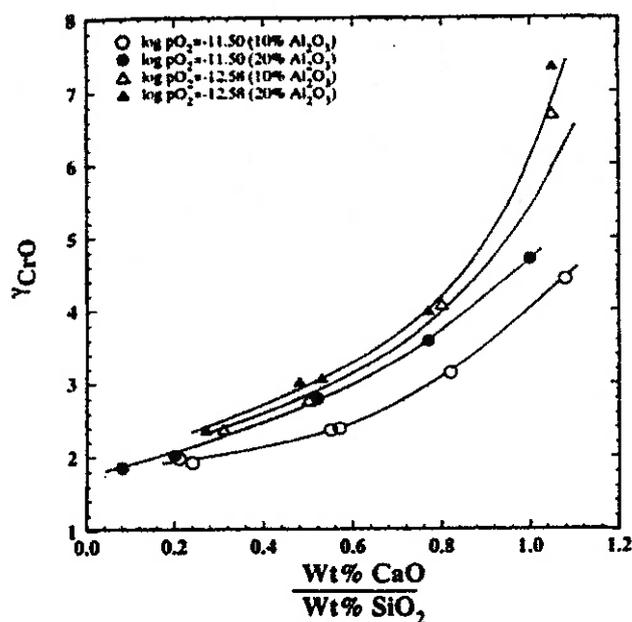


Figura 31 – γ_{CrO} como função da basicidade da escória e P_{O_2} no sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CrO}_x\text{-SiO}_2$ a 1500°C ^[36].

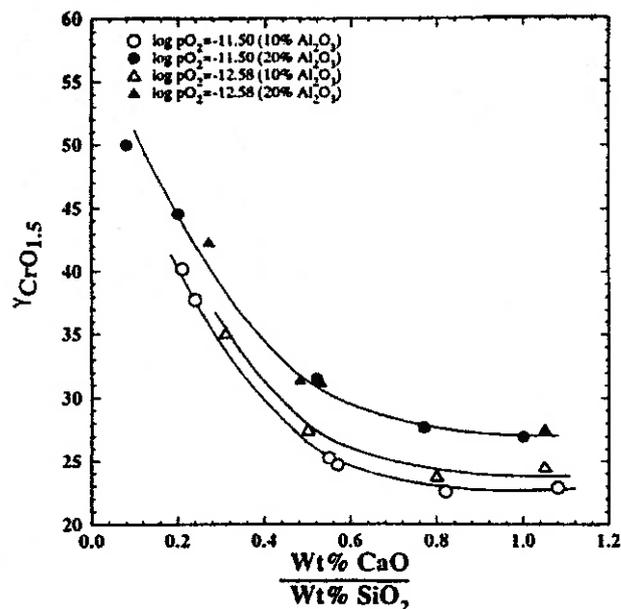
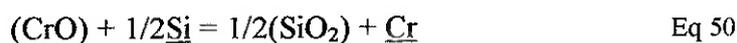
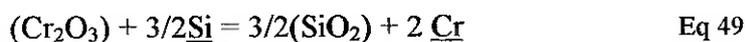


Figura 32 – $\gamma_{CrO_{1,5}}$ como função da basicidade da escória e P_{O_2} no sistema $CaO-Al_2O_3-CrO_x-SiO_2$ a $1500^\circ C$ ^[36].

As pressões de oxigênio utilizadas para estas curvas são da mesma ordem de grandeza das pressões de oxigênio calculadas pelo modelo no Thermo-Calc.

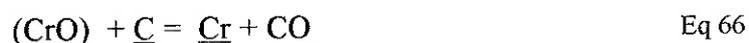
Este comportamento observado também serve como indicativo de que a maior parte dos óxidos de cromo presentes nas escórias estava na forma de Cr_2O_3 , caso contrário o efeito da basicidade deveria ser o inverso do observado. Estas observações também remetem ao trabalho de Robison e Phelke^[47], que sugere que a seqüência de reações na interface metal-escória deve ser conforme mostrado anteriormente nas reações descritas pelas equações 49 a 51, reescritas abaixo:



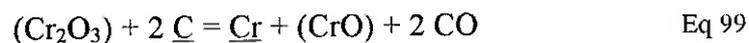
Combinando-se as reações (49) e (50), tem-se:



Analogamente pode-se supor que a seqüência de reações para a redução do Cr_2O_3 da escória pelo carbono dissolvido no banho possa ser descrito pelas equações:



Combinando-se as reações (62) e (66), tem-se:

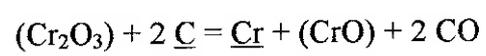


De acordo com o modelo cinético descrito pelos experimentos de Robison e Phelke^[47], a redução dos óxidos de cromo presentes na escória atinge o equilíbrio em tempos da ordem dos 15 minutos. A convergência entre os valores dos resultados experimentais e de equilíbrio calculado obtida neste trabalho também indica que este seja o tempo aproximado para que o sistema estudado atinja o equilíbrio.

6 Conclusões

Os resultados obtidos e discutidos para as condições deste trabalho permitem concluir o seguinte:

1. Foi elaborado um modelo termodinâmico para escórias baseado no modelo do Duplo Sub-reticulado para sistemas quaternários de escória do tipo $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-X}$ utilizando o software Thermo-Calc e o banco de dados para escórias em equilíbrio com aço líquido compilado pelo IRSID. Este modelo foi aplicado a um sistema de escória $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CrO}_x$ e obteve-se resultados com discrepância da ordem de 10% em relação aos resultados práticos experimentais. O modelo também permitiu a determinação das atividades dos óxidos de cromo presentes na escória em condições de equilíbrio.
2. A adição em excesso em relação à quantidade estequiométrica de qualquer dos redutores de escória estudados permite maior recuperação do cromo da escória por meio do deslocamento do equilíbrio químico em direção à formação de cromo dissolvido no aço.
3. O óxido de cromo presente em maior fração no sistema de escórias estudado é Cr_2O_3 , influenciado pelas condições de basicidade da escória e pelo baixo potencial de oxigênio.
4. O aumento da basicidade da escória diminui a recuperação de cromo, por meio da alteração nos coeficientes de atividade dos óxidos de cromo na escória, uma que o óxido presente em maior fração nas condições estudadas é o Cr_2O_3 .
5. O mecanismo mais provável para as reações de redução do Cr_2O_3 da escória pelo silício ou pelo carbono dissolvidos no banho é:



Anexo I

Arquivos de Log de comandos utilizados no software Thermo-Calc.

Neste anexo são apresentados os arquivos gerados automaticamente pelo software Thermo-Calc versão L durante a execução dos cálculos termodinâmicos para a determinação do valor de equilíbrio para o Cr dissolvido no banho metálico em cada experimento.

Experimento 1

```
LOGFILE GENERATED ON UNIX / KTH
DATE **- 2-14
escoria A Si est
```

```
go d
sw irsid
d-sys c ca cr al si
get
go p-3
s-c
t=1873,p=1e5,b(fe)=355.797,w(c)=
.0016,w(si)=.0037,w(cr)=.0001,w(
al)=.00017
s-i-a n(cao)=.0833
l-c
s-a-s
N
N
cl01
Y
fe
N
*
quit
c-e
s-n
5000
1E-06
1E-12
Y
l-e
TERMINAL
VWCS
s-c w(si)=none
s-i-a n(sio2)=.1216
s-i-a n(si)=.047
l-c
s-a-s
N
```

```
N
cl01
Y
fe
N
*
quit
c-e
l-e
TERMINAL
VWCS
s-c w(cr)=none
s-i-a n(cr2o3)=.023
s-i-a n(cr)=.00068
s-a-s
N
Y
cl01
Y
fe
Y
*
quit
c-e
l-e
TERMINAL
VWCS
s-c w(al)=none
s-i-a n(al2o3)=.0172
s-i-a n(al)=.0022
s-a-s
N
Y
cl01
Y
fe
Y
*
quit
c-e
c-e
l-e
```

```

TERMINAL
VWCS
l-c
s-c w(c)=none
l-c
s-i-a n(c)=.04744
l-c
c-e
l-e

```

```

TERMINAL

```

```

VWCS
ch-st p
graph
fix
0

```

```

c-e
l-e

```

```

TERMINAL

```

```

VWCS

```

```

l-st p
l-st s

```

```

sh acr(cr,fe_liquid)
sh acr(fe,fe_liquid)
sh acr(c,fe_liquid)
sh acr(ca,fe_liquid)
sh acr(al,fe_liquid)
sh acr(si,fe_liquid)
sh acr(cr2o3,slag)
sh acr(cro,slag)
sh acr(sio2,slag)
sh acr(cao,slag)
sh acr(al2o3,slag)
sh acr(fe2o3,slag)
sh acr(feo,slag)
sh acr(clo1,gas)
sh acr(clo2,gas)
sh acr(o2,gas)
set-inter

```

Experimento 2

```

LOGFILE GENERATED ON UNIX / KTH

```

```

DATE **- 2-14

```

```

escoria A Si est +20

```

```

go d

```

```

sw irsid

```

```

d-sys c ca cr al si

```

```

get

```

```

go p-3

```

```

s-c

```

```

t=1873,p=1e5,b(fe)=356,298,w(c)=
.0016,w(si)=.0043,w(cr)=.0001,w(
al)=.00017

```

```

s-i-a n(cao)=.0833

```

```

l-c

```

```

s-a-s

```

```

N

```

```

N
clo1

```

```

Y

```

```

fe

```

```

N

```

```

*

```

```

quit

```

```

c-e

```

```

s-n

```

```

5000

```

```

1E-06

```

```

1E-12

```

```

Y

```

```

l-e

```

```

TERMINAL

```

```

VWCS

```

```

s-c w(si)=none

```

```

s-i-a n(sio2)=.1216

```

```

s-i-a n(si)=.0541

```

```

l-c

```

```

s-a-s

```

```

N

```

```

N

```

```

clo1

```

```

Y

```

```

fe

```

```

N

```

```

*

```

```

quit

```

```

c-e

```

```

l-e

```

```

TERMINAL

```

```

VWCS

```

```

s-c w(cr)=none

```

```

s-i-a n(cr2o3)=.023

```

```

s-i-a n(cr)=.00068

```

```

s-a-s

```

```

N

```

```

Y

```

```

clo1

```

```

Y

```

```

fe

```

```

Y

```

```

*

```

```

quit

```

```

c-e

```

```

l-e

```

```

TERMINAL

```

```

VWCS

```

```

s-c w(al)=none

```

```

s-i-a n(al2o3)=.0172

```

```

s-i-a n(al)=.0022

```

```

s-a-s

```

```

N

```

```

Y

```

```

clo1

```

```

Y

```

```

fe

```

```

Y

```

```

*

```

```

quit

```

```

c-e
c-e
l-e
TERMINAL
VWCS
l-c
s-c w(c)=none
l-c
s-i-a n(c)=.04751
l-c
c-e
l-e
TERMINAL
VWCS
ch-st p
graph
fix
0
c-e
l-e
TERMINAL
VWCS
l-st p
l-st s
sh acr(cr,fe_liquid)
sh acr(fe,fe_liquid)
sh acr(c,fe_liquid)
sh acr(ca,fe_liquid)
sh acr(al,fe_liquid)
sh acr(si,fe_liquid)
sh acr(cr2o3,slag)
sh acr(cro,slag)
sh acr(sio2,slag)
sh acr(cao,slag)
sh acr(al2o3,slag)
sh acr(fe2o3,slag)
sh acr(feo,slag)
sh acr(clo1,gas)
sh acr(clo2,gas)
sh acr(o2,gas)
set-inter

Experimento 3

LOGFILE GENERATED ON UNIX / KTH
DATE **- 2-14
escoria A C est

go d
sw irsid
d-sys c ca cr al si
get
go p-3
s-c
t=1873,p=1e5,b(fe)=354,96,w(c)=.
0028,w(si)=.0010,w(cr)=.0001,w(a
l)=.00017
s-i-a n(cao)=.0833
l-c
s-a-s

```

```

N
N
clol
Y
fe
N
*
quit
c-e
s-n
5000
1E-06
1E-12
Y
l-e
TERMINAL
VWCS
s-c w(si)=none
s-i-a n(sio2)=.1216
s-i-a n(si)=.0126
l-c
s-a-s
N
N
clol
Y
fe
N
*
quit
c-e
l-e
TERMINAL
VWCS
s-c w(cr)=none
s-i-a n(cr2o3)=.023
s-i-a n(cr)=.00068
s-a-s
N
Y
clol
Y
fe
Y
*
quit
c-e
l-e
TERMINAL
VWCS
s-c w(al)=none
s-i-a n(al2o3)=.0172
s-i-a n(al)=.0020
s-a-s
N
Y
clol
Y
fe
Y
*

```

```

quit
c-e
c-e
l-e
TERMINAL
VWCS
l-c
s-c w(c)=none
l-c
s-i-a n(c)=.08170
l-c
c-e
l-e
TERMINAL
VWCS
ch-st p
graph
fix
0
c-e
l-e
TERMINAL
VWCS
l-st p
l-st s
sh acr(cr,fe_liquid)
sh acr(fe,fe_liquid)
sh acr(c,fe_liquid)
sh acr(ca,fe_liquid)
sh acr(al,fe_liquid)
sh acr(si,fe_liquid)
sh acr(cr2o3,slag)
sh acr(cro,slag)
sh acr(sio2,slag)
sh acr(cao,slag)
sh acr(al2o3,slag)
sh acr(fe2o3,slag)
sh acr(feo,slag)
sh acr(clo1,gas)
sh acr(clo2,gas)
sh acr(o2,gas)
set-inter

Experimento 4

LOGFILE GENERATED ON UNIX / KTH
DATE **- 2-14
escoria A C est +20

go d
sw irsid
d-sys c ca cr al si
get
go p-3
s-c
t=1873,p=1e5,b(fe)=354.98,w(c)=.
0030,w(si)=.0010,w(cr)=.0001,w(a
l)=.00015
s-i-a n(cao)=.0833
l-c
s-a-s
N
N
clo1
Y
fe
N
*
quit
c-e
l-e
TERMINAL
VWCS
s-c w(si)=none
s-i-a n(sio2)=.1216
s-i-a n(si)=.0126
l-c
s-a-s
N
N
clo1
Y
fe
N
*
quit
c-e
l-e
TERMINAL
VWCS
s-c w(cr)=none
s-i-a n(cr2o3)=.023
s-i-a n(cr)=.00068
s-a-s
N
Y
clo1
Y
fe
Y
*
quit
c-e
l-e
TERMINAL
VWCS
s-c w(al)=none
s-i-a n(al2o3)=.0172
s-i-a n(al)=.0020
s-a-s
N
Y
clo1
Y
fe
Y

```

```

*
quit
c-e
c-e
l-e
TERMINAL
VWCS
l-c
s-c w(c)=none
l-c
s-i-a n(c)=.08907
l-c
c-e
l-e
TERMINAL
VWCS
ch-st p
graph
fix
0
c-e
l-e
TERMINAL
VWCS
l-st p
l-st s
sh acr(cr,fe_liquid)
sh acr(fe,fe_liquid)
sh acr(c,fe_liquid)
sh acr(ca,fe_liquid)
sh acr(al,fe_liquid)
sh acr(si,fe_liquid)
sh acr(cr2o3,slag)
sh acr(cro,slag)
sh acr(sio2,slag)
sh acr(cao,slag)
sh acr(al2o3,slag)
sh acr(fe2o3,slag)
sh acr(feo,slag)
sh acr(clo1,gas)
sh acr(clo2,gas)
sh acr(o2,gas)
set-inter

Experimento 5

LOGFILE GENERATED ON UNIX / KTH
DATE **- 2-14
escoria B Si est

go d
sw irsid
d-sys c ca cr al si
get
go p-3
s-c
t=1873,p=1e5,b(fe)=303.77,w(c)=.
0016,w(si)=.0037,w(cr)=.0001,w(a
l)=.00017
s-i-a n(cao)=.1070

```

```

l-c
s-a-s
N
N
clo1
Y
fe
N
*
quit
c-e
s-n
5000
1E-06
1E-12
Y
l-e
TERMINAL
VWCS
s-c w(si)=none
s-i-a n(sio2)=.0749
s-i-a n(si)=.0402
l-c
s-a-s
N
N
clo1
Y
fe
N
*
quit
c-e
l-e
TERMINAL
VWCS
s-c w(cr)=none
s-i-a n(cr2o3)=.0197
s-i-a n(cr)=.00058
s-a-s
N
Y
clo1
Y
fe
Y
*
quit
c-e
l-e
TERMINAL
VWCS
s-c w(al)=none
s-i-a n(al2o3)=.0147
s-i-a n(al)=.0019
s-a-s
N
Y
clo1
Y
fe

```

```

Y
*
quit
c-e
c-e
l-e
TERMINAL
VWCS
l-c
s-c w(c)=none
l-c
s-i-a n(c)=.04055
l-c
c-e
l-e
TERMINAL
VWCS
ch-st p
graph
fix
0
c-e
l-e
TERMINAL
VWCS
l-st p
l-st s
sh acr(cr,fe_liquid)
sh acr(fe,fe_liquid)
sh acr(c,fe_liquid)
sh acr(ca,fe_liquid)
sh acr(al,fe_liquid)
sh acr(si,fe_liquid)
sh acr(cr2o3,slag)
sh acr(cro,slag)
sh acr(sio2,slag)
sh acr(cao,slag)
sh acr(al2o3,slag)
sh acr(fe2o3,slag)
sh acr(feo,slag)
sh acr(clo1,gas)
sh acr(clo2,gas)
sh acr(o2,gas)
set-inter

Experimento 6

LOGFILE GENERATED ON UNIX / KTH
DATE **- 2-14
escoria B Si est +20

go d
sw irsid
d-sys c ca cr al si
get
go p-3
s-c
t=1873,p=1e5,b(fe)=304.019,w(c)=
.0016,w(si)=.0043,w(cr)=.0001,w(
al)=.00017

s-i-a n(cao)=.1070
l-c
s-a-s
N
N
clo1
Y
fe
N
*
quit
c-e
s-n
5000
1E-06
1E-12
Y
l-e
TERMINAL
VWCS
s-c w(si)=none
s-i-a n(sio2)=.0749
s-i-a n(si)=.0462
l-c
s-a-s
N
N
clo1
Y
fe
N
*
quit
c-e
l-e
TERMINAL
VWCS
s-c w(cr)=none
s-i-a n(cr2o3)=.0197
s-i-a n(cr)=.00058
s-a-s
N
Y
clo1
Y
fe
Y
*
quit
c-e
l-e
TERMINAL
VWCS
s-c w(al)=none
s-i-a n(al2o3)=.0147
s-i-a n(al)=.0019
s-a-s
N
Y
clo1
Y

```

```

fe
Y
*
quit
c-e
c-e
l-e
TERMINAL
VWCS
l-c
s-c w(c)=none
l-c
s-i-a n(c)=.04054
l-c
c-e
l-e
TERMINAL
VWCS
ch-st p
graph
fix
0
c-e
l-e
TERMINAL
VWCS
l-st p
l-st s
sh acr(cr,fe_liquid)
sh acr(fe,fe_liquid)
sh acr(c,fe_liquid)
sh acr(ca,fe_liquid)
sh acr(al,fe_liquid)
sh acr(si,fe_liquid)
sh acr(cr2o3,slag)
sh acr(cro,slag)
sh acr(sio2,slag)
sh acr(cao,slag)
sh acr(al2o3,slag)
sh acr(fe2o3,slag)
sh acr(feo,slag)
sh acr(clo1,gas)
sh acr(clo2,gas)
sh acr(o2,gas)
set-inter

Experimento 7

LOGFILE GENERATED ON UNIX / KTH
DATE **- 2-14
escoria B C est +20

go d
sw irsid
d-sys c ca cr al si
get
go p-3
s-c
t=1873,p=1e5,b(fe)=302.950,w(c)=

```

```

.0033,w(si)=.0010,w(cr)=.0001,w(
al)=.00015
s-i-a n(cao)=.1070
l-c
s-a-s
N
N
clo1
Y
fe
N
*
quit
c-e
s-n
5000
1E-06
1E-12
Y
l-e
TERMINAL
VWCS
s-c w(si)=none
s-i-a n(sio2)=.0749
s-i-a n(si)=.0108
l-c
s-a-s
N
N
clo1
Y
fe
N
*
quit
c-e
l-e
TERMINAL
VWCS
s-c w(cr)=none
s-i-a n(cr2o3)=.0197
s-i-a n(cr)=.00058
s-a-s
N
Y
clo1
Y
fe
Y
*
quit
c-e
l-e
TERMINAL
VWCS
s-c w(al)=none
s-i-a n(al2o3)=.0147
s-i-a n(al)=.0017
s-a-s
N
Y

```

```
clol
Y
fe
Y
*
quit
c-e
c-e
l-e
TERMINAL
VWCS
l-c
s-c w(c)=none
l-c
s-i-a n(c)=.08213
l-c
c-e
l-e
TERMINAL
VWCS
ch-st p
graph
fix
0
```

```
c-e
l-e
TERMINAL
VWCS
l-st p
l-st s
sh acr(cr,fe_liquid)
sh acr(fe,fe_liquid)
sh acr(c,fe_liquid)
sh acr(ca,fe_liquid)
sh acr(al,fe_liquid)
sh acr(si,fe_liquid)
sh acr(cr2o3,slag)
sh acr(cro,slag)
sh acr(sio2,slag)
sh acr(cao,slag)
sh acr(al2o3,slag)
sh acr(fe2o3,slag)
sh acr(feo,slag)
sh acr(clol,gas)
sh acr(clo2,gas)
sh acr(o2,gas)
set-inter
```

Referências Bibliográficas

- [1] NOLASCO-SOBRINHO, P.J. Reciclagem de poeiras e lamas provenientes da fabricação de aço inoxidável. 144p. Tese (doutorado)- Escola Politécnica da USP. São Paulo, 2004.
- [2] MILLS, K. C. Structure of Liquid Slags. In: Slag Atlas, ALLIBERT, M., GAYE, H., GEISELER, J., JANKE, D., KEENE, B. J., et al. 2nd ed. (Dusseldorf, Alemanha),pg 1-8, 1995.
- [3] MILLS, K. C. Basicity and Optical Basicities of Slags. In: Slag Atlas, ALLIBERT, M., GAYE, H., GEISELER, J., JANKE, D., KEENE, B. J., et al. 2nd ed. (Dusseldorf, Alemanha) - pg 9-19, 1995.
- [4] OTTONELLO, G. Thermodynamic Constraints Arising from the Polymeric Approach to Silicate Slags: the System CaO-FeO-SiO₂ as an Example. *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 282, p. 72- 85, 2001
- [5] PELTON, A. D., BLANDER, M. Thermodynamic analysis of Ordered Liquid Solutions by a modified Quasichemical approach - Application to Silicate Slags. *Metallurgical Transactions B*, vol. 17B, p. 805-815, 1986
- [6] WU, P., ERIKSSON, G., PELTON, A. D., BLANDER, M. Prediction of the Thermodynamic Properties and Phase Diagrams of Silicate Systems - Evaluation of the FeO-MgO-SiO₂ System. *ISIJ International*, vol. 33 (1), p. 26-42, 1993
- [7] FLOOD, H., MUAN, A. *Acta Chem. Scand.*, vol. 4, p. 395 e 364, 1950

- [8] FLOOD, H., GRJOTHEIM, K. Thermodynamic Calculation of Slag Equilibria. *Journal of the Iron and Steel Institute*, p. 64 -70, 1952
- [9] JIANG, G., XU, K., WEI, S. Some advances on the theoretical research of slag, *ISIJ International*, vol. 33 (1), p. 20-25, 1993
- [10] GAYE, H., WELFRINGER, J. Modelling of the thermodynamic properties of complex metallurgical slags. *Second International Symposium on Metallurgical Slags and Fluxes*, Proceedings, p. 357-376, 1994
- [11] GAYE, H., LEHMANN, J. Modelling of slag thermodynamic properties. From oxides to oxisulfides. *Molten Slags, Fluxes and Salts Conference*, Proceedings, p. 27-34, 1997
- [12] PELTON, A. D. Solution Models. In: *Advanced Physical Chemistry for Process Metallurgy*. Sano N. et al., Editors (Academic Press: San Diego, CA). p. 87-116, 1997
- [13] PELTON, A. D., DEGTEROV, S. A., ERIKSSON, G., ROBELIN, C., DESSUREAULT, Y. The Modified Quasichemical Model Part I – Binary Solutions. *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 31B, p. 651-659, 2000
- [14] PELTON, A. D., CHARTRAND, P. The Modified Quasichemical Model Part II – Multicomponent Solutions. *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 32A, p. 1355-1360, 2001
- [15] CHARTRAND, P., PELTON, A. D. The Modified Quasichemical Model Part III – Two Sublattices. *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 32A, p. 1397-1407, 2001

- [16] PELTON, A. D., CHARTRAND, P., ERIKSSON, G. The Modified Quasichemical Model Part IV – Two-Sublattice Quadruplet Approximation. *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 32A, p. 1409-1416, 2001
- [17] JUNG, I.-H., DEGTEROV, S. A., PELTON, A. D. A Thermodynamic Model for Deoxidation Equilibria in Steel. *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol.35B, p. 493-507, 2004
- [18] OERTEL, L. C., COSTA e SILVA, A. Application of Thermodynamic Modeling to Slag-Metal Equilibria in Steelmaking. *Calphad*, vol. 23 (3), p. 379-391, 1999
- [19] GAYE, H., GATELLIER, C., NADIF, M., RIBOUD, P. V., SALEIL, J., FARAL, M. Réaction Métal-Laitier et Contrôle de la Composition des Inclusions Résiduelles en Métallurgie Secondaire, *Revue de Métallurgie – CIT*, vol. 84 (11), p. 759-771, 1987
- [20] GATELLIER, C., GAYE, H., LEHMANN, J., BELLOT, J., MONCEL, M. Inclusion Control in Low-Aluminum Steels. *La Revue de Métallurgie – CIT*, vol. 3, p. 361-369, 1992
- [21] ERIKSSON, G., PELTON, A. D. Critical Evaluation and Optimization of the Thermodynamic Properties and Phase Diagrams of the CaO-Al₂O₃, Al₂O₃-SiO₂, and CaO-Al₂O₃-SiO₂ Systems. *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol.24B, p. 807-816, 1993
- [22] YAMAGUCHI, K., UEDA, S., TAKEDA, Y. Phase Equilibrium and Thermodynamic Properties of SiO₂-CaO-FeO_x Slags for Copper Smelting- Research Achievements of Professor Yoichi Takeda. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, vol.34, p. 164-174

- [23] TOSETTI, J. P., BENEDEUCE-NETO, F., FERREIRA-NETO, J. B., TAKANO, C., COSTA e SILVA, L. V. Estudo Computacional da Reutilização de Escórias de Aciaria. *58° Congresso Anual da ABM, Rio de Janeiro, 2003*
- [24] JAK, E., DEGTEROV, S., HAYES, P. C., PELTON, A. D. Thermodynamic Optimization of the Systems CaO-Pb-O and PbO-CaO-SiO₂. *Canadian Metallurgical Quarterly*, vol. 37 (1), p. 41-47
- [25] ESIN, O., KOZHEUROV, V. *Chemical Abstracts*, 1949, vol. 43, p. 2908-2909
- [26] CHIPMAN, J., GERO, J.B., WINKLER, T.B. *J. Met.*, 1950, vol. 188, p. 341-345
- [27] REIN, R. H., CHIPMAN, J. Activities in the Liquid solution SiO₂-CaO-MgO-Al₂O₃ at 1600°C. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, vol. 233, p. 415-425, 1965
- [28] ELLIOT, J. F., LYNCH, D. C., BRAUN, T. B. A Criticism of the Flood-Grjotheim Ionic Treatment of Slag-Equilibria. *Metallurgical Transactions B*, vol. 6B, p. 495-501, 1975
- [29] BLANDER, M. Inconsistencies in a Criticism of the Flood-Grjotheim Treatment of Slag Equilibria. *Metallurgical Transactions B*, vol. 8B, p. 529-530, 1977
- [30] HILLERT, M. A Modified Regular-Solution Model for Terminal Solutions. *Metallurgical Transactions A*, vol. 17A, p. 1878-1879, 1986
- [31] HARALAMPIEV, G. A., GALABOVA, I. M. Evaluation of Slag Components' Activity by Thermodynamic Data. *Calphad*, vol. 18 (3), p. 245- 253, 1994
- [32] HERASYMENKO, P. *Trans. Faraday Soc.*, 1938, vol. 34, p. 1245-1257

- [33] FORLAND, T., GRJOTHEIM, K. Thermodynamics of Slag-Metal Equilibrium. *Metallurgical Transactions B*, vol. 8B, p. 645-648, 1977
- [34] GAYE, H., GROSJEAN, J. C., RIBOUD, P. V. Modèle d'estimation de l'équilibre entre métal liquide et laitiers basiques liquides, *Données thermochimiques pour la sidérurgie*, Vol. II, 1982
- [35] PRETORIUS, E. B., SNELGROVE, R., MUAN, A. Oxidation State of Chromium in $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CrO}_x\text{-SiO}_2$ Melts Under Strongly Reducing Conditions at 1500°C . *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 75 (6), p. 1378-1381, 1992
- [36] PRETORIUS, E. B., MUAN, A. Activity-Composition Relations of Chromium Oxide in Silicate Melts at 1500°C under Strongly Reducing Conditions. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 75 (6), p. 1364-1377, 1992
- [37] VILLIERS, J. P. R., MUAN, A. Liquidus-Solidus Phase Relations in the System $\text{CaO-CrO-Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 75 (6), p. 1333-1341, 1992
- [38] XIAO, Y., HOLAPPA, L. Determination of activities in slag containing chromium oxides. *ISIJ International*, vol. 33 (1), p. 66-74, 1993
- [39] FROHBERG, M. G., RICHTER, K. Reduction and oxidation equilibria between divalent and trivalent chromium in molten $\text{CaO-SiO}_2\text{-Chromium Oxide}$ slags, *Arch Eisenhüttenwes.*, vol. 39, p. 799, 1968
- [40] RANKIN, W. J., BISWAS, A. K. *Miner. Sci. Eng.*, 1975, vol. 7, p. 89-95

- [41] RANKIN, W. J., BISWAS, A. K. Oxidation states of chromium in slags and chromium distribution in slag-metal systems at 1600°C *Trans. Inst. Min. Metall., Sect. C*, 1978, vol. 87, p. 60-71
- [42] VAN WIJNGAARDEN, M. J. U. T. Report, Council for Mineral Technology, Randburg, No M365, 20th Dec., 1988
- [43] MOHANTY, A. K., KAY, D. A. R. Activity of Chromic Oxide in the $\text{CaF}_2\text{-CaO-Cr}_2\text{O}_3$ and the $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ Systems. *Metallurgical Transactions B*, vol. 6B, p. 159-166, 1975
- [44] COETZER, G., GIESEKKE, E. W., GUEST, R. N. Hexavalent Chromium in the Recovery of Ferrochromium from Slag. *Canadian Metallurgical Quarterly*, vol. 36 (4), p. 261-268, 1997
- [45] OKABE, Y., TAJIMA, I., ITO, K. Thermodynamics of Chromium Oxides in $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$ Slag. *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 29B, p. 131-136, 1998
- [46] XIAO, Y., HOLAPPA, L. Measurements of Activities of Chromium Oxide in $\text{CaO-SiO}_2\text{-CrO}_x$ Slags at Steelmaking Temperatures. *4th International Conference on Molten Slags and Fluxes*, Proceedings, p. 127-132, 1992
- [47] ROBISON, J. W., PHELKE, R. D. Kinetics of Chromium Oxide Reduction From a Basic Steelmaking Slag by Silicon Dissolved in Liquid Iron. *Metallurgical Transactions*, vol. 5, p. 1041-1051, 1974

- [48] JO, S-H., KIM, S-H. Thermodynamic Assessment of CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-Cr₂O₃-MnO-Fe_tO Slags for Refining Chromium Containing Steels. *Steel Research*, vol. 71 (8), p. 281-287, 2000
- [49] WAGNER, C. The Physical Chemistry of Steelmaking, p. 237-251, John Wiley & Sons, New York, 1958
- [50] PEI, W., WIJK, O. Experimental Study on the Activity of Chromium Oxide in the CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO_{sat}-CrO_x Slag. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, vol. 23, p. 228-235, 1994
- [51] MORITA, K., TSUKIASHI, K., KIMURA, M., SANO, N. Activity of Chromium Oxide in CaO-SiO₂ Based Slags at 1873 K. *Steel Research*, vol. 76 (4), p. 279-283, 2005
- [52] CHANG, Y. A., CHEN, S., ZHANG, F., YAN, X., et al. Phase Diagram Calculation: Past, Present and Future. *Progress in Materials Science*, vol. 49, p. 313 a 345, 2004
- [53] TASKINEN, P., DINSDALE, A., GISBY, J. Industrial Slag Chemistry: A Case Study of Computational Thermodynamics. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, vol. 34, p. 100 a 107, 2005
- [54] JUNG, I-H., DEGTEROV. S., PELTON, A. D. Computer Applications of Thermodynamic Databases to Inclusion Engineering. *ISIJ International*, vol. 44 (3), p. 527 a 536, 2004

- [55] BIELEFELDT, W. A. Estudo do Tratamento de Inclusões com Cálcio na Fabricação do Aço SAE 8620. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.
- [56] GAYE, H., FARAL, M., LEHMANN, J. Computational Thermodynamics Applied to Steel Elaboration. *La Revue de Métallurgie-CIT*, fev 2003, 125-134, 2003
- [57] MUGGIANU, Y. M., GAMBINO, M., BROS J. P. *J. Chimie Physique*, 1975, p. 72-83
- [58] HILLERT, M. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 320, p. 161-176, 2001
- [59] FRISK, K., SELLEBY, M. The Compound Energy Formalism: Applications. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 320, p. 177-188, 2001
- [60] HILLERT, M., WANG, X. Thermodynamics Calculation of the CaO-MgO System. *Calphad*, vol. 13 (3), p. 267-271, 1989
- [61] HILLERT, M., SUNDMAN, B. O., WANG, X. An Assessment of the CaO-SiO₂ System. *Metallurgical Transactions B*, vol. 21B, p. 303-312, 1990
- [62] HILLERT, M., SELLEBY, M., SUNDMAN, B. O. An Assessment of the CaO-Fe-O System. *Metallurgical Transactions A*, vol. 21A, p. 2759-2776, 1990
- [63] HALLSTEDT, B. Assessment of the CaO-Al₂O₃ System. *Journal of the Am. Ceram. Soc.*, vol. 73 (1), p. 15-23
- [64] HALLSTEDT, B. Thermodynamic Calculation of Some Subsystems of the Al-Ca-Mg-Si-O System. *Journal of Phase Equilibria*, vol 14 (6), p. 662-675

- [65] HILLERT, M., JANSSON, B., SUNDMAN, B., AGREN, J. A Two-Sublattice Model for Molten Solutions with Different Tendency for Ionization. *Metallurgical Transactions A*, vol. 16A, p. 261-166, 1985
- [66] JANSSON, B. Computer operated methods for equilibrium calculations and evaluation of thermochemical model parameters. Tese (doutorado)- Royal Institute of Technology, Estocolmo, Suécia, 1984.
- [67] SUNDMAN, B., JANSSON, B., ANDERSSON, J-O. The THERMO-CALC Databank System. *Calphad*, vol. 9 (2), p. 153-190, 1985
- [68] ANDERSSON, J-O., HELANDER, T., HÖGLUND, L., SHI, P., SUNDMAN, B. THERMO-CALC & DICTRA, Computational Tools for Materials Science. *Calphad*, vol. 26 (2), p. 273-312, 2002
- [69] SGTE Scientific Group Thermodata Europe. Disponível em: <http://www.sgte.org/>. Acesso em 11 Fev. 2006.
- [70] KOWALSKY, M., SPENCER, P. J., NEUSCHÜTZ, D. Phase Diagrams. In: Slag Atlas, ALLIBERT, M., GAYE, H., GEISELER, J., JANKE, D., KEENE, B. J., et al. 2nd ed. (Dusseldorf, Alemanha)- p. 21-214, 1995.
- [71] DATABASES FACT. Disponível em: www.crct.polymtl.ca/fact/documentation Acesso em 11 Fev. 2006.
- [72] National Physical Laboratory. Disponível em: <http://www.npl.co.uk/mtdata/databases.html>. Acesso em 11 Fev. 2006.
- [73] THERMO-CALC SOFTWARE AB. Disponível em:

<http://www.thermocalc.se/Products/Databases_TCC_TCW.html#>. Acesso em 11 Fev. 2006.

[74] ROYAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY. Disponível em: <<http://www.met.kth.se>>. Acesso em 11 Fev. 2006.

[75] Association THERMODATA. Disponível em: <<http://www.thermodata.online.fr/anglais.html/>>. Acesso em 11 Fev. 2006.

[76] HALLSTEDT, B., HILLERT, M., SELLEBY, M., SUNDMAN, B. Modelling of Acid and Basic Slags. *Calphad*, vol. 18 (1), 31-37, 1994

[77] HILLERT, M., BURTON, B., SAXENA, S. K., DEGTEROV, S., HARI KUMAR, K. C., OHTANI, H., ALDINGER, F., KUSSMAUL, A. Modelling of Oxides. *Calphad*, vol. 21 (2), p. 248-253, 1997

[78] CHEMICAL COMPOSITION OF SAE CARBON STEELS – SAE J403 Nov 2001, in 2005 SAE HANDBOOK, vol. 1, p. 1.13 a 1.17 Society of Automotive Engineers Inc. 2005

[79] RELATÓRIO MENSAL DE ACIARIA - AÇOS VILLARES S/A USINA MOGI DAS CRUZES, Janeiro de 2006.

[80] ENGH, T. A. Principles of Metal Refining. P. 181 a 220, McGraw Hill, London, 1992

[81] CARBONI, M.C., SCRIPNIC, I. L. M., BOLOTA, J. R. Avaliação das Inclusões Encontradas Durante o Refino Secundário de Aços para Construção Mecânica Acalmados ao Alumínio com Enxofre Controlado. In: XXXV Seminário de Fusão, Refino e Solidificação dos Metais, Salvador, 2004. Anais. São Paulo: ABM, 2004

- [82] BESKOW, K., JIA, J., LUPIS, C.H.P., SICHEN, D. Chemical Characteristics of Inclusions Formed at Various Stages During the Ladle Treatment of Steel. *Ironmaking and Steelmaking*, vol. 29 (6), p. 427 a 435, 2002
- [83] CHEMICAL COMPOSITION OF SAE ALLOY STEELS – SAE J404 Jun 2000, in 2005 SAE HANDBOOK, vol. 1, p. 1.18 a 1.19 Society of Automotive Engineers Inc. 2005
- [84] TURKDOGAN, E. T. *Physical Chemistry of High Temperature Technology* (Academic Press, New York) p. 1-27, 1980
- [85] SIGWORTH, G. K., ELLIOT, J. F. The Thermodynamics of Liquid Dilute Iron Alloys, *Metal Science*, vol. 8, p 298 a 310, 1974
- [86] TCC – THERMO-CALC SOFTWARE USER'S GUIDE – VERSION Q, Thermo-Calc SoftwareAB, Estocolmo, Suécia, 2004. Disponível em: http://www.thermocalc.se/Download/Man_ex_TCC.html. Acesso em 20 Fev. 2006
- [87] OLIVEIRA, J. R. Estudo da Redução do MnO em Escórias por Ligas de Ferro Líquido Saturado em Carbono. 104p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da USP. São Paulo, 1995.
- [88] OLIVEIRA, J. R. Redução do MnO pelo Carbono Dissolvido no Banho e pelo Carbono Sólido na Escória. 191p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da USP. São Paulo, 2001.