

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

ASPECTOS TERMODINÂMICOS E CINÉTICOS DO USO DE PLUGUES
POROSOS PARA A REMOÇÃO DE PARTÍCULAS CERÂMICAS POR
BOLHAS INTELIGENTES

Luís Otávio Zaparoli Falsetti

São Carlos-SP
2021

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ASPECTOS TERMODINÂMICOS E CINÉTICOS DO USO DE PLUGUES
POROSOS PARA A REMOÇÃO DE PARTÍCULAS CERÂMICAS POR
BOLHAS INTELIGENTES**

Luís Otávio Zaparoli Falsetti

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Orientador: Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli

Coorientador: Prof. Dr. Dereck Nills Ferreira Muche

Agência Financiadora: CNPq - Processo 130515/2019-1

São Carlos-SP
2021

VITAE

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos
(2018).

FOLHA DE APROVAÇÃO



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Luís Otávio Zapparoli Falsetti, realizada em 19/04/2021.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli (UFSCar)

Prof. Dr. Marcello Rubens Barsi Andreeta (UFSCar)

Prof. Dr. Carlos Pagliosa Neto (RHI Magnesita)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho é o resultado de uma série de escolhas, a maioria das quais contei com a sabedoria e apoio de pessoas mais experientes. Portanto, de forma cronológica, dedico meus agradecimentos àqueles que me trouxeram até aqui, sem vocês, nada disso seria possível.

Agradeço ao Prof. Dr. Victor Pandolfelli, que me apresentou o tema de remoção de inclusões não metálicas em aços e seus desafios, os quais me intrigam até hoje. Ao Dr. Tiago dos Santos Jr. por me introduzir, de forma tão didática, à termodinâmica envolvida na estabilidade de partículas em interfaces. Ao Prof. Dr. Dereck Ferreira Muche, por todas as discussões envolvendo desde o projeto de mestrado até perspectivas profissionais. Aos colegas do grupo GEMM, pela amizade ao longo destes anos e pelas discussões técnicas e profissionais, em especial ao Matheus e ao Murilo.

Agradeço à empresa RHI-Magnesita, tão bem representada por Dr. Paschoal Bonadia Neto, Dr. Carlos Pagliosa, Roberto Rettore, Francisco López, Marcelo Borges, Carlos Lares, Marcos Manso, Egler Nazareth, Pedro Domingos, Alexandre Dolabella, Thales Fonseca, Carlos Soares, José Luciano e Carla Saliby. O conhecimento científico, técnico e industrial de vocês foi essencial para fazer deste um trabalho de engenharia.

Agradeço aos meus pais, Ivan e Flávia, que me apoiaram e cobraram na medida certa para mostrar que é pela educação que nossos objetivos são atingidos. À minha namorada, Tamara, que me apresentou a Engenharia de Materiais como opção de curso e, desde então, tem sido minha inspiração para seguir em frente. À minha irmã, Marília, que a cada mudança demonstra como o mundo é repleto de oportunidades. Aos amigos que a graduação me concedeu, especialmente ao André, ao Bruno e ao Guilherme.

Ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo 130515/2019-1.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

"What you do for yourself dies with you, what you do for others lives on forever."

(Sir Ken Robinson)

RESUMO

Inclusões não metálicas podem comprometer o desempenho mecânico dos aços dependendo de sua composição, morfologia, tamanho e distribuição. Por esta razão, a “engenharia de inclusões” é uma área com crescente importância na siderurgia, e abrange a modificação e remoção da partícula cerâmica ainda no banho metálico. Entre os possíveis métodos para a remoção dessas partículas, o uso do borbulhamento por meio de plugues no banho metálico garante a alta produtividade demandada pelo lingotamento contínuo. Para dominar esse processo, entretanto, é necessário conhecer os princípios envolvidos em cada uma de suas etapas, que abrangem a geração de bolhas por plugues porosos, a expansão da bolha em ascensão no banho metálico e o aprisionamento da partícula cerâmica na interface da bolha, para que esta seja efetivamente transferida para a escória. Desta forma, o presente trabalho buscou compreender os princípios envolvidos na prática atual de limpeza do aço líquido utilizando bolhas, analisando os limites de tamanho para a captura de partículas cerâmicas e discutindo modelos que aprimorem o processo de remoção de inclusões. Além disso, a infiltração de metal líquido na estrutura porosa foi estudada para propor contramedidas que minimizem a necessidade de manutenções no plugue. Portanto, foram realizados cálculos computacionais baseados em modelos matemáticos para as diferentes etapas envolvidas no uso de plugues cerâmicos, sendo que os resultados obtidos foram validados por comparação com simulações experimentais reportadas na literatura e com a prática industrial.

Palavras-chave: aços limpos; inclusões não metálicas; partículas cerâmicas; plugues porosos; infiltração em estruturas porosas.

ABSTRACT

THERMODYNAMIC AND KINETIC ASPECTS OF THE POROUS PLUGS PRACTICE AIMING THE REMOVAL OF CERAMIC PARTICLES BY SMART BUBBLES

Non-metallic inclusions can spoil the mechanical properties of the steel depending on their composition, geometry, size and distribution. In this context, “inclusion engineering” is a rising area in steelmaking industry which studies the modification and removal of ceramic particles from the molten steel. Among the likely tools to withdraw these inclusions, the generation of bubbles through purging plugs shows the advantage of allowing the high productivity demanded by the continuous casting. This process comprises the generation of bubbles, their expansion throughout the ladle, the capture of the ceramic particle and their transfer to the slag phase. Thus, understanding the fundamentals involved in each step is of great importance to master the bubbling in ladles aiming cleaner steels. The present work studied the current practice of steel cleaning using bubbles, analysing the size limits to the capture of ceramic particles and discussing alternatives to obtain cleaner steels. Besides, the infiltration of liquid metal into the porous structure was analysed to minimize the plug maintenance due to clogged metal. Therefore, computational calculations were carried out based on mathematical models for each step of purging plug practice, and the results were validated by comparison with physical simulations from the literature and the industrial practice.

Keywords: clean steel; non-metallic inclusions; ceramic particles; porous plugs; porous structure infiltration.

PUBLICAÇÕES

- FALSETTI, L. O. Z.; MUCHE, D. N. F.; SANTOS JR., T. DOS; PANDOLFELLI, V. C. Thermodynamics of smart bubbles: the role of interfacial energies in porous ceramic production and non-metallic inclusion removal. **Ceramics International**, v. 47, n. 10PA, p. 14216–14225, 2021, doi: [10.1016/j.ceramint.2021.02.006](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.02.006)

- FALSETTI, L. O. Z.; MUCHE, D. N. F.; PANDOLFELLI, V. C. Development of porous refractory ceramic plugs: will the next generation be 3D printed? **Ceramics International**, doi: [10.1016/j.ceramint.2021.06.045](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.045).

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xix
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Justificativas do trabalho	3
2 OBJETIVOS.....	5
3 REVISÃO DA LITERATURA	7
3.1 Inclusões não metálicas	7
3.2 Remoção de partículas cerâmicas	11
3.2.1 Aprisionamento de partículas cerâmicas.....	15
3.2.2 Geometria da bolha em ascensão.....	21
3.3 Desgaste em plugues cerâmicos.....	29
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
4.1 Aspectos termodinâmicos da remoção de inclusões	36
4.2 Modelamento da geração de bolhas	40
4.3 Infiltração da estrutura porosa e contramedidas	45
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
5.1 Aspectos termodinâmicos da remoção de inclusões	51
5.1.1 Diâmetro ótimo de bolha para a captura de partículas.....	51
5.1.2 Influência do diâmetro da partícula	53
5.1.3 Critério termocinético para a remoção de inclusões	56
5.1.4 Alternativas a serem associadas ao borbulhamento	60
5.2 Modelamento da geração de bolhas	62
5.2.1 Determinação da faixa de bolhas a ser gerada.....	62

5.2.2	Validação dos modelos com experimentos em água	64
5.2.3	Influência da geometria do sistema borbulhador.....	68
5.2.4	Influência do plugue na geração de bolhas.....	69
5.3	Infiltração da estrutura porosa e contramedidas	72
5.3.1	Estrutura do plugue	72
5.3.2	Contrapressão de gás	74
5.3.3	Tortuosidade da estrutura.....	77
6	CONCLUSÃO	79
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	81
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 1: Requisitos de limpeza para diferentes tipos de aços [20].	9
Tabela 2: Expressão de busca para a revisão bibliográfica de plugues cerâmicos.	35
Tabela 3: Propriedades do sistema de estudo, constituído por bolhas de argônio e inclusões de SiO ₂ em aço líquido, à temperatura de 1600 °C.	36
Tabela 4: Propriedades do sistema aquoso de borbulhamento de ar comprimido à temperatura de 298K [83–85].	41
Tabela 5: Ângulo de molhamento de diferentes materiais cerâmicos em contato com metais ou escórias líquidas.	44

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1: Ilustração esquemática das três subdivisões do projeto para o estudo do processo de remoção de partículas cerâmicas em aços líquidos.....	3
Figura 2: Diferentes geometrias apresentadas por inclusões de alumina: (a) dendrítica, (b) em forma de coral, (c) em forma de flor, (d) poliédrica e (e) globular, tratada com cálcio [21].	10
Figura 3: Velocidade terminal de ascensão e tempo necessário para a remoção de uma partícula esférica em um banho metálico de 3,57m de altura. Adaptado de [28].	12
Figura 4: Velocidade de ascensão de uma bolha gasosa e o tempo demandado para cada metro de banho metálico. Adaptado de [37].	13
Figura 5: Representação dos processos de desgaseificação (a) VD e (b) RH, evidenciando o borbulhamento [38].	14
Figura 6: Subprocessos envolvidos no aprisionamento de partículas por bolhas. Adaptado de [37].	16
Figura 7: Representação esquemática das interfaces e relações geométricas utilizadas nas Equações (3)-(7).....	17
Figura 8: Variação na energia durante o aprisionamento de uma partícula cerâmica sólida na interface líquido-gás em função do ângulo formado. Adaptado de [39]	19
Figura 9: Razão de aspecto da bolha (e) em função do seu diâmetro, evidenciando as geometrias esférica, esferoidal e tampa esférica. Adaptado de [48].	22
Figura 10: Imagem obtida por meio de tomografia computadorizada de raios-X (2D-CT) da estrutura do plugue poroso. A área destacada em (a) é ampliada em (b) e binarizada em (c), evidenciando os poros abertos em branco e a estrutura cerâmica em preto [52].....	23
Figura 11: Distribuição de tamanho de bolha gerado por plugues híbridos, slot e porosos sob uma coluna de água de 1 m e vazões de ar comprimido de 1, 5 e 10 L min ⁻¹ . Adaptado de [53].	24

Figura 12: Volume da bolha gerada em uma superfície perfurada em função do ângulo de contato entre as fases. Adaptado de [56].	25
Figura 13: Representação da influência do fluxo de gás (Q_g) sobre o tamanho de bolha gerado, evidenciando três regimes. Adaptado de [59].	26
Figura 14: Representação da discretização utilizada para calcular a energia da bolha em formação na superfície inferior de um sólido. Adaptado de [63].	27
Figura 15: Influência da distância entre orifícios (d_h) na geração de bolhas, sendo que um menor valor de kA/V indica um maior volume de bolha para a mesma vazão de gás (Q) [64].	28
Figura 16: Ciclo de uso do plugue na panela evidenciando a infiltração de metal líquido no plugue poroso seguida da limpeza com lança de oxigênio. Adaptado de [67].	30
Figura 17: (a) Representação da estrutura porosa com diâmetro de poro periodicamente variável ao longo do caminho de infiltração e (b) resultado esperado no ensaio de porosimetria para esta estrutura. Adaptado de [72,73].	31
Figura 18: Representação esquemática das interfaces envolvidas no aprisionamento (ΔA_B , ΔA_P e L_{TPC}) e das relações geométricas estabelecidas (D_{TPC} , α e β) considerando: (a) uma partícula na superfície de uma bolha e (b) uma bolha na superfície da partícula, ambas com $\theta > 90^\circ$.	37
Figura 19: Representação esquemática do (a) ângulo de contato macroscópico e (b) da influência da tensão de linha.	38
Figura 20: Representação esquemática da bolha sendo gerada em uma superfície perfurada, com um elemento da discretização da bolha em laranja e as saídas obtidas após a minimização da energia da bolha em azul.	42
Figura 21: (a) Perfil da bolha otimizada e (b) razão de aspecto em função do volume para o sistema aquoso e uma superfície com ângulo de contato de $80,5^\circ$.	44
Figura 22: Representação esquemática (a) dos termos de pressão e (b) dos parâmetros envolvidos na infiltração, para $\theta > 90^\circ$.	45
Figura 23: Corte esquemático de um plugue híbrido. Adaptado de [91].	48

Figura 24: Influência de átomos de liga e impurezas na tensão superficial do ferro líquido, sendo que as linhas cheias representam a medida à 1550°C e as pontilhadas à 1600°C. Adaptado de [87].....	48
Figura 25: Energia de aprisionamento em função do ângulo de contato formado para uma partícula esférica de 18,5µm de diâmetro e bolhas esféricas de 1µm a 5mm de diâmetro, com ΔE_a (▲) e ΔE_{att} (▼) indicados. No ponto destacado (*), ΔE_{att} nulo corresponde à partícula fora da bolha, e não na interface.....	52
Figura 26: Energia de aprisionamento em função do ângulo formado para uma bolha esférica de 1mm e partículas esféricas variando de 0,01µm a 200µm, com ΔE_a (▲) e ΔE_{att} (▼) indicados. Nos pontos destacados (*), ΔE_{att} corresponde à partícula dentro da bolha, e não na interface.....	53
Figura 27: Mecanismos de colisão entre partícula e bolha, envolvendo (a) inércia, (b) gravidade, (c) interceptação e (d) movimento Browniano. Adaptado de [96].	57
Figura 28: Energia cinética na colisão ideal e barreira energética ao aprisionamento para partículas esféricas entre 0,2µm e 200µm, e bolhas de 1, 5 e 10mm.	58
Figura 29: Diâmetro mínimo de partícula com energia cinética suficiente para vencer a barreira ao aprisionamento de uma bolha em função de seu diâmetro e formato (esférico ou esferoidal).....	59
Figura 30: Expansão da bolha em diâmetro em função de sua altura na panela para diferentes temperaturas de injeção do gás, considerando uma panela a pressão atmosférica.	63
Figura 31: Volume da bolha gerada (V_B) em função do ângulo de contato (θ) considerando os pontos experimentais e simulados para a injeção de ar comprimido em água e diâmetro de orifício de (a) 0,25 e (b) 0,55mm.	65
Figura 32: Correlação entre o diâmetro de bolha calculado pelo modelo de Terashima <i>et al.</i> [62] e o obtido experimentalmente por Lin <i>et al.</i> [56].	66
Figura 33: Volume da bolha gerada (V_B) em função do ângulo de contato (θ) considerando os pontos experimentais e simulados para a injeção de ar comprimido em água e diâmetro de orifício de 0,55mm.	67

Figura 34: Perfil da bolha em função do ângulo de contato da superfície, considerando o maior volume estável ainda na superfície de geração, um poro de 0,55mm de diâmetro e o sistema água - ar comprimido.	67
Figura 35: Correlação entre o diâmetro de bolha calculado pelo modelo de Sonoyama e Iguchi e o obtido experimentalmente por Lin <i>et al.</i>	68
Figura 36: Perfil calculado da bolha sendo gerada por uma superfície perfurada para o sistema Galinstan - argônio considerando um diâmetro interno de 0,785mm, e (a) uma configuração sem limite de diâmetro externo e (b) um diâmetro externo de 1,1mm.	69
Figura 37: Diâmetro da bolha gerada em aço líquido em função do ângulo de contato da superfície considerando um poro de 100 μ m de diâmetro. As composições indicadas se referem ao sistema a 1600°C - exceto onde destacado (*), para as quais a medida foi obtida a 1550°C.	70
Figura 38: Diâmetro máximo de poro em função do ângulo de contato para uma coluna de aço líquido de 3.5m e sem a aplicação de uma contrapressão de gás.	73
Figura 39: Representação esquemática (a) da variação do diâmetro do poro ao longo da estrutura porosa, e da influência de distribuições de tamanho de poro (b) estreitas e (c) largas na infiltração de aço líquido. Adaptado de [52,73].	74
Figura 40: Contrapressão de gás mínima necessária para evitar a penetração de aço líquido em função da (a) altura do banho e (b) do ângulo de contato, para diferentes diâmetros e com a linha de comparação com a pressão ferrostática.	75
Figura 41: Tempo para atingir uma profundidade de infiltração de 5, 10, 15 ou 20mm em função da contrapressão de gás aplicada.	76
Figura 42: Tempo para atingir uma profundidade de infiltração de 5, 10, 15 ou 20mm em função da tortuosidade da estrutura (ξ^{-1}).	77

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A	-	Razão de aspecto entre altura da bolha e o diâmetro de sua base (ver Figura 20)
A_B	m^2	Área da bolha em contato com o líquido após o aprisionamento
A_{Bo}	m^2	Área inicial da bolha em contato com o líquido
A_C	J	Trabalho para a formação do núcleo de contato trifásico
A_I	m^2	Área da inclusão projetada no plano perpendicular à tensão máxima principal
A_P	m^2	Área da partícula em contato com o líquido antes do aprisionamento
$A_{P'}$	m^2	Área da partícula em contato com o líquido após o aprisionamento
$A_{P''}$	m^2	Área da partícula em contato com o gás após o aprisionamento
A_{slg}	J	Constante de Hamaker (sólido-líquido-gás)
d_1	m	Distância entre planos compactos adjacentes no líquido
D_B	m	Diâmetro da bolha
D_{Bi}	m	Diâmetro da bolha no instante i
D_{Bo}	m	Diâmetro inicial da bolha
D_C	m	Diâmetro da base da bolha em contato com a superfície
D_N	m	Diâmetro do capilar
D_{Ni}	m	Diâmetro interno do capilar
D_{No}	m	Diâmetro externo do capilar (válido para bicos de injeção de gás)
$D_{N,min}$	m	Diâmetro mínimo ao longo do capilar
$D_{N,máx}$	m	Diâmetro máximo do capilar em contato com o líquido
D_P	m	Diâmetro da partícula
D_{TPC}	m	Diâmetro do contato trifásico
e	-	Razão de aspecto da bolha esferoidal
E_B	J	Energia da bolha na superfície de geração
E_k	J	Energia cinética
E_o	-	Número de Eötvös
F_b	N	Força de empuxo
F_σ	N	Força devido à tensão superficial
f	-	Fração de gás no banho em volume
g	$m\ s^{-2}$	Aceleração da gravidade
h	m	Profundidade da infiltração
H	m	Altura da coluna de aço líquido
H_B	m	Altura da bolha na superfície de borbulhamento
H_i	m	Altura da coluna de aço líquido sobre uma bolha no instante i
HV	-	Dureza Vickers
k_l	m^2	Constante de permeabilidade Darciana
K_I	$MPa\sqrt{m}$	Fator de intensificação de tensão
l	m	Distância infiltrada
L_{TPC}	m	Comprimento do contato trifásico
P	-	Probabilidade total de captura
P(A)	-	Probabilidade de aprisionamento
P(C)	-	Probabilidade de colisão
P(D)	-	Probabilidade de destacamento
P_{atm}	MPa	Pressão atmosférica
P_C	MPa	Pressão capilar
P_{Fe}	MPa	Pressão ferrostática
P_G	MPa	Pressão gravitacional
$P_{gás}$	MPa	Contrapressão de gás relativa

$P_{gás,abs}$	MPa	Contrapressão de gás absoluta
P_{Σ}	MPa	Soma das pressões envolvidas
Q_g	$m^3 s^{-1}$	Vazão de gás injetada
R	m	Raio interno da panela de aço
R_n	m	Coordenada radial para a discretização da bolha
t	s	Tempo demandado para a infiltração
t_{fenda}	s	Tempo demandado para a infiltração de uma fenda
t_{poroso}	s	Tempo demandado para a infiltração de uma estrutura porosa
$T_{aço}$	°C	Temperatura do banho de aço líquido
$T_{gás}$	°C	Temperatura do gás injetado
u_B	$m s^{-1}$	Velocidade terminal da bolha
u_{BP}	$m s^{-1}$	Velocidade terminal da pluma de bolhas
u_P	$m s^{-1}$	Velocidade terminal da partícula
u_R	$m s^{-1}$	Velocidade relativa entre bolha e partícula
v	$m s^{-1}$	Velocidade vertical de infiltração
V_B	m^3	Volume da bolha
V_{Bi}	m^3	Volume da bolha no instante i
V_{Bo}	m^3	Volume inicial da bolha
ΔA_B	m^2	Variação na área da bolha em contato com o líquido
ΔA_P	m^2	Variação na área da partícula em contato com o líquido
ΔE	J	Variação na energia do sistema
ΔE_a	J	Barreira energética ao aprisionamento da partícula na interface da bolha
ΔE_{att}	J	Abaixamento de energia pelo aprisionamento
ΔE_d	J	Barreira energética ao desprendimento da partícula de volta ao líquido
ΔP_o	MPa	Diferença de pressão externa
α, β	°	Ângulos formados entre bolha e partícula (ver Figura 18)
γ_{lg}	$J m^{-2}$	Energia interfacial líquido-gás
γ_{sg}	$J m^{-2}$	Energia interfacial sólido-gás
γ_{sl}	$J m^{-2}$	Energia interfacial sólido-líquido
θ	°	Ângulo formado entre as interfaces sólido-líquido e líquido-gás
θ_e	°	Ângulo de contato de equilíbrio
θ_i	°	Ângulo de contato calculado
θ_{∞}	°	Ângulo de contato macroscópico
μ_l	Pa s	Viscosidade dinâmica do líquido
ξ	-	Fator de labirinto
ξ^{-1}	-	Tortuosidade da estrutura
ρ_s	$kg m^{-3}$	Densidade do sólido
ρ_l	$kg m^{-3}$	Densidade do líquido
ρ_g	$kg m^{-3}$	Densidade do gás
σ_{lg}	$N m^{-1}$	Tensão interfacial líquido-gás
σ_o	MPa	Tensão aplicada
σ_w	MPa	Limite de resistência à fadiga
τ	$J m^{-1}$	Tensão de linha
ω_n	°	Coordenada angular para a discretização da bolha

ALACERO	Associação Latino-Americana do Aço
ASTM	American Society for Testing and Materials
D&I	Drawn & Ironed
DGF	Dissolved Gas Flotation
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy

<i>LF</i>	<i>Ladle Furnace</i>
<i>NK-PERM</i>	<i>NK-Pressure Elevating and Reducing Method</i>
<i>OES</i>	<i>Optical Emission Spectroscopy</i>
<i>RH</i>	<i>Ruhrstahl Heraeus</i>
<i>SEM</i>	<i>Scanning Electron Microscope</i>
<i>SEN</i>	<i>Submerged Entry Nozzle</i>
<i>VHCF</i>	<i>Very High Cycle Fatigue</i>

1 INTRODUÇÃO

A história da siderurgia remonta à Idade do Ferro, originada no Oriente em 1000 a.C. e difundida para a Europa, China, Índia e África, chegando à Oceania e às Américas com as colonizações europeias. Apesar dos 3000 anos de desenvolvimento, a essência do processo siderúrgico consiste em retirar o ferro presente no minério por meio de uma fonte de carbono (principalmente o carvão vegetal ou o coque) que reage com o sopro de ar. Atualmente, esse processo é principalmente realizado em um equipamento denominado alto forno, o qual produz o ferro-gusa, líquido contendo ferro e carbono em solução a cerca de 1500°C [1]. O produto segue para a aciaria, setor responsável por converter o ferro-gusa em aço, processo este que vem se aprimorando ao longo dos anos com o objetivo central de obter aços com alto nível de limpeza, utilizando tecnologias de panela que visam minimizar inclusões, homogeneizar e descarbonetar o aço a teores de partes por milhão [2]. Neste cenário, a ALACERO estima que o Brasil produziu 32,6 milhões de toneladas de aço bruto em 2019, o que corresponde a mais de metade da produção da América Latina e coloca o país como líder no setor siderúrgico desta região, além de nono maior produtor mundial [3]. Apesar dos dados de 2020 ainda serem preliminares, o país havia produzido 22,3 milhões de toneladas de aço até o terceiro semestre do ano, com uma participação de 56% em comparação à América Latina [4].

A preocupação com a pureza do aço durante o processo siderúrgico está presente na indústria e na pesquisa desde meados do século XX, e vem ganhando importância ao longo dos anos [5,6]. Assim, o *International Iron and Steel Institute (IISI)* classifica um aço como *clean steel* de acordo com a seguinte definição:

“When non-metallic inclusions are responsible, either directly or indirectly, for lowering fabrication capability or in-service properties or requirements, then the steel is not clean but when there is no such effect, the steel can be considered to be clean, irrespective of the number, type, size or distribution of non-metallic inclusions.” [7]

Considerando que as inclusões não-metálicas são, tipicamente, compostas por óxidos e sulfetos formados durante o tratamento do banho metálico, o problema metalúrgico de obtenção de aços mais limpos pode ser abordado por uma perspectiva ceramista de modificação e remoção de partículas cerâmicas antes da solidificação do aço em lingotes. Nesse sentido, o principal processo utilizado para a remoção de partículas em suspensão no banho metálico durante o refino secundário é o borbulhamento na panela, processo que visa o aprisionamento da fase sólida por bolhas de baixa densidade e o transporte desta fase indesejável até a escória sobrenadante.

O presente projeto estudou o processo de remoção de partículas cerâmicas em banhos de aço utilizando o borbulhamento por meio de plugues porosos. O estudo foi dividido em três etapas conforme apresentado na Figura 1. Inicialmente foi estudado o processo de aprisionamento de inclusões na superfície de bolhas imersas em metal líquido, o que trouxe informações sobre o tamanho ótimo de bolha para maximizar o aprisionamento, os limites termodinâmicos de acordo com o tamanho de partícula a ser flotada e as formas de superar estas restrições. Num segundo momento foi estudada a geometria da bolha em ascensão no banho, desde a sua geração em plugues porosos até as alterações que podem ocorrer ao longo da panela, buscando definir uma distribuição de tamanhos de bolha ideal à captura de partículas. A etapa final do estudo buscou a compreensão dos mecanismos de desgaste envolvidos no uso de plugues porosos e uma proposição de contramedidas envolvendo o material e a estrutura do refratário poroso, visando o aumento de sua vida útil alinhado com a geração de bolhas ótimas para a remoção de inclusões.

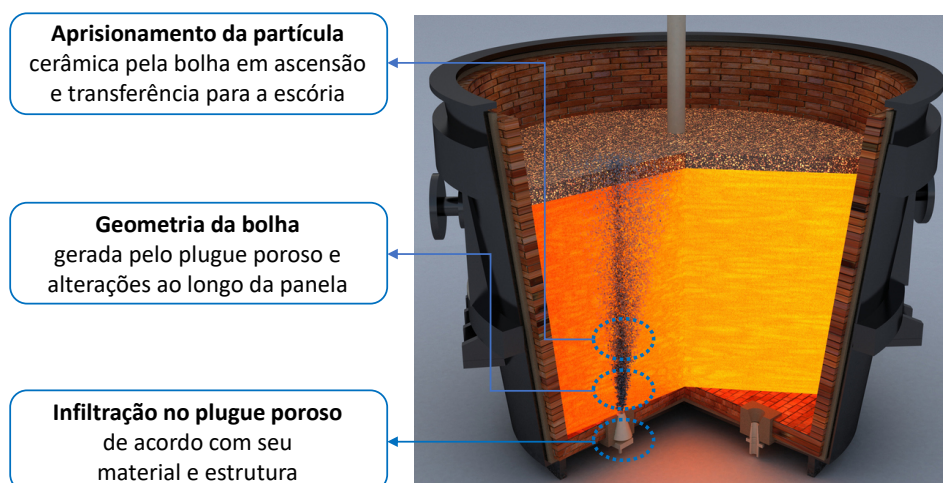


Figura 1: Ilustração esquemática das três subdivisões do projeto para o estudo do processo de remoção de partículas cerâmicas em aços líquidos.

1.1 Justificativas do trabalho

Para gerar tecnologia é necessário antes entender profundamente os fundamentos por meio de princípios teóricos, do conhecimento da realidade operacional e da simulação de cenários. Os fundamentos e modelos utilizados para descrever os diferentes aspectos envolvendo o uso de plugues foram criticamente analisados ao longo deste trabalho, permitindo seu uso tanto para projetar novas soluções para a obtenção de aços mais limpos, quanto sua implementação para algoritmos de tomada de decisão. O principal resultado foi a obtenção de informações baseadas em fundamentos científicos, de forma que possam ser utilizadas como parâmetros de processo para otimizar a remoção de partículas sólidas usando bolhas de forma inteligente. Com esse desenvolvimento foi possível conhecer os limites da termodinâmica para a remoção de inclusões e criar modelos que aprimorem o processo de limpeza do aço, tanto pelo controle de parâmetros do processo de injeção do gás inerte quanto pela produção de plugues porosos com propriedades ajustadas e desenhos otimizados. Nesse sentido, a obtenção de plugues cerâmicos com estruturas customizadas pode ser uma oportunidade a ser explorada pelas técnicas de manufatura aditiva. Por exemplo, tanto a estrutura cerâmica do plugue poderia ser obtida por impressão 3D direta, quanto seus capilares

poderiam ser impressos em polímero, uma fase de sacrifício que daria origem à estrutura de capilares permeáveis com o aumento da temperatura.

2 OBJETIVOS

O projeto possui por objetivo geral a compreensão dos fundamentos envolvidos no uso de plugues porosos cerâmicos, abrangendo tanto a infiltração da estrutura porosa por aço líquido quanto a geração de bolhas para a captura e remoção de inclusões não metálicas. Com este entendimento, foi possível propor melhorias para o processo de borbulhamento visando a obtenção de aços mais limpos e plugues mais duráveis. Assim, os seguintes objetivos específicos podem ser estabelecidos:

- Compreender os aspectos termodinâmicos do aprisionamento bolha-partícula para analisar a influência do diâmetro da bolha no aprisionamento da partícula e determinar uma faixa de tamanho na qual a remoção de partículas de pequenas dimensões é favorecida;
- Avaliar os modelos matemáticos para o borbulhamento por superfícies perfuradas disponíveis na literatura, e estimar o tamanho e a geometria da bolha gerada por plugues porosos em função de seu material e estrutura;
- Estudar a infiltração do plugue poroso por metal líquido, identificando a contribuição de cada parâmetro do sistema no controle da penetração a fim de propor contramedidas que aumentem a vida útil do plugue.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Inclusões não metálicas

A inclusão não metálica é um tipo de descontinuidade em produtos metálicos composta por fases cerâmicas e formada durante o tratamento do metal líquido e sua solidificação. Por se tratar de uma fase não-metálica, as inclusões afetam o desempenho mecânico da matriz, podendo comprometer o processamento e aplicação dos aços em função de sua concentração, geometria e distribuição ao longo da peça. No final dos anos 1980, esta área de conhecimento que estuda a origem das inclusões e ferramentas para mitigar seus efeitos negativos foi denominada "engenharia de inclusões" e vem ganhando interesse devido ao desenvolvimento de aços com alta resistência mecânica e vida longa em fadiga [8–10].

Ao longo do processo siderúrgico, o aço líquido está em constante contato com cerâmicas refratárias, as quais podem ser erodidas ou corroídas gerando inclusões classificadas como exógenas. Devido às maiores dimensões destas partículas, e maior facilidade de remoção, seu efeito foi significativamente reduzido nos aços modernos [11]. Uma outra fonte de inclusões é a reação entre elementos do banho metálico (incluindo os gases dissolvidos, como o oxigênio). Nesse caso, pode ocorrer tanto o crescimento das inclusões exógenas já existentes, quanto a formação de novas inclusões denominadas endógenas. Assim, a composição das inclusões varia com o sistema em estudo, e pode ser composta por óxidos e sulfetos, tais como FeO, MnO, MgO, CaO, SiO₂, Al₂O₃, Cr₂O₃, TiO₂, K₂O, ZrO₂ e MnS, além de compostos formados entre estas fases [12]. Dessa forma, partículas cerâmicas em suspensão no banho se tornarão inclusões no lingote solidificado.

As inclusões atuam como concentradores de tensão, comprometendo o desempenho mecânico de produtos siderúrgicos desde seu processamento até a aplicação. De acordo com Murakami [13], a mecânica da fratura trata a inclusão como uma trinca de área equivalente, sendo que o fator de intensificação de tensão (K_I) é dado pela Equação (1) em função da tensão aplicada (σ_0), da raiz quadrada da área da inclusão projetada no plano perpendicular à tensão

principal máxima ($\sqrt{A_I}$) e de uma constante (c_1) igual a 0,65 para defeitos superficiais e 0,5 para internos [9].

$$K_I = c_1 \sigma_0 \sqrt{\pi \sqrt{A_I}} \quad (1)$$

Quando um produto siderúrgico está sujeito a tensões cíclicas, inclusões não metálicas podem atuar como núcleos à propagação de trincas, levando-o a falhar por fadiga. A influência da inclusão depende de fatores como sua geometria, adesão à matriz metálica e a relação entre as constantes elásticas da inclusão e da matriz. O limite de resistência à fadiga (σ_w) pode ser obtido pela Equação (2), em função da dureza Vickers da matriz (HV) e de uma constante (c_2), que assume valores de 1,41, 1,43 e 1,56 de acordo com a localização da inclusão (interna, superficial ou interna tocando a superfície, respectivamente) [9]. Vale ressaltar que esta equação representa o efeito de uma inclusão em σ_w , sendo que este valor é limitado superiormente pelo limite de resistência à fadiga da matriz ($\sigma_{w,0} \cong 1,6 \text{ HV}$) [14].

$$\sigma_w = \frac{c_2 (HV + 120)}{(\sqrt{A_I})^{1/6}} \quad (2)$$

Assim, é possível notar que pequenos tamanhos de inclusão são desejáveis para aumentar o limite de resistência do material à fadiga. O controle da limpidez do aço reforça sua importância para produtos metálicos sob regime de fadiga de alto ciclo (*VHCF*), nos quais a nucleação das trincas passa a ser subsuperficial e quase que exclusivamente em inclusões não metálicas. Essa transição ocorre entre 10^4 e 10^6 ciclos, sendo que a nucleação superficial é dominante para valores abaixo dessa faixa [15]. Um caso real do efeito prejudicial de inclusões em aços, e que quase resultou em uma tragédia, ocorreu em julho de 2008 na Alemanha com descarrilamento do trem de alta velocidade ICE3. O motivo foi a fratura por fadiga de um dos eixos do trem e, após diversos estudos sobre os componentes envolvidos, concluiu-se que a trinca foi iniciada em um agregado de inclusões próximo ao entalhe do eixo. Tal trinca se propagou devido ao regime cíclico de cargas, conduzindo o trem ao acidente [16]. No

momento do acidente, o mesmo estava em uma velocidade reduzida pois entraria em uma ponte, e as consequências aos passageiros foram minimizadas. Desde então, é evidente a preocupação de países como a Alemanha para a produção de aços especiais com reduzidos níveis e tamanhos de inclusão, lançando grandes projetos nacionais de pesquisa, desenvolvimento e transferência de tecnologia nesta área.

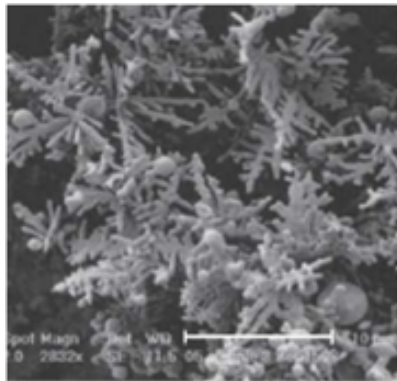
Apesar de haver métodos padronizados para a classificação de inclusões em produtos metálicos, como o da norma ASTM E45 [17], estes estabelecem apenas níveis de severidade de acordo com as inclusões identificadas. Desta forma, quanto maior a severidade do processamento ou a criticidade da aplicação, menor é o tamanho máximo aceitável para as inclusões em um produto siderúrgico. Essa relação fica evidente por meio dos valores apresentados na Tabela 1, onde se pode notar que processos que contam com deformações severas, como a trefilação, possuem maiores limitações no tamanho máximo de inclusão. A detecção de inclusões acima de $10\mu\text{m}$ em produtos metálicos pode ser realizada utilizando análises de ultrassom no produto final [18]. Todavia, a caracterização da inclusão depende de outros métodos que tragam informações complementares, tais como composição química, fases cerâmicas presentes, geometria e distribuição ao longo do volume. Para isso, são utilizadas as técnicas de microscopia ótica com análise de imagens, microscopia eletrônica de varredura associada à espectroscopia de energia dispersiva (*SEM/EDS*) e espectroscopia de emissão ótica (*OES*) [19].

Tabela 1: Requisitos de limpeza para diferentes tipos de aços [20].

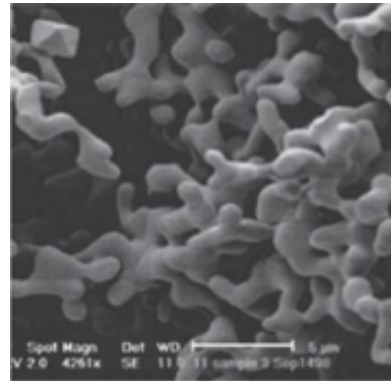
Produto siderúrgico	Tamanho máximo de inclusão [μm]
Chapas grossas	200 (agregada) 13 (única)
Automotivo e estampagem profunda de chapas	100
Tubos	100
Latas <i>D&I</i> (estampagem e estiramento)	20
Arame	20
Esferas para rolamentos	15
Aços para pneu	10; 20

Além das dimensões da inclusão, sua geometria pode ser um agravante à concentração de tensão na estrutura. Conforme apresentado na Figura 2, uma

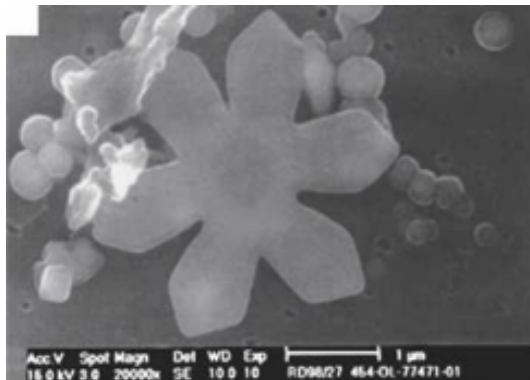
mesma composição de inclusão pode apresentar geometrias que variam de dendrítica a globular. Comparando esses dois extremos para partículas de mesma massa, é possível notar que as dendritas implicam em um menor raio de curvatura, concentrando tensões mecânica mais elevadas.



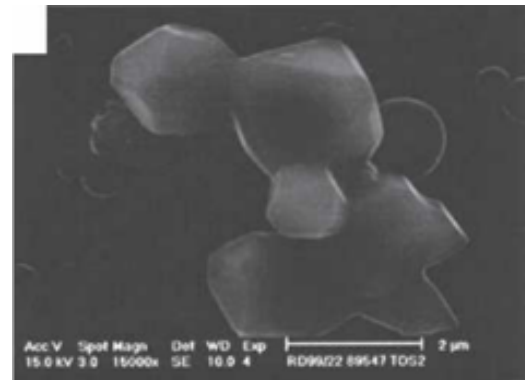
(a)



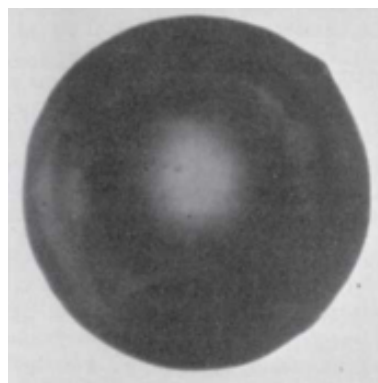
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 2: Diferentes geometrias apresentadas por inclusões de alumina: (a) dendrítica, (b) em forma de coral, (c) em forma de flor, (d) poliédrica e (e) globular, tratada com cálcio [21].

Desta forma, um método utilizado para minimizar o efeito das inclusões no produto siderúrgico é a modificação química da partícula cerâmica em suspensão visando sua globularização pela formação de fases líquidas. Em aços acalmados ao alumínio, a etapa de desoxidação leva à formação de partículas de alumina sólidas, com ponto de fusão superior a 2000°C. A adição de cálcio ao banho metálico desloca o equilíbrio da reação, modificando a alumina para composições de aluminato de cálcio que são parcial ou totalmente líquidas na temperatura de tratamento do banho metálico [22]. Embora o modificador mais comum seja o cálcio, outros elementos como titânio, alumínio, sódio e terras raras são estudados para modificar diferentes composições de partículas cerâmicas [23–27].

As inclusões globulares são menos prejudiciais às propriedades mecânicas, porém, ainda possuem uma severidade associada que pode comprometer o desempenho do produto metálico [17]. Portanto, a obtenção de aços menos propensos à falha depende de métodos que removam efetivamente as partículas cerâmicas em suspensão no banho metálico.

3.2 Remoção de partículas cerâmicas

A princípio, uma inclusão cerâmica com densidade inferior à do banho de aço seguiria a tendência de flotar devido às forças de empuxo. Porém, quando as forças viscosas se equilibram com as de empuxo, a flotação atinge uma velocidade terminal que determina o tempo necessário para a inclusão ascender até a escória seguindo a lei de Stokes. De acordo com a Figura 3, uma inclusão de 100µm levaria aproximadamente 20 minutos até atingir a linha de escória de um banho metálico com 3,57m de altura. Por outro lado, uma inclusão de 20µm levaria mais de seis horas para percorrer o mesmo trajeto, o que não é compatível com as altas velocidades de produção exigidas pela indústria siderúrgica considerando a redução na temperatura sofrida pelo aço com o decorrer do tempo [28].

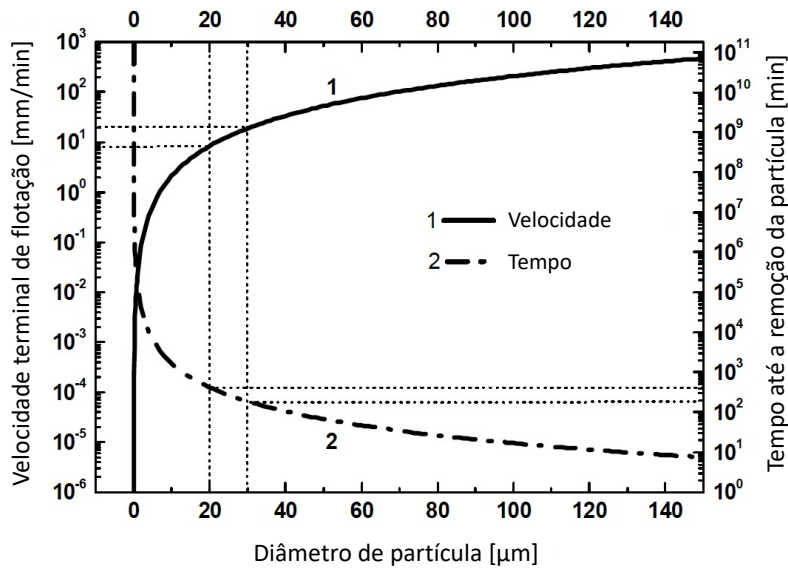


Figura 3: Velocidade terminal de ascensão e tempo necessário para a remoção de uma partícula esférica em um banho metálico de 3,57m de altura. Adaptado de [28].

Para auxiliar na limpeza do aço em tempos inferiores, uma planta siderúrgica pode contar com outros elementos ao longo do processo, como modificadores de fluxo, agitadores magnéticos, filtros cerâmicos e bolhas gasosas. Os modificadores de fluxo são barreiras físicas que controlam a turbulência do metal líquido durante o processo, seja favorecendo a flotação natural das partículas cerâmicas ou sua aglomeração em pontos turbulentos localizados [29]. Os agitadores magnéticos são constituídos por bobinas que, ao serem submetidas a uma corrente elétrica alternada, geram um fluxo de metal líquido que favorece a aglomeração das partículas, reduzindo o tempo demandado para sua flotação [23,30,31]. Os filtros cerâmicos também são utilizados para aumentar a limpidez do banho metálico, e atuam retendo fisicamente as inclusões cujas dimensões são superiores à estrutura de filtração, ou aprisionando-as por sinterização na superfície, utilizando recobrimentos que favoreçam a ocorrência de tal mecanismo como nanotubos de carbono e nanofolhas de alumina [32]. Apesar de apresentarem vantagens operacionais, estes três primeiros métodos não são efetivos para a remoção de inclusões de pequenas dimensões, principalmente abaixo de $20\mu\text{m}$ [2,28,33].

As bolhas gasosas constituem uma fase muito menos densa que o metal líquido e, conseqüentemente, demandam de segundos a poucos minutos para atingirem a linha de escória, conforme apresentado na Figura 4. Estas bolhas tendem a ascender até a escória carregando as partículas cerâmicas por meio de dois mecanismos distintos. O primeiro consiste no arraste das inclusões devido ao fluxo induzido pelo movimento de ascensão das bolhas, principalmente pelas de maiores dimensões [34,35]. Porém, é reportado que esse mecanismo possui elevada contribuição para a remoção de partículas acima de $20\mu\text{m}$, para as quais o simples fluxo magneticamente induzido resultaria em uma limpeza semelhante [28]. O outro mecanismo consiste no aprisionamento da partícula pela bolha em ascensão de forma que esta seja carregada até a escória, e será o foco dos próximos tópicos [36].

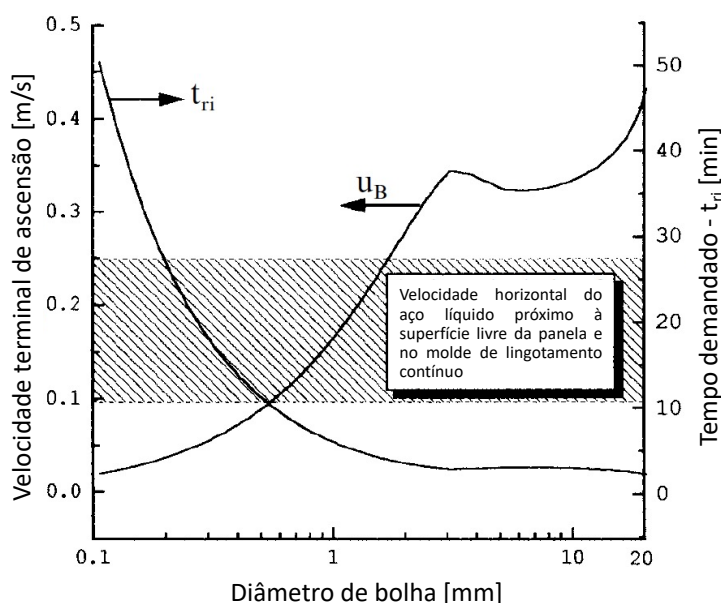


Figura 4: Velocidade de ascensão de uma bolha gasosa e o tempo demandado para cada metro de banho metálico. Adaptado de [37].

Ao longo da produção do aço, denomina-se refino secundário (ou metalurgia secundária) o conjunto de etapas responsável por ajustar a composição química do aço líquido, aumentar a limpidez pela remoção de partículas cerâmicas e controlar a temperatura do banho para a etapa seguinte, o lingotamento. No refino secundário, diversos processos utilizam o

borbulhamento de gás inerte seja para a captura de inclusões ou para a agitação do banho metálico, visando a dissolução de adições e a homogeneização de composição química e temperatura [2]. Dentre os processos que utilizam bolhas de gás inerte, pode-se destacar o forno panela (*LF*), o desgaseificador a vácuo e o RH.

A panela consiste em uma carcaça metálica revestida internamente com refratários cerâmicos que permite o transporte do aço líquido ao longo do refino secundário. Nesse vaso, as bolhas são induzidas e geradas pelo fundo, e ascendem até a escória pela diferença de densidade. Quando a panela é colocada dentro de uma câmara de vácuo, como na Figura 5a, este conjunto é denominado desgaseificador a vácuo, e o borbulhamento ocorre de maneira similar ao anterior. Já no desgaseificador RH, um recipiente revestido por refratários contendo dois tubos (ou *snorkels*) é posicionado sobre a panela, os quais entram em contato com o banho metálico como ilustrado na Figura 5b. Durante este processo, aplica-se vácuo no recipiente superior e o aço é recirculado com o auxílio do borbulhamento no *snorkel* de subida.

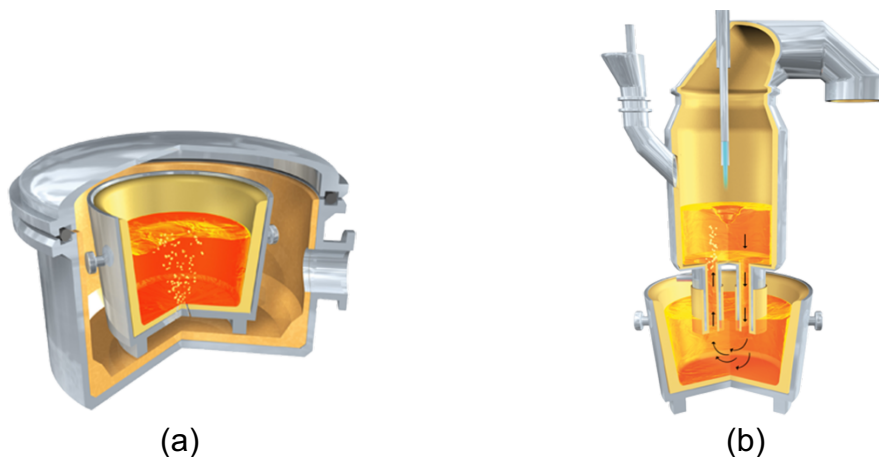


Figura 5: Representação dos processos de desgaseificação (a) VD e (b) RH, evidenciando o borbulhamento [38].

É importante notar que embora os três processos utilizem o borbulhamento de gás inerte no banho metálico, a condição de cada processo (como a aplicação de vácuo e a altura da coluna de metal líquido sobre o ponto de borbulhamento) possui efeito sobre a geometria da bolha durante a ascensão.

Dessa forma, os próximos tópicos buscam compreender esta influência por meio dos fundamentos envolvendo o aprisionamento da partícula cerâmica por bolhas, a geometria da bolha na panela e a geração de bolhas por estruturas porosas.

3.2.1 Aprisionamento de partículas cerâmicas

O entendimento atual do aprisionamento de partículas durante o borbulhamento se deve, principalmente, ao trabalho desenvolvido por Zhang e Taniguchi [37], os quais foram responsáveis por aplicar conhecimentos da área de flotação de minérios para a remoção de partículas na panela siderúrgica. A compreensão dos fundamentos envolvidos apresenta um aspecto essencial nesse sentido, uma vez que a alta temperatura do banho metálico e a limitação de métodos para visualização em tempo real do volume são desafios adicionais à flotação em sistemas aquosos.

Os subprocessos envolvidos na remoção de partículas cerâmicas suspensas no banho metálico, analogamente à flotação, podem ser resumidos conforme a Figura 6. Enquanto as etapas (i) e (v) envolvem, respectivamente, a colisão bolha-partícula e a estabilidade do sistema formado, o aprisionamento da inclusão é definido nos subprocessos (ii)-(iv), os quais podem ocorrer em dois momentos durante o contato: na oscilação da partícula na superfície da bolha após a colisão ou no seu escorregamento sobre a superfície da bolha [37]. O modelo desenvolvido por Zhang prevê que partículas de SiO_2 em aço menores que $18,5\mu\text{m}$ seriam aprisionadas por bolhas de argônio de 1mm durante a colisão, entre $18,5$ e $79,5\mu\text{m}$ durante o escorregamento, e as de maior dimensão não seriam removidas com o auxílio das bolhas, ou seja, são estabelecidos apenas limites máximos de tamanho de partícula para o aprisionamento por bolhas.

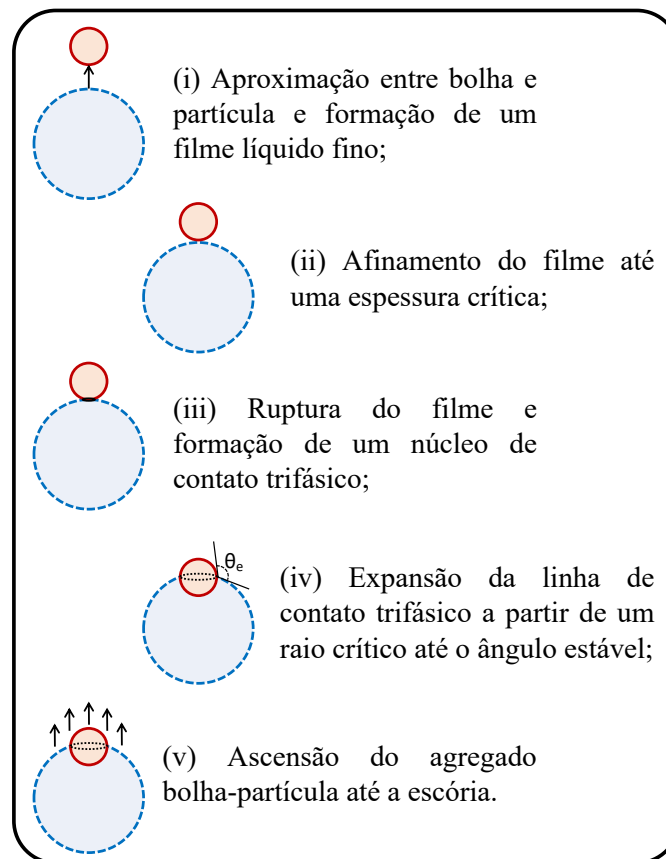


Figura 6: Subprocessos envolvidos no aprisionamento de partículas por bolhas. Adaptado de [37].

Da mesma forma que o contato entre duas fases resulta em uma interface com tensão associada, o contato entre três fases (partícula cerâmica, banho metálico e bolha gasosa, por exemplo) resulta em uma interface unidimensional que possui uma tensão de linha (τ) associada [39]. Embora o modelo desenvolvido por Zhang e Taniguchi se baseie no estado da arte da flotação, o efeito da linha de contato trifásica no subprocesso (v) é suprimido uma vez que o tempo associado à sua expansão não possui solução analítica. Além disso, é destacado que outras análises quantitativas são necessárias para entender o efeito da tensão de linha na remoção de inclusões [37].

A literatura se aprofunda em aspectos cinéticos da flotação de inclusões não metálicas por bolhas, porém, não são reportados estudos que tratem dos aspectos termodinâmicos envolvidos no processo, sendo citada apenas a necessidade de inclusões com baixa molhabilidade (altos ângulos de molhamento) para que sua remoção ocorra em tempos menores [36,40]. Nesse

sentido, a espontaneidade da adsorção das inclusões e a influência de mudanças geométricas das bolhas durante a ascensão à escória podem ser analisadas, trazendo informações para a otimização e controle do processo de limpeza de banhos metálicos. Para tanto, áreas análogas como a de flotação de minérios e de formação de emulsões de *Pickering* podem ser utilizadas como conhecimento de base. Nessas áreas, os artigos se aprofundam tanto em aspectos cinéticos do processo quanto em aspectos termodinâmicos, apresentando equações para a variação de energia em virtude de alterações interfaciais durante o aprisionamento de partículas sólidas em interfaces líquido-gás.

A abordagem termodinâmica considera a variação de área das interfaces durante a adsorção de uma partícula cerâmica sólida com diâmetro (D_P) em uma interface plana entre o meio líquido e a bolha gasosa, resultando em três termos de energia de interface (γ_{sl} , γ_{sg} e γ_{lg}). A redução na energia livre devido à adsorção (ΔE_{att}) neste processo é calculada pela Equação (3) [41,42], respeitando o ângulo de molhamento macroscópico (θ_∞) entre as fases, conforme a Figura 7a.

$$\Delta E_{att} = -\frac{\pi}{4} D_P^2 \gamma_{lg} (1 - |\cos \theta_\infty|)^2 \quad (3)$$

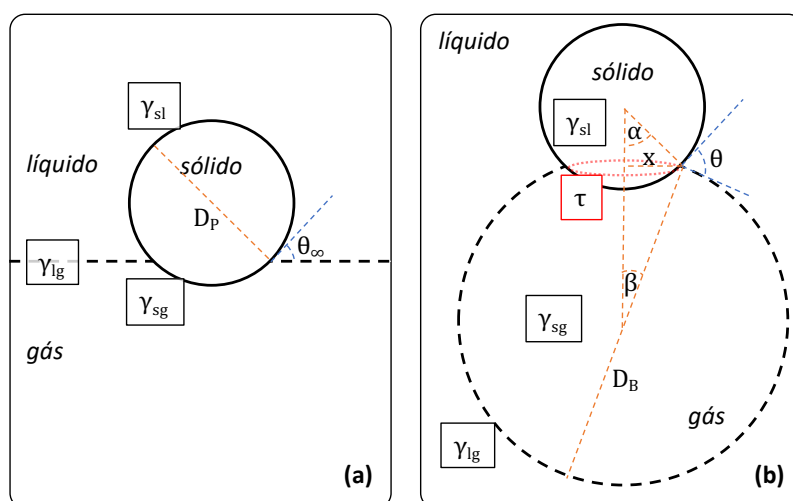


Figura 7: Representação esquemática das interfaces e relações geométricas utilizadas nas Equações (3)-(7).

Considerando a interface esférica entre o banho metálico e a bolha (D_B) e o efeito da tensão de linha (τ), a variação na energia devido ao aprisionamento

é dada pela Equação (4). As componentes geométricas x , α e β são obtidas por meio das Equações (5)-(7) [43].

$$\Delta E = \frac{\pi}{2} D_P^2 (1 - \cos \alpha) (\gamma_{sg} - \gamma_{sl}) - \frac{\pi}{2} D_B^2 (1 - \cos \beta) \gamma_{lg} + 2\pi x \tau \quad (4)$$

$$x = \frac{D_P D_B \sin \theta}{2 \sqrt{D_P^2 + D_B^2 + 2D_P D_B \cos \theta}} \quad (5)$$

$$\alpha = \arcsen \frac{2x}{D_P} \quad (6)$$

$$\beta = \arcsen \frac{2x}{D_B} \quad (7)$$

Com esse equacionamento, é possível prever a espontaneidade do aprisionamento da partícula à bolha e compreender se há faixas de partículas e/ou bolhas cujo aprisionamento não é prevista pela termodinâmica. Apesar do equacionamento ter sido desenvolvido para sistemas a baixa temperatura, é possível aplicá-lo a outros sistemas com a utilização de valores de ângulo de molhamento e de energias de interface e de linha respectivos ao sistema em estudo.

Da perspectiva da inclusão, o processo de aprisionamento de partículas cerâmicas pode ser estudado comparando a energia inicial do sistema – partícula completamente molhada pelo banho metálico – com o estado final – partícula na interface da bolha, em uma posição determinada pelo ângulo θ formado entre a superfície da bolha e da partícula no contato. O equacionamento da variação das energias envolvidas no sistema resulta em uma curva como na Figura 8, a partir da qual são discriminados os seguintes valores [39]:

- ΔE_a : corresponde à barreira energética que uma partícula, inicialmente suspensa no meio líquido (banho metálico ou suspensão aquosa), precisa superar para se estabilizar na superfície da bolha, a partir do momento que entra em contato com a fase gasosa ($\theta = 0^\circ$);
- ΔE_{att} : segmento associado ao abaixamento da energia causado pela partícula na interface, a qual se estabiliza formando um ângulo θ_e com a bolha;

- ΔE_d : corresponde à barreira energética para que a partícula se desprenda de volta ao banho, e é superior a ΔE_a quando ΔE_{att} é negativo, de acordo com a Equação (8).

$$\Delta E_{att} = \Delta E_a - \Delta E_d \quad (8)$$

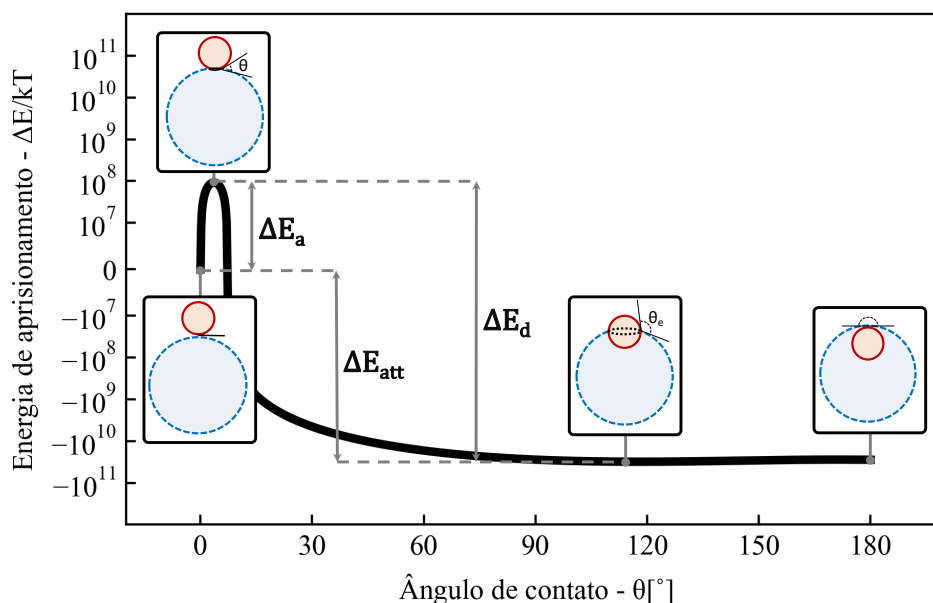


Figura 8: Variação na energia durante o aprisionamento de uma partícula cerâmica sólida na interface líquido-gás em função do ângulo formado. Adaptado de [39].

Considerando que, termodinamicamente, o sistema dirige-se para o estado de menor energia, uma partícula cerâmica tende a se estabilizar na interface da bolha quando $0^\circ < \theta_e < 180^\circ$, sendo aprisionada e carregada até a escória. Caso a partícula não seja estável na interface, outras duas situações podem ocorrer: a primeira, e mais intuitiva, é que essa permaneça suspensa no banho e não seja removida pela bolha; a segunda decorre do fato de que, para sistemas onde a interface sólido-líquido possui energia superior à sólido-gás, o estado de mínima energia pode corresponder à partícula aprisionada no interior da bolha, situação na qual sua remoção também é favorecida [39].

O equacionamento termodinâmico relaciona a barreira energética a ser superada para que o aprisionamento da partícula na interface da bolha ocorra (ΔE_a), a posição de estabilidade da partícula na interface (θ_e) e o limite de

tamanho de partículas que podem ser aprisionadas e removidas utilizando o borbulhamento. Após atingir a linha metal-escória, é necessário ainda que a inclusão seja separada do banho metálico e dissolvida nesta outra fase para que o processo de flotação ocorra de forma efetiva. Nesse sentido, são desejáveis escórias com alta tensão superficial, que molhem a inclusão mais do que o aço líquido, com composição química não saturada nos elementos da inclusão a serem dissolvidos e viscosidade controlada, o suficiente para não impor resistência à captura da inclusão sólida e ainda retê-la durante o processo de dissolução. Vale ressaltar que inclusões líquidas são prontamente dissolvidas na escória [44].

Visando a remoção de partículas cerâmicas no banho metálico, é preciso compreender o efeito do tamanho da bolha na captura das mesmas. Nesse sentido, a probabilidade de uma partícula ser capturada por uma bolha de gás em ascensão no banho metálico é dada pela Equação (9) como o produto das probabilidades de colisão (C), aprisionamento (A) e de não ocorrência do destacamento (D), o que faria com que a partícula retornasse ao líquido. Para maximizar a probabilidade total de remoção de partículas cerâmicas em aço líquido a literatura reporta que diâmetros de bolha maiores que 1mm resultam em probabilidades de aprisionamento superiores a 80%, enquanto bolhas menores que 5mm resultam em probabilidades de colisão relativamente altas para a remoção de partículas de SiO₂ [37]. Para inclusões esféricas de Al₂O₃ menores que 50µm, esta faixa de tamanho de bolhas é de 0,5 a 2mm [45]. Contudo, os diâmetros apresentados consideram apenas os aspectos cinéticos envolvidos na remoção de inclusões não metálicas, sendo que a literatura carece da compreensão termodinâmica do aprisionamento de inclusões não-metálicas para corroborar esta faixa ótima de tamanho de bolha.

$$P = P(C) \cdot P(A) \cdot (1 - P(D)) \quad (9)$$

É notável que a remoção de partículas cerâmicas de pequenas dimensões depende de técnicas que gerem bolhas para o tratamento do aço líquido, sendo que a principal é o borbulhamento em panela por meio de plugues cerâmicos.

Considerando que há uma faixa ótima de tamanho de bolha para o aprisionamento de partículas cerâmicas no banho metálico, o próximo tópico busca compreender as variáveis que controlam a geometria da bolha desde a sua geração até as alterações sofridas durante a ascensão no banho metálico.

3.2.2 Geometria da bolha em ascensão

Com base na lei dos gases ideais, uma bolha gasosa em ascensão no banho metálico sofre alterações em seu volume em função de variações na temperatura e na pressão. Nesse caso, a magnitude da expansão depende da pressão ferrostática exercida pela coluna de aço líquido e da pressão exterior ao banho, que pode ser tanto a atmosférica quanto a do vácuo aplicado (como nos degaseificadores a vácuo e RH). Ou seja, duas bolhas com o mesmo tamanho inicial podem sofrer expansões distintas dependendo do processo no qual foram geradas. Além disso, durante o processo de ascensão da bolha até a escória, alterações em seu formato podem ocorrer de acordo com o equilíbrio entre as forças de empuxo (gravitacionais) e a tensão interfacial líquido-gás (σ_{lg}), cuja relação é dada pelo número de Eötvös (E_o), calculado pela Equação (10) [46]. Desta forma, uma bolha que é gerada no fundo da panela praticamente esférica pode assumir o formato de um esferoide, e até mesmo de uma tampa esférica, aumentando sua área específica durante este processo, conforme a Figura 9 [47,48].

$$E_o = \frac{g (\rho_l - \rho_g) D_B^2}{\sigma_{lg}} \quad (10)$$

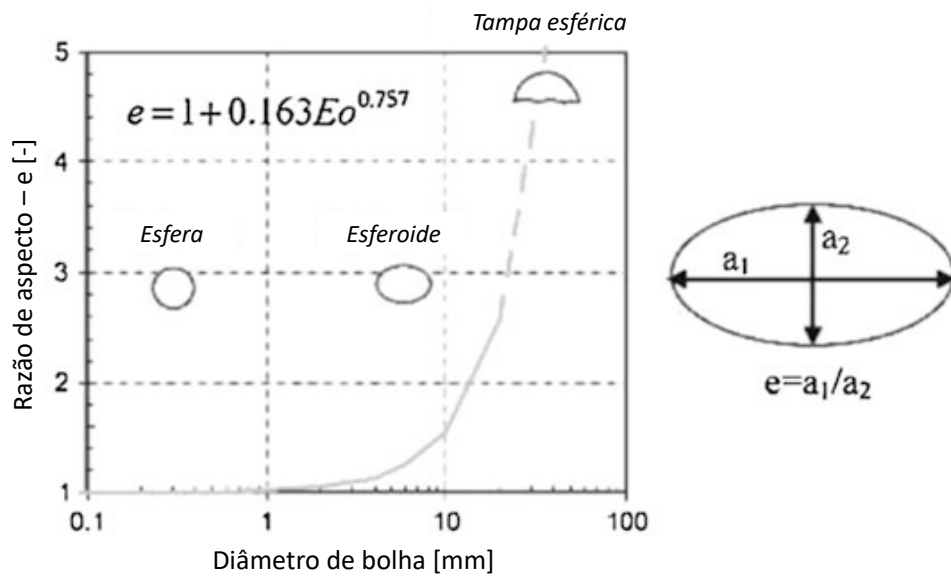


Figura 9: Razão de aspecto da bolha (e) em função do seu diâmetro, evidenciando as geometrias esférica, esferoidal e tampa esférica. Adaptado de [48].

A geração de bolhas por plugues é relativamente recente, contando com artigos sobre o desenvolvimento do refratário com porosidade interconectada publicados a partir da década de 1960 [49,50]. Desde então, diversos modelos de plugue foram desenvolvidos, dentre os quais podemos destacar: o plugue poroso, que apresenta uma estrutura com porosidade aberta e interconectada; o plugue *slot*, com fendas direcionais; e o híbrido, que combina as duas estruturas anteriores. Visando a remoção de inclusões em aços, são indicados os plugues porosos e híbridos, uma vez que produzem uma distribuição estreita de bolhas de menores dimensões se comparados ao plugue *slot* [51]. O ponto em comum nestes plugues que leva à geração bolhas de menores dimensões é a presença de uma estrutura porosa, conforme mostrado na Figura 10.

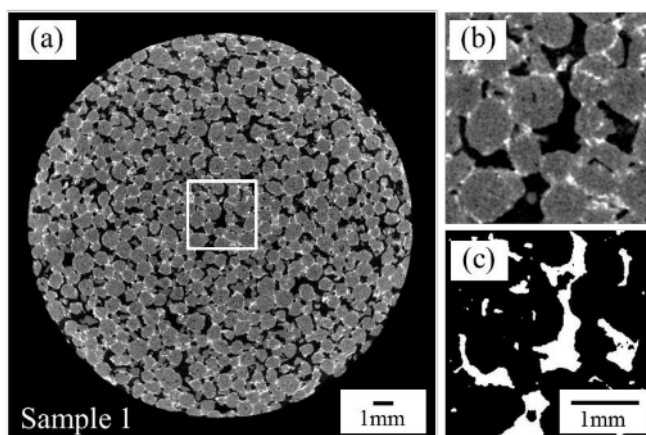


Figura 10: Imagem obtida por meio de tomografia computadorizada de raios-X (2D-CT) da estrutura do plugue poroso. A área destacada em (a) é ampliada em (b) e binarizada em (c), evidenciado os poros abertos em branco e a estrutura cerâmica em preto [52].

No sentido de prever o comportamento do plugue cerâmico em função da distribuição de bolhas gerada, simulações físicas são realizadas em modelos de água, uma vez que a transparência do meio permite que as bolhas geradas sejam acompanhadas por uma câmera de alta velocidade. Quando processados por um analisador de imagens, os resultados permitem obter uma distribuição de número de bolhas em função da área de sua projeção, como na Figura 11. Assumindo um formato esférico perfeito para estas bolhas, pode-se analisar que o plugue híbrido gere bolhas entre 1,4 e 1,8mm, o plugue poroso entre 1,4 e 2mm, e o plugue slot entre 3,2 e 4mm [53]. Esses resultados, porém, são válidos para o meio aquoso no qual foram obtidos, e para prever o comportamento do plugue em banho metálico é preciso compreender a influência do meio no tamanho de bolha gerado.

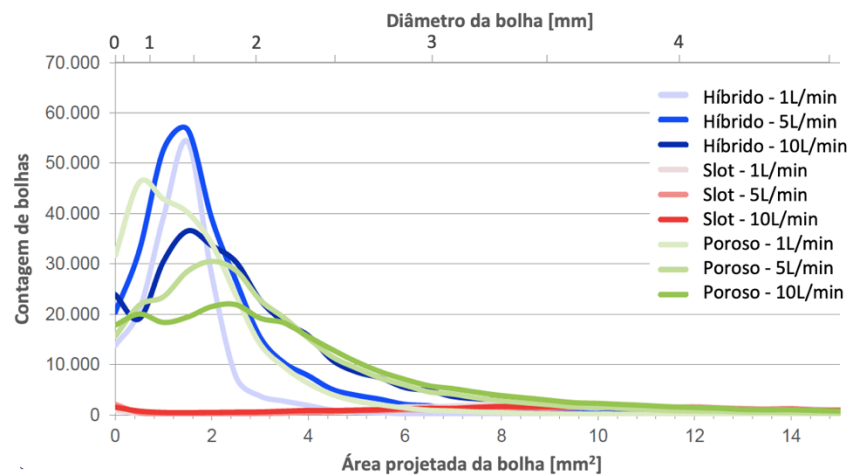


Figura 11: Distribuição de tamanho de bolha gerado por plugues híbridos, slot e porosos sob uma coluna de água de 1 m e vazões de ar comprimido de 1, 5 e 10 L min⁻¹. Adaptado de [53].

O primeiro equacionamento para prever o tamanho da bolha gerada em sistemas metálicos líquidos foi desenvolvido por Sano e Mori [54,55], expresso pela Equação (11), a qual permite calcular o diâmetro da bolha gerada (D_B) em função do diâmetro do capilar (D_N). Apesar de considerar a tensão interfacial (σ_{lg}) e a densidade do aço líquido (ρ_l), nenhum parâmetro relativo ao material do plugue cerâmico é considerado, ou seja, não é avaliada a sua influência na geração de bolhas. Além disso, os resultados obtidos por este modelo foram comparados experimentalmente com a geração de bolhas em sistemas metálicos por meio de bicos de injeção de gás. Neste caso, o diâmetro externo do bico pode restringir a expansão da bolha durante a geração, levando a valores subdimensionados em comparação com a superfície porosa do plugue.

$$D_B = \sqrt[3]{\frac{6 \sigma_{lg} D_N}{\rho_l g}} \quad (11)$$

O trabalho experimental conduzido por Lin *et al.* [56] ilustra claramente a influência que o material da superfície perfurada possui sobre o tamanho da bolha gerada, conforme a Figura 12. Nesse trabalho, as bolhas foram geradas por uma superfície de aço inoxidável plana contendo um único orifício, sendo que o ângulo de molhamento da superfície com a água foi alterado por meio de polimerização com plasma. Desta forma, apenas a tensão interfacial da

superfície sólida com as demais fases (líquido e gás) é alterada, mantendo os demais parâmetros do sistema, o que equivaleria a plugues de diferentes formulações.

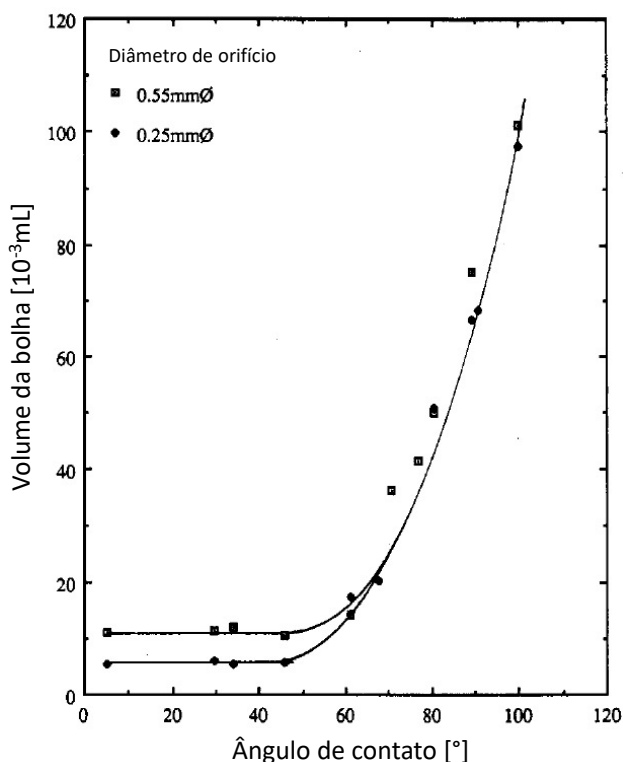


Figura 12: Volume da bolha gerada em uma superfície perfurada em função do ângulo de contato entre as fases. Adaptado de [56].

Outros modelos matemáticos foram desenvolvidos para prever o tamanho de bolha em função das forças envolvidas no sopro de gás em meios líquidos, principalmente voltados para a espumação de alumínio, e consideram a influência do material pelo ângulo de molhamento entre as fases. São consideradas forças a favor do destacamento da bolha, como o empuxo e a pressão do gás, e contrárias, como as forças viscosas geradas pelo líquido, a tensão superficial entre bolha e metal, e a inércia da bolha [57,58]. Nesse caso, o diâmetro da bolha é obtido quando as forças favoráveis ao destacamento superam as demais forças. Para entender melhor a influência destas componentes, pode-se dividir o regime de borbulhamento em três regiões em função do fluxo de gás aplicado, conforme a Figura 13 [59].

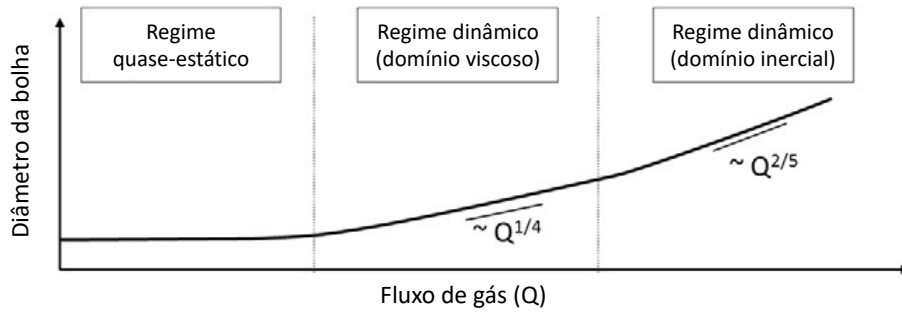


Figura 13: Representação da influência do fluxo de gás (Q_g) sobre o tamanho de bolha gerado, evidenciando três regimes. Adaptado de [59].

No regime quase-estático, o tamanho de bolha gerada independe da vazão de gás, ou seja, o aumento na vazão causará apenas uma maior frequência de borbulhamento. Nesse regime, o diâmetro da bolha é definido pelo equilíbrio entre a força de empuxo (F_b) e a tensão superficial (F_σ), expressas nas Equações (12) e (13) [60,61].

$$F_b = g (\rho_l - \rho_g) \frac{\pi D_B^3}{24} [4 - (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta)] \quad (12)$$

$$F_\sigma = \pi D_B \sigma_{lg} \sin^2 \theta \quad (13)$$

Durante os primeiros momentos do crescimento da bolha, a força devido à tensão superficial tende a ser superior ao empuxo, fazendo com que a mesma permaneça presa à superfície de geração. A partir do momento que estas forças se equilibram, a bolha estará na iminência do desprendimento, permitindo que as Equações (12) e (13) sejam igualadas. Assim, a Equação (14) é obtida isolando o diâmetro da bolha (D_B) e considerando que a densidade do gás é irrelevante quando comparada à do líquido ($\rho_l - \rho_g \cong \rho_l$). Vale ressaltar que Terashima *et al.* [62] já haviam obtido o mesmo equacionamento. Todavia, este modelo assume que a bolha formada possui um formato esférico durante toda a etapa de crescimento e destacamento para o meio líquido.

$$D_B \cong 2 \sqrt{\frac{6 \sigma_{lg} \sin^2 \theta}{\rho_l g [2 + 3 \cos \theta - \cos^3 \theta]}} \quad (14)$$

Outro modelo matemático apresentado na literatura para prever o tamanho da bolha gerada foi desenvolvido por Sonoyama e Taniguchi [63]. Nesse caso, não são consideradas as forças envolvidas no processo e sim as componentes energéticas. Para a resolução do equacionamento apresentado no trabalho, a bolha é discretizada em N elementos com coordenadas polares (ω, R) conforme ilustrado na Figura 14. Apesar da discretização ser bidimensional, assume-se simetria radial da bolha para o cálculo da energia (E_B). Considerando o diâmetro da base de contato da bolha (D_C) e o diâmetro do orifício (D_N), o método de Newton é utilizado para otimizar seu formato em função de um volume inicial fornecido, minimizando a energia calculada pela Equação (15). Vale ressaltar que apesar do modelo ser descrito para bolhas formadas na superfície inferior do sólido, o trabalho também apresenta resultados para a superfície superior, similar aos plugues porosos na panela. Nesse segundo caso, se faz necessário considerar que, com a inversão do referencial no eixo vertical para descrever a bolha em geração, as componentes envolvendo as energias superficiais são mantidas, enquanto a componente da energia potencial gravitacional recebe um sinal negativo, conforme descrito nos métodos adiante.

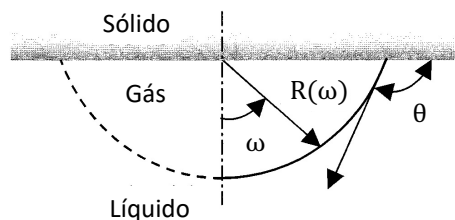


Figura 14: Representação da discretização utilizada para calcular a energia da bolha em formação na superfície inferior de um sólido. Adaptado de [63].

$$\begin{aligned}
 E_B = & \frac{\pi}{2} (\rho_l - \rho_g) g \int_0^{\pi/2} R^4 \cos \omega \sin \omega \, d\omega \\
 & + 2\pi \gamma_{lg} \int_0^{\pi/2} R \sqrt{R^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial \omega}\right)^2} \sin \omega \, d\omega \\
 & + \pi \frac{D_C^2 - D_N^2}{4} \gamma_{lg} \cos \theta
 \end{aligned} \tag{15}$$

Aumentando a vazão do gás para além do regime quase-estático, as forças viscosas e inerciais passam a ser significativas para determinar o diâmetro

da bolha gerada [58], conforme ilustrado na Figura 13. Além disso, no caso de estruturas com múltiplos orifícios este efeito não é dado somente pela vazão total aplicada no sistema (Q_g), uma vez que o volume de gás para a geração das bolhas será compartilhado pelos diferentes caminhos da estrutura [64]. Entretanto, como o presente trabalho possui o foco em obter bolhas pequenas que favoreçam a remoção de inclusões, não é desejável que o borbulhamento ocorra fora do regime quase-estático.

Dependendo da proximidade entre os poros da estrutura do plugue, a coalescência entre bolhas em crescimento pode causar um aumento no tamanho das bolhas geradas. Na Figura 15, é possível notar que existe uma separação mínima em torno de 5 mm para reduzir este efeito, a qual é dada em função do sistema utilizado [64]. A razão kA/V expressa nos resultados desse trabalho representa a área específica da bolha gerada (A/V) multiplicada por um coeficiente de transferência de massa (k). Para uma vazão de gás constante, quanto maior for a relação kA/V , menor será o tamanho de bolha gerada.

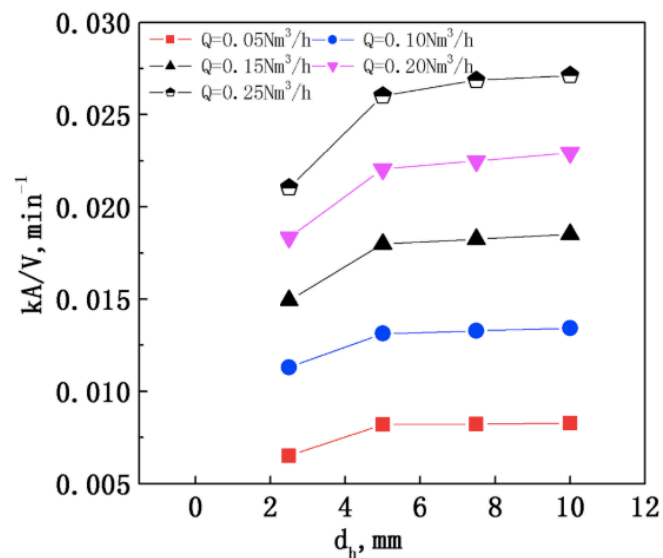


Figura 15: Influência da distância entre orifícios (d_h) na geração de bolhas, sendo que um menor valor de kA/V indica um maior volume de bolha para a mesma vazão de gás (Q) [64].

Uma alternativa ao borbulhamento por plugues que vem sendo desenvolvida é a nucleação de bolhas diretamente na superfície da partícula

cerâmica, com destaque para dois processos. O primeiro é denominado Flotação a Gás Dissolvido (*DGF*) e envolve o aumento do nível de nitrogênio dissolvido no banho metálico pela pressurização da panela, seguido de um rápido abaixamento da pressão pela aplicação de vácuo, gerando bolhas entre 10 e 100 μ m [65]. Essa é uma tecnologia aplicada comercialmente sob o nome de NK-PERM, e usa ciclos de pressurização para promover a limpeza do aço líquido [45]. Um outro processo utiliza a estrutura do filtro de alumina-carbono para promover a dissolução do carbono no banho, o qual reage com o oxigênio na superfície das inclusões de alumina e nucleia bolhas de CO que contribuem para a sua remoção até a escória [32,66]. Esse processo foi aplicado industrialmente no distribuidor do lingotamento contínuo e contribuiu ativamente para a remoção de inclusões cerâmicas sem comprometer o fluxo de metal, uma vez que este não é direcionado totalmente através do filtro [33].

Portanto, o projeto de um plugue cerâmico visando a remoção de inclusões não-metálicas deve considerar tanto a escolha da formulação quanto à estrutura de poros. Dessa forma, objetiva-se obter uma distribuição de tamanhos de bolha que preencha todo o volume da panela com bolhas otimizadas à captura de partículas cerâmicas. Contudo, deve-se levar em consideração um outro aspecto ligado à aplicação do plugue cerâmico que é o desgaste sofrido por esse elemento, e que pode comprometer sua vida útil.

3.3 Desgaste em plugues cerâmicos

A vida útil de um plugue pode ser descrita como o tempo de borbulhamento experimentado por este até o momento de sua troca, a qual pode ocorrer por motivos como trincamento do refratário, entupimento permanente ou uso até o limite de segurança. Comparativamente a outros elementos refratários da panela, o plugue é o que apresenta a menor vida em número de corridas, ditando o intervalo entre as manutenções da panela [67].

Dentre os principais mecanismos de desgaste, pode-se destacar: (i) a infiltração de metal líquido na estrutura de poros, causando o lascamento do refratário e a necessidade de limpeza com a lança de oxigênio, (ii) o lascamento da estrutura cerâmica devido ao ciclos térmicos experimentados pelo plugue, (iii)

a abrasão causada pelo fluxo de metal líquido na face quente, principalmente em altas vazões de gás, e (iv) a corrosão química da escória, que pode entrar em contato com o plugue ao final do vazamento da panela [68,69]. Vale notar que no mecanismo (i) o desgaste gerado pela infiltração é intensificado com a limpeza utilizando lança de oxigênio (acima de 2000°C), necessária para que o borbulhamento seja possível na próxima corrida da panela, conforme a Figura 16. Dessa forma, minimizar a infiltração na estrutura cerâmica é a principal medida para aumentar a vida útil do plugue.

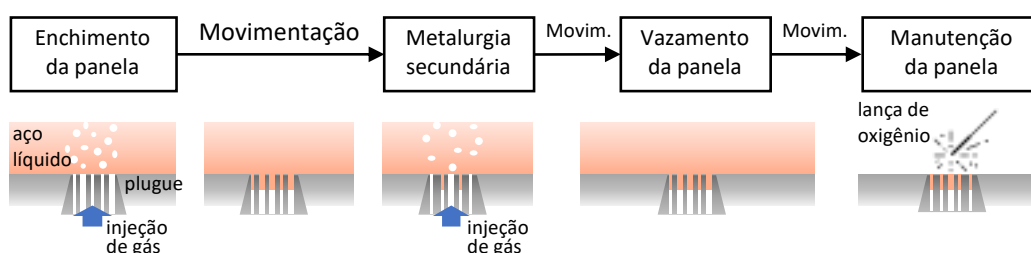


Figura 16: Ciclo de uso do plugue na panela evidenciando a infiltração de metal líquido no plugue poroso seguida da limpeza com lança de oxigênio. Adaptado de [67].

Como o plugue poroso possui poros abertos interconectados para que o gás seja borbulhado no banho metálico, a infiltração e solidificação de metal líquido nessas estruturas pode impedir a passagem de gás, comprometendo o uso deste elemento nas corridas seguintes. A infiltração de metais líquidos em estruturas porosas cerâmicas não é um tema de estudo recente, e seu entendimento remete aos trabalhos de Washburn [70,71]. Kaptay *et al.* [72] estudaram diferentes estruturas para prever o diagrama de profundidade de penetração em função da pressão externa aplicada, concluindo que uma estrutura de poros com diâmetro periodicamente variado poderia descrever bem os resultados experimentais obtidos para cerâmicas com porosidade aberta interconectada, conforme apresentado na Figura 17.

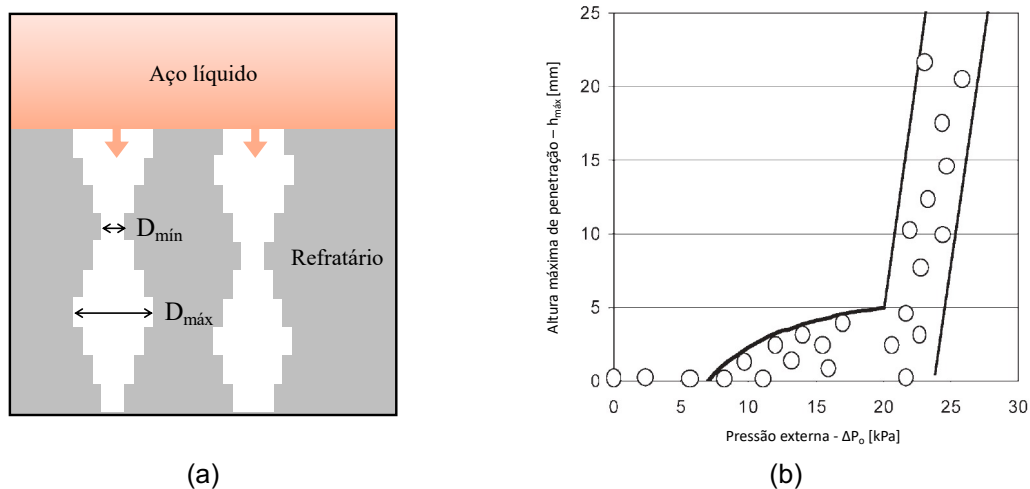


Figura 17: (a) Representação da estrutura porosa com diâmetro de poro periodicamente variável ao longo do caminho de infiltração e (b) resultado esperado no ensaio de porosimetria para esta estrutura. Adaptado de [72,73].

De certa forma, os conceitos apresentados foram aplicados aos plugues de panela para compreender o início e a propagação da infiltração na estrutura, porém os trabalhos se limitam a analisar parâmetros isolados. Nesse sentido, Yamada et al. [52] analisaram a influência do diâmetro do poro no início da infiltração e sua velocidade de propagação em uma estrutura de capilares, enquanto que os trabalhos voltados para os plugues *slit* geram resultados contraditórios para a influência do diâmetro da fenda e da temperatura do aço ou escória líquidos na profundidade da penetração, considerando a consequente mudança na viscosidade da fase [74,75]. Portanto, na extensão da revisão bibliográfica realizada, não foram identificados estudos abrangentes sobre a influência e peso dos parâmetros que poderiam ser utilizados para controlar a infiltração de aço no plugue, aumentando sua vida útil.

A força motriz, tanto no início da infiltração quanto durante sua propagação pela estrutura porosa, é dada pela diferença de pressão na frente de penetração (interface líquido-gás). Dessa forma, a Equação (16) apresenta a soma de pressões, a qual é composta pelos termos individuais devido à capilaridade (P_c), à coluna de líquido (P_G) e a diferença de pressão externa (ΔP_o) [72].

$$P_{\Sigma} = P_C + P_G + \Delta P_o \quad (16)$$

Como a Equação (16) é tipicamente apresentada para o ensaio de porosimetria de mercúrio, alguns de seus termos devem ser modificados para melhor representar a condição dos plugues no fundo da panela siderúrgica. Assim, a pressão capilar (P_C) na Equação (17) é descrita em função da tensão interfacial líquido-gás (σ_{lg}), do ângulo de contato (θ) e do diâmetro do poro (D_N). A pressão gravitacional da Equação (18) corresponde à pressão ferrostática, e depende da coluna de metal líquido pela sua densidade (ρ_l) e altura (H), além da aceleração gravitacional (g). Por fim, a diferença de pressão externa na Equação (19) é dada pela diferença entre a pressão atmosférica (P_{atm}) e a contrapressão absoluta do gás ($P_{gás,abs}$), ou simplesmente pela pressão relativa da contrapressão ($P_{gás}$). Analisando as Equações (17)-(19), é possível notar que P_G sempre atua a favor da infiltração, enquanto P_C e ΔP_o podem atuar contra quando $\theta > 90^\circ$ e $P_{gás} > 0$, respectivamente.

$$P_C = 4 \sigma_{lg} \cos \theta / D_N \quad (17)$$

$$P_G = P_{Fe} = \rho_l g H \quad (18)$$

$$\Delta P_o = P_{atm} - P_{gás,abs} = -P_{gás} \quad (19)$$

Com base na equação de Washburn [71], a pressão ferrostática deve superar a pressão capilar para que a infiltração ocorra, conforme definido na Equação (20) que estabelece um tamanho mínimo de diâmetro de poro para seu início [52,69]. Uma vez iniciada a infiltração na estrutura porosa, a Equação (21) descreve a velocidade vertical de infiltração em um capilar (v) em função da soma de pressões (P_{Σ}), da distância infiltrada (l), do diâmetro do capilar (D_N) e da viscosidade dinâmica do líquido (μ_l) [52,72,76].

$$D_N \geq \frac{-4 \sigma_{lg} \cos \theta}{\rho_l g H} \quad (20)$$

$$v \equiv \frac{dl}{dt} \cong \frac{P_{\Sigma} D_N^2}{32 \mu_l l} \quad (21)$$

Como exemplo de uma contramedida à infiltração, é reportado que o tempo de vida de um plugue poroso foi estendido de 36 para 45 corridas ao manter a aplicação de uma contrapressão de gás desde o fim do borbulhamento até o esvaziamento da panela [67]. Todavia, as Equações (20) e (21) não foram estudadas considerando a influência da contrapressão de gás no controle da infiltração.

Analisando os tópicos abordados ao longo desta revisão bibliográfica, é possível notar que a obtenção de aços mais limpos depende da compreensão dos fundamentos envolvidos na remoção de inclusões não metálicas. Assim, um problema originalmente metalúrgico pode ser traduzido em aspectos ceramistas que vão desde o controle da infiltração e a geração de bolhas em plugues cerâmicos até o efetivo aprisionamento de partículas cerâmicas por essas fases gasosas. Apesar do borbulhamento em panela utilizando plugues porosos ser o método mais utilizado para a limpeza do banho metálico, os fundamentos estudados são extensíveis a outros processos – como o degaseificador a vácuo e o RH –, a outros métodos de remoção de inclusões – como a nucleação de bolhas diretamente na superfície de partículas cerâmicas – e até mesmo a áreas análogas – como a produção de estruturas porosas pelo método de espumação de suspensões cerâmicas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Uma expressão de busca foi definida procurando associar termos que definem os diferentes tipos de plugues com o processo de produção e tipo de metal. Esta expressão foi utilizada nas bases Web of Science [77], Engineering Village [78] e Scopus [79], e os resultados são apresentados na Tabela 2. Devido ao número de documentos recuperados, a base Scopus foi utilizada preferencialmente para a revisão bibliográfica. Sobre o conjunto de documentos recuperados, foram utilizados filtros para selecionar os documentos a serem analisados. Estes incluem, por exemplo, a análise dos documentos mais recentes, dos mais antigos e dos mais citados, além de filtros por palavras-chave específicas para cada tópico deste trabalho.

Tabela 2: Expressão de busca para a revisão bibliográfica de plugues cerâmicos.

Consulta	Base	Expressão	Nº docs.
17/02/20	Scopus	#1: TITLE-ABS-KEY (" purging plug ")	86
17/02/20	Scopus	#2: TITLE-ABS-KEY (" porous brick ") OR TITLE-ABS-KEY (" porous plug ") OR TITLE-ABS-KEY (" slot plug ") OR TITLE-ABS-KEY (" hybrid plug ") OR TITLE-ABS-KEY (" segmented plug ")	889
17/02/20	Scopus	#3: TITLE-ABS-KEY (ladle) OR TITLE-ABS-KEY (" RH degasser ") OR TITLE-ABS-KEY (tundish) OR TITLE-ABS-KEY (cast *) OR TITLE-ABS-KEY (" upper nozzle ") OR TITLE-ABS-KEY (steel *) OR TITLE-ABS-KEY (alumin *) OR TITLE-ABS-KEY (copper) OR TITLE-ABS-KEY (refractor *) OR TITLE-ABS-KEY (plume)	+ 2 mi
17/02/20	Scopus	#2 AND #3	322
17/02/20	Scopus	#1 OR (#2 AND #3)	403
17/02/20	EngVil	" purging plug " WN KY OR ((" porous brick " WN KY OR " porous plug " WN KY OR " slot plug " WN KY OR " hybrid plug " WN KY OR " segmented plug " WN KY) AND (ladle WN KY OR " RH degasser " WN KY OR tundish WN KY OR " cast " WN KY OR " upper nozzle " WN KY OR steel * WN KY OR alumin * WN KY OR copper WN KY OR refractor * WN KY OR plume WN KY))	222
17/02/20	WoS	TS=" purging plug " OR ((TS=" porous brick " OR TS=" porous plug " OR TS=" slot plug " OR TS=" hybrid plug " OR TS=" segmented plug ") AND (TS= ladle OR TS=" RH degasser " OR TS= tundish OR TS=" cast " OR TS=" upper nozzle " OR TS= steel * OR TS= alumin * OR TS= copper OR TS= refractor * OR TS= plume))	173

Analisando a expressão de busca final, é possível notar que o termo *purging plug* é utilizado exclusivamente para tratar dos plugues cerâmicos utilizados em panela. Por outro lado, os termos que definem modelos específicos de plugue (*porous brick*, *porous plug*, *slot plug* e *hybrid plug*) precisam ser associados com outros que envolvam o equipamento de aplicação ou o metal a ser refinado.

Os métodos utilizados neste projeto visam a compreensão das etapas do processo de remoção de partículas cerâmicas utilizando o borbulhamento em panela. Para tanto, as equações apresentadas na revisão bibliográfica foram estudadas e implementadas computacionalmente para modelar as diferentes etapas descritas na Figura 1.

4.1 Aspectos termodinâmicos da remoção de inclusões

O sistema constituído por partículas cerâmicas de SiO_2 dispersas em aço líquido e bolhas de argônio foi estudado considerando sua importância em aços acalmados ao silício, pela disponibilidade dos dados termodinâmicos de energia interfacial (γ_{lg}) e tensão de linha (τ), conforme a Tabela 3. A literatura atual carece de dados para outros sistemas, como partículas de Al_2O_3 e espinélio em aço líquido, o que permitiria expandir os resultados para outros tipos de aço. Em relação ao gás de borbulhamento, foi considerado o gás nobre argônio, que possui baixíssima solubilidade no aço líquido, com valores experimentais reportados entre 0,1 e 5 ppb [80]. Desta forma, evita-se que a supersaturação do banho metálico leve à nucleação bolhas durante o resfriamento no lingotamento, as quais se tornariam poros no lingote solidificado.

Tabela 3: Propriedades do sistema de estudo, constituído por bolhas de argônio e inclusões de SiO_2 em aço líquido, à temperatura de 1600 °C.

Propriedade (unidade)	θ_∞ (°)	τ (J m ⁻¹)	γ_{lg} (J m ⁻²)	ρ_s (kg m ⁻³)	ρ_l (kg m ⁻³)	ρ_g (kg m ⁻³)	μ_l (Pa s)	Ref.
Valor	115	1,23x10 ⁻⁶	1,4	2800	7000	1,784 (0°C;1atm)	7x10 ⁻³	[37]
	-	-	1,82	-	7020	-	5,5x10 ⁻³	[81]

De acordo com a abordagem termodinâmica, considera-se que uma partícula cerâmica de diâmetro D_P é aprisionada na interface da bolha de diâmetro D_B e que, durante este processo, a interface sólido-líquido forma um ângulo de contato θ com a interface líquido-gás, conforme representado na Figura 18. Neste processo, ocorre a formação de uma interface linear envolvendo o contato entre as três fases, cuja energia associada é expressa pelo produto entre seu comprimento (L_{TPC}) e a tensão de linha (τ) resultante do contato.

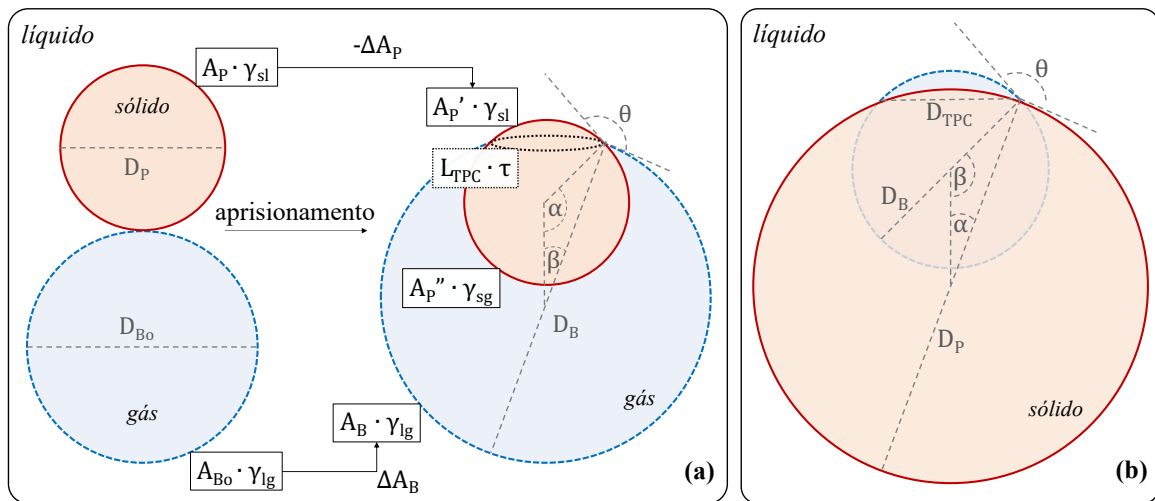


Figura 18: Representação esquemática das interfaces envolvidas no aprisionamento (ΔA_B , ΔA_P e L_{TPC}) e das relações geométricas estabelecidas (D_{TPC} , α e β) considerando: (a) uma partícula na superfície de uma bolha e (b) uma bolha na superfície da partícula, ambas com $\theta > 90^\circ$.

A variação na energia de aprisionamento do sistema ΔE pode ser expressa baseada nas equações de energia livre de Gibbs excesso [82], considerando as alterações de interface entre o estado inicial (partícula no banho metálico) e final (partícula aprisionada na superfície da bolha). Desta forma, a Equação (22) expressa o equilíbrio termodinâmico considerando a tensão de linha e as energias interfaciais sólido-gás (γ_{sg}), sólido-líquido (γ_{sl}) e líquido-gás (γ_{lg}).

$$\begin{aligned} \Delta E &= A_P'' \gamma_{sg} - \Delta A_P \gamma_{sl} + \Delta A_B \gamma_{lg} + L_{TPC} \tau \\ &= \Delta A_P (\gamma_{sg} - \gamma_{sl}) + \Delta A_B \gamma_{lg} + L_{TPC} \tau \end{aligned} \quad (22)$$

As energias interfaciais (γ_{sg} , γ_{sl} , γ_{lg}) se relacionam por meio do ângulo de contato macroscópico (θ_∞) conforme a relação clássica de Young, expressa na Equação (23). Neste caso, a condição macroscópica é definida quando o efeito da tensão de linha não é significativo, fazendo com que θ_∞ expresse unicamente uma relação entre as energias superficiais (Figura 19a). Para o sistema em estudo, isso será notável para bolhas e/ou partículas maiores que $100\mu\text{m}$. Em contrapartida, quando o sistema assume dimensões nas quais a tensão de linha é significativa, esta atua no sentido de reduzir o comprimento L_{TPC} , estrangulando o contato trifásico (Figura 19b). Assim, o ângulo de contato no equilíbrio (θ_e) desvia do valor macroscópico para valores superiores ou inferiores, dependendo da geometria do sistema.

$$\gamma_{sg} - \gamma_{sl} = \gamma_{lg} \cos \theta_\infty \quad (23)$$

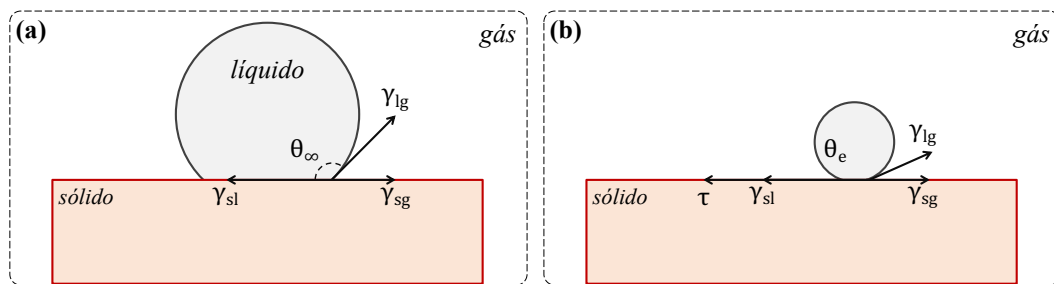


Figura 19: Representação esquemática do (a) ângulo de contato macroscópico e (b) da influência da tensão de linha.

As áreas das interfaces associadas ao sistema são representadas na Figura 18, onde $\Delta A_P (= A_P - A_P' = A_P'')$ é a área da partícula cerâmica que estava em contato com o líquido e passa a formar uma interface com o gás da bolha, $\Delta A_B (= A_{B_0} - A_B)$ é a variação na área da interface da bolha com o banho. ΔA_B tende a ser negativo, uma vez que a partícula ocupa determinada área na superfície da bolha, porém pode se tornar positivo dependendo da expansão que a partícula causa na bolha no momento do aprisionamento. Assim, a variação nas áreas interfaciais e o comprimento L_{TPC} podem ser calculadas por meio das Equações (24)-(26), obtidas a partir da Figura 18.

$$\Delta A_P = \frac{\pi}{2} D_P^2 (1 - \cos \alpha) \quad (24)$$

$$\Delta A_B = \pi \left[\frac{1}{2} D_B^2 (1 + \cos \beta) - D_{Bo}^2 \right] \quad (25)$$

$$L_{TPC} = \pi D_{TPC} \quad (26)$$

De acordo com as relações geométricas expressas nas Equações (27)-(29) desenvolvidas por Aveyard *et al* [43], e deduzidas a partir da Figura 18, é possível obter o diâmetro do contato trifásico (D_{TPC}) e os ângulos α e β formados. Para $\theta > 90^\circ$, um dos ângulos α ou β pode ser superior a 90° , sendo necessário utilizar a relação $\alpha + \beta = \theta$ para obtê-lo.

$$D_{TPC} = \frac{D_P D_B \sin \theta}{\sqrt{D_P^2 + D_B^2 + 2D_P D_B \cos \theta}} \quad (27)$$

$$|\sin \alpha| = \frac{D_{TPC}}{D_P} \quad (28)$$

$$|\sin \beta| = \frac{D_{TPC}}{D_B} \quad (29)$$

Dado que D_B se refere ao diâmetro bolha após o aprisionamento da partícula, seu diâmetro inicial D_{Bo} é calculado considerando o volume ocupado pela partícula, conforme a Figura 18, obtendo-se a Equação (30).

$$D_{Bo} = \sqrt[3]{D_B^3 - \frac{D_B^3 (1 - \cos \beta)^2 (2 + \cos \beta) + D_P^3 (1 - \cos \alpha)^2 (2 + \cos \alpha)}{4}} \quad (30)$$

A partir das Equações (22)-(26) é obtida a Equação (31), que expressa a variação da energia de aprisionamento da partícula em função da posição da mesma na interface que delimita a bolha, sendo que o valor obtido é normalizado pela vibração da rede. Por meio desta equação, a primeira etapa do trabalho avaliará o aprisionamento e a estabilidade de partículas esféricas entre 0,01 e 200 μ m na superfície de bolhas entre 1 μ m e 5mm.

$$\Delta E = \frac{\pi}{2} D_P^2 (1 - \cos \alpha) \gamma_{lg} \cos \theta_\infty + \pi \left[\frac{1}{2} D_B^2 (1 + \cos \beta) - D_{Bo}^2 \right] \gamma_{lg} + \pi D_{TPC} \tau \quad (31)$$

4.2 Modelamento da geração de bolhas

Com base no tamanho ótimo de bolha para a captura de inclusões, obtido pela análise dos resultados da Equação (31), o próximo passo visa compreender as alterações geométricas durante sua ascensão na panela. Para tanto, será considerada a expansão do gás devido à sua diferença de temperatura em relação ao banho metálico e à queda na pressão ferrostática ao longo da coluna de metal, a qual é influenciada pela pressão externa à panela (atmosférica ou vácuo aplicado). Como resultado, é esperada a obtenção de uma distribuição de tamanhos de bolha que deve ser gerada no fundo da panela para que todo o volume de aço líquido possua bolhas otimizadas para a captura de partículas cerâmicas.

Com base na lei dos gases ideais, é esperado para o sistema em estudo que a bolha expanda devido à diferença de temperatura entre o gás sendo injetado ($T_{gás}$) e o banho de aço ($T_{aço}$), e devido à variação da pressão ferrostática (P_{Fe}) em função da altura da coluna de metal líquido (H). Substituindo os termos mencionados, a Equação (32) correlaciona o volume da bolha no estado inicial de geração (V_{Bo}) com seu volume após a expansão devido à temperatura e a pressão em dada altura H_i . Reescrevendo a equação como uma razão entre o diâmetro da bolha em dado instante (D_{Bi}) e seu diâmetro inicial (D_{Bo}), a Equação (33) é obtida, e permite estimar a expansão da bolha por variações de pressão e temperatura para condições nas quais a pressão de Laplace não é significativa.

$$\frac{(\rho_l g H_{aço} + P_{atm}) V_{Bo}}{T_{gás}} = \frac{(\rho_l g H_i + P_{atm}) V_{Bi}}{T_{aço}} \quad (32)$$

$$\frac{D_{Bi}}{D_{Bo}} = \sqrt[3]{\frac{\rho_l g H_{aço} + P_{atm}}{\rho_l g H_i + P_{atm}} \cdot \frac{T_{aço}}{T_{gás}}} \quad (33)$$

Dessa forma, o próximo passo do trabalho buscou validar os modelos matemáticos disponíveis na literatura que visam estimar o tamanho da bolha gerada por um poro em uma superfície plana. Para tanto, foram realizados cálculos computacionais baseados nestes modelos, e os resultados foram comparados com os valores experimentais obtidos por Lin et al. [56] (Figura 12). Os valores das propriedades físicas do sistema aquoso são apresentados na Tabela 4, sendo que o diâmetro do poro e o ângulo de contato foram variados conforme indicado nos resultados.

Tabela 4: Propriedades do sistema aquoso de borbulhamento de ar comprimido à temperatura de 298K [83–85].

Propriedade (unidade)	γ_{lg} (J m ⁻²)	ρ_l (kg m ⁻³)	ρ_g (kg m ⁻³)
Valor	72,8x10 ⁻³	1000	1,2 (20°C; 1atm)

O primeiro modelo matemático estudado é baseado no equilíbrio das forças verticais devido ao empuxo e à tensão superficial da bolha. Este modelo assume uma bolha esférica, e o diâmetro desta é calculado utilizando a Equação (14). Apesar da literatura abordar o equilíbrio de forças horizontais na base da bolha em contato com a superfície [56,61], as equações apresentadas não permitem calcular o diâmetro de equilíbrio da base, uma vez que o equacionamento apresenta incoerências na análise dimensional.

A outra abordagem para o modelamento matemático do fenômeno considera a energia de uma bolha em uma superfície e busca minimizar este valor por meio de sua geometria. Para isso, o perfil de meia bolha é discretizado em N elementos, conforme ilustrado na Figura 20. Cada elemento possui um raio R_i associado ao ângulo ω_i , como exibido na Equação (34), com ω variando entre 0 e $\pi/2$, uma vez que a bolha é obtida por simetria radial.

$$\begin{cases} \omega = (\omega_1, \omega_2, \omega_3, \dots, \omega_{N+1},) \\ R(\omega) = (R_1, R_2, R_3, \dots, R_{N+1},) \end{cases} \quad (34)$$

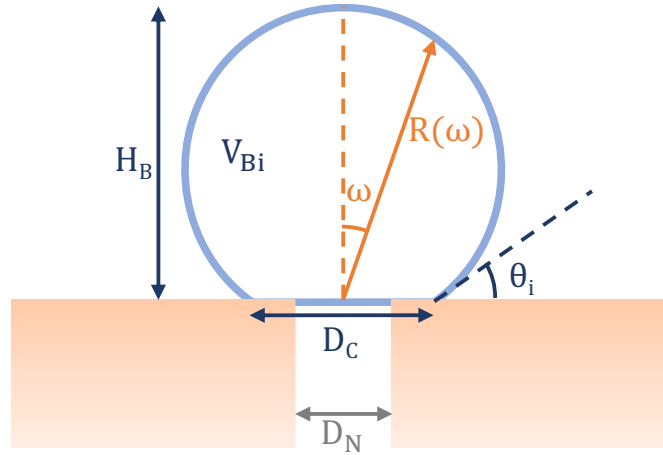


Figura 20: Representação esquemática da bolha sendo gerada em uma superfície perfurada, com um elemento da discretização da bolha em laranja e as saídas obtidas após a minimização da energia da bolha em azul.

A geometria inicial da bolha é obtida considerando meia esfera com um raio R_{Bo} que satisfaça o volume fornecido (V_B), de acordo com a Equação (35). Vale ressaltar que este será um palpite inicial para todos os elementos do vetor $R(\omega)$, sendo que cada elemento será alterado individualmente ao longo das iterações.

$$R_{Bo} = \sqrt[3]{\frac{3 V_B}{2 \pi}} \quad (35)$$

Além disso, são fornecidas algumas restrições para o processo iterativo de minimização de energia: (i) a Equação (36) apresenta a convergência do volume calculado da bolha (V_{Bi}) com o valor definido (V_B) e (ii) a Equação (37) apresenta a inequação que deve ser respeitada considerando que o raio da base da bolha não pode ser inferior ao diâmetro interno do capilar (D_{Ni}) e nem superior ao seu diâmetro externo (D_{No}), se aplicável.

$$V_{Bi} = \frac{2}{3} \pi \int_0^{\pi/2} R(\omega)^3 \sin \omega \, d\omega \approx V_B \quad (36)$$

$$D_{Ni} \leq 2 R(\pi/2) \leq D_{No} \quad (37)$$

Para o cálculo da energia da bolha em função de sua geometria, a Equação (15) foi manipulada considerando que o primeiro termo, associado à energia potencial gravitacional, deve ter seu sinal invertido quando a bolha se forma na parte superior de uma superfície, tal como no plugue poroso. Assim, a Equação (38) foi utilizada para calcular a energia da bolha.

$$\begin{aligned}
 E_B = & -\frac{\pi}{2}(\rho_l - \rho_g) g \int_0^{\pi/2} R(\omega)^4 \cos \omega \operatorname{sen} \omega d\omega \\
 & + 2\pi \gamma_{lg} \int_0^{\pi/2} R(\omega) \sqrt{R(\omega)^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial \omega}\right)^2} \operatorname{sen} \omega d\omega \\
 & + \pi [R(\pi/2)^2 - D_{Ni}^2/4] \gamma_{lg} \cos \theta
 \end{aligned} \tag{38}$$

Com base na Equações (34)-(38), o formato de uma bolha com volume V_B é otimizado buscando minimizar sua energia. Para tanto, é utilizado um algoritmo de minimização desenvolvido em Python 3.7, o qual está disponível por meio do pacote SciPy [86]. Nos resultados apresentados neste trabalho, a discretização utilizada contava com ao menos 100 elementos, e a acurácia da convergência foi fixada em 10^{-5} , conforme sugerido por Sonoyama e Iguchi [63]. Por meio do algoritmo de otimização utilizado, as restrições impostas pelas Equações (36) e (37) são multiplicadas por um fator de penalização e satisfeitas durante o processo iterativo.

A partir dos resultados de cada otimização é possível obter os seguintes parâmetros geométricos da bolha, representados na Figura 20: altura (H_B), diâmetro da base de contato (D_C), ângulo de contato (θ_i) e volume da bolha (V_{Bi}). Além disso, é possível calcular a razão de aspecto como $A = D_C/H_B$.

O modelo apresentado permite apenas prever a geometria de determinada bolha com um volume pré-definido. Para determinar o volume da bolha destacada pela superfície é necessário analisar uma série de valores de volume para então obter o último volume estável na superfície, conforme ilustrado na Figura 21a. Nesse sentido, a razão de aspecto (A) se mostra como um ótimo parâmetro para acompanhar o destacamento da bolha, tal como representado na Figura 21b. Assim, quando A decresce para valores muito

próximos a zero é possível afirmar que a bolha já estaria destacada da superfície, determinando o volume da bolha gerada dentro de um intervalo.

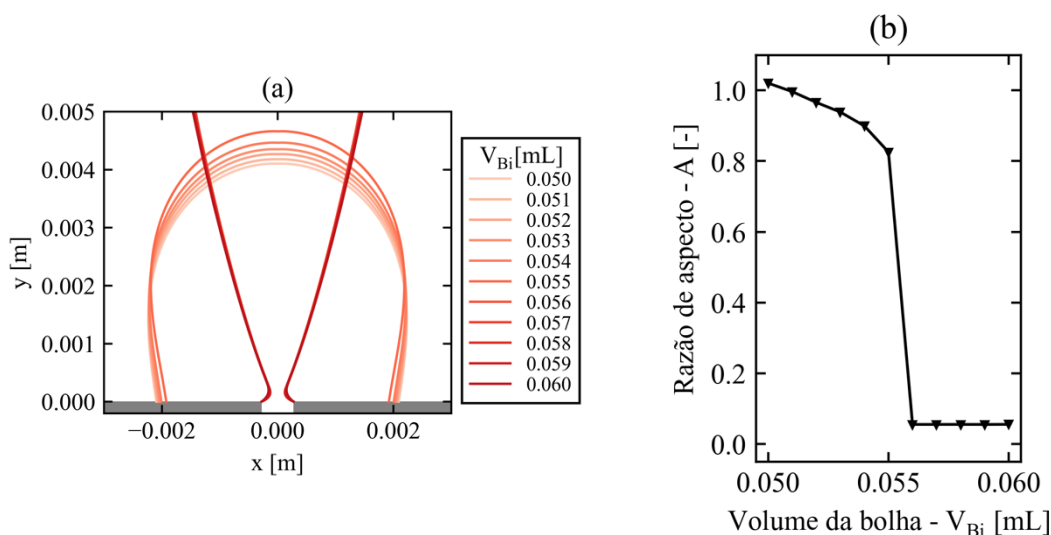


Figura 21: (a) Perfil da bolha otimizada e (b) razão de aspecto em função do volume para o sistema aquoso e uma superfície com ângulo de contato de $80,5^\circ$.

O modelo com os melhores resultados será utilizado para prever a geração de bolhas por estruturas porosas de diferentes materiais, conforme apresentado na Tabela 5, obtendo-se a distribuição de tamanhos de poro necessária para a geração de bolhas na faixa ótima à remoção de inclusões. Além disso, será avaliado o distanciamento mínimo entre poros para evitar a coalescência entre bolhas sendo geradas.

Tabela 5: Ângulo de molhamento de diferentes materiais cerâmicos em contato com metais ou escórias líquidas.

Refratário	Ferro puro (1550°C)		Ferro puro (1600°C)		CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (40/40/20)	
Al ₂ O ₃	-		135-144° [87]		-	
			125° [88]			
Cr ₂ O ₃	-		88° [87]		-	
MgO	128° [87]		125° [87]		50° [87]	
			130° [88]			
SiC	-		37° [89]		-	
SiO ₂	110° [87]		115° [87]		-	
			130° [88]			
ZrO ₂	119-122° [87]		-		-	

4.3 Infiltração da estrutura porosa e contramedidas

Após a otimização do material e da estrutura do plugue poroso à geração de bolhas, a infiltração de aço líquido e escória será estudada com o objetivo de aumentar seu ciclo de vida na panela, reduzindo a necessidade de paradas para manutenção e troca. De acordo com Kaptay *et al.* [72], um critério para iniciar a infiltração em estruturas porosas é que a soma das pressões seja superior a zero ($P_{\Sigma} \geq 0$), como representado na Figura 22a, sendo que a situação oposta deve ser considerada visando evitar a infiltração de metal líquido na estrutura porosa. Assim, a Equação (39) é obtida expandindo a soma de pressões tal como a Equação (16). A substituição das Equações (17)-(19) em (39) resulta na Equação (40), a qual define o maior diâmetro do poro que o plugue pode apresentar para que a infiltração seja evitada.

$$P_C + P_G + \Delta P_o < 0 \quad (39)$$

$$D_N < \frac{-4 \sigma_{lg} \cos \theta}{\rho_l g H - P_{gás}} \quad (40)$$

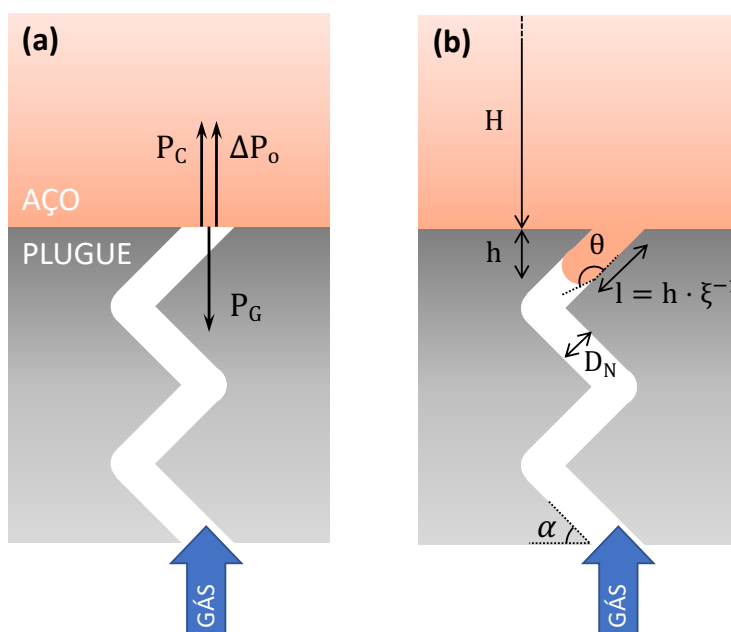


Figura 22: Representação esquemática (a) dos termos de pressão e (b) dos parâmetros envolvidos na infiltração, para $\theta > 90^\circ$.

Uma vez iniciada a infiltração na estrutura porosa, controlar sua velocidade de propagação se torna essencial para evitar que o plugue seja comprometido, encurtando seu tempo de vida. De acordo com Kaptay *et al.* [72], o número de Reynolds durante a infiltração de metal líquido em cerâmicas porosas é baixo o suficiente para que a lei de Pouseille seja considerada válida, além disso, o coeficiente de atrito do líquido pode ser considerado desprezível (independentemente de sua molhabilidade). Considerando que a coluna de metal líquido possui uma altura H na ordem de metros, enquanto a profundidade infiltrada deve ser limitada a milímetros, é possível assumir que a soma de pressões é constante ao longo da infiltração. Assim, a Equação (21) pode ser integrada em função do tempo, conforme apresentado na Equação (41). A partir deste resultado, a Equação (42) pode ser obtida isolando o termo t, a qual descreve o intervalo de tempo necessário para que uma distância (l) seja infiltrada. Por fim, a Equação (43) é obtida substituindo as Equações (16)-(19) em (42).

$$\int_0^l dl \cong \int_0^t \frac{P_{\Sigma} D_N^2}{32 \mu_1} dt \quad (41)$$

$$t \cong \frac{16 \mu_1 l^2}{P_{\Sigma} D_N^2} \quad (42)$$

$$t \cong \frac{16 \mu_1 l^2}{[4 \sigma_{lg} \cos \theta / D_N + \rho_l g H - P_{gás}] D_N^2} \quad (43)$$

Contudo, a estrutura porosa do plugue não é composta de capilares retilíneos perpendiculares à superfície, sendo que a tortuosidade dos poros deve ser considerada para estimar o tempo demandado para a infiltração. De acordo com Matsushita *et al.* [90], a profundidade de penetração (h) está relacionada com a distância infiltrada (l) por um fator $\sin(\alpha)$, conforme ilustrado na Figura 22b. Este termo é comumente chamado de fator de labirinto (ξ) e reflete a influência da estrutura porosa no avanço do metal líquido. Dado que este parâmetro está associado à tortuosidade da estrutura, pode-se dizer que ξ^{-1} se

encontra entre os valores de 10 e 100 para as cerâmicas porosas, sendo que o valor superior representa uma estrutura mais tortuosa [72].

A Equação (44) é obtida aplicando a relação $l = h \cdot \xi^{-1}$ à Equação (43), e estima o tempo necessário para que uma profundidade h do plugue seja infiltrada considerando os parâmetros anteriormente mencionados.

$$t \cong \frac{16 \mu_l (h \xi^{-1})^2}{(4 \sigma_{lg} \cos \theta / D_N + \rho_l g H - P_{gás}) D_N^2} \quad (44)$$

Portanto, as Equações (40) e (44) serão estudadas para compreender a influência e peso dos seguintes parâmetros no início e propagação da infiltração em estruturas porosas:

- $D_{N,máx}$ - diâmetro máximo de poro em contato com o aço líquido;
- θ - ângulo de contato definido pelo material do plugue, dado que o líquido e o gás são previamente determinados;
- $D_{N,mín}$ - diâmetro mínimo ao longo do poro;
- $P_{gás}$ - contrapressão de gás aplicada ao plugue;
- ξ^{-1} - tortuosidade da estrutura.

Os resultados obtidos foram comparados com o inserto poroso do plugue híbrido (RHI Magnesita), objeto de estudo deste trabalho e identificado na Figura 23. Sua estrutura é principalmente composta por Al_2O_3 [91], definindo um ângulo de contato de 125° entre o refratário, o ferro líquido e o gás argônio [88]. Sua microestrutura típica possui uma porosidade aberta de 27% em média [53] e um tamanho de poro médio de $50\mu m$. Assim, é possível estimar um fator de labirinto de 0,10 [90], que corresponde a uma tortuosidade (ξ^{-1}) de 10.

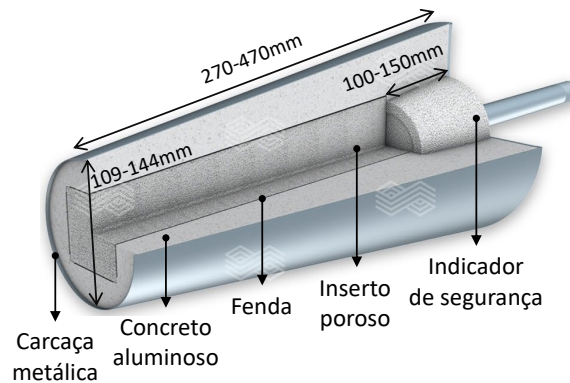


Figura 23: Corte esquemático de um plugue híbrido. Adaptado de [91]

Os valores utilizados para os cálculos envolvendo a infiltração são apresentados na Tabela 3, contendo as propriedades físicas do aço líquido e do gás argônio, e na Tabela 5, com os valores de ângulo de contato para as diferentes composições cerâmicas em contato com ferro líquido. Estes valores de θ podem ser extrapolados para aços baixo carbono considerando que a tensão superficial para o aço líquido não muda significativamente para concentrações atômicas de carbono de até 0,1%, conforme ilustrado na Figura 24. Com base nos resultados, serão propostas contramedidas para reduzir, ou mesmo evitar, a infiltração de metal e escória líquidos no plugue poroso.

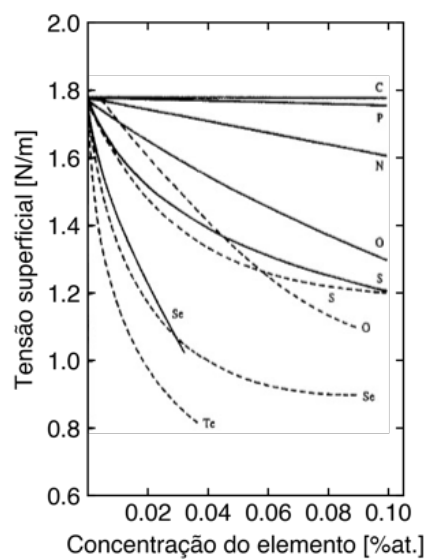


Figura 24: Influência de átomos de liga e impurezas na tensão superficial do ferro líquido, sendo que as linhas cheias representam a medida à 1550°C e as pontilhadas à 1600°C. Adaptado de [87].

A realização dos cálculos e visualização dos resultados foram desenvolvidos em linguagem *Python* versão 3.7, por meio da distribuição *Anaconda*, utilizando os pacotes *Matplotlib* (v. 3.1.0), *Numpy* (v. 1.16.4), *Pandas* (v. 0.24.2) e *SciPy* (v. 1.6.0). O programa e os complementos mencionados possuem licença aberta, e estão disponíveis na internet [92].

O projeto possuiu parceria com a RHI Magnesita, principal empresa refratarista com conhecimento e experiência que possui na área de plugues porosos. O acompanhamento do desenvolvimento do trabalho foi realizado por meio de reuniões periódicas, nas quais os resultados obtidos foram discutidos e corroborados com a prática industrial.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Aspectos termodinâmicos da remoção de inclusões

Apesar de serem reportados na literatura equacionamentos termodinâmicos semelhantes [39,43,93], a Equação (31) considera a expansão da bolha causada pelo aprisionamento da partícula, mesmo quando $D_B < D_P$, e a curvatura das fases envolvidas. Isto torna-se relevante para aproximar o equacionamento termodinâmico da realidade siderúrgica e compreender os fundamentos dos métodos tradicionais e novos que visam a obtenção de aços limpos.

5.1.1 Diâmetro ótimo de bolha para a captura de partículas

Pelo ponto de vista termodinâmico, otimizar o tamanho da bolha significa encontrar diâmetros para os quais a barreira ΔE_a seja pequena e o abaixamento de energia ΔE_{att} causado pelo aprisionamento seja alto, aumentando a barreira ΔE_d para que a partícula não retorne ao banho (Figura 8). A Figura 25 apresenta a variação de energia para diferentes tamanhos de bolha em função do ângulo de contato. Para este cálculo, fixou-se o diâmetro da partícula em $18,5\mu\text{m}$, para a qual os efeitos da tensão de linha são minimizados e o aprisionamento é previsto durante a colisão pelo critério cinético [37]. Observa-se que a energia do sistema de fato varia em função do diâmetro inicial da bolha. Para bolhas de $3,5\mu\text{m}$ ou maiores, a barreira ao aprisionamento sempre se aproxima a $10^8 kT$, independentemente do diâmetro. Desta forma, o critério termodinâmico para otimização do diâmetro da bolha se restringe ao abaixamento causado na energia, sendo que os valores mais negativos são atingidos com bolhas de $100\mu\text{m}$ ou superiores.

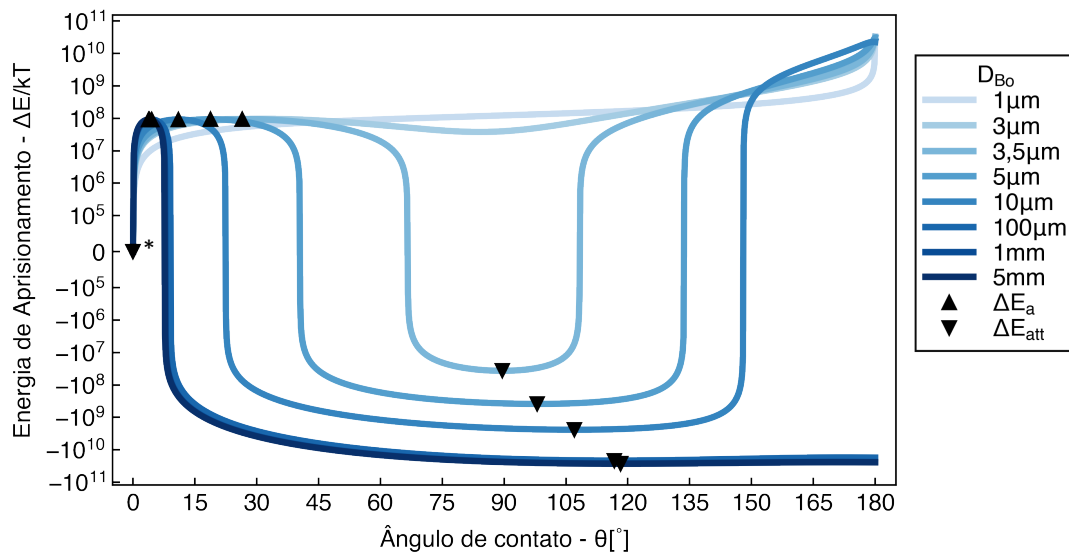


Figura 25: Energia de aprisionamento em função do ângulo de contato formado para uma partícula esférica de 18,5 μm de diâmetro e bolhas esféricas de 1 μm a 5 mm de diâmetro, com ΔE_a (▲) e ΔE_{att} (▼) indicados. No ponto destacado (*), ΔE_{att} nulo corresponde à partícula fora da bolha, e não na interface.

Apesar das bolhas entre 3,5 e 10 μm serem menores que a inclusão, estas ainda apresentam ΔE_{att} negativo e conseguem termodinamicamente estabilizar a partícula em ângulos inferiores ao macroscópico de 115°. Isto ocorre porque a tensão de linha atua no sentido de reduzir o comprimento do contato trifásico, estrangulando a linha de contato entre bolha e partícula. Evidências experimentais de bolhas menores que as inclusões sendo estabilizadas na interface destas estruturas foram apresentadas e reforçam esta observação [33,66]. Em contrapartida, para bolhas de 3 μm ou menores, a tensão de linha torna-se significativa tal que estados de menor energia não favorecem o aprisionamento da partícula com 18,5 μm de diâmetro. Nestes casos, apesar da energia da interface sólido-gás ser menor que a sólido-líquido, a expansão da bolha causada pelo aprisionamento da partícula eleva a energia do sistema, tornando o processo não espontâneo.

Entretanto, é necessário considerar também os aspectos cinéticos abordados na revisão bibliográfica para definir o tamanho ótimo de bolha, sendo que bolhas fora da faixa entre 1-5 mm são descartadas por apresentarem baixa probabilidade total de remoção. Os resultados da Figura 25 corroboram

termodinamicamente esta faixa para a remoção de inclusões de SiO_2 , apresentando os maiores abaixamentos de energia. Assim, o tamanho da bolha será fixado em 1mm para os cálculos da determinação do mínimo tamanho de partícula que pode ser removida utilizando o borbulhamento. A escolha do menor diâmetro dentro da faixa ótima favorece maior população de bolhas por volume de gás injetado e aumenta a área superficial específica da fase gasosa no banho.

5.1.2 Influência do diâmetro da partícula

Uma vez determinado o tamanho ótimo da bolha para o sistema, este tópico cobre a influência do tamanho da partícula sobre a abordagem termodinâmica do processo de captura de inclusões cerâmicas no aço líquido. Embora a grande maioria das especificações dos aços utilizados comercialmente envolvam partículas na ordem micrométrica [19], neste trabalho a faixa de estudo para partículas foi ampliada, variando de $0,01\mu\text{m}$ a $200\mu\text{m}$. A Figura 26 apresenta a variação da energia durante o processo de aprisionamento da inclusão em função do ângulo de contato para diferentes diâmetros de partícula cerâmica nesta faixa.

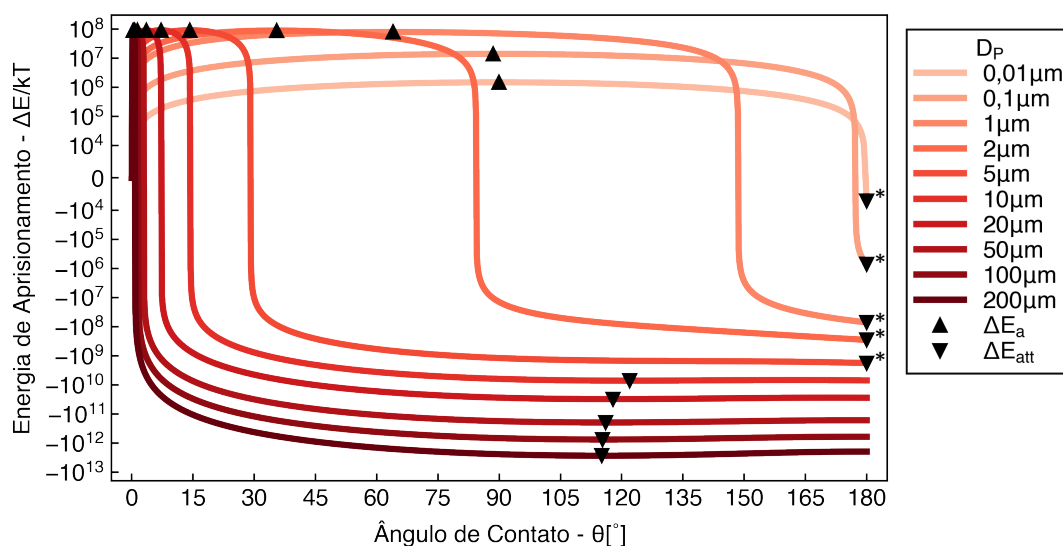


Figura 26: Energia de aprisionamento em função do ângulo formado para uma bolha esférica de 1mm e partículas esféricas variando de $0,01\mu\text{m}$ a $200\mu\text{m}$, com ΔE_a (▲) e ΔE_{att} (▼) indicados. Nos pontos destacados (*), ΔE_{att} corresponde à partícula dentro da bolha, e não na interface.

A Figura 26 mostra que partículas de $1\mu\text{m}$ ou maiores apresentam pouca variação na barreira ao aprisionamento, com um valor próximo a 10^8kT . Contudo, nota-se uma relevante redução de ΔE_a para partículas na ordem de $0,1$ a $0,01\mu\text{m}$ atingindo valores próximos a 10^6kT , o que pode favorecer o aprisionamento. Scheludko *et al.* [94] desenvolveram a Equação (45) que estima esta barreira energética, a qual atribuíram o nome de trabalho de formação do núcleo de contato trifásico A_c . Aplicando este equacionamento ao presente sistema de estudo obtém-se então o valor de $9,2 \times 10^8\text{kT}$. Apesar do valor se apresentar na mesma ordem de grandeza dos resultados obtidos neste trabalho para partículas micro e milimétricas, a discrepância pode tornar-se significativa uma vez que a variação de energia é sensível ao diâmetro das partículas, o que não é considerado neste equacionamento.

$$A_c = \frac{\pi\tau^2}{\gamma_{lg}(1 - \cos \theta_\infty)} \quad (45)$$

Na faixa entre 1 e $100\mu\text{m}$, que atende as necessidades das aplicações comerciais, é possível observar que o abaixamento da energia ΔE_{att} é tão menos negativo quanto menor a dimensão da partícula aprisionada. Uma vez que ΔE_a é positiva e praticamente constante para partículas acima de $1\mu\text{m}$, e baseado na Equação (8), infere-se que a barreira ao desprendimento ($\Delta E_d = \Delta E_a - \Delta E_{att}$) diminui com a redução no tamanho da partícula. Desta forma, a probabilidade de esta retornar ao banho metálico aumenta quanto menor for a inclusão, o que pode dificultar sua remoção.

A partir da Figura 26 ainda, é possível obter a posição de menor energia da partícula, correspondente ao ângulo θ_e , sendo notável que quanto maior o diâmetro da partícula, mais este se aproxima do ângulo de contato macroscópico (115° para o sistema de estudo). Isso ocorre porque a contribuição da tensão de linha se torna insignificante para sistemas macroscópicos, fazendo com que o ângulo de molhamento seja determinado apenas pela relação entre as energias interfaciais. Com a redução no tamanho da partícula, este ângulo assume valores cada vez maiores, abaixando a energia do sistema ao reduzir o

comprimento da linha de contato trifásico, conforme analisado anteriormente para bolhas menores que a partícula. Este comportamento é previsto pela Equação (46) [43], onde a redução em D_P resulta em diâmetros D_{TPC} menores, e conseqüentemente, o ângulo θ_e se aproxima de 180° .

$$\cos \theta_e = \cos \theta_\infty \left(1 - \frac{2\tau \cos \beta}{\gamma_{lg} D_{TPC}} \right)^{-1} \quad (46)$$

Quando este valor atinge 180° , significa que a partícula não mais é estável na interface líquido-gás, e seu estado de menor energia passa a ser no interior da bolha, dado que a interface sólido-gás possui menor energia interfacial. Neste caso, os ângulos α e β assumem os valores de 180° e 0° , respectivamente, o diâmetro D_{TPC} é nulo e, considerando que $D_B/D_P > 10$, a expansão da bolha não é significativa, fazendo com que a Equação (31) se resuma à alteração da interface partícula-banho pela partícula-bolha, conforme a Equação (47).

$$\Delta E = \pi D_P^2 (\gamma_{sg} - \gamma_{sl}) = \pi D_P^2 \gamma_{lg} \cos \theta_\infty \quad (47)$$

Por outro lado, para sistemas onde a interface sólido-gás possui maior energia superficial que a sólido-líquido ($\theta_\infty < 90^\circ$) a Equação (46) prevê que a tensão de linha atuará no sentido de reduzir o ângulo de contato estável (θ_e). Dependendo da magnitude desta tensão, a partícula pode ser devolvida ao líquido, uma vez que esta não mais é estável na interface entre os fluidos. A fabricação de espumas ultraestáveis depende da estabilização de partículas cerâmicas na interface das bolhas, sendo que partículas cerâmicas apresentam tipicamente ângulos θ_∞ menores que 90° . Neste caso, o efeito da tensão de linha no ângulo de contato poderia levar à não formação ou à desestabilização da espuma, inviabilizando a produção de isolantes cerâmicos por esta rota.

O aprisionamento de partículas cerâmicas individuais é termodinamicamente previsto pela Equação (47) sempre que o ângulo de molhamento macroscópico for maior que 90° , ou seja, quando o aço líquido não molhar a inclusão a ser removida, e que a expansão da bolha for desprezível. Desta forma, a abordagem termodinâmica não determina limites mínimos para o

tamanho de partícula a ser removido utilizando bolhas. Para atingir este estado, porém, é necessário que o sistema possua energia suficiente para superar a barreira ao aprisionamento ΔE_a durante o contato entre partícula e bolha, caso contrário, sua remoção não será auxiliada pela bolha em ascensão. Assim sendo, o próximo tópico analisa de onde advém a energia para a partícula superar esta barreira energética e se estabilizar na bolha.

5.1.3 Critério termocinético para a remoção de inclusões

A abordagem termodinâmica isoladamente não define limites para a remoção de inclusões, por outro lado, a captura não ocorrerá se a partícula não possuir energia suficiente para superar a barreira energética ao aprisionamento. Desta forma, podemos considerar que a energia fornecida para vencer tal barreira advém da energia cinética entre bolha e partícula no momento da colisão, a qual ocorre conforme um dos quatro mecanismos de colisão descritos na Figura 27. Apesar de sistemas aquosos demonstrarem um aumento na remoção de partículas nanométricas devido ao movimento Browniano, sua contribuição em sistemas metálicos em alta temperatura é descartada. Isto porque este mecanismo depende da formação de dupla camada elétrica na superfície da partícula ou de forças hidrofóbicas atrativas, as quais não são previstas em um sistema metálico condutor [95]. Além disso, mesmo operando em alta temperatura, a vibração da rede é ao menos um milhão de vezes inferior à barreira energética, considerando partículas de $0,01\mu\text{m}$ ou maiores. O mecanismo gravitacional também é descartado uma vez que atua em sólidos mais densos que o meio líquido, o que não é o caso para óxidos (inclusões) em aço líquido.

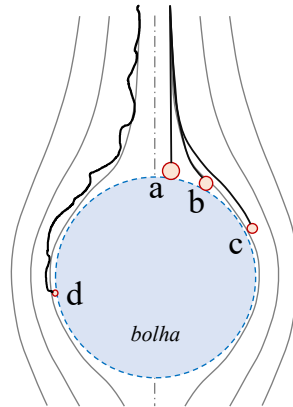


Figura 27: Mecanismos de colisão entre partícula e bolha, envolvendo (a) inércia, (b) gravidade, (c) interceptação e (d) movimento Browniano. Adaptado de [96].

Desta forma, os dois principais mecanismos na panela siderúrgica são o inercial e o por interceptação, sendo que o primeiro atua principalmente sobre inclusões de maior tamanho, nas quais o empuxo é significativo [37]. Considerando o caso ideal, no qual a colisão entre bolha e partícula ocorre frontalmente, sem componentes tangenciais, é possível calcular a energia cinética E_k da partícula por meio da Equação (48), de acordo com seu diâmetro (D_p), sua densidade (ρ_s) e sua velocidade em relação à bolha (u_R) [97].

$$E_k = \frac{\pi D_p^3 \rho_s u_R^2}{12} \quad (48)$$

A velocidade de aproximação entre partícula e bolha u_B é calculada por meio da diferença entre as velocidades terminais de ambas no banho metálico, dado que as densidades das fases (cerâmica e gás) são inferiores à do aço líquido, conforme a Equação (49). Para bolhas maiores que 0,5mm e partículas menores que 100 μ m, a velocidade da partícula é pelo menos 18 vezes inferior à da bolha, tornando-se insignificante [37]. Portanto, pode-se assumir que u_R seja igual à velocidade de ascensão da bolha (u_B), calculada pela Equação (50), a qual depende da densidade (ρ_l) e da viscosidade do líquido (μ_l) e da aceleração da gravidade (g) [98].

$$u_R = u_B - u_p \quad (49)$$

$$D_B \begin{cases} < 1,3\text{mm} \rightarrow u_B = 0,138 \text{ g}^{0,82} \left(\frac{\rho_l}{\mu_l}\right)^{0,639} D_B^{1,459} \\ > 1,3\text{mm} \rightarrow u_B = \sqrt{2,14 \frac{\gamma_{lg}}{\rho_l D_B} + 0,505 \text{ g} D_B} \end{cases} \quad (50)$$

De acordo com a Figura 28, bolhas de 1mm fornecem energia cinética suficiente para que partículas de SiO₂ acima de 38μm superem a barreira energética ΔE_a. Aumentando o tamanho da bolha para 5 e 10mm, este limite abaixa para 33 e 35μm, respectivamente. Esta pequena diferença é explicada pela geometria da bolha no banho metálico, a qual influencia sua velocidade terminal em ascensão. O formato da bolha é determinado pelo equilíbrio de forças associadas à tensão superficial e ao empuxo. Considerando seu volume em função da pressão exercida pela coluna de aço líquido, bolhas com diâmetro menor que 3mm assumem um formato esférico, esferoidal entre 3 e 10mm, e de tampa esférica acima de 10mm [47]. Desta forma, pode-se associar a barreira termodinâmica ao aprisionamento com as aproximações para a energia cinética no momento da colisão bolha-partícula, definindo um critério termocinético para a remoção de partículas cerâmicas em banho metálico utilizando borbulhamento.

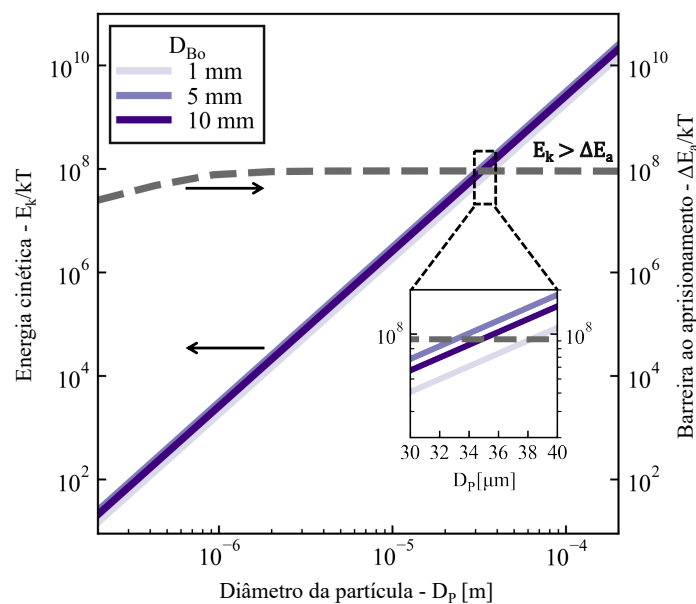


Figura 28: Energia cinética na colisão ideal e barreira energética ao aprisionamento para partículas esféricas entre 0,2μm e 200μm, e bolhas de 1, 5 e 10mm.

Na Figura 28, nota-se que a barreira energética ΔE_a é praticamente constante para partículas acima de $10\mu\text{m}$, e próxima a 10^8kT . Utilizando as Equações (48) e (50), é possível obter, em função do diâmetro inicial da bolha, o menor tamanho de partícula que possui energia cinética suficiente para vencer esta barreira ao aprisionamento. Este resultado é apresentado na Figura 29, na qual é possível notar que bolhas entre 1,5 e 2mm possuem energia cinética suficiente para aprisionar uma partícula de SiO_2 de até $24\mu\text{m}$. Outros diâmetros fora desta faixa resultam em menores velocidades terminais, seja pela redução da força de empuxo devido ao menor volume da bolha, ou pelo aumento da força de arrasto devido à alteração na razão de aspecto da bolha, a qual assume um formato elipsoidal.

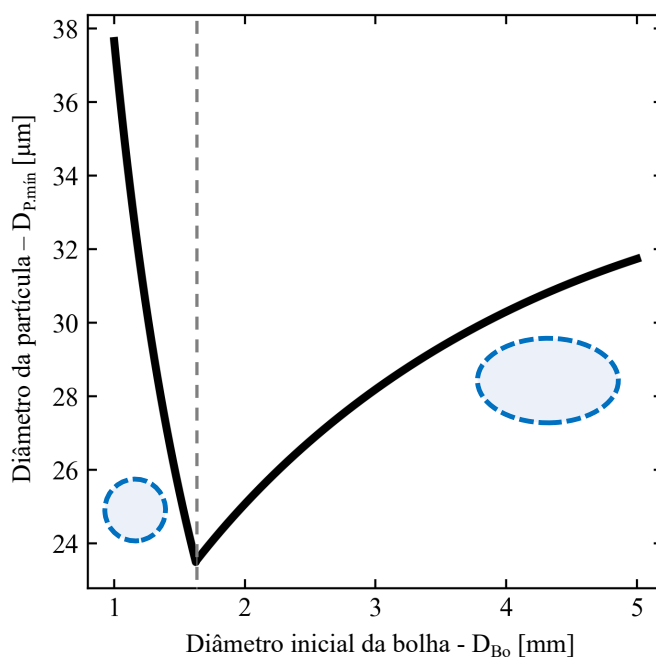


Figura 29: Diâmetro mínimo de partícula com energia cinética suficiente para vencer a barreira ao aprisionamento de uma bolha em função de seu diâmetro e formato (esférico ou esferoidal).

Considerando o sistema em estudo, inclusões de SiO_2 menores que $24\mu\text{m}$ ainda podem comprometer o desempenho do aço gerado dependendo de seu processamento e aplicação. Na espumação de suspensões cerâmicas, a barreira energética para o acoplamento de partículas pode ser superada com

transferência de energia cinética para o sistema. Este processo se dá por meio da agitação mecânica da suspensão, especialmente em regime turbulento. Além disso, devido à maior facilidade de trabalho com suspensões cerâmicas, técnicas como a adição de aditivos orgânicos, o uso de diferentes fases sólidas ou gases e a agitação mecânica por diferentes dispositivos são viáveis e exploradas no preparo de espumas estabilizadas com partículas. Baseado nos fundamentos destas técnicas, serão sugeridos a seguir métodos para remover inclusões de menores dimensões que, associados ao borbulhamento, aumentam a energia cinética do sistema no momento da colisão ou que não dependem da barreira termodinâmica ao aprisionamento.

5.1.4 Alternativas a serem associadas ao borbulhamento

Um limite inferior de tamanho para a remoção de partículas cerâmicas é definido quando a bolha não possui energia cinética suficiente para vencer a barreira energética ao aprisionamento e capturar a partícula. Dessa forma, a associação do borbulhamento utilizando plugues refratários com outros processos no refino secundário pode viabilizar a remoção de inclusões menores, conforme analisado a seguir:

- Sinterização entre partículas no banho: devido à alta temperatura do banho metálico na panela (1600 a 1700 °C), a sinterização entre partículas cerâmicas pode levar à formação de agregados, aumentando o diâmetro da partícula e, conseqüentemente, sua energia cinética na colisão com a bolha. Este método é explorado na prática da siderurgia aumentando o tempo de borbulhamento para favorecer a colisão entre partículas pelo fluxo, porém, pode ser aprimorado considerando que sofre influência da composição da inclusão. Foi obtido experimentalmente que, enquanto partículas de alumina de 10 μ m formam agregados de 50 μ m após um minuto no banho, composições como espinélio e aluminato de cálcio não apresentam a mesma tendência [99];
- Geração de bolhas na inclusão: conforme apresentado anteriormente, novos métodos utilizando a geração de bolhas na superfície da partícula cerâmica estão sendo desenvolvidos [32,65]. Considerando que há um

contato trifásico formado desde a nucleação da bolha, ou seja, que a barreira ao aprisionamento já foi superada, estes métodos poderiam ser utilizados em conjunto com o borbulhamento, uma vez que o aprisionamento dependeria apenas da drenagem do filme fino líquido entre as fases gasosas. Além disso, o equacionamento desenvolvido permite estimar o tamanho de bolha ótimo a ser gerado nas partículas, uma vez a tensão de linha pode agir em bolhas muito pequenas no sentido de destacá-la da superfície da partícula para o banho, sem favorecer sua remoção até a escória;

- Aumento da velocidade relativa entre bolha e partícula: aparatos externos, como agitadores magnéticos ou rotores, podem ser utilizados em conjunto com o borbulhamento para agitar o banho metálico e aumentar a energia cinética no momento do choque bolha-partícula. Além disso, o borbulhamento pode ser aplicado em outros pontos do processo siderúrgico com maior turbulência do banho, como na válvula submersa do lingotamento contínuo (*SEN*) e durante o tratamento no RH [37]. Vale destacar que a velocidade relativa (u_R) calculada considera uma única bolha em ascensão, sendo que para uma pluma de bolhas ocorrem interações entre bolhas e com o meio líquido. As Equações (51)-(52), por exemplo, consideram uma panela agitada por uma pluma de bolhas com geometria de tampa esférica, e demonstram que a velocidade da pluma (u_{BP}) depende da vazão de gás aplicada (Q_g), da altura da coluna de aço (H), do raio interno da panela (R), e da fração (f) que representa o volume de gás no banho [37]. Assim, o aumento da vazão de gás (de forma que o diâmetro da bolha não seja alterado significativamente) e a otimização da geometria da panela podem contribuir para o aumento da velocidade relativa entre bolha e partícula, bem como para o aumento da energia cinética do sistema no momento da colisão.

$$u_{BP} \cong 76,0437 \cdot \sqrt[4]{\frac{g Q_g v_t}{R}} \quad (51)$$

$$v_t = 5,5 \cdot 10^{-3} H \cdot \sqrt[3]{\frac{(1-f) g Q_g}{2R}} \quad (52)$$

- Modificação da fase cerâmica: a modificação química da partícula é um método utilizado no refino secundário visando a formação de fases parcialmente líquidas, com morfologia de inclusão globular no lingote solidificado que reduz a concentração de tensões mecânicas [11]. De forma análoga, esta prática poderia ser utilizada para alterar o critério termocinético para a remoção de inclusões, uma vez que a barreira energética ao aprisionamento possui relação direta com a intensidade da tensão de linha no contato trifásico. Apesar de não possuir significado físico, a Equação (53) foi desenvolvida para estimar o valor da tensão de linha em função da constante de Hamaker (A_{slg}) e da distância entre planos compactos adjacentes no líquido (d_1), além dos parâmetros já introduzidos anteriormente [37]. Analisando a equação, fica evidente que a tensão de linha depende da composição do sólido, sendo assim, a superfície da partícula poderia ser alterada para favorecer sua remoção.

$$\tau = \frac{1}{4 d_1} \cdot \sqrt[3]{\frac{g \rho_s^2}{\mu_1^2}} \cdot \sqrt{A_{slg} \gamma_{lg}} \quad (53)$$

5.2 Modelamento da geração de bolhas

5.2.1 Determinação da faixa de bolhas a ser gerada

Uma vez determinado o tamanho ótimo de bolha para a remoção de partículas de SiO_2 entre 1,5 e 2mm, este item se aprofunda no modelamento da bolha ao longo da panela, considerando seu diâmetro desde a geração pelo plugue poroso até as expansões causadas pela alteração de pressão e temperatura do gás. Desta forma, é possível relacionar a distribuição inicial das bolhas geradas pelo plugue com a população de bolhas na panela, buscando preencher todo o seu volume com bolhas de diâmetro ótimo à remoção de inclusões.

A Figura 30 é obtida com base na Equação (33) e representa a expansão relativa da bolha em função da temperatura de injeção do gás e da altura da bolha para uma coluna de aço líquido de 3,5m de altura a uma temperatura de 1600°C. Assim, é possível notar que quanto menor a temperatura do gás injetado na panela, maior a tendência de expansão da bolha, podendo o diâmetro da bolha aumentar até 60% quando o gás é injetado na temperatura de carcaça da panela [100]. Além disso, devido à queda da pressão ferrostática ao longo da ascensão da bolha no banho metálico, esta pode atingir o final da coluna de aço com um diâmetro até 50% superior ao inicial. Quando os dois efeitos são associados, a expansão da bolha pode representar até 140% em diâmetro.

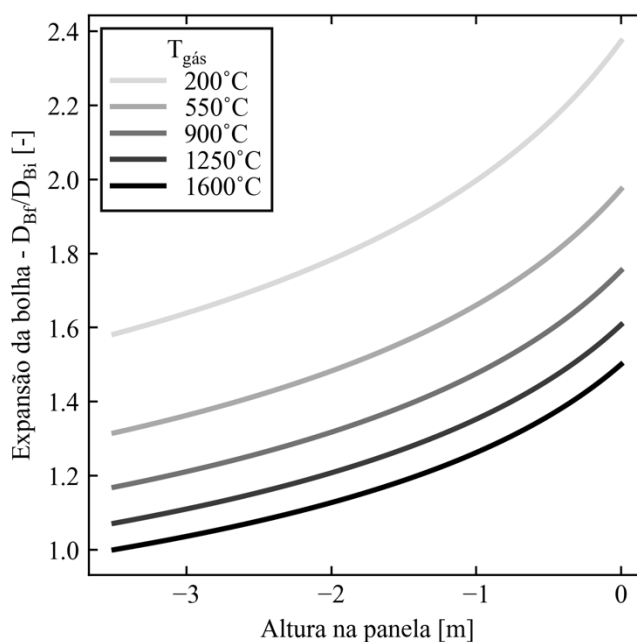


Figura 30: Expansão da bolha em diâmetro em função de sua altura na panela para diferentes temperaturas de injeção do gás, considerando uma panela a pressão atmosférica.

Considerando ainda o borbulhamento em desgaseificadores, nos quais a superfície do banho está sujeita à pressões de vácuo próximas a 10^{-3} atm [101], a tendência de expansão da bolha será intensificada. Por outro lado, a aplicação de pressões acima da atmosférica poderia ser uma ferramenta para controlar o aumento do diâmetro da bolha em ascensão.

Com base nos dados apresentados, fica evidente que somente gerar bolhas com diâmetro na faixa ótima (1,5 - 2,0 mm) não é suficiente para garantir que a panela toda possua bolhas de tamanho ótimo à captura de partículas de SiO₂. Considerando sua expansão devido à diferença de temperatura e pressão, uma distribuição de bolhas entre 0,6 e 2mm precisaria ser gerada para que todo o volume da panela contivesse bolhas ótimas, à pressão atmosférica. Portanto, o próximo passo consiste em compreender como uma bolha é gerada pelo plugue poroso. Para tanto, considera-se um único capilar de diâmetro (D_N) e um material com ângulo de contato (θ) com o aço líquido e o gás borbulhado.

5.2.2 Validação dos modelos com experimentos em água

Conforme descrito na revisão bibliográfica deste trabalho, a Equação (11) dos trabalhos de Sano e Mori [54,55] limita a análise da influência do plugue poroso na geração de bolhas apenas ao diâmetro do poro (D_N), e é aplicável para líquidos que molham muito a superfície do plugue ($\theta \cong 0^\circ$). Como o poro do plugue não possui uma limitação de diâmetro externo, tal qual um bico de injeção de gás possui, e o ângulo de contato para as composições refratárias mais comuns é superior a 90° (vide Tabela 5), é necessário buscar outros modelos que considerem a molhabilidade do plugue para prever o tamanho da bolha gerada. Caso contrário, o uso da Equação (11) levaria à equivocada conclusão de que a composição do plugue não influencia na geração de bolhas, o que não é compatível com os experimentos de Lin *et al.* [56]. Este comportamento fica evidente na Figura 31, que compara os valores obtidos experimentalmente com os valores simulados. Assim, é possível notar que o modelo de Sano e Mori prevê com acurácia o tamanho da bolha para ângulo de contato inferiores a 45° , apresentando uma divergência crescente para ângulos maiores que este valor.

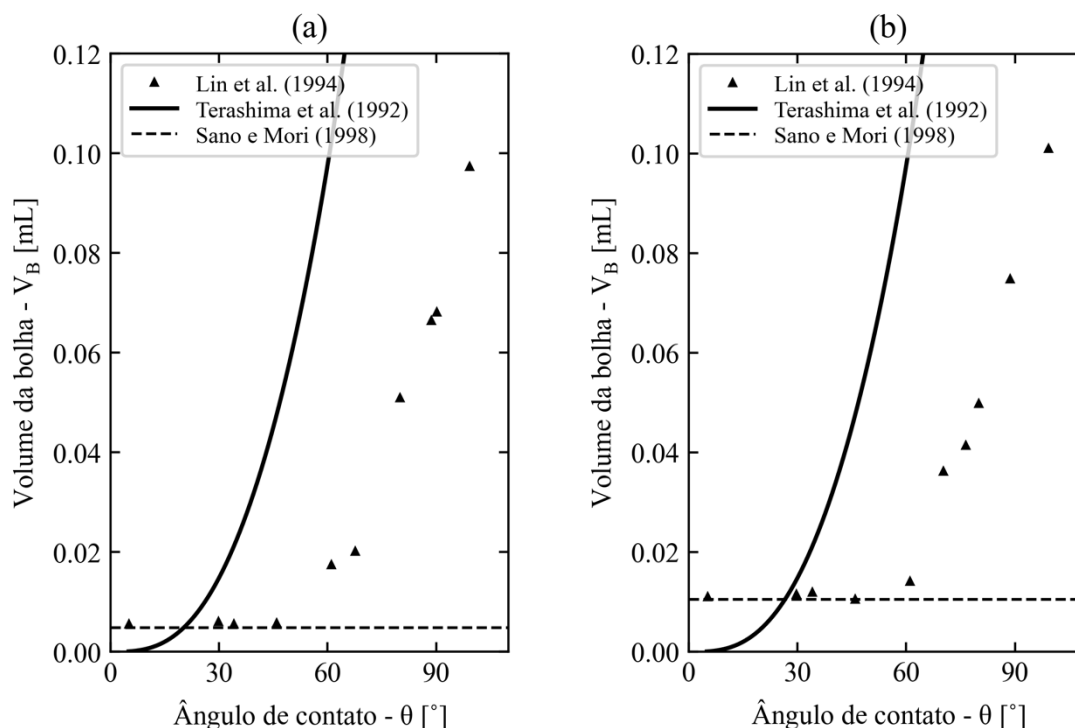


Figura 31: Volume da bolha gerada (V_B) em função do ângulo de contato (θ) considerando os pontos experimentais e simulados para a injeção de ar comprimido em água e diâmetro de orifício de (a) 0,25 e (b) 0,55mm.

Considerando o equilíbrio da força devido à tensão superficial com a força de empuxo na iminência de desprendimento da bolha, o volume da bolha gerada pode ser calculado a partir do raio da bolha obtido pela Equação (14), desenvolvida por Terashima *et al.* [62]. Nesse sentido, a Figura 32 permite comparar os valores obtidos por este modelo com os resultados experimentais, mostrando que apesar do comportamento similar de aumento do volume da bolha com o aumento do ângulo na Figura 31, o diâmetro obtido está superdimensionado para ângulos de contato superiores a $29,6^\circ$. Além disso, o modelo de Terashima não considera a influência do diâmetro do poro, uma vez que não possui o termo D_N no equacionamento. Assim, é previsto que uma bolha de 0,486mL de volume seria gerada por uma superfície com ângulo de contato de $99,7^\circ$, enquanto o valor obtido por Lin corresponde a uma bolha de 0,101mL. Portanto, este modelo não é ideal para prever a geração de bolhas em superfícies com elevado ângulo de contato, tais como refratários em contato com aço líquido.

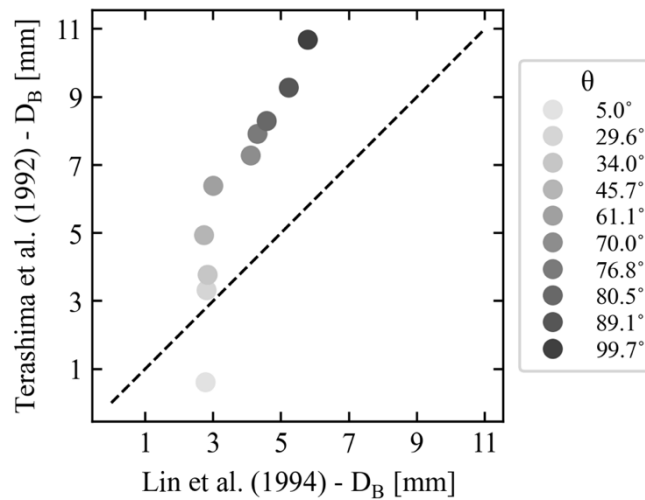


Figura 32: Correlação entre o diâmetro de bolha calculado pelo modelo de Terashima *et al.* [62] e o obtido experimentalmente por Lin *et al.* [56].

O segundo modelo analisado foi desenvolvido por Sonoyama e Iguchi [63], o qual obtém iterativamente o formato de menor energia de uma bolha com volume inicial V_{Bo} sendo gerada por um poro com diâmetro D_N e ângulo de contato θ , conforme apresentado na Equação (15). A Figura 33 apresenta os resultados obtidos comparando os valores experimentais para ângulos de contato entre 5 e 150°. Assim, é possível notar que para ângulos abaixo de 45° o modelo subdimensiona o tamanho da bolha, prevendo um volume de 0,006mL enquanto o obtido experimentalmente foi de 0,011mL. Por outro lado, o modelo possui boa correspondência com superfícies de alto ângulo de molhamento, exibindo boa correspondência com os valores experimentais entre 70 e 99,7°.

Ainda na Figura 33, o modelo de Sonoyama e Iguchi foi utilizado para prever o volume da bolha gerada por superfícies com ângulos de contato de até 150°, evidenciando o aumento no tamanho da bolha gerada em função do aumento de θ . Este comportamento é visível também na Figura 34, que apresenta o perfil de mínima energia para a bolha de maior volume, porém ainda estável na superfície, em função do ângulo de contato. Assim, é possível notar que superfícies de baixo ângulo θ geram bolhas praticamente esféricas, e por isso podem ser estimadas pela Equação (11) de Sano e Mori [54,55]. Contudo, a base da bolha em geração não fica restrita ao diâmetro do poro para superfícies com alto ângulo de contato, atingindo um diâmetro de base de 13mm

para o ângulo de 150° . Além disso, o perfil da bolha distancia-se do esférico para ângulos de 60° ou superiores, não satisfazendo a condição necessária para que a Equação (14) de Terashima *et al.* seja utilizada para prever o tamanho da bolha gerada.

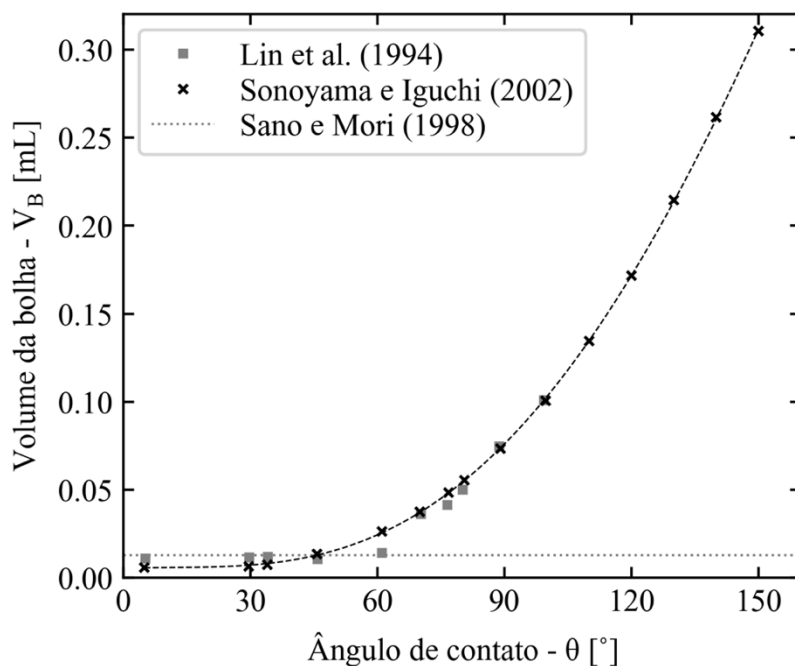


Figura 33: Volume da bolha gerada (V_B) em função do ângulo de contato (θ) considerando os pontos experimentais e simulados para a injeção de ar comprimido em água e diâmetro de orifício de 0,55mm.

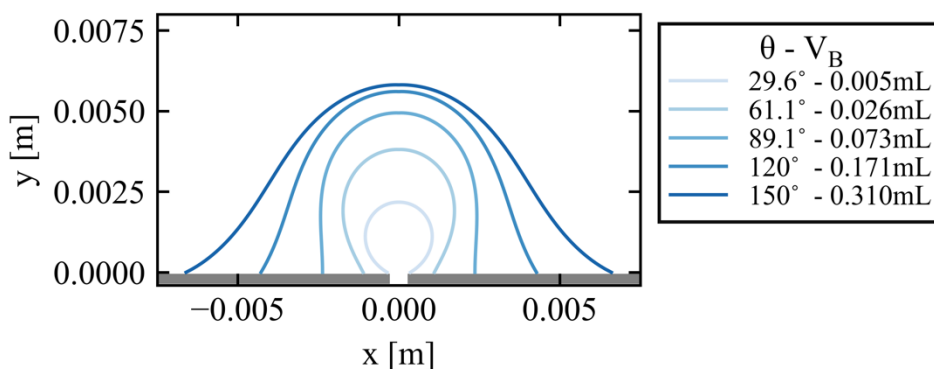


Figura 34: Perfil da bolha em função do ângulo de contato da superfície, considerando o maior volume estável ainda na superfície de geração, um poro de 0,55mm de diâmetro e o sistema água - ar comprimido.

Com o objetivo de associar o volume da bolha gerada com o diâmetro da mesma no líquido, foi assumido um formato esférico e calculado seu diâmetro equivalente. Os resultados estão representados na Figura 35, correlacionando os valores calculados com os simulados para o diâmetro de poro de 0,55mm. Observando os pontos obtidos, é possível notar que os maiores desvios foram obtidos com ângulos de 30 e 61°, com os respectivos erros de -22% e +23%. Todavia, para θ entre 70 e 100° o erro máximo foi de 5% ($\theta = 76.8^\circ$), evidenciando que o modelo desenvolvido por Sonoyama e Iguchi é uma boa estimativa para o tamanho da bolha gerada, principalmente para elevados ângulos de contato.

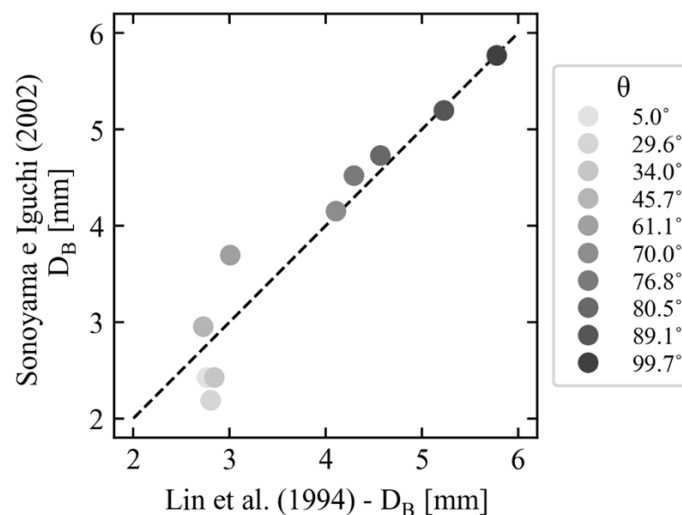


Figura 35: Correlação entre o diâmetro de bolha calculado pelo modelo de Sonoyama e Iguchi e o obtido experimentalmente por Lin *et al.*

5.2.3 Influência da geometria do sistema borbulhador

O modelo também foi comparado com a geração de bolhas de argônio em Galinstan, uma liga metálica líquida à temperatura ambiente. Neste caso, o valor experimental para o diâmetro da bolha gerada, obtido por meio de radiografia de Raio-X, foi de $6,35 \pm 0,4$ mm [102, 103]. Aplicando o modelo de Sonoyama e Iguchi, e considerando somente uma superfície perfurada com um poro de 0,785 mm de diâmetro, a bolha gerada possuiria um volume de 0,375 mL, tal como representado na Figura 36a, o que corresponde a uma bolha esférica com 9 mm de diâmetro.

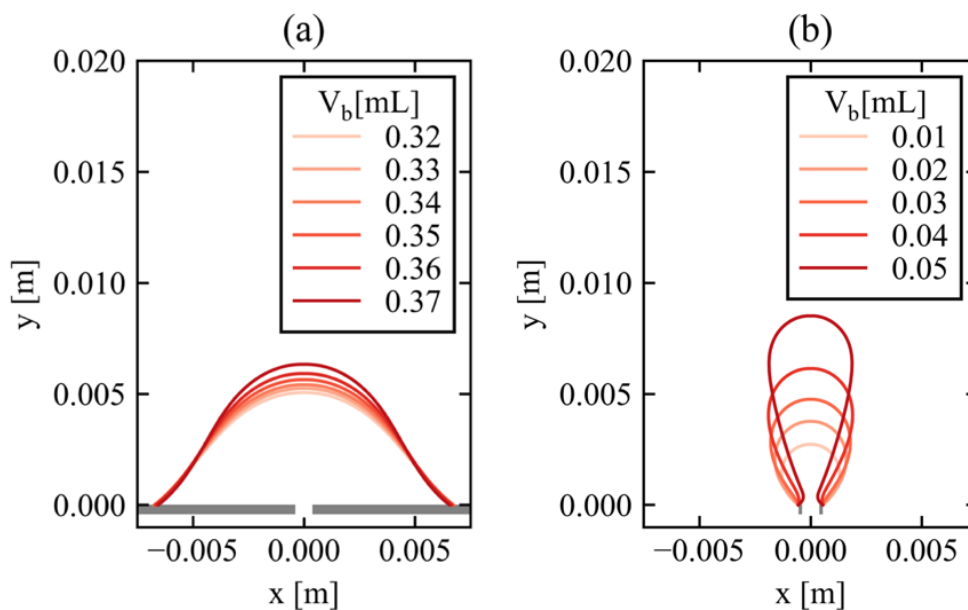


Figura 36: Perfil calculado da bolha sendo gerada por uma superfície perfurada para o sistema Galinstan - argônio considerando um diâmetro interno de 0,785mm, e (a) uma configuração sem limite de diâmetro externo e (b) um diâmetro externo de 1,1mm.

Contudo, como o sistema experimental utilizado por Keplinger et al. [102,103] consistia em uma agulha com diâmetro externo de 1,1mm, é preciso considerar também esta restrição nos cálculos. Conforme ilustrado na Figura 36b, um volume de bolha de 0,055mL é obtido quando esta condição é adicionada, o que corresponde a uma bolha de 5mm. Apesar do valor estar subestimado em comparação ao experimental, há ainda a influência do chanfro que a agulha possui em sua extremidade, impondo uma superfície inclinada para a geração da bolha que não é prevista pelo modelo em validação. Mesmo assim, é possível notar que a diferença entre um bico de injeção de gás e uma placa perfurada, confirmando a hipótese de que as equações desenvolvidas para o primeiro caso dificilmente irão prever o diâmetro das bolhas geradas por plugues porosos, que se assemelham mais a uma placa perfurada.

5.2.4 Influência do plugue na geração de bolhas

Os resultados apresentados até o momento evidenciam o modelo desenvolvido por Sonoyama e Iguchi como um bom candidato para prever o

tamanho da bolha de gás gerada por superfícies perfuradas em aço líquido. Nesse sentido, é possível simular o volume da bolha gerada em função do ângulo de contato definido pelo material do plugue (ver Tabela 5) e, assumindo uma geometria esférica para a bolha, estimar seu diâmetro equivalente (D_B). Assim, a Figura 37 apresenta a influência de θ na geração de bolhas para o regime quase-estático, onde é possível notar que materiais com elevado ângulo de contato tendem a gerar bolhas maiores. Considerando um único poro em uma superfície plana de Al_2O_3 , a bolha gerada apresentaria um diâmetro de 14mm. Analisando os materiais de baixo θ , temos que o carbeto de silício sinterizado por reação (SiSiC) apresentaria o menor ângulo de contato com o aço líquido, gerando bolhas de 4mm. Mesmo assim, esse valor ainda se encontra fora da faixa de tamanho de bolha ótima à remoção de inclusões de SiO_2 .

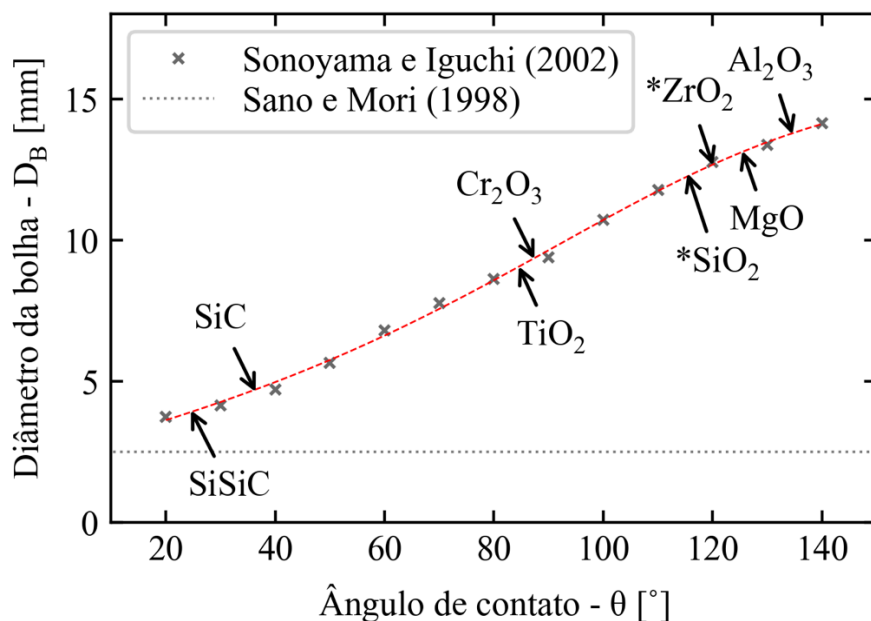


Figura 37: Diâmetro da bolha gerada em aço líquido em função do ângulo de contato da superfície considerando um poro de $100\mu m$ de diâmetro. As composições indicadas se referem ao sistema a $1600^\circ C$ - exceto onde destacado (*), para as quais a medida foi obtida a $1550^\circ C$.

Considerando que a Equação (11) de Sano e Mori estima o tamanho da bolha gerada quando o ângulo de contato tende a zero (molhabilidade total do líquido no sólido), ainda assim a bolha gerada teria um diâmetro de 2,5mm, não

satisfazendo a condição ótima previamente definida. Isto se dá pela elevada tensão superficial do aço líquido em comparação ao sistema aquoso, fazendo com que a tendência da bolha em se manter presa à superfície seja superior à de destacamento. Assim, seria necessário favorecer o destacamento da bolha antes que a mesma atinja o volume previsto e se desprenda da superfície de geração, por exemplo, pela aplicação de ondas ultrassônicas no plugue poroso ou pelo próprio fluxo de metal líquido na superfície de borbulhamento [104].

Ao projetar um plugue poroso, é necessário considerar também a distância entre os poros adjacentes de forma que a bolha não coalesça durante a geração, o que levaria a diâmetros superiores ao calculado. Nesse sentido, uma bolha de 14mm gerada por uma superfície de com θ igual a 140° apresenta um diâmetro de base de 22mm. No outro extremo, uma bolha de 4mm gerada por uma superfície com θ igual a 20° apresenta um diâmetro de base de 0,6mm, com a maior largura de 3,6mm ao longo do volume da bolha - valor já próximo ao diâmetro final da bolha. Portanto, para projetar um plugue que gere o menor tamanho de bolha de acordo com seu material e estrutura é necessário que a composição de menor ângulo de contato com o metal líquido seja escolhida, e que a estrutura porosa apresente uma configuração de poros na ordem micrométrica, com a distância entre poros adjacentes na de milímetros, de forma que a menor bolha seja formada sem coalescer com as vizinhas próximas.

Os simuladores físicos em água são comumente utilizados para prever o comportamento de plugues em painéis siderúrgicas, entretanto, é esperado que os resultados obtidos sejam influenciados pelo ângulo de contato do plugue com o meio aquoso. Se tomarmos como exemplo o plugue de Al_2O_3 , cuja superfície forma um θ de 70° quando em contato com água e ar atmosférico [105], é previsto que uma bolha de 4,1mm seria gerada de acordo com a Figura 35. Todavia, o mesmo plugue em contato com o aço líquido e argônio define um ângulo de contato de 135° , o que corresponde a uma bolha de 13,8mm pela Figura 37. Portanto, apesar do modelo em água apresentar boa correspondência com a panela siderúrgica em termos fluidodinâmicos, para prever o comportamento da bolha em ascensão [85] há a necessidade de corrigir o tamanho da bolha previsto pelo simulador físico em função da molhabilidade da

superfície do plugue. No caso analisado, o modelo em água estaria prevendo um diâmetro de bolha 3,4 vezes menor do que o esperado para a panela de aço.

5.3 Infiltração da estrutura porosa e contramedidas

Um dos objetivos do plugue de panela é gerar bolhas para a remoção de inclusões não metálicas, conforme analisado nos tópicos anteriores. Entretanto, a mesma estrutura otimizada à geração de bolhas deve também ser resistente ao desgaste, de forma que este dispositivo possa operar o maior número de ciclos da panela com o mínimo de manutenção. Portanto, este tópico aborda a infiltração de metal líquido na estrutura porosa, uma vez que a limpeza da camada infiltrada com lança de oxigênio é o principal mecanismo de desgaste de plugues.

5.3.1 Estrutura do plugue

De acordo com a Equação (40), o máximo diâmetro de poro ($D_{N,máx}$) para evitar o início da infiltração depende do ângulo de contato (θ) entre o plugue, o aço líquido e o gás injetado. Considerando as condições estabelecidas no item 4.3, para um plugue de Al_2O_3 em contato com uma coluna de aço de 3,5m, o diâmetro do poro deveria ser limitado a $17\mu m$. Entretanto, poros tão estreitos não seriam viáveis para a aplicação de plugues porosos, uma vez que a permeabilidade da estrutura seria sensivelmente reduzida.

Uma segunda abordagem para evitar que a infiltração seja iniciada, mesmo com poros maiores que o valor apresentado, seria alterar o ângulo de contato. Dado que a composição do aço é definida pelo processo e que a escolha do gás é praticamente restrita ao Ar, esta alteração em θ poderia obtida ajustando a composição química do plugue poroso. A Figura 38 representa o efeito desta alteração e, considerando as cerâmicas apresentadas na Tabela 5, o tamanho máximo de poro seria levemente alterado, com um valor de $19\mu m$ para composições de MgO e SiO (130°). Mesmo assumindo um plugue sem molhabilidade ($\theta \approx 180^\circ$), o tamanho do poro ainda estaria restrito a $30\mu m$ para uma coluna de aço de 3,5m. Portanto, a mudança de material para evitar a infiltração não é uma proposta tecnicamente viável.

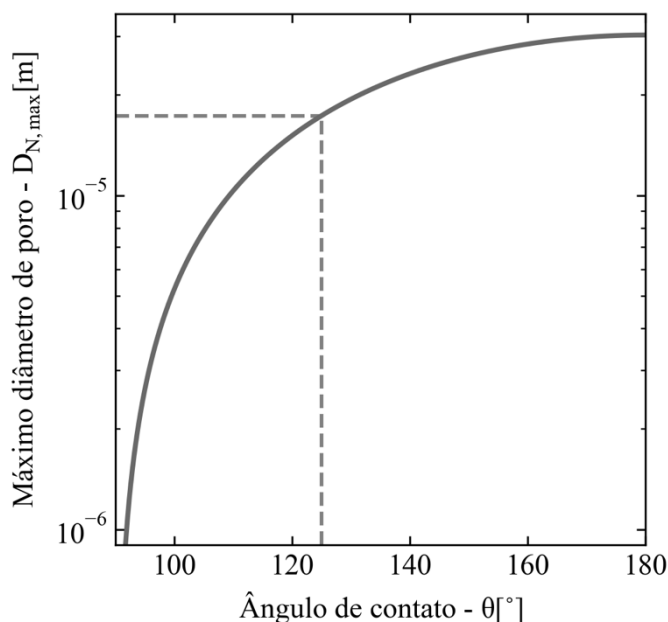


Figura 38: Diâmetro máximo de poro em função do ângulo de contato para uma coluna de aço líquido de 3.5m e sem a aplicação de uma contrapressão de gás.

Outro ponto a se considerar é que estruturas porosas não são compostas por capilares com diâmetro constante, sendo que o $D_{N,min}$ calculado pela Equação (40) pode ocorrer abaixo da superfície do plugue, conforme ilustrado na Figura 39a. Em teoria, a propagação da infiltração poderia ser limitada por estas constrições ao longo do capilar, entretanto, a interconexão entre os capilares da estrutura porosa inviabilizaria tal solução, uma vez que o aço líquido ainda poderia penetrar por caminhos paralelos. Este efeito foi observado experimentalmente por Yamada et al. [52], sendo que uma estrutura com distribuição de tamanho de poros mais estreita apresentou uma infiltração homogênea (Figura 39b), enquanto que uma distribuição mais larga levou ao entupimento de poros devido à penetração de aço líquido pelos capilares mais largos, conforme representado na Figura 39c.

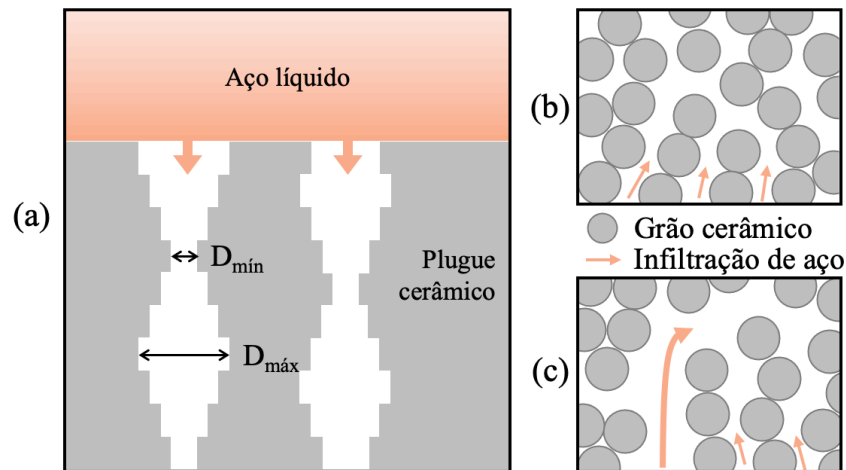


Figura 39: Representação esquemática (a) da variação do diâmetro do poro ao longo da estrutura porosa, e da influência de distribuições de tamanho de poro (b) estreitas e (c) largas na infiltração de aço líquido. Adaptado de [52,73].

5.3.2 Contrapressão de gás

Uma possível solução para evitar o início da infiltração na estrutura porosa seria associar uma contrapressão de gás à pressão capilar, cuja soma fosse superior à pressão ferrostática exercida pela coluna de metal líquido. Nesse sentido, a Equação (40) pode ser manipulada para estimar a pressão necessária para evitar a penetração de líquido no poro, isolando o termo P_{gas} tal como representado pela Equação (54).

$$P_{\text{gas}} > \rho_l g H + 4 \sigma_{lg} \cos \theta / D_N \quad (54)$$

A Figura 40a apresenta a mínima contrapressão de gás necessária para evitar o início da infiltração considerando colunas de metal líquido de até 4,5m e diferentes diâmetros de poro. Por exemplo, para uma pressão ferrostática de 240kPa (equivalente a 3,5m de aço líquido) e um poro com diâmetro de 50 μm , seria necessária uma contrapressão de ao menos 160kPa aplicada ao plugue. Vale ressaltar que esta pressão ainda não é suficiente para superar a pressão ferrostática do banho e iniciar o borbulhamento. Isso significa que esta pressão de gás será puramente sustentada no plugue, com um gasto mínimo de gás devido à difusão do mesmo no banho e a eventuais vazamentos na rede.

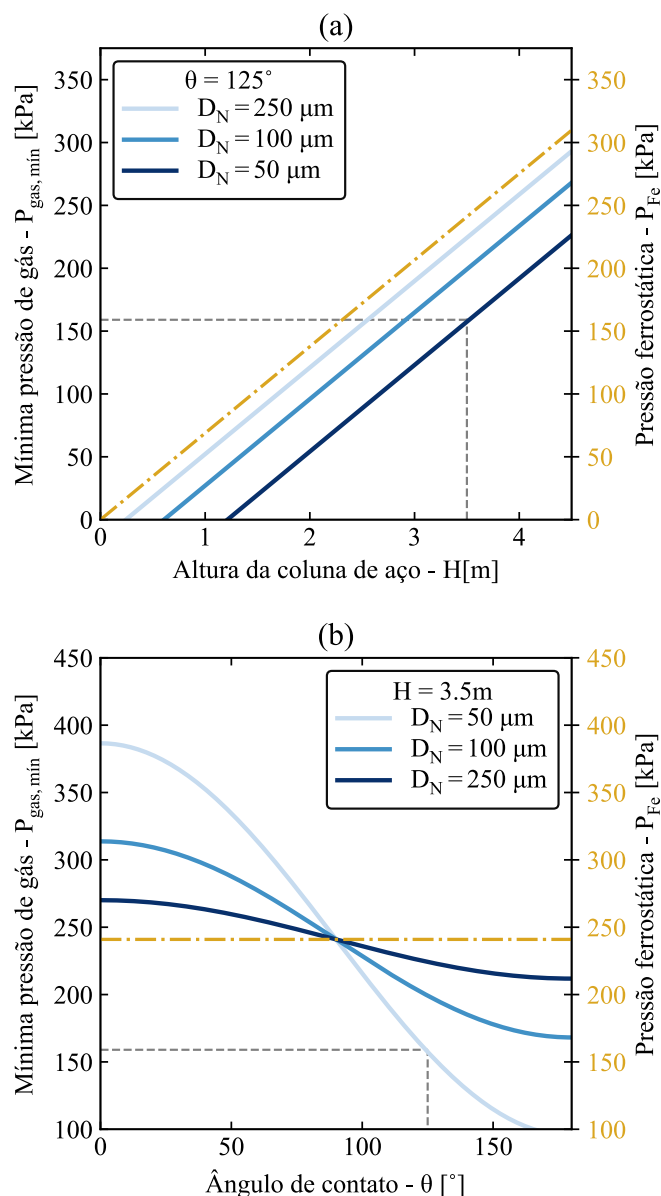


Figura 40: Contrapressão de gás mínima necessária para evitar a penetração de aço líquido em função da (a) altura do banho e (b) do ângulo de contato, para diferentes diâmetros e com a linha de comparação com a pressão ferrostática.

A Figura 40b apresenta a mínima contrapressão necessária para evitar o início da infiltração de acordo com o ângulo de contato da estrutura, para diferentes valores de diâmetro de poro. De acordo com os resultados apresentados, se uma pressão de 250kPa fosse aplicada ao plugue em estudo nenhum dos poros da estrutura seria infiltrado, e este provavelmente estaria borbulhando uma vez que esta contrapressão seria suficiente para superar a pressão ferrostática. Se a pressão fosse reduzida para um valor inferior a

240kPa, então a infiltração se iniciaria nos poros de maior diâmetro da estrutura. Por outro lado, para valores abaixo de 90° , os poros menores são infiltrados antes, e isso ocorre devido à alta molhabilidade da estrutura. Assim, como a força capilar pode atuar tanto contra como a favor da infiltração (θ maior ou menor que 90° , respectivamente), então esta componente é essencial para determinar quais poros que serão infiltrados primeiro, sendo que sua contribuição é intensificada com a redução do diâmetro do poro (veja a Equação (17)).

Embora contrapressões de gás abaixo de 160kPa não sejam suficientes para evitar o início da infiltração na estrutura porosa de Al_2O_3 , estas podem atuar retardando o avanço da frente de líquido pelos poros. A Figura 41 apresenta o tempo necessário para que a penetração atinja determinada profundidade do plugue em função da contrapressão de gás. Com base nos resultados, o tempo demandado para que 20mm do plugue fossem infiltrados aumentaria de 9 para 170 segundos caso uma contrapressão de 150kPa fosse mantida. Na literatura, é possível encontrar uma referência a esta abordagem para aumentar o tempo de vida do plugue, embora o nível da contrapressão aplicada não seja mencionado [67].

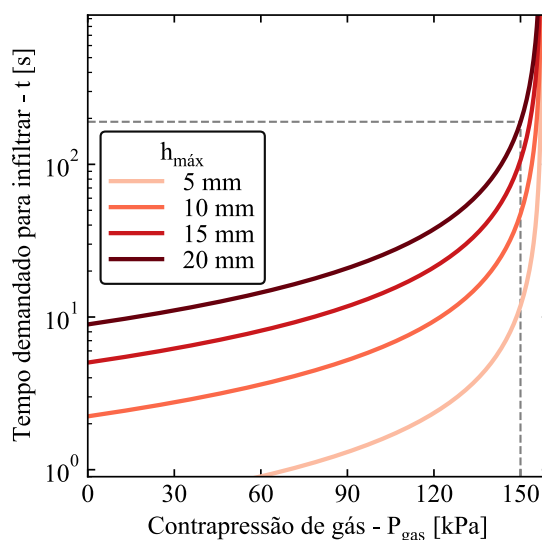


Figura 41: Tempo para atingir uma profundidade de infiltração de 5, 10, 15 ou 20mm em função da contrapressão de gás aplicada.

5.3.3 Tortuosidade da estrutura

A Figura 42 representa a influência da tortuosidade da estrutura (ξ^{-1}) no tempo demandado para infiltrar determinada profundidade do plugue, mostrando que quanto mais tortuosa a estrutura, maior o intervalo de tempo até que dada espessura seja comprometida. Analisando o intervalo de valores reportado para cerâmicas porosas (ξ^{-1} entre 10 e 100), o tempo demandado para infiltrar 20mm variaria entre 9 e 900 segundos (equivalente a 15 minutos), com um valor de 220 segundos para um valor intermediário de tortuosidade de 50.

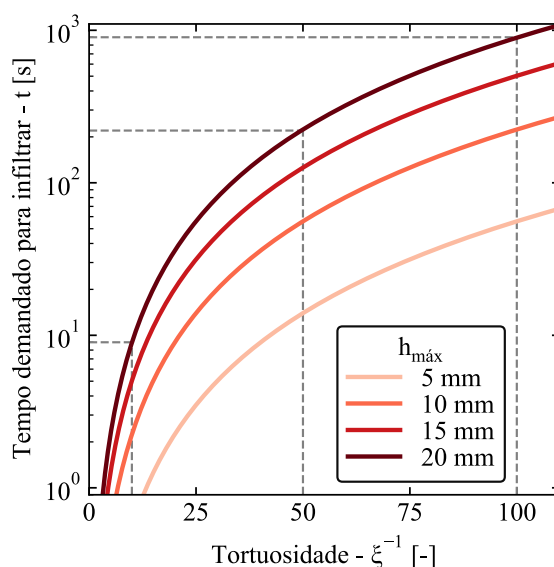


Figura 42: Tempo para atingir uma profundidade de infiltração de 5, 10, 15 ou 20mm em função da tortuosidade da estrutura (ξ^{-1}).

A influência da tortuosidade é evidente para plugues *slot*, uma vez que as fendas não possuem uma tortuosidade associada ($\xi^{-1} = 1$). Desconsiderando o efeito da coluna de líquido e da pressão de gás ($H = 0$ e $P_{\text{gás}} = 0$) na Equação (43), a Equação (55) é obtida para estruturas porosas. Já para uma fenda, o tempo necessário para a infiltração pode ser calculado pela Equação (56) em função de sua espessura (e) e dos parâmetros mencionados anteriormente [74]. Assumindo um diâmetro de poro igual à espessura da fenda ($D_N = e$), a razão entre os tempos de infiltração pode ser calculada como $t_{\text{poroso}}/t_{\text{fenda}} = 2(\xi^{-1})^2$ para uma mesma profundidade h . Assim, é possível concluir que a infiltração na

estrutura porosa será ao menos duas vezes mais lenta do que em uma fenda, sendo que esta razão pode ser superior a 200 dependendo da tortuosidade dos poros.

$$t_{\text{poroso}} \cong \frac{4 \mu_l (h \xi^{-1})^2}{\sigma_{lg} D_N \cos \theta} \quad (55)$$

$$t_{\text{fenda}} \cong \frac{2 \mu_l h^2}{\sigma_{lg} \cos \theta} \quad (56)$$

Isolando o termo P_{Σ}/l na Equação (21), parece haver uma similaridade da equação obtida com a equação de Darcy para a permeabilidade [106]. Assim, assumindo o aço líquido como um fluido incompressível, as equações podem ser combinadas, resultando na Equação (57) que correlaciona a constante de permeabilidade Darciniana (k_1) com o diâmetro do poro (D_N) e a tortuosidade da estrutura (ξ^{-1}). Como esperado, um aumento na tortuosidade da estrutura ou uma redução no diâmetro do poro levariam a um menor valor de k_1 , ou seja, uma redução na permeabilidade da estrutura. Portanto, estes parâmetros devem ser cuidadosamente ajustados para não prejudicar a operação do plugue frente ao borbulhamento.

$$k_1 \cong \frac{D_N^2}{32 \xi^{-1}} \quad (57)$$

Utilizando a Equação (57), um valor de $7 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$ pode ser estimado para k_1 considerando um diâmetro de poro de $50 \mu\text{m}$ e uma tortuosidade de 10. Comparando o valor obtido com valores reportados na literatura, este corresponderia à permeabilidade de um filtro granular, o qual possui uma estrutura similar ao inserto poroso, exceto pelo empescoamento entre os grânulos durante a sinterização [107].

6 CONCLUSÃO

O desenvolvimento deste trabalho evidenciou o caráter multidisciplinar da remoção de inclusões não metálicas de aços por meio do borbulhamento do banho utilizando plugues de panela. As ferramentas estudadas focaram na remoção de inclusões de SiO_2 e na infiltração de plugues de Al_2O_3 , porém, como as equações utilizadas não são específicas apenas para estes materiais, é possível expandir os conhecimentos para outros desafios da indústria siderúrgica e refratarista.

Aplicando os fundamentos termodinâmicos da estabilização de espumas cerâmicas ao aprisionamento de inclusões de SiO_2 por bolhas de gás argônio foi possível estabelecer uma barreira energética ao aprisionamento da partícula cerâmica em função de seu diâmetro. Comparando este valor com a energia cinética entre a bolha e a partícula no momento da colisão no banho metálico, foi estabelecido um limite para a captura de inclusões de SiO_2 de $24\mu\text{m}$, influenciado principalmente pela magnitude da tensão de linha. Além disso, foi possível restringir o diâmetro ótimo da bolha para a faixa entre 1,5 e 2,0mm, considerando sua energia cinética no momento da colisão com a partícula.

No sentido de determinar a distribuição de bolhas ideal a ser gerada por um plugue de panela para que todo o volume do banho possua bolhas de diâmetro ótimo à captura, a expansão da bolha devido à pressão e temperatura foi estudada, mostrando que esta pode expandir até 140% no seu diâmetro dependendo da condição de sua geração. Assim, seria preciso gerar bolhas entre 0,6 e 2,0mm para que uma panela de 3,5m possuísse bolhas ótimas em todo seu volume. Além disso, foram estudados os modelos matemáticos disponíveis na literatura para prever o tamanho da bolha gerada por um único poro de uma superfície, sendo que o desenvolvido por Sonoyama e Iguchi se mostrou como o melhor candidato. Aplicando este modelo ao borbulhamento em banhos metálicos, foi possível prever que estruturas porosas de Al_2O_3 tendem a gerar bolhas de cerca de 14mm, e que o menor tamanho de bolha estaria associado à escolha de carbetos de silício sinterizado por reação (SiSiC) como material para o plugue. Ainda assim, a bolha gerada possuiria aproximadamente 4mm de diâmetro - valor superior à faixa ótima previamente determinada – e

seriam necessárias modificações que favorecessem o destacamento da bolha antes do aumento de seu volume.

Por fim, a infiltração da estrutura porosa foi estudada visando aumentar a vida útil do plugue na panela. Os diferentes parâmetros envolvidos no início e propagação da penetração de metal líquido foram analisados, buscando compreender a potencial contribuição que cada um destes poderia fornecer para reduzir a profundidade infiltrada do plugue após uma corrida. Com resultados obtidos, foi possível notar que restringir o diâmetro máximo do poro em contato com o metal líquido ou alterar o material do plugue buscando ângulos de contato mais elevados são medidas que pouco contribuem ao controle da infiltração. Por outro lado, manter uma contrapressão pode tanto evitar que a penetração de metal líquido quanto retardar sua propagação pela estrutura porosa, reduzindo a necessidade de limpeza com lança de O₂. Além disso, a permeabilidade se mostrou com um parâmetro potencial para reduzir a velocidade de infiltração pelo plugue, que merece mais estudo para compreender suas dependências.

Apesar de algumas das conclusões obtidas com este trabalho necessitarem ainda de comprovação, este trabalho fornece ferramentas para quantificar a contribuição de cada uma das variáveis analisadas, provendo uma base sólida para o projeto de plugues voltados à remoção de inclusões em banhos metálicos. Considerando a evolução das ferramentas computacionais, é essencial que modelos robustos sejam estudados e validados para que prática industrial seja simulada e aprimorada utilizando tais recursos.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando os aspectos termodinâmicos do aprisionamento bolha-partícula estudados, o maior gargalo encontrado foi a disponibilidade de dados termodinâmicos, principalmente para valores de tensão de linha (τ). Assim, esforços futuros poderiam se concentrar na obtenção de tais valores experimental ou computacionalmente – por exemplo, utilizando cálculos de dinâmica molecular. Os fundamentos estudados também podem ser aplicados a métodos que nucleiam bolhas diretamente na superfície das partículas cerâmicas a serem removidas, definindo qual a faixa ótima de diâmetro de bolha para tanto, bem como para melhor compreender a estabilidade de escórias espumadas no refino primário (*slag foaming*).

Com base nos resultados obtidos para a influência do material na geração de bolhas, plugues com ângulos de contato mais próximo ao metal-cerâmica podem ser estudados em simuladores físicos em água, melhorando a correspondência dos resultados com a realidade da panela siderúrgica. O modelo de geração de bolhas pode ser aplicado para compreender outras influências do plugue, como a pureza dos materiais utilizados na sua fabricação, rugosidade superficial e irregularidade do poro. Além disso, o modelo pode ser aplicado em áreas análogas que utilizem a geração de bolhas de gás por superfícies perfuradas em colunas de líquido, como a espumação de alumínio.

O equacionamento estudado para prever o tempo de infiltração pode ser resolvido numericamente para estruturas com diâmetro de poro variável, de forma a descrever melhor o plugue poroso. Além disso, pode-se levar em consideração que a viscosidade do aço e o ângulo de molhamento são influenciados pela temperatura. Assim, esses parâmetros podem se alterar durante a infiltração com a troca de calor entre o metal líquido e o plugue cerâmico, levando à sua solidificação e reduzindo a profundidade infiltrada, conseqüentemente.

Por fim, os fundamentos apresentados e discutidos ao longo deste trabalho servem de base para o projeto de um plugue poroso otimizado para a remoção de inclusões em aço. Assim, sua estrutura pode ser desenhada utilizando a técnica de impressão 3D, e sua composição ajustada para um ótimo

entre o controle da infiltração (baixo molhamento frente a aços e escórias líquidas) e a geração de menores tamanhos de bolhas (alto molhamento).

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Mourão (coord.), M.B. **Introdução à Siderurgia**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 1a ed., 428 p., 2007.
- [2] Rizzo, E.M. da S. **Introdução aos processos de refino secundário dos aços**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 102 p., 2006.
- [3] Instituto Aço Brasil **Anuário Estatístico 2020**. Disponível em https://acobrasil.org.br/site/wp-content/uploads/2020/06/Anuario_Completo_2020.pdf
- [4] Instituto Aço Brasil **Estatísticas da Siderurgia 3º Trimestre 2020**. Disponível em https://acobrasil.org.br/site/wp-content/uploads/2020/11/Estatistica-da-Siderurgia_3o_TRI_2020.pdf
- [5] Birat, J.-P. Steel cleanliness and environmental metallurgy. **Metallurgical Research & Technology**, v. 113, n. 2, p. 201, 2016.
- [6] Zhang, L.; Thomas, B.G.; Wang, X.; et al. Evaluation and control of steel cleanliness: review. **85th steelmaking Conference, ISS-AIME**, p. 431–452, 2002.
- [7] Wünnenberg, K. IISI study on clean steel. **Revue de Métallurgie**, v. 102, n. 10, p. 687–692, 2005.
- [8] Li, S.X. Effects of inclusions on very high cycle fatigue properties of high strength steels. **International Materials Reviews**, v. 57, n. 2, p. 92–114, 2012.
- [9] Krewerth, D.; Lippmann, T.; Weidner, A.; et al. Influence of non-metallic inclusions on fatigue life in the very high cycle fatigue regime. **International Journal of Fatigue**, v. 84, p. 40–52, 2016.
- [10] Sadek, M.; Bergström, J.; Hallbäck, N.; et al. Fatigue strength and fracture mechanisms in the very-high-cycle-fatigue regime of automotive steels. **Steel Research International**, v. 91, n. 8, 2020.
- [11] Costa e Silva, A.L.V. Non-metallic inclusions in steels – origin and control. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 7, n. 3, p. 283–299, 2018.
- [12] Kiessling, R., Lange, N. The origin and behaviour of inclusions and their influence on the properties of steels. In: **Non-metallic inclusions in steel**. London: The Iron and Steel Institute, 1978, p. 1–50.
- [13] Murakami, Y. **Metal Fatigue: Effects of Small Defects and Nonmetallic Inclusions**. Oxford: Elsevier, 369 p., 2002.
- [14] Murakami, Y.; Endo, M. Effects of hardness and crack geometry on ΔK_{th} of small cracks. **Journal of the Society of Materials Science, Japan**, v. 35, n. 395, p. 911–917, 1986.
- [15] Zerbst, U.; Madia, M.; Klinger, C.; et al. Defects as a root cause of fatigue

failure of metallic components. II: Non-metallic inclusions. **Engineering Failure Analysis**, v. 98, n. January, p. 228–239, 2019.

[16] Klinger, C.; Bettge, D. Axle fracture of an ICE3 high speed train. **Engineering Failure Analysis**, v. 35, n. July 2008, p. 66–81, 2013.

[17] ASTM International **E45-18a Standard Test Methods for Determining the Inclusion Content of Steel**. ASTM International, 20 p., 2018.

[18] Ruby-Meyer, F., Hénault, E., Rocher-Bakour, M., et al. Improvement of inclusion cleanliness in bearing steel and Catreated steel. In: **International Conference on Clean Steel**. Balatonfüred: 2007,

[19] Zhang, L.; Thomas, B.G. State of the art in evaluation and control of steel cleanliness. **ISIJ International**, v. 43, n. 3, p. 271–291, 2003.

[20] Zhang, L., Thomas, B.G. Inclusions in continuous casting of steel. In: **XXIV National Steelmaking Symposium**. Morelia: 2003, p. 138–183.

[21] Zhang, L.; Thomas, B.G. State of the art in the control of inclusions during steel ingot casting. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 37, n. 5, p. 733–761, 2006.

[22] Pires, J.C.S.; Garcia, A. Modification of oxide inclusions present in aluminum-killed low carbon steel by addition of calcium. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 57, n. 3, p. 183–189, 2004.

[23] Thapliyal, V.; Kumar, A.; Robertson, D.; et al. Inclusion modification in Si-Mn killed steels using titanium addition. **ISIJ International**, v. 55, n. 1, p. 190–199, 2015.

[24] Li, W.; Ren, Y.; Zhang, L. Modification of inclusions by Al and Ca in ferrosilicon during alloying process of 18Cr–8Ni stainless steels. **Ironmaking & Steelmaking**, v. 9233, p. 1–7, 2019.

[25] Chen, L.; Chen, W.; Yan, W.; et al. Inclusion modification in Al-killed valve spring steel by Na₂CO₃ addition. **Ironmaking & Steelmaking**, v. 45, n. 5, p. 397–405, 2018.

[26] Torkamani, H.; Raygan, S.; Mateo, C.G.; et al. The influence of La and Ce addition on inclusion modification in cast niobium microalloyed steels. **Metals**, v. 7, n. 9, p. 1–17, 2017.

[27] Chen, C.; Jiang, Z.; Li, Y.; et al. State of the art in the control of inclusions in spring steel for automobile - a review. **ISIJ International**, p. 73–75, 2019.

[28] Zhang, J.; Kwon, Y.; Lee, H. Time- and space-dependent particle size distribution for inclusions in molten steel : a numerical simulation approach. **ICS or AISTech**, p. 671–687, 2005.

[29] Sahai, Y. Tundish technology for casting clean steel: a review. **Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and**

Materials Processing Science, v. 47, n. 4, p. 2095–2106, 2016.

[30] Rywotycki, M.; Malinowski, Z.; Giełżecki, J.; et al. Modelling liquid steel motion caused by electromagnetic stirring in continuous casting steel process. **Archives of Metallurgy and Materials**, v. 59, n. 2, p. 487–492, 2014.

[31] Wang, L.T.; Zhang, Q.Y.; Deng, C.H.; et al. Mathematical model for removal of inclusion in molten steel by injecting gas at ladle shroud. **ISIJ International**, v. 45, n. 8, p. 1138–1144, 2005.

[32] Storti, E.; Dudczig, S.; Schmidt, A.; et al. Filter functionalization with carbon nanotubes and alumina nanosheets for advanced steel filtration. **Steel Research International**, v. 88, n. 10, p. 1700142, 2017.

[33] Wetzig, T.; Baaske, A.; Karrasch, S.; et al. Application of exchangeable carbon-bonded alumina foam filters in an industrial tundish for the continuous casting of steel. **Ceramics International**, v. 44, n. 18, p. 23024–23034, 2018.

[34] Zheng, S.; Zhu, M. Physical modelling of inclusion behaviour in secondary refining with argon blowing. **Steel Research International**, v. 79, n. 9, p. 685–690, 2008.

[35] Yang, H.L.; He, P.; Zhai, Y.C. Removal behavior of inclusions in molten steel by bubble wake flow based on water model experiment. **ISIJ International**, v. 54, n. 3, p. 578–581, 2014.

[36] Lai, Q.; Luo, Z.; Hou, Q.; et al. Numerical study of inclusion removal in steel continuous casting mold considering interactions between bubbles and inclusions. **ISIJ International**, v. 58, n. 11, p. 2062–2070, 2018.

[37] Zhang, L.; Taniguchi, S. Fundamentals of inclusion removal from liquid steel by bubble flotation. **International Materials Reviews**, v. 45, n. 2, p. 59–82, 2000.

[38] Leybold Brazil **Aplicações industriais no fabrico**. Disponível em <https://www.leybold.com/br/pt/aplicacoes/aplicacoes-industriais/> Acesso em August 23, 2020.

[39] Law, B.M.; McBride, S.P.; Wang, J.Y.; et al. Line tension and its influence on droplets and particles at surfaces. **Progress in Surface Science**, v. 92, n. 1, p. 1–39, 2017.

[40] Arai, H.; Matsumoto, K.; Shimasaki, S.; et al. Model experiment on inclusion removal by bubble flotation accompanied by particle coagulation in turbulent flow. **ISIJ International**, v. 49, n. 7, p. 965–974, 2009.

[41] Studart, A.R.; Gonzenbach, U.T.; Tervoort, E.; et al. Processing routes to macroporous ceramics: A review. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 6, p. 1771–1789, 2006.

[42] Anjali, T.G.; Basavaraj, M.G. Shape-anisotropic colloids at interfaces. **Langmuir**, v. 35, n. 1, p. 3–20, 2019.

- [43] Aveyard, R.; Clint, J.H.; Horozov, T.S. Aspects of the stabilisation of emulsions by solid particles: Effects of line tension and monolayer curvature energy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 5, n. 11, p. 2398, 2003.
- [44] Reis, B.H.; Bielefeldt, W.V.; Vilela, A.C.F. Absorption of non-metallic inclusions by steelmaking slags - A review. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 3, n. 2, p. 179–185, 2014.
- [45] Wang, L.; Lee, H.G.; Hayes, P. Prediction of the optimum bubble size for inclusion removal from molten steel by flotation. **ISIJ International**, v. 36, n. 1, p. 7–16, 1996.
- [46] Xu, Y. **A study of bubble behaviors in a liquid steel bath**. KTH Royal Institute of Technology, 2016.
- [47] Zhang, L.; Aoki, J.; Thomas, B.G. Inclusion removal by bubble flotation in a continuous casting mold. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 37, n. 3, p. 361–379, 2006.
- [48] Guthrie, R.I.L., Isac, M.M., Ren, R.T. The fundamentals of forming microbubbles in liquid metal systems. In: AP Ratvik (Ed.); Cham: Springer International Publishing, 2017, p. 1403–1409.
- [49] Barmotin, I.P.; Vodeniktov, I.G.; Dudavskii, I.E.; et al. Production of porous ceramic plugs for blowing steel with gases through the ladle bottom. **Refractories**, v. 8, n. 1–2, p. 12–15, 1967.
- [50] Nazarova, F.A.; Simonov, K. V; Chernyavskaya, V.P.; et al. Production of highly refractory porous plugs for blowing steels with gases through ladle bottoms. p. 757–762, 1971.
- [51] Trummer, B; Viertauer, A; Fellner, W; Kneis, L; Hackl, G. Open eye formation: Influences of plug design and size investigated in a water modelling comparison of hybrid, porous, and slot purging plugs. **RHI Bulletin**, n. 1, p. 37–42, 2017.
- [52] Yamada, K., Oishi, T., Matsumoto, S., et al. Three-dimensional analysis of porous plug structure using X-ray CT. In: **UNITECR Proceedings**. Yokohama: 2019, p. 581–584.
- [53] Trummer, B.; Fellner, W.; Viertauer, A.; et al. A water modelling comparison of hybrid plug, slot plug and porous plug designs. **RHI Bulletin**, n. 1, p. 35–38, 2016.
- [54] Sano, M.; Mori, K. Bubble formation from single nozzles in liquid metals. **Trans Jpn Inst Met**, v. 17, n. 6, p. 344–352, 1976.
- [55] Mori, K. Kinetics of fundamental reactions pertinent to steelmaking process. **Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan**, v. 28, n. 4, p. 246–261, 1988.
- [56] Lin, J.N.; Banerji, S.K.; Yasuda, H. Role of interfacial tension in the

formation and the detachment of air bubbles. 1. A single hole on a horizontal plane immersed in water. **Langmuir**, v. 10, n. 3, p. 936–942, 1994.

[57] Yang, G.Q.; Du, B.; Fan, L.S. Bubble formation and dynamics in gas-liquid-solid fluidization-A review. **Chemical Engineering Science**, v. 62, n. 1–2, p. 2–27, 2007.

[58] Yuan, J.; Li, Y. Effect of orifice geometry on bubble formation in melt gas injection to prepare aluminum foams. **Science China Technological Sciences**, v. 58, n. 1, p. 64–74, 2015.

[59] Drenckhan, W.; Saint-Jalmes, A. The science of foaming. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 222, p. 228–259, 2015.

[60] Fan, X.; Chen, X.; Liu, X.; et al. Bubble formation at a submerged orifice for aluminum foams produced by gas injection method. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 44, n. 2, p. 729–737, 2013.

[61] Yuan, J.; Li, Y.; Zhou, Y. Effect of contact angle on bubble formation at submerged orifices. **Journal of Materials Science**, v. 49, n. 23, p. 8084–8094, 2014.

[62] Terashima, H.; Nakamura, T.; Mukai, K.; et al. An analysis of bubble shapes generated at mercury-aqueous solution interface. **Journal of the Japan Institute of Metals**, v. 56, n. 4, p. 422–429, 1992.

[63] Sonoyama, N.; Iguchi, M. Bubble formation and detachment on nonwetted surfaces. **Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science**, v. 33, n. 2, p. 155–162, 2002.

[64] Jiang, F.; Cheng, G. Effect of hole distance and hole number on bubble behavior during gas injection with multi-hole orifices. **Advanced Materials Research**, v. 295–297, p. 1113–1119, 2011.

[65] Guo, X.; Yu, J.; Ren, X.; et al. The mechanism of inclusion removal from molten steel by dissolved gas flotation. **Ironmaking & Steelmaking**, v. 45, n. 7, p. 648–654, 2018.

[66] Asad, A.; Haustein, M.; Chattopadhyay, K.; et al. Numerical assessment of a filtration experiment influenced by microscale carbon monoxide bubbles arising in steel melt. **JOM**, v. 70, n. 12, p. 2927–2933, 2018.

[67] Iio, Y., Tsukigase, H., Ito, S., et al. Improvement of the refractory lining life of steel ladle. In: **UNITECR Proceedings**. Yokohama: 2019, p. 759–762.

[68] Barthel, H.; Hammerer, W.; Suppaner, M.; et al. **Segment purging plugs for steel treatment in ladles**. 29–36 p.,

[69] Ouchi, T. Wear and countermeasures of porous plugs for ladle. **Journal of the Technical Association of Refractories, Japan**, v. 21, n. 4, p. 270–275, 2001.

- [70] Washburn, E.W. The dynamics of capillary flow. **Physical Review**, v. 17, n. 3, p. 273–283, 1921.
- [71] Washburn, E.W. Note on a method determining the distribution of pore sizes in a porous material. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 7, n. 4, p. 115–116, 1921.
- [72] Kaptay, G.; Matsushita, T.; Mukai, K.; et al. On different modifications of the capillary model of penetration of inert liquid metals into porous refractories and their connection to the pore size distribution of the refractories. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 35, n. 3, p. 471–486, 2004.
- [73] Cheng, Z.; Zhu, M. Theoretical analysis and experiment of liquid metal penetration into slot plug applied for refining ladles. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 45, n. 5, p. 1695–1705, 2014.
- [74] Huang, A.; Fu, L.; Gu, H.; et al. Towards slag-resistant, anti-clogging and chrome-free castable for gas purging. **Ceramics International**, v. 42, n. 16, p. 18674–18680, 2016.
- [75] Clasen, S.; Sax, A.; Quirnbach, P. Analysis of molten steel infiltration into analysis slits of purging plugs. **Refractories Worldforum**, v. 12, n. 1, p. 72–76, 2020.
- [76] Glass, S.J.; Green, D.J. Permeability and infiltration of partially sintered ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 10, p. 2745–2752, 2004.
- [77] Clarivate **Web of Science**. Disponível em <https://www.webofknowledge.com> Acesso em February 17, 2020.
- [78] Elsevier **Engineering Village**. Disponível em <https://www.engineeringvillage.com> Acesso em February 17, 2020.
- [79] Elsevier **Scopus**. Disponível em <https://www.scopus.com> Acesso em February 17, 2020.
- [80] Boom, R.; Kamperman, A.A.; Dankert, O.; et al. Argon solubility in liquid steel. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 31, n. 5, p. 913–919, 2000.
- [81] Liu, H.; Qi, Z.; Xu, M. Numerical simulation of fluid flow and interfacial behavior in three-phase argon-stirred ladles with one plug and dual plugs. **Steel Research International**, v. 82, n. 4, p. 440–458, 2011.
- [82] Kirchheim, R. Grain coarsening inhibited by solute segregation. **Acta Materialia**, v. 50, n. 2, p. 413–419, 2002.
- [83] Zdziennicka, A.; Szymczyk, K.; Jańczuk, B. Correlation between surface free energy of quartz and its wettability by aqueous solutions of nonionic, anionic and cationic surfactants. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 340, n. 2, p. 243–248, 2009.

- [84] Picard, A.; Davis, R.S.; Gläser, M.; et al. Revised formula for the density of moist air (CIPM-2007). **Metrologia**, v. 45, n. 2, p. 149–155, 2008.
- [85] Wichterle, K. Breakup of gas bubbles rising in molten metals. **Steel Research International**, v. 81, n. 5, p. 356–361, 2010.
- [86] ScyPy.org **minimize(method='trust-constr')** - **SciPy v1.6.0 Reference Guide**. Disponível em <https://docs.scipy.org/doc/scipy/reference/optimize.minimize-trustconstr.html> Acesso em January 31, 2021.
- [87] Nakashima, K.; Mori, K. Interfacial properties of liquid iron alloys and liquid slags relating to iron- and steel-making processes. **ISIJ International**, v. 32, n. 1, p. 11–18, 1992.
- [88] Zhao, L. **Interfacial phenomena and chemical reactions during interactions of iron and graphite/oxide substrates for refractory applications**. University of New South Wales, 273 p., 2003. Disponível em: <http://unsworks.unsw.edu.au/fapi/datastream/unsworks:44622/SOURCE02>
- [89] Nogi, K.; Ogino, K. Wettability of SiC by liquid pure metals. **Transactions of the Japan Institute of Metals**, v. 29, n. 9, p. 742–747, 1988.
- [90] Matsushita, T.; Ohuchi, T.; Mukai, K.; et al. Direct observation of molten steel penetration into porous refractory. **Journal of the Technical Association of Refractories, Japan**, v. 23, n. 1, p. 15–19, 2003.
- [91] RHI-Magnesita **Gas purging systems for steel casting and treatment ladles**. Disponível em <https://www.rhimagnesita.com/brochure/gas-purging-systems-for-steel-casting-and-treatment-ladles/>
- [92] **Anaconda Python/R Distribution**. Disponível em <https://www.anaconda.com/distribution/> Acesso em June 17, 2019.
- [93] Nguyen, A. V.; Ralston, J.; Schulze, H.J. On modelling of bubble–particle attachment probability in flotation. **International Journal of Mineral Processing**, v. 53, n. 4, p. 225–249, 1998.
- [94] Scheludko, A.; Toshev, B. V.; Bojadjev, D.T. Attachment of particles to a liquid surface (capillary theory of flotation). **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, v. 72, p. 2815–2828, 1976.
- [95] Nguyen, A. V.; George, P.; Jameson, G.J. Demonstration of a minimum in the recovery of nanoparticles by flotation: Theory and experiment. **Chemical Engineering Science**, v. 61, n. 8, p. 2494–2509, 2006.
- [96] Miettinen, T.; Ralston, J.; Fornasiero, D. The limits of fine particle flotation. **Minerals Engineering**, v. 23, n. 5, p. 420–437, 2010.
- [97] Cheng, G.; Shi, C.; Yan, X.; et al. A study of bubble-particle interactions in a column flotation process. **Physicochemical Problems of Mineral**

Processing, v. 53, n. 1, p. 17–33, 2017.

[98] Clift, R.; Grace, J.R.; Weber, M.E. **Bubbles, drops, and particles**. New York: Academic Press, 380 p., 1978.

[99] Kang, Y.; Sahebkar, B.; Scheller, P.R.; et al. Observation on physical growth of nonmetallic inclusion in liquid steel during ladle treatment. **Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science**, v. 42, n. 3, p. 522–534, 2011.

[100] Volkova, O.; Janke, D. Modelling of temperature distribution in refractory ladle lining for steelmaking. **ISIJ International**, v. 43, n. 8, p. 1185–1190, 2003.

[101] Yu, S.; Louhenkilpi, S. Numerical simulation of dehydrogenation of liquid steel in the vacuum tank degasser. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 44, n. 2, p. 459–468, 2013.

[102] Keplinger, O.; Shevchenko, N.; Eckert, S. Validation of X-ray radiography for characterization of gas bubbles in liquid metals. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 228, n. 1, 2017.

[103] Keplinger, O.; Shevchenko, N.; Eckert, S. Visualization of bubble coalescence in bubble chains rising in a liquid metal. **International Journal of Multiphase Flow**, v. 105, p. 159–169, 2018.

[104] Lee, G.-G.; Thomas, B.G.; Kim, S.-H. Effect of refractory properties on initial bubble formation in continuous-casting nozzles. **Metals and Materials International**, v. 16, n. 3, p. 501–506, 2010.

[105] Lunkad, S.F.; Maiti, R.N.; Buwa, V. V.; et al. Numerical study of drop spreading over saturated pores. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 88, n. 4, p. 661–670, 2010.

[106] Innocentini, M.D. de M., Sepulveda, P., Ortega, F. dos S. Permeability. In: M Scheffler, P Colombo (Ed.); **Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications**. John Wiley & Sons, 2006, p. 313–341.

[107] Stochero, N.P.; Moraes, E.G. de; Moreira, A.C.; et al. Ceramic shell foams produced by direct foaming and gelcasting of proteins: Permeability and microstructural characterization by X-ray microtomography. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 40, n. 12, p. 4224–4231, 2020.