UM DESOXIDANTE SOMENTE

Desoxidação pelo Silício

Se a desoxidação é efetuada pelo silício, o produto de desoxidação resultante estará no sistema FeO-SiO2, Figura 75. A Figura 75 mostra que as únicas fases possíveis em equilíbrio são a sílica sólida e um silicato de ferro líquido contendo no máximo 47% de sílica em temperatura próxima de 1600 ºC. Pode-se facilmente imaginar que a formação de sílica sólida é favorecida por um elevado teor de silício no metal, correspondendo a um baixo teor de oxigênio, enquanto que as condições opostas favorecem a formação do silicato liquido.

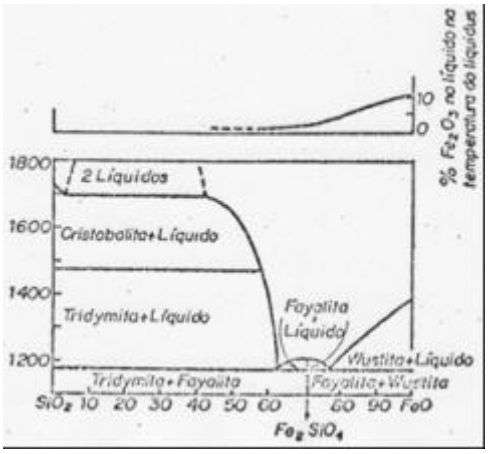


Figura 75 - Diagrama de fases do sistema FeO-SiO2

Pois:

$$FeO + \underline{Si} \rightarrow SiO_2 + Fe$$

A constante de equilíbrio desta equação será:

$$K = \frac{a_{(SiO_2)} . a_{(Fe)}}{a_{(FeO)} . a_{(Si)}}$$

Como $a_{(Fe)}$ é praticamente = 1, pois o ferro está com concentração muito elevada, e supondo que os óxidos obedecessem a lei de Raoult:

$$K = \frac{X_{(SiO_2)}}{X_{(FeO)} . a_{(Si)}}$$

Portanto, para $X_{(SiO_2)} / X_{(FeO)}$ grande (alta concentração de SiO_2 na inclusão), ter-se-á uma atividade alta de Si

Para $X_{(SiO_2)} / X_{(FeO)} \sim 0,47 / 0,53$, isto é, pequena, $a_{(Si)}$ será pequeno e, como conseqüência, a atividade do oxigênio residual será grande por causa do equilíbrio:

$$\underline{Si} + 2\underline{O} \rightarrow SiO_2, \qquad K = \frac{a_{(SiO_2)}}{a_{(O)^2} . a_{(Si)}}$$

A Figura 76 mostra a quantidade de oxigênio residual em equilíbrio com diversas quantidades de Si em ferro, para a formação de uma inclusão de SiO2 pura, para diversas temperaturas.

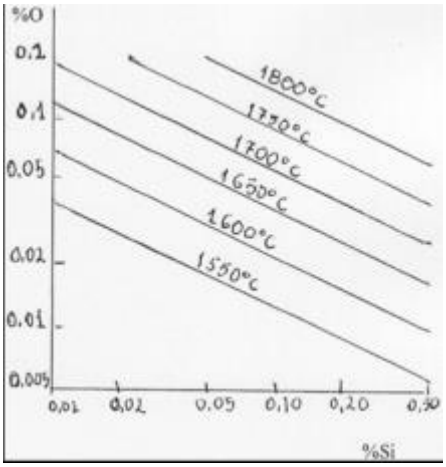


Figura 76 - Oxigênio dissolvido em equilíbrio com Si residual em ferro com formação de SiO2

A reação de desoxidação com a formação de sílica sólida (cristobalita) é

$$Si + 2O \rightarrow SiO2(s) \Delta Go = -138080 + 52,26T \quad (125)$$

Para o equilíbrio Si-O-SiO2(s) a Figura 76 mostra os teores de Si e O em equilíbrio no ferro líquido.

A possibilidade de se obter um silicato de ferro líquido na desoxidação pelo silício pode ser calculada do seguinte modo. Neste silicato líquido, a atividade do FeO tem seu valor mínimo para a composição em equilíbrio com a sílica sólida a 1600oC, Figura 75. A Figura 77 mostra que a atividade FeO no líquido saturado em sílica é igual a 0,36 a 1600oC. Pode-se então calcular que o teor correspondente de oxigênio no metal é 0,088%.

De acordo com a equação

$$\frac{69492}{T} - 26,30 = -\ln\%Si - \ln f_{Si} - 2\ln\%O - 2\ln f_O$$

pode-se ver que este teor de oxigênio corresponde a 0,0026% de silício no ferro líquido. Então a formação do silicato líquido durante a desoxidação pelo silício, exige no mínimo 880 ppm de oxigênio, corresponde a um máximo de 0,0026% de silício. Conclui-se, pois, que a formação de um produto líquido de desoxidação não deve ocorrer durante as condições normais de desoxidação pelo silício.

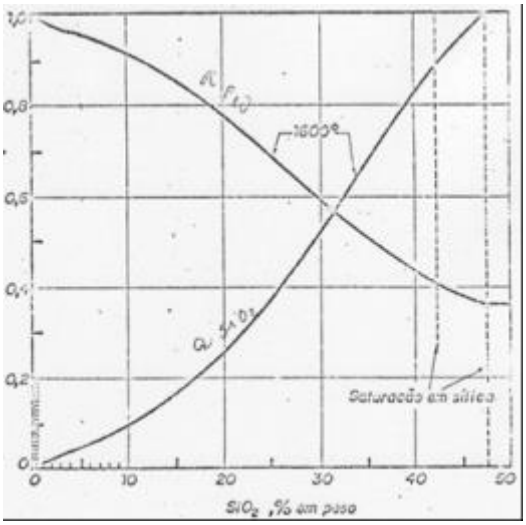


Figura 77 - Atividades da SiO2 e do 'FeO' a 1600°C no sistema FeO-SiO2. Estados padrões: "FeO"- "FeO" líquido em equilíbrio com ferro líquido. SiO2: cristobalita pura.

EXEMPLO DE DESOXIDAÇÃO COM SILÍCIO

Se tiver uma tonelada de aço líquido, com teor de O de 0,1% que se quer baixar para 0,01%, utilizando Si como desoxidante, calcular a quantidade de Si a adicionar ao banho metálico, supondo que o único produto de desoxidação seja a cristobalita. a 1600ºC.

1) Cálculo da Qualidade Residual de Si no Banho Metálico

A reação de desoxidação será:

Si%(Fe) + 2O%(Fe) = SiO2(sól) (126)

Como só se forma cristobalita sólida, estequiométrica (no seu estado-padrão), a atividade do SiO2 será igual a 1. Logo

Sendo log K = 4,70 tem-se K = 5,01. 104, logo

$$K = \frac{a_{(SiO_2)}}{a_{(Si)}.a_{(O)^2}} = \frac{1}{a_{(Si)}.a_{(O)^2}}$$

$$\text{Sendo } \log K = 4{,}70 \quad \text{tem-se } K = 5{,}01.\ 10^4, \text{ logo } \frac{1}{a_{(Si)}.(0{,}01)^2} = 5{,}01.10^4$$

e, portanto, a(Si)=0,2. Como o estado-padrão de reação (1) é o de 1% em peso em Fe, para o O para o Si. tem-se que %Si = 0,2%. Para uma tonelada, a quantidade total residual do Si será, Sif = 2 kg.

2) Cálculo da Quantidade de Si Gasto na Desoxidação (que irá para a inclusão) Siincl

ΔO = Oi – Of = 0,1% - 0,01% = 0,09%; em 1 tonelada, em peso ter-se-á ΔO = 0,9 kg O

Como 28 g de Si reagem com 32 g de O, com 900g de O, reagirão x = 790 g de Si, o que corresponde ao Siincl que passará à inclusão.

3) Cálculo do Si Total, Sitot

Sitot = Sif + Siincl = 2000 g + 798 g = 2,8 kg

Esta será a quantidade total de Si a adicionar ao banho metálico para desoxidar até 0,01% de O, sem levar em conta eventuais perdas do Si para a escória, por exemplo, devido à oxidação pelo oxigênio do ar.

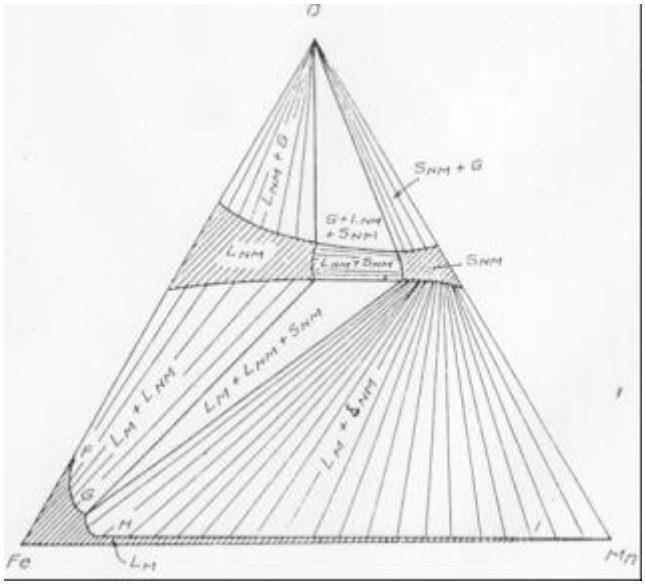


Figura 78 - Diagrama Fe-Mn-O a cerca de 1600ºC(qualitativo e esquemático; não está em escala)

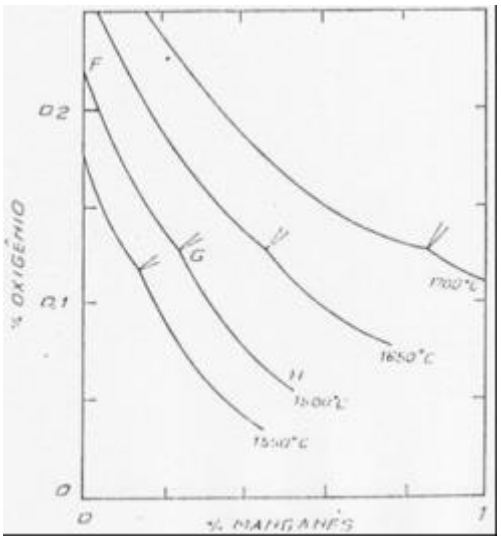


Figura 79 - Equilíbrio Mn-O no Fe, a diversas temperaturas (“Basic Open Hearth Steelmanking”, pág. 658)

FG = Equilíbrio em óxidos líquidos

GH = Equilíbrio em óxidos sólidos

<u>Desoxidações pelo Manganês</u>

O diagrama de fases da Figura 80 mostra que a desoxidação pelo manganês a 1600oC resultará na formação de uma solução FeO-MnO líquida ou sólida. De modo que. mesmo para elevados teores de Mn no ferro, a inclusão conterá um pequeno teor de óxido, e será sólida. Isto implica em que a composição da inclusão dependerá do teor de manganês do aço; isto é, a atividade do MnO na inclusão será diferente para diferentes teores de manganês no ferro. Portanto, o cálculo do teor de oxigênio em equilíbrio é um pouco mais complicado do que no caso da desoxidação pelo Si, onde a sílica não pode dissolver o FeO, de modo que sua atividade é unitária independente do teor de silício.

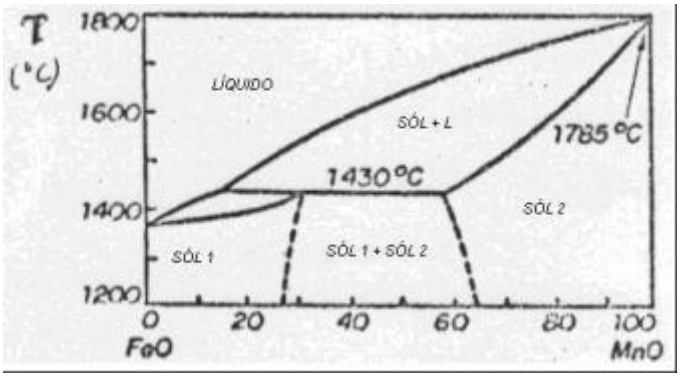


Figura 80 - Diagrama de fases do sistema FeO-MnO

Considerando que no aço líquido Fe é praticamente a um, tem-se

$$\underline{Mn} + (FeO)_1 \rightarrow (MnO)_1 + Fe_{(1)} \qquad (127)$$

onde o símbolo $(\ )_1$ denota o óxido em solução líquida. Para a reação (127) tem-se, sendo h_{Mn}= %Mn,

$$\log K_{(127)} = \frac{6650}{T} - 3{,}019 \qquad (128)$$

$$K = \frac{MnO}{FeO^{(\%Mn)}} \qquad (129)$$

As equações (128) e (129) permitem calcular a composição do produto de desoxidação para vários teores de manganês, *Figura 81*.

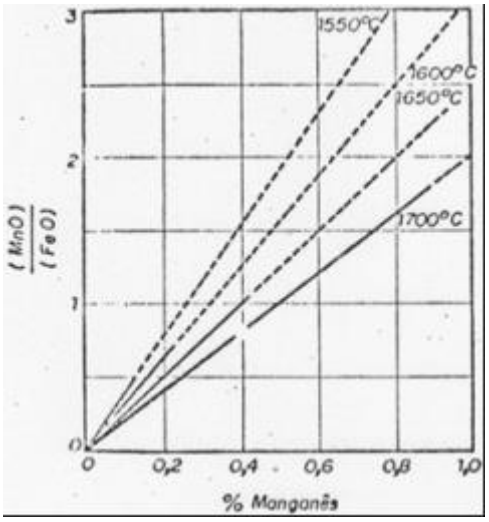


Figura 81 - Equilíbrio Fe-Mn-O no caso de soluções líquidas. As linhas pontilhadas mostram a região na qual o óxido sólido é estável

Analogamente, para a inclusão sólida, tem-se

$$(FeO)_{(s)} + \underline{Mn} \rightarrow (MnO)_{(s)} + Fe_{(1)}$$

$$\log K = \frac{7205}{T} - 3{,}022 \qquad (130)$$

A *Figura 82* mostra a composição do produto de desoxidação em função do teor de Mn no caso de solução sólida.

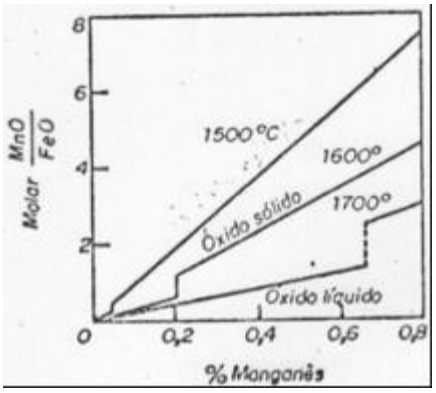


Figura 82 – Equilíbrio Fe-Mn-O no caso de soluções sólidas

De posse da composição da inclusão (líquida ou sólida), é possível estudar o equilíbrio Mn-O. Tem-se

$$\underline{Mn} + \underline{O} \rightarrow (MnO)_{(l)} \qquad (131)$$

E, para a inclusão sólida:

$$\underline{Mn} + \underline{O} \rightarrow (MnO)_{(s)}$$

$$\log K = 15160/T - 6{,}758 \qquad (132)$$

As equações (128 a 132) e as Figura 82 permitem o traçado da Figura 83. Esta figura mostra que o manganês não é um desoxidante forte, pois são necessários cerca de 0,6% de Mn para se obter 550 ppm de oxigênio. Como desoxidante, o manganês não é empregado isoladamente, mas sim como auxiliar na desoxidação pelo alumínio.

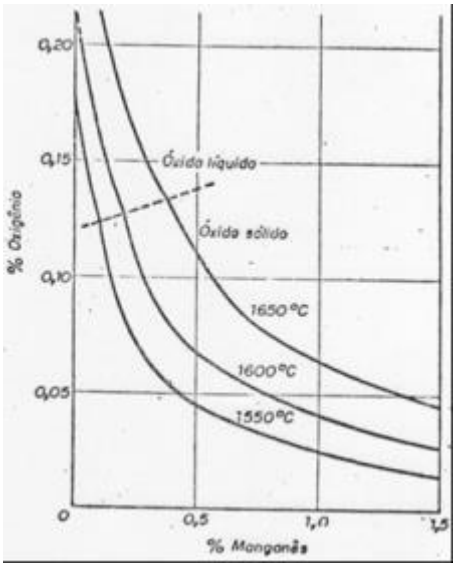


Figura 83 - Equilíbrio Mn-O e inclusões contendo somente MnO e FeO

CÁLCULO DA DESOXIDAÇÃO COM Mn

Do equilíbrio, para o banho metálico com a inclusão líquida de MnO-FeO:

$$\mathrm{Mn} + (\mathrm{FeO})_{\mathrm{incl}} \rightarrow (\mathrm{MnO})_{\mathrm{incl}} + \mathrm{Fe}$$

Se pode através de K

$$\log K = \frac{\log X_{MnO}}{X_{FeO}\,\%Mn_f} = \frac{6650}{T} - 3{,}022$$

Calcular uma composição da inclusão (X_{MnO}/X_{FeO}) para cada valor de $\%Mn_f$ residual que se queira. Portanto para um valor preestabelecido de $\%Mn_f$ residual que se possa admitir, estará definida a inclusão que se terá.

Para este valor de $\%Mn$, através do equilíbrio com O ter-se-á:

$$\underline{\mathrm{Mn}} + \underline{\mathrm{O}} \rightarrow (\mathrm{MnO})_{\mathrm{incl}}; \qquad K = \frac{X_{MnO}}{\%Mn.\%O} = \frac{12.800}{T} - 5{,}7,$$

portanto estará também definido o oxigênio residual.

Para calcular quanto Mn se gastou na inclusão será preciso ver a diferença entre $\underline{O}_i - \underline{O}_f = \Delta O$, como 55 g de Mn reagem com 16 de $\underline{\mathrm{O}}$ a quantidade de Mn gasta em inclusão será $55/16.\Delta O$. A quantidade total de Mn a adicionar ao banho será pois:

$$Mn_{tot} = \%Mn_f + \frac{55}{16}\Delta O$$

Neste sistema há também a possibilidade de ocorrer inclusões sólidas de MnO-FeO. No diagrama ternário Fe-Mn-O se vê que estas ocorrem quando se tem mais no banho metálico. O método de cálculo da quantidade de Mn a adicionar para obter uma inclusão sólida será equivalente à anterior para obter a líquida só que os valores de K das equações envolvendo FeO e MnO sólidos são diferentes pois os ΔGo serão diferentes. Então,

Mn + (FeO) → (MnO)s + Fe log K = 7205/T – 3,002

Mn + O → (MnO)s log K = 15160/T – 6,758

A inclusão sólida corresponde a uma desoxidação melhor (mais baixos valores de O), porém com maior teor de Mn residual e com o inconveniente de se formar uma partícula sólida que, em geral, é mais daninha que uma inclusão.

DESOXIDAÇÃO PELO ALUMÍNIO

A Figura 84 reproduz o diagrama de fases FeO-A12O3. A Figura 84 mostra que a 1600ºC pode-se formar uma inclusão líquida FeO-Al2O3, o composto sólido FeO.A12O3 (hercynita) ou A12O3 sólido virtualmente pura. É claro que a formação do corindon - A12O3 - é favorecida pelo teor elevado de Al, correspondente a baixos teores de oxigênio.

O equilíbrio Al-O é facilmente estudado a partir dos dados de energia livre e do coeficiente de interação. As equações são

$$2A1 + 3O\ A12O3(S)\ Go = -296900 + 94,4T$$

$$Fe(1) + 2Al + 4O\ FeO.A12O3(S)\ Go = -327200 + 104,18T$$

O traçado da curva %Al x %O mostra que a alumina pura deve se formar de preferência à hercynita, mesmo para teores baixos de alumínio. De fato, a formação do corindon é preferencial acima de cerca de 3 ppm de alumínio. Fazendo uma simplificação de um problema complexo, pode-se afirmar que ambas as inclusões - corindon e hercynita - são muito prejudiciais às propriedades do aço. Isto é particularmente acentuado para os vários tipos de produtos planos, como, por exemplo, aços efervescentes usados para chapas de automóveis, aços para estampagem profunda, nos quais a qualidade superficial é de primordial importância. Embora estes problemas estejam associados com ambas, alumina e hercynita, a experiência mostra que geralmente as inclusões de alumina são removidas mais rapidamente do que as de hercynita. Daí o interesse no cálculo das condições de formação destes dois produtos da desoxidação.

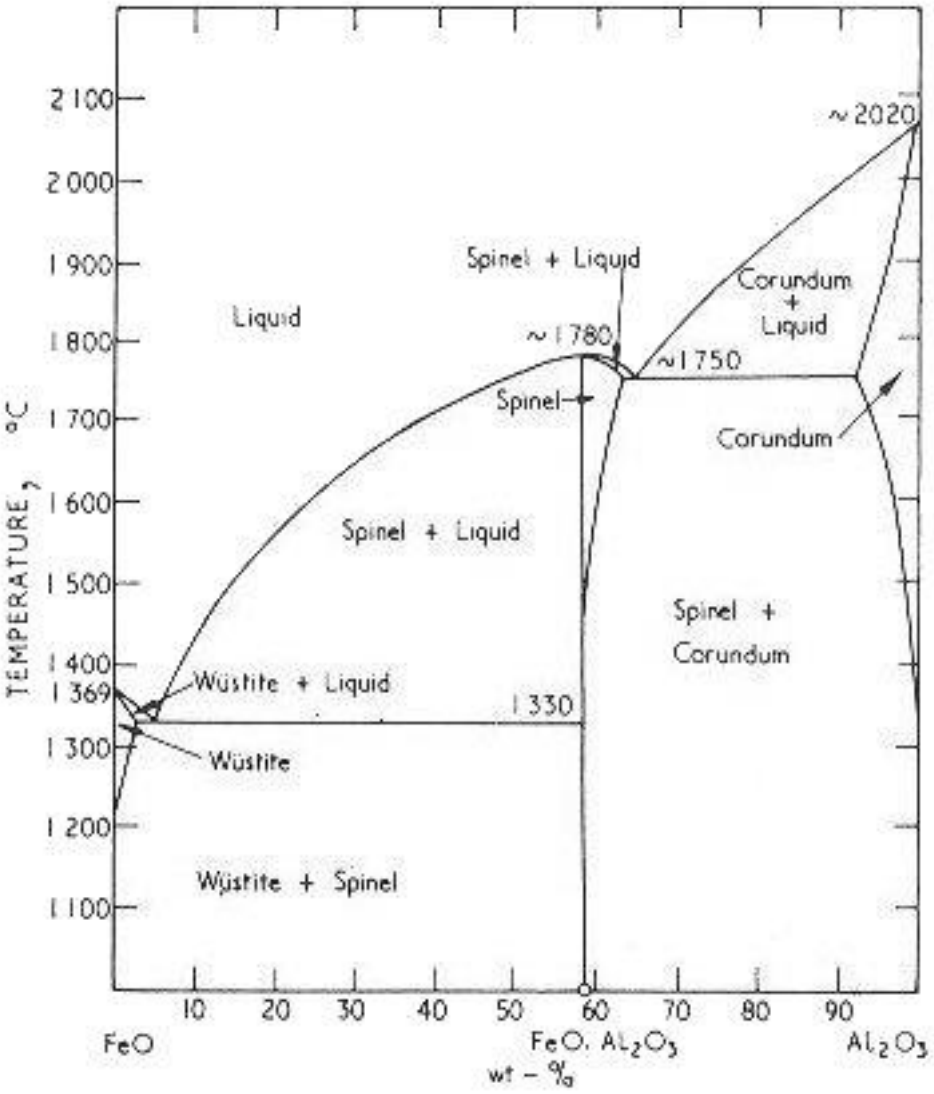


Figura 84 - Diagrama de fases do sistema FeO-Al2O3