DESOXIDAÇÃO POR Mn e Si

Se na equação que apresenta a desoxidação por Si

Si%Fe + 2O%Fe → SiO2 (133)

se supõe que a sílica não é pura mas, ao contrário, é dissolvida em FeO e MnO, isto significa que sua atividade será menor que 1. Isto corresponderá a um aumento do poder desoxidante do Si, pois a constante de equilíbrio é

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

e, para um mesmo valor de aSi, ter-se-á tanto menos O residual quanto menor for a , na inclusão; é isto que acontece quando se usa Mn em conjunto com Si para a desoxidação. O produto de desoxidação será urna inclusão líquida conforme se pode ver no diagrama ternário SiO2-MnO-FeO . A composição deste produto, que se pode considerar como um silicato líquido de Fe e Mn, dependerá das quantidades dos desoxidantes adicionados e do oxigênio inicialmente dissolvido. Para o cálculo das quantidades de desoxidantes a adicionar, deve-se seguir os seguintes passos:

a) Define-se o teor residual de Si que se pode permitir no aço e, também, o teor de O final que se admitirá (o que é ditado pela qualidade do aço a produzir). Com isto, a partir do valor de K da equação (133), se pode calcular a atividade da sílica na inclusão líquida que se formará com a desoxidação para 1600°C tem-se ln K = 10,802.

b) Para o teor final de O escolhido, através do equilíbrio:

$$\mathrm{Fe} + \underline{\mathrm{O}}_{\%\mathrm{Fe}} = (\mathrm{FeO}) \qquad (134) \qquad \log K = 6320/\mathrm{T} - 2,734$$

$$\log K_{1600^\circ C} = 0,84$$

c) Tendo calculado a(SiO2) e a(FeO) na inclusão, pode-se obter, com o conhecimento da relação entre as atividades e as concentrações destes óxidos, a concentração destes dois e, por conseqüência, a do MnO. Assim, do diagrama de isoatividades, também se obtém a atividade deste óxido. Tem-se, então, a composição total da inclusão isto é , X(FeO) bem como as atividades de todos os componentes.

d) Com o valor de a(MnO) determinado deste modo, pode-se determinar a quantidade residual de Mn que ficará no banho metálico, Mnf o qual ficará em equilíbrio, através do equilíbrio:

$$\underline{\mathrm{Mn}}_{\%\mathrm{Fe}} + \underline{\mathrm{O}}_{\%\mathrm{Fe}} \rightarrow (\mathrm{MnO})_{\mathrm{liq.}} \qquad \log K = \log \frac{a_{MnO}}{a_{Mn}.a_O} = \frac{12.790}{T} - 5,75$$

Para dado valor de O residual e de Si que se fixou a priori, tem-se, pois, definida a quantidade de Mn que ficará no banho, depois da desoxidação.

e) Deve-se determinar, agora, as quantidades destes dois desoxidantes que são gastos propriamente na desoxidação, isto é, que reagem com o oxigênio para formar as inclusões, para que se possa calcular a quantidade total de desoxidante a adicionar. Conhecendo a composição das inclusões isto é, X(MnO), X(FeO) e , pode-se calcular quanto do oxigênio foi removido por Fe, Mn e Si. Seja ΔO a diferença entre o Oinicial e Ofinal (o 1° é dado pelas condições reais do banho e o último pelo teor que se deseja ter no final da desoxidação). A parcela deste ΔO que foi eliminada pelo Fe será:

$$\Delta O_{Fe} = \frac{X_{MnO}}{X_{FeO} + X_{MnO} + 2X_{SiO_2}} .\Delta O = \frac{X_{FeO}}{1 + X_{SiO_2}} .\Delta O$$

A parcela que foi eliminada pelo Mn e pelo Si, respectivamente, será:

$$\Delta O_{Mn} = \frac{X_{MnO}}{1 + X_{SiO_2}} .\Delta O \qquad \Delta O_{Si} = \frac{2X_{SiO_2}}{1 + X_{SiO_2}} .\Delta O$$

f) A quantidade de Mn, portanto, usada para reagir com o oxigênio ΔO_{Mn}, e formar inclusões será:

$$Mn_{incl} = \frac{55}{16} . \frac{X_{MnO}}{1 + X_{SiO_2}} .\Delta O \,, \quad \text{sendo peso do átomo de Mn=55 e do O =16}$$

Logo, a quantidade total de Mn a adicionar ao banho será:

$$Mn_{tot} = Mn_f + Mn_{incl} - Mn_i$$

desconsiderando eventuais perdas para a escória. Mn_i será a quantidade de Mn que porventura já existisse no metal antes da desoxidação. Do mesmo modo se calculará a quantidade total de Si a adicionar.

EXEMPLO DE CÁLCULO DE DESOXIDACÃO COM Mn e Si

Deve-se desoxidar 100 t de aço, contendo 0,1% de O, com Si e Mn, até obter-se 0,01% O. Supondo-se que no final se admitirá um teor de Si de 0,1%, a 1600°C, calcular a quantidade de Si e Mn a adicionar ao banho.

I Cálculo da quantidade de Si e Mn residuais

a) $\underline{Si} + 2\underline{O} \rightarrow (SiO_2)_{liq}$ $\qquad \log K = 4{,}70$

$$\log \frac{a_{SiO_2}}{a_{Si} . a_O^2} = \frac{a_{SiO_2}}{0{,}1 . (0{,}01)^2} = 4{,}70$$

de onde se obtém: $a_{SiO_2} = 0{,}51$ (atividade da sílica na inclusão)

b) $Fe + \underline{O} \rightarrow (FeO)_{liq}$ $\qquad \log K_{1600°C} = 0{,}64;$

$$\log \frac{a_{FeO}}{a_{Fe} . a_O} = \frac{a_{FeO}}{1.0{,}01} = 0{,}64$$

Daí se obtém o valor de $a_{(FeO)} = 0{,}0435$, que é a atividade do FeO na inclusão.

c) Do diagrama ternário de isoatividade de MnO, FeO, SiO_2, se encontra que, para a $a_{SiO_2} = 0{,}51$ e $a_{(FeO)} = 0{,}04$, tem-se que a $a_{(MnO)} \approx 0{,}16$.

Também desse diagrama obtém que, para estas atividades, as frações molares dos óxidos na inclusão serão: $X_{SiO_2} = 0{,}46$, $X_{(MnO)} = 0{,}51$ e $X_{(FeO)} = 0{,}03$, $\sum X = 1$.

d) Do equilíbrio

$\underline{Mn} + \underline{O} \rightarrow (MnO)_{liq}$; $\log K_{1600^{\circ}c} = 1,12$ $\frac{a_{MnO}}{a_{Mn}.a_O} = 13,2$

Dos valores já conhecidos de $a_{(MnO)}$ e a_O, pode-se calcular a atividade do Mn

$$\frac{0,16}{a_{Mn}.0,01} = 13 \qquad a_{Mn} = 0,81, \quad \text{isto é \%MnO} = 0,81\%$$

Tem-se já os valores de $\%Si_f = 0,1\%$ e $\%Mn_f = 0,81\%$. Em 100 t de aço ter-se-á 100 kg de Si e 810 kg de Mn residuais, depois da oxidação.

II *Cálculo do Si e Mn utilizados na desoxidação*

e) Cálculo da quantidade de O a ser removido por Mn e Si

Como $\Delta O = O_i - O_f = 0,1\% - 0,01\% = 0,09\%$ a quantidade de oxigênio a ser removida das 100 t de aço em peso será: $\Delta O = 0,09\%$x100.000 kg = 90 kg.

Desta quantidade total, será removida pelo Mn:

$$\Delta O_{Mn(peso)} = \frac{X_{MnO}}{1 + X_{SiO_2}}.\Delta O = \frac{0,51}{1 + 0,46}.90 = 31,4kg$$

Pelo Si, será removida a quantidade calculada a seguir:

$$\Delta O_{Si(peso)} = \frac{2X_{SiO_2}}{1 + X_{SiO_2}}.\Delta O = \frac{2.0,46}{1 + 0,46}.90 = 56,7kg$$

Pelo próprio ferro removido para a inclusão o restante do oxigênio:

$$-(31,4 + 56,7) = 1,9 \text{ kg}$$

f) Cálculo do Si e do Mn que reagiram com O para formar as inclusões.

$Mn_{incl} = 55/16.\Delta O_{Mn} = 55/16 \; . \; 31,4 = 107,9$ kg

$Si_{incl} = 28/2.16.\Delta O_{Si} = 28/32 \; . \; 56,7 = 49,6$ kg

g) Quantidade total de Si e Mn

As quantidades totais de Mn e Si a adicionar as 100 t de aço para a desoxidação pretendida supondo que não haverá perda dos desoxidantes para a escória e que não havia inicialmente Mn e Si no banho, serão:

$Mn_{tot} = Mn_f + Mn_{incl} = 810 + 107,9 \sim 918$ kg (ou 0,92%)

$Si_{tot} = Si_f + Si_{incl} = 100 + 49,6 \sim 150$ kg