



CINÉTICA DE REMOÇÃO DO Si E OUTROS ELEMENTOS QUÍMICOS DE UM AÇO INOXIDÁVEL ATRAVÉS DO USO DE CAREPA¹

Raphael Dias de Medeiros²
Ricardo Baeta Santos²
Thays Lorenção Fornazier³
Simão Vervloet Ramos³
José Roberto de Oliveira⁴
Estéfano Aparecido Vieira⁴

Resumo

Na fabricação de novos aços é comum o reaproveitamento de sucatas. Contudo, existem restrições devido a composição química. Nos processos onde são recicladas ligas de aço inoxidável, o Si em muitos casos é o elemento limitador. Assim, para reduzir custos, o uso de carepa é uma opção para diminuir a concentração de Si melhorando o aproveitamento da sucata e também reduzindo o consumo de ferro ligas com maior grau de pureza. Neste trabalho, foi estudado a cinética de remoção do Si pelo resíduo carepa rico em FeO em escala de laboratório. A cinética de remoção de outros elementos presentes também foram medidas. Os resultados foram ajustados a um modelo cinético que pode ser utilizado para melhorar o planejamento em uma planta industrial.

Palavras-chave: Carepa; Cinética; Silício.

KINETIC OF REMOVAL OF Si AND OTHERS CHEMICAL ELEMENTS FROM A STAINLESS STEEL USING MILL SCALE

Abstract

In manufacture of new steels is communal the reuse of scraps. However there are restrictions due chemical composition. In cases where are recycled stainless steel, Si in many cases is the limiting element. Therefore, to reduce cost, the use of mill scale is a way to decrease the concentration of Si, increasing the productivity process and reducing the consumption of ferroalloy with higher purity. In this work on a laboratory scale, we studied the kinetics of removal of Si by the residue mill scale rich in wustite. The kinetics of removal of other elements was also measured too. The results were fitted to a kinetic model that can be used to improve de schedule of an industrial plant.

Key words: Mill scale; Kinetics; Silicon.

¹ Contribuição técnica ao 42º Seminário de Aciaria – Internacional, 15 a 18 de maio de 2011, Salvador, BA, Brasil.

² Mestrando em Metalurgia e Materiais - Depto. de Metalurgia e de Materiais - IFES.

³ Graduando em Metalurgia e Materiais – Depto. de Metalurgia e de Materiais - IFES.

⁴ Doutor em Engenharia Metalurgica e de Materiais - Depto. de Metalurgia e de Materiais - IFES.



1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novas ligas é uma busca constante para o aprimoramento tecnológico de muitos processos produtivos. Um exemplo prático é na construção de grelhas para os fornos de queima de pelotas de minério de ferro. A Tabela 1 compara as composições químicas de duas ligas utilizadas por este mercado. A liga ASTM A297HH já é bastante consolidada, contudo, ligas com modificações de composição química tem sido fabricadas e estudadas objetivando maior durabilidade.

Produzir aços a partir de matérias primas de alta pureza muitas vezes torna o processo oneroso e assim, aproveitar ligas sucata é uma opção interessante. Para o aço A297HH, objeto de estudo deste trabalho, visando a adequação da composição química é necessário promover a redução do percentual do silício e viabilizar a adição de novos elementos de liga, mais especificamente o Mn o qual irá conferir melhores propriedades de resistência ao desgaste. Uma típica barra de grelha é apresentada na Figura 1, este tipo de peça geralmente é produzida pelo processo de fundição e o aço pode ser fundido tanto em fornos de indução quanto em fornos elétricos a arco. O uso de adição de resíduos ricos em FeO mostraram-se adequados para reduzir o Si destas sucatas.^(1,2) Tal procedimento favorece o uso de maior quantidade de sucata, e também o uso de ferro ligas de menor custo.

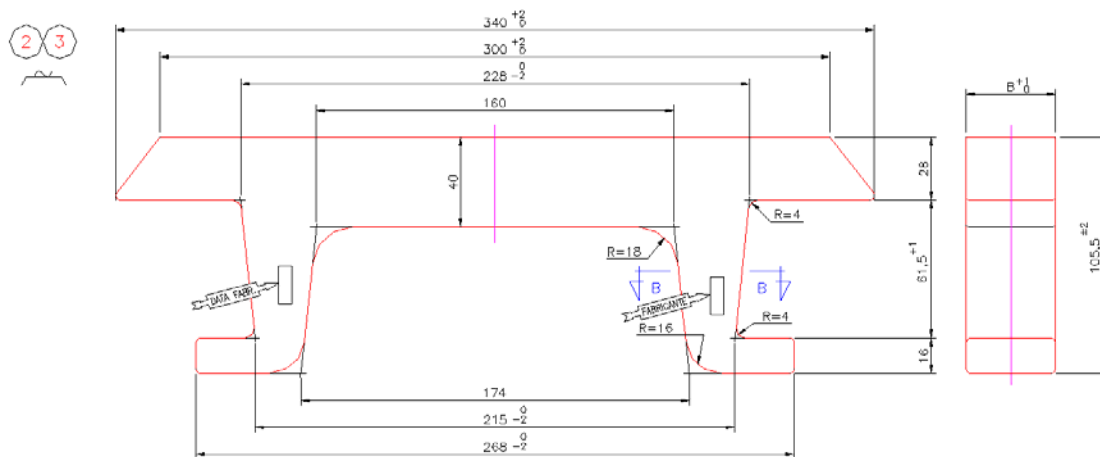


Figura 1. Típica grelha de aço HH-A297.

Tabela 1. Composição do aço inoxidável para fundição resistente ao calor tipo ASTM 297HH e modificado⁽²⁾

LIGA	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
ASTM 297HH	0,2 - 0,5	2,0 max	2,0 max	0,04 max	0,04 max	11-14	24-28	0,5 max
LIGA MODIFICADA	0,3-0,35	0,5-1,0	11-14	0,04 max	0,02 max	11-14	24-28	0,2 max

Nos processos metalúrgicos a cinética das reações químicas é de fundamental importância para estabelecer e dimensionar os reatores. As reações químicas podem ser classificadas em dois tipos: as reações químicas homogêneas e as heterogêneas.⁽³⁻⁶⁾ No primeiro caso os reagentes estão contidos em uma fase apenas, a qual se encontra bem definida. Já no segundo caso os reagentes aparecem em pelo menos duas fases distintas. Esta classificação é satisfatória em muitos casos, entretanto, existem alguns que apresentam uma situação intermediária. São casos em que não se consegue distinguir perfeitamente se o



processo é homogêneo ou heterogêneo e, dessa forma, tem-se uma situação chamada de micro-heterogênea que em função das condições particulares do sistema, pode-se considerar como homogênea ou heterogênea.

Na fabricação dos aços, muitos processos cinéticos podem ser modelados seguindo as reações envolvendo fluido-fluido ou fluido-sólido.^(4,6,7) Para o presente trabalho os estudos tiveram foco nas reações entre metal escória, ou seja, fluido/fluido. Considerando uma reação química genérica conforme mostrado na Figura 2 e para um sistema bifásico, nestes processos podemos estabelecer duas situações extremas distintas conforme é mostrado na Figura 3: i) na primeira, tem-se que a reação química envolvida acontece numa interface bem definida e a concentração dos reagentes no seio das fases é exatamente a mesma na interface de reação. Trata-se de uma situação onde a cinética de reação será controlada totalmente pela cinética química, ou seja, *controle químico*; ii) na segunda situação, os reagentes possuem dificuldade para percorrer a distância necessária para ocorrer a reação. No lado em que a difusão for mais lenta cria-se um gradiente de composição química e nesta situação a cinética será controlada por processos de difusão logo, as resistências de transferência de massa não são desprezíveis como na situação anterior e aquela que for a maior será a etapa que irá controlar o processo cinético. Para sistemas deste tipo temos *controle por difusão*. A escolha do ajuste cinético deve ser feita com base experimental e dependendo do processo, pode ocorrer a formação de mais fases, além da presença de outros componentes e assim, é possível a formação de interfaces ou volumes de reações complexos e diferentes dos aqui apresentados.⁽³⁾

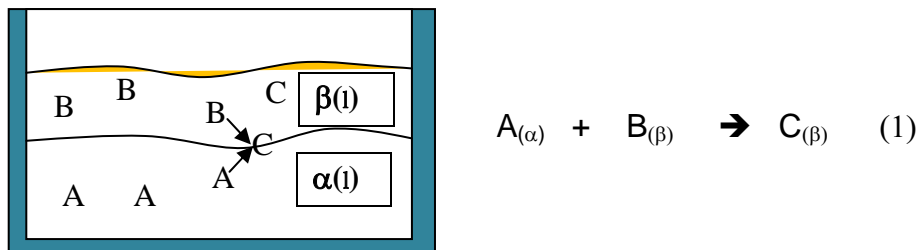


Figura 2. Representação esquemática de uma reação química genérica entre os componentes “A” e “B” de dois fluidos distintos e imiscíveis, formando um terceiro componente “C” dissolvido em uma das fases.

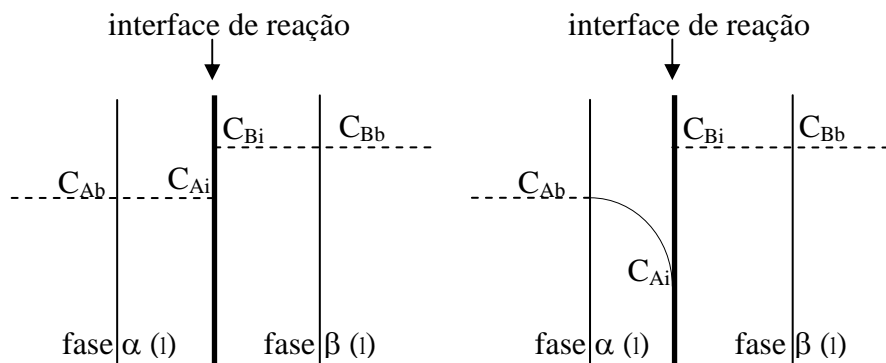


Figura 3. Representação do duplo filme (a) controle químico (b) controle por difusão.

Para as situações simplificadas apresentadas anteriormente, existem três expressões fundamentais para descrever a cinética destes processos. Uma equação



genérica refere-se ao controle químico e outras duas são utilizadas para controle por difusão conforme descrito a seguir:

- Controle químico:

Se o sistema tiver controle totalmente químico, então a melhor expressão que poderá modelar o processo é a seguinte:

$$\frac{dc}{dt} = -A.k.(c_A - c_{Ae})^n \quad (1)$$

Onde dc/dt é taxa de remoção do componente e pode ser dado em [mol/s], A é área da interface de reação dada em [cm²], o termo $(C_A - C_{Ae})$ é a diferença de concentração entre C_A no seio do líquido e C_{Ae} de equilíbrio termodinâmico respectivamente e ambas podem ser dadas em [mol/cm³], n é a ordem de reação e para muitos processos é comum este valor igual a 1, o parâmetro A é área que pode ser dada em [cm²] e k pode ser expresso pela conhecida equação de Arrhenius.

$$k = a.e^{\left(\frac{-Q}{RT}\right)} \quad (2)$$

onde a é uma constante dada em [mol⁽ⁿ⁻¹⁾/s].[cm]⁽³ⁿ⁻²⁾, Q é a energia de ativação para a reação dada em [J/mol], R e T são respectivamente a constante dos gases [J/K.mol] e temperatura [K].

- Controle por difusão:

Neste caso, uma opção é aplicarmos o bem conhecido modelo de penetração de Higbie's⁽⁸⁾ onde considera-se que a espessura da camada limite entre o líquido e a interface de reação controla a cinética.

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{A.\rho_{melt}}{M_T}.h_c.(c_A - c_{Ae}) \quad (3)$$

onde dc/dt é a taxa de remoção percentual do elemento "A" por unidade de tempo [%A/s], A é a área de reação [cm²], M_T é a massa total da fase onde esta presente o elemento "A" [g], C_A é a concentração do elemento "A" após decorrer um intervalo de tempo "t" [%], C_{Ae} é a concentração de "A" de equilíbrio com o sistema [%], ρ_{melt} é a densidade da fase onde esta presente o elemento que controla a velocidade [g/cm³], h_c é o coeficiente de transferência de massa dado em [cm/s] e pode ser expresso pela seguinte equação:

$$h_c = 2\left(\frac{D}{\pi.t}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

onde D é o coeficiente de difusão do componente que controla a reação dado em [cm²/s] e t o tempo de exposição [s]. Um aspecto interessante para os processos que se adequam a este modelo é o fato de que a velocidade de reação não é ou é pouco afetada pela temperatura, assim, uma maneira bastante prática para determinar se o processo é controlado por difusão é realizar experimentos em temperatura diferentes, se a cinética não for alterada significa que o controle não é químico.

Outro modelo bastante utilizado para o controle por difusão é dado pela



expressão (5) conforme a seguir:

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{M \cdot D \cdot A}{\delta \cdot M_T} \cdot (c_A - c_{Ae}) \quad (5)$$

Neste caso, M é o peso molecular do elemento envolvido [g], δ é a espessura da camada limite em [cm] parâmetro de difícil determinação. As demais variáveis são as mesmas já descritas.

Quando as velocidades das reações químicas são afetadas pela temperatura o controle pode ser do tipo químico, por difusão ou misto. De qualquer forma, se existir a influência da temperatura, então, estas geralmente obedecem a equação de Arrhenius.⁽⁹⁻¹²⁾ Além da temperatura, outros aspectos podem afetar a velocidade das reações químicas e intuitivamente vem o aspecto da convecção o qual pode ser alterada nos processos industriais. Os processos convectivos podem ser alterados por: agitadores mecânicos, painéis com sistemas de vibração, agitação usando bolhas; agitação por campos magnéticos (indução); transferência de uma panela para outra; uso de bombas, mecânicas ou a vácuo.

Sistemas de agitação mecânica são muito comuns nos processos metalúrgicos, no caso de aços utilizam-se dispositivos cerâmicos devido a elevada temperatura de processo geralmente acima de 1.500°C. No caso da indústria do alumínio, a temperatura dos processos é da ordem de 700°C e como o carbono não é solúvel, os agitadores podem ser fabricados de grafite. Painéis com dispositivo de oscilação não é um método muito prático, portanto, de pouco uso na indústria. A agitação do banho fazendo o uso de injeção de gases é uma prática muito comum e viável. A injeção pode ser conduzida por plugs porosos, lanças comuns e até mesmo sistemas com maior sofisticação e controle. Para nenhum processo indica-se agitação por indução exclusivamente para este fim. Contudo, a fusão de ligas por este processo é muito comum para fabricação de peças específicas, e neste caso a agitação pode ser aproveitada. Finalmente a transferência de ligas de uma panela para outra pode criar oscilações no processo de difícil controle e o uso de bombas é uma técnica muito pouco utilizada.

Durante um processo de purificação de uma liga é de grande interesse saber se o tempo de agitação foi suficiente para completa homogeneização. Considera-se que o tempo é suficiente quando a concentração de todos os elementos dissolvidos é constante em função da posição de amostragem. O tempo necessário para completa agitação de um banho pode ser estimado por uma equação proposta por Nakanishi, Fujii e Szekely em 1975:⁽¹³⁾

$$\tau_m \sim 100 \left[\frac{L^2}{\dot{\epsilon}} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (6)$$

A equação 6 assume que o tempo necessário para completa mistura de uma liga, será governado pela agitação convectiva. Assim, o τ_m dependerá do parâmetro característico do recipiente que contém a liga, em muitos casos L é igual ao diâmetro. Assume-se que a agitação é homogênea e isotrópica, portanto a turbulência pode ser caracterizada pela energia de dissipação $\dot{\epsilon}$. O valor de $\dot{\epsilon}$ deverá ser calculado em função da agitação imposta ao banho, um típico valor seria na faixa de 0.02 a 0.1 [W/kg].



O objetivo deste trabalho foi medir a cinética de remoção do Si em um aço do tipo austenítico ASTM A297HH. Os resultados permitem prever o tempo operacional necessário para produção destas ligas. Adicionalmente, a evolução das concentrações de Cr e C também foram medidas, elementos importantes neste tipo de aço.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Em um cadinho de MgO com diâmetro de 110 mm, foram fundidos aproximadamente 1 kg de aço para cada experimento. Após a completa fusão do aço e estabilização da temperatura retirou-se a primeira amostra. Em seguida adicionou-se carepa de laminação e foram retiradas amostras para os tempos de 5 min, 10 min, 20 min, 30 min e 50 min. A liga utilizada foi a sucata de grelha cedida pela empresa de fundição USIF – Serra - ES. Foram realizados dois experimentos variando-se a temperatura e a Tabela 2 apresenta as composições químicas médias inicial para o aço utilizado. As análises químicas iniciais foram feitas em um espectrômetro de emissão ótica da marca Oxford - FOUNDRY MASTER PRO. As demais análises foram feitas no laboratório do SENAI de Itaúna-MG. As temperaturas dos experimentos foram de 1.525°C e 1.475°C.

Tabela 2. Composição química inicial da sucata (% em peso)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Co	Al	V
Exp. 1	0,48	0,83	0,81	0,03	0,02	24,2	12,37	0,21	0,13	0,09	0,1	0,04

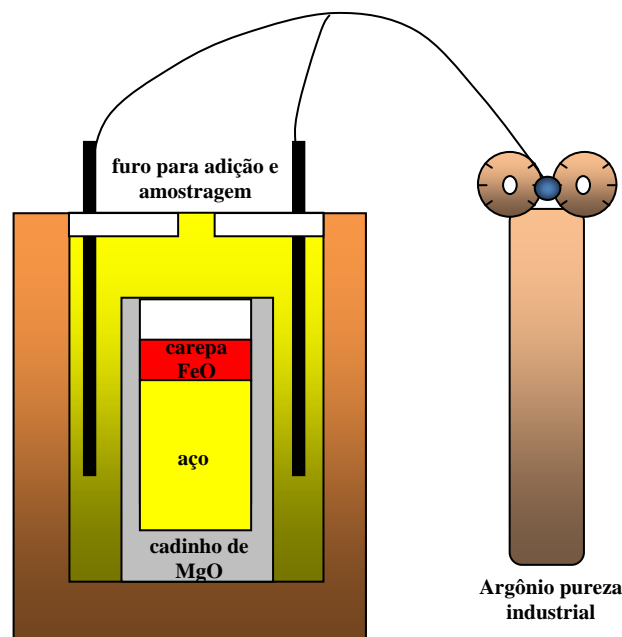


Figura 3. Montagem esquemática do aparato experimental.

A Figura 3 apresenta a montagem esquemática experimental, o forno utilizado foi a resistência. Para promover a redução do Si do aço foi utilizada a carepa de lingotamento contínuo rica em FeO. A massa de carepa adicionada foi 20% superior a necessidade estequiométrica de FeO para eliminar todo o Si. Este material foi gentilmente cedido pela siderúrgica Arcelor Mittal – Vila Velha - ES. Para calcular a quantidade de carepa a ser adicionada foi feita a análise química por via úmida, no



laboratório de análises químicas do Instituto Federal Espírito Santo. Os resultados mostraram que a carepa contém 72,45% de FeO; 0,0720% de C e 0,0134% de S.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 4 apresenta a evolução da porcentagem de Si e Mn para as duas temperaturas. O primeiro aspecto importante que podemos verificar é que a temperatura muda a cinética de remoção do Si e também do Mn. Este comportamento é uma evidência de que este processo pode ser controlado quimicamente logo, podemos tentar usar o modelo proposto pela equação 1.

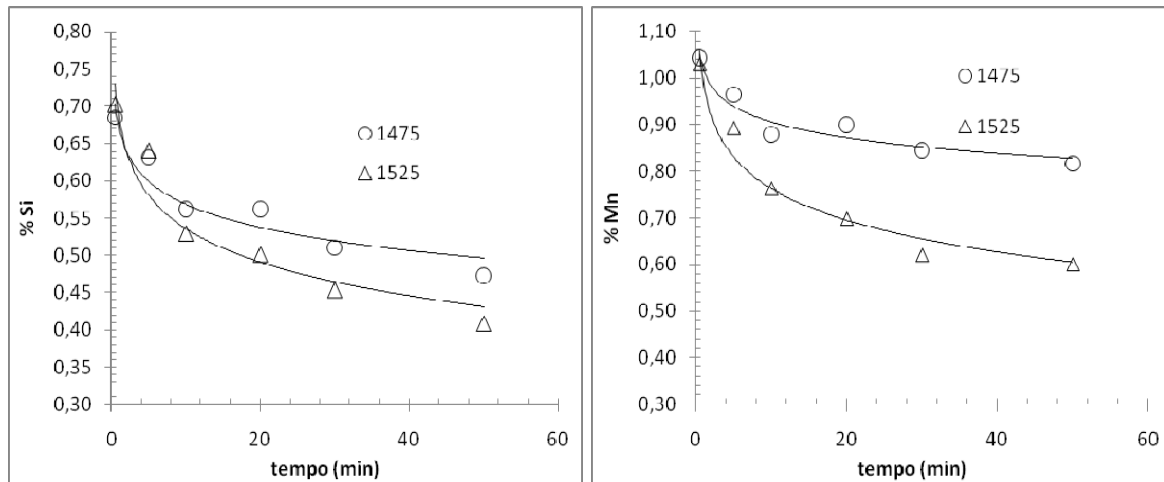


Figura 4. Evolução da concentração de Si e Mn em função do tempo.

Os dados experimentais da Figura 4 foram ajustados conforme proposto pela equação 1 considerando-se ordem $n=1$. Tanto para o Si quanto para Mn tem-se que o ajuste foi bom e com uma correlatividade mínima de 0,94 conforme mostram as Figuras 5 e 6. Portanto este modelo pode descrever a cinética de remoção destes elementos para este processo. Tentou-se também ajustes com outras ordens "n" de reação, mas as correlatividades diminuíram mostrando-se inadequadas. A equação 5 é semelhante a equação 1 de ordem n igual a 1. Assim, fica difícil definir se o controle é químico ou por difusão. Neste caso, faz-se necessário calcular a energia de ativação e comparar com as energias obtidas para outros processos semelhantes na literatura. Esta etapa não foi realizada neste trabalho porque para calcular a energia de ativação, é necessário pelo menos mais um experimento em uma temperatura diferente. Assim, para este processo o controle pode ser químico, por difusão ou misto.

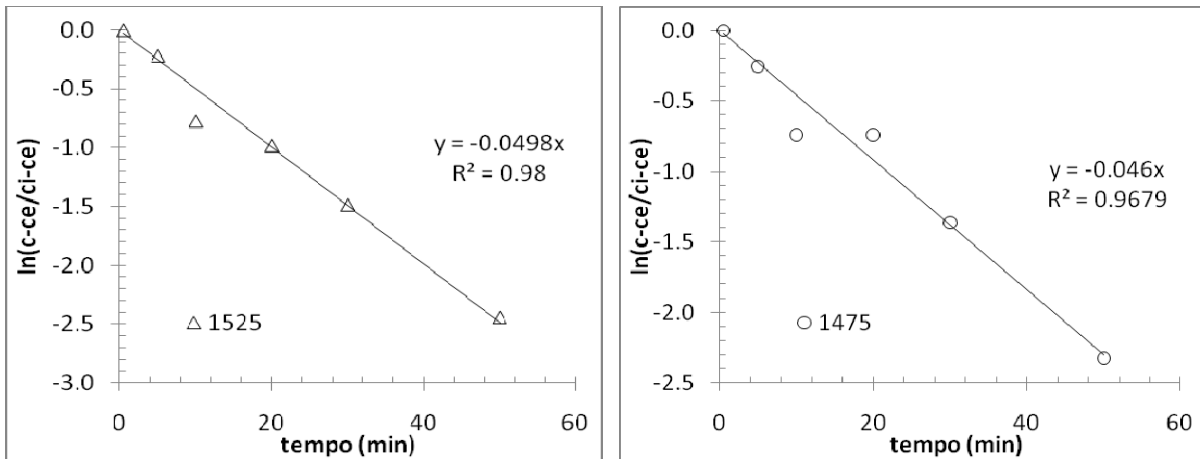


Figura 5. Ajuste dos pontos experimentais da cinética de remoção do Si.

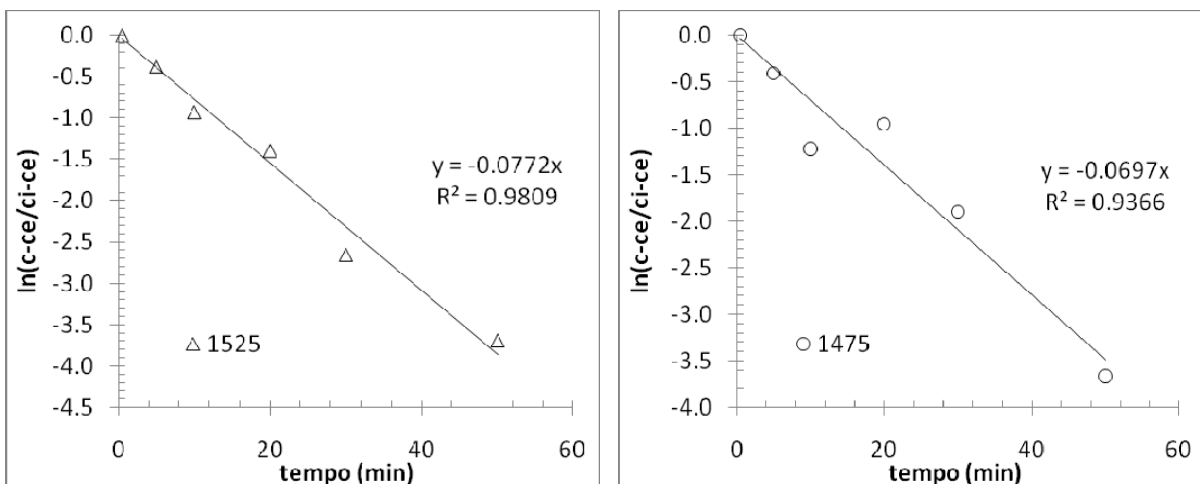


Figura 6. Ajuste dos pontos experimentais da cinética de remoção do Mn.

Um aspecto interessante é que na situação apresentada faz-se necessário definir qual é a concentração de equilíbrio a partir da qual o Si e o Mn não são mais removidos. Com o decorrer do tempo temos uma redução da atividade de Si e Mn no aço com um aumento significativo da atividade de $MnO_{(l)}$ e $SiO_{2(l)}$ na escória formada. Além disso, tem-se uma redução significativa da atividade do $FeO_{(l)}$ na escória, e provavelmente é este o principal aspecto que favorece a estabilização do Si e do Mn em um nível de equilíbrio. Observando a Figura 4 tem-se que as concentrações mínimas de Si e Mn no aço obtidas foram de aproximadamente 0,38% e 0,59% para a temperatura de 1.525°C e 0,45% e 0,81% para 1.475°C. Ou seja, aumentar a temperatura do processo além de aumentar a cinética de remoção favorece atingir menores concentrações. Cálculos termodinâmicos mostram que a 1.475°C os níveis de Si e Mn deveriam ser menores do que a 1.525°C, mas isto não ocorreu porque o tempo não foi suficiente para atingir o total equilíbrio. A Figura 7 compara o potencial termodinâmico de remoção do Si e do Mn quando muda-se a atividade do FeO de 0,71 para 0,31. Estes cálculos foram feitos baseando-se em um procedimento proposto por de Medeiros em um trabalho recente.⁽²⁾ Verifica-se que a energia livre passa de valores negativos para positivo mostrando que de fato o equilíbrio pode ser atingido nestas condições.

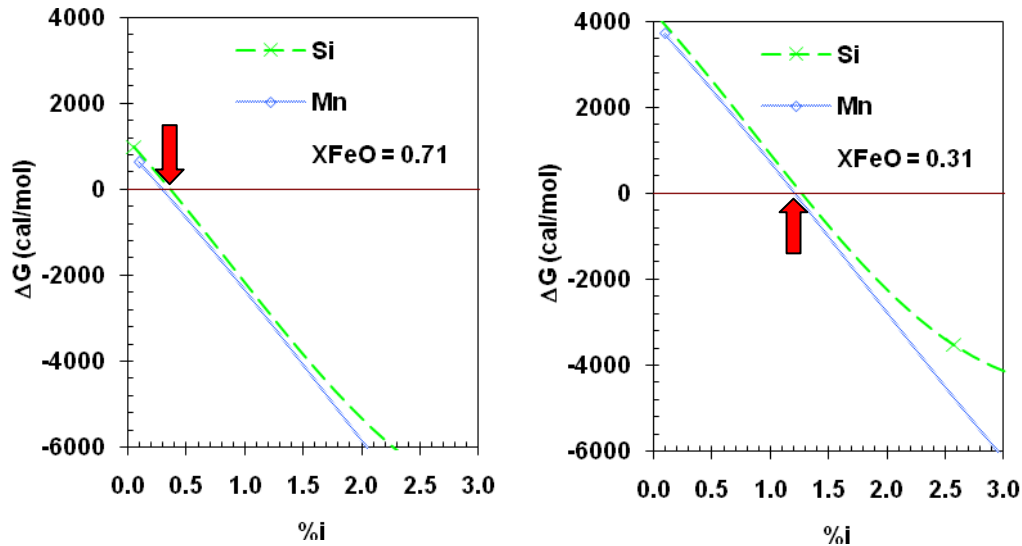


Figura 7. Energia livre para remoção de Mn e Si em função da porcentagem de FeO na escória.

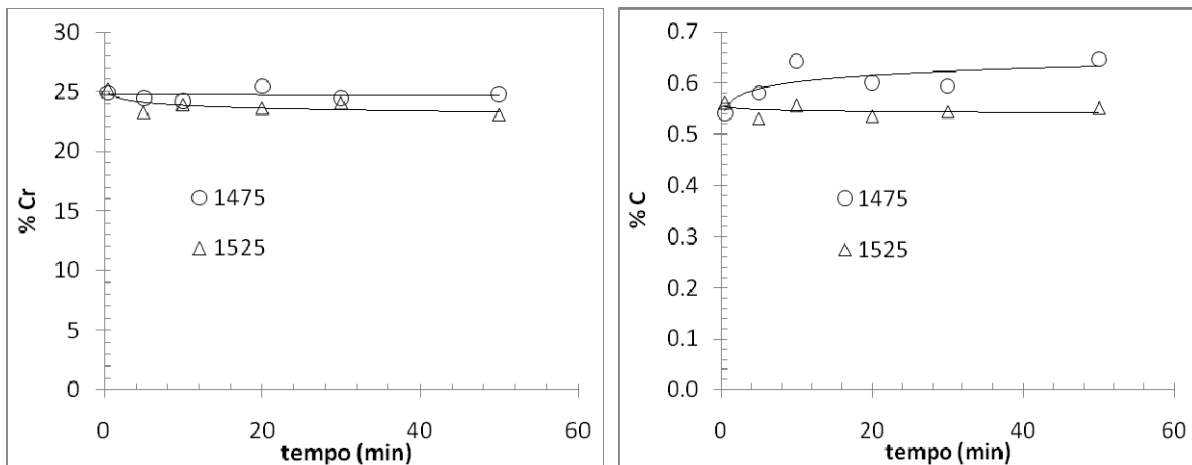


Figura 8. Evolução da concentração do Cr e do C em função do tempo.

A Figura 8 apresenta a evolução das concentrações de C e Cr em função do tempo para ambos os experimentos e podemos observar que não foram alteradas significativamente. Contudo, para o C teve-se um aumento discreto para o experimento a uma temperatura de 1475^oC, tal fato pode ser explicado pela incorporação do C presente na carepa no aço. Os processos cinéticos e termodinâmicos que governam estes elementos deverão ser estudados com maiores detalhes em trabalhos futuros.

4 CONCLUSÃO

A cinética de remoção do Si e do Mn, usando carepa de laminação foi determinada. Os resultados mostram que o controle cinético pode ser: por difusão, controle químico ou mesmo por controle misto.

Para as condições estudadas, verificou-se que o nível mínimo de Si e de Mn, possível de alcançar é 0,40% e 0,60% respectivamente, a 1.525^oC. Temperaturas de processo mais baixas, termodinamicamente favorecem menores concentrações, porém, o tempo necessário para atingir os mesmos valores é maior.



Para um tempo experimental fixo de 50min, o aumento da temperatura do processo de 1.475°C para 1.525°C acelera a cinética de remoção 2,5 vezes aproximadamente, e aumenta o nível máximo de remoção para cerca de 20%.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Metalúrgica USIF, Serra-ES e a Companhia Siderúrgica Belgo Mineira Cariacica-ES pela colaboração. A FAPES – Fundação de Amparo a Pesquisa do Espírito Santo através do termo de outorga 035/2009 e ao CNPQ – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico através do processo 484277/2010-3 pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 DE CARVALHO, J. D. ; DE JESUS BIANCHI, E. J. ; OLIVEIRA, J. R. ; DO NASCIMENTO JUNIOR, R.C. ; VIEIRA, E. A.: **Uso de carepa de lingotamento contínuo para reduzir Si em aços austeníticos cromo-níquel**. In: 40º Seminário de Aciaria Internacional, ABM, São Paulo, (2009).
- 2 DE MEDEIROS, R. D.; OLIVEIRA, J. R. ; DO NASCIMENTO JUNIOR, R.C. ; VIEIRA, E. A.: Avaliação termodinâmica para reduzir Si em aços austeníticos usando FeO. In: 41º Seminário de Aciaria Internacional, ABM, Resende, (2010).
- 3 LEVENSPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas**. Trad. de Sérgio Fuchs Calil. São Paulo, Edgard Blücher, v.1, 1974, p. 6-26.
- 4 MOORE, J.J. **Chemical Metallurgy**. London, Butterworths, 1980, p. 97-128.
- 5 LEVENSPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas**. Trad. de Sérgio Fuchs Calil. São Paulo, Edgard Blücher, v.2, 1974, p. 288-294.
- 6 LEVENSPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas**. Trad. de Sérgio Fuchs Calil. São Paulo, Edgard Blücher, v2, 1974, p. 340-382.
- 7 RICHARDSON, F. D. Review Paper: Kinetics of Reactions Between Gases and Liquid Metal. **Chemical Metallurgy of Iron and Steel**, p. 82-92, Jul. 1971.
- 8 HIGBIE, H. The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure, **Transaction of the AIChE**, v. 31, n. 31, p. 365–388, 1935.
- 9 POIRIER, D. R.; GEIGER, G. H.: **Transport phenomena in materials processing**, TMS, 645p., 1998.
- 10 TURKDOGAN, E.T. **Fundamentals of steelmaking**. New York: Ashgate, 1996.
- 11 GUPTA, C. K.: **Chemical metallurgy: principles and practice**, Wiley-VCH, 821p., 2002.
- 12 BALLUFFI, R. W.; ALLEN, S. M.; CARTER, W. C.: **Kinetics of materials**, Wiley-Interscienc, 1st ed., 672p., 2005.
- 13 NAKANISHI, K.; FUJII, T., SZEKELY, J.: Possible relationship between energy dissipation and agitation in steel processing operations, **Ironmaking and steelmaking**, v. 3, 193-197, 1975.