

CONTROLE DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE UM AÇO INOXIDÁVEL ATRAVÉS DE USO DE RESÍDUOS RICOS EM FeO E Cr₂O₃¹

Ricardo Baeta dos Santos²
Simão Vervloet Ramos³
Thays Lorenção Fornazier²
José Roberto de Oliveira⁴
Estéfano Aparecido Vieira⁴

Resumo

O uso de resíduos ricos em FeO para controle de composição química de alguns aços nos processos siderúrgicos é atualmente uma realidade na cadeia produtiva. Contudo, são comuns na composição química destes resíduos estarem presentes outros tipos de compostos tais como ZnO, Cr₂O₃, Silicatos, Aluminatos, Fluoretos entre outros. Para cada tipo procura-se estabelecer as melhores condições de uso de modo a maximizar os ganhos. Neste trabalho, em escala de laboratório, dois resíduos ricos em FeO de origens e composições químicas diferentes foram testados com o intuito de controlar a concentração de Si na refusão de aços do tipo austenítico. A diferença básica entre os resíduos é a presença de Cr₂O₃ em um deles. Os resultados mostram que o uso do resíduo de cromo puro ou misturado a carepa favorece o controle da concentração de Si com baixa perda de Cr sem alterar o processo cinético de forma significativa.

Palavras-chave: Lingotamento contínuo; Trincas a quente; Aços; Peritéticos.

CONTROL OF CHEMICAL COMPOSITION OF A STAINLESS STEEL THROUGH USE OF WASTE RICH IN FeO AND Cr₂O₃

Abstract

The use of residues rich in FeO to control the chemical composition of some steel in steelmaking processes is already a reality in the metallurgical production chain. However, it is common in the chemistry of these residues, the presence of other compounds such as ZnO, Cr₂O₃, silicates, aluminates, and other fluorides. For each type seeks to establish the best condition for use with maximizing profit. In this study, in laboratory scale, two sources of FeO rich waste and different chemical compositions were tested in order to control the concentration of silicon in the steel austenitic remelting. The basic difference between the waste was the presence of Cr₂O₃ in one. The results show that the use of residue containing Cr in pure form or mixed decrease the concentration of Si in steel with low loss of Cr and without changing the kinetics of the process significantly. Decrease ds

Key words: Austenitic steel; Scale; FeO; Silicon; Continuous casting.

¹ Contribuição técnica ao 44º Seminário de Aciaria – Internacional, 26 a 29 de maio de 2013, Araxá, MG, Brasil.

² Mestrando em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, PROPEMM, IFES, Vitória, ES, Brasil.

³ Graduando em Engenharia Metalurgia, IFES, ES, Brasil.

⁴ Doutor em Eng. Metalúrgica e de Materiais, IFES, ES, Brasil; estefanovieira@ifes.edu.br.

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis apresentam resistência a corrosão, quando submetidos a meios ou agentes agressivos, devido à formação de uma película passiva superficial constituída de óxido hidratado de ferro e cromo, quando este último está presente acima de 10,5% em peso da liga.^(1,2) As ligas da série HH, conforme classificação da *ACI – Alloy Casting Institute* são muito utilizadas para aplicações sob altas temperaturas seja continuamente ou intermitentemente. A composição química destas ligas é um fator importante, pois dependendo da faixa de composição, o material pode apresentar uma microestrutura parcialmente ferrítica ou totalmente austenítica. Isto se deve aos elementos estabilizadores da fase ferrítica como cromo e silício e os elementos estabilizadores da fase austenítica como o níquel e carbono. A tendência ferritizante do silício, acima de 1% em peso, é três vezes maior que a tendência ferritizante do cromo, então este em excesso, poderá promover a formação de ferrita e possível fragilização. Muitas indústrias metalúrgicas reciclam metais e ligas sucata. Nestes processos a presença de impurezas é comum e dependendo do valor agregado do produto pode ser viável ou não fazer a remoção delas. Neste trabalho o principal interesse é viabilizar o aproveitamento de sucatas de aço inoxidável austenítico com concentrações de Si superior a 1% em peso.

Nos processos metalúrgicos, em especial nas fundições que usam sucatas fundidas em fornos elétricos a arco ou de indução pode-se remover o silício em excesso através da adição de resíduos ricos em oxigênio no processo. Tais resíduos podem ser, por exemplo, a carepa de lingotamento contínuo e/ou pós gerados no sistema de tratamento e limpeza de gases de aciaria, ambos ricos em FeO. Adicionados ao processo, estes resíduos promovem a oxidação do Si e de outros elementos tais como Mn, Cr e C do banho metálico e proporcionam sua consequente redução percentual. Dependendo das condições operacionais pode ocorrer também o inverso com um ou mais elementos.

No processo de refino do ferro gusa, o silício é uma importante fonte de calor e geralmente, é removido por oxidação devido a sua superior afinidade pelo oxigênio. As reações escória-metal pertinentes, podem ser expressas conforme segue:



Dependendo do processo e do interesse, a dessiliciação⁽³⁻⁹⁾ pode ser efetuada por via direta, através do sopro de oxigênio no banho, ou indireta, pela adição ou injeção de material oxidante, carepas ou pós metálicos ricos em óxidos de ferro, ou os dois conjugados. Geralmente a escolha do agente oxidante depende da disponibilidade e do controle térmico do processo. Em linhas gerais, se desejarmos aumentar a temperatura injeta-se oxigênio e caso contrário injeta-se óxido de ferro.

Além do tipo do agente oxidante que pode ser utilizado em um processo de dessiliciação, há outros fatores que influenciam o mecanismo da reação de dessiliciação como, por exemplo, a quantidade adicionada e a temperatura. A Figura 1a mostra os resultados obtidos por Xiang-mi et al.,⁽¹⁰⁾ onde tem-se a evolução da concentração de silício em função do tempo para uma etapa anterior ao refino primário usando diferentes agentes oxidantes. Pode ser visto que o sopro de oxigênio por cima é o processo mais eficiente. Em seguida temos a adição de carepa. Usando-se injeção o processo é controlado pela taxa de fornecimento de oxigênio, ou seja, a oxidação do silício ocorre desde que seja fornecido oxigênio suficiente ao sistema. Entretanto, conforme já exposto, dependendo do processo,

ocorre também a oxidação simultânea de outros elementos como o manganês e o carbono, conforme mostra a Figura 1b no trabalho de Narita et al.⁽³⁾ O trabalho de Narita foi feito em escala de laboratório e usou wustita como agente oxidante, na proporção 100 g para 2 kg de metal a uma temperatura de 1.450°C.

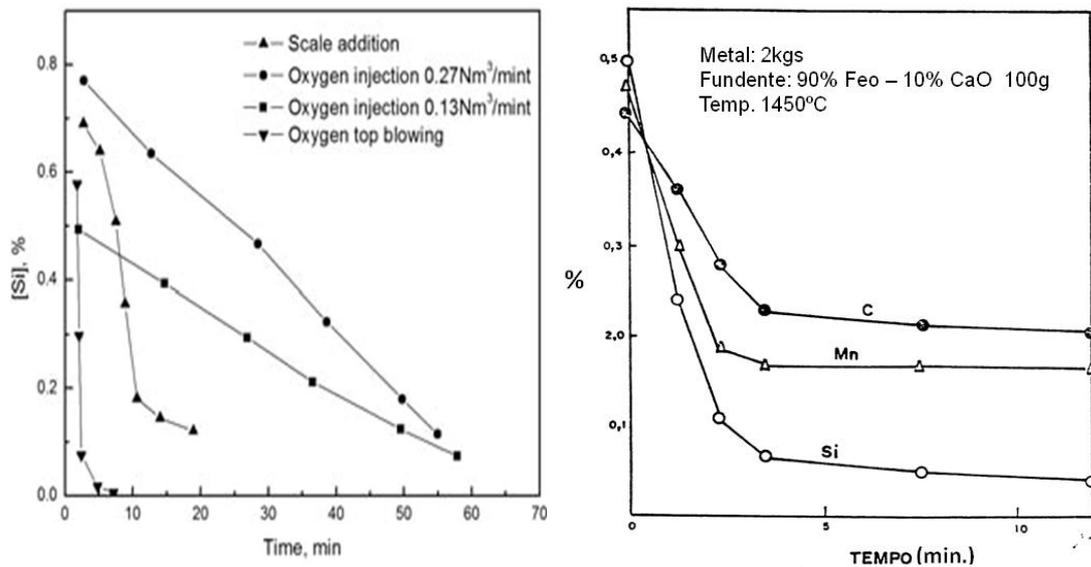


Figura 1. Taxa de desiliciação (a) em um processo industrial com diferentes agentes oxidantes;⁽¹⁰⁾ e (b) em escala de laboratório.⁽³⁾

Este trabalho teve por objetivo estudar em escala de laboratório a cinética de redução do silício em uma liga de aço inoxidável de peças sucata, visando melhorar sua reciclabilidade. Os estudos mostram que o uso de mistura de resíduos pode ser um caminho interessante quando se pretende obter bom rendimento associado a não oxidação de elementos de interesse, neste caso, mais especificamente o Cr. Para tanto, foram utilizados os resíduos industriais carepa e pó de balão de aciaria rico em Cr, como agentes oxidantes no processo.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para o presente estudo, foram realizados 3 experimentos, variando as adições dos resíduos na temperatura fixa de 1.475°C. O aço usado nos experimentos foi do tipo HH A297 com percentual médio de Si fixado em aproximadamente 1,2%. As análises químicas foram feitas em um espectrômetro de emissão ótica da marca Oxford – Foundry Master Pro instalado no Laboratório de Caracterização dos Materiais do Instituto Federal do Espírito Santo (IFES) – Vitória - ES. O aço foi doado pela empresa de fundição USIF (Serra/ES), em pedaços recortados e são oriundos de grelha para fornos de pelotização. A carepa de lingotamento contínuo e o pó de balão de forno elétrico a arco foram cedidos respectivamente pela Arcelor Mittal Aços Longos e Aços Villares e foram analisados por ICP-AES, SiO₂ gravimétrico e Leco, no laboratório geoquímico da Bureau Veritas do Brasil, localizado em Vespasiano - MG. Na Tabela 1 é apresentada uma típica composição química obtida para o aço, bem como os resultados para os resíduos.

Tabela 1. Composição química do aço, pó de balão e carepa (% em peso)

Aço													
Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Co	Cu	V	
55,3	0,35	1,04	0,96	0,01	0,03	26,28	0,12	11,5	0,03	0,07	0,06	0,06	
Pó de Balão (cromo)													
Fe _{total}	SiO ₂	FeO	Cr ₂ O ₃	NiO	C	S							
39,36	3,47	20,85	17,20	4,29	1,24	0,067							
Carepa													
Fe _{total}	SiO ₂	FeO	C	S									
71,87	0,61	44,52	0,172	0,027									

Para realizar os experimentos seguiu-se o seguinte roteiro: em um cadinho de alumina, com diâmetro de 110 mm foram fundidos aproximadamente 1 kg de aço em um forno a resistência. Após a completa fusão do aço e estabilização da temperatura retirou-se a primeira amostra. Em seguida foi adicionado os resíduos sendo o primeiro experimento carepa pura, no segundo pó de balão (cromo) e no terceiro uma mistura contendo 50% em massa de cada um. A quantidade adicionada sempre foi exatamente a estequiométrica necessária para total eliminação do Si. Após a adição foram coletadas amostras para os tempos de 5 min, 10 min, 30 min e 50 min. Essas amostras foram retiradas utilizando-se amostradores a vácuo. A Figura 2 apresenta esquematicamente o aparato experimental.

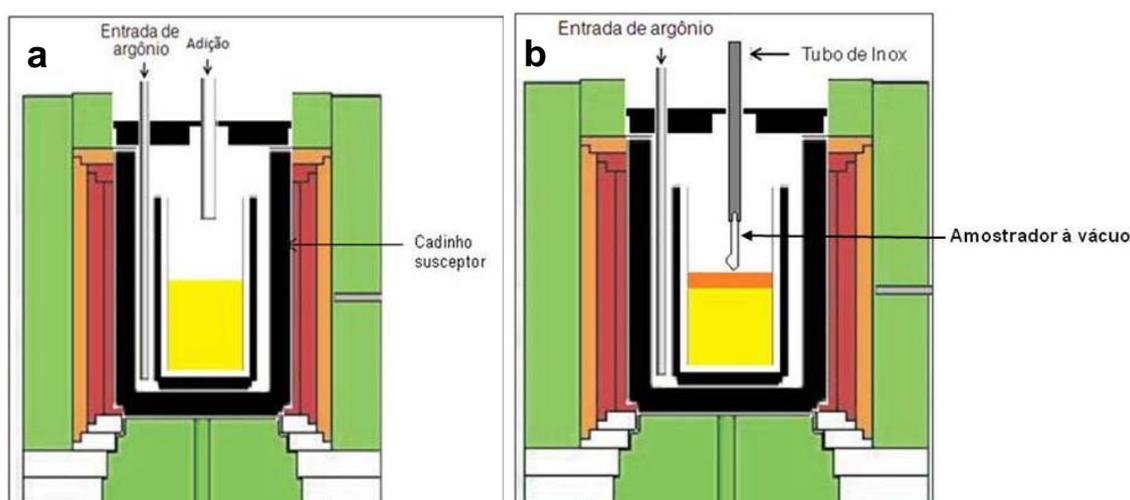


Figura 2. Aparato experimental (a) detalhe mostrando metodologia para adição dos resíduos; e (b) detalhe de como obter a amostra de aço a ser analisada.

As amostras de aço obtidas foram analisadas por espectrometria de emissão óptica no Laboratório de Ensaio e Análises em Materiais - LAMAT, do SENAI - Itaúna - MG.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 3a apresenta os resultados referentes a cinética de remoção do Si em função do tempo para os três resíduos utilizados. Podemos observar que a carepa pura é o resíduo que melhor favoreceu a retirada do Si. Conforme já abordado em um trabalho recente,⁽¹¹⁾ uma boa parte dos processos cinéticos metalúrgicos que envolvem uma reação do tipo heterogênea podem ser descritos de acordo com as

Equações 1 ou 2 sendo estas respectivamente utilizadas para controle químico e por difusão:

$$\frac{d[C]}{dt} = -A.k.([C_i] - [C_{ie}])^n \quad (1)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = -\frac{A.\rho}{M_T}.h_i.([C_i] - [C_{ie}]) \quad (2)$$

Onde C_i é a concentração de um elemento i em um tempo t qualquer, $[C_{ie}]$ é a concentração de i de equilíbrio, A é a área de interface de reação, k é o coeficiente de transferência de massa por controle químico, n é a ordem de reação, M_T é a massa total do metal líquido, h_i é o coeficiente de transferência de massa para controle por difusão, A é a área de interface de reação e ρ é a densidade do aço. As unidades podem ser aquelas previstas pelo sistema internacional de unidades (SI). Em um grande número de situações práticas é comum termos reações onde a ordem n é igual a 1, nesta situação particular as Equações 1 e 2 passar ter uma mesma forma do tipo:

$$\frac{d[C]}{dt} = k'.([C_i] - [C_{ie}]) \quad (3)$$

Onde k' representa uma constante global de transferência de massa para cada situação específica. Sendo assim, a partir de um ajuste de pontos experimentais somente, não é possível saber se o controle é químico ou por difusão e na literatura a distinção entre um processo e outro é feita através do ajuste de k' com a equação de Arrhenius e os níveis de energia encontrados irão determinar o tipo de controle, químico, por difusão ou ainda misto. Para o caso do Si, independentemente do tipo de controle podemos propor a partir da Equação genérica 3:

$$\frac{d[Si]}{dt} = k'.([Si] - [Si]_e) \quad (4) \quad \text{e assim:} \quad \frac{d[Si]}{([Si] - [Si]_e)} = k'.dt \quad (5)$$

Integrando e aplicando as condições de contorno,

$$\int_{[Si]_i}^{[Si]} \frac{d[Si]}{([Si] - [Si]_e)} = k' \int_0^t dt \quad (6)$$

chega-se a:

$$\frac{\log([Si] - [Si]_e)}{\log([Si]_i - [Si]_e)} = k' t \quad (7)$$

onde k' pode ser entendida como uma constante global da equação cinética. A Figura 3b mostra o ajuste cinético ao modelo proposto utilizando os pontos experimentais e podemos perceber que ficou bom para os três experimentos com correlatividade superior a 0,9. Estes resultados são coerentes com os encontrados na literatura, pois, reações do tipo metal-escória são predominantemente controladas por transporte de massa, porém, depende também da temperatura assim, investigações adicionais são necessárias. Até porque, em muitos casos, o mecanismo muda em função da temperatura. O fato é que independentemente do tipo de controle, seja químico ou por difusão as equações para ajuste cinético em ambas as situações são similares e em grande número de processos metalúrgicos,

ajustam-se bem. Assim, o uso da Equação genérica 3 foi testada e mostrou-se adequada.

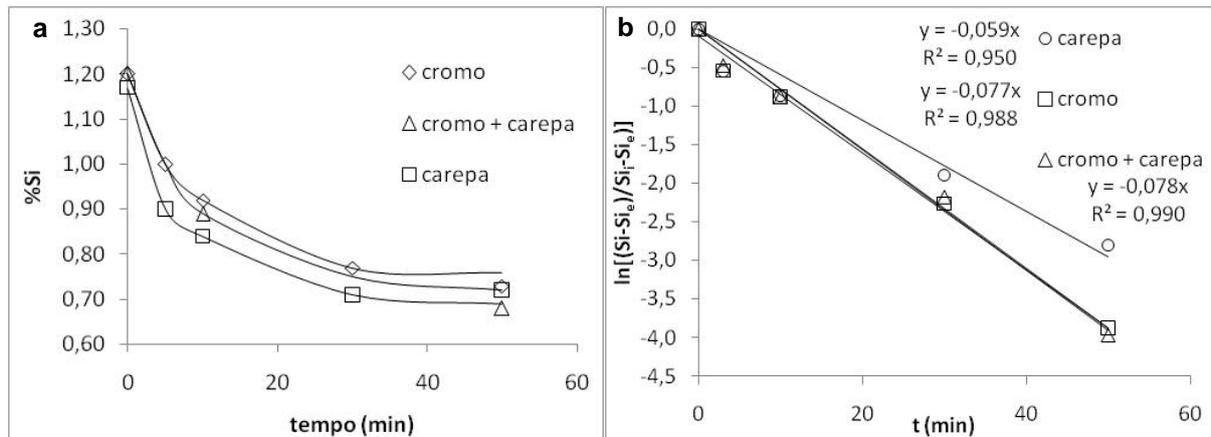


Figura 3. Cinética de remoção do silício (a) porcentagem de Si em função do tempo; e (b) ajuste cinético conforme a Equação 3.

Para tentar entender porque a cinética foi mais favorável para remoção do Si usando somente a carepa, foi obtido através do software termodinâmico *Thermocalca* a curva *liquidus* considerando-se os resíduos puros. Pela Figura 4 podemos observar que para o resíduo pó de balão, somente 50% de resíduo se funde mesmo sob temperaturas elevadas. É possível notar que na temperatura dos experimentos, as fases presentes são: para a carepa, apenas escória líquida denominada de “líquido”; Já no caso do resíduo contendo cromo existe a presença de várias fases sólidas entre elas o $\text{Fe}_2\text{O}_2 \cdot \text{SiO}_2$. A presença destes compostos e o fato de existir uma menor quantidade de líquido disponível podem justificar a redução na cinética do processo. Até porque, a escória formada em cada situação pode também possuir propriedades físicas diferentes que por sua vez possuem relações diretas com a cinética. Dentre estas propriedades, a viscosidade a qual não foi objeto de estudo neste trabalho.

A Figura 5 mostra como foi a evolução da concentração de cromo no aço para as três situações. O uso do resíduo rico em cromo favorece a conservação deste elemento no banho. A reação 3, provavelmente é uma das que controlam este processo, porém, isoladamente, a mesma não é suficiente para explicar porque o Cr dissolvido no banho não é incorporado na escória. Considerando que a atividade do $\text{Cr}_2\text{O}_{3(s)}$ é sempre igual a 1, cálculos termodinâmicos mostram que a reação abaixo segue da esquerda para direita até que o Cr seja reduzido a valores inferiores a 0,5%, ou até que o FeO esgote. Assim é necessário estudos mais aprofundados para explicar este resultado.



Este resultado é muito importante do ponto de vista operacional, visto que, o uso do resíduo rico em Cr permite a redução do Si sem a perda deste importante elemento trazendo assim, ganhos relacionados ao menor consumo de ferro ligas e também com o aproveitamento do resíduo.

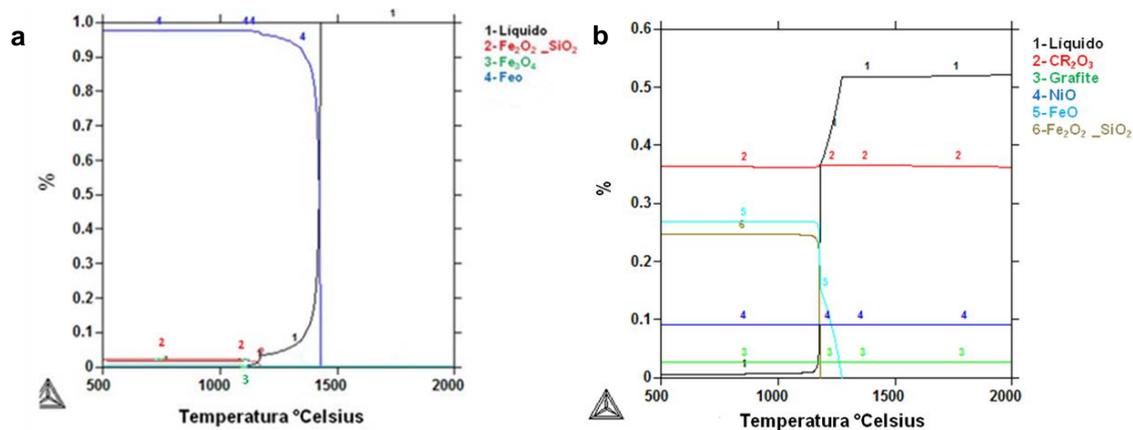


Figura 4. Fração molar de líquido e outros compostos em função da temperatura (a) resíduo carepa; e (b) pó de balão.

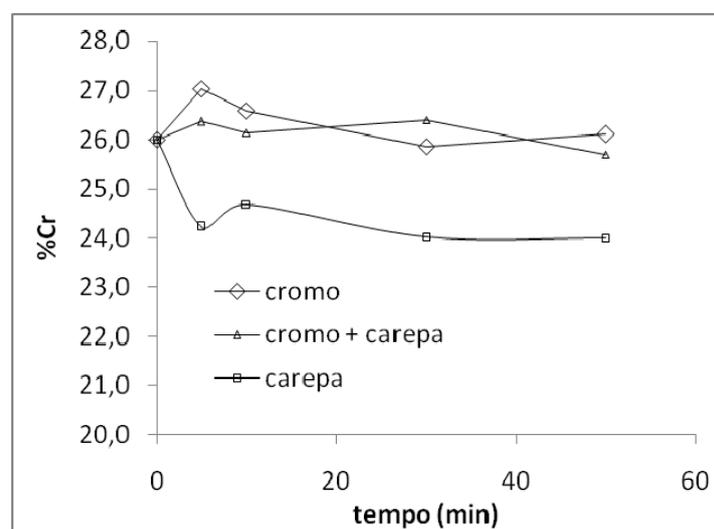


Figura 5. Evolução da concentração de cromo em função do tempo.

4 CONCLUSÃO

Mediu-se a cinética de dessiliciação de um aço inoxidável austenítico utilizando-se resíduos ricos em FeO e Cr_2O_3 e foi ajustado um modelo cinético com sucesso. O uso de resíduos ricos em Cr pode ser uma alternativa a se aplicar industrialmente para remover Si mantendo a presença do Cr no banho, logo, melhor rendimento.

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 BAYER, A.M.; TELEDYNE, V.; WALTON, L.R. Specialty Steels and Heat-Resistant Alloys. In: ASM INTERNATIONAL. Metalshandbook. Metals Park, 1990. v. 1, p. 1763.

- 2 PADILHA, A.F.; GUEDES, L.C. Aços inoxidáveis austeníticos, microestrutura e propriedades. Hemus, 2004. 170p.
- 3 NARITA, K; MAKINO, T.; MATSUMOTO, H.; HIKOSAKA, A.; KATSUDA, J.: Oxidation mechanism of silicon in hot metal. Transactions of Iron and Steel Institute of Japan, (1983), 1722-1729.
- 4 TURKDOGAN, E.T.: Fundamentals of steelmaking, New York: Ashgate, 1996.
- 5 ELLIOTT, F. Thermochemistry for Steelmaking, Addison-Wesley, London, (1960).
- 6 W.T. LANKFORD ET AL. The making, shaping and treating of steel. 10th ed., Association of Iron and Steel Engineers, Pittsburgh, (1985)
- 7 T. A. ENGH. Principles of Metal Refining, Oxford University Press, (1992)
- 8 FRUEHAN, R. J. The making, shaping and treating of steel, 11ª Edição, Steelmaking and Refining Volume, AISE Steel Foundation. Pittsburg, 1998.
- 9 OLIVEIRA, J.R. Redução do MnO Pelo Carbono Dissolvido no Banho, e Pelo Carbono Sólido na Escória. Tese de Doutorado Apresentado à, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.
- 10 YOU XIANG-MI, YANG NING-CHUAN, WU LING, DIAO JIANG, The necessity of hot metal desiliconization process. Procedia Earth and Planetary Science (2011) 116 – 121.
- 11 DE MEDEIROS, R. D.; SANTOS, R. B.; FORNAZIER, T. L.; RAMOS, S. V.; DE OLIVEIRA, J. R.; VIEIRA, E. A.: Cinética de remoção do Si e outros elementos químicos de um aço inoxidável através do uso de carepa. In: 42º Seminário de Aciaria Internacional, ABM, Salvador – BA, São Paulo, (2011).