

DESOXIDAÇÃO DO AÇO EM FORNO ELÉTRICO BÁSICO (*) (**)

Engdo. Luiz C. Corrêa da Silva (***)

O processo elétrico básico é, do ponto de vista metalúrgico, o mais completo e elástico entre os processos de fabricação de aço. Entre outras, têm ele a grande vantagem de permitir uma perfeita desoxidação do metal.

Como sabemos, diz-se que um banho está *oxidado* quando ele contém teor relativamente alto de FeO dissolvido. Para eliminar este óxido, dispõe o metalurgista dos seguintes elementos:

a) *Controle da escória* — Procura-se constituir uma escória redutora (em menor ou maior grau) que auxilie a eliminação do FeO do banho e impeça a ulterior oxidação deste pelo oxigênio do ar.

A escória redutora é uma mistura de cal, coque moído (= 25 mesh) e fluorita (CaF_2). A cal é a base, o coque o elemento redutor e a fluorita um fluidificante enérgico. Todos esses materiais devem ser isentos de humidade. A mistura é preparada em proporção que depende da escória desejada (levemente redutora ou fortemente carbonetada). A mistura que tem dado bom resultado no I.P.T. é a seguinte:

35 kg de cal

7 kg de coque moído

4 kg de fluorita

(Para forno de uma tonelada)

Uma tal mistura produziria uma escória “empelotada”, não fosse a sílica formada pela ação desoxidante do silício adiciona-

(*) Trabalho apresentado à Primeira Reunião Geral da ABM, São Paulo, 27 de abril de 1944.

(**) Este trabalho é parte de um trabalho apresentado pelo autor como estagiário da Bolsa de Estudos “José Thomaz Junior” durante o ano de 1943 na Usina de Metalurgia do I.P.T.

(***) Sócio-estudante da ABM, assistente-aluno do Instituto de Pesquisas Tecnológicas, São Paulo.

do (ferro-silício). Esta sílica ajuda a formar uma escória de consistência apropriada.

Quanto ao poder redutor da escória, ela pode ser mantida fracamente redutora (branca, contendo mui pouco C) ou fortemente carbonetada (cinzenta, contendo apreciável quantidade de CaC_2 , carboneto de cálcio). Esta segunda é muito mais ativa na eliminação do enxofre e do FeO , mas pode causar uma absorção de carbono não desejável.

A manutenção da escória conveniente é baseada nos seguintes fatores:

- A cal aumenta a basicidade e a viscosidade.
- O carvão aumenta o poder redutor, formando carboneto de cálcio CaC_2 .
- A fluorita aumenta a fluidez. (Esta ação está, no entanto, condicionada à presença de SiO_2).

A mistura de cal, coque e fluorita é lançada dentro do forno logo que se julgar terminada a recarbonetação ou logo depois de retirada a 1a. escória. Desde que a temperatura seja suficientemente elevada, em cerca de 10 a 15 minutos a nova escória estará formada.

Poder desoxidante do carbono — O carbono presente na escória ou adicionado ao banho é um elemento fortemente redutor, principalmente à temperatura elevada. O FeO do banho vai, portanto, reagir com o carbono (da escória ou do banho) e atua, assim, como desoxidante. A reação pode ser considerada como sendo a seguinte:



(o carbono da escória atuará também segundo essa reação, após dissolver-se no metal).

O equilíbrio da reação acima seria, teoricamente, dado pela relação:

$$\frac{(\text{C})_b \cdot (\text{FeO})_b}{(\text{CO})_g \cdot (\text{Fe})} = K_{T,p}$$

Considerando a reação no interior do banho pode-se tomar:

$$(\text{CO})_g = 1 \text{ Atm.}$$

(Fe), concentração do ferro, pode ser tomada como igual a 1, sem erro apreciável. Tem-se então:

$$(C)_b \cdot (FeO)_b = K_T$$

Teoricamente o valor da constante K_T só deveria depender da temperatura. Calculado, por considerações termodinâmicas, o seu valor seria:

$$K_{1600^\circ C} = 0,0100 \text{ (segundo Herty, para concentrações em porcentagem).}$$

$$K_{1580^\circ C} = 0,0110 \text{ (segundo Vacher).}$$

No entanto verifica-se experimentalmente um afastamento em relação ao equilíbrio teórico. K_T varia também com o teor de carbono e pode aproximadamente ser escrita:

$$K_{1600^\circ C} = 0,0100 + \frac{1}{11} \cdot (C)_b$$

No gráfico (fig. 1) acham-se representadas as curvas correspondentes às concentrações em equilíbrio. Uma é a curva teórica, outra a curva experimental, de Fetters - Chipman. Esta rege, evidentemente, o poder desoxidante do carbono. Vê-se que o mínimo teor em FeO que se pode obter com o carbono é de cerca de 0,10% a 1600° C. O carbono é, portanto, um desoxidante relativamente fraco.

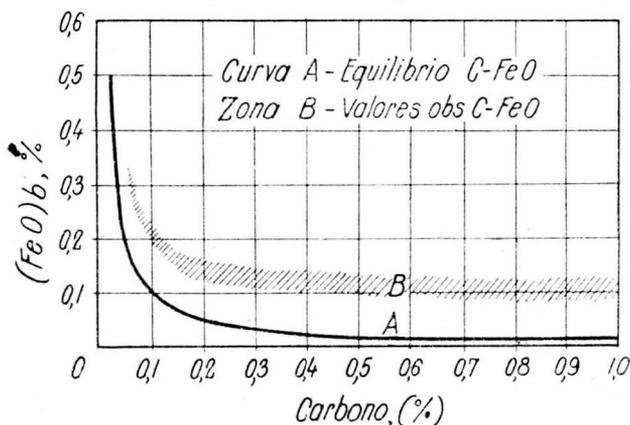
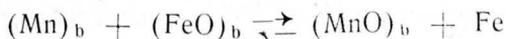


Fig. 1 — Equilíbrio C-FeO, no banho (Larsen-Controlling Open Hearth Steel Making-U.S.S.)

b) *Desoxidação pelo manganês* — A reação de desoxidação pelo Mn é a seguinte:



Na 2a. fase (reduzora) a escória é praticamente isenta de MnO e por isso a reação prossegue até ser atingido um valor muito baixo para o produto:

$$(\text{FeO})_b \cdot (\text{Mn})_b$$

Esse valor será uma constante para cada temperatura. Tem-se então:

$$(\text{FeO})_b \cdot (\text{Mn})_b = K_T$$

Herty, baseado em dados experimentais indica uma série de valores para esse produto.

No gráfico (fig. n.º 2) estão representadas as concentrações em equilíbrio para algumas temperaturas.

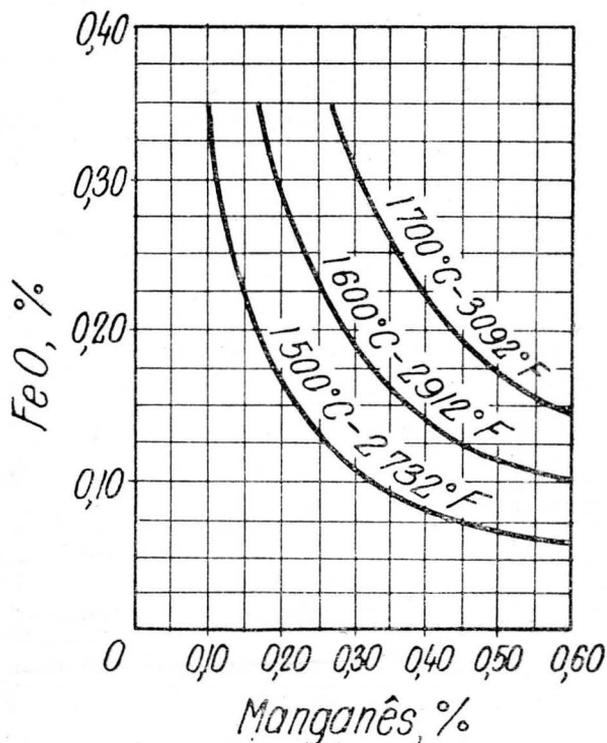


Fig. 2 — Equilíbrio Mn-FeO, no banho (Herty-The Physical Chemistry of Steel Making)

Esse gráfico permite avaliar o poder desoxidante do Mn que é da ordem de grandeza do do carbono.

Quando o carbono deve ser baixo o manganês exerce então uma função desoxidante, além das suas outras funções habituais.

c) *Desoxidação pelo silício* — A desoxidação pelo Si faz-se segundo a reação:



cujo equilíbrio pode ser expresso pela relação:

$$(\text{Si})_b \cdot (\text{FeO})_b^2 = K_T$$

O valor de K_T para $T = 1600^\circ \text{C}$ foi calculado por Chipman e determinado experimentalmente por Herty. Baseado neste último valor Chipman recalculou o valor de K_T , indicando a relação:

$$\log K_T = -\frac{30.200}{T} - 12,3$$

O gráfico (fig. n.º 3) apresenta os valores que satisfazem à equação.

$$(\text{Si})_b (\text{FeO})_b^2 = K_T$$

para $T = 1500^\circ \text{C}$, 1600°C e 1700°C .

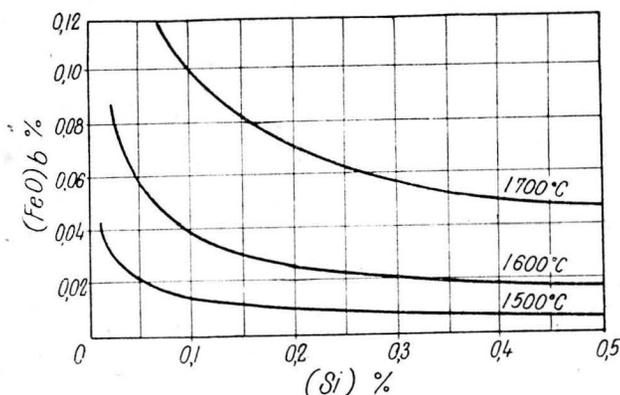


Fig. 3 — Equilíbrio Si-FeO, no banho (Chipman-Transactions of the American Society for Metals).

Vê-se que, por exemplo, para $(\text{Si})_b = 0,25\%$ o teor de $(\text{FeO})_b$ será a 1600°C : $(\text{FeO})_b = 0,025\%$.

Note-se que o aumento da temperatura dificulta a desoxidação do banho pelo silício e, também, que este elemento é um desoxidante muito mais enérgico que o manganês e o carbono.

d) *Desoxidação pelo alumínio* — Dos desoxidantes comuns o alumínio é o mais enérgico, muito mais que o silício. Adicionado ao banho reage imediatamente com o FeO presente:



A reação é praticamente irreversível. A alumina formada é insolúvel no ferro líquido e vai passar a constituir inclusões. O equilíbrio da reação será dado por:

$$K_T = \frac{(\text{Al})_b^2 (\text{FeO})_b^3}{(\text{Al}_2\text{O}_3)_b \cdot (\text{Fe})_b^3}$$
 onde $(\text{Al})_b =$ alumínio residual após desoxidação.

A solução de Al_2O_3 no metal pode ser considerada saturada; portanto $(\text{Al}_2\text{O}_3)_b =$ constante.

Ter-se-á então:

$$K_T = (\text{Al})_b^2 \cdot (\text{FeO})_b^3$$

Nenhuma determinação experimental do teor de FeO residual em presença de alumínio, deu resultado consistente. A constante K_T , por isso, só pode ser calculada. Isto é feito partindo da variação de energia livre na reação. Chipman calculou a expressão que dá o valor de K_T em função da temperatura:

$$K_{1500^\circ\text{C}} = 1 \times 10^{-14}$$

$$K_{1600^\circ\text{C}} = 7 \times 10^{-13}$$

$$K_{1700^\circ\text{C}} = 4 \times 10^{-11}$$

$$\text{pois } \log K_T = - \frac{62.700}{T} + 21,35$$

No gráfico (fig. n.º 4) acham-se representados os teores residuais de $(\text{FeO})_b$ e $(\text{Al})_b$ em equilíbrio.

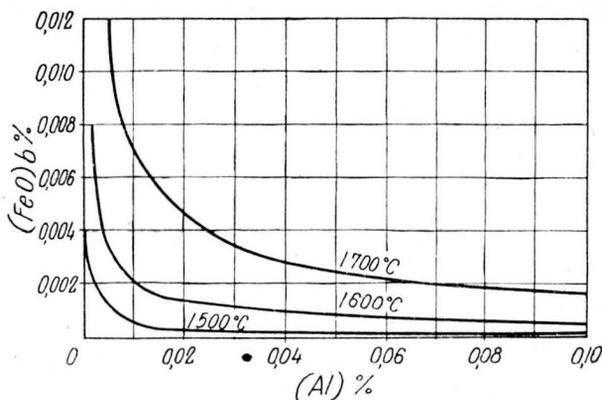


Fig. 4 — Equilíbrio Al-FeO, no banho (Chipman-Transactions of the American Society for Metals).

Vê-se que o poder desoxidante do alumínio é extraordinariamente maior que o do silício. Sua adição elimina praticamente todo o $(\text{FeO})_b$. Com efeito, vê-se que a 1600°C um banho com teor residual de

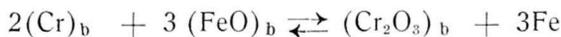
$$(\text{Al})_b = 0,03\%$$

conterá aproximadamente

$$(\text{FeO})_b = 0,001\% \text{ dissolvido.}$$

Devido a ser facilmente oxidado o alumínio só é adicionado alguns minutos antes de vaziar, ou então na panela. É adicionado puro ou sob forma de liga com Ca, Mn, etc.

e) *Outros desoxidantes - Efeito do Cromo* — quando presente atua também como um desoxidante segundo a reação:



O equilíbrio seria dado por:

$$K_T = \frac{(\text{FeO})_b^3 \cdot (\text{Cr})_b^2}{(\text{Cr}_2\text{O}_3)_b}$$

e como $(\text{Cr}_2\text{O}_3)_b$ pode ser considerado constante, teremos:

$$K_T = (\text{FeO})_b^3 \cdot (\text{Cr})_b^2$$

Chipman calculou o valor de K_T a partir da variação de energia livre da reação. Para 1500°C , 1600°C e 1700°C ter-se-á:

$$K_{1500^{\circ}\text{C}} = 16 \times 10^{-4}$$

$$K_{1600^{\circ}\text{C}} = 3,1 \times 10^{-2}$$

$$K_{1700^{\circ}\text{C}} = 0,4$$

$$\text{pois } \log K_T = - \frac{41.050}{T} + 20,4$$

No gráfico (fig. n.º 5) acham-se representados os valores de $(\text{Cr})_b$ e $(\text{FeO})_b$.

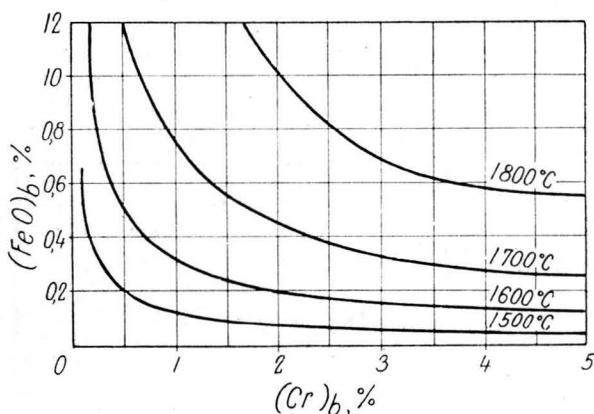
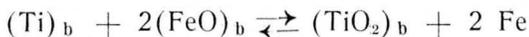


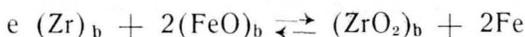
Fig. 5 — Equilíbrio Cr-FeO, no banho (Chipman-Transactions of the American Society for Metals).

Verifica-se que quanto mais elevada a temperatura tanto menos cromo será oxidado a Cr_2O_3 . Isto é importante quando se deseja evitar a perda de cromo.

Titânio, zircônio e vanádio. — Ha insuficiência de dados em relação ao equilíbrio desses elementos com o $(\text{FeO})_b$. Chipman por considerações termodinâmicas determinou as constantes de equilíbrio das reações:

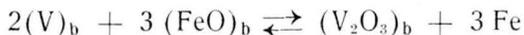


$$K_T = (\text{Ti})_b \cdot (\text{FeO})_b^2 \text{ sendo } \log K_T = - \frac{33.000}{T} + 12,52$$



$$K_T = (\text{Zr})_b \cdot (\text{FeO})_b^2 \text{ sendo } \log K_T = - \frac{41.500}{T} + 12,81$$

Vê-se que o titânio é um excelente desoxidante pouco mais forte que o silício e que o zircônio tem poder desoxidante da ordem do alumínio.



$$K_T = (V)_b^2 \cdot (FeO)^3 \text{ sendo } \log K_T = -\frac{56.700}{T} + 21,1$$

De todos esses elementos o alumínio é, portanto, o mais potente desoxidante. No gráfico (fig. n.º 6) acham-se indicados os poderes desoxidantes dos elementos a 1600° C, segundo Chipman.

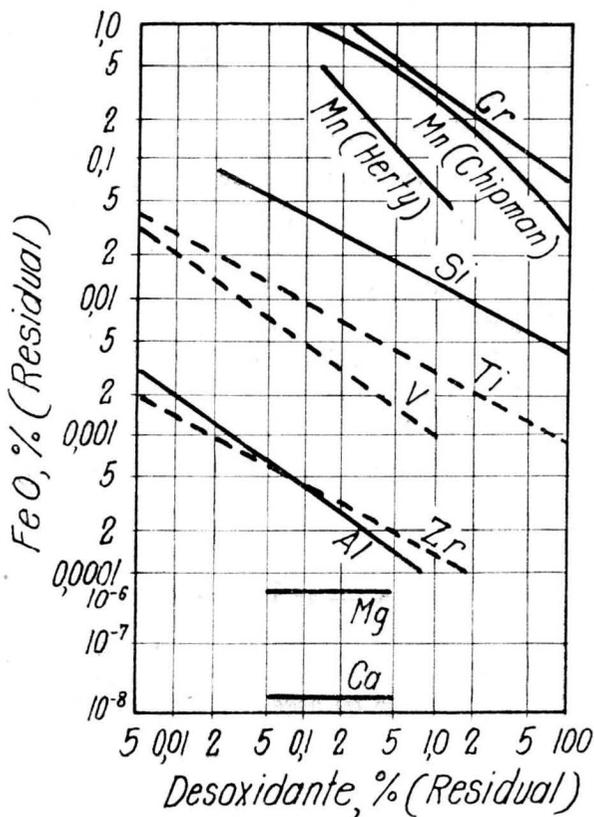


Fig. 6 — Equilíbrio do FeO no banho, com vários elementos (Chipman-Trans. Am. Soc. Metals).

A curva relativa a Mn foi modificada de modo a ficar de acôrdo com os valores indicados por Herty.

Note-se o extraordinário poder desoxidante dos elementos alcalino-terrosos.

Os elementos Ti, Zr e V são adicionados na forma de ferroligas. O Ca é frequentemente usado na forma de liga com Al e Si, com Mn e Si, etc.

ELIMINAÇÃO DAS INCLUSÕES

Estudamos os meios de que dispõe o metalurgista para efetuar a redução do FeO dissolvido no aço líquido. Vimos que essa redução pode ser mais ou menos completa, dependendo da natureza e da quantidade do desoxidante usado. Há a substituição do FeO solúvel no banho por outros óxidos e anidridos insolúveis. Se estes materiais não metálicos não forem eliminados do banho, o aço apresentar-se-á, após solidificação, com muitas inclusões.

A qualidade do aço (em termos de *homogeneidade* e *propriedades*) será muito prejudicada. E' necessário, portanto, garantir a eliminação dos produtos da desoxidação.

As inclusões sendo imiscíveis e de menor peso específico que o aço subirão à escória, a ela incorporando-se.

Lei de Stokes — Esta lei refere-se à velocidade com que ascende num meio líquido uma partícula imiscível e de menor peso específico. Segundo a lei de Stokes a velocidade de ascensão é dada por:

$$V = K \frac{2}{9n} r^2 (p' - p)$$

onde V = velocidade de ascensão da partícula

n = viscosidade do meio líquido

r = raio da partícula

p' = peso específico do líquido

p = peso específico da partícula

K = constante de proporcionalidade.

Aplicando-se a relação acima ao caso de inclusões não metálicas no aço líquido, vê-se que a escorificação dessas inclusões é mais rápida:

1. quando o meio tiver baixa viscosidade. No caso do aço, portanto, altas temperaturas favorecerão a escorificação. Banhos de grande viscosidade, produzida por baixa temperatura ou pela natureza e teor dos elementos presentes, terão tendência a conservar maior quantidade de inclusões.

2. quando as partículas tiverem grandes dimensões (relativamente). É preciso, portanto, favorecer a formação de inclusões de baixa tensão superficial, que coalesçam e formem partículas de grande diâmetro. Procura-se, então, formar inclusões de baixo ponto de fusão, visto que, para os materiais não metálicos usualmente presentes no aço como inclusões, pode-se considerar a tensão superficial em relação direta com a fluidez.

A influência dos pesos específicos é praticamente constante no caso de inclusões no aço e não precisa ser levada em conta.

MATERIAIS NÃO METÁLICOS PRESENTES APÓS DESOXIDAÇÃO

a) *Desoxidação pelo manganês*

Quando se adiciona somente manganês formam-se no aço inclusões constituídas por misturas homogêneas de FeO e MnO. Estes óxidos são miscíveis em qualquer proporção; a relação entre o FeO e o MnO vai depender simplesmente da quantidade de Mn adicionado e da quantidade de FeO existente no banho. Se a quantidade de Mn adicionada é pequena forma-se inicialmente uma inclusão de MnO que, em seguida, começa a absorver FeO do banho, de acordo com a lei da distribuição. Resultam inclusões globulares de tamanho relativamente grande, facilmente escorificáveis. No gráfico (fig. n.º 7) está representado o sistema FeO-MnO.

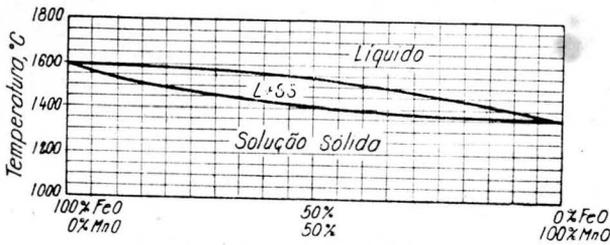


Fig. 7 — Sistema FeO-MnO (Herty-Physical Chemistry of Steel Making)

Vê-se que o ponto de fusão do FeO puro é 1370° C o do MnO puro 1590° C.

Até cerca de 0,70% de Mn residual as inclusões são do tipo mencionado: globulares, de tamanho relativamente grande. Após solidificação apresentam-se não cristalizadas.

Acima de 0,70% Mn as inclusões, ricas em MnO, têm ponto de fusão mais alto e após solidificação apresentam-se com estrutura cristalina.

Em conclusão — a desoxidação do aço pelo Mn produz inclusões fusíveis, coalescendo facilmente (Isso até Mn residual = 0,70%).

b) Desoxidação pelo silício

Sabemos que o silício reduz o FeO e passa a SiO_2 . Em presença de FeO, em excesso, vai formar-se silicato de ferro. Se o excesso de FeO for maior ainda a inclusão de silicato ferroso absorve FeO do banho, procurando atingir o equilíbrio com este.

A sequência seria, portanto, para teores crescentes de silício:



No gráfico (fig. n.º 8) acha-se representado o sistema $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$.

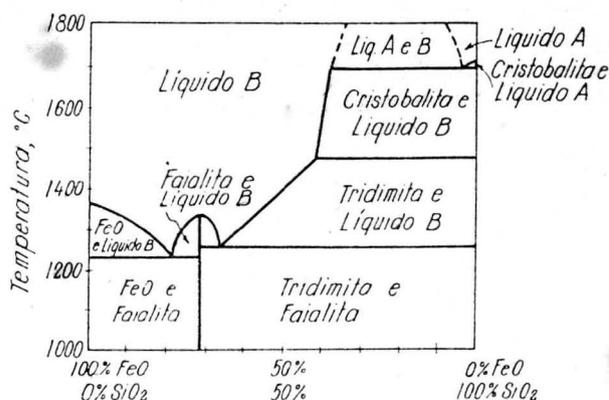


Fig. 8 — Sistema FeO-SiO_2 (Herty-Physical Chemistry of Steel Making)

Vê-se que inclusões com teor de sílica até cerca de 60% têm ponto de fusão mais baixo que o Fe. São fusíveis e coalescem em partículas globulares de diâmetro relativamente grande. Acima de 60% de SiO_2 o ponto de fusão se eleva rapidamente; as inclusões formadas quando se adiciona um grande excesso de Si são vítreas e constituídas quasi somente de sílica. Coalescem muito dificilmente sendo, portanto, de eliminação mais demorada.

Herty realizou investigações em torno da natureza das inclusões formadas quando se desoxida o aço com quantidades variáveis de silício. Quando nenhum desoxidante é adicionado, as inclusões, após solidificação, são constituídas por FeO primitivamente em solução. Apresentam-se em grande número, sendo globulares e de pequeno tamanho. Adicionando silício de modo a obter um teor residual de cerca de 0,03% Herty verificou que as inclusões, apresentavam-se como grandes glóbulos de silicato ferroso. Com cerca de 0,16% de silício residual, ao lado destas aparecem outras inclusões também globulares mas transparentes (vítreas) constituídas quasi somente por SiO_2 . Para maiores teores de silício apenas este último tipo de inclusão foi observado. Deve-se notar que seu tamanho é muito menor que o das inclusões de silicato ferroso.

Evidentemente, a natureza das inclusões depende não só do teor residual de silício como também do teor inicial de FeO dissolvido no aço.

c) *Desoxidação simultânea pelo silício e pelo manganês.*

A adição de silício e manganês simultaneamente, acarreta a formação de silicatos duplos (Mn e Fe). O sistema MnO-SiO₂ é muito semelhante ao sistema FeO-SiO₂ (como se pode ver comparando a Fig. 9 à Fig. 8).

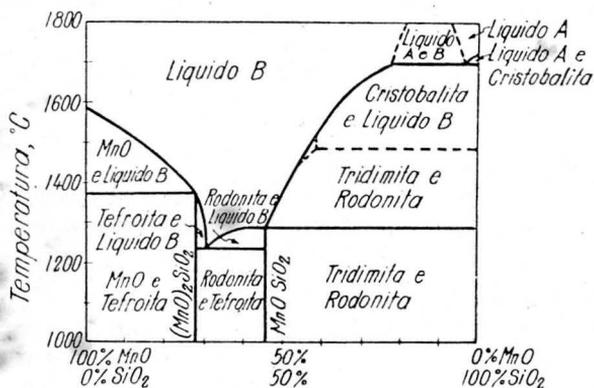


Fig. 9 — Sistema MnO-SiO₂ (Herty-Physical Chemistry of Steel Making)

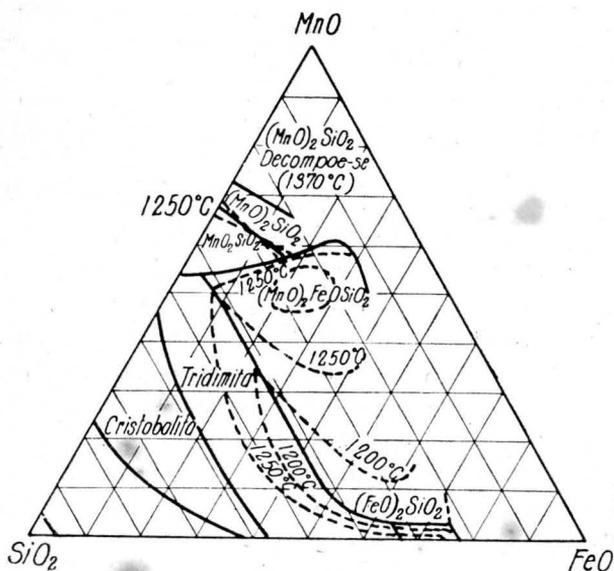


Fig. 10 — Sistema FeO-MnO-SiO₂ (Herty-Physical Chemistry of Steel Making)

Em ambos os sistemas, o ponto de fusão mais baixo, é 1230°C, correspondendo a 78% FeO e a 68% MnO. No sistema ternário MnO-FeO-SiO₂, aparecem, no entanto, composições com ponto de fusão ainda mais baixo. (Vide gráfico da fig. n.º 10)

O emprego de manganês e silício simultaneamente, como de-oxidantes, permite a formação de compostos mais fusíveis; resultam, por coalescimento, partículas de grande tamanho, que podem ser mais rapidamente eliminadas.

A proporção ótima entre o silício e o manganês foi estudada por Herty, que indica os seguintes valores: (empregando liga Fe-Mn-Si).

Relação Mn/Si na liga	Tamanho médio das inclusões maiores
1,25	15 (cm x 10 ⁻⁴)
1,98	29
2,78	292
3,60	297
4,18	367
8,70	39
15,90	12

Conclue-se que para a obtenção de inclusões muito fluidas, que coalescem facilmente, pode-se empregar uma liga em que a relação Mn/Si seja de cerca de 3 a 4.

O emprego de ferro manganês e ferro silício não parece dar tão bons resultados quanto uma liga contendo Mn e Si. Formam-se então inclusões de vários tipos, havendo muitas de pequeno tamanho constituídas quasi só por SiO₂.

d) *Desoxidação pelo alumínio*

O produto da reação entre o alumínio e o FeO é, como sabemos, a alumina (Al₂O₃). Do mesmo modo que no caso do manganês e do silício, se insuficiente alumínio é adicionado, a alumina formada vai ser escorificada pelo (FeO)_b residual. Formam-se então inclusões de aluminato de ferro. O sistema Al₂O₃-FeO apresenta um ponto em que a fusão se dá a cerca de 1480° C. Esse mínimo corresponde a 55 a 60% de Al₂O₃. As inclusões resultantes são menores que no caso do silicato de ferro e coalescem com dificuldade. Quando, porém, se adiciona um excesso de alumínio, praticamente todo o óxido de ferro é reduzido,

formando-se então uma finíssima suspensão de alumina (Al_2O_3) no banho líquido. Tais inclusões, de tamanho extremamente reduzido e em grande número, não coalescem senão muito dificilmente. Após solidificação apresentam-se disseminadas por todo o metal.

CONCLUSÕES

Do que foi dito conclue-se que a desoxidação não é um fenômeno puramente químico (redução do FeO); vimos que este pode ser eliminado *tambem por "arrastamento", combinado à sílica ou alumina, ou dissolvido nas inclusões de óxido de manganês, silicatos e aluminatos*. Vimos que é até importante a presença de $(FeO)_b$ residual para facilitar a escorificação dos produtos da desoxidação.

Quando se desejar obter um aço não somente "morto" (killed), como também com muito baixo teor em FeO , pode-se levar a desoxidação mais longe adicionando excesso de silício. Joga-se então com o equilíbrio $Si-(FeO)_b$.

Se ainda for desejável uma desoxidação mais completa, tendo em vista obter um aço praticamente isento de FeO , recorre-se então ao alumínio. (Eventualmente zircônio ou titânio). O alumínio, no entanto, só deve ser adicionado após completa desoxidação com silício. Com efeito, visto que não se pode esperar a escorificação das inclusões de alumina (porque isso acarretaria nova oxidação do banho) procura-se reduzir a quantidade delas a um mínimo.