

# USO DE CAREPA DE LINGOTAMENTO CONTÍNUO PARA REDUZIR Si EM AÇOS AUSTENÍTICOS CROMO-NÍQUEL<sup>1</sup>

*Jonas Dias de Carvalho<sup>2</sup>*

*Elizangela de Jesus Bianchi<sup>2</sup>*

*José Roberto de Oliveira<sup>3</sup>*

*Ramiro da Conceição do Nascimento<sup>3</sup>*

*Estéfano Aparecido Vieira<sup>4</sup>*

## **Resumo**

Buscando desenvolver uma nova liga para fundição de grelhas de aço inox que atendam as exigências físicas e químicas a que são expostas nos fornos de pelotização, faz-se necessário refundir grelhas sucata e adicionar cerca de 13% de manganês. Visando a adequação da composição química deste novo aço buscou-se reduzir o percentual de silício. Para chegar ao resultado esperado utilizou-se as seguintes técnicas: i) fusão do aço ASTM 297 HH e posterior adição de carepa de lingotamento rica em FeO; ii) análise química usando espectrometria de massa. Os resultados mostraram que é possível remover o silício do aço, sem haver perdas significativas de cromo. Este resultado é muito promissor para o desenvolvimento da nova liga associado a um custo reduzido.

**Palavras-chave:** Grelha de pelotização; Aço ASTM 297 HH; Silício.

## **SCALE FROM CONTINUOUS CASTING USE TO REDUCE Si IN NICKEL-CHROMIUM AUSTENITICS STEELS**

### **Abstract**

Searching to develop a new alloy for casting grates with chemical and physical resistance when exposed in pelletizing furnace environment, becomes necessary melts grates scrap (ASTM A297) with addition of 13% manganese. To adapt chemical composition of new steel, it is necessary reduce percentage of silicon. To reach result expected were used the follows techniques: i) melt of steel ASTM 297 HH with addition of continuous casting scale ii) chemical analysis using mass spectrometer. Results showed that is possible remove silicon from the steel without significant chromium losses. This result is very promising to the development of the new alloy with lower cost.

**Key words:** Pelletizing grate; ASTM A297 HH steel; Silicon.

<sup>1</sup> *Contribuição técnica ao 40º Seminário de Aciaria – Internacional, 24 a 27 de maio de 2009, São Paulo, SP, Brasil.*

<sup>2</sup> *Tecnólogo em Metalurgia e Materiais – CEFET – ES.*

<sup>3</sup> *Doutor em Metalurgia e Materiais – CEFET – ES.*

<sup>4</sup> *Doutor em Metalurgia e Materiais – CEFET – ES. [estefanovieira@cefetes.br](mailto:estefanovieira@cefetes.br)*

# 1 INTRODUÇÃO

Aço inoxidável é uma liga de Fe contendo no mínimo 10,5% de Cr. Os primeiros aços inoxidáveis começaram a ser desenvolvidos por volta de 1910. A produção comercial iniciou-se nos 20 nos Estados Unidos. Os aços inoxidáveis muito evoluíram até os dias atuais e as novas tecnologias foram impulsionadas principalmente pela indústria petrolífera, aeronáutica, a criogenia e até mesmo o desenvolvimento bélico mundial. A expressão aço inoxidável, como é usualmente conhecida nos dá uma idéia de um material que não se destrói mesmo quando submetido aos mais violentos abusos. Na verdade este tipo de aço não é eterno e sim apresenta geralmente uma maior resistência à corrosão, quando submetido a um determinado meio ou agente agressivo.<sup>(1,2)</sup> Apresenta também uma maior resistência à oxidação a altas temperaturas em relação a outras classes de aços. A resistência à oxidação e corrosão do aço inoxidável se deve principalmente a presença do cromo, que acima de 12% e em contato com o oxigênio, permite a formação de uma película denominada camada passiva, composta por um óxido hidratado à base de Fe e Cr, que impede o transporte de oxigênio da atmosfera para o metal. Esta camada é aderente, transparente, impermeável e insolúvel nos meios corrosivos usuais. Assim podemos definir como aço inoxidável o grupo de ligas ferrosas resistentes à oxidação e corrosão, que contenham no mínimo 12% de cromo.

## 1.1 Classificação dos Aços Inoxidáveis Trabalháveis Mecanicamente

Em função das concentrações de cromo, níquel e carbono, os aços inoxidáveis podem ser classificados em cinco grupos: i) martensíticos, ii) ferríticos, iii) austeníticos, iv) duplex (ferrítico-austeníticos) e v) endurecíveis por precipitação.

*Martensíticos:* essencialmente, são aços que possuem a estrutura ccc distorcida devido a condição de têmpera. São ligas de ferro que contém de 10,5% a 18% de cromo e de 0,08% a 1,10% de carbono não podendo exceder 1,2%. As concentrações de Cr e C são balanceadas de tal forma que garanta-se uma estrutura martensítica após a têmpera. Este tipo de aço pode atingir diversos graus de dureza conforme a variação sofrida pelas condições de aquecimento e resfriamento (tratamento térmico). Devido à presença da estrutura martensítica estes aços são caracterizados pela alta dureza e fragilidade. São ligas de difícil ataque pela corrosão atmosférica. São ferromagnéticos, apresentam baixa trabalhabilidade quando comparado com as demais classes. Quando o carbono é mais elevado é uma liga de difícil soldabilidade devido a formação de martensita no resfriamento.

*Ferríticos:* neste caso tem-se de 10,5% a 30% de cromo e cerca de 0,12% de carbono. Apresentam uma estrutura macia, tenaz e altamente homogênea. Esta liga não pode ser endurecida por tratamento térmico e são basicamente usados nas condições de recozido. Como a estrutura é mais macia é um material de alta trabalhabilidade. Estes aços são também mais resistentes à corrosão que os aços martensíticos devido ao maior teor de cromo e por isso são efetivamente resistentes à corrosão atmosférica e a soluções fortemente oxidantes. Apresentam também tendência ao crescimento de grão após soldagem, particularmente para seções de grande espessura, experimentando certas formas de fragilidade.

*Austeníticos:* são ligas que contém de 16% a 26% de Cromo. Níquel em até 35% e Manganês até 15%. Uma grande melhoria em muitas propriedades é conseguida com a introdução de Ni como elemento de liga. Consegue-se uma mudança na estrutura, transformando ligas ferríticas ccc em ligas austeníticas fcc e esta estrutura

confere alta resistência e boa tenacidade. Existem variações destes aços onde é acrescentado outros elementos de liga como molibdênio, titânio e nióbio que servem para melhorar a resistência à corrosão minimizando a do tipo intergranular.

**Duplex:** conforme o próprio nome sugere são aços que possuem uma mistura de duas fases, austenítica e ferrítica. A proporção exata de cada fase é função da composição química e do tratamento térmico. Para muitas ligas é designado igual proporção das duas fases quando recozido. Os principais elementos de liga é o Cr e o Ni porém Mo, Cu, Si, W podem ser adicionados com o intuito de controlar a microestrutura conferindo ainda a devida resistência a corrosão. A resistência a corrosão dos aços duplex é equivalente a dos aços austeníticos, porém estes aços possuem maior limite de escoamento logo, maior resistência mecânica. A tenacidade destes aços é entre os aços austeníticos e os ferríticos.

**Endurecíveis por precipitação:** são aços que possuem elementos que podem precipitar na liga melhorando a resistência tais como Cu, Al, Ti. Os aços endurecíveis por precipitação podem ser austeníticos ou martensíticos na condição recozida. No caso dos aços que são austeníticos na condição recozida podem ser transformados em martensíticos através de um tratamento térmico sub zero. Estes aços atingem elevada resistência devido a precipitação na estrutura martensítica.

## 1.2 Aços Inoxidáveis para Fundição

As designações para os aços inoxidáveis para fundição são estabelecidas pela ACI - *Alloy Casting Institute*. A primeira letra da designação indica o tipo de condições a que a mesma será submetida. Usa-se C para ligas que será submetida a ambientes corrosivos e H para ligas que irão trabalhar sob altas temperaturas. A segunda letra indica a quantidade de Ni e Cr contidos na liga conforme mostra a Figura 1.

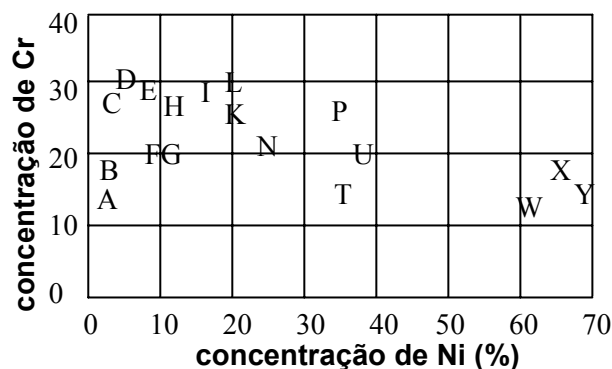


Figura 1. Concentrações de Cr e Ni dos aços inoxidáveis para fundição.<sup>(2)</sup>

O valor que segue a segunda letra indica o máximo de carbono multiplicado por 100. Por fim, se a liga possuir mais algum elemento, ele é indicado pela adição de uma ou mais letras com um sufixo.

**Aços tipo C:** são indicados para trabalhar com líquidos corrosivos e todos eles possuem Cr superior a 11% e a maioria possui de 1% até 30% de Ni. A adição conjunta de Ni e Cr melhoram a ductibilidade destes aços. O aumento do Ni melhora a resistência à corrosão em soluções de cloro e ácidos fracamente oxidantes. A adição de Mo melhora a resistência ao ataque por pits em soluções de cloro. O Mo estende também a faixa de passividade em soluções com baixas características de oxidação. A adição de Cu nos aços do tipo duplex, produzem ligas que podem endurecer por

precipitação logo, com maior resistência. A adição do Cu em um aço do tipo monofásico austenítico aumenta a resistência a corrosão em ambientes contendo ácido sulfúrico. No caso de aços Cr-Ni, a resistência em ambientes onde o ataque é do tipo intergranular pode ser melhorada diminuindo-se a concentração de C.

*Aços tipo H:* são aqueles capazes de resistir a ambientes sob altas temperaturas continuamente ou intermitentemente. São divididos basicamente em três tipos: i) ligas ferro cromo; ii) ligas ferro cromo níquel e iii) ligas ferro níquel cromo. Estas especificações são atribuídas em função da composição química do aço. São ligas que resistem a temperaturas a partir de 650<sup>o</sup>C até 1090<sup>o</sup>C e a composição química é semelhante a dos aços resistentes a ambientes corrosivos exceto pelo seu alto teor de C. Na Tabela 1 são apresentadas as composições químicas conforme as designações dadas pela ACI.

**Tabela 1.** Composições dos aços inoxidáveis para fundição resistentes ao calor tipo H<sup>(2)</sup>

Designação ACI	Especificação ASTM	Composição %			
		C	Cr	Ni	Si(máx)
HÁ	A217	0,20 máx	8-10	...	1,00
HC	A297, A608	0,50 max	26-30	4 max	2,00
HD	A297, A608	0,50 max	26-30	4-7	2,00
HE	A297, A608	0,20-0,50	26-30	8-11	2,00
HF	A297, A608	0,20-0,40	19-23	9-12	2,00
HH	A297, A608, A447	0,20-0,50	24-28	11-14	2,00
HI	A297, A567, A608	0,20-0,50	26-30	14-18	2,00
HK	A297, A351, A567, A608	0,20-0,60	24-28	18-22	2,00
HK30	A351	0,25-0,35	23-27	19-22	1,75
HK40	A351	0,35-0,45	23-27	19-22	1,75
HL	A297, A608	0,20-0,60	18-22	18-22	2,00
HN	A297, A608	0,20-0,50	23-27	23-27	2,00
HP	A297	0,35-0,75	33-37	33-37	2,00
HP-50WZ	....	0,45-0,55	33-37	33-37	2,50
HT	A297, A351, A567, A608	0,35-0,75	33-37	33-37	2,50
HT30	A351	0,25-0,35	33-37	33-37	2,50
HU	A297, A608	0,35-0,75	37-41	37-41	2,50
HW	A297, A608	0,35-0,75	58-62	58-62	2,50
HX	A297, A608	0,35-0,75	64-68	64-68	2,50

Conforme já mencionado, os aços inoxidáveis para fundição são classificados como resistentes ao calor quando são capazes de operar a temperaturas elevadas e estes aços além de serem resistentes às oxidações a elevadas temperaturas, são também muito estáveis logo, possuem resistência ao empenamento, a trincas, a fadiga térmica e a fluência. Dentre os vários aços existentes os da linha HH são os mais utilizadas por conferirem alta resistência associado a alta resistência a oxidação podendo trabalhar em temperaturas de até 1.090<sup>o</sup>C. Devido a estas propriedades esta liga é muito utilizada.

As principais aplicações para estes aços incluem fornos de tratamentos térmicos, turbinas a gás, componentes para motores de aviões, equipamentos militares, fornos para refinaria de petróleo, equipamentos para moagem de cimento, usinas de energia elétrica e enfim, situações onde se tem ambientes oxidantes e com temperatura relativamente elevada.<sup>(3,4)</sup> No caso da liga HH (26Cr-12Ni) ela faz parte de aproximadamente um terço da produção total de ligas resistentes ao calor. Basicamente

mente é do tipo austenítica e mantém uma considerável parte do carbono em solução, contudo, podemos ter a presença de carbeto, da ferrita que é dútil e magnética, e também a presença da fase  $\sigma$  o qual é dura, frágil e não magnética. Naturalmente a quantidade de cada fase presente será função da composição específica do aço e também da história térmica. Na verdade existem dois tipos distintos de ligas e podem ser: tipo I – ferrítico ou tipo II – totalmente austenítico. Geralmente quando deseja-se alta resistência mecânica opta-se pelo tipo II. Para conseguir-se a estrutura totalmente austenítica o balanço da composição é crítica. No caso destas ligas se estivermos trabalhando com as concentrações de C, N, Mn e Si usuais, a razão entre o cromo e níquel necessário deve obedecer a inequação abaixo:

$$\frac{\%Cr - 16.\%C}{\%Ni} < 1,7$$

No caso do silício e do molibidênio estes definem efeitos na formação da fase  $\sigma$ . Uma concentração de silício acima de 1% é equivalente a uma concentração de cromo três vezes maior e qualquer quantidade de molibidênio equivale a quatro vezes de cromo. Antes de se escolher a liga HH é aconselhável considerar as relações entre a composição química e as faixas de temperatura de operação. Para ligas que serão expostas continuamente a temperaturas acima de 870<sup>0</sup>C existe o risco de ocorrer fragilização ou devido a precipitação de carbeto ou devido a formação da fase  $\sigma$ . Neste caso a composição deve obedecer ao seguinte: C=0,5%, de preferência entre 0,35% e 0,40%; cerca de 10% a 12% de Ni e de 24% a 27% de Cr. Se a liga for projetada para temperaturas inferiores, pode-se trabalhar com um pouco mais de Ni e reduz-se o Cr desde que se conserve o carbono em cerca de 0,40%. Agora se existe a preocupação do material torna-se frágil acima de 870<sup>0</sup>C deve-se evitar utilizar o máximo de Cr com o limite mínimo de Ni.

### 1.3 Uso do Aço HH-A297 para Grelhas

Em fornos para queima de pelotas de minério de ferro é comum o uso de grelhas do aço HH-A297 e estas, são encaixadas entre as vigas dos carros de grelha formando uma grande esteira, com a função de transportar camadas de pelotas para dentro do forno permitindo que haja o fluxo de gases entre as pelotas. O fluxo de gás é importante porque existe uma grande preocupação em reaproveitar o calor vindo das pelotas já sinterizadas por meio de resfriamento e recirculação dos gases quentes. A Figura 2 mostra uma típica peça.



Figura 2. Típica grelha de aço HH-A297

O presente trabalho teve por objetivo viabilizar a fabricação de uma variação do aço HH-A297 onde será acrescentado aproximadamente 13% de Mn. O Si é um elemento limitante e impede o uso de matérias primas mais baratas assim, o objetivo deste estudo é fazer a prévia remoção do Si usando FeO.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Sucata

Para o presente trabalho a liga utilizada foi a sucata de grelha gentilmente cedida pela empresa de fundição ATAÍDE – Serra - ES. Na Tabela 2 é apresentada a composição química medida para o aço.

Tabela 2. Composição Química da sucata (% em peso)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Co	Al	V
Medido	0,48	2,27	0,81	0,03	0,02	24,2	12,37	0,21	0,13	0,09	0,1	0,04

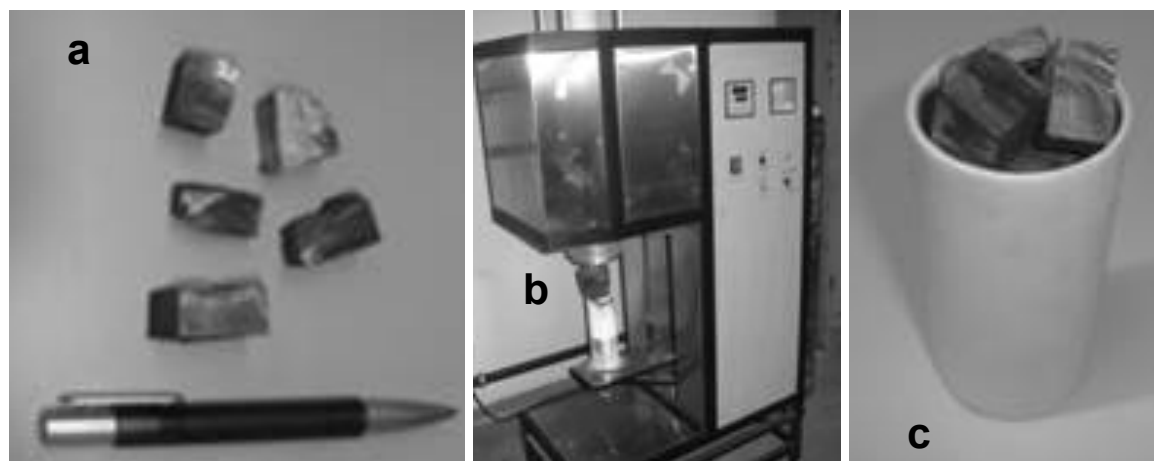


Figura 3. (a) sucata cortada em pequenos pedaços; (b) forno de retorta; (c) cadinho de alumina

Para realização dos experimentos fez-se o corte de algumas barras em pedaços de aproximadamente  $2\text{cm}^3$ . A Figura 3a mostra o aspecto da liga. Como realizar os experimentos em um forno de indução não foi possível utilizou-se um forno de retorta de resistência conforme mostra a Figura 3b. Na Figura 3c temos o cadinho utilizado para fusão. Para todos os testes a temperatura de trabalho foi de  $1.600^{\circ}\text{C}$ .

### 2.2. Balanço de Massa

Para saber exatamente qual deveria ser a quantidade de Si a ser removido, partiu-se da sucata com a composição química medida e foi feito o balanço de massa. Nesta etapa fez-se a simulação da composição considerando-se os principais elementos de liga ou seja: Mn, Cr e Ni. Para chegar a tal objetivo foram escolhidas matérias primas de custo reduzido e a composição química é apresentada na Tabela 3. Podemos perceber que tanto o FeMn quanto o FeCr possuem alta concentração de Si e isto é inadequado para o desenvolvimento do novo aço.

**Tabela 3.** Composição química das matérias primas FeMn, FeCr e Ni (% em peso)

	<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>Mn</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Co</b>	<b>Fe</b>
FeMn	0,05	1,52	76,93	0,1	0,01				
FeCr	0,12	1,5		0,028	0,003	60,0			
Ni	0,0005						99,98	0,0053	0,0006

Na Tabela 4 é apresentada a composição química da nova liga a ser fabricada e o balanço de massa. Para esta etapa uma planilha eletrônica foi construída agilizando os cálculos. Primeiro simulou-se a adição do Mn que é uma matéria prima com alto Si e também o elemento de liga onde se necessita maior quantidade de adição. Em seguida fez-se a correção do Cr e por fim corrigiu-se o Ni a matéria prima mais pura.

**Tabela 4.** Balanço de massa

<b>COMPOSIÇÃO DESEJADA</b>												
	<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>Mn</b>	<b>P</b> (máx)	<b>S</b> (máx)	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Mo</b> (máx)	<b>Cu</b>	<b>Co</b>	<b>Al</b>	<b>V</b>
	0,30-											
<b>Faixa visado</b>	0,35	0,5-1	11-14	0,04	0,02	24-28	11-14	0,20	0,13	0,09	0,1	0,04
	0,325	0,75	13	0,04	0,02	26	12,5					
<b>Massa de sucata inicial = 1000g</b>												
<b>BALANÇO DE MASSA DO MANGANES</b>												
	<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>Mn</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Mo</b>	<b>Cu</b>	<b>Co</b>	<b>Al</b>	<b>V</b>
A1	0,40	2,14	14,09	0,04	0,02	19,98	10,21	0,17	0,11	0,07	0,08	0,03
<b>Massa de FeMn a ser adicionada = 163g</b>												
<b>BALANÇO DE MASSA PARA O CROMO</b>												
	<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>Mn</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Mo</b>	<b>Cu</b>	<b>Co</b>	<b>Al</b>	<b>V</b>
A2	0,36	2,04	12,00	0,04	0,02	25,92	8,70	0,15	0,09	0,06	0,07	0,03
<b>Massa de FeCr a ser adicionada = 211 g</b>												
<b>BALANÇO DE MASSA PARA O NÍQUEL</b>												
	<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>Mn</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Mo</b>	<b>Cu</b>	<b>Co</b>	<b>Al</b>	<b>V</b>
A3	0,34	1,82	12,00	0,04	0,02	24,89	12,35	0,12	0,09	0,06	0,07	0,03
<b>Massa de Ni ser adicionada = 62 g</b>												
<b>COMPOSIÇÃO FINAL</b>												
	<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>Mn</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Mo</b>	<b>Cu</b>	<b>Co</b>	<b>Al</b>	<b>V</b>
AF	0,34	1,82	12,00	0,04	0,02	24,89	12,35	0,12	0,09	0,06	0,07	0,03
<b>FAIXA</b>	0,30-			máx.	máx.			-	-	-	-	-
	0,35	0,5-1	11-14	0,04	0,02	24-28	11-14					

Considerando-se que as perdas seriam iguais a zero chegou-se a uma composição final com todos os elementos dentro da faixa desejada. Porém, conforme esperado, o Si que deveria ser no máximo 1% ficou em 1,96%. Um novo balanço de massa foi feito e verificou-se que o Si inicial deveria ser 0,84% e esta foi a meta para redução do Si usando FeO.

### 2.3. Experimentos

Para promover a redução do Si do aço foi utilizada carepa de lingotamento contínuo rica em FeO e a Figura 4 mostra o aspecto macroscópico da carepa utilizada. Este material foi gentilmente cedido pela siderúrgica Belgo Mineira – Vila Velha -

ES. Um aspecto importante era conhecer a quantidade de óxido de ferro e a % de Carbono existente na carepa. Foi feita a análise química por via úmida, no laboratório de análises químicas Centro Federal de Educação Tecnológica do Espírito Santo. Os resultados mostraram que a carepa contém 72,45% de FeO; 0,0720% de C e 0,0134% de S.



**Figura 3.** (a) carepa de lingotamento contínuo.

Para promover a remoção do Si foram feitos três experimentos conforme descritos a seguir:

*Experimento E1:* 509 g de aço foi fundido em um cadinho de alumina. Após a fusão a liga permaneceu à temperatura de 1.600°C por um período de 30 min. Neste experimento verificou-se quais elementos seriam removidos por oxidação espontânea pelo oxigênio atmosférico. O aço remanescente foi resfriado no forno e fez-se análise química utilizando espectrômetro de massa.

*Experimento E2:* 369 g de aço foram fundidos em um cadinho de alumina. Após a fusão foi adicionado 15 g de carepa, ou seja, a quantidade estequiométrica exata para remover o Si desejado. O aço foi mantido a 1.600°C por 30 min. Neste experimento pretendia-se verificar se é possível eliminar o Si pelo FeO. O aço remanescente foi resfriado no forno e fez-se análise química utilizando-se espectrômetro de massa.

*Experimento E3:* o resultado do experimento 2, promoveu a remoção do Si até 1,66%. Objetivando um resultado mais próximo de 0,84% o qual era o valor teórico mínimo necessário para o máximo aproveitamento da sucata, fez-se outro experimento utilizando 4 vezes mais carepa. Neste caso 369 g de aço foi fundido seguindo-se o mesmo procedimento de E3. Foi adicionado 60 g de carepa.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

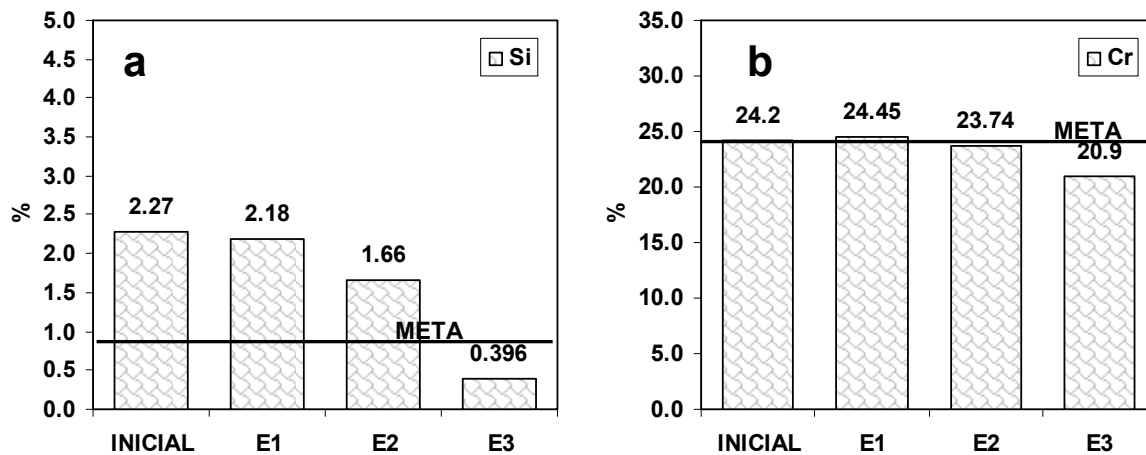
Conforme já demonstrado nos cálculos de balanços de massa para acertar a composição química dos elementos Mn, Cr e Ni verificou-se que apenas o Si ficaria em patamares indesejáveis de 1,96%, enquanto que o valor máximo aceitável seria 1%. Na Tabela 5 está sumarizado todos os resultados obtidos. A partir dos experimentos E1, E2 e E3 é possível tirarmos informações importantes. O primeiro aspecto é sobre o experimento E1, o qual mostra que a simples fusão do aço durante 30 min não é suficiente para promover a remoção de nenhum dos elementos de liga signifi-



cativamente com exceção do Mn. Já nos experimentos E2 e E3 nos quais foi adicionado expressivas quantidade carepa de FeO podemos verificar que ocorreu a efetiva remoção do Si conforme esperado. Com relação ao Si verifica-se que a meta não foi atingida no experimento E2, era 0,83% e chegou-se em apenas 1,66%. A Figura 4a mostra este resultado. Já no experimento E3 atingiu-se um valor bastante satisfatório de 0,396% no entanto, conforme pode ser visto na Tabela 5 e na Figura 4b neste caso teve-se uma perda significativa de cromo o qual foi reduzido de 24,2% para 20,9 e por causa disto caso a liga fosse desenvolvida a partir deste ponto seria necessário um maior consumo de Fe-Cr.

**Tabela 5.** Resultado obtidos para os experimentos E1, E2 e E3.

	<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>Mn</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Mo</b>
<b>INICIAL</b>	0,48	2,27	0,81	0,03	0,02	24.2	12.37	0.21
<b>E1</b>	0,5	2,18	0,62	0,039	0,043	24.45	12.83	0.213
<b>E2</b>	0,57	1,66	0,55	0,025	0,039	23.74	13.06	0.19
<b>E3</b>	0,68	0,396	0,196	0,037	0,032	20.9	12.61	0.19



**Figura 4.** Evolução dos elementos para os experimentos E1, E2 e E3 a) Si e b) Cr.

Para o Mn a Figura 5a mostra que este foi bastante afetado em todos experimentos, no entanto a quantidade deste elemento na liga de partida é pequena ou seja, apenas 0,81% logo, se na operação industrial for utilizado a carepa embora seja necessário um pequeno acréscimo de Fe-Mn, teremos em compensação a vantagem de utilizar mais sucata. Finalmente, na Figura 5b temos a evolução do Ni e verifica-se que a concentração praticamente não foi alterada e permaneceu na faixa desejada.

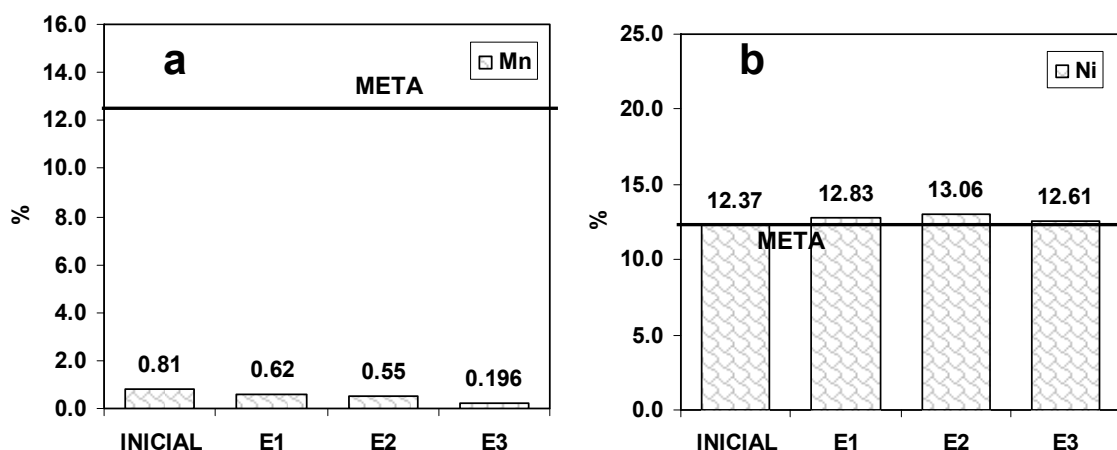


Figura 5. Evolução dos elementos para os experimentos E1, E2 e E3 a) Mn e b) Ni.

### 3.1 Avaliação Termodinâmica

Em um processo deste tipo o interessante é que se faça a remoção do Si com mínimo de remoção de Mn, Cr e Ni possível, tendo em vista que, para estes a perda torna o processo mais caro. Podemos fazer cálculos objetivando verificar qual elemento possui maior tendência de ser eliminado pelo FeO do ponto de vista termodinâmico. A Tabela 6 apresenta as reações de interesse para este sistema com os seus respectivos valores de energia livre padrão para cada caso. Os valores de  $\Delta G$  podem ser calculados seguindo-se a seguinte equação:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{\prod a_p^n}{\prod a_r^n}$$

onde os parâmetros indicados são aqueles já bem conhecidos na literatura.<sup>(5,6)</sup>

Tabela 6. Principais reações possíveis no sistema escória rica em FeO e aço austenítico.<sup>(6)</sup>

Reação	#	Energia livre padrão $\Delta G^0$ (ref. Raoultiana)
$\text{FeO}_{(l)} + \text{C}_{(\text{solução})} \rightarrow 1/2 \text{CO}_{(g)} + \text{Fe}_{(l)}$	(1)	23300-27,98T cal
$\text{FeO}_{(l)} + \text{Si}_{(\text{solução})} \rightarrow \text{SiO}_{2(l)} + \text{Fe}_{(l)}$	(2)	-40365+10,11T cal
$\text{FeO}_{(l)} + \text{Mn}_{(\text{solução})} \rightarrow \text{Fe}_{(l)} + \text{MnO}_{(l)}$	(3)	-43550+11,3T cal
$\text{FeO}_{(l)} + 2/3\text{Cr}_{(\text{solução})} \rightarrow \text{Fe}_{(l)} + 1/3\text{Cr}_2\text{O}_{3(l)}$	(4)	-36350+10,9T cal
$\text{FeO}_{(l)} + \text{Ni}_{(\text{solução})} \rightarrow \text{Fe}_{(l)} + \text{NiO}_{(l)}$	(5)	1550+8,99T cal

A partir da Tabela 6 foi possível fazer alguns cálculos pré-liminares e estes mostraram que somente para o Ni a energia livre é positiva indicando que o referido elemento não pode ser eliminado do banho pelo FeO. O valor encontrado foi  $\approx 2150$  cal. Os cálculos foram feitos levando-se em conta a temperatura e composição química. Para as atividades no metal, levou-se em consideração os parâmetros de interação de Wagner. No caso das atividades na escória foram estimadas como sendo  $[1 - \sum a(\text{outros óxidos})]$  para FeO, 0,001 para o NiO e 0,01 para os demais óxidos. Para o caso da formação do MnO o valor da energia livre foi de -15320 cal sendo o segundo elemento preferencialmente a ser removido perdendo somente para o Si e o C. Fica demonstrado que, termodinamicamente o Mn depois do Si e do C, tem preferência de ser removido. Uma maneira de se tentar evitar a eliminação do Cr e Mn, seria aumentar a atividade de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e MnO na escória, ou seja, enriquecer o resíduo ca-

repa com os referidos óxidos, esta operação pode talvez impedir ou reduzir a remoção do Cr e Mn da sucata.

#### 4 CONCLUSÃO

Para sucatas de aço inoxidável austenítico HH-A297 é possível otimizar a reciclagem na fabricação de uma nova liga com 13% de manganês baseado na prévia redução do Si. Os experimentos pré-liminares mostraram que é possível reduzir o Si de 2,27% para 0,396% utilizando-se carepa de lingotamento contínuo sem a remoção do Ni e sem a excessiva remoção do Cr.

Adicionando-se três vezes a necessidade estequiométrica necessária para remover o Si trouxe uma boa eficiência, porém, a concentração de Mn baixou de 0,81% para 0,19%. A prática mostra que o Si tem preferência para ser removido e o cálculo termodinâmico confirma este resultado. Porém, conjuntamente o Mn é removido porque seu potencial termodinâmico é negativo e não parece existir barreira cinética para impedir sua oxidação. Isto ocorre também com o Cr. Vale lembrar que estas perdas não são significativas tendo em vista que o uso da carepa irá abrir caminho para um maior aproveitamento da sucata.

O processo poderá ser melhorado aumentando-se atividade do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e do MnO em uma escória previamente preparada ou seja, escória sintética.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem a Fundação Ataíde, Serra-ES e a Companhia Siderúrgica Belgo Mineira, Vila Velha-ES pelas análises químicas e o fornecimento de carepa de lingotamento contínuo respectivamente.

#### REFERÊNCIAS

- 1 PADILHA, A.F.; GUEDES, L.C. *Aços inoxidáveis*. São Paulo: Emus, 1994.
- 2 BAYER, A.M.; TELEDYNE, V.; WALTON, L.R. Specialty Steels and Heat-Resistant Alloys. In: ASM INTERNATIONAL. *Metals handbook*. Metals Park, 1990. v. 1, p. 1763.
- 3 SILVA, A.V.C.; MEI, P.R. *Aços e ligas especiais*. São Paulo: Edgar Blücher, 2006.
- 4 CHIAVERINI, V. *Aços e ferros fundidos*. 5.ed. São Paulo: ABM, 1984.
- 5 TURKDOGAN, E.T. *Physical chemistry of high temperature technology*. New York: Academic Press, 1980.
- 6 TURKDOGAN, E.T. *Fundamentals of steelmaking*. New York: Ashgate, 1996. .