

Desoxidação

Do ponto de vista dos cálculos termodinâmico, há três situações principais quando se analisa processos de desoxidação:

- 1.Desoxidação com produto (óxido) puro;
- 2.Desoxidação com formação de misturas de óxidos; e
- 3.Desoxidação com auxílio de escórias.

Os cálculos relativos ao primeiro tipo de desoxidação são, em geral, mais simples, pois não envolvem a determinação da atividade do óxido em compostos, misturas ou escórias. Já o segundo e o terceiro caso, apresentam um aumento de complexidade no tratamento termodinâmico, devido a dificuldade em determinar a atividade do óxido formado nas soluções (escórias ou misturas de óxidos) presentes.

Os processos de desoxidação em que o produto da desoxidação é dissolvido em alguma solução (escória, por exemplo) vem encontrando aplicação crescente, em vista da maior eficiência de desoxidação obtida. Assim, se a atividade do óxido formado é mais baixa, é possível obter uma melhor desoxidação (menor teor de oxigênio em solução após desoxidação) para uma mesma adição de desoxidante ou empregar uma menor quantidade de desoxidante para atingir um mesmo nível de desoxidação.

Três casos clássicos de desoxidação assistida pela redução da atividade do óxido são:

- 1.Desoxidação por silício e manganês, em faixas de composição em que silicatos são formados;
- 2.Desoxidação por alumínio na presença de escórias de aluminato de cálcio, em forno panela; e
- 3.Desoxidação pelo carbono sob vácuo.

Com exceção do último caso, em que a determinação da atividade do CO é simples, os demais casos envolvem a determinação da atividade do óxido em misturas de óxidos.

Além destes casos clássicos, outras técnicas vem sendo aplicadas ou pesquisadas, como discutido a seguir.

Desoxidação por Manganês e Escória de Aluminato de Cálcio

Turkdogan (1996) analisou os resultados da prática de adição de 1800 kg de aluminato de cálcio saturado em CaO (C_3A) durante o vazamento de corridas de 200t (9 kg/t) simultaneamente com a adição de FeMn. Nesta prática, a atividade do óxido formado (MnO) é reduzida na escória, e é

possível obter teores de O em solução bastante mais baixos do que quando apenas Mn é adicionado. Posteriormente, Al é adicionado através da injeção de fio, para atingir o nível de desoxidação desejado.

A reação de desoxidação é:



Para o caso da formação de MnO puro, (ou misturas de MnO, FeO, no caso dos teores mais elevados de oxigênio em solução) uma boa estimativa pode ser obtida fixando-se $a_{\text{MnO}}=1$, em relação ao óxido líquido, puro. A curva acima e a direita, na figura abaixo, mostra o equilíbrio correspondente a este processo, a 1630°C. É evidente que para os teores de Mn usuais em aços de baixo carbono, por exemplo, praticamente nenhuma desoxidação ocorrerá. (Supondo que o vazamento ocorra com 700 ppm O e que o teor de Mn adicionado seja 0,3%).

Se a atividade do MnO na escória é conhecida, e assume-se que permanecerá constante para qualquer condição de desoxidação, é possível calcular a hipérbole indicada na figura abaixo. Esta linha pode ser calculada de duas formas:

- Através da consulta a dados do sistema CaO- Al₂O₃- MnO, para uma composição estimada de escória ou
- Através de cálculo de equilíbrio utilizando um modelo de solução para descrever a escória.

Neste segundo caso, é possível definir as seguintes condições termodinâmicas:

Saturação da escória em CaO ($a_{\text{CaO}}=1$).

Presença de 28% em peso de Al₂O₃ na escória (aproximada do binário).

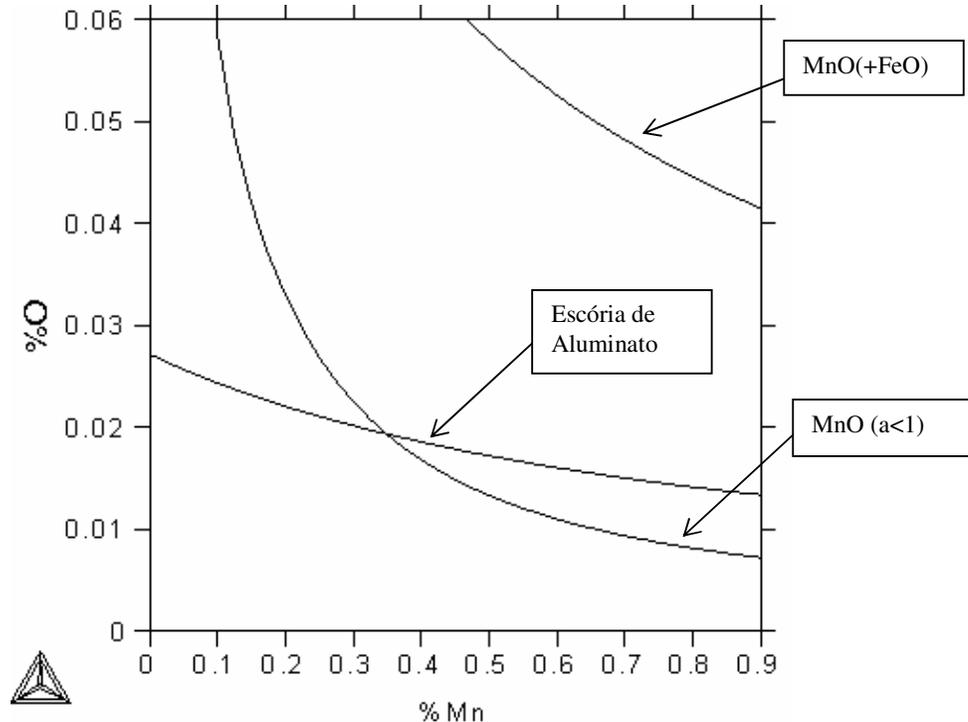
Teor de Mn do aço.

Temperatura.

Para estas condições, é possível calcular o equilíbrio entre escória e metal, para qualquer teor de Mn no metal, como indicado na figura abaixo. Para teores baixos de Mn, entretanto, este método pode superestimar o poder desoxidante da escória, por assumir equilíbrio metal-escória para todos os óxidos.

Comentário: Quando o teor de Mn diminui, a desoxidação passa a ser controlada por Al e Ca dissolvidos no aço, **provenientes da escória**. Como existem CaO e Al₂O₃ em contacto com o aço líquido, o equilíbrio somente é atingido quando existe Ca e Al em solução no aço, em equilíbrio com o O dissolvido. Por este motivo, nos cálculos, quando o teor de Mn diminui, o aumento do teor de O é limitado pela “decomposição” da CaO e da Al₂O₃ e reversão destes elementos para o aço. É evidente que este fenómeno não ocorre no curto espaço de tempo disponível neste processo.

Uma alternativa para evitar este problema é fixar a atividade do MnO obtida nos cálculos para um teor de Mn relativamente elevado. Neste caso, obtém-se uma hipérbole que se aproxima dos resultados experimentais relatados por Turkdogan.



Desoxidação por Mn. Formação de MnO puro, ou desoxidação assistida por adição de $\text{CaO} + \text{C}_3\text{A}$ durante o vazamento.

Exercício: Turkdogan estimou que, para o processo descrito acima, 0,4%Mn resultam em 200ppm de oxigênio em solução, a 1630°C. Estime a atividade do MnO na escória de aluminato formada.

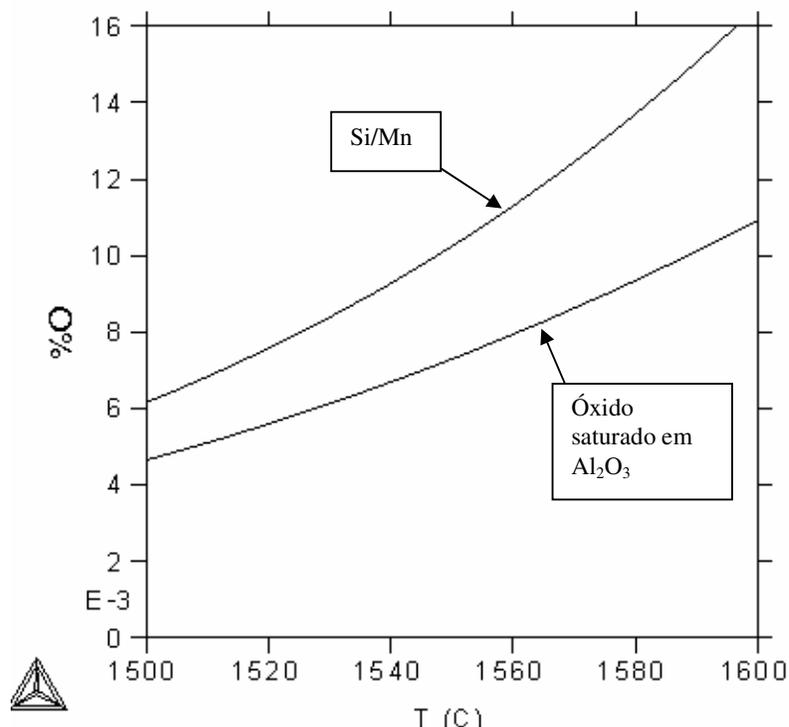
Suponha uma corrida de 220t vazada com 700ppm, com adição de 9kg de escória/t no vazamento. Assumindo que o teor de oxigênio após tratamento seja de 200ppm e que todo o oxigênio removido se combina com manganês apenas, estime a fração molar do MnO na escória, que tem composição idealizada C_3A ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$). Compare a fração molar assim obtida com a atividade estimada acima.

Desoxidação por Si e Mn

Para um aço contendo 0,8%Mn e 0,2% Si, cerca de 50 ppm de O em solução serão obtidos quando uma pequena adição de alumínio é realizada para garantir a formação de aluminossilicato de manganês. Outros valores do equilíbrio Mn-Si-O-Fe na presença ou não de alumina são mostrados na figura abaixo. A vantagem de uma pequena adição de alumínio na eficiência da desoxidação são evidentes.

Os resultados de Turkdogan indicam que a adição de 5kg/t de escória de aluminato de cálcio à panela pode reduzir o oxigênio residual para 20ppm.

No caso de aço contendo 0,4%Mn e 0,05% Si, é possível comparar o efeito da presença ou não de alumínio no banho. É importante notar que a presença de alumínio, no caso, destina-se apenas a garantir a formação de produto de desoxidação saturado em Al_2O_3 .



Equilíbrio de desoxidação com 0,4%Mn e 0,05%Si com ou sem saturação do produto de desoxidação em Al_2O_3 . (Segundo Turkdogan, 0,16kgAl/t são suficientes para obter esta condição. (ver as instruções para cálculo, abaixo).

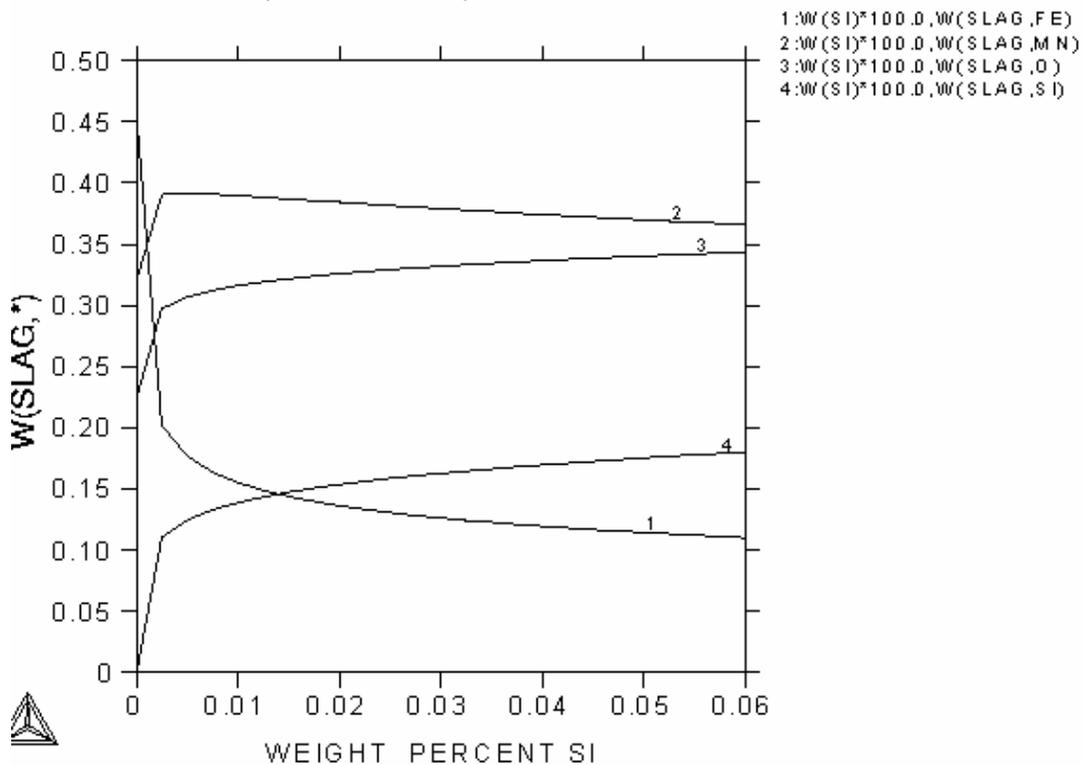
Os cálculos da figura acima foram realizados utilizando o banco de dados do IRSID no programa Thermocalc, conforme os comandos abaixo:

Começo	Continuação
go data	add-initial-eq -1
switch-data	a-i-e -2
irsid	a-i-e 1
define-element al si mn	a-i-e 2
get	map
go p-3	post
change-status	set-diagram-axis
compo	x
al	t-c
suspended	s-d-a

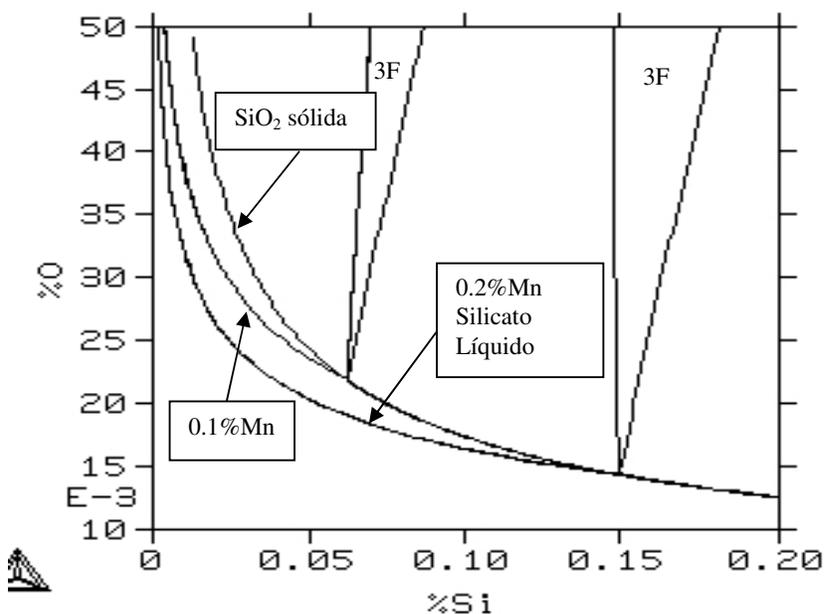
<pre> l-st p set-condition p=1 e5 t=1800 w(mn)=0.4e-2 set-cond w(si)=0.05e-2 w(o)=0.0040e-2 list-condition set-condition n=1 l-c change-status phase slag suspended compute-equilibrium c-e change-status phase slag ENTERED 0 c-e c-e set-axis-variable 1 t 1773 1900 3.175 set-axis-var 2 w(o) 0 0.0160e-2 4E-06 </pre>	<pre> y w-p o pl SCREEN back list-condition s-c t=1800 list-status component change-status component al ENTERED l-st comp l-st phase change-status phase al2o3=fix 0 c-e c-e l-e a-i-e -1 a-i-e -2 a-i-e 2 a-i-e 1 map pos pl SCREEN s-sc-st x n 1500 1600 s-sc-st y n 0 0.0160 pl SCREEN exit </pre>
<i>Continua na coluna ao lado</i> ↑	

Uma análise interessante, neste caso, é o efeito da redução do teor de silício sobre a composição dos silicatos formados (na ausência de alumínio). A figura abaixo mostra até que nível de silício é possível obter produto de desoxidação com teor de FeO relativamente baixo. Se a adição de silício for muito baixa, o produto de desoxidação será rico em FeO, o que pode ser indesejável.

Os cálculos de equilíbrio para o sistema Fe-Si-O-Mn mostram em que condições é possível obter o benefício da formação de silicatos de manganês. Fora desta faixa, o produto de desoxidação será MnO ou SiO₂, sem que haja redução da atividade de nenhum dos dois óxidos, o principal benefício da utilização conjunta dos dois desoxidantes.



Efeito do teor de Si sobre a composição do produto de desoxidação de aço contendo 0.4%Mn, 1600°C.



Equilíbrio Fe-Mn-Si-O a 1600°C, para 0%Mn, 0.1%Mn e 0.2%Mn. (campos trifásicos indicados como "3F")

Estes cálculos podem ser também realizados desde que se conheça o comportamento dos óxidos na mistura $\text{SiO}_2\text{-MnO}$, mostrado abaixo:

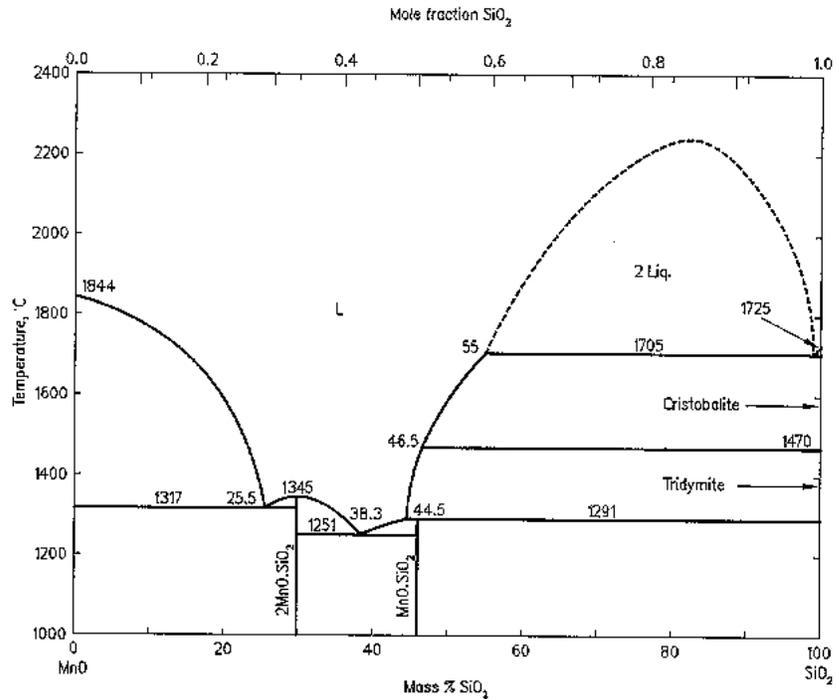
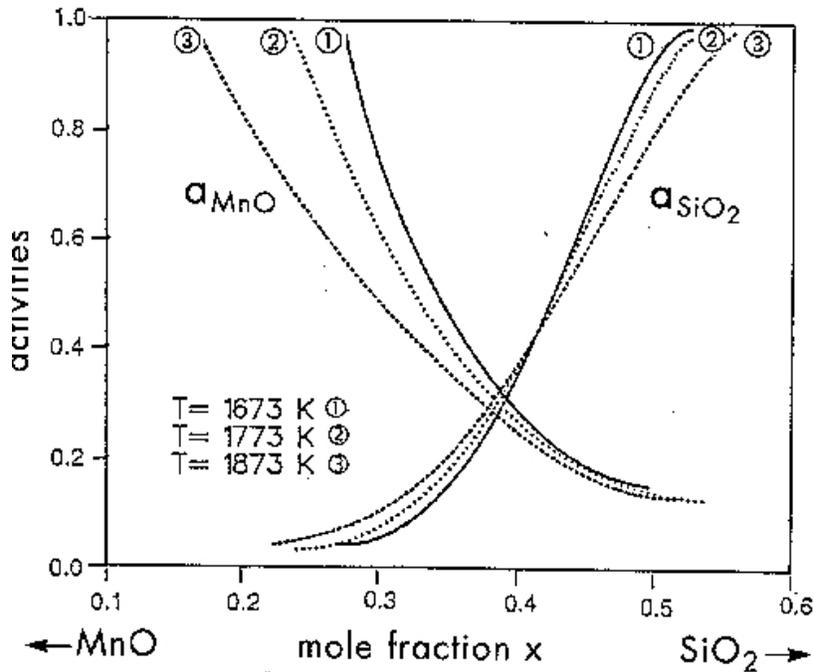


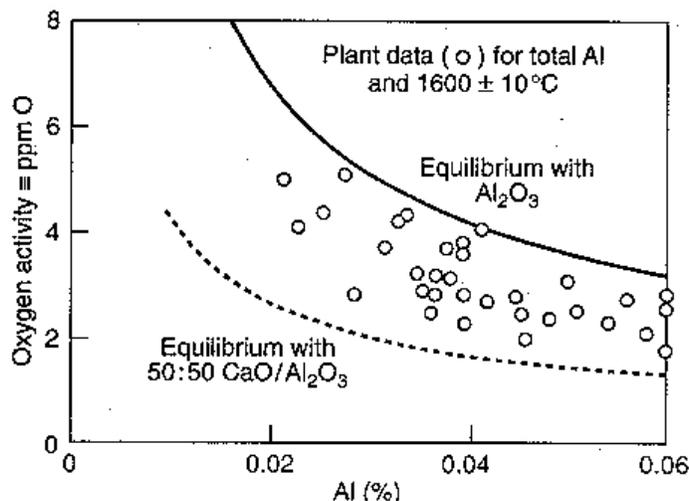
Diagrama de equilíbrio MnO-SiO₂



Desoxidação com Alumínio

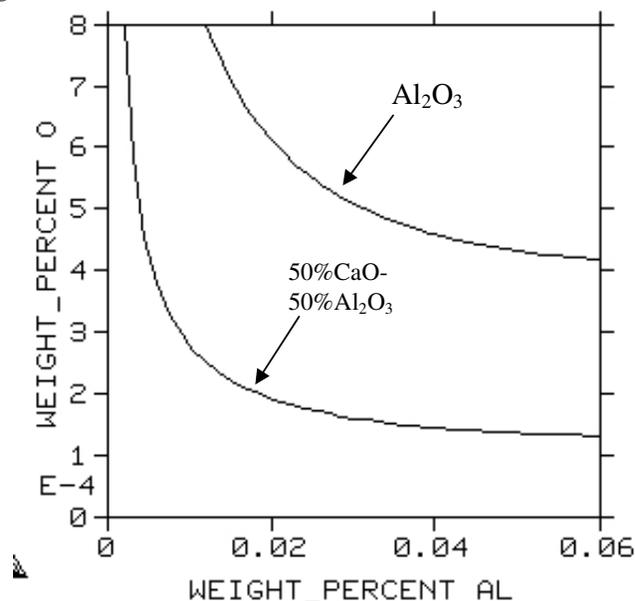
O uso de escórias também pode favorecer a desoxidação pelo alumínio, tanto durante o vazamento como nas operações de forno panela. Turkdogan

relatou experimentos em que uma escória 50% CaO 50% Al_2O_3 é empregada no vazamento, em conjunto com a desoxidação por alumínio. As medidas de oxigênio em solução (obtidas por sensor de f.e.m.) indicam que os valores obtidos se situam entre o equilíbrio com Al_2O_3 e com escória com a composição citada, como mostra a figura abaixo:



Resultados de desoxidação com Al em presença de escória de aluminato (Turkdogan 1996)

Os resultados podem ser verificados através de cálculos de equilíbrio como mostra a figura abaixo.



Equilíbrio na desoxidação com alumínio. Formação de Al_2O_3 pura ou tratamento com escória de aluminato de cálcio.

Exercício: Utilizando os dados de atividade da alumina da Figura abaixo, calcule o produto de solubilidade da Al_2O_3 a 1600°C , para uma escória $50\%\text{Al}_2\text{O}_3$ - $50\%\text{CaO}$. Calcule o teor de oxigênio em equilíbrio com 0.02% de Al em solução no aço e compare com as figuras acima.

