

Dêsse total consideram-se provadas atualmente as seguintes reservas:

Amapá .....	15.000.000 t
Urucum .....	4.200.000 t
Minas Gerais .....	1.500.000 t
	<hr/>
TOTAL .....	20.920.000 t

Acrescentando-se a êsses valores cêrca de 8.000.000 t de minério de baixo teor (35 a 40% Mn), bem como pequenas reservas conhecidas em outros Estados, verifica-se que as reservas brasileiras de minério de manganês, ora conhecidas, são da ordem de 100.000.000 t. O engenheiro Othon H. Leonardos (13.2) em estimativa muito recente avaliou-as entre 75 e 120 milhões de toneladas.

## CAPÍTULO III

### O MANGANÊS E SEUS ÓXIDOS NA INDÚSTRIA

#### 1. GENERALIDADES

Neste Capítulo procurar-se-ão estudar as funções do manganês e de seus óxidos na indústria mundial do ponto de vista de sua utilização. A análise será feita do ponto de vista de país produtor como o é o Brasil, tendo em mira a definição do problema sem pecar pela sub-avaliação do minério mas igualmente sem super-estimar o seu valor na conjuntura industrial mundial.

Freqüentemente o papel do manganês e de seus minérios, mormente na indústria siderúrgica, tem levado a exageros de previsão de consumo, dificultando principalmente o conhecimento da verdadeira posição da questão.

É claro que é do conhecimento pleno da questão, vista sob todos os seus ângulos, que poderá resultar uma política de longo prazo e que vise o máximo aproveitamento dos nossos recursos minerais de minérios de manganês.

#### 2. CONSUMO MUNDIAL DE MANGANÊS CONFORME AS UTILIZAÇÕES

O grosso da tonelagem de minérios de manganês produzidos é consumido pela indústria siderúrgica, responsável por cêrca de 95% do consumo total. Os outros 5% são consumidos por diversas outras indústrias: pilhas sêcas, indústrias químicas, indústrias cerâmica e de vidro, tintas e na indústria metalúrgica de metais não-ferrosos, onde o manganês é um elemento de liga.

Na confecção de pilhas sêcas o manganês, na forma de seu bióxido, é importante como agente despolarizante. Na indústria química, os seus sais mais importantes são o cloreto, o sulfato, o persulfato e o permanganato de potássio. Na fabricação de vidros o óxido de manganês é utilizado pela sua ação descolorante sobre o ferro. É utilizado também como aditivo na fabricação de vidros coloridos decorativos, bem como de certas lentes e filtros. Seu emprêgo em cerâmica é na constituição de certos esmaltes coloridos. Na indústria de tintas é empregado como secante, o volume de consumo sendo apenas excedido pelo cobalto. Diversas ligas de alumínio e de magnésio, além de certos bronzes, contém manganês, que determina propriedades características dessas ligas.

É contudo, e como foi salientado, a indústria siderúrgica a responsável pelo consumo de cêrca de 95% da produção total de minérios de manganês no mundo. Por isso, neste Capítulo analisar-se-ão as variáveis metalúrgicas do problema.

A produção de minérios de manganês guarda geralmente estreita relação com a produção siderúrgica, conforme mostra a fig. n.º 2 que reproduz os dados de produção de minérios de manganês e produção siderúrgica no período entre 1920 e 1936. Convém entretanto ter presente que, em períodos em que sejam anormais as correntes de troca ou em que haja ameaça de anormalidade,

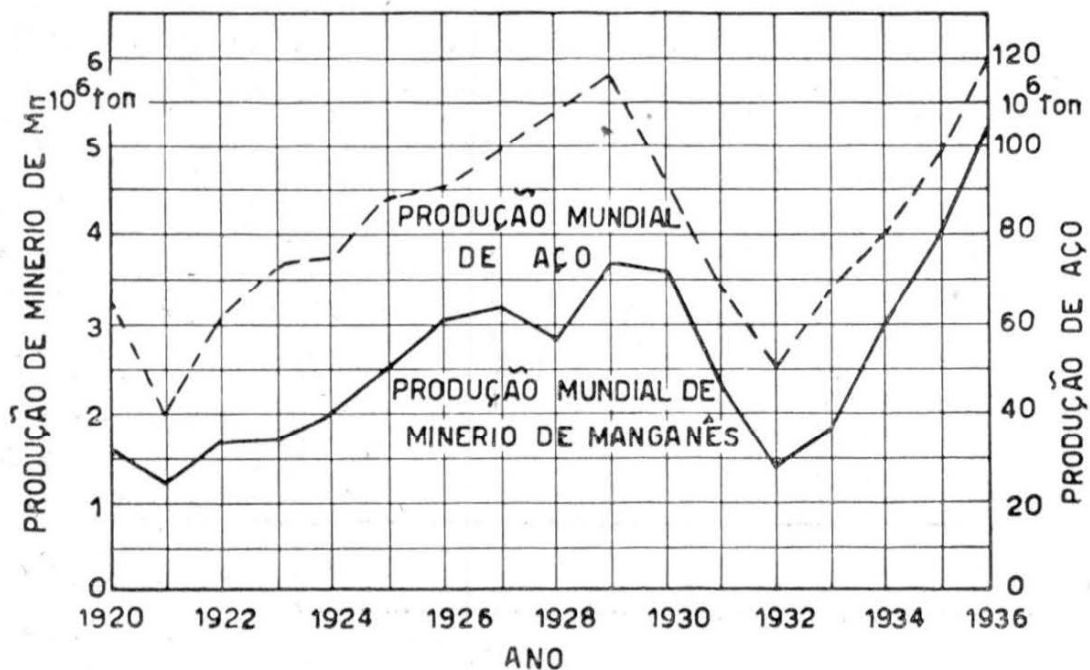


Fig. n.º 2 — Produções mundiais de aço em lingotes e de minério de manganês. (Extraído de A. H. Sully — Manganese — pg. 7, 1955)

pode a procura de minério de manganês exceder os índices normais em relação à produção siderúrgica, parte se destinando à constituição de disponibilidades (“stock-piles”) para fazer face a eventual emergência. As curvas da referida figura abrangem um

período relativamente longo durante o qual não existiram essas ameaças, e por isso não é de se estranhar o quase perfeito paralelismo entre elas.

Na indústria siderúrgica o minério é utilizado como tal, como oxidante; sob a forma metálica (em combinação com outros elementos, constituindo genericamente *ferro-ligas*) é usado para uma ou mais das seguintes funções: desoxidante, desulfurante e como elemento de liga.

### 3. COMPOSIÇÕES DE FERRO-LIGAS CONTENDO MANGANÊS

#### 3.1. *Ferro-manganês de alto carbono (ferro-manganês standard)*

O ferro-manganês utilizado em maior proporção na indústria siderúrgica, principalmente para as funções de desoxidante desulfurante e como introdutor de manganês nos aços e ferros-fundidos de baixo teor em manganês, é o tipo de alto teor de carbono, também conhecido como ferro-manganês standard.

A tabela n.º 12 reproduz os dois tipos de ferro-manganês standard da Especificação A99-53T da ASTM (American Society for Testing Materials):

TABELA N.º 12  
COMPOSIÇÕES DE FERRO-MANGANÊS DE ALTO TEOR EM C

Constituinte	<i>Ferro-manganês de alto carbono</i>	
	tipo A	tipo B
*Mn %	78 a 82	74 a 78
Fe %	12 a 16	—
C % max	7,5	7,5
Si % max	1,2	1,2
P % max	0,35	0,35
S % max	0,05	0,05

#### 3.2. *Ferro-manganês de médio teor de carbono*

Êsse tipo de ferro-manganês é utilizado principalmente como elemento de liga em aços de médio teor de manganês. É de se notar que a redução do teor de C implica em refino adicional do ferro-liga obtido por redução, refino êsse tanto mais oneroso quanto mais baixo o teor de C desejado.

A tabela n.º 13 reproduz as composições dos três tipos de ferro-manganês de médio teor de carbono (ASTM A99-53T):

T A B E L A N.º 13  
COMPOSIÇÕES DE FERRO-MANGANÊS DE MÉDIO TEOR  
EM C

Constituinte	Ferro manganês de médio carbono		
	tipo A	tipo B	tipo C
Mn %	80 a 85	80 a 85	80 a 85
C % max	(a)	(a)	(a)
Si % max	1,2	1,5	2,5
P % max	0,35	0,35	0,35
S % max	0,05	0,05	0,05

Nota: Há quatro subclasses para os teores de carbono: a) 3,0% C max; b) 2,0% C max; c) 1,5% C max e d) 1,0% C max.

### 3.3. Ferro-manganês de baixo teor de carbono

O ferro-manganês de baixo teor de carbono é utilizado como agente de adição para aços de muito baixo teor de C bem como em tôdas as ligas, inclusive não-ferrosas (que tolerem certo teor de Fe) que exijam baixo teor de C. A tabela n.º 14 reproduz as especificações dos tipos segundo ASTM A99-53T:

T A B E L A N.º 14  
COMPOSIÇÕES DE FERRO-MANGANÊS DE BAIXO  
CARBONO

Constituinte	ferro-manganês de baixo carbono	
	tipo A	tipo B
Mn %	80.0 a 85.0	80.0 a 85.0
C % max	ver Nota	0,75
P % max	0,35	0,35
S % max	0,05	0,05
Si % max	1,2	7,0

Notas Ferro-manganês de baixo teor de carbono do tipo A pode ser obtido com os seguintes teores máximos de carbono: 0,75%, 0,50%, 0,30%, 0,15% e 0,10%, conforme vier a ser especificado.

### 3.4. Spiegeleisen

O spiegeleisen (às vezes chamado por concisão "spiegel") é um produto de alto-forno encerrando teor de manganês compreendido entre 16 e 28% e alto teor de carbono. É utilizado co-



mo desulfurante e desoxidante. A tabela n.º 15 reproduz as composições de spiegeleisen conforme especificado pela ASTM A-98-50T:

T A B E L A N.º 15  
COMPOSIÇÕES DE SPIEGELEISEN

Constituinte	Spiegeleisen		
	tipo A	tipo B	tipo C
Mn %	16,0 a 19,0	19,0 a 21,0	25,0 a 28,0
C % max	6,5	6,5	6,5
P % max	0,25	0,25	0,25
S % max	0,05	0,05	0,05
Si %	ver Nota	ver Nota	ver Nota

Nota: O teor de silício pode ser obtido em qualquer um dos tipos dentro das seguintes faixas: 1,0% max; 1,0 a 2,0%; 2,0 a 3,0% e 3,5 a 4,5%.

### 3.5. Silico-manganês

Quando se deseja tanto o silício como o manganês na composição de aço ou quando não existe objeção quanto ao seu emprêgo no refino, costuma-se recorrer ao sílico-manganês. Existem 4 tipos de sílico-manganês (tabela n.º 16).

T A B E L A N.º 16  
COMPOSIÇÕES DE SÍLICO-MANGANÊS

Constituinte	Tipo A	Tipo B	Tipo C	Tipo D
Mn %	65 a 70	65 a 70	65 a 70	65 a 70
Si %	20 a 25	16 a 20	14 a 18	12 a 14
C % max	1,0	2,0	2,5	3,0

### 3.6. Ferro-manganês de baixo fósforo e de baixo ferro

Os ferro-manganês de baixos teores de fósforo e os de baixo teor de ferro têm emprêgos especiais, na produção de certos aços especiais bem como na produção de numerosas ligas não-ferrosas. A tabela n.º 17 reúne composições típicas desses ferro-ligas:

TABELA N.º 17

COMPOSIÇÕES DE FERRO-MANGANÊS DE BAIXO P  
E BAIXO Fe

Constituinte	Baixo teor de P	Baixo teor de Fe
M n%	78 a 82	85 a 90
C %	5,5 a 6,5	7,0 max
Si % max	5,0	3,0
P % max	0,1	—

3.7. *Manganês metálico eletrolítico*

O manganês de alta pureza obtido pelo processo eletrolítico desenvolvido pelo U.S. Bureau of Mines (também produzido por outras firmas, entre elas a Electro-Manganese Corporation, nos Estados Unidos) é utilizado para fins mais nobres na siderurgia na produção de aços inoxidáveis de alto manganês, aços-ferramenta e na indústria de ligas não-ferrosas em numerosas aplicações, como elemento de liga em ligas à base de alumínio, de cobre e níquel principalmente.

A composição típica de manganês eletrolítico é a seguinte: Mn 99,98% min; Fe 0,001% max; C 0,004%, P traços S traços.

## 4. ESTRUTURA DO CONSUMO DE FERRO-LIGAS PELA INDÚSTRIA

Convém analisar agora a estrutura do consumo de ferro-ligas contendo manganês pela indústria siderúrgica, a fim de visualizar a importância relativa de cada tipo. Infelizmente faltam dados relativos à estrutura do consumo nacional dos ferro-ligas contendo manganês. Por isso, é necessário recorrer às estatísticas da produção siderúrgica norte-americana, particularmente detalhadas a esse respeito.

A fig. n.º 3 representa as porcentagens dos principais tipos de ferro-ligas empregados na indústria siderúrgica norte-americana no período 1941 a 1949. Desses dados depreende-se ter aumentado a preferência pelo consumo de manganês na forma de ferro-manganês padrão, o aumento do consumo dos tipos de ferro-manganês de médio e baixo teores de carbono e o declínio relativo do consumo de spiegeleisen. Esse declínio de spiegeleisen e o aumento relativo de consumo de ferro-manganês standard devem ser explicados pela volta à normalidade nos abastecimentos de minérios de alto teor a partir de 1945; no período entre 1941 e 1945 tiveram os Estados Unidos de lançar mão de grandes toneladas de minérios norte-americanos de teores mais baixos de manganês

(e conseqüentemente de mais elevados teores de ferro), os quais sòmente permitem a obtenção dos ferro-ligas mais baixos em manganês.

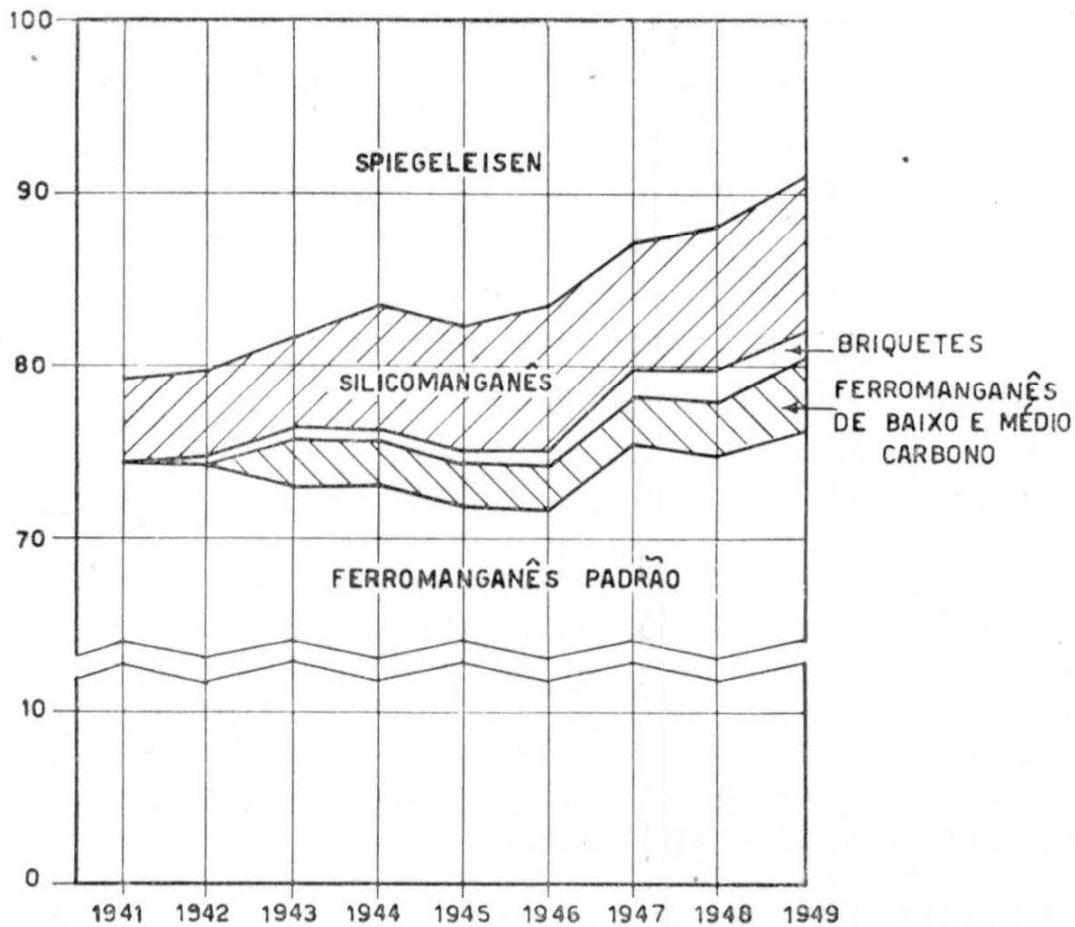


Fig. n.º 3 — Consumo relativo dos diversos tipos de ferro-ligas contendo manganês pela indústria siderúrgica norte-americana (1941-1949). (Extraído de Materials Survey — Manganese — 1952, Cap. VI, pg. 4).

Cabe aqui uma importante observação acêrca da tendência que vem se verificando nas aciarias de São Paulo de empregar crescentes proporções de silico-manganês (produzido em fornos elétricos) deslocando ferro-manganês standard (também produzido no Brasil em fornos elétricos). Muito embora faltem dados que permitam analisar em detalhes essa tendência, é de frisar aqui que essa orientação consulta plenamente os interesses do país, que assim pode, e desde já, e em crescente consumo, passar a utilizar minérios de manganês de baixo teor que não encontrariam mercado no exterior.

##### 5. FUNÇÕES DO MANGANÊS E DE SEUS ÓXIDOS NA INDÚSTRIA SIDERÚRGICA

O manganês, quer na forma metálica (geralmente como ferro-liga) quer mesmo como minério de uso direto, é absorvido quasi exclusivamente pela indústria siderúrgica.

Variando com a forma sob a qual é adicionado e com o estágio particular da operação metalúrgica, pode o manganês exercer variadas funções. Pode atuar como oxidante ("sweetening ore") quando na forma de minério. Como metal (geralmente sob a forma de ferro-liga) desoxida, dessulfura o aço e serve como importante elemento de liga. Examinam-se a seguir em detalhe as funções do manganês.

### 5.1. *Utilização sob a forma de minério*

O manganês na forma de minério pode ter duas funções distintas: a de oxidante em refino e a de fornecedor de Mn metálico ao gusa. Modernamente está quasi completamente abandonada a prática de se utilizar minério de manganês como oxidante no refino do banho. Quanto à adição de minério de manganês à carga dos altos-fornos, só se justifica quando os teores de manganês no minério de ferro forem muito baixos.

5.1.1. — *Como oxidante* — Na fase oxidante da fabricação do aço em fornos Siemens-Martin ou elétricos faz-se adição de óxidos que eliminam impurezas da carga como Si, P e C, fixando-as na escória (silica e anidrido fosfórico) ou liberando-as como gases (monóxido e bióxido de carbono). Essa ação oxidante requer o uso de minério de ferro (hematita compacta), minério de manganês (prática essa hoje obsoleta) ou de oxigênio, insuflado no banho por meio de lanças. A desvantagem de emprêgo de minério de manganês como agente oxidante é determinada pelo baixo rendimento da reação, dado que boa parte é fixada na escória sob a forma de silicatos complexos estáveis principalmente para relação bases: ácidos da escória inferiores a 2,5. Estudos recentes de Chipman, Gero e Winkler (1.3) estabeleceram para a desoxidação pelo manganês de um banho sob escória ideal constituída apenas de MnO e FeO a equação

$$\log K_{\text{Mn}} = 6440/T - 2,95$$

segundo a qual para se obter a 1600 °C um teor residual de 1% Mn no banho deve existir uma relação MnO/FeO na escória igual a 3.

Pode ser conveniente a utilização de minério de manganês quando se deseja um banho pouco oxidado, pois êle é um oxidante mais fraco que o minério de ferro. Entretanto, por ser cêrca de cinco vêzes mais caro que o minério de ferro, não é êle usado. Outra desvantagem do emprêgo de minério de manganês na fase de oxidação é que não promove a eliminação do fósforo; pelo contrário, o aumento de Mn no banho promove a reversão do P da escória.

A adição de minério ao banho ("oreing") provoca acentuado abaixamento da temperatura, que deve ser compensado por maior tempo para aquecimento e consumo adicional de combustível. Essa é uma das razões pelas quais a oxidação vem sendo feita à custa de oxigênio insuflado. Essa técnica acelera a operação, aumentando a produtividade do forno (economizando-se de 45 a 60 minutos por corrida), evita a introdução de impurezas nocivas contidas no minério e melhora o balanço térmico do processo em consequência da elevação de temperatura do banho, o que se traduz por economia de combustível equivalente a 44.300 kcal por t de lingote.

5.1.2 — *Como fornecedor de manganês ao gusa* — No ferro gusa o manganês desempenha papel desulfurante; sua concentração é em geral compreendida entre 0,45 e 2,6%. Os teores de manganês em gusas especificados por algumas aciarias americanas constam da tabela n.º 18 (2.3), na qual estão também indicados os teores de enxofre.

T A B E L A N.º 18  
TEORES DE Mn e S EM GUSAS DE ACIARIAS AMERICANAS

<i>Usina</i>	<i>Mn %</i>	<i>S % max</i>
A	1,75 a 2,50	0,035
B	1,50 a 1,75	0,500
C	1,50 a 1,75	0,040
D	1,50 a 1,80	0,035
E	1,90 a 2,60	0,035
F	1,50 a 2,00	0,050
G	0,45 a 0,55	0,075
H	1,40 a 1,60	0,050
I	1,75 a 2,00	0,035

Para se ter idéia do volume de manganês requerido para esse fim, reproduz-se na tabela n.º 19 a produção de gusa pelos Estados Unidos no período 1940-1947:

T A B E L A N.º 19  
PRODUÇÃO DE GUSA NOS ESTADOS UNIDOS

<i>Ano</i>	<i>Produção de gusa</i> t
1940	46.072.000
1941	55.100.000
1942	59.076.000
1943	60.811.000
1944	61.007.000
1945	53.223.000
1946	44.779.000
1947	58.329.000



O manganês necessário ao gusa resulta da redução no alto-forno de óxidos de manganês contidos no minério de ferro, na escória dos fornos Siemens-Martin que retornam ao alto-forno, nos minérios de manganês para esse fim adicionados à carga, e por fim, e mais raramente, em sucata contendo manganês.

Freqüentemente, os minérios de ferro contêm manganês e este é assim em grande parte aproveitado ao passar ao gusa. Nos Estados Unidos os minérios de ferro da região dos Grandes La-

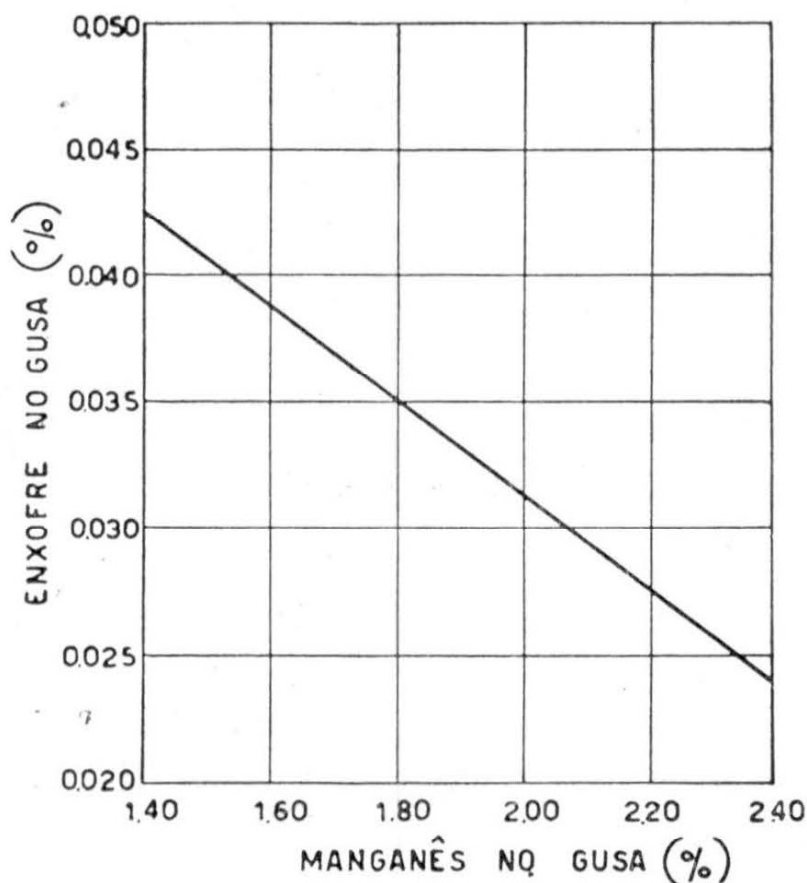


Fig. n.º 4 — Relação entre teor de enxôfre e de manganês no gusa. (Extraído de ref. (2.3), pg. 166)

gos, que constituem a base da siderurgia norte-americana tendo correspondido no período 1940-1949 a 83,9% do consumo total de minério de ferro nesse país, apresentam um teor médio de 0,77% Mn base seca (3.3).

Na produção de gusa o rendimento da redução de óxidos de manganês fica em geral compreendido entre 50 e 75%, podendo-se tomar 70% como rendimento médio. O rendimento é muito maior, conforme será visto, quando o objetivo é a obtenção de ferro-manganês, atingindo as vizinhanças de 90%.

A fig. n.º 4 mostra a relação entre os teores residuais de enxôfre e os teores de manganês no gusa para refino.

Em gusas destinados à fundição não há necessidade de teores de manganês tão elevados, e por isso contêm em geral entre 0,50

e 0,70% Mn. Nos gusas destinados a ferro maleável o teor de Mn depende do teor de S devendo satisfazer à equação.

$$\text{Mn} = 2 \text{ S} + 0,15$$

a fim de que o excesso de Mn não prejudique a maleabilização da cementita.

Os teores finais de S no gusa, bem como os de Si, são determinados em grande parte pela temperatura de operação do alto-forno, conforme mostra a fig. n.º 5.

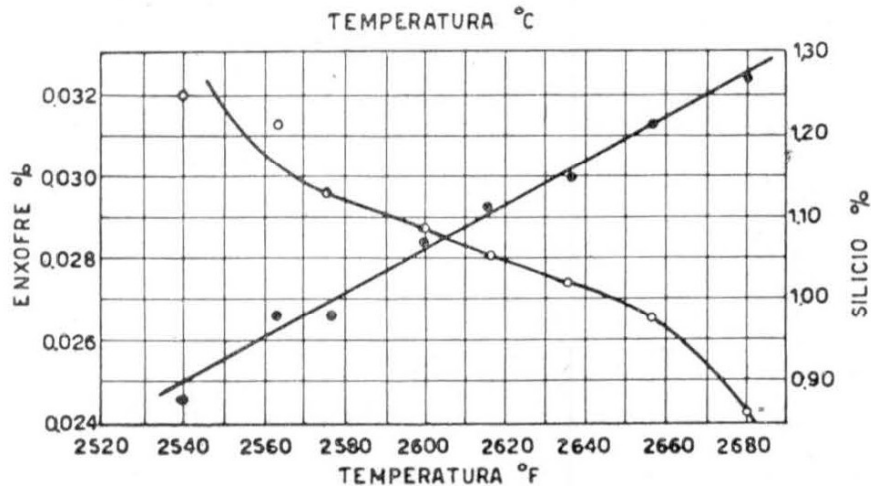


Fig. n.º 5 — Teores de enxôfre e de silício no gusa em função da temperatura do metal líquido. (Extraído de ref. (2.3), pg. 170).

Relativamente à recirculação de escória de refino à carga do alto-forno ("flush slags"), embora contenham estas em média cerca de 8% Mn, deve-se observar que sua proporção é limitada pelo fósforo contido, que determinaria correspondente elevação do teor dêsse metaloide no gusa, encarecendo seu refino posterior. Assim, a diferença entre o manganês introduzido contido no minério de ferro, levadas em conta as pêrdas do processo, e o manganês do gusa deve ser coberta à custa de incorporação à carga de escória de refino contendo MnO ou de minério de manganês. Os minérios de manganês utilizados para êsse fim são geralmente de baixo teor de manganês, não se justificando o emprêgo de minérios de alto teor. Assim, nos Estados Unidos em 1949 nos altos-fornos foram empregados ao todo 1.045.000 t de minérios contendo óxidos de manganês; dêsses, 89,5% eram minérios norte-americanos de baixo teor, entre 5 e 10% Mn, 6,7% continham entre 10 e 35% Mn e apenas 3,8% correspondia a minério de mais de 35% Mn.

A questão da concentração de Mn no gusa será discutida em outra parte dêste trabalho. Convém contudo se ter presente que, quando se deseja obter um gusa para refino contendo 1,75% Mn nos Estados Unidos, utilizando-se na carga do alto-forno o minério

de ferro de Cuyuna Range (da região dos Grandes Lagos), que contém 57% Fe e 0,77% Mn, o gusa resultante já encerra 0,9% Mn (sendo de 30% as perdas na escória do alto-forno). Assim, a elevação do teor de Mn de 0,9 a 1,75% exige a adição à carga de escória de Siemens-Martin (que encerra habitualmente 8% MnO) mas esta adição é limitada por razões econômicas ao máximo de 150 kg/t gusa. Nessas condições, mesmo para a obtenção de um gusa de tão elevado teor de Mn, a adição de minérios de manganês à carga do alto-forno (feita como se disse geralmente na forma de minérios de baixo teor) não exige mais que 3 a 4 kg no máximo de Mn contido por tonelada de gusa.

## 5.2. Utilização sob a forma de ferro-liga

No refino do gusa para a obtenção do aço, a forma pela qual o manganês é mais largamente consumido é a de ferro-liga (ferro-manganês, spiegeleisen ou sílico-manganês). No parágrafo 4.º deste Capítulo foi já examinada a distribuição do consumo do manganês segundo os diversos tipos de ferro-ligas.

Estudar-se-ão agora as funções do manganês como desoxidante, como desulfurante e como elemento de liga nos aços.

5.2.1 — *Como desoxidante* — A desoxidação do banho nos fornos de aço consiste essencialmente na redução do óxido de ferro existente nêsse banho, por elementos cujos óxidos sejam mais estáveis do que o óxido de ferro.

O óxido de manganês é mais estável que o óxido de ferro, embora o poder de desoxidação do manganês seja relativamente fraco, como se pode depreender da fig. n.º 6, onde o Cr, V, Si, C, B, Ti, Al, Zr, Mg e Ca se situam, na ordem assinalada, como desoxidantes mais enérgicos. O uso do manganês apenas como desoxidante não é assim justificável.

É possível se promover a desoxidação do banho com ferro-silício, ou com sílico-manganês, até o limite permissível de concentração residual de silício no aço. A desoxidação do aço pelo manganês, quando feita no forno, acarreta perda muito elevada dêsse elemento. Nos fornos Siemens-Martin o rendimento do manganês que entra com a carga flutua em torno de 12% (4.3), o restante passando à escória. As adições de Mn na fase de acabamento do banho ou na panela apresentam entretanto rendimento entre 60 e 90%. A adição de desoxidantes mais enérgicos, como o alumínio, é feita em geral no vasamento da carga líquida à panela quando não no enchimento das lingoteiras, a fim de evitar sua perda.

Nos fornos elétricos a desoxidação é feita parcialmente pela reação da escória carbonetante carregada sobre o banho na fase final do refino e que tem por fim elevar o teor de carbono ao nível

desejado. A escória redutora carbonetante é constituída por carbono (coque moído), cal e fluorita, determinando a cal o caráter básico necessário à desulfuração em ambiente redutor.

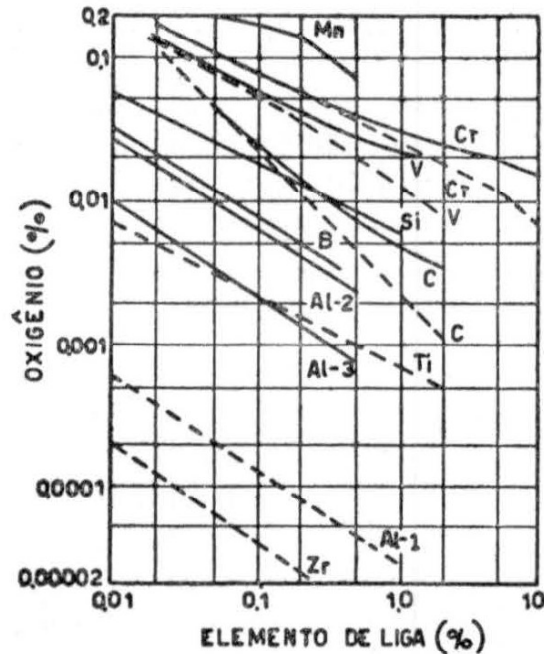


Fig. n.º 6 — Poder relativo de desoxidação de alguns elementos. (Extraído de ref. (8.3), pg. 671).

A desoxidação pelo carbono é mais eficiente do que pelo manganês, embora seja mais lenta. O manganês não tem praticamente efeito desoxidante senão para os aços de baixo teor em carbono. O aumento da temperatura do banho dificulta a sua desoxidação, qualquer que seja o desoxidante utilizado. Dos desoxidantes empregados, o mais enérgico é o alumínio. Num banho de aço a 1600 °C a um teor residual de alumínio de 0,03% Al corresponde um teor de FeO de apenas 0,001% (5.3) A essa mesma temperatura, 0,2% Si promove a redução do FeO a 0,01%, enquanto que a desoxidação pelo manganês, nas mesmas condições, requer 0,6 para baixar o FeO apenas a 0,1%.

Convém entretanto lembrar que a desoxidação pelo Si é limitada pelo teor máximo admissível desse elemento no aço desejado, enquanto que o alumínio tem seu emprêgo limitado pelo seu preço e pelas inclusões de alumina decorrentes no aço, dificilmente evitadas.

O inconveniente da presença de FeO dissolvido no aço se traduz por um comportamento frágil deste, tanto em trabalho mecânico a quente como a frio. O FeO dissolvido produz também a evolução de gases no resfriamento dos lingotes ou peças, que apa-



recem na forma de porosidades ou vãos, constituindo desvantagem no caso dos aços acalmados ("killed steels").

O FeO solúvel no banho é transformado em óxido ou anidrido insolúvel durante a desoxidação. Esses produtos precisam depois ser eliminados para livrar o aço de inclusões sólidas que são abrasivas, dificultando ulteriores operações de usinagem.

A eliminação das inclusões decorrentes da desoxidação do aço é governada pela lei de Stockes e aí residem os outros fatores que limitam o emprêgo intensivo do alumínio e do silício como desoxidantes. Os produtos insolúveis da desoxidação para serem removidos exigem elevadas temperaturas do banho para que diminua a sua viscosidade, possibilitando assim a sua ascensão à escória ou à superfície. As partículas devem possuir pequena tensão superficial para que possam coalescer e assim mais facilmente subirem no banho. Sob esse aspecto, o manganês é interessante até teor residual de 0,7%, determinando a constituição de inclusões de fácil escorificação. O silício forma sílica ( $\text{SiO}_2$ ) que se satura com excesso de FeO formando silicatos. Até 50%  $\text{SiO}_2$  o ponto de fusão dessas inclusões é mais baixo do que o do ferro, e coalescem dando partículas de tamanho razoável. Além do teor residual do elemento desoxidante, o teor de FeO anterior à desoxidação é importante e governa a composição dos produtos de desoxidação e portanto sua maior ou menor tendência para serem escorificados.

■ A desoxidação simultânea pelo silício e pelo manganês é a que apresenta os melhores resultados, dando lugar à formação de produtos de ponto de fusão abaixo de 1200 °C. Herty (6.3) estudou o problema, tendo chegado à conclusão que o tamanho das partículas varia com a relação Mn/Si na liga desoxidante; para valores dessa relação entre 2,78 e 4,18 as inclusões líquidas têm diâmetros compreendidos entre 292 e  $367 \cdot 10^{-4}$  cm, enquanto que para 1,25 e 15,9 o tamanho era respectivamente da ordem de 12 e  $15 \cdot 10^{-4}$  cm.

Com relação ao alumínio, o produto resultante da desoxidação é a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) que, em presença de excesso de FeO, dá lugar a diversos aluminatos, cujos pontos de fusão passam pelo mínimo de 1480 °C para 50%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Seu coalescimento é difícil. O excesso de alumínio determina uma suspensão de partículas finamente divididas de alumina, as quais permanecem dispersas no aço solidificado.

Assim, a desoxidação para aço efervescente ou semi-acalmado ("rimmed" ou "semi-killed" steel) pode ser feita à custa somente de manganês, mas para os aços acalmados ("killed steels") usa-se silico-manganês e posteriormente alumínio,



5.2.2 — *Como desulfurante* — A presença de enxôfre nos aços, na forma de sulfeto de ferro, FeS, confere fragilidade a quente, quando trabalhados a temperaturas da ordem de 950 °C para as transformações mecânicas. O FeS ocupa os espaços entre os grãos austeníticos do aço, como que molhando-os, e como fase interdendrítica, comanda o comportamento do material durante o trabalho a quente. O manganês tem o poder de deslocar o enxôfre de FeS para formar MnS que tem ponto de fusão superior ao do FeS, eliminando assim êsse inconveniente.

O enxôfre no banho de aço em refino provém de diversas origens (sucata 40%, calcáreo e dolomita 15%, gusa 33%, combustível 6,5% e fluorita 5,5%). A escória elimina apenas entre metade e terça parte do enxôfre total contido no banho, o restante permanecendo no metal. A relação das porcentagens de enxôfre na escória e no banho depende entretanto da basicidade da escória, conforme mostraram entre outros os estudos de Grant e Chipman (7.3).

No alto-forno a eliminação do enxôfre está ligada à temperatura, conforme ficou claro pela fig. n.º 5, diminuindo o teor de enxôfre residual com o aumento da temperatura. A eliminação do enxôfre é afetada por um coeficiente positivo pela presença de C, Si e Al, e por um coeficiente negativo para Cu e Mn, quanto ao coeficiente de atividade que vai regular a reação de eliminação do enxôfre pelo banho (8.3). Por isso, no gusa a desulfuração é favorecida pelos teores elevados de C e Si comparativamente ao que ocorre nos aços.

Estudos de Oelsen (9.3) estabeleceram a relação dos teores decrescentes de S em equilíbrio com teores crescentes de Mn a diversas temperaturas, mostrando que a solubilidade do MnS formado diminui com o abaixamento da temperatura e com os teores crescentes de Mn.

Sherman e Chipman (10.3) trabalhando com liga semelhante à utilizada por Oelsen, porém desprovida de C e Si, mostraram que a uma dada temperatura e para um determinado nível inicial de Mn, a quantidade de enxôfre em equilíbrio no banho era 5 vezes superior à encontrada por Oelsen. Isso prova que o manganês empregado isoladamente tem fraco poder desulfurante, sendo a presença de C e de Si catalítica.

Entretanto, os óxidos básicos exercem pronunciada influência na desulfuração, exigindo contudo baixa concentração de oxigênio no banho, o que se obtém à custa de ambiente redutor no forno. O óxido de cálcio a 1600 °C apresenta na reação de desulfuração uma constante de equilíbrio de 0,04, comparada a 0,02 para o óxido de manganês e 0,0001 para o óxido de magnésio nas mesmas condições. Assim, o manganês teria como função, segundo alguns

autores, não a desulfuração direta, mas assegurar alto teor de  $MnO$ , que funciona como óxido básico na escória.

5.2.3 — *Como elemento de liga* — Convém, de início, distinguir a influência do manganês como elemento de liga sobre a ferrita da influência sobre a cementita.

Do manganês que permanece no aço, uma parte é destinada a combinar-se com o enxôfre, enquanto que o restante se distribue pelos seus constituintes. Assim, uma parte dissolve-se na ferrita, outra na cementita, além daquela que passa às inclusões não-metálicas e nos compostos inter-metálicos.

O manganês dissolve-se na ferrita até 3%, endurecendo-a mas reduzindo-lhe a plásticidade. Na austenita (fase gama) a sua solubilidade é completa e aumenta moderadamente a sua temperabilidade.

O manganês tem fraca tendência como formador de carbonetos, superando-o, em ordem crescente, o cromo, o tungstênio, o molibdênio, o vanádio e o titânio (11.3). Desloca contudo o ferro na série dos elementos formadores de carbonetos.

Com relação à sua influência sobre o diagrama de equilíbrio

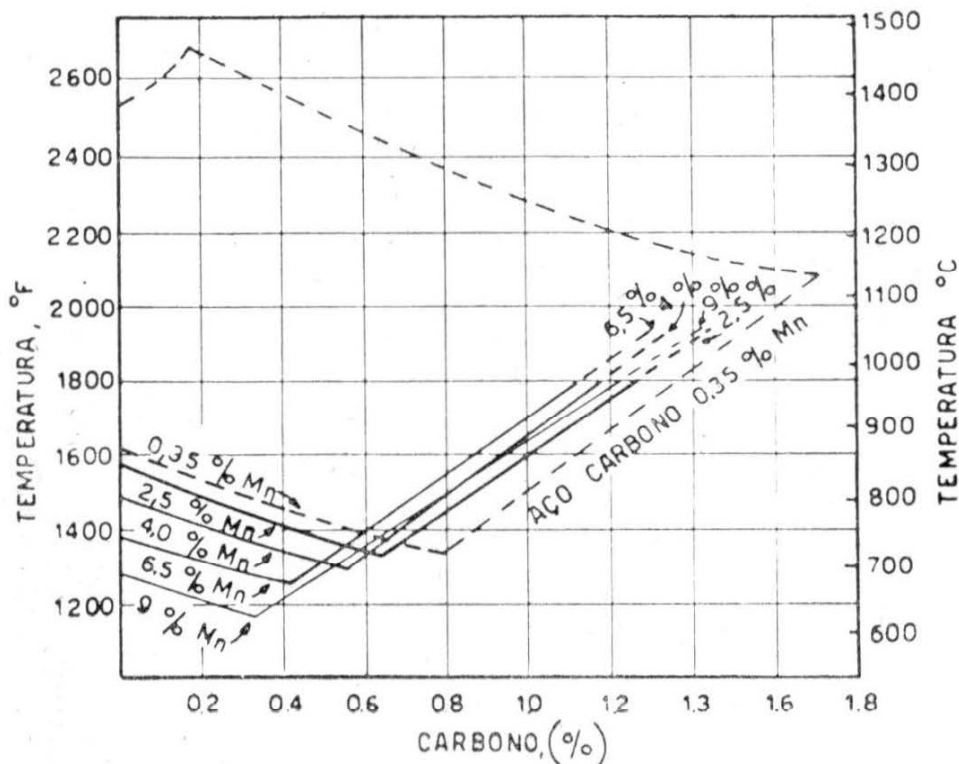


Fig. n.º 7 — Efeito do teor de manganês sobre a temperatura crítica e na composição do eutetóide dos aços. (Extraído de ref. (11.3, pg. 118).

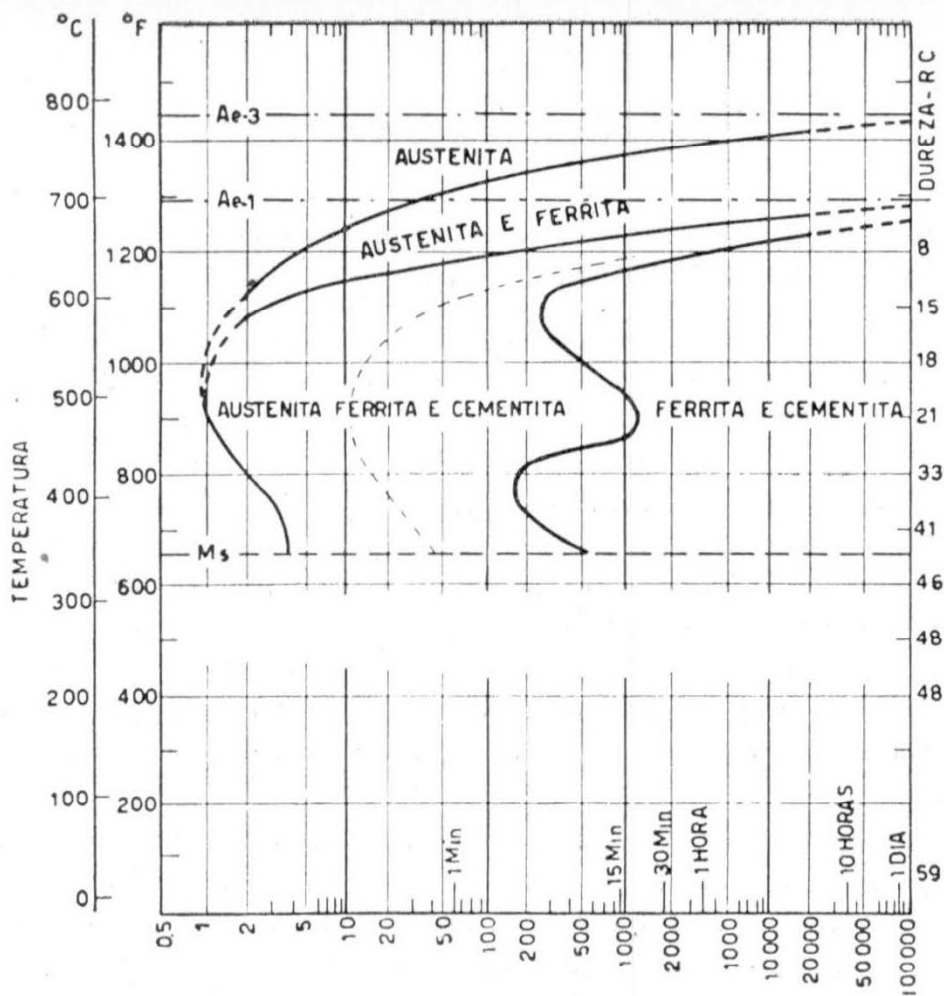


Fig. n.º 8 — Influência do manganês na curva TTT de um aço com 0,35% C. (Extraído de U. S. Steel — Carilloy Steels, pg. 19).

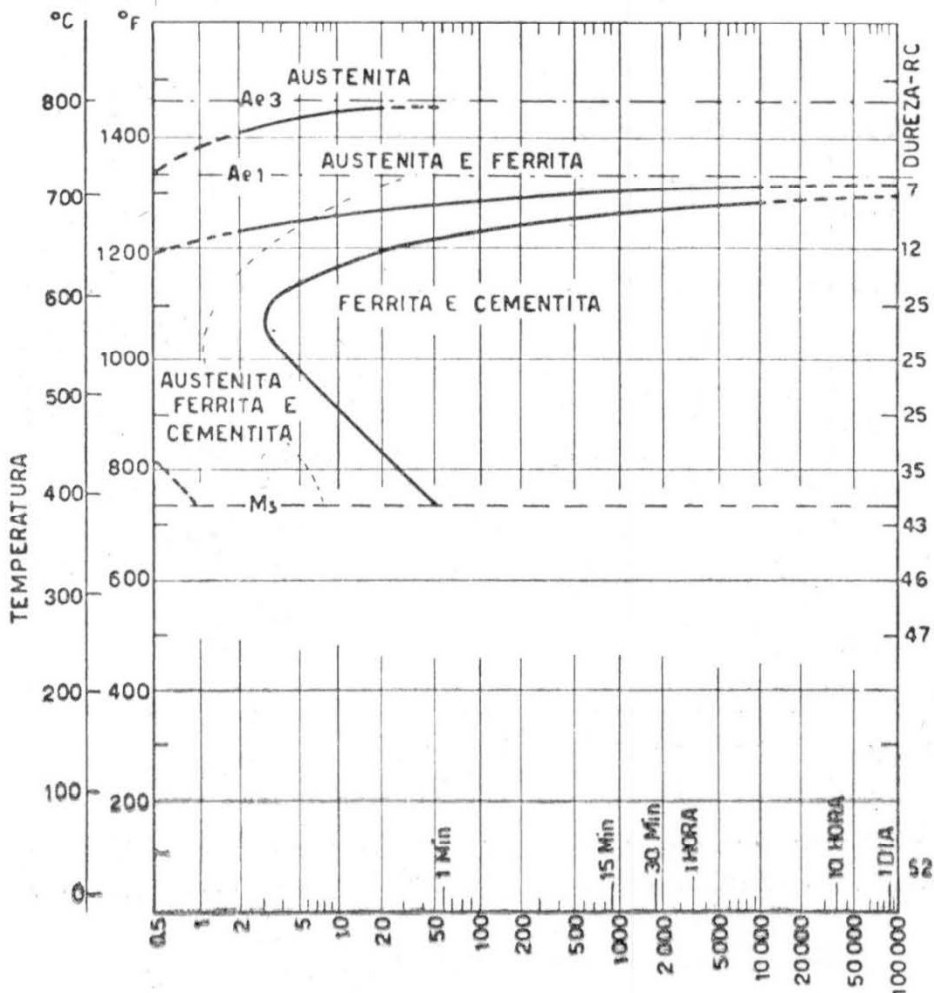


Fig. n.º 9 — Influência do manganês na curva TTT de um aço. (Extraído de U.S. Steel — Carilloy Steels, pg. 20).

Fe-C, tem o manganês a propriedade de baixar a temperatura crítica e o teor de C na composição eutetoide (fig. n.º 7).

O manganês abaixa ainda a temperatura de transição para a zona de fratura frágil, quando em teores acima de 1%.

Sua ação como elemento de liga começa a se manifestar acima de 0,6%, enquanto que como neutralizador do enxôfre começa a ser eficaz a partir da faixa 0,30-0,35% Mn. Quando em teor maior que 1%, aumenta a sensibilidade à fissuração de juntas soldadas.

Retarda também o início e o fim das transformações da austenita nos aços (figs. ns. 8 e 9), o que permite em aços de alto teor de Mn (aços Hadfield) a retenção da austenita à temperatura ambiente, possibilitando ulterior transformação desta em martensita por encruamento. O manganês é usado em aços de alta resistência, destinados por exemplo a trilhos e a agulhas de desvios ferroviários, nos quais entra entre 0,9 e 1,2%.

Os aços estruturais de alto limite de resistência à tração contêm de 1,3 a 1,6% Mn. O tipo Hadfield tem cerca de 15% Mn e é usado em virtude de sua resistência à abrasão e à distorsão e pela sua tenacidade, possuindo limite de resistência à tração elevada (55 a 99 kg/mm<sup>2</sup>) e excelente ductilidade (50 a 70% de alongamento).

## CAPÍTULO IV

### ECONOMIA E SUBSTITUTOS DO MANGANÊS NA INDÚSTRIA SIDERÚRGICA

#### 1. GENERALIDADES

No Capítulo III foi examinado o papel do manganês e de seu óxido na indústria siderúrgica, tendo sido feito um apanhado das composições e especificações dos diversos ferro-ligas contendo manganês de uso industrial. Convém examinar agora a questão de economia de manganês pela indústria siderúrgica analisando em primeiro lugar os problemas ligados ao uso de minérios inferiores quanto ao seu teor de manganês para depois examinar as possibilidades de redução de consumo dos minérios e dos ferro-ligas.

#### 2. UTILIZAÇÃO DE FERRO-MANGANÊS SUB-PADRÃO

Já foi mostrado (fig. n.º 2) que dentre os ferro-ligas, o mais empregado é o ferro-manganês standard, contendo alto carbono e entre 78 e 82% Mn. Para a produção desse ferro-liga utiliza-se