

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/mm²) 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

minério de alto teor (denominado nos países de língua inglesa "ferro-grade") com a seguinte especificação:

Mn	48 % min
Fe	6 % max
SiO ₂	6 % max
Al ₂ O ₃	4 % max
P	0,12 % max

devendo ainda serem baixos os teores de Pb, Zn, As principalmente. Para êsse tipo a relação Mn/Fe deve ser igual ou maior que 7,5 enquanto que a soma SiO₂ + Al₂O₃ deve ser inferior a 11%.

Entretanto, em períodos de anormalidade de abastecimentos, são aceitáveis composições que não satisfazem à especificação citada. É claro que de sua utilização resultam tipos de ferro-manganês que não satisfazem à classe melhor das Especificações já analisadas.

O emprêgo de minérios de mais elevado teor de ferro (com valores da relação Mn/Fe inferior a 7,5) dá lugar a ferro-manganês diluído, aumentando seu teor em silício quando apresentam os minérios maiores limites de sílica. Na produção de sílico-manganês aproveitam-se minérios mais silicatados bem como os minérios ricos em ferro, êstes conduzindo aos tipos de ferro-manganês "sub-padrão", contendo entre 50 e 78% Mn.

A utilização intensiva dêsses ferro-ligas pela indústria siderúrgica, bem como de spiegeleisen, sílico-spiegel e de manganês eletrolítico, possibilitaria a exploração de muitas jazidas de minérios contendo manganês, as quais na atualidade são consideradas marginais por questões econômicas e de comodidade metalúrgica. Porém o seu aproveitamento em maior escala pode determinar um deslocamento do mercado comprador em relação ao minério "ferro-grade". É por essa razão importante que sejam examinadas as possibilidades dessas substituições, analisando as vantagens e as desvantagens dessas mudanças de prática. Êsse aspecto interessa muito de perto ao Brasil, grande fornecedor que é dos minérios de alto teor para o mercado mundial.

A substituição do ferro-manganês padrão pelos tipos inferiores é possível do ponto de vista metalúrgico, devendo-se contudo analisar as vantagens e as desvantagens decorrentes de seu emprêgo. Dentre as vantagens está a de aproveitamento de minérios mais pobres de manganês e na conseqüente economia de minério ferro-grade. Entretanto, a utilização dessa liga inferior, com 50 a 78% Mn, acarretaria para o mesmo nível de consumo de manganês metálico, um maior volume de liga a ser utilizado. Além disso, a quantidade de ferro-liga que pode ser adicionada à panela é limitada pela queda de temperatura que a adição provoca e pela escorificação deficiente dos produtos de reação entre o aço

líquido e o ferro-liga. Assim, maiores quantidades deveriam ser carregadas no forno, ao invés de o serem na panela. Sabe-se que o rendimento dessas adições no forno, no período de ajuste da composição, é da ordem de 60%, enquanto que a incorporação do manganês contido quando a adição é feita na panela pode passar de 90%. Esse desdobramento de adições provoca assim uma maior perda de Mn quando se lança mão de ferro-manganês sub-padrão.

3. UTILIZAÇÃO DE SÍLICO-MANGANÊS

O uso de sílico-manganês como substituto parcial do ferro-manganês vem se firmando na prática siderúrgica, concorrendo com algumas vantagens para os casos particulares em que pode ser utilizado mais intensivamente. O sílico-manganês pode ser fabricado com as composições já anteriormente estudadas principalmente em fornos elétricos; os tipos com 8% ou menos de silício podem ser produzidos em altos-fornos. O sílico-manganês é empregado principalmente na produção de aços de baixo carbono em que não há prejuízo do silício introduzido. Para a produção de sílico-manganês podem ser utilizados minérios de alto teor em sílica, abundantes em muitos países. O uso de sílico-manganês reduz o tempo entre a adição do ferro-liga e o vasamento do forno, devido à maior atividade do silício, o que se traduz em aumento da capacidade de produção do forno. O sílico-manganês pode ser utilizado tanto no forno como na panela. A reação de oxi-

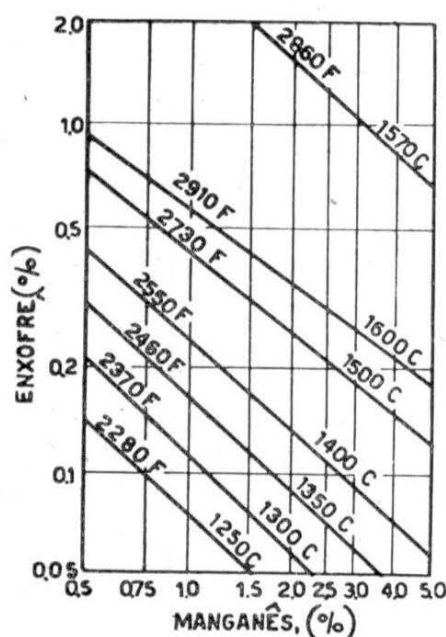


Fig. n.º 10 — Solubilidade de MnS (em termos de S) em aços e gusas em função do teor de manganês. (Extraído de ref. (8.3), pg. 683).

dação do silício, por ser fortemente exotérmica, mantém a temperatura do banho, apesar de o ferro-liga ser carregado frio.

Num relatório apresentado por uma comissão do American Iron and Steel Institute (1.4) calculou-se que, em caso de emergência, poder-se-ia nos Estados Unidos substituir 175.000 t de ferro-manganês padrão e 36.000 t de silício contido em ferro-silício por 200.000 t de sílico-manganês.

Como desoxidante, já foi estudada a vantagem do emprêgo do sílico-manganês decorrente da formação de produtos de reação bastante fusíveis e facilmente coalescíveis.

Quanto à utilização do sílico-manganês como desulfurante, conclue-se que deve ser mais eficiente do que o ferro-manganês dada a presença de silício que favorece a neutralização do enxôfre pelo manganês, conforme foi visto na comparação da desulfuração do gusa com a do aço (ver fig. n.º 10).

4. UTILIZAÇÃO DE SPIEGELEISEN

A possibilidade de substituição de toneladas apreciáveis de ferro-manganês por spiegeleisen já foi estudada (2.4) em 1941 pelo "Technological Committee on Manganese" do "Office of Production Management", dos Estados Unidos, cujas conclusões serão resumidas a seguir.

Tendo o spiegeleisen normal cêrca de 4 vêzes menos manganês que o ferro-manganês padrão, a quantidade de spiegel para deslocar o ferro-liga deveria ser quatro vêzes maior. Para uma produção de 90.000.000 t de lingotes por ano, estimou-se que 600.000 t de spiegel substituiriam 150.000 t de ferro-manganês, muito embora o preço da adição de manganês na forma de spiegel fôsse superior à correspondente ao uso de ferro-manganês.

Entretanto, a utilização de spiegeleisen possibilitaria o aproveitamento de jazidas de minérios de baixo teor em manganês. Não havendo necessidade de novas inversões em equipamento para a produção de spiegel, o qual é o mesmo utilizado na produção de ferro-manganês, ter-se-ia de promover uma produção quadrupla da de ferro-manganês, o que seria obtido pelo deslocamento de alguns altos-fornos que normalmente produziriam gusa.

O spiegel poderia contudo vir a ser produzido com 35 a 40% Mn, em lugar de 20 como habitualmente, o que viria solucionar metade do problema criado e ampliar o seu campo de aplicação a outros tipos de aço.

5. UTILIZAÇÃO DE SÍLICO-SPIEGEL

É um ferro liga de menor uso na atualidade, contendo 25 a 28% Mn, 5 a 6% Si e 4% C, ferro constituindo o restante. Pode

substituir os ferro-silício de 25 e 50% e o sílico-manganês, podendo ser produzido tanto em forno elétrico como em alto-forno.

Na sua obtenção são aproveitados minérios de baixo teor em Mn, os quais podem sofrer concentração prévia. É também possível se fabricar o sílico-spiegel com teores mais elevados em manganês, o que contribuiria para facilitar a sua utilização.

Não existem ainda estimativas acerca das quantidades de sílico-manganês que poderiam ser utilizadas em substituição ao ferro-manganês.

6. UTILIZAÇÃO DE MANGANÊS ELETROLÍTICO

O manganês eletrolítico, embora de uso ainda limitado a aplicações mais nobres em siderurgia (aços inoxidáveis, aços ferramenta e alguns tipos de aços especiais) é um produto que tem tido consumo bastante ampliado e que, a preços mais acessíveis que os da atualidade, abrangerá um campo de bem maiores aplicações. No espaço de 9 anos a produção de manganês eletrolítico nos Estados Unidos cresceu cem vezes, e metade dessa produção foi destinada à produção dos referidos aços.

Na fabricação de manganês eletrolítico podem ser empregados tanto minérios ricos como minérios pobres concentrados. Contudo, mesmo prevendo uma redução do seu custo para o futuro, não é de se prever que possa vir a competir, em igualdade de preço, com o manganês contido na forma de ferro-manganês. Os preços recentes vigentes nos Estados Unidos para partidas limitadas eram de US\$ 772 por t métrica de manganês eletrolítico e de US\$ 330 para a t métrica de Mn contido na forma de ferro-manganês padrão.

7. SUBSTITUTOS EVENTUAIS DO MANGANÊS E DE SEUS MINÉRIOS NA INDÚSTRIA SIDERÚRGICA

Nos parágrafos anteriores deste Capítulo foram examinadas as possibilidades de substituição de ferro-manganês padrão, que exige minérios de alto teor, por ferro-ligas de mais baixo teor de manganês, os quais podem ser produzidos à custa de minérios relativamente pobres.

Contudo, a economia de manganês pode ser realizada em termos absolutos, pelo deslocamento parcial desse elemento por outros elementos, ou ligas que os contenham.

7.1. *Substituição dos minérios de manganês como agente oxidante*

Já foi mostrado no Capítulo III que a adição de minério de manganês ao banho como meio de promover as reações de oxidação de determinados constituintes na fase de refino é prática obsoleta. O minério de manganês teria, além do seu fraco poder oxi-

dante, a função de, passando à escória, deslocar o equilíbrio químico, fazendo passar ao banho uma parte do manganês adicionado na forma de minério e dar maior estabilidade ao manganês nele contido.

Contudo, devido ao baixo rendimento inerente ao processo Siemens-Martin do que diz respeito ao manganês, cêrca de 12% apenas, não há interêsse em se manter elevado o teor dêsse elemento durante a fase do refino.

O minério de ferro, além de ser muito mais barato, tem maior poder oxidante que o minério de manganês, sendo seu uso por essa razão generalizado.

7.2. *Substituição do manganês como desoxidante*

O manganês adicionado ao banho na forma de ferro-manganês, é um dos desoxidantes mais fracos, sendo sob êsse ponto de vista superado pelo cromo, pelo silício, pelo titânio, pelo vanádio, pelo zircônio, pelo alumínio, pelo magnésio e pelo cálcio (ver fig. n.º 7).

No parágrafo 5.2.1 do Capítulo III foram apresentadas as razões que aconselham a se usar o manganês juntamente com o silício na desoxidação do aço: determinarem êsses dois elementos usados conjuntamente origem a silicatos saturados de FeO de baixo ponto de fusão, de baixa tensão superficial e de fácil coalescimento, originando partículas grandes de produtos das reações, o que apressa a sua ascensão no banho e a sua dissolução na escória.

O silício, embora seja desoxidante mais enérgico que o manganês, dá origem a partículas de silicatos de ferro (com FeO) de ponto de fusão mínimo de 1230 °C quando com 72% FeO. Assim, quando o banho ainda tem um grande excesso de FeO os produtos da reação coalescem facilmente e são assim facilmente elimináveis. Entretanto, quando baixa o teor de FeO, elevam-se os pontos de fusão, atingindo 1700 °C quando contêm apenas 36% FeO; nessas condições os produtos da reação são sólidos, que dificultam a formação de inclusões maiores a serem escorificadas (3.4).

Poder-se-ia efetuar uma desoxidação completa à custa do silício desde que se procurasse eliminar do banho as inclusões ricas em sílica, o que poderia ser conseguido de várias formas: introduzindo-se cal no banho, utilizando-se um fundente enérgico como a fluorita ou ainda prolongando o período de desoxidação, de modo a dar tempo às partículas formadas de subirem até a escória.

A melhor solução parece a primeira, a segunda oferecendo maiores dificuldades práticas e a terceira acarretando pêrda de capacidade de produção do forno.

A utilização do alumínio na desoxidação só pode ser feita para a eliminação das concentrações de FeO residuais, pois que

as partículas de alumina produto da reação são de difícil eliminação, afetando desfavoravelmente as propriedades dos aços.

7.3. *Substituição do manganês como desulfurante*

O elemento que viesse a substituir o manganês como desulfurante, afora a questão econômica, deveria satisfazer aos seguintes requisitos: a) formar um sulfureto de alto ponto de fusão, superior à temperatura de trabalho a quente dos aços; b) esse sulfureto deveria não ser frágil a essa temperatura, nem comunicar fragilidade ao aço; e c) o sulfureto deveria ter maior estabilidade do que o sulfureto de ferro.

O titânio foi estudado sob esse ponto de vista (4.4) e os resultados obtidos foram satisfatórios, a despeito de seu preço atual ser ainda por demais elevado para esse emprêgo. Na realidade, o titânio, adicionado sob a forma de ferro-titânio com 30% Ti, mostrou-se 3,5 vezes mais ativo que o manganês na desulfuração, embora o rendimento da incorporação fôsse apenas de 65%, contra 90% no caso de manganês. Aos preços do ferro-titânio vigentes em 1953, o custo dessa desulfuração era cêrca de 5 vezes maior do que o obtido à custa de manganês na forma de ferro-manganês.

Essa comparação de custos deve contudo para o futuro melhorar a posição do titânio, não só pela tendência de encarecimento do ferro-manganês como pela tendência oposta de abaixamento do preço do titânio e das ligas ferro-titânio. Atualmente o preço do ferro-titânio de 17-21% Ti e 2-4% C é de US\$ 225.00 por t e o do ferro-manganês padrão (78-82% Mn alto carbono) de US\$ 263.00 por tonelada. Tomando-se em conta os rendimentos apontados e a eficácia 3,5 vezes maior do Ti, a relação atual dos custos seria de 1,5:1 ainda favorável ao ferro-manganês. Entretanto, o titânio não funciona tão somente como desulfurante, melhorando as propriedades dos aços quando baixos os seus teores residuais. Convém observar contudo que, dada a forte afinidade do Ti pelo oxigênio, só poderia ser utilizado após completa desoxidação do banho, sendo assim somente utilizável em substituição ao manganês nos aços acalmados.

O titânio tem também a propriedade de se combinar com o nitrogênio dissolvido formando nitreto de titânio. Além disso, tem a tendência de se combinar com o carbono para dar carboneto de titânio, de influência marcante nas propriedades dos aços. Quando a relação de titânio livre e carbono fôr de quatro para um, êle desloca o ferro da cementita, fazendo esta desaparecer completamente. As quantidades de perlita que compõem a micro estrutura do aço tendem a diminuir com o aumento da concentração de Ti. Devido à estabilidade do carboneto de titânio e à dificuldade com que entra em solução na austenita, a temperatura de cresci-

mento do grão austenítico sobe apreciavelmente, evitando assim a formação de texturas grossas nos aços. O titânio elimina também as texturas “duplex” dos aços, constituídas por grãos grandes e pequenos. Outra apreciável vantagem dos aços com titânio é a eliminação do envelhecimento decorrente de tensões internas, determinado pelo alto grau de desoxidação do aço.

Outro substituto do manganês do ponto de vista da desulfuração é o mischmetal, solução de terras raras em que predomina o cério, de intenso poder desulfurante. Sua aplicação industrial é entretanto menos exequível por razões de ordem econômica.

7.4. *Substituição do manganês como elemento de liga*

Com relação ao endurecimento na ferrita de aços de teor muito baixo de carbono ou com carbonetos esferoidizados, os elementos se dispõem na seguinte ordem quanto à intensidades crescente dê-se efeito: cromo, tungstênio, vanádio, molibdênio, níquel, manganês, silício e fósforo (5.4). Contudo, essa influência sobre a ferrita é desprezível comparada com a influência desses elementos nos carbonetos e que são as que mais profundamente afetam as propriedades dos aços do ponto de vista de seu tratamento térmico. Os carbonetos de quaisquer desses elementos apresentam todos grande dureza. Os fatores que mais afetam esse comportamento são a quantidade, a forma e as dimensões das partículas de carbonetos. A propriedade mais influenciada à temperatura ambiente é a resistência à abrasão, favorecida pelo aumento das dimensões das partículas.

Vê-se assim que, teoricamente, os elementos de liga que têm tendência para formar carbonetos e que na ordem crescente de sua influência são Fe, Mn, Cr, W, Mo, V e Ti, são intercambiáveis na composição de um aço para aplicação simples, se não se levar em consideração o aspecto econômico.

Relativamente aos aços para fins especiais (resistentes ao calor, à corrosão e para trabalho a quente, etc.) há que se levar em conta as propriedades que esses carbonetos conferem aos aços devido à sua maior estabilidade em elevadas temperaturas, resistência à fluência, passividade em relação à corrosão eletroquímica, corrosão química etc.

Todos esses aspectos não podem ser senão apenas enunciados num estudo como o presente e uma análise acurada das propriedades conferidas pelos diversos elementos de liga deveria ser baseada em estudos exaustivos, como os que têm tomado impulso recentemente com as pesquisas de ligas a serem submetidas a elevadas temperaturas, principalmente para motores a jato.

De forma geral, o manganês é utilizado para “purificar” previamente o aço, preparando-o para receber os elementos de liga

própriamente ditos, os quais, por serem muito mais caros que o manganês, não podem substituí-lo em sua função de purificador.

Quando, entretanto, o objetivo é apenas o aumento da temperabilidade, o carbono e o manganês são permutáveis entre si, conforme mostram as curvas experimentais obtidas por Kramer, Siegel e Brooks (6.4). Deve-se considerar neste caso a suscetibilidade a empenamentos e a trincas de têmpera, devidas a cada elemento de liga em particular.

8. ECONOMIA NO CONSUMO E NA PRODUÇÃO DE FERRO-LIGAS CONTENDO MANGANÊS

As dificuldades de obtenção nos períodos de guerra de minérios de manganês de alto teor nos países de grande indústria siderúrgica da Europa Ocidental e nos Estados Unidos, determinaram grandes esforços no sentido de economizar o manganês sem contudo sacrificar a qualidade dos produtos siderúrgicos.

É conveniente frisar inicialmente que, em condições normais de abastecimento de minérios, é bastante limitada a incidência do custo do manganês sobre o custo do produto siderúrgico. Por isso, tôdas as vêzes que cessaram as anormalidades de abastecimento, foram interrompidas as práticas de economia de consumo de manganês, voltando assim os consumos aos níveis normais.

Além dos aspectos já examinados relativos à utilização de ferro-manganês sub-padrão, ou de outros ferro-ligas que apresentem menores teores de manganês, os quais são obtidos geralmente a partir de minérios mais pobres, e afora a substituição parcial do manganês por outros elementos, existe a possibilidade de economizar manganês pela adoção de práticas siderúrgicas mais aperfeiçoadas, as quais correspondem a maiores rendimentos na sua utilização.

Para maior clareza, convém distinguir a economia de minério da economia de consumo de manganês contido nos ferro-ligas na produção dos aços.

8.1. *Economia de minério*

A economia de manganês sob a forma de minério visa principalmente economizar minério "ferro grade". São três as fases nas quais se pode adotar uma marcha mais econômica: na produção do gusa, na fase de refino do aço e na produção dos ferro-ligas.

8.1.1 — *Economia de minério na produção do gusa* — Embora o gusa para refino contenha normalmente cêrca de 2% Mn, boa parte provém do próprio minério de ferro empregado. Assim, por exemplo, nos Estados Unidos, os minérios da Serra Mesabi permitem obter diretamente gusas com 0,85% Mn. O complemen-

to para 2% é conseguido por incorporação à carga do alto-forno de escória de forno Siemens-Martin (contendo em média 8% Mn), complementada parcialmente ou não por adição de minério de baixo teor de manganês. Nos Estados Unidos 90% do minério de manganês empregado para esse fim contém apenas 10% Mn (7.4).

Geralmente o teor de enxôfre do gusa está compreendido entre 0,03 e 0,075% e a maior freqüência corresponde à faixa 0,035 a 0,040%; para esses níveis, o teor desejado de Mn é de 1,5%. Maior intensidade de desulfuração exige marcha mais quente, a qual, por sua vez, determina maior co-redução do silício, inconveniente para gusa de refino. Por exemplo, a 1470 °C pode-se reduzir o teor de enxôfre a 0,024%, o que exigiria menor teor de manganês; contudo, nessas condições, o teor de silício subiria a 1,3%, prejudicial ao refino em forno Siemens-Martin pelo consequente aumento do volume de escória.

Convém recordar que a maioria das usinas européias têm usado gusa de teor bastante mais elevado de enxôfre e bastante mais baixo de manganês do que é corrente na prática norte-americana. Segundo Hacking e Shanaham (8.4), é comum na Inglaterra a prática de se produzir gusa contendo apenas 1,1% Mn; essa é uma das razões pelas quais em 55% dos altos-fornos ingleses não é feita nenhuma adição de minérios de manganês à sua carga. Nessas gusas, o teor médio de manganês seria de 0,073%, segundo os autores citados. O rendimento da desulfuração no alto-forno é elevado, entre 80 e 90%, dependendo da composição da escória e de sua temperatura.

A desulfuração, conforme estudada em extensos trabalhos experimentais (9.4), é governada principalmente pela concentração dos óxidos básicos na escória e por baixos níveis de oxidação do banho. Nessas condições, é ela tanto mais eficiente quanto menor fôr o teor de oxigênio residual no banho. Essa teoria explica a eliminação do enxôfre, não pela formação do sulfeto de manganês, mas pela troca mútua entre o banho e a escória.

Embora a desulfuração possa ser realizada no próprio alto-forno, a tendência européia é mais no sentido de realizar essa operação em aparelhos metalúrgicos intercalados entre o alto-forno e a aciaria: misturadores ativos e passivos, conversores, painéis e caçambas de desulfuração.

Tudo parece indicar que o manganês não age diretamente como desulfurante, embora haja formação de sulfeto no resfriamento do banho, mas sim principalmente como desoxidante. A comprovação experimental disso foi obtida em grande número de corridas realizadas na usina "Margam Company of Walles" (10.4) na qual o rendimento de eliminação do enxôfre melhorava para valores baixos de $(Mn)/[Mn]$, onde (Mn) é o manganês na escória e [Mn] o manganês no banho. Outra evidência da importância da desoxidação do banho na desulfuração está no uso de

alumínio e magnésio, desoxidantes poderosos, como elementos auxiliares em processos modernos de desulfuração, embora não funcionem diretamente como desulfurantes.

Há entretanto formação de sulfureto de manganês no metal líquido e, conforme a temperatura, há uma quantidade de MnS dissolvido no banho que é dada pelo produto de solubilidade dessa substância a essa temperatura nêsse solvente. O vasamento do forno e a retenção do metal na panela durante certo tempo determinam queda de temperatura e, portanto, diminuição do produto de solubilidade do sulfureto no banho, que tem o valor de 0,07 a 1315 °C. O excedente segrega e sobe à superfície do banho, de onde deve ser retirado para evitar a reversão e facilitar a continuação do processo. Dessa forma, consegue-se baixar o teor de enxôfre no gusa até o limite correspondente ao produto de solubilidade para as condições reinantes. A desulfuração em misturadores ativos pode alcançar com adições de cal até 50% de rendimento, desde que não se pretenda eliminar concomitantemente silício e fósforo, quando o rendimento cai a cêrca de 10%.

Quando intervêm sòmente fatôres econômicos, os limites de desulfuração no alto-forno estão ligados aos custos de operação, sendo as principais variáveis o volume de escória, a relação bases/ácidos na escória, o consumo de coque e o teor de enxôfre no coque. Para cada marcha de alto-forno, em função da composição das matérias primas, existe um índice ótimo de basicidade de escória para promover a desulfuração, dado pela relação de Wi-berg.

Os limites econômicos de desulfuração nos altos-fornos foi estudada recentemente por Canguilhem e Rioseco (11.4) com base em numerosos resultados obtidos na usina de Huachipato.

Quando o limite de desulfuração no alto-forno é insuficiente para garantir os níveis desejados de enxôfre, recorre-se a processos auxiliares, os quais serão examinados a seguir.

-Se o fator econômico perde significado para os de ordem estratégica, no sentido de conseguir economia de manganês, os processos complementares ganham considerável importância. Há contudo perspectivas animadoras para que a desulfuração entre o alto-forno e a aciaria venha a se tornar séria concorrente do processo clássico; cumpre lembrar, contudo, contrariando ou dificultando essa tendência, de um lado a inércia em se adotar novas soluções, e de outro, os investimentos complementares necessários.

A prática de adição de minério de manganês ou de escória de forno Siemens-Martin na carga do alto-forno pode ser posta de lado a fim de se obter uma imediata economia de manganês. Existem opiniões contudo de que essa economia é aleatória, de vez que conseqüentemente reduzir-se-ia o teor de Mn nas escórias de fornos Siemens-Martin, a qual, contendo 8% em média, constitue a base para a recuperação do manganês na siderurgia.

8.1.2 — *Economia de minério na fase de refino* — Já foi mostrado anteriormente que o emprêgo de minério de manganês na fase de refino constitui técnica já obsoleta.

Em conseqüência, o consumo bastante limitado que ainda pode ser encontrado em certas aciarias constituiria a primeira fonte de economia a ser considerada em períodos de dificuldade de obtenção de minérios de manganês.

Ver-se-á, contudo, mais adiante, que é tão reduzido atualmente o consumo de minério de manganês na fase de refino que a completa supressão de seu emprêgo pouco significaria em termos de tonelagem de minério. Com base nos referidos números, o consumo de minério de manganês nessa fase corresponde tão somente a 0,05 kg de Mn contido por t. de lingote. Assim, para um país como os Estados Unidos que produz em média 80 milhões de toneladas de lingotes, o consumo total de minério de 40% Mn seria apenas de 10.000 t/ano.

8.1.3 — *Economia de minério da produção de ferro-ligas* — Cêrca de 70% de todo o minério de manganês consumido na indústria siderúrgica é utilizado para a obtenção dos diversos ferro-ligas contendo manganês, dentre êles predominando o ferro-manganês.

A produção de ferro-manganês decorre do emprêgo tanto de fornos elétricos como de altos-fornos, predominando contudo êstes; os fornos elétricos são reservados para os outros ferro-ligas bem como para a produção de ferro-manganês de médio e de baixo teor de carbono.

De uma maneira geral, há ainda bastante espaço para consideráveis aperfeiçoamentos nos processos de produção de ferro-manganês no que diz respeito às perdas de manganês. O trabalho já citado do U.S. Bureau of Mines (12.4) mostra uma análise detalhada dos rendimentos de utilização de manganês na produção de ferro-manganês em alto-fornos no período 1942-1949. O maior rendimento verificado foi de 92,24% e o menor de 68,4%. A média geral de rendimento de 1949 foi de 83,3%, compreendendo tanto fornos elétricos como altos-fornos; nesse mesmo ano, o rendimento global dos altos-fornos para ferro-manganês atingiu 82%.

As perdas, que em 1949 corresponderam a 16,7% do manganês contido nos minérios, localizam-se principalmente nos finos e sólidos carregados pelos gases e na escória, distribuídas igualmente. Ver-se-á mais adiante que já vem sendo promovida a recuperação do manganês dessas escórias, o que permitirá se prever no futuro maior rendimento global.

8.2. *Economia de manganês contido em ferro-liga*

A possibilidade de economizar manganês na forma de ferro-ligas reside principalmente na adoção de práticas que venham a deslocá-lo de suas funções, usando para isso outros elementos e outros métodos. Assim, serão examinados a seguir as economias decorrentes da desulfuração do gusa para refino, da adoção de melhores técnicas de operação das aciarias no que diz respeito ao rendimento das reações, e, finalmente, da escolha mais judiciosa das matérias primas.

8.2.1 — *Economia por desulfuração do gusa* — Existem presentemente pelo menos quatro processos de desulfuração do gusa oriundo do alto-forno e destinado a refino que não exigem emprêgo de manganês: 1) desulfuração pelo carbonato de sódio (processo Coheur); 2) processo de desulfuração pela cal (processo Kal-Do); 3) desulfuração do gusa e de aços acalmados por reação com escória sintética (processo Perrin); e 4) desulfuração por cal insuflada no banho (processo IRSID).

O processo Coheur (13.4) utiliza carbonato de sódio e permite baixar, em um único tratamento, o teor de enxôfre de entre 0,07 e 0,15% a 0,05%, à custa de consumo de carbonato de sódio entre 4 e 11 kg/t de gusa. Se o teor de S ficar compreendido entre 0,15 e 0,30% há necessidade de duas operações reiteradas; nêsse caso o consumo de carbonato de sódio sobe a 15 kg/t. Um aperfeiçoamento dêsse processo foi realizado pelo grupo ARBED, de Luxemburgo, consistindo em fazer o gusa reagir com o carbonato de sódio em série de painéis dotadas de sifão e dispostas em cascata; em conseqüência, o consumo de carbonato de sódio pôde ser reduzido à metade. O custo da operação é de cêrca de 25 centavos de dollar por tonelada de gusa para teores de S iniciais de 0,07%, subindo a 65 centavos de dollar quando o teor inicial é de 0,25%.

A desulfuração pelo processo Kal-Do desenvolvido por Bo Kalling (14.4) é realizada por reação entre cal moída e o gusa em forno rotativo. Num forno de 25 t a operação para baixar de 0,12 a 0,005% S exige apenas 20 minutos, sendo assim bastante rápida. A quantidade de cal necessária varia entre 6 e 12 vezes a massa de enxôfre a ser eliminada, sendo maior quando baixos os teores de S. O processo permite tratar eficazmente gusas contendo até 1% S. Para as condições vigentes na usina de Domnavert, Suécia, o custo de operação foi estimado em 45 centavos de dollar por t de gusa para 0,1% S inicial, subindo a 81 centavos quando para 0,5% S. O rendimento do processo varia entre 90 e 99%.

A desulfuração pelo processo Perrin (15.4), desenvolvido nas aciarias Ugine na França, utiliza escórias sintéticas especialmente produzidas à custa de cal e alumina; é realizado em um forno ro-

tativo de forma ovóide e no qual há íntimo contacto entre as fases líquidas. O processo tem a vantagem de, numa primeira fase, reduzir o teor de Si; a sílica resultante forma com a cal e a alumina da escória inicial uma escória de alto poder dessulfurante. O rendimento do processo é de cerca de 80%. O teor final de S pode baixar a 0,010 e mesmo a 0,005%. O processo é também aplicável a aços acalmados, devido à absorção de um pouco de alumínio proveniente do excesso de alumina da escória.

Finalmente, o processo desenvolvido pelos pesquisadores do IRSID, na França (16.4), apresenta o característico de promover rapidamente a desulfuração do gusa por cal moída insuflada no banho à custa de gás inerte, por meio de tubos mergulhados no banho líquido. O aparelho empregado presentemente assemelha-se a um conversor; estudam contudo uma panela dotada de tubos de insuflação, a qual serviria para o transporte e a desulfuração do gusa, evitando assim as perdas de temperatura. O gás empregado é nitrogênio industrial, sub-produto das usinas integradas que produzem seu próprio oxigênio. Um característico interessante é a curta duração da sopragem, geralmente de 4 minutos. O rendimento atinge facilmente 95%. No caso de gusas de alto teor de enxôfre convém adicionar alumínio ou magnésio à cal insuflada; nessas condições os rendimentos se aproximam de 99%. O consumo de cal é de 2% do peso do gusa tratado e com a adição de magnésio, consegue-se baixar o teor do enxôfre a 0,004%. O custo de operação é de 150 a 200 francos por tonelada de gusa nos casos em que se reduz o teor de enxôfre de 0,1 a 0,02%.

Os processos mencionados permitem fazer operar os altos-fornos em marcha mais fria, portanto com menor proporção de coque e menor teor de silício no gusa; além da economia de minério de manganês na carga, deve ainda ser levada em conta a maior produtividade da aciaria e do próprio alto-forno.

8.2.2 — *Economia por aperfeiçoamento de técnicas de aciaria* — Convém recordar, de início, que o ferro-manganês pode ser adicionado ao banho de aço no forno ou na panela de vasamento. As adições no forno apresentam menor rendimento de incorporação de manganês, variando, conforme o tipo do aço, entre 60 e 85%, enquanto que nas panelas, para o mesmo tipo de aço, são em geral 10% maiores.

As quantidades adicionadas na panela são entretanto limitadas pelos seguintes fatores:

a) queda de temperatura determinada pela massa do ferro-manganês carregado. Por isso, quando as adições são muito grandes, deve-se fazer uma parte da adição no banho, de modo que a adição na panela não esfrie o banho a menos de 60 °C acima da temperatura de início da solidificação. As adições quando feitas no forno devem ser feitas entre 5 e 12 minutos antes do vasa-

mento, a fim de que se possa promover a sua homogeneização e a eliminação das partículas escorificadas produtos da reação.

b) impossibilidade de eliminação eficiente de impurezas escorificadas pelas adições na panela, devido o maior caminho médio que essas partículas têm de percorrer para acender à escória, uma vez que altura do banho na panela é de cêrca de 5 vêzes maior que no banho no forno.

Quando as adições são volumosas, há necessidade de transferir o aço líquido de uma primeira para uma segunda, e mesmo para uma terceira panela, a fim de assegurar-se de sua homogeneização; essa prática contudo determina grande perda de temperatura.

O rendimento das adições no forno depende grandemente do estado de desoxidação do banho e da basicidade da escória.

No período da última guerra todos os países empenharam-se em economizar manganês. O consumo médio de manganês pelas usinas norte-americanas em 1940 e em 1942 era de 6,2 kg/t (17.4). Essa constância de consumo já indica grande aumento de rendimento, de vez que nêsse período empregaram-se crescentes tonelagens de aços de teores mais elevados de manganês para economizar níquel e cromo. Os fatôres que permitiram essa economia de manganês foram: a) manutenção dos teores de manganês em valores próximos aos do limite inferior da faixa especificada; b) em aços de altos teores de manganês, pode ser reduzido o seu teor à custa de tratamentos térmicos melhor controlados; c) maiores teores residuais no banho de aço devido a contrôle acurado da composição da escória, temperatura de operação, matérias primas e menor proporção de gusa na carga; d) produção de aços contendo fósforo em teores próximos dos máximos tolerados (0,04%) em lugar de 0,015% P, como eram comumente fabricados; e) adição na panela de pelo menos 1/3 do ferro-manganês usado; f) utilização de sucata de alto teor em manganês, deslocando assim o ferro-manganês como adição para elevar o teor de manganês da liga; g) utilização de spiegel como controlador da queda do teor de carbono na fase de refino (18.4) em substituição ao ferro-manganês, e principalmente nos casos de produção de aços com 0,3 a 0,4% C; h) finalmente, emprêgo do sílico-manganês em substituição total ou parcial ao ferro-manganês para os aços acalmados de baixos teores de carbono e aços de altos teores de manganês.

Quanto ao último detalhe, a substituição era feita na base de 1 kg de sílico-manganês em lugar de 1kg de ferro-manganês mais 0,2 kg de alumínio.

Nas aciarias alemãs generalizou-se a técnica de adição na panela, sendo esta mantida sempre inclinada; nessas condições o rendimento é consistentemente superior a 90%. É claro que as adições são feitas nas panelas até o limite permitido pela queda de temperatura e pelo nível das inclusões resultantes; o complemento é sempre carregado no forno, sob a forma de sílico-manganês para a desoxidação prévia e até o limite do silício residual permitido pela especificação. Só se recorre ao ferro-manganês a ser introduzido no forno quando há falta de manganês pelo critério apontado.

Entretanto, na fabricação dos aços especiais prefere-se trabalhar com menor rendimento de manganês com adições no forno, para obtenção de lingotes com poucas inclusões.

As economias de manganês decorrentes da prática descrita variam bastante com o tipo de aço fabricado; dependem, além disso, do teor de silício do gusa e das impurezas contidas na sucata.

8.2.3 — *Economia pela escolha das matérias primas* — Finalmente, outra fonte de economia de manganês reside na escolha cuidadosa das matérias primas e da disponibilidade desses materiais.

A influência do gusa foi examinada no parágrafo 8.2.1.; convém lembrar também que baixo teor de silício corresponde a maior economia de manganês, pela redução do volume de escória de refino. Sob esse ponto de vista, o processo Perrin (15.4) é muito interessante uma vez que, além de desulfurar, elimina o silício, promovendo ainda sua desfosforação parcial.

As outras matérias primas que introduzem impurezas, enxôfre principalmente, são: calcáreo, sucata, óleo combustível e o coque (responsável por 80% do S contido no gusa).

A seleção de sucata deve ser cuidadosa; é contudo impossível se evitar a contaminação de aços de corte fácil (contendo enxôfre e chumbo) bem como de tubos de caldeiras aquecidas por combustão de óleo, que encerram altos teores de enxôfre. Além disso, o óleo combustível deve apresentar o menor teor possível de enxôfre; para isso, em geral as refinarias produzem tipos especiais para serem empregados nos fornos Siemens-Martin.

Com relação ao calcáreo, pode-se evitar a introdução da sílica contida, substituindo-a por uma quantidade adicional de cal disponível, embora esta seja mais cara. O calcáreo tem utilidade quando se quer promover a agitação do banho à custa do CO₂ desprendido, ou quando se quer resfriar o banho quando muito quente.