

# FABRICAÇÃO DE AÇO EM FORNO ELÉTRICO BÁSICO

Luiz Coelho Corrêa da Silva (1)

*Nota da redação.*

Este trabalho foi escrito pelo engenheiro Luiz Coelho Corrêa da Silva quando assistente-aluno da Usina de Metalurgia do Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo, durante o ano de 1943, como estagiário da Bolsa de Estudos "José Thomaz Junior", oferecida pelo sr. Luiz Pinto Thomaz. Destaca-se pela originalidade, em nosso meio, e pelo desenvolvimento que foi dado ao estudo dos fenômenos físico-químicos, de importância capital para um bom entendimento do processo básico, seja em forno elétrico, seja em forno Siemens-Martin. O trabalho foi dividido em duas partes: a segunda será publicada no Boletim n.º 3.

## LINHAS GERAIS DO PROCESSO

O processo elétrico básico e, do ponto de vista químico, o mais completo e elástico de todos os processos de manufatura de aço. Permite êle a realização tanto de oxidações como de reduções enérgicas. A temperatura pôde ser variada dentro de largos limites, com facilidade. Porisso pode-se, se necessário, conseguir a eliminação total ou quase total de elementos como:

Si, P, Mn, C, S

e outros cuja eliminação não é, no entanto, um problema comum para o técnico:

Al, Cr, Mo, etc.

A operação compreende, no caso geral, duas fases:

1. *Fase oxidante* — de refino ou 1.<sup>a</sup> fase.
2. *Fase redutora* — "desoxidante" ou 2.<sup>a</sup> fase.

---

(1) — Engenheiro de Minas e Metalurgia, da Usina de Metalurgia do Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo.

O desenvolvimento geral da operação é o seguinte:

*Na 1.<sup>a</sup> fase:*

1 — *Fusão da carga*, constituída por sucata de aço, gusa, sucata de ferro fundido, etc.

2 — *Oxidação e eliminação*, em maior ou menor quantidade, de elementos como Si, P, Mn, etc. Procura-se atingir teôres iguais ou inferiores aos exigidos pelas especificações. Dos elementos citados, os três primeiros passam à escória na forma oxidada (anhidridos ou óxidos) e o último desprende-se na fórmula de CO e em pequena parte na fórmula de CO<sub>2</sub>.

No fim dessa operação tem-se um banho metálico contendo elevado teor de óxido de ferro dissolvido e, cobrindo o banho uma escória mais ou menos rica em anidridos silicico e fosforoso) e em óxidos (de manganês e ferro).

3 — *Retirada da escória*, que acarreta consigo os produtos resultantes da oxidação do metal.

*Na 2.<sup>a</sup> fase:*

1 — *Recarburação do banho* — que tem por objetivo trazer o teor de carbono até valor pouco inferior ao desejado.

2 — *Redução e escorificação dos óxidos presentes no metal fundido*: — A existência de óxido de ferro dissolvido no metal é um grave inconveniente. Para eliminá-lo adiciona-se elementos desoxidantes (silício, manganês, titânio, zircônio, etc., na fórmula de ferro-ligas) e constitui-se uma nova escória, redutora.

Eis aí a principal diferença entre o processo Martin-Siemens usual e o processo elétrico: ao passo que o primeiro só permite a desoxidação pela adição de ferro-ligas, o segundo permite além disso a constituição de uma escória redutora ou neutra.

A escória redutora permite ainda uma mais perfeita eliminação do enxofre, elemento causador da "red-shortness".

3 — *Ajustagem da composição e da temperatura*.

4 — *Vazamento*.

Após o vazamento (\*) inicia-se uma nova fase da vida do aço, fase essa em que os fenômenos químicos passam a ter secundária importância, cedendo a primazia a fenômenos físicos.

---

(\*) Parece lógico e conveniente reservar-se o termo "correr" para a operação em que o aço passa do forno à panela e o termo "vasar" para a operação de enchimento dos moldes ou lingoteiras.

## A SUCATA

As matérias primas para a manufatura do aço em forno elétrico podem ser:

— *Sucata de aço* — que deve ser mais ou menos limpa, dependendo da qualidade do aço a manufaturar. Também não deve apresentar teores excessivamente altos de elementos nocivos, como P, S, Cu, etc. Em geral o teor máximo usual em P e S é da ordem de 0,10%.

— *Guza* — que não deve conter teores muito altos de P, Si, Mn. A presença de elevado teor de P prolongará demasiadamente a fase de refino. Teores elevados de Si exigirão maior consumo de oxidante (minério de ferro) e implicarão também num maior consumo de refratários.

— *Sucata de ferro fundido* — valem para este material as mesmas considerações feitas em relação ao guza.

De maneira geral, pode-se dizer que os materiais acima devem ser limpos; o emprego de sucata misturada com terra dificultará a formação de uma primeira escória de consistência e composição convenientes.

A ferrugem desde que não seja excessiva (o que prejudicaria a condutibilidade da carga), não precisa ser considerada como um fator prejudicial ao bom andamento. “A ferrugem” não sendo mais que o produto da oxidação do ferro, vai atuar como um oxidante. Bastará levá-la em conta quando se avaliar a quantidade de minério necessária para a oxidação do C, Si, Mn, e P.

Quando, porém, se deseja fundir com o mínimo de oxidação para, por exemplo, evitar a perda de elementos especiais (Cr, V, W, Mo, etc.) existentes na carga, deve-se evitar o emprego de sucata enferrujada. Deve-se, porisso, procurar acumular uma reserva de sucata limpa e pouco oxidada de que se possa lançar mão em caso de necessidade.

Quanto à presença de elementos prejudiciais, deve-se notar que, embora o processo em discussão permita eliminar (pelo emprêgo de sucessivas escórias oxidantes) qualquer quantidade de P existente no metal, tal cousa não é economicamente possível, na maioria dos casos. Deve-se levar em consideração que a retirada da escória é sempre uma operação difícil e penosa, principalmente quando se trata de fornos de grande capacidade.

A desfosforação sendo uma operação delicada e sempre dispendiosa, procura-se empregar sucata de baixo fósforo — (0,05 a 0,10% no máximo) embora isso implique, às vezes, no uso de sucata do preço mais elevado. O forno elétrico é um aparelho metalúrgico relativamente caro.



Deve pois ser empregado na realização de operações *indispensáveis*. Se pudermos evitar uma prolongada operação de desfosforação pelo gasto extra de uma quantia  $x$  em sucata estaremos poupando possivelmente uma quantia  $2x$  em refratários, energia homens-hora, etc.

Não é aconselhável usar matérias primas que impliquem num teor de fósforo maior que 0,10% na carga.

Em lugares (como em S. Paulo) em que ainda não se executa uma seleção cuidadosa de sucata, não é raro encontrar-se certas peças de fundição artística (ferro fundido de fósforo especialmente alto — cerca de 1% a 2%). Êste fáto póde causar a pêrda inesperada de uma ou outra corrida.

Outras vêzes a sucata contém restos de peças de cobre ou bronze. A introdução de cobre em quantidades apreciáveis no aço comunica a êste (tal como o enxofre) uma acentuada “red-shortness” (esta atinge o máximo para 0,80% de cobre).

Outros elementos como antimônio, chumbo, etc., são também perniciosos.

## A CARGA

A carga do forno póde incluir além de sucata outros materiais como guza, minério de ferro, minério de manganês, cal ou calcáreo, carvão, etc.

Passaremos a seguir a considerar as condições e as razões porque são utilizados êsses materiais:

*Guza ou carvão* — usa-se incluir guza ou carvão na carga quando se deseja aumentar o teor em carbono de metal para permitir uma posterior e forte oxidação. Com efeito, se a carga tiver carbono muito baixo e teor em fósforo elevado, ao se tentar eliminar êste último por meio de uma forte oxidação obter-se-á como resultado um banho super-oxidado, isto é, com elevado teor de FeO dissolvido.

Isto implicará em dificuldades na fase desoxidante: perda de tempo ou metal com muitas inclusões. A prática aconselhável é pois, adicionar à carga uma quantidade de guza ou carvão tal que, após a oxidação suficiente para eliminar o fósforo e baixar os teores de Si e Mn, o teor fique apenas alguns pontos (\*) abaixo do mínimo especificado.

O carbono fará, portanto, o papel de um “freio”: impedirá a super-oxidação do metal visto que o excesso de FeO porventura introduzido no banho será por ele reduzido. Outro efeito favorável do carbono alto na carga

(\*) É corrente, no vocabulário de “boca de forno”, o emprego da palavra “ponto” indicando centésimo de 1%. Assim, por exemplo, 5 pontos correspondem a 0,05%.



é fazer com que o banho trabalhe”. É êste um ponto importante ao qual será dada atenção mais adiante.

É sempre preferível utilizar guza de baixo fósforo para elevar o carbono da carga, porém, quando não se dispuzer dêsse material póde-se lançar mão do carvão de madeira ou coke. O emprego dêstes últimos é desaconselhado por Rassbach (1) que diz:

“Não é desejavel usar-se uma grande quantidade de carvão na carga porque um grande excesso de C livre retardará a desfosforação”. No entanto, dentro de certos limites, (carga de teôr baixo em P) parece que tal retardamento não chega a ser sensível.

*Minério de ferro e calcáreo ou cal* — Usa-se colocar minério de ferro na carga quando se deseja favorecer a desfosforação a baixa temperatura.

Essa adição de minério de ferro é sempre conjugada a uma adição de cal ou calcáreo para garantir ao banho uma basicidade inicial. Dêsse modo, a medida que a carga fôr fundindo o metal já vai entrando em contáto com um oxidante (minério de ferro) e com uma base forte (CaO).

O minério e o calcáreo (ou cal) devem ser distribuidos com certa uniformidade em tôda a carga. A oxidação dar-se-á assim mais uniformemente e será, em cada momento, mais ou menos proporcional à quantidade de metal fundido.

## O CARREGAMENTO

A operação de carregamento póde ser feita mecânicamente ou manualmente. O carregamento mecânico é em geral feito pelo processo denominado “Top-charge”, em que a carga é introduzida por cima. Para isto é o forno provido de um sistema que permite retirar a abobada após cada corrida. O tempo de carregamento fica assim muito reduzido.

O carregamento mecânico é necessário principalmente quando se trata de fornos de média ou grande capacidade. O tempo de carregamento, sendo uma perda, deve ser reduzido ao mínimo possível.

No caso, porém, de fornos de pequena capacidade, nem sempre é justificável a instalação de sistema de remoção da abóbada. Pratica-se então o carregamento manual. Êste póde ser realizado seja pela turma de ajudante do forno seja por uma turma especial encarregada unicamente de preparar a carga e efetuar o carregamento. Para diminuir o tempo desta operação póde-se por exemplo interessar os operários instituindo-se uma melhoria de vencimentos proporcional à economia de tempo.

*Distribuição da carga:* — A distribuição da carga tem grande importância, uma distribuição mal feita podendo ocasionar sérios incidentes que na melhor das hipóteses redundam apenas em perda de tempo.

Os objetivos mais importantes que se deve ter em vista, são:

1. — Tornar a fusão a mais rápida possível.
2. — Causar o menor dano possível ao refratário.
3. — Evitar que a disposição defeituosa da carga possa produzir danos aos eletrodos (quebra, consumo excessivo).

A maneira mais aconselhável de efetuar o carregamento é descrita a seguir. Refere-se somente à disposição da parte metálica da carga. As considerações já feitas em relação a homogeneidade de composição da carga (distribuição uniforme do guza, do minério e do calcáreo) permanecem válidas.

A sucata, embora podendo apresentar uma composição uniforme pôde, por outro lado, apresentar-se em pedaços de vários tamanhos. Pôde variar desde os grandes blocos de aço (restos de grandes máquinas), até o cavaco de torno muito volumoso.

Os pedaços mais pesados devem ser colocados no fundo entre os 3 eletrodos. Sobre êles carrega-se a sucata mais miúda. Essa disposição tem como um primeiro objetivo efetuar um melhor aproveitamento do calor do arco. A sucata miúda colocada em cima oferece uma superfície mais irregular que absorve maior quantidade do calor irradiado pelas paredes e abóbada do forno. Depois que os eletrodos perfuram seu caminho na carga, essa cobertura de sucata miúda também ajudará a manter melhor o calor produzido pelo arco. Portanto, consumir-se-á menor quantidade de energia e de refratário.

Um segundo objetivo ao adotar-se a disposição mencionada é evitar acidentes com os eletrodos. Com efeito, se colocarmos blocos de sucata no topo da carga é bastante possível que, no decorrer da fusão êsses blocos venham a cair sobre os eletrodos, quebrando-os.

Quando a sucata fôr sómente de blocos muito pesados a superfície que a carga vai oferecer para absorção do calor será muito pequena; consumir-se-á mais energia e o refratário sofrerá muito mais.

Deve-se tomar cuidado, no carregamento para evitar causar danos ao refratário. Os pedaços muito pesados não devem ser atirados sobre a sóla ou contra as paredes: deve-se de preferência lançar mão de uma pá de aço que pôde ser auxiliada por um guindaste ou ponte rolante. Poder-se-á então dispôr cuidadosamente os blocos pesados de sucata no fundo do forno, evitando danificar a sóla.



Muitas vezes a carga, por ser muito volumosa, não cabe tôda de uma só vez no forno. Deixa-se então de lado uma parte que será carregada posteriormente quando houver espaço suficiente. Isto é sempre inconveniente, sendo causa de perda de tempo. Aumentam também as perdas térmicas.

## FUSÃO

Os fornos elétricos são providos de várias combinações de voltagem e amperagem. À maior voltagem corresponde a menor amperagem e vice-versa.

Para fundir a carga emprega-se de preferência uma voltagem elevada. O arco forma-se assim mais facilmente e atinge maior porção da carga. O aquecimento é mais rápido e uniforme. Antes de ligar a fôrça deve-se ajustar os eletrodos de modo a ficarem todos à mesma distância da carga (para isso usa-se o controle manual dos eletrodos). Liga-se depois a fôrça e age-se no contrôle manual até que o arco se estabilize. Deve-se observar atentamente os aparelhos indicadores da corrente circulando em cada fase. Durante a fusão, devido às irregularidades da carga, essa corrente varia a todo instante, bruscamente. Os eletrodos, comandados pelo contrôle automático, sôbem e descem, irregularmente. É frequentemente necessário utilizar o contrôle manual para cortar curto-circuitos.

Durante êste periodo de marcha irregular os eletrodos vão perfurando seus caminhos na carga. O metal que vae sendo fundido desce e acumula-se no fundo do forno. Dêsse modo, quando os eletrodos acabam de perfurar a carga e atingem a parte inferior do forno já encontram aí um poço de metal liquido.

Param então, devido ao contáto ser bom. Dêsse momento em diante começa a processar-se a fusão do material *em volta* dos eletrodos e não sob os mesmos, como no inicio. As estreitas passagens que êles abriram na carga vão então alargar-se, começando pela parte inferior. Com isto o poço de metal já fundido, no fundo do forno, vai aumentar pouco a pouco e, em consequência, os eletrodos começam a subir.

A sequência dos fenômenos, na fusão, é portanto a seguinte:

1. — Os eletrodos perfuram seus caminhos na carga.
2. — Inicia-se a fusão do material em volta dos eletrodos (começa a fusão, propriamente).

Nêste segundo estágio a fusão vai dar-se debaixo para cima e o espaço livre em volta dos eletrodos vai aumentado pouco a pouco, logo acima da superfície do metal já liquido. O material entre os 3 eletrodos



vai fundir primeiro e, como a carga aí nenhum apoio tem, vai também descer acompanhando a fusão. O mesmo não sucede, no entanto, com a sucata entre os eletrodos e as paredes do forno.

Esta vai se fundir na parte inferior, porém, estando apoiada às paredes do forno e mais ou menos caldeada pela alta temperatura, ela não vai descer acompanhando a fusão. Vão se formar assim "pontes" de sucata por fundir, bem acima do nível do banho. Chega um momento porém em que êsse material perde o apoio e desaba. Se isto chega a acontecer há grande possibilidade de que um ou outro eletrodo se quebre ao ser atingido. Estabelecem-se também curto-circuitos que precisam ser cortados imediatamente por meio do contrôlo manual dos eletrodos.

Êsse fenômeno é a "*quéda da carga*". Êle deve ser evitado e um bom forneiro deve prever aproximadamente o momento em que vai ter lugar para evitar que ela cause incidentes (québra de eletrodos, curto-circuitos). Para isto, pouco antes do momento em que a carga cairia sózinha ele deve levantar os eletrodos e provocar a "*quéda da carga*" com o auxílio de uma alavanca.

Deve-se notar que a québra de um eletrodo pode ter consequências bastante graves; êle é sempre uma causa de perda de tempo e a retirada de um eletrodo quebrado é frequentemente uma operação extremamente penosa e difícil.

Após a "*quéda da carga*" quando já existir uma grande quantidade de metal fundido sempre ficam restos da carga aderentes às paredes, em tôda a volta do forno. Deve-se então procurar soltar êsses pedaços de sucata, de modo a apressar sua fusão. Chama-se a essa operação "*puxar a carga*". Quando não se "*puxa a carga*" é necessário superaquecer o metal já liquido para conseguir fundir o material junto às paredes do forno. Isso é evidentemente pouco econômico.

Logo que houver uma apreciavel quantidade de metal fundido deve-se começar a adicionar calcáreo (ou cal) para constituir uma escória que proteja o banho. Póde-se, também, começar a adicionar minério de ferro se se deseja apressar a oxidação. No entanto, não se deve efetuar essas adições prematuramente pois isso poderia importar antes numa pêrda que num ganho de tempo. Com efeito, a adição de calcáreo produz uma escória que póde impedir a bôa transmissão de calor ao restante material por fundir.

É errado também, procurar desde o inicio da fusão ageitar a carga, fazendo-a cair prematuramente. Os eletrodos demorarão então muito tempo para descer até o fundo (pois a fusão da carga dar-se-á de cima

para baixo e o arco ficará desprotegido. As consequências disso serão as seguintes:

1. — Maior porção do calor produzido pelo arco atingirá as paredes e a abóbada do forno.

2. — O metal que fôr sendo fundido no topo da carga, desce e vai acumular-se no fundo do forno. Como esta parte do forno está relativamente fria haverá possibilidade de formação de uma “placa” isto é, de solidificação do metal.

3. — Aumentará o consumo de eletrodos, atingidos pelos pedaços de sucata.

Quando a carga é constituída por sucata muito limpa e muito compacta (pedaços pequenos) o contáto sendo muito bom poderá acontecer a mesma coisa que no caso acima exposto: a carga será fundida da parte superior para a inferior, o arco ficará mais ou menos exposto, etc.

Terminada a fusão estaremos em presença de um banho relativamente frio, recoberto por uma escória mais ou menos oxidada e básica. Póde-se usar então voltagem mais baixa e maior amperagem. Inicia-se então propriamente a fase de refino.

Consideraremos agora os fenômenos que se passam nessa fase, primeiramente dum ponto de vista mais teórico e em seguida faremos alguns comentários de caráter mais prático.

---

## FÍSICO-QUÍMICA DA FASE OXIDANTE

### *O Sistema Banho-escória*

Após a fusão da carga e formação da escória o metalurgista vê-se em presença de um sistema perfeitamente característico quer do ponto de vista físico, quer do ponto de vista químico. Metal e escória constituem 2 fases líquidas imiscíveis e, tal como o óleo sôbre a água, a escória flutua sôbre o banho. Na verdade dever-se-ia considerar ainda 2 outras fases: o revestimento e a atmosfêra. A influência destas é, porém, apenas subsidiária. Porisso, ocupar-nos-emos principalmente das 2 primeiras reservando para as 2 últimas apenas algumas considerações, quando oportuno.

A escória é, então, uma fase líquida, de baixa densidade e de certa viscosidade. Recoberto pela escória está o *banho metálico*, muito mais denso e de muito baixa viscosidade. A separação entre escória e banho é



perfeitamente nítida; deve-se isso principalmente à grande diferença de densidade.

Para bem compreender os fenômenos que se dão no forno é imprescindível ter sempre em mente êsse sistema: (escória + metal). Êste conjunto é interdependente e regulado por leis químicas e físicas bem definidas cujo conhecimento é indispensável para o bom contrôle da operação de manufatura do aço.

Em primeiro lugar é necessário chamar a atenção para o fato do que é a escória o principal meio de que dispõe o metalurgista para modificar a composição do metal líquido. O contrôle da escória é pois a chave do sucesso da operação de refino.

A superfície de separação entre a escória e o metal líquido é séde de importantes fenômenos. De fato, é através dessa superfície que se dão as trocas entre elementos da escória e do metal, trocas essas que se realizam procurando atingir um equilíbrio definido. Uma função do metalurgista é controlar os fatores que podem deslocar êsse equilíbrio, de maneira a efetivamente desloca-lo no sentido mais conveniente. Êste sentido é, naturalmente, aquele que implica numa eliminação mais perfeita e completa dos elementos indesejáveis do banho metálico. Mais ainda: o equilíbrio deve ser deslocado de tal maneira que a eliminação das impurezas do metal se faça não só completamente como também rapidamente.

O ideal seria, portanto, controlar de tal modo o sistema banho-escória que a presença de impurezas no banho metálico fôsse totalmente instavel sendo completamente estavel na escória.

As reações que se processam nêsse sistema e os intercâmbios entre as duas fases são regidos por leis físico-químicas das quais as três mais importantes são as seguintes:

1. — *Lei de ação da massa:*

Esta lei rege, como sabemos, a velocidade de uma reação. Dela se parte para estudar as condições de equilíbrio de uma reação química.

Seja a reação:



onde: a, b, c, etc indicam o número de moléculas dos reagentes A, B, C, etc.

Da lei de ação da massa, tal como foi enunciada inicialmente por Guldberg-Waage, deduz-se que: sob condições constantes de temperatura e pressão a reação (I) prossegue até atingir o equilíbrio definido pela reação.



$$\frac{(L)^1 \cdot (M)^m \cdot (N)^n \dots}{(A)^a \cdot (B)^b \cdot (C)^c \dots} = K_T \quad (\text{no equilíbrio}) \quad (\text{II})$$

onde: (A), (B), (C), etc. — indicam as concentrações molares dos reagentes A, B, C, etc. e

$K_T$  — é uma constante para cada temperatura.

A relação (II), tal como indicamos acima, não corresponde no entanto, à realidade. Só é válida para casos bastante restritos.

Com efeito, a participação de um reagente numa reação não depende exatamente de sua *concentração* mas sim de sua *atividade*. Esta é a concentração multiplicada por um fator de correção que depende das condições em que se dá a reação. Têm-se:

$$[A] = f \cdot (A)$$

onde  $f$  = fator de atividade

$$(A) = \text{concentração de A}$$

$$[A] = \text{atividade de A}$$

A necessidade dessa correção deriva do fato de não ser a participação de uma substância numa reação dependente unicamente de um fator quantitativo. A primitiva forma da lei de ação da massa admitia que essa participação era puramente uma função de “quantidade” (função da concentração da substância). No entanto, verificou-se que ela depende também de fatores qualitativos. A forma corrigida da relação (II) passa então a ser a seguinte:

$$\frac{[L]^1 \cdot [M]^m \cdot [N]^n \dots}{[A]^a \cdot [B]^b \cdot [C]^c \dots} = K_T \quad (\text{no equilíbrio}) \quad (\text{III})$$

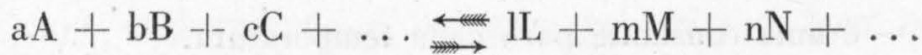
onde  $[A]$ ,  $[B]$ ,  $[C]$ , etc. exprimem as atividades das substâncias A, B, C, etc.

Basta, de momento, saber que para as substâncias sólidas e líquidas puras a atividade é igual à unidade. Para os gases a atividade é diretamente proporcional à pressão. Para as soluções diluídas o fator de atividade é aproximadamente igual à unidade (muito pouco menor). Para as soluções concentradas o fator de atividade chega a ser bem menor que 1.

No caso das soluções diluídas (que é o caso das substâncias dissolvidas no aço fundido) a atividade pode ser considerada igual à concentração molar e proporcional à porcentagem. Já, por exemplo, no caso do

óxido de Ferro (FeO) presente na escória a atividade poderá ter um valôr bem diferente da concentração.

A constante que aparece na relação (III) é uma função da variação de energia livre implicada na reação.



Se designarmos por  $\Delta F$  a variação da energia livre e por  $T$  a temperatura em graus Kelvin, teremos:

$$\ln K_T = - \frac{\Delta F}{RT}$$

O termo  $\Delta F$  é a variação de energia livre supondo que as substâncias envolvidas na reação nela intervenham com fator de atividade igual a 1.

Usando logaritmos decimais e entrando com o valôr de  $R$  tem-se:

$$\text{Log } K_T = - \frac{\Delta F}{4,575 T}$$

Para intervalos relativamente pequenos de temperatura pode-se adotar um valôr médio para  $K_T$ . Para as temperaturas reinantes no forno elétrico após a fusão poder-se-ão assumir valores médios para as constantes das reações que têm lugar durante a 1.<sup>a</sup> ou 2.<sup>a</sup> fase.

## 2 — Lei da distribuição (lei de Nernst)

Esta lei refere-se como o nome indica à distribuição de um componente entre duas fases imiscíveis em presença.

Sejam duas fases imiscíveis  $p$  e  $q$  e um corpo  $A$  (quimicamente definido) solúvel em ambas. A lei da distribuição estabelece que, sob dadas condições de temperatura e pressão, as quantidades de  $A$  dissolvidas em  $p$  e  $q$  são dadas pela relação:

$$\frac{(A)_p}{(A)_q} = K_T \quad (\text{no equilíbrio})$$

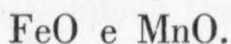
onde:

$(A)_p$  = concentração de  $A$  na fase  $p$

$(A)_q$  = " " " " " "  $q$

$K_T$  = constante para cada temperatura.

Vê-se logo a aplicabilidade desta lei ao sistema banho-escória. Neste, as duas fases imiscíveis são: escória e metal fundido. Os solutos serão por exemplo:



A lei nos permitirá chegar a importantes conclusões quanto à distribuição entre banho e escória. É especialmente importante quando se considerar a distribuição de FeO, que é o agente principal do refino.

3.— A terceira lei que rege o sistema banho-escória é a lei de Stokes, que estabelece a velocidade com que uma partícula se move num fluido de densidade diferente. Essa lei será estudada quando tratarmos da desoxidação. Além das três leis citadas intervêm ainda nos fenômenos que se passam no forno elétrico outros fatores tais como: diferenças de tensão superficial (entre partículas de escória e metal), possibilidade de formação de dispersões, etc. São porém, fatores de importância menor.

## O ÓXIDO DE FERRO NA ESCÓRIA E NO BANHO

O elemento indispensável para o trabalho de refino é o oxigênio. Intervem êle no sistema sob a forma de óxido de ferro (FeO) ou óxido de manganês (MnO). Êste último caso ocorre quando se adiciona minério de manganês como oxidante; é um caso muito menos importante; porisso daremos maior atenção ao estudo do comportamento do FeO, na escória e no banho.

O óxido de ferro não é introduzido diretamente no forno sob a forma de FeO. Êste forma-se por um ou vários dos processos seguintes:

### 1. — *Pela adição de minério de ferro*

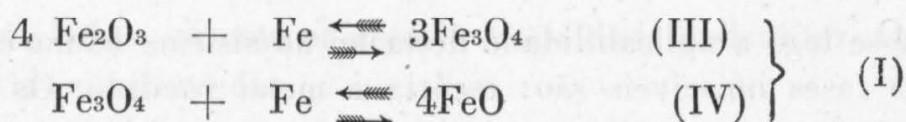
Êste póde conter o óxido de ferro na forma  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ou na forma  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Em qualquer dos dois casos, à alta temperatura, dá-se na escória a decomposição abaixo, com formação de FeO:



Assim, à temperatura reinante no interior do forno o óxido de ferro existe sob a forma de FeO, principalmente. Parece, no entanto, que as 2 reações acima não são quantitativas: elas atingem um equilíbrio antes que todo o óxido de Ferro se transforme em FeO. Admite-se que sempre existe, junto com o FeO, uma pequena parte de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . A reação (I) efetuar-se-ia de fáto em 2 estágios:



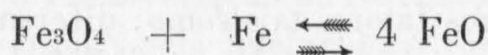


sendo o segundo estágio, tal como em (II).

Em geral o minério adicionado é a hematita, de baixo fósforo. As reações que se dão são pois as duas últimas mencionadas (III) e (IV).

## 2. — Pela adição de "scale"

O "scale", é o óxido de ferro formado à alta temperatura no material que vai ser laminado, forjado, etc. É usado muitas vezes como oxidante, no forno elétrico. O óxido é puro e corresponde à forma  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . A alta temperatura dá-se a mesma decomposição já mencionada (II):

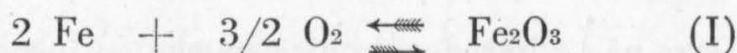


O "scale" é adicionado quando se deseja utilizar um oxidante de grande pureza.

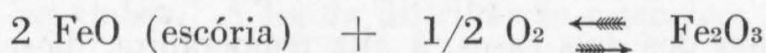
## 3. — Pelo oxigênio do ar entrando no forno:

Durante a 1.<sup>a</sup> fase sempre se forma, seja durante a fusão seja posteriormente, uma certa quantidade de óxido de ferro produzido pela oxidação da carga pelo oxigênio do ar.

Durante a fusão a oxidação do metal dá-se diretamente:



a realização de (I) ou (II) dependendo da temperatura. Após a formação de uma escória a oxidação é feita indiretamente,



Este  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  forma-se à superfície da escória e é rapidamente decomposto dando  $\text{FeO}$ .

A oxidação pelo oxigênio do ar é, porém, geralmente pouco importante. Póde ser reduzida a um mínimo se se adotar algumas precauções: colocar cal na soleira das portas para permitir melhor fechamento, evitar abrir as portas, etc.

De maneira geral pode-se dizer que a principal fonte de oxigênio é o minério ou "scale", adicionado. De início o  $\text{FeO}$  fica na escória; em seguida passa ao banho, por difusão.

O óxido de ferro (FeO) é solúvel tanto na escória como no banho. É aliás, o único soluto não metálico, existente no banho, que merece consideração. É também, como sabemos, solúvel na escória. Sua distribuição entre êsses meios (banho e escória) vai portanto obedecer à lei da distribuição. Teremos então a relação:

$$\frac{(\text{FeO})_e}{(\text{FeO})_b} = K_T$$

onde:  $(\text{FeO})_e$  = concentração de FeO na escória

$(\text{FeO})_b$  = concentração de FeO no banho

$K_T$  = constante para a temperatura T.

A concentração de FeO, nessa relação, pode ser dada em mols/mols (fração molar), em porcentagem, etc. A relação entre a quantidade de FeO dissolvido na escória e dissolvido no banho só é constante para mesma condições (temperatura, composição da escória, etc.). Variando estas,  $K_T$  também assumirá novos valores.

Na prática do forno elétrico básico, porém, pode-se considerar as condições mencionadas como constantes no fim da fase de refino. Isto é, no fim desta fase obtem-se em geral uma escória de composição mais ou menos bem determinada, com pouca variação de corrida a corrida (para mesmos materiais).

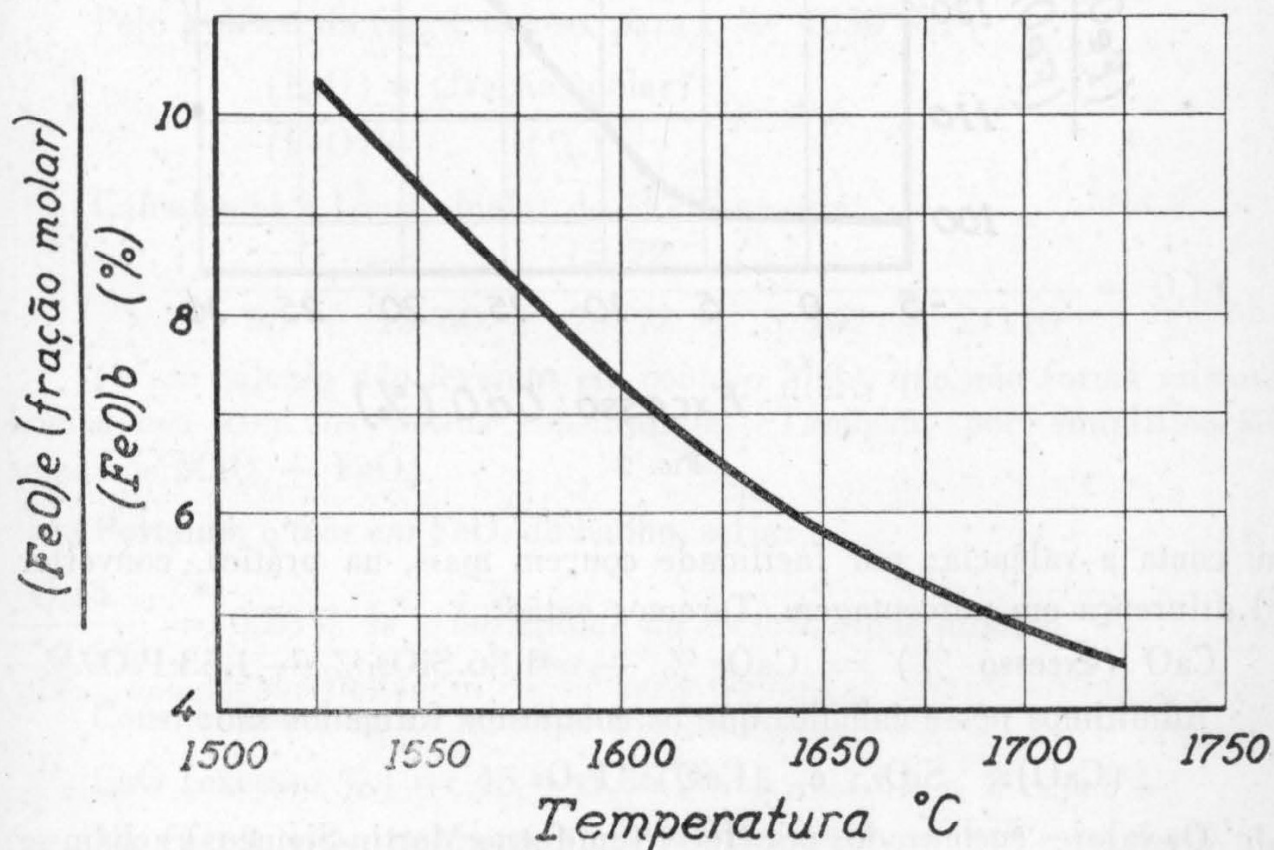


FIG. 1

A influência da temperatura na relação de distribuição é grande, tendendo esta a diminuir a medida que a temperatura se eleva. Na figura 1 está representada essa variação.

Visto, porém, que se trabalha sempre dentro de um pequeno intervalo de temperatura, interessa mais considerar a influência da basicidade da escória. Esta, como dissemos, será mais ou menos a mesma sempre que se trabalhar com os mesmos materiais e nas mesmas condições. Pode, no entanto, variar muito quando se muda o método de trabalho, os materiais empregados, etc.

Herty (2) e Chipman, determinaram experimentalmente vários valores para  $K_T$  em função da basicidade da escória. Esta basicidade pode ser expressa pela diferença entre o número de mols de bases e ácidos, levando

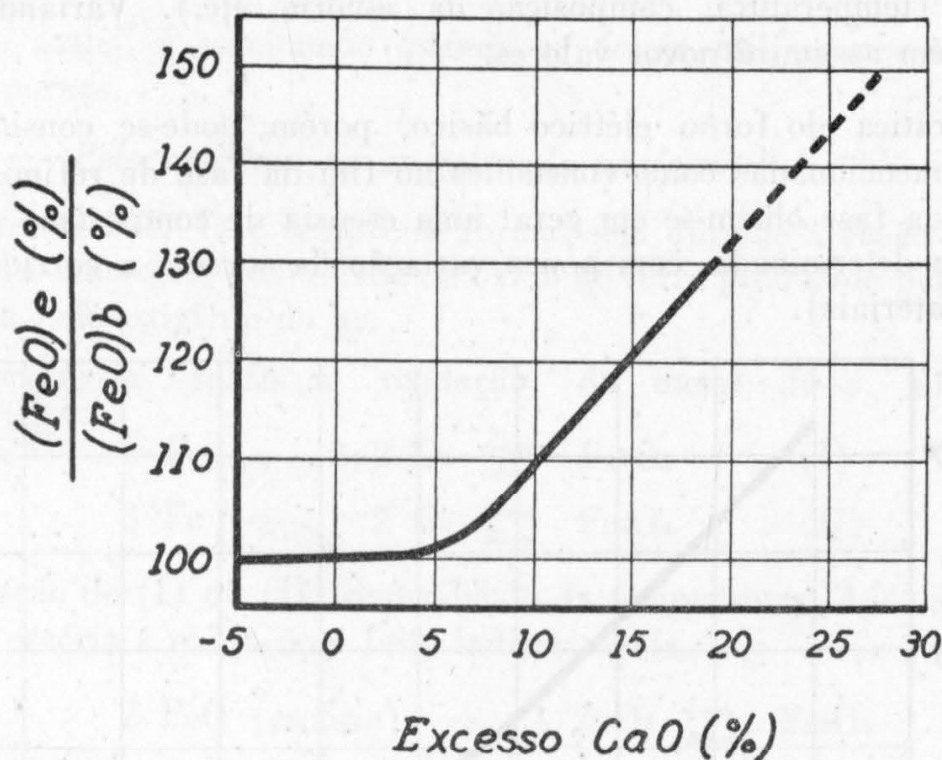
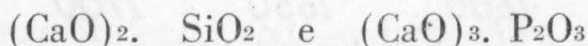


FIG. 2

em conta a valência; por facilidade convem mais, na prática, converter tal diferença em porcentagem. Teremos então:

$$\text{CaO (excesso \%)} = \text{CaO \%} - 1,86 \text{ SiO}_2 \% - 1,53 \text{ P}_2\text{O}_3 \%$$

Admitimos nêsse calculos que os compostos formados são:



Os valores encontrados por Herty (em forno Martin-Siemens) acham-se representados no gráfico da fig. 2.



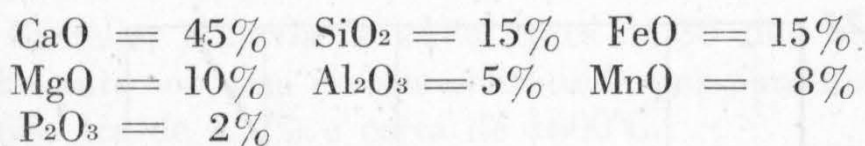
Vê-se que o aumento da basicidade da escória implica no aumento da relação  $\frac{(\text{FeO}) e.}{(\text{FeO}) b}$ . Assim, para mesmo teor de FeO na escória, haverá maior teor de FeO dissolvido no banho quando a basicidade fôr menor.

Êsse fáto deve-se à formação de um composto de óxido de cálcio e óxido de ferro, em escórias de média ou forte basicidade. Êsse composto, segundo Herty, teria a forma  $(\text{CaO})_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ; seria portanto um ferrito de cálcio. A formação dêste resultaria numa diminuição da quantidade de FeO livre na escória. O poder oxidante desta não é, porisso, proporcional ao teor de óxido de ferro que contem.

*Exemplo:* — Tomamos para exemplo uma escória oxidante típica do fim da 1.ª fase.

Suponhamos: 1) que o equilíbrio tenha sido atingido; 2) que o metal tenha teor de carbono muito baixo; 3) que a temperatura seja  $t = 1650^\circ\text{C}$ .

Seja a análise a seguinte:



Pelo gráfico da fig. 1 tem-se, para  $t = 1650^\circ\text{C}$ ;

$$\frac{(\text{FeO}) e \text{ (fração molar)}}{(\text{FeO}) b \text{ (\%)}} = 0,6$$

Calculemos a fração molar do (FeO)e; será:

$$\frac{15/72}{45/56 + 15/60 + 23/72 + 5/102 + 2/110} = 0,14$$

(nêsse cálculo não levamos em conta o MgO, que não formá mistura homogênea com os outros constituintes. Também, por simplificação, somamos MnO + FeO).

Portanto, o teor em FeO, do banho, seria:

$$\frac{0,14}{0,6} = 0,23\% \text{ se a basicidade da escória fôsse nula.}$$

Consideramos agora a influência da basicidade;

$$\text{CaO (excesso \%)} = 45 - 1,86 \times 15 - 1,53 \times 2 = 14\%$$

Na fig. 2, vê-se que para  $\text{CaO (excesso \%)} = 14\%$  a relação de distribuição aumenta de:

$$\frac{119 - 100}{100} = 19\%$$

Portanto, a verdadeira relação de distribuição seria, *no exemplo*:

$$\frac{15}{0,23} + 0,19 \times \frac{15}{0,23} = 78$$

E então o teor  $(\text{FeO})_b$  seria:

$$(\text{FeO})_b = \frac{15}{78} = 0,19\%$$

*Valôr médio da relação (FeO) e/ (FeO)b..*

— Em primeira aproximação pode-se tomar como valôr médio:

$$K_{1600^\circ \text{C}} = \frac{(\text{FeO})_e}{(\text{FeO})_b} = 100$$

*Solubilidade de FeO no banho metálico:*

Como vimos, o FeO formado a partir do minério adicionado à escória dissolve-se nesta e em seguida passa ao banho, por difusão. O fenômeno,

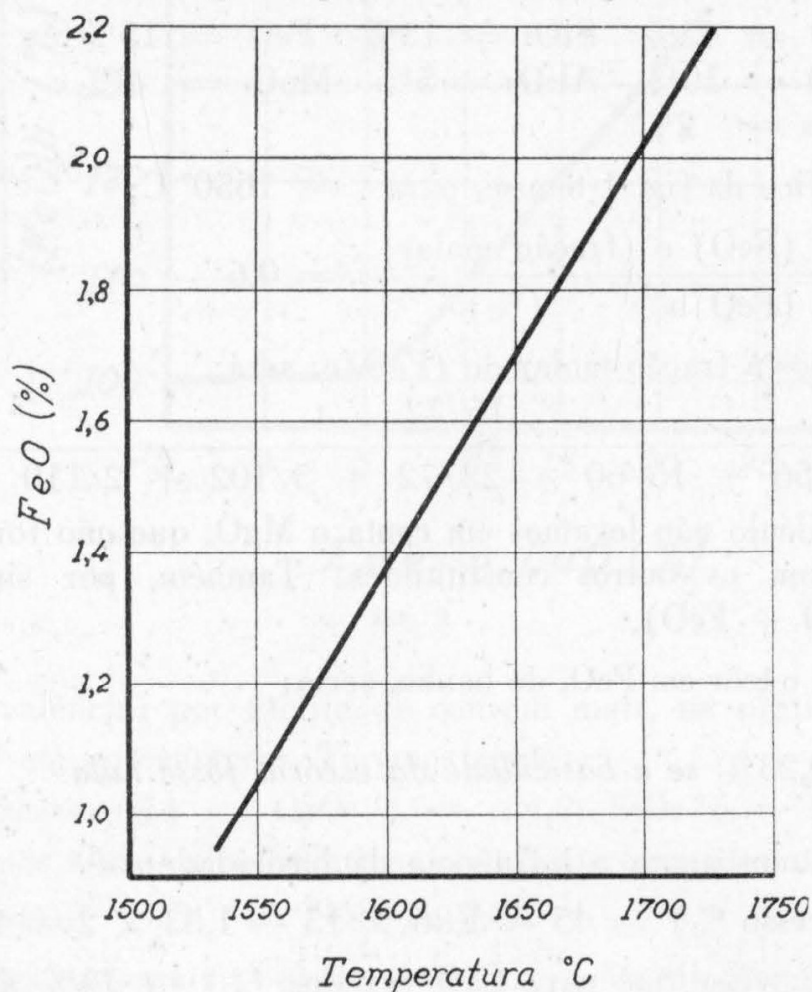


FIG. 3

até que, para as condições existentes, seja atingido o equilíbrio, é dado pela lei da distribuição. A difusão do FeO no metal depende:

1. da fluidez e composição da escória.
2. da agitação da escória.
3. da quantidade de FeO já dissolvido no metal. (que depende dos teôres de Si, Mn, C, etc.).
4. da temperatura.

A difusão prossegue enquanto houver elementos redutores do FeO no metal (Si, Mn, P, C, etc.). Quando êste já estiver quase completamente livre de Si, Mn, P e o carbono estiver muito baixo a difusão do FeO vai aproximar-se rapidamente do equilíbrio dado pela lei de Nernst. Vê-se, portanto, a necessidade de controlar a quantidade de FeO na escória, no final a primeira fase, para evitar que haja uma difusão excessiva de FeO no banho. Isto causaria a "super-oxidação" do metal dando origem a dificuldades na fase final, desoxidante.

O fáto de ser o FeO soluvel em certa proporção no ferro ou aço liquido assume grande importância pois que devido a êle as reações de oxidação dão-se não só no contáto (escória-metal líquido) como também no interior do banho.

Le Chatelier já havia indicado, cerca de 30 anos atrás, que num banho de Fe puro sob uma escória constituída por puro FeO a solubilidade dêste óxido era de 1,1% a cerca de 1600°C.

Modernas determinações (Herty, Christopher), indicam os valores que se acham representados na Fig. 3. Êsses valores correspondem a solubilidade sob escória de puro FeO. Note-se o acentuado efeito da temperatura na solubilidade dêste óxido no banho metálico.

Na presença de elementos como Si, Mn, C, etc., a solubilidade do FeO será bem diferente da indicada na Fig. 3. Esta refere-se a valores de equilíbrio.

Referimo-nos até agora às concentrações de FeO em solução no metal fundido. Devemos, nos lembrar, no entanto, que do ponto de vista químico interessa mais conhecer as atividades do FeO. Chipman (3) cita alguns valores determinados para essas atividades. São os seguintes:

Oxigênio em %	FeO em %	Fator de atividade	Atividade do FeO
0,01	0,045	1,00	0,045
0,02	0,090	1,00	0,090
0,05	0,224	0,98	0,220
0,10	0,449	0,96	0,429
0,15	0,674	0,91	0,613
0,20	0,898	0,86	0,770



Os valores acima acham-se no gráfico da fig. 4.

*Em resumo:*

1. — A distribuição de FeO entre escória e banho é constante para mesmas condições.

2. — A relação de distribuição  $\frac{(\text{FeO})_e}{(\text{FeO})_b}$  aumenta com o aumento de basicidade da escória.

2. — A relação de distribuição  $\frac{(\text{FeO})_e}{(\text{FeO})_b}$  diminui com o aumento de temperatura.

### ELIMINAÇÃO DO SILÍCIO

Dos elementos comuns o silício é o primeiro a ser eliminado. Ele oxida-se fácil e rapidamente reagindo com o FeO dissolvido no metal. A

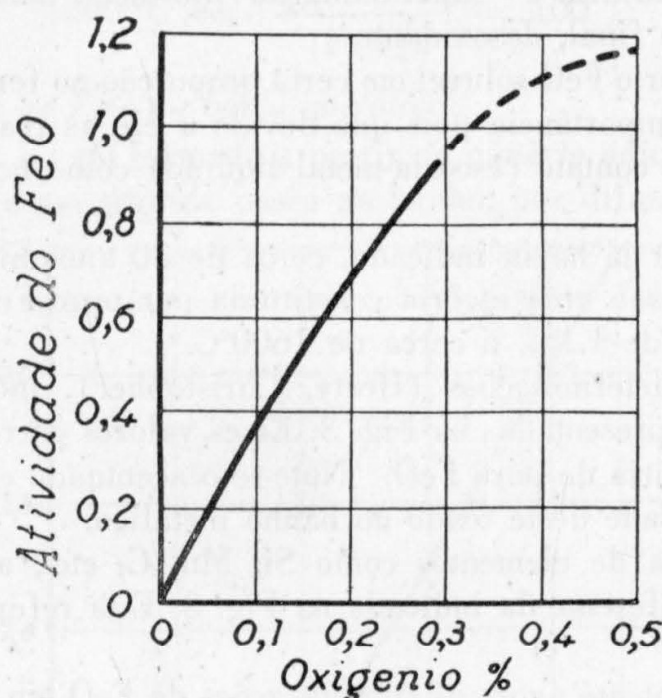
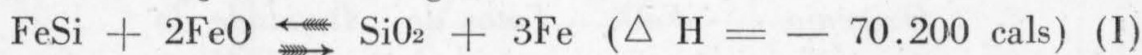
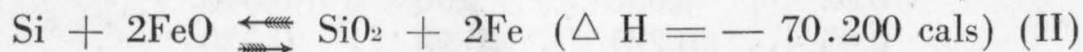


FIG. 4

fórmula na qual se encontra é possivelmente a de FeSi ou talvez Fe<sub>2</sub>Si. A reação de oxidação seria a seguinte:



Pode-se, sem apreciável erro, considerar a reação como sendo simplesmente:



A reação acima é praticamente irreversível em forno elétrico básico (isso em 1.<sup>a</sup> aproximação). Seu ponto de equilíbrio correspondente praticamente à eliminação total de Si do metal. A carga sendo bastante enfer-

rujada e contendo teor não muito alto de silício (digamos 0,20 ou 0,30%) a oxidação deste elemento estará terminada logo que tudo estiver fundido.

Note-se que a reação (II) é fortemente exotérmica.

Consideremos agora a constante de equilíbrio dessa reação (que, como todas as reações, não é perfeitamente irreversível). Teremos:

$$\frac{(\text{SiO}_2) \cdot (\text{Fe})^2}{(\text{Si}) \cdot ((\text{FeO})_2)} = K_T$$

Nessa relação temos:

(Si) = concentração do silício dissolvido no metal

(FeO) = concentração do FeO dissolvido no metal

(SiO<sub>2</sub>) = concentração da sílica dissolvida no metal

Podemos considerar a solução da sílica no metal como sendo uma solução saturada, devido a ter essa solubilidade um valor extremamente pequeno. (SiO<sub>2</sub>) será então constante.

(Fe) = concentração do Fe no metal — praticamente igual à unidade.

$K_T$  = constante para a temperatura T.

Podemos então escrever:

(Si) . (FeO)<sup>2</sup> =  $K_T$  onde  $K_T$  seria uma nova constante.

A relação acima indica que, no equilíbrio, o produto da concentração do silício residual do banho pela concentração de FeO dissolvido no metal é uma constante. Quer dizer que se a concentração de (Si) no metal aumentar a concentração do (FeO) diminuirá do modo indicado pela relação. O valor da constante  $K_T$  encontrado por Chipman é:

$K_T = 0,48 \times 10^{-4}$  (valor calculado, por considerações termodinâmicas).

O próprio Chipman admite (3), no entanto, que esse valor não está bem determinado e que o valor mais aproximado deve ser o encontrado experimentalmente por Herty:

$K_T = 1,65 \times 10^{-4}$  a 1600°C (2.912° F)

Ambos esses valores correspondem a concentrações de Si e FeO dadas em porcentagem.

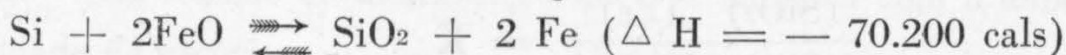
Assim, *por exemplo*, um banho contendo 0,10% em FeO dissolvido deveria conter apenas:

$$\frac{1,65 \times 10^{-4}}{(0,10)^2} = 0,017\% \text{ de silício.}$$

O teor de 0,10% em FeO corresponderia ao teor de 10% de FeO na escória tendo por base a relação.

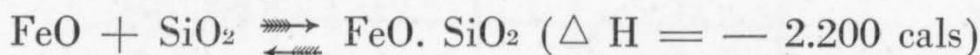
$$\frac{(\text{FeO})_e}{(\text{FeO})_b} = K_T = 100 \text{ (valôr médio)}$$

Consideremos novamente a reação:



Nessa reação os dois reagentes (Si e FeO) e um dos corpos formados (Fe) formam uma mistura homogênea com o banho metálico. Um dos produtos formados, a sílica ( $\text{SiO}_2$ ), não existe praticamente em solução. Ela separa-se imediatamente da fase metálica e passa a constituir uma nova fase constituída por pequenas partículas em suspensão no metal. Estas partículas não são, no entanto, constituídas por sílica pura. Logo que esta se forma começa a exercer uma ação fluxante em relação ao FeO dissolvido no metal.

Teríamos consecutivamente:

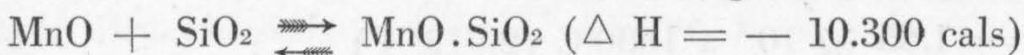


$\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{FeO} \rightleftharpoons (\text{FeO})_2 \cdot \text{SiO}_2 \quad (\Delta H = ?)$  (em presença de excesso de FeO).

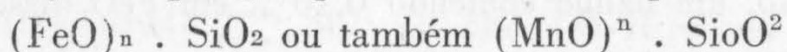
e finalmente a partícula de  $(\text{FeO})_2 \cdot \text{SiO}_2$  absorveria e dissolveria FeO até ser atingido o equilíbrio distributivo com o FeO restante dissolvido no metal.

A medida que a partícula vai absorvendo FeO do banho seu ponto de fusão vai abaixando. Assim o  $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$  tem o ponto de fusão a cerca de  $1400^\circ \text{C}$ ., ao passo que o  $(\text{FeO})_2 \cdot \text{SiO}_2$  já funde a  $1325^\circ \text{C}$ .. Com maior excesso de FeO o ponto de fusão pode baixar até cerca de  $1250^\circ \text{C}$ .. É evidente que o abaixamento do ponto de fusão vai tornar mais fácil o coalescimento das partículas, conseqüentemente apressando a ascensão até a escória.

Se houver também algum óxido de manganês ( $\text{MnO}$ ) presente, poderá também realizar-se a união indicada a seguir:



A união da sílica (formada pela oxidação do Si no metal) com o FeO (dissolvido no metal) resultará portanto na formação de uma partícula cuja composição pode ser indicada por:



onde  $n$  pode variar entre zéro e um valor máximo (partícula constituída por  $(\text{FeO})_2 \cdot \text{SiO}_2$  e contendo dissolvido o máximo FeO possível pela lei da distribuição).



Atingindo a superfície de separação entre metal e escória a partícula de silicato de ferro vai ser decomposta pela cal (CaO). Esta decomposição se dá visto que o óxido de cálcio (CaO) é um corpo de caráter muito mais básico que o óxido de ferro (FeO). Êle desloca êste último e une-se à sílica (SiO<sub>2</sub>), de caráter fortemente ácido. Forma-se um silicato de cálcio. Supondo que a partícula de silicato de ferro corresponde à fórmula (FeO). (SiO<sub>2</sub>) teremos:

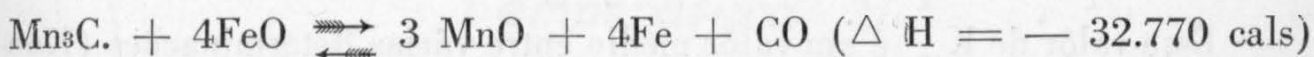


Como veremos ao estudar a escória, o silicato de cálcio formado pôde também ser o (CaO)<sub>2</sub>.SiO<sub>2</sub>, quando ha excesso de CaO na escória.

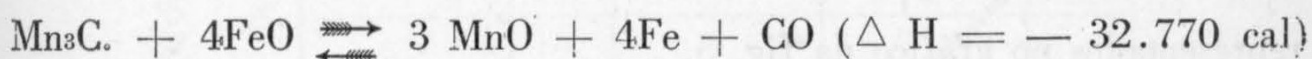
A SiO<sub>2</sub> atingindo a escória aí permanece, seja na forma, de silicato (de cálcio, ferro, manganês), ou na fórmula de SiO<sub>2</sub> livre. (Esta última quando ha falta de bases na escória).

### OXIDAÇÃO DO MANGANÊS

A oxidação do manganês dá-se depois da oxidação do silício e pouco antes da oxidação do carbono. A reação é a seguinte:



Quando em presença do carbono é possível que o manganês se encontre combinado na forma de Mn<sub>3</sub>C. Nêste caso teriamos:



Consideraremos, no entanto, o manganês como não combinado ao carbono, o que parece que corresponde melhor à realidade. A oxidação do manganês dar-se-ia, portanto, segundo as duas reações abaixo:



Tem-se no 1.º caso:

$$K_T = \frac{(\text{MnO})_e \cdot (\text{Fe})}{(\text{Mn})_b \cdot (\text{FeO})_e} \quad \text{onde } (\text{Fe}) = 1$$

e no 2.º caso:

$$K_T = \frac{(\text{MnO})_b \cdot (\text{Fe})}{(\text{Mn})_b \cdot (\text{FeO})_b} \quad \text{onde } (\text{Fe}) = 1$$

Mas sabemos pela lei da distribuição que:

$$\frac{(\text{MnO})_e}{(\text{MnO})_b} = K_{1,T}$$

e

$$\frac{(\text{FeO})_e}{(\text{FeO})_b} = K_{2,T}$$

Então:

$$K_T = \frac{(\text{MnO})_b}{(\text{Mn})} \times \frac{(\text{Fe})}{(\text{FeO})_b} \times \frac{K_{1,T}}{K_{2,T}} = K'_T \cdot \frac{K_{1,T}}{K_{2,T}}$$

Portanto, para cada temperatura T, os valores de  $K_T$  e  $K'_T$  diferirão apenas de uma constante. Em outras palavras, a equação (II) deriva da (I) pela simples consideração da lei da distribuição. Basta, pois, considerar apenas a reação (I).

O valôr de  $K_T$  depende da temperatura e é dado pela expressão:

$$\text{Log } K_T = \frac{6600}{T} - 3,16 \text{ (para (Mn) em porcentagem)}$$

Êsse valôr de  $K_T$  é um valôr médio entre várias determinações (Koeber e Oelsen, Oberhoffer e Schenk, e outros).

Os valores de  $K_T$  correspondentes às várias temperaturas acham-se representados no gráfico da fig. 5.

Seja por exemplo um banho de metal a 1650° C. sob uma escória com 12% de FeO e 6% de MnO. Calculemos o manganês residual do banho:

$$K_{1650^\circ \text{ C}} = \frac{6}{(\text{Mn})_b \cdot 12} = 1,86$$

D'onde

$$(\text{Mn})_b = \frac{6}{1,86 \times 12} = 0,27\%$$

No gráfico da fig. 6 abaixo estão representados os valores do teor de manganês residual do banho em função da temperatura e da relação (MnO)<sub>e</sub>. É o mesmo gráfico da fig. 5, apenas sob outra forma.

(FeO)<sub>e</sub>

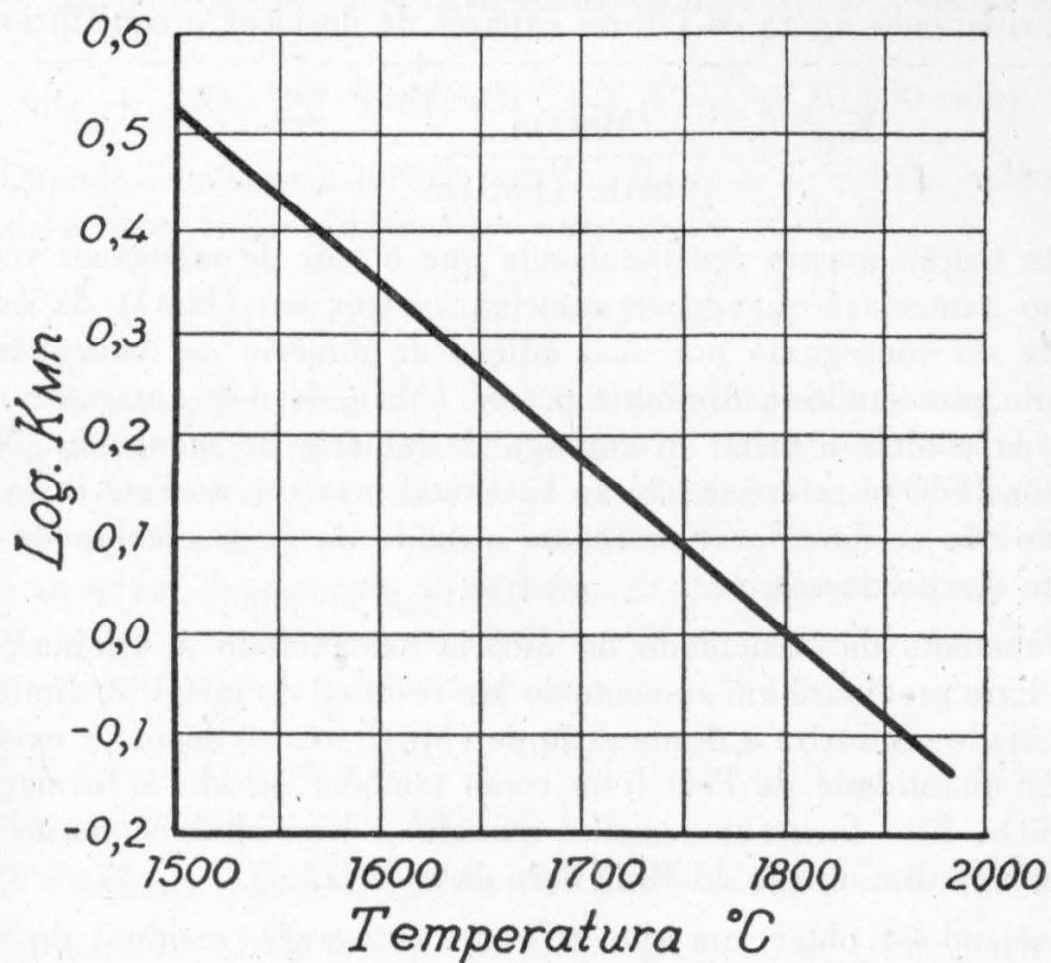


FIG. 5

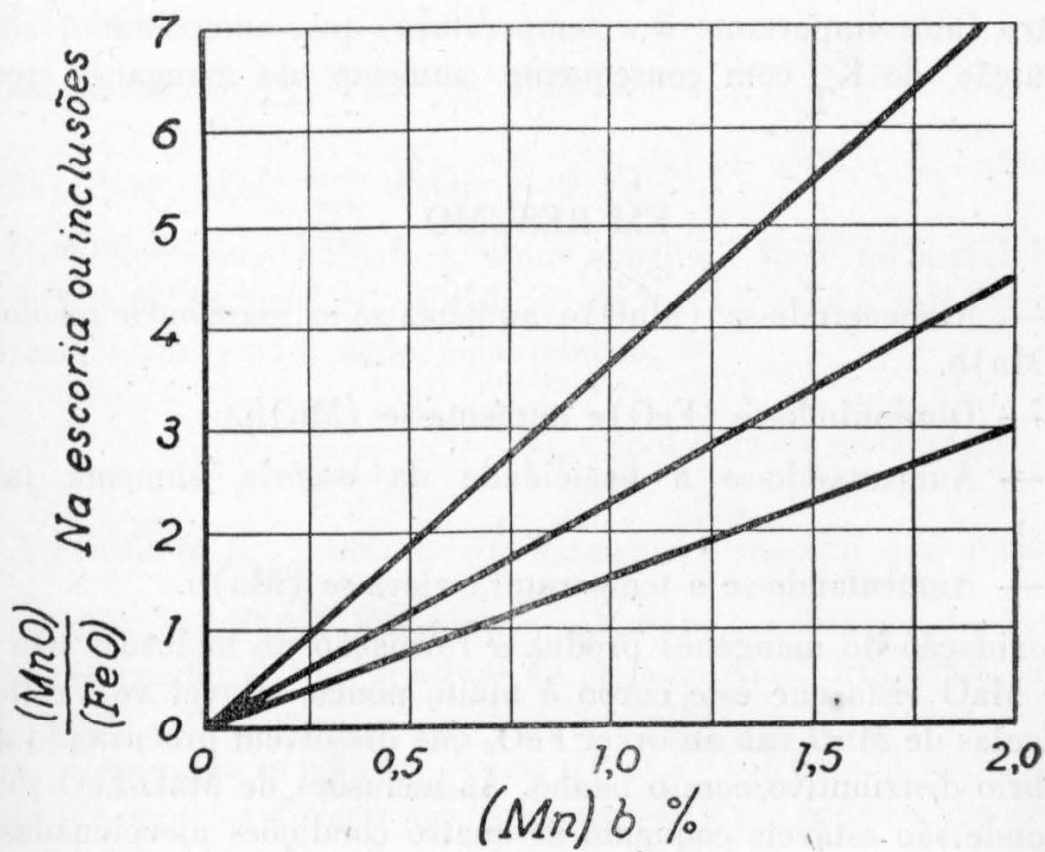


FIG. 6



Consideremos agora os fatores capazes de deslocar o equilíbrio dado por:

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

Esta reação mostra imediatamente que o teor de manganês residual do banho aumentará quando se aumentar o teor em (MnO) da escória. Isto pode ser conseguido por uma adição de minério de manganês. Por outro lado, desejando-se diminuir o teor (Mn), deve-se aumentar o teor de FeO da escória e evitar o emprego de minério de manganês. Note-se que o teor (FeO)<sub>e</sub> refere-se não ao FeO total mas sim ao FeO livre. Quer dizer que não se deve levar em conta o óxido de ferro combinado sob a forma de ferrito de cálcio.

O aumento da basicidade da escória acarretando a diminuição do (FeO)<sub>e</sub> livre produzirá um aumento do Mn residual do metal. A diminuição da basicidade produzirá a diminuição de (Mn)<sub>b</sub> não só devido a existência de maior quantidade de FeO livre como também devido à formação do MnO. SiO<sub>2</sub>. Êste forma-se somente quando a basicidade é muito baixa e produz uma diminuição do MnO livre da escória.

Desejando-se obter um alto teor de manganês residual do banho dever-se-á portanto, trabalhar com escória rica em CaO.

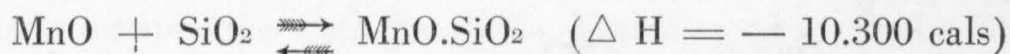
Outro fator importante é a temperatura que, aumentando, acarreta a diminuição de  $K_T$  com conseqüente aumento do manganês residual (Mn)<sub>b</sub>.

#### EM RESUMO

1. — Aumentando-se (MnO)<sub>e</sub> aumenta-se o manganês residual do banho (Mn)<sub>b</sub>.
2. — Diminuindo-se (FeO)<sub>e</sub> aumenta-se (Mn)<sub>b</sub>.
3. — Aumentando-se a basicidade da escória aumenta também (Mn)<sub>b</sub>.
4. — Aumentando-se a temperatura eleva-se (Mn)<sub>b</sub>.

A oxidação do manganês produz a formação de inclusões não metálicas de MnO visto que êste corpo é muito pouco solúvel no Fe líquido. As partículas de MnO vão absorver FeO, que dissolvem procurando atingir o equilíbrio distributivo com o banho. As inclusões de MnO-FeO sobem à escória onde são estáveis enquanto as quatro condições mencionadas mais acima o permitem. O MnO pode permanecer simplesmente dissolvido na

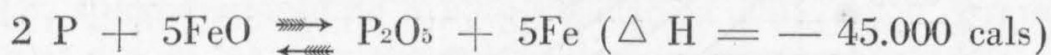
escória ou, no caso de fraca basicidade, ligar-se à sílica formando  $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ .



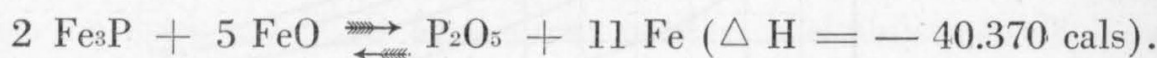
Quando se retirar a escória, no fim da fase de refino, o Mn que foi oxidado a  $\text{MnO}$  fica definitivamente eliminado do metal.

### OXIDAÇÃO DO FÓSFORO

O fósforo é um elemento dos mais prejudiciais aos aços comuns. É também um dos elementos cuja eliminação do metal líquido é mais difícil, exigindo certas condições que devem ser estritamente satisfeitas. Sua presença no aço ocasiona uma menor resistência ao choque (cold-shortness) e uma irregular distribuição do carbono. A oxidação do fósforo dá-se pelo  $\text{FeO}$  dissolvido no banho e na escória. Até recentemente aceitaram-se as reações abaixo como corretas:



ou então supondo o P combinado ao Fe:



No entanto, o estudo do equilíbrio da reação de oxidação do fósforo veio demonstrar que as equações indicadas a seguir correspondem melhor à realidade (4):



ou



Consideraremos o fósforo como existindo livre no metal líquido, o que, do ponto de vista de equilíbrio da reação, pouca influência tem. O equilíbrio seria, então, dado pela relação:

$$\frac{(\text{P}_2\text{O}_3)_e}{(\text{P}_b)^2 \cdot (\text{FeO})_e^3} = K_T \quad (\text{em frações molares}).$$

A constante  $K_T$  diminui rapidamente a medida que a temperatura sobe acima de  $1500^\circ\text{C}$ . Em outras palavras: a elevação da temperatura produz o aumento do teor residual de  $(\text{P})_b$  no equilíbrio. Para favorecer a desfosforação é necessário por isso trabalhar a baixa temperatura, de início. Desde que se consiga oxidar o P a  $\text{P}_2\text{O}_3$  e combinar este último na escória, de modo a formar um composto estável, pode-se elevar a temperatura sem grande perigo de reversão do P.

O valôr de  $K_T$  foi determinado para a temperatura de 1600°C: (4)

$$K_{1600^\circ C} = 6761$$

Tomando por base êsse valôr, foi construido o gráfico da fig. 7 que dá o teôr residual de (P)<sub>b</sub> em função do (FeO)<sub>e</sub> e do teôr de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> da escória. (Note-se que, de fâto, a forma sob a qual se acha o P é a de P<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

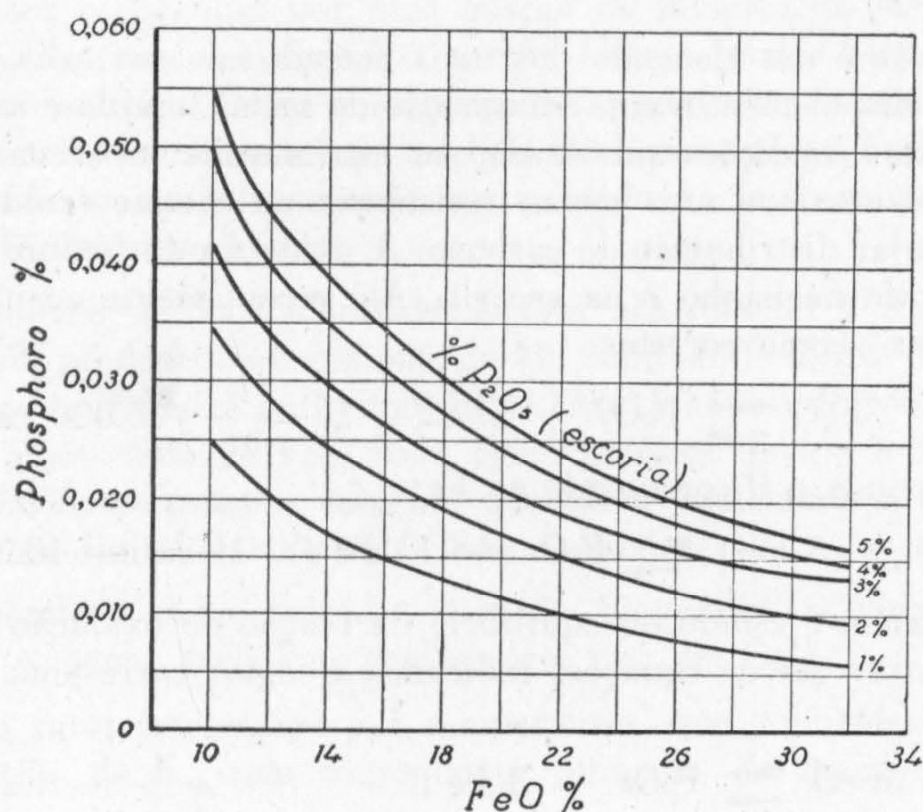


FIG. 7

Como porém, as análises geralmente dão o teôr de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, para comodidade, o gráfico foi construido em função dêste teôr).

Vê-se imediatamente a influência do teôr de P<sub>2</sub>O<sub>3</sub> da escória. Quanto maior fôr a concentração do anidrido fosforoso na mesma, tanto maior será o teôr residual de P no banho. O equilíbrio seria deslocado no sentido que produziria maior teôr (P)<sub>b</sub>.

Vê-se portanto que o emprego de materiais que produzem a formação de uma escória rica em fosfatos impedirá a bôa eliminação do P. Haveria necessidade, para conseguir essa eliminação, de retirar a escória sucessivas vêzes.

O aumento do teôr de FeO livre da escória resultará no deslocamento do equilíbrio no sentido da esquerda para a direita (vide equação), isto é, a escória deverá ser fortemente oxidante para favorecer a eliminação do P.



Oxidado o fósforo a anidrido fosforoso, este sendo um radical fortemente ácido terá tendência a unir-se a uma base. Ora a única base presente em todo o banho é o FeO dissolvido. Forma-se então um fosfato ferroso:



Este fosfato é insolúvel no metal fundido e vai constituir pequenas partículas que sobem à escória. Ele é no entanto um composto pouco estável e na presença da forte base que é a cal (CaO), decompõe-se dando:



É este fosfato tricalcico um composto estável e a reação acima é indispensável para a eliminação do P. O  $(\text{CaO})_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_3$  manterá o P na escória mesmo após aumento da temperatura e mesmo se o meio se tornar fracamente oxidante. Quando estas modificações das condições têm lugar, o equilíbrio tende a deslocar-se no sentido da reversão do P no banho. Porém, a não ser que a temperatura se eleve demasiado ou que o meio se torne redutor, a decomposição do fosfato tricalcico é muito lenta. A reversão do P é, pois, limitada e normalmente não atinge valores apreciáveis.

Vê-se a grande importância que assume a basicidade da escória. É preciso um excesso de CaO para tornar possível a estabilização do P na escória. A basicidade é, no entanto, uma condição contrária à oxidação. (A basicidade é, no entanto, uma condição contrária à oxidação). Com efeito, já vimos que o aumento da basicidade diminui o FeO livre na escória. Portanto, quando se quiser aumentar a basicidade deve-se simultaneamente fornecer FeO para compensar a formação de ferrito de cálcio. O ideal é manter a soma de radicais ácidos da escória tão baixa quanto possível. Estes radicais são:  $\text{P}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ . O primeiro resulta da própria oxidação do P. Deve ser mínimo, de início (o minério e calcareo não devem conter fosfatos). A sílica  $\text{SiO}_2$  resulta da oxidação do silício; pode também provir de um máu calcareo (com alto teor de  $\text{SiO}_2$ ). Deve-se, se possível, evitar o emprego de matérias primas metálicas altas em Si (gusa de alto silício, por exemplo).

É devido a essa necessidade de uma forte basicidade da escória que o P não pode ser eliminado nos aparelhos com revestimento ácido (M. Siemens ácido, Bessemer, forno elétrico ácido). O aparecimento de  $\text{SiO}_2$  livre na escória provocaria imediatamente a decomposição do fosfato de cálcio (ou de ferro):



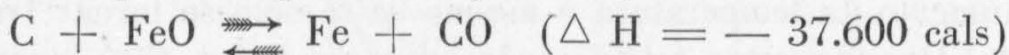
(Esta segunda reação é a que se dá nos fornos de revestimento ácido).

A decomposição do fosfato, dando anidrido fosforoso livre não seria por si só uma razão da volta do P ao banho. O fato é que o  $P_2O_3$  é pouco estável e facilmente redutível. A elevação da temperatura, a existência de silício ou manganês livres, a presença de carbono no banho e mesmo o simples fato de existir CO atravessando a escória, são fatores que promovem a redução do  $P_2O_3$ .

A existência do silício livre produziria imediatamente a reação seguinte:



O  $P_2O_3$  livre é também facilmente reduzido pelo carbono do banho ou mesmo pelo CO produzido pela reação:



Daí a observação de Rassbach, já citada;

*“the presence of a large amount of free carbon in the charge will retard dephosphorization”.*

Isto é, o emprego de grande quantidade de coque ou carvão madeira na carga, para aumentar seu teor em C, causará dificuldades na desfosforação.

Verificou-se também que a oxidação do P pelo óxido de manganês é difícil senão impossível. (5) Verificou-se ainda que adição de manganês ao banho provoca a redução de  $P_2O_3$ . A existência de um alto teor residual de manganês no banho é, pois, inimiga de uma boa desfosforação.

Se considerarmos que a reação :



processa-se com relativa facilidade, vê-se logo que o poder oxidante do óxido de manganês é menor que o do óxido de ferro. Daí a inércia de MnO em relação ao fósforo. Este fato foi verificado na Usina de Metalurgia, do I.P.T., em corridas em que se empregou grande quantidade de minério de manganês e pequena de minério de ferro.

O MnO oxida o silício, sem dúvida, devido ao grande poder-redutor deste elemento. Num banho à temperatura suficientemente elevada oxida também o carbono. É, entretanto, quase indiferente em relação ao P, do ponto de vista da oxidação; e como a adição de MnO à escória produz aumento de (Mn)b, vê-se que o emprego de minério de manganês é mesmo prejudicial em relação à desfosforação.

*Em resumo:* a eliminação do P exige:

1. — Baixa temperatura.

2. — Meio fortemente oxidante — para permitir a formação do  $P_2O_3$ .
3. — Meio fortemente básico — para estabilizar o  $P_2O_3$  na forma de  $(CaO)_3 \cdot P_2O_3$ .

*Outros fatores que influem:*

1. — A adição de minério de manganês não elimina o fósforo e, aumentando o teor de  $MnO$  da escória, produz um maior teor residual de  $Mn$  dificultando a desfosforação. O uso de minério de manganês deve por isso ser limitado. Póde ser empregado quando já se tiver garantido a eliminação do  $P$  por uma suficiente adição de minério de ferro.

2. — A presença de silício ou carbono livre acarreta a imediata redução do  $P_2O_3$  não combinado ou do  $(FeO)_3 \cdot P_2O_3$ .

Pelo que dissémos acima vê-se que a *desfosforação em presença de alto teor de carbono* no banho só póde ser realizada se trabalhar obedecendo estritamente às 3 condições mencionadas. Consegue-se, com efeito, desfosforar um banho alto em  $C$  sem baixar muito o teor dêste elemento. Isso exige, porém, que se produza uma forte oxidação inicial, quando a temperatura é mais baixa, e que se garanta uma forte basicidade da escória. Trabalhando-se nessas condições conseguiu-se, por exemplo, numa corrida realizada na Usina de Metalurgia, baixar o  $P$  de 0,20% para 0,06% enquanto o  $C$  baixou apenas de 3,73% para 2,78%. Noutra corrida baixou-se o  $P$  de 0,151% para 0,054% enquanto o  $C$  baixava de 3,02% para 2,11%.

Vê-se portanto que é errônea a idéia de que é impossível desfosforar sem primeiro baixar o teor de carbono a cerca de 0,10 ou 0,20%.

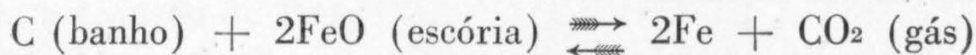
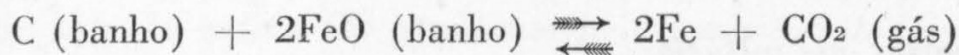
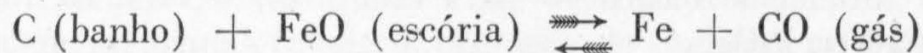
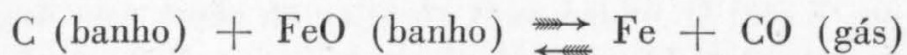
## OXIDAÇÃO DO CARBONO

A oxidação do carbono apresenta uma particularidade que é o fato de ser o produto da oxidação um gás ( $CO$  ou  $CO_2$ ). Devido a isto a reação não chega nunca a atingir o equilíbrio. Mesmo no inicio da operação de refino, quando a temperatura é baixa, o equilíbrio não chega a estabelecer-se porque a pressão do  $CO$  sobre o banho não chega a atingir o valôr necessário. Assim, mesmo de inicio há uma pequena oxidação do carbono, oxidação essa que vai depois prosseguir cada vez mais intensamente a medida que a temperatura se eleva e que os elementos como  $Si$ ,  $Mn$ ,  $P$ , etc. vão sendo eliminados.

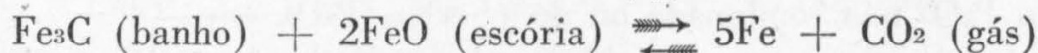
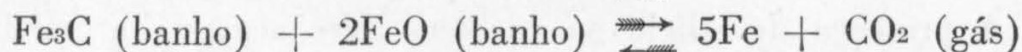
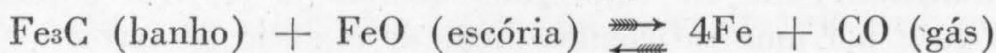
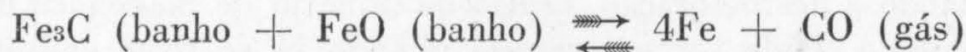
Há controvérsia a respeito da fórmula sob a qual se encontra o carbono no banho. Não está perfeitamente esclarecido se o carbono se encontra livre ou combinado sob a forma de  $Fe_3C$  (ou  $Fe_xC$ ).



As reações seriam num caso:



E noutro caso



Visto que o FeO da escória e do banho acham-se em equilíbrio distributivo, basta considerar as reações com o  $(\text{FeO})_b$ , por exemplo.

Consideraremos o carbono como existindo na forma livre.. No entanto parece que o carbono encontra-se de fato combinado na forma

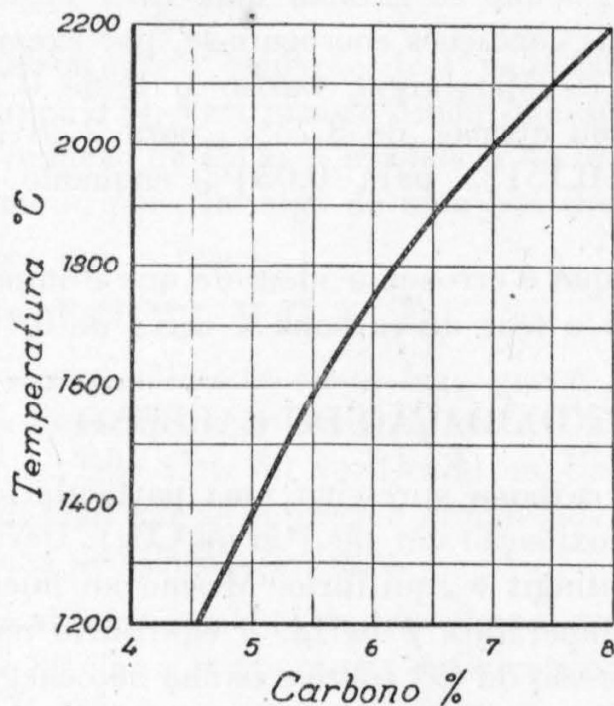
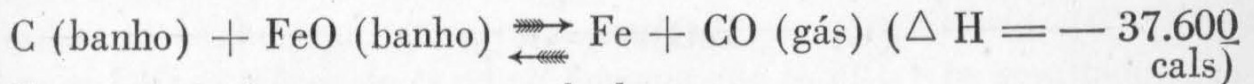


FIG. 8

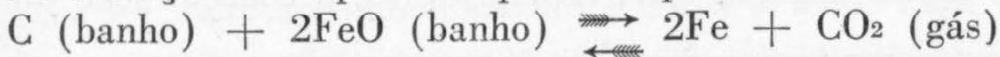
de  $\text{Fe}_3\text{C}$  ou  $\text{Fe}_x\text{C}$  onde  $x = 1,2$  ou  $3$ . Para concentrações maiores de carbono parece haver uma dissociação em Fe e C. Quer dizer que a forma segundo a qual o C acha-se dissolvido não pode ser representada por uma fórmula constante, mas sim variável com a temperatura e com a composição do banho (3).

Quanto à solubilidade do carbono no Fe líquido, sabe-se que aumenta com a temperatura. No gráfico da fig. 8 acha-se representada a média dos resultados de Ruff & Goecke e Ruer & Biren.

Consideraremos, a reação essencial da eliminação do carbono como sendo:



Essa reação é sempre acompanhada por outra:



Com efeito, a oxidação do carbono pelo oxigênio produz principalmente CO mas também CO<sub>2</sub> em proporção. Esta proporção depende de maior ou menor oxidação realizada e da temperatura.

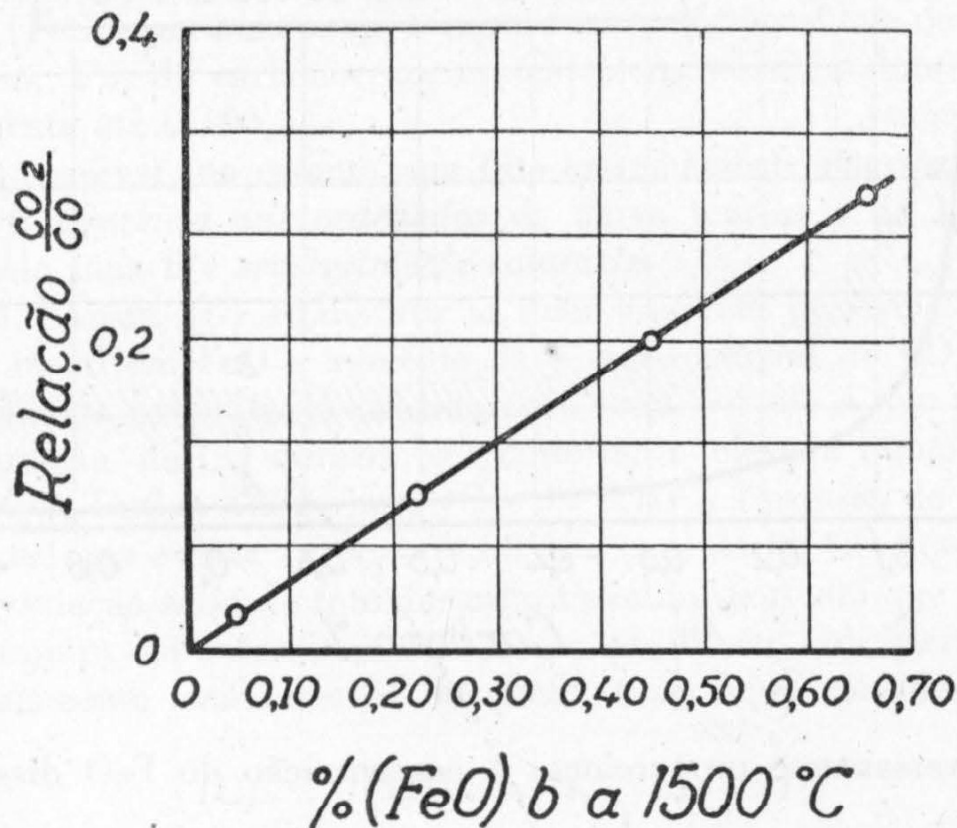


FIG. 9

No gráfico da fig. 9 figura a relação CO<sub>2</sub>/CO em função da oxidação do banho e da temperatura. (Vacher & Hamilton).

O equilíbrio  $(\text{C})_b \cdot (\text{FeO})_b$

Consideremos o equilíbrio da reação de eliminação do carbono.

Temos:

$$\frac{(\text{C}) \cdot (\text{FeO})_b}{(\text{CO})_g \cdot (\text{Fe})} = K'_T$$

onde (C) = concentração do carbono no metal líquido

(FeO)<sub>b</sub> = concentração do FeO no banho

$(\text{CO})_g$  = concentração do CO = pressão parcial do CO sôbre o banho.

$$(\text{Fe}) = 1$$

A pressão do  $(\text{CO})_g$  sôbre o banho é praticamente constante. Porisso podemos escrever:

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

A relação acima exprime que, no equilíbrio, a concentração do car-

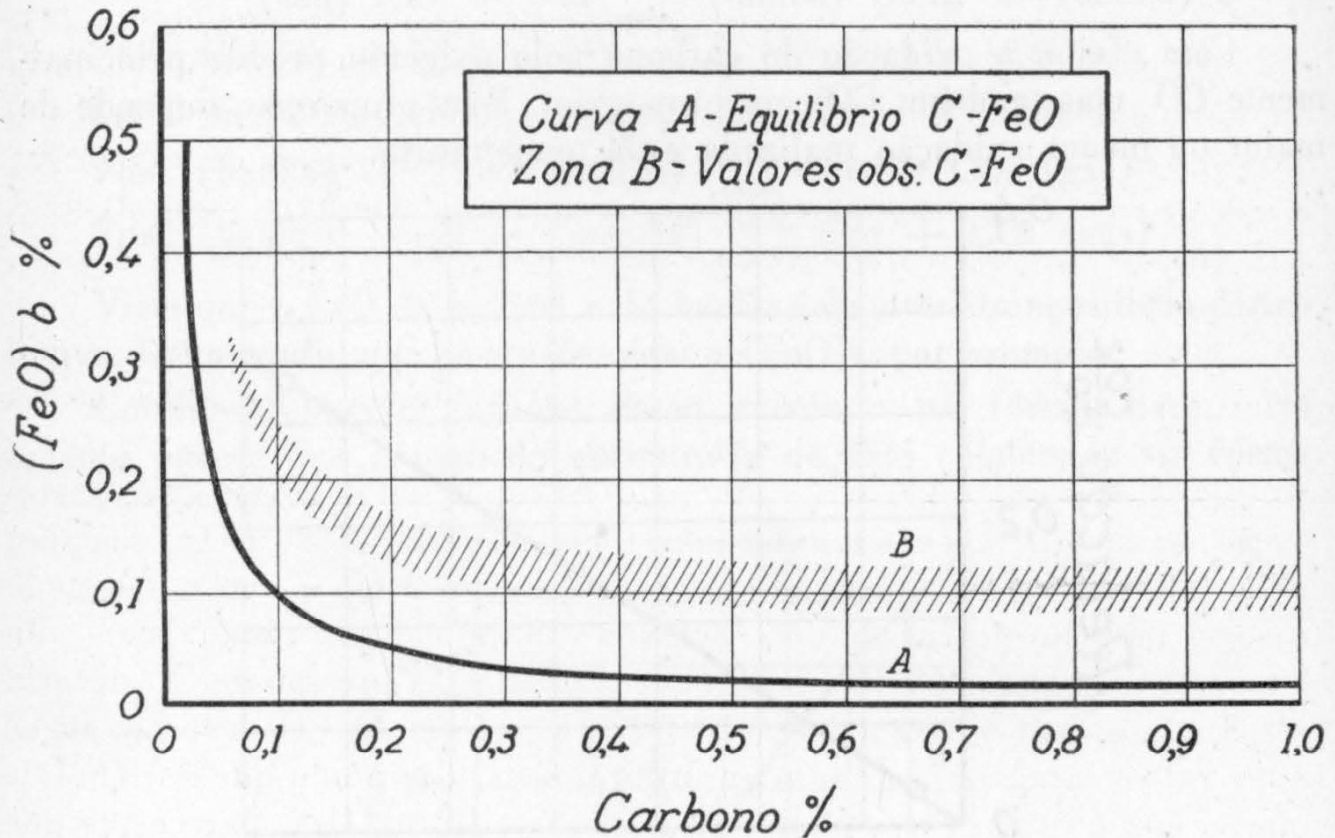


FIG. 10

bono é inversamente proporcional à concentração do FeO dissolvido no banho.

O valôr do  $K_T$  foi determinado por vários pesquisadores Herty encontrou:

$$K_{1600^\circ \text{C}} = 0,0100 \text{ (para (C) e (FeO) em porcentagem)}$$

Vacher encontrou:

$$K_{1580^\circ \text{C}} = 0,0110$$

O valôr indicado por Herty é em geral adotado como correspondendo ao equilíbrio teórico da reação de oxidação do carbono.

Pode-se então escrever:

$$(\text{C}) \cdot (\text{FeO})_b = K_T = 0,0100$$



A representação gráfica dessa equação daria uma hipérbole equilátera. (Vide fig. 10). No entanto, determinações práticas do teor de  $(\text{FeO})_b$  em equilíbrio com  $(\text{C})_b$  mostraram sempre um afastamento bastante sensível em relação à curva teórica. Na fig. 10 a zona achurada corresponde aos resultados que se obtêm em cerca de 90% determinações feitas em amostras retiradas de banhos que atingiram praticamente o equilíbrio. (6). Vê-se que para baixos teores de carbono (menos que 0,30%) os resultados práticos *acompanham* aproximadamente a curva teórica. Para êsses teores de C ainda é possível admitir-se uma certa constância para o produto  $(\text{FeO})_b \cdot (\text{C})_b$  embora com valôr mui diferente do teórico. Êsse produto variaria em torno de 0,025. (Vide fig. 10). A medida, porém, que o teor de carbono aumenta os valores experimentais afastem-se cada vez mais da curva teórica; o teor de  $(\text{FeO})_b$  permanece em torno de um valôr constante desde 0,40% até, mesmo, 1% de carbono; correspondentemente o produto  $(\text{FeO})_b \cdot (\text{C})_b$  aumenta até 0,100.

É de observar, no entanto, um fáto extremamente interessante e significativo: a *diferença das ordenadas* da curva teórica e da linha média traçada pela zona B e *sensivelmente constante*.

B. M. Larsen, (6) ao discutir as duas hipóteses possíveis (supersaturação do metal em FeO e aumento da pressão parcial de CO), concluiu pela validade da primeira. A consideração feita por êle é que no segundo caso a pressão de CO deveria ser tanto mais elevada quanto mais alto o teor de C do banho. Assim, para  $(\text{C})_b = 0,10\%$  a pressão de CO deveria ser 2 atmósferas e para  $(\text{C})_b = 1,00\%$  a pressão de CO deveria ser 12 atm. Tal variação seria de fato absurda. Concluiu portanto que é o  $(\text{FeO})_b$  que se encontra em excesso em relação ao equilíbrio. Ora, parece-nos que houve justamente uma inversão dos fatos. Com feito, consideremos a relação:

$$(\text{C})_b \cdot (\text{FeO})_b = K'_T \cdot (\text{CO})_g$$

Admitamos a supersaturação em  $(\text{FeO})_b$ , isto é, admitamos que o FeO em solução seja:

$$(\text{FeO})_b = (\text{FeO})_{\text{equil.}} + K \cdot (\text{FeO})$$

sendo

$(\text{FeO})_{\text{equil.}}$  = óxido de ferro que corresponderia ao equilíbrio

$K \cdot (\text{FeO})$  = excesso constante de FeO, que como se vê na fig. 10 é cerca de 0,10%.

A pressão de CO no equilíbrio seria:

$$(\text{CO})_g = \frac{(\text{C})_b \cdot (\text{FeO})_b}{K_T} = \frac{(\text{C})_b \cdot (\text{FeO})_{\text{equil.}}}{K_T} + \frac{(\text{C})_b \cdot K(\text{FeO})}{K_T}$$

Óra, o primeiro termo é constante, como sabemos. Portanto, a medida que o teor (C)<sub>b</sub> variasse de 0,10% a 1,00%, seria necessário, para que o equilíbrio se mantivesse, que a pressão de CO também aumentasse.

Conseqüentemente a explicação do afastamento entre os resultados experimentais e a curva teórica não deve ser a existência de uma "Supersaturação", ou "head" (como a denomina B. M. Larsen) de (FeO)<sub>b</sub>. A explicação deve ser a supersaturação de CO no metal liquido. Tal supersaturação seria pouco variável para mesmas condições. Daí a diferença constante entre as ordenadas da curva teórica e a média experimental.

Em suma, o método de análise usualmente empregado para determinação do (FeO)<sub>b</sub> exige que se "mate" a amostra com alumínio. Esta reduzirá não só o (FeO)<sub>b</sub> como também o CO dissolvido, e o oxigênio encontrado corresponde não só ao (FeO)<sub>b</sub> como ao CO. Argumentos muitos fortes existem favorecendo essa hipótese da solubilidade do CO. Poder-se-ia imaginar uma certa semelhança entre ela e a comum "água mineral". Com efeito, são observados fenômenos típicos de soluções supersaturadas de gases. Assim por exemplo: a agitação e a introdução de sólidos provocam a formação e desprendimento de bolhas de CO.

Observa-se isso:

- quando se introduz uma barra no metal.
- quando se adiciona sucata.

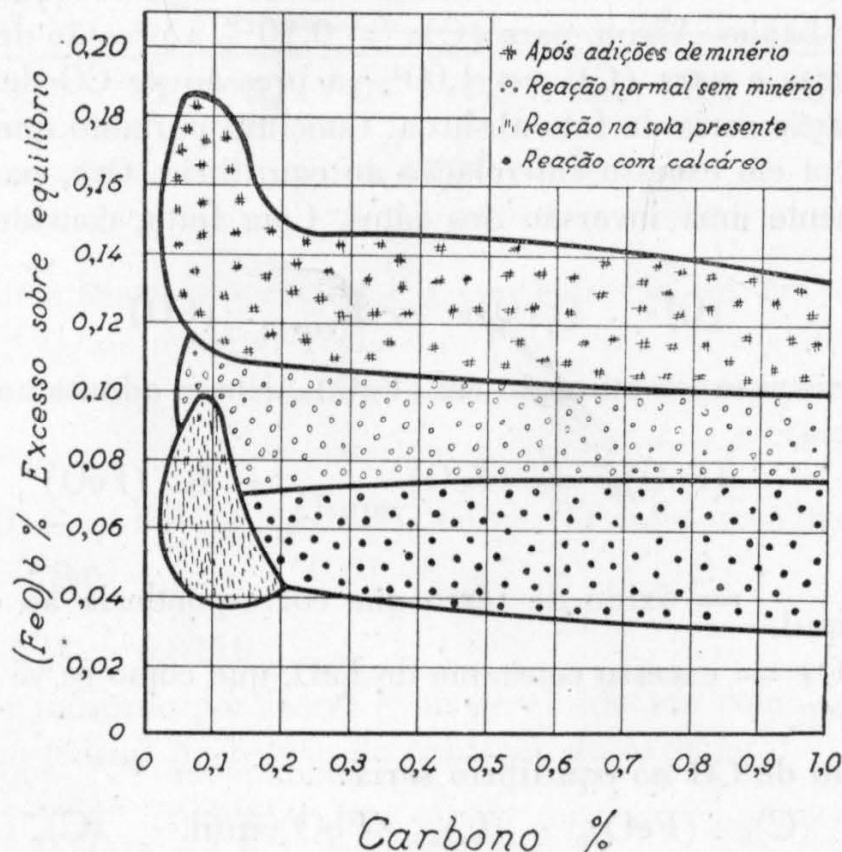


FIG. 11

— quando se introduz uma vara verde no metal (além dos gases produzidos pela vara, desprende-se CO do banho. Constata-se isso pelo abaixamento do teor de oxigênio do metal).

Na fig. 11 acham-se representados esquematicamente os resultados de grande número de determinações do “teor de  $(\text{FeO})_b$  em excesso em relação ao equilíbrio” Vê-se a influência da agitação aproximando o equilíbrio real ao equilíbrio teórico.

Observa-se também que a formação de bolhas de CO, no forno, parece ter lugar principalmente, junto à sola e secundariamente na superfície de separação da escória e do banho. O desprendimento do CO (e, conseqüentemente o equilíbrio aparente da reação) é, por tudo isso, um fenômeno complexo que depende de grande número de variáveis. Entre estas:

— *Natureza da superfície da sola.*

— *Agitação do banho:* produzida pelo calcáreo adicionado ou pela própria reação de oxidação do carbono.

No equilíbrio  $(\text{C})_b \cdot (\text{FeO})_b$  devem influir ainda outros fatores além dos mencionados acima. Tanto para altos teores de  $(\text{C})_b$  como de  $(\text{FeO})_b$  deve haver um sensível afastamento entre os valores das concentrações e das atividades. Essa é certamente uma outra causa de afastamento entre os valores experimentais e a curva teórica de equilíbrio na região de  $\text{C} = 0,10\%$ . Com efeito, nessa região o afastamento é ainda maior.

Levando em conta as considerações feitas e observando o gráfico da fig 10 vê-se que a eliminação total do carbono torna-se praticamente impossível devido à necessidade de aumentar muito a concentração de FeO na escória e no banho (muito mais que o indicado pela reação  $(\text{C})_b \cdot (\text{FeO})_b = K_T$ .

Acresce ainda o fato do FeO combinar-se também ao CaO. Isto, como vimos, diminui o FeO livre da escória e dificulta o aumento de  $(\text{FeO})_b$ .

Exemplo: — A eliminação do carbono até  $0,04\%$  exigiria teoricamente uma atividade de  $(\text{FeO})_b$ :

$$0,04 \times (\text{FeO})_b = 0,01$$

$$\text{donde } (\text{FeO})_b = \frac{0,01}{0,04} = 0,25\%$$

No caso o fator de atividade é aproximadamente 1. E adotando para a relação de distribuição o valor médio 100, teríamos:

$$(\text{FeO})_e = 0,25 \times 100 = 25\%$$



êste valôr corresponderia ao FeO livre da escória. O FeO total seria o teôr acima, corrigido da basicidade da escória. Ora o teôr de 25% em (FeO)<sub>e</sub> livre corresponderia a uma *escória extremamente oxidante*.

Por tudo isso, quando se tenta baixar o C a valores muito baixos (0,03 ou 0,04%, v.g.) obtem-se um banho “*super-oxidado*”, i. é. contendo elevado teôr de FeO dissolvido. Êste teôr é geralmente muito maior que o indicado pelo valor  $K_T = \frac{(FeO)_e}{(FeO)_b}$  No exemplo dado, seria da ordem

de 0,40% o que corresponde a um banho nitidamente “*selvagem*”.

Vê-se também pela gráfico da fig. 10 que o teôr de carbono do banho é um fator limitante da oxidação do metal, isto é, do (FeO)<sub>b</sub>. Enquanto o teôr de carbono fôr superior a cerca de 0,20% não há perigo de superoxidação. Êste, perigo começa a aparecer para teôres mais baixos e é semelhante ao que existe no conversar, pelo “*after-blow*”.

Como valôr médio da constante de equilíbrio da reação pode-se considerar:

$$K_{1600^\circ C} = 0.0100 + \frac{1}{11} \times (C)_b$$

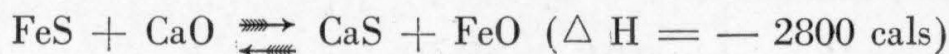
D’onde se deduziria (FeO)<sub>b</sub> a 1600° C:

$$(FeO)_b (1600^\circ C) = \frac{1}{100} \frac{1}{(C)_b} + 0,09\%$$

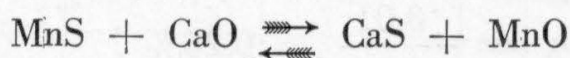
que indica que a 1600° C o teôr (FeO) é igual ao teôr dado pelo equilíbrio teórico mais 0,09% FeO.

### ELIMINAÇÃO DO ENXOFRE

A eliminação do enxofre na primeira fase faz-se pela reação:



ou também



Considerando o equilíbrio da primeira reação, temos:

$$\frac{(CaS) \cdot (FeO)}{(FeS) \cdot (CaO)} = K_T$$

Vê-se pois, que a eliminação do enxofre é favorecida por um excesso de CaO (escória fortemente básica) e por um baixo teor de CaS na escória. Uma escória fortemente oxidante dificultará a desulfuração. Na escória de refino a basicidade é forte e porisso sempre há uma eliminação de S.

Podemos citar duas corridas realizadas na Usina de Metalúrgia do I.P.T. em que o teor de S no metal baixou, na 1ª. fase, de:

Corrida "A" :  $(S)_1 = 0,070$   $(S)_2 = 0,037\%$

Corrida "B" :  $(S)_1 = 0,130$   $(S)_2 = 0,048\%$

Chipman (4) indica, para a relação entre o teor de enxofre da escória e de metal, os valores representados na fig. 12 em função da basicidade da escória.

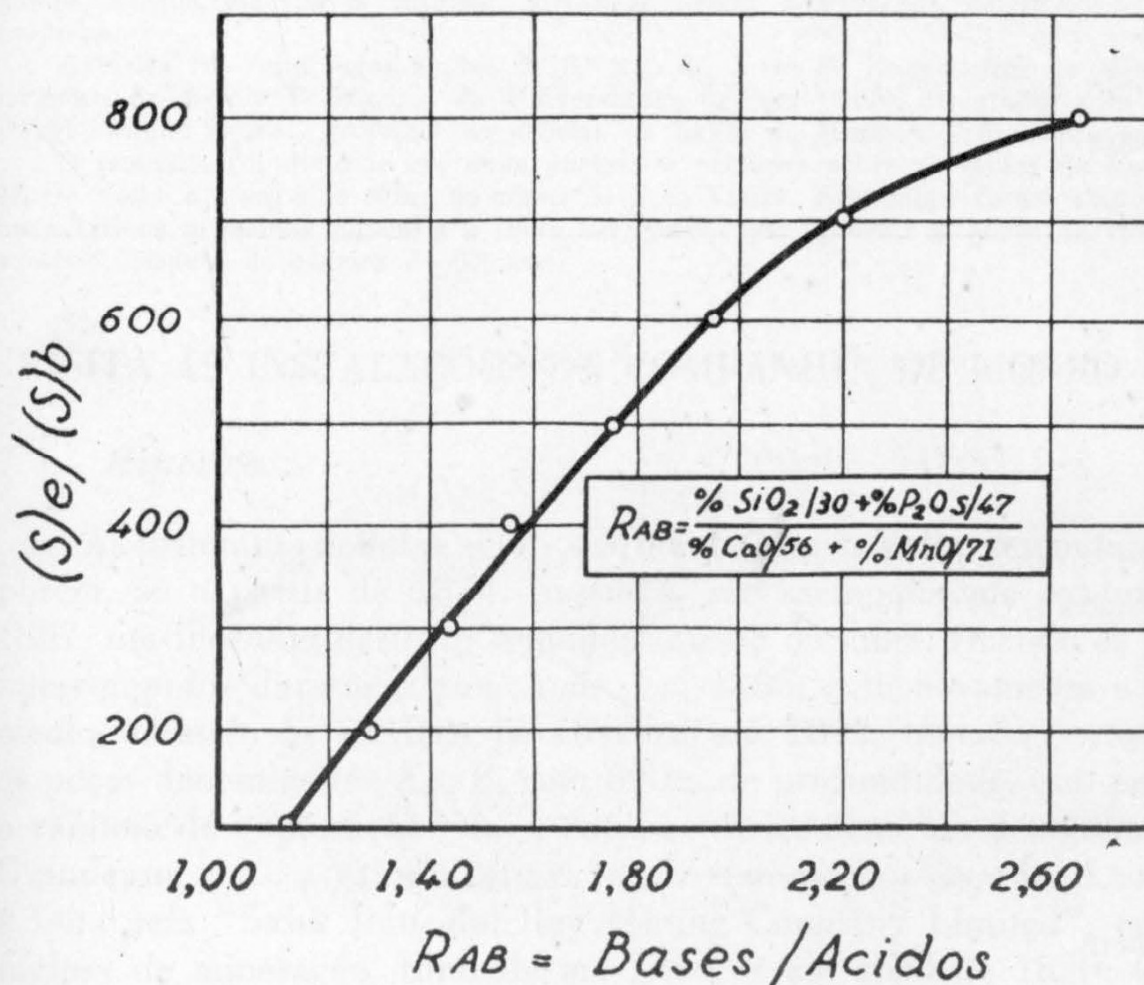


FIG. 12

A eliminação do enxofre segundo a reação indicada depende, no entanto, da fluidez e agitação da escória, sendo favorecida por uma escória fortemente básica, fluida e agitada.

## REFERÊNCIAS

- 1 — Rassbach — *Trans. Am. Soc. Metals.*
- 2 — Herty — *Bulletin n.º 68 — A.I.M.M.E.*
- 3 — Chipman — *Trans. Am. Soc. Metals — 1934*
- 4 — E. Cook — *Open-Hearth Steel Making*
- 5 — Making, Shaping and Treating. of Steel — U.S.S.
- 6 — Larsen — *Controlling Open Hearth Steel Making — U.S.S.*
- 7 — Herty — *Slag Control — A.I.M.E. — Iron & Steel Div. 1940*
- 8 — Oberhoffer & Schenck — *Stahl and Eisen — 1927*
- 9 — Herty — *Bulletin n.º 69 — A.I.M.M.E.*

