

Enxofre e Dessulfuração

O enxofre é uma impureza crítica para os aços. Assim como o oxigênio, tem pouca solubilidade no ferro sólido e elevada solubilidade no ferro líquido, como mostra o diagrama Fe-S abaixo.

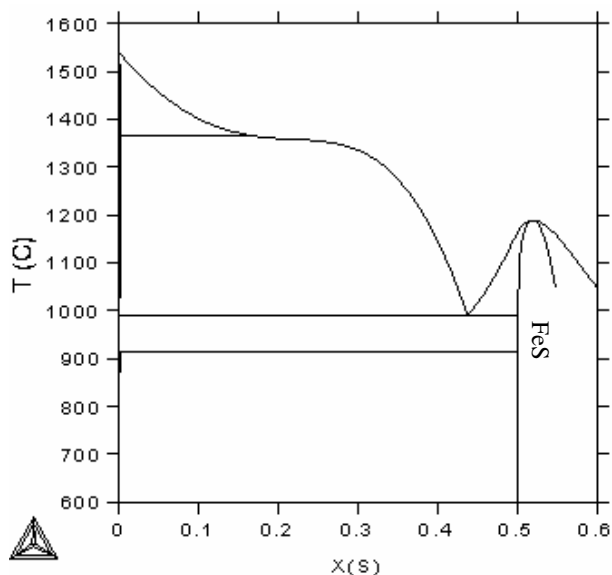


Diagrama de equilíbrio Fe-S (1 atm).

Para garantir a ausência de líquido de baixo ponto de fusão, de acordo com o diagrama de equilíbrio de fases é necessário manter o teor de enxofre abaixo de cerca de 0,01%, como mostra o diagrama da região rica em ferro.

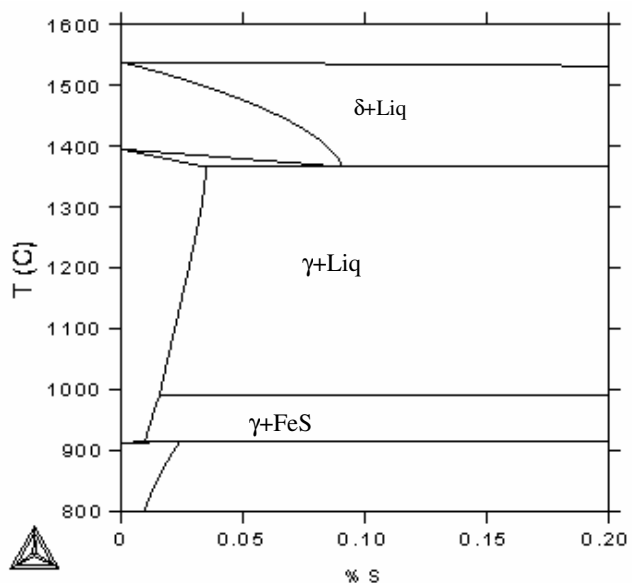


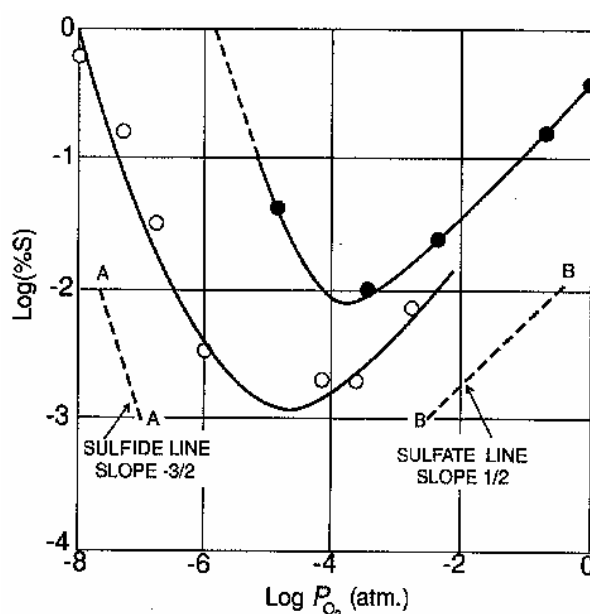
Diagrama de equilíbrio Fe-S (1 atm).

Na presença de oxigênio, oxissulfetos podem se formar.

A presença de enxofre (associado ou não a oxigênio) é reconhecida como uma das principais causas de baixa ductilidade a quente (fragilidade a quente ou “hot-shortness”).

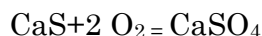
A semelhança do fósforo, o enxofre reage para formar sulfeto ou sulfato, dependendo do potencial de oxigênio reinante no sistema.

A Figura abaixo mostra a faixa de potencial de oxigênio em que as diferentes reações são possíveis.



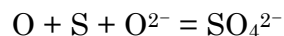
Teor de S em escórias. Pontos abertos: escórias CaO-FeO 1873K, P_{SO₂}=6-8%. Pontos pretos: CaO-FeO-SiO₂ 1773K P_{SO₂}=2% McGannon 1964

Desta figura, é evidente que a remoção de enxofre do aço ocorrerá em condições redutoras, em vista do potencial de oxigênio associado ao equilíbrio:

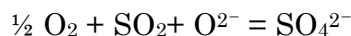


Por este motivo, a maior parte da remoção do enxofre ocorre no alto-forno, ou em pré-tratamento do gusa ou, eventualmente em forno panela, onde é possível obter potenciais de oxigênio bastante baixos e escórias básicas. (Antes do advento da metalurgia de panela, era comum ter-se uma etapa redutora na elaboração em forno elétrico. Este tipo de processamento se torna muito caro, em função da ocupação do forno elétrico por um tempo longo com uma operação para a qual não é otimizado).

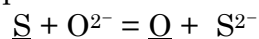
A reação de dessulfuração pode ser expressa, em meio oxidante, por:



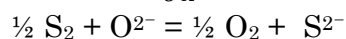
Para avaliar a capacidade de sulfeto neste caso, estuda-se a reação:



Como visto acima, a reação mais importante, é a desulfuração em meio redutor, que pode ser expressa por:



ou

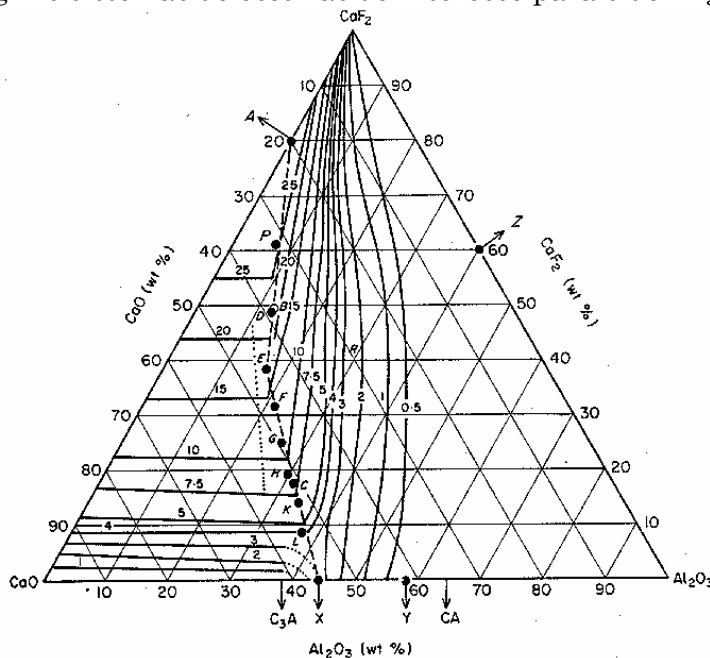


Conhecida a constante de equilíbrio desta equação, a capacidade de sulfeto da escória (em condições redutoras) pode então ser expressa por:

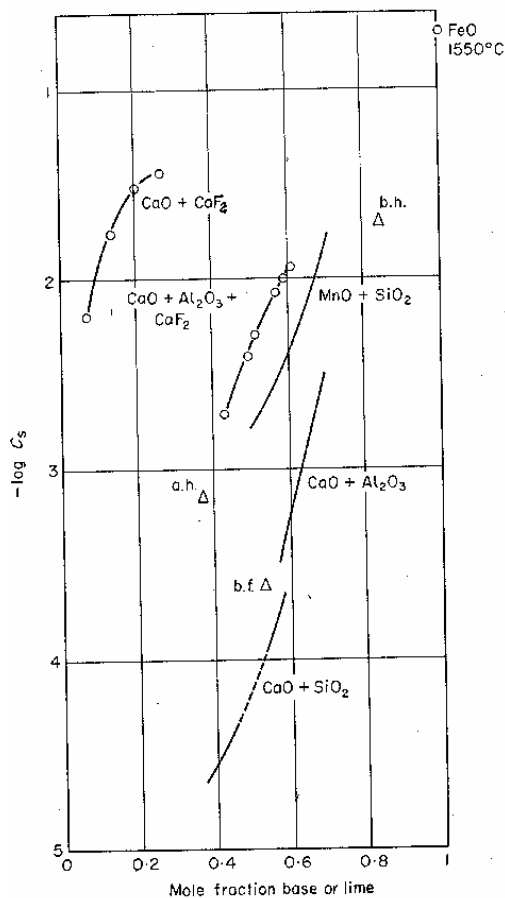
$$K = \frac{a_{\text{S}^{2-}} p_{\text{O}_2}^{1/2}}{a_{\text{O}^{2-}} p_{\text{S}_2}^{1/2}} = \frac{\gamma_{\text{S}^{2-}} (\% \text{S})_{\text{escoria}} p_{\text{O}_2}^{1/2}}{a_{\text{O}^{2-}} p_{\text{S}_2}^{1/2}}$$

$$C_{\text{S}^{2-}} = \frac{K a_{\text{O}^{2-}}}{\gamma_{\text{S}^{2-}}} = (\% \text{S})_{\text{escoria}} \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{S}_2}} \right)^{1/2}$$

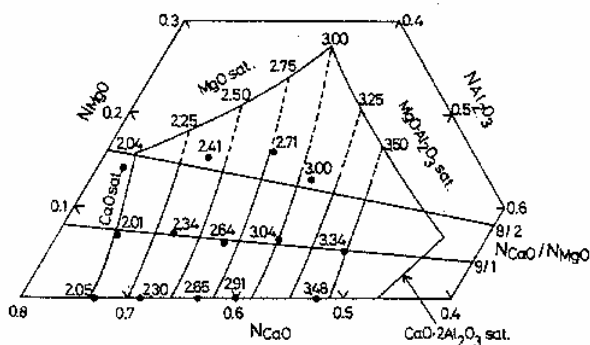
As Figuras a seguir apresentam valores medidos de capacidade de sulfeto para alguns sistemas de escórias de interesse para siderurgia.



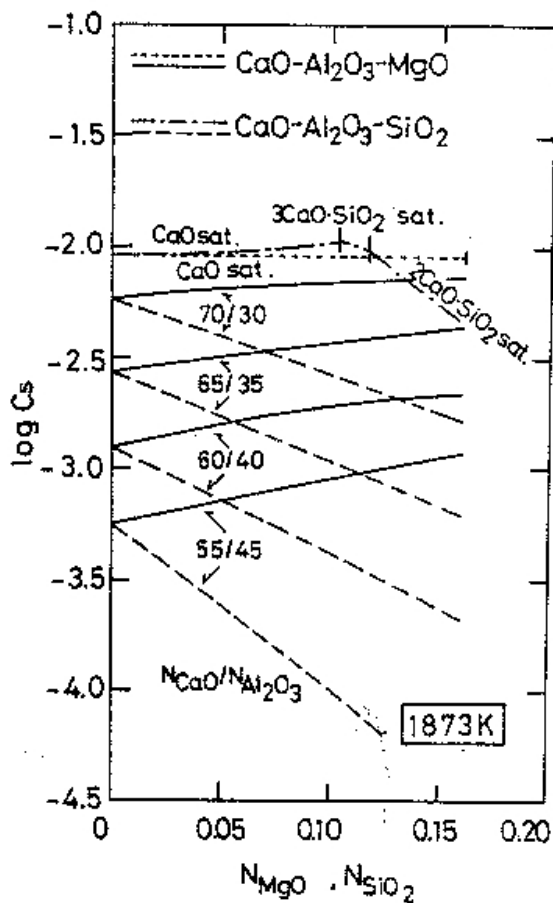
Capacidade de sulfeto (10^3) a 1500°C em escórias $\text{CaO-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Kor e Richardson, 1969)



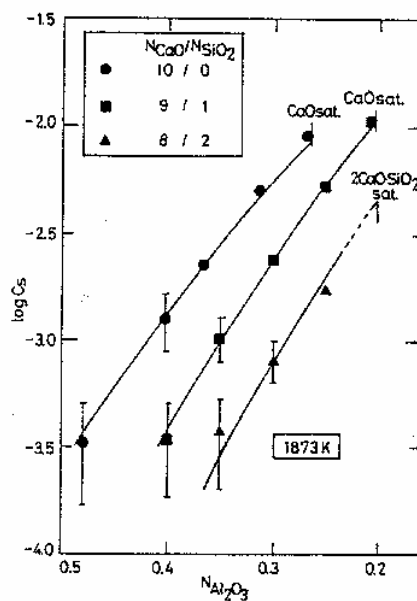
Capacidades de sulfeto a 1650 °C para vários sistemas (Richardson, 1974)



Curvas de isocapacidade de sulfeto para escórias $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ a 1600°C. Valores numéricos são $-\log C_s$. Hino, Kitagawa e Ban-ya (1993).



Efeito da adição de SiO₂ ou MgO sobre a capacidade de sulfeto para escórias CaO-Al₂O₃-X a 1600°C. Hino, Kitagawa e Ban-ya (1993).



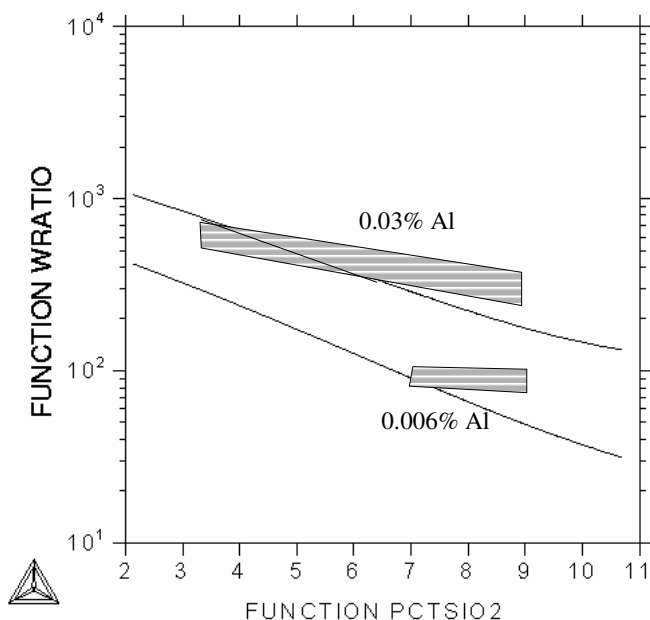
Capacidade de sulfeto para escórias CaO-Al₂O₃-SiO₂ a 1600°C, Hino, Kitagawa e Ban-ya (1993).

Razão de Partição

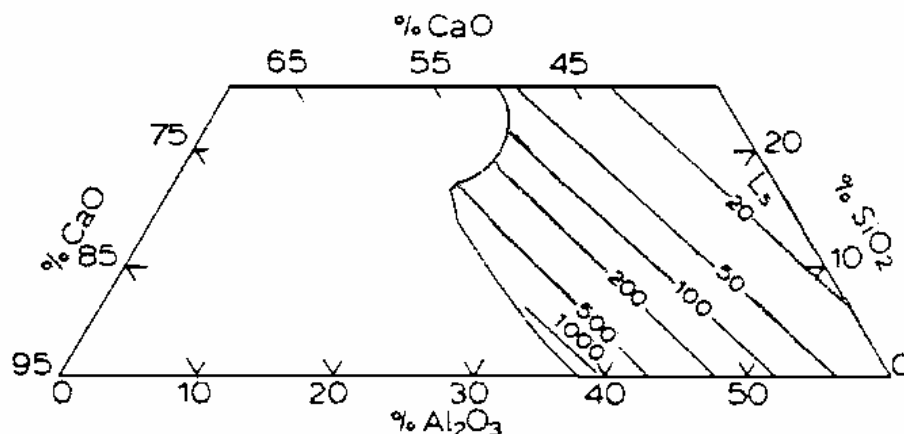
Da mesma forma que discutido para o fósforo, a razão de partição $L_s = (\%S)_{esc} / \%S$ só tem significado se o potencial de oxigênio for conhecido. Assim, não é conveniente tabular valores de L_s . Entretanto, na prática diária, estes valores são úteis.

Uma alternativa interessante no caso de escórias complexas em que dados de C_s são de difícil obtenção é o cálculo empregando programas de termodinâmica computacional. É evidente que nestes casos tanto C_s como L_s podem ser calculados, dependendo da aplicação desejada.

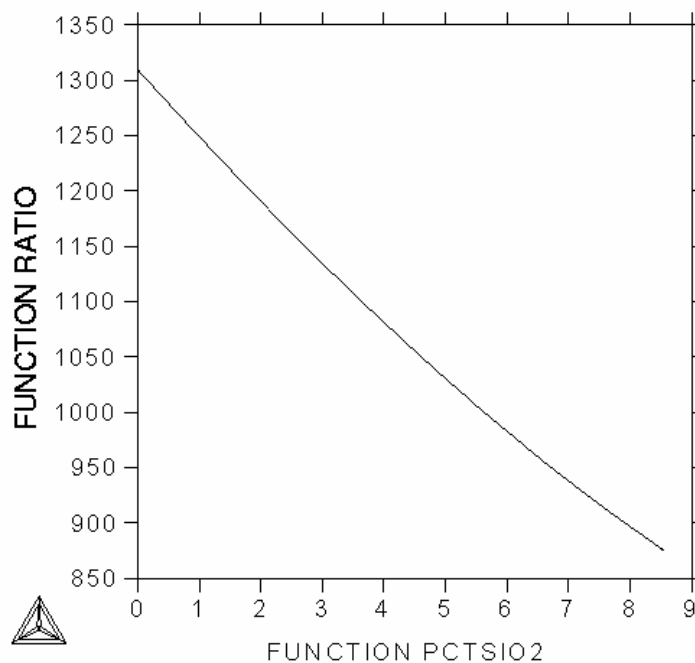
As Figuras abaixo apresentam exemplos de cálculos de equilíbrio metal-escória envolvendo enxofre, utilizando o programa Thermocalc, e o banco de dados do IRSID.



Razão $(\%S) / \%S$ calculada para escórias CaO- Al₂O₃- SiO₂ com 40%Al₂O₃, em função do teor de SiO₂ da escória. O aço contém 0.03 ou 0.006%Al a 1600°C. Dados experimentais de Turkdogan 1997.



Valores de Ls a 1600 °C para escórias CaO- Al₂O₃- SiO₂. Aços com 0.04%Al. Lange, 1988.



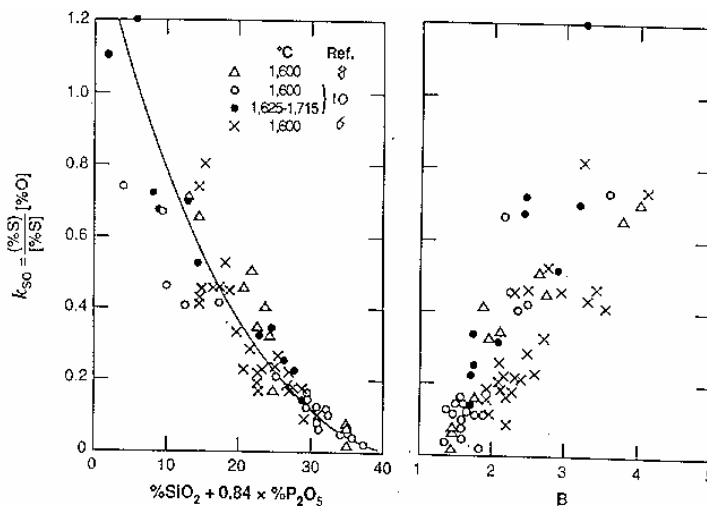
Razão $(\%S)_{escória}/\%S$ calculada para escórias CaO-Al₂O₃-SiO₂ com 57% CaO, em função do teor de SiO₂ na escória. Aço com 0.04%Al a 1600°C.

Relações Empíricas

Como no caso da desfosforação, não é possível obter uma relação $(\%S)_{escória}/\%S$ para cada escória, pois esta razão de partição é função do nível de oxidação do banho. Turkdogan propõe um indicador para a capacidade de sulfeto como:

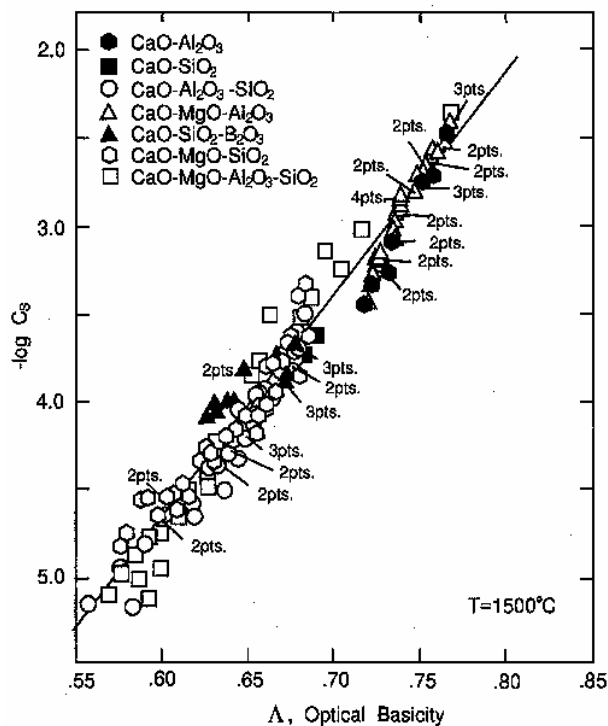
$$k_{SO} = \frac{(\%S)_{escoria}}{\%S} \%O$$

A figura abaixo apresenta uma relação proposta por Turkdogan entre k e a concentração de óxidos ácidos na escória (%SiO₂+0,84 %P₂O₅).



Capacidade de enxofre para várias escórias em função da basicidade e do teor de óxidos ácidos (Turkdogan 1997)

A basicidade ótica apresenta correlação razoável com a capacidade de sulfeto para ampla gama de escórias como pode ser observado da Figura abaixo:



Correlação entre capacidade de sulfeto e basicidade ótica a 1500°C (Sano, 1997)

Gaye e colaboradores (1987) apresentaram uma expressão empírica derivada destas observações e incluindo o efeito da temperatura. De forma semelhante a relação empírica de Turkdogan (1997) foi proposta uma capacidade de sulfeto:

$$C'_S = k_{SO} = \frac{(\%S)_{escoria}}{f_s \%S} \%O$$

que pode ser aproximada por:

$$\log C'_S = \frac{B}{A} - \frac{13300}{T} + 2,82$$

$$B = 5,62 \times \%CaO + 4,15 \times \%MgO - 1,15 \times \%SiO_2 + 1,46 \times \%Al_2O_3$$

$$A = \%CaO + 1,39 \times \%MgO + 1,87 \times \%SiO_2 + 1,65 \times \%Al_2O_3$$

