

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM

CARACTERIZAÇÃO DA ESCÓRIA DE AÇO INOXIDÁVEL COM VISTAS A SEU
REAPROVEITAMENTO NO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO AÇO

Leila Ferreira Zettermann

Dissertação para obtenção do título de Mestre
em Engenharia

Porto Alegre
2001

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM

CARACTERIZAÇÃO DA ESCÓRIA DE AÇO INOXIDÁVEL COM VISTAS A SEU
REAPROVEITAMENTO NO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO AÇO

Leila Ferreira Zettermann
Engenheira Metalúrgica

Trabalho realizado no Centro de Tecnologia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Metalurgia Extrativa

Porto Alegre
2001

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Metalurgia Extrativa, e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Cezar Faria Vilela

Co-Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Mendes Moraes

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Cyro Takano - USP

Prof. Dr. Afonso Reguly - UFRGS

Dr. Eduardo Osório - UFRGS

Prof. Dr. Jair Koppe
Coordenador do PPGEM

Aos meus pais.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr Antônio Cezar Faria Vilela pela orientação e estímulo.

Ao Prof. Dr. Carlos Alberto Mendes Moraes pelo incentivo e pela orientação. Pela confiança na capacidade de realização deste trabalho.

À Gerdau Aços Finos Piratini pela disponibilidade de seu pessoal. Particularmente ao Sr. Valter Pereira Lima pelo auxílio técnico prestado.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Aos meus pais e irmãos pelo apoio e pela confiança incondicional que sempre depositaram em mim. Por sempre me estimularem, especialmente nos momentos mais críticos.

Ao Melchior Biotto, que tem me acompanhado por todo esta jornada, com muito carinho e paciência.

À Feliciane Andrade Brehm pela amizade e auxílio que, certamente, tornaram a conclusão deste trabalho muito mais leve.

À Daniela Fernandes Graffitti pela amizade e pelo incentivo.

Aos bolsistas Anderson Kempka, Darciso Castilho, Cristiano Soares e Wagner Bielefeldt pelo apoio e pela dedicação que em muito contribuíram para esta realização.

Aos colegas do Laboratório de Metalurgia Física pelo auxílio nas análises, especialmente a Susi Mari Pereira Marques pela atenção.

Aos demais colegas do Laboratório de Siderurgia pela cooperação.

A todos aqueles que, de qualquer forma, colaboraram para a realização deste trabalho, o meu sincero reconhecimento.

Há grandes obras e outras pequenas a realizar...
Sempre há uma tarefa que devemos empreender...

Se você não puder ser um pinheiro no topo da colina, seja um arbusto no vale. Mas seja o melhor arbusto à margem do regato.

Seja um ramo se não puder ser um tronco.

Se não puder ser árvore, seja um pouco de relva... e dê alegria aos que passam no caminho.

Se não puder ser o sol, seja uma pequena estrela.
Não é pelo tamanho que se ganha ou que se perde.

Seja o melhor possível aquilo que você puder ser.

Douglas Maloch

SUMÁRIO

Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	ix
Lista de Símbolos e Siglas	x
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Formação e Funções da Escória	4
2.2 Estrutura e Constituição das Escórias	6
2.3 Geração da Escória de Inox em Aciaria Elétrica	14
2.4 Utilização das Escórias	15
3 MATERIAIS E MÉTODOS	20
3.1 Coleta de Amostras	20
3.2 Britagem e Moagem	22
3.3 Análise Química	22
3.4 Análise Térmica	22
3.5 Difração de Raios-X	23
3.6 Microscopia e Microsonda	24
3.6.1 Embutimento	24
3.6.2 Lixamento e Polimento	24
3.6.3 Análise Microscópica	25
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
4.1 Análise Química	27
4.2 Análise Térmica	29
4.3 Difração de Raios-X	31
4.4 MEV e Microsonda	36
4.4.1 Porosidade	36
4.4.2 Fração Metálica Retida	37
4.4.3 Investigação das Fases por MEV e Microsonda	38
4.4.4 Mapeamento	48
5 CONCLUSÕES	55
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	57
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58
ANEXO 1	63
ANEXO 2	64

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática do arranjo tetraédrico da rede de sílica em sílica cristalina e fundida.....	7
Figura 2 - Representação esquemática da despolimerização da sede de silicato com a dissolução de óxidos metálicos no silicato líquido.....	8
Figura 3 - Esquema da produção de aço inoxidável detalhando as etapas de descarte e coleta de escória.....	14
Figura 4 - Pontos de coleta das amostras, conforme NBR 10007.....	20
Figura 5 - Resultados de análise térmica (DTA) das amostras A, B, C, D e E.....	29
Figura 6 - Resultados de três DTAs para a amostra E.....	30
Figura 7 - Difratoograma da amostra A.....	32
Figura 8 - Difratoograma da amostra B.....	32
Figura 9 - Difratoograma da amostra C.....	32
Figura 10 - Difratoograma da amostra D.....	33
Figura 11 - Difratoograma da amostra E.....	33
Figura 12 - Micrografia revelando aspecto geral da amostra, onde se observa estrutura porosa - Amostra B (200x); análise por elétrons secundários.....	36
Figura 13 - Micrografia da amostra B (500x), evidenciando a presença de fase metálica (elétrons secundários).....	37
Figura 14 - Fase poligonal (1) disposta na matriz (2) da amostra B (500x). Estrutura estriada, indicada como 3 , também se destaca. Análise por elétrons secundários.....	38
Figura 15 - Fase poligonal presente na amostra C (500x). Análise por elétrons secundários.....	39
Figura 16 - Micrografia da amostra C, com aumento maior (2000x), indicando três regiões principais da escória. Análise por elétrons secundários.....	40
Figura 17 - Fase poligonal (1) e três regiões da matriz (2a , 2b e 2c) da amostra D (700x). Análise por elétrons retroespalhados	41
Figura 18 - Fase poligonal (1) e estrutura estriada (3) presentes na amostra E (500x). Análise por elétrons secundários	42

Figura 19 - Micrografia da amostra B (500x), indicando regiões analisadas por microsonda (elétrons retroespalhados).....	44
Figura 20 - Micrografia da amostra B (200x), indicando quatro fases, onde 4 e 5 foram analisadas por microsonda (elétrons retroespalhados).....	46
Figura 21 - Micrografia da amostra B (500x), indicando regiões analisadas por microsonda. Análise por elétrons retroespalhados.....	46
Figura 22 - Mapeamento da amostra B (500x). a- cálcio; b- cromo; c- silício; d- magnésio; e- ferro.....	48
Figura 23 - Micrografia da amostra A (300x), indicando região analisada por microsonda. Análise por elétrons retroespalhados.....	49
Figura 24 - Micrografia da amostra A (300x), indicando regiões analisadas por microsonda. Análise por elétrons retroespalhados.....	50
Figura 25 - Região do mapeamento da amostra A (1500x). Análise por elétrons retroespalhados.....	51
Figura 26 - Mapeamento da amostra A (1500x). a- cálcio; b- cromo; c- silício; d- magnésio; e- manganês; f- micrografia da amostra.....	52
Figura 27 - Amostragem inicial do material. Coleta realizada nas bordas do leito de escória recém vazada.....	63
Figura 28 - Amostra embutida em resina.....	64
Figura 29 - Micrografia da amostra A atacada com água. Aumento: 300x.....	65
Figura 30 - Micrografia da amostra A atacada com ácido clorídrico. Aumento: 250x.....	66
Figura 31 - Micrografia da amostra A atacada com ácido nítrico. Aumento: 200x....	66
Figura 32 - Micrografia da amostra A atacada com ácido acético. Aumento: 200x...67	
Figura 33 - Micrografia da amostra A atacada com cloreto de amônio. Aumento: 250x.....	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tipos de aço inoxidável produzidos na siderúrgica.....	21
Tabela 2 - Composição química estabelecida para as qualidades de aço inoxidável estudadas (%)......	21
Tabela 3 - Composição química das amostras analisadas (em % de massa).....	27
Tabela 4 - Análise química elementar das amostras (em % massa).....	28
Tabela 5 - Fases detectadas nos difratogramas das amostras A, B, D e E.....	31
Tabela 6 - Composição química das regiões assinaladas na figura 17, considerando os elementos majoritários.....	41
Tabela 7 - Composição química da região 3 assinalada na figura 18, considerando os elementos majoritários.....	42
Tabela 8 - Composição química das regiões assinaladas na figura 19, considerando os elementos majoritários.....	44
Tabela 9 - Composição química das regiões assinaladas na figura 20, considerando os elementos majoritários.....	45
Tabela 10 - Composição química das regiões assinaladas nas figuras 23 e 24.....	50
Tabela 11 - Fases encontradas na literatura que foram detectadas por MEV ou difração de raios-x.....	54

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

AISI - American Iron and Steel Institute

BOF - basic oxygen furnace

DTA - differential thermal analysis (análise térmica diferencial)

EDS - energy dispersive spectroscopy

FEA - forno elétrico a arco

FEPAM - Fundação Estadual de Proteção Ambiental do Estado do Rio Grande do Sul

JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standard

LAMEF - Laboratório de Metalurgia Física

LC - lingotamento contínuo

LD - Linz-Donawitz

MEV - microscópio (ou microscopia) eletrônica de varredura

NBR - Norma Brasileira

UFRGS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

VD/VOD - vacuum degassing/vacuum oxygen decarburisation

RESUMO

A escória é um dos principais resíduos resultantes do processo de produção do aço. Ao contrário dos demais tipos de escória, como as de alto-forno, que são largamente recicladas, as escórias de aço inoxidável de aciaria elétrica têm pouca ou nenhuma utilização. A presença de altos teores de cromo confere periculosidade a este resíduo, o qual é normalmente mantido em depósitos cobertos devido às regulamentações dos órgãos de proteção ambiental.

Em vista da necessidade de estoque e do grande volume de escória gerada, várias propostas de reciclagem ou reaproveitamento deste material têm surgido. Entre elas, está o projeto de reaproveitamento da escória de inox no próprio processo que a gerou. O primeiro passo na direção de se atingir plenamente este objetivo é a caracterização do material, objetivo deste trabalho.

A importância de caracterizar a escória reside no fato de que, uma vez lançada no forno como adição, será necessário prever o seu comportamento no aquecimento e fusão. Consequentemente, será preciso saber como os seus constituintes estão arrançados. Devido à heterogeneidade do material, por vezes esta caracterização se torna difícil, razão pela qual foram escolhidas técnicas variadas, como difração de raios-x, microscopia eletrônica de varredura com microsonda acoplada, análise térmica.

Os resultados obtidos mostram que a escória apresenta temperatura liquidus na faixa de 1100-1200°C e sua microestrutura é composta principalmente por: matriz, fase poligonal constituída por óxido de cromo e magnésio, óxido de magnésio e fase metálica retida.

ABSTRACT

Slag is one of the main wastes generated in the iron and steelmaking processes. The blast-furnace slags have been highly recycled in almost every country, on the other hand stainless steelmaking slags have little or none recycling use. The presence of chromium in high contents confers hazardousness to this waste, which is usually maintained in covered deposits due environmental protection agency regulations.

Due to the storage and the high volume of generated slag, some recycling and reutilization proposals have been emerged. Between them, it can be pointed out the slag reutilization in steelmaking process where it was generated. The first step on this direction is the waste characterization which is the aim of this work.

The importance of slag characterization brings the fact that, for its possible addition as input material in the furnace it will be necessary to predict its behaviour under heating up and melting. As a consequence, the constituents structure must be known. Due to the heterogeneity of the material, which turns the characterization quite difficult, some different techniques were used as x-ray diffraction, SEM with EDS and thermal analysis.

The results have shown that the slag presents liquidus temperature between 1100-1200°C, and its microstructure is formed mainly by: matrix, polygonal phase containing chromium and magnesium oxide, magnesium oxide and a retained metallic phase.

1 INTRODUÇÃO

Escórias siderúrgicas são resíduos que podem atualmente ser vistos como subprodutos de indústrias de fabricação de aço. Sua reutilização e reciclagem têm sido desenvolvidas durante as últimas décadas. Enquanto que as taxas de utilização de escórias de alto-forno podem chegar próximas dos 100%, as de escórias de aciaria ficam em torno de 40-50%.

Atualmente, são gerados cerca de 200 a 300 kg de escória por tonelada de ferro-gusa, de 100 a 150 kg por tonelada de aço bruto e cerca de 100 kg por tonelada de aço inoxidável, em forno elétrico a arco.

A escória de aço inoxidável apresenta teores significativos de óxido de cromo. Alguns órgãos de proteção ambiental, como a Fundação Estadual de Proteção Ambiental do Estado do Rio Grande do Sul - FEPAM - determinam que o resíduo seja mantido em depósitos cobertos devido à presença de cromo, elemento que confere periculosidade ao resíduo. Portanto, não pode ser livremente reutilizada como os demais tipos de escória para as aplicações usuais, ou seja, base e sub-base em estradas vicinais, por exemplo.

Atualmente, é importante que num processo de produção de aço não haja resíduos, e sim subprodutos. A quantidade de material descartado e a necessidade de sua estocagem reforçam a necessidade de se buscar alternativas para que a escória de aço inox possa ser utilizada.

A reciclagem das escórias, além de conferir um valor agregado a este resíduo, promove a recuperação do cromo, um metal valioso. Além disso, resulta na preservação do meio ambiente, pela redução do volume de escória descartada, e preservação de reservas naturais através da diminuição do uso de cal nas aciarias.

Poucas informações estão disponíveis em literatura a respeito da reciclagem das escórias de aço inoxidável. O ponto central desta dissertação é a caracterização dessa escória, visando, numa etapa posterior, a recuperação de cromo, o reaproveitamento de escórias de aço inoxidável no processo de produção, e a sua reciclagem.

A caracterização da escória surge da necessidade de se conhecer o material antes de poder ser utilizado. Com o conhecimento de sua estrutura, seus constituintes, e a forma como os compostos estão combinados, será possível, em uma etapa posterior, com o uso diagramas ternários, avaliar seu comportamento no estado líquido e prever suas reações durante o aquecimento e/ou resfriamento. A partir desse conhecimento, e por intermédio de simulações computacionais, é que será concluída a proposta de reutilização da escória no processo de produção do aço inoxidável.

Os métodos a serem utilizados para caracterizar a escória envolverão análise química, análise térmica, análise microscópica e difração de raios-x.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Escórias de aço já eram usadas em construção de estradas desde os tempos dos romanos. Todavia, o marketing e a manufatura comercial de produtos de escória são desenvolvimentos recentes. Os primeiros usos de escória relatados na Inglaterra datam do século XVIII e início do século XX (Gudenau, 1997 e Holliday, 1997). A razão principal para esta longa demora é que, no início, o fabricante de aço estava preocupado com o produto final, prestando muito pouca atenção à escória. A situação mudou drasticamente em tempos recentes, e escórias são, atualmente, subprodutos em potencial do processo, aceitos por muitos países industrializados como excelentes fontes de matérias-primas para a indústria de construção (Gudenau, 1997).

Atualmente, devido às suas características físicas, as escórias têm apresentado especial valor para a indústria de construção civil. Porém, a escolha do produto não depende somente das suas qualidades de engenharia; há também a preocupação com custo e segurança. Escórias satisfazem esses critérios, e têm uma característica adicional: sendo subprodutos do processo, elas são recursos renováveis, e, portanto, ambientalmente amigáveis.

Com o uso da escória se tornando cada vez mais corriqueiro, muitos pesquisadores têm concentrado seus estudos na tentativa de encontrar novos empregos para as escórias oriundas dos mais diversos tipos de processos de fabricação de aço.

No entanto, antes da utilização de um material, é necessário estudá-lo a fim de se determinar seus constituintes, sua estrutura e suas propriedades, para que possa ser possível definir em que campo de aplicação poderá ser empregado. Nesta etapa concentra-se a maior parte do trabalho dos pesquisadores das escórias, devido à complexidade do material e à sua heterogeneidade.

Alguns tipos de escória, como é o caso da escória de alto-forno, já foram minuciosamente estudadas, e o seu emprego se tornou trivial. Das escórias de produção de aço inoxidável, por outro lado, poucas informações estão disponíveis, talvez devido à limitação que a presença de óxido de cromo impõe ao seu emprego.

2.1 FORMAÇÃO E FUNÇÕES DA ESCÓRIA

A escória tem papel fundamental nas reações de refino influenciando tanto na cinética das reações quanto na composição final do aço devido ao equilíbrio escória-banho. Ela é também importante no desempenho dos refratários do forno, que são sensíveis a qualquer alteração efetuada tanto em suas propriedades físicas quanto químicas (Falconi, 1985).

Durante a etapa de refino oxidante na fabricação de aço, ocorre inevitavelmente a oxidação de ferro e impurezas. Paralelamente, o revestimento refratário do forno é gradualmente erodido. Ocorre também a introdução de várias adições (fluxantes). A maioria dos compostos formados nessas etapas são mais leves do que o aço, então eles flutuam sobre a superfície metálica e formam uma camada de escória (Kudrin, 1985).

O metal fundido está continuamente em contato e interagindo com a escória. A composição, a temperatura, fluidez e outros parâmetros da escória têm efeito decisivo no curso de uma corrida e na qualidade da liga obtida. O principal objetivo de um fabricante de aço é a produção de acordo com as especificações de cada tipo de aço. Para tanto, promove o ajuste da composição química, remoção das impurezas para a escória e formação de condições que evitam o retorno destas impurezas para o banho metálico. Através da variação da composição, temperatura, e certas propriedades da escória, também é possível controlar as concentrações de impurezas no metal. Por esta razão, é necessário formar uma escória de composição e espessura adequadas para obtenção de um aço de alta qualidade.

Segundo Kudrin (1985), a escória deve ter os seguintes requisitos:

- deve garantir o grau desejado de refinamento do metal das impurezas prejudiciais;
- durante os períodos oxidantes de uma corrida, a escória deve garantir a passagem intensiva de oxigênio, da atmosfera do forno, para o metal;
- durante os outros períodos de uma corrida no forno e na panela (após o vazamento) deve evitar a passagem de oxigênio da atmosfera para o metal, isto é, a reoxidação do aço;

- deve evitar a passagem de gases (nitrogênio e hidrogênio) da atmosfera para o metal líquido.

- durante a produção, a escória deve evitar o resfriamento do metal líquido (perda térmica) na panela.

A escória de composição desejada é formada pela introdução de uma quantidade calculada de adições (formadores de escória). Quando necessário, um procedimento de remoção da escória é realizado, isto é, uma quantidade definida de escória (algumas vezes quase 100%) é removida do forno e uma nova escória de composição e propriedades desejadas é formada através do uso de quantidades medidas de adições particulares.

As principais fontes de escória no forno, de acordo com Kudrin (1985) são:

- materiais adicionados e oxidantes (calcário, cal, bauxita, fluorita, minérios de ferro e manganês, etc.), que podem conter CaCO_3 , CaO , Al_2O_3 , CaF_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , MnO_2 , etc.

- os produtos de oxidação das impurezas introduzidas no forno junto com a carga (sucata e ferro-gusa): silício, manganês, fósforo, etc., i.e., óxidos SiO_2 , MnO , P_2O_5 , etc;

- os produtos da erosão do revestimento refratário;

- impurezas (areia, sujeira, escória misturada etc.) adicionadas ao forno junto com a carga. Areia e argila consistem principalmente de SiO_2 e Al_2O_3 , enquanto escória misturada frequentemente contém muito enxofre (como MnS);

- sucata oxidada, especialmente quando sucata leve é usada (aparas, cavaco), isto é, FeO , Fe_2O_3 e $\text{Fe}(\text{OH})_2$;

Os resultados das análises químicas das amostras de escórias são geralmente reportados em relação à composição de massa, com as análises sendo dadas em termos de óxidos mais estáveis (FeO , CaO , MnO , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , Cr_2O_3 , TiO_2 , P_2O_5 , CaF_2 , V_2O_5 , Na_2O , K_2O) ou elementos puros (S).

Fórmulas de compostos complexos são freqüentemente usadas na descrição dos processos de fabricação de aço onde a escória está presente no estado fundido. As fórmulas químicas, isto é, FeO ou $(\text{CaO})_2\text{SiO}_2$, não informam se estes compostos estão presentes nas escórias líquidas na forma de moléculas ou íons. Elas somente refletem as proporções de massa dos elementos nas escórias.

Conforme Göldring e Juckes (1997), as composições químicas das escórias de aço variam tanto entre as corridas como dentro delas e, portanto, de porção a porção da escória solidificada. Como resultado, é difícil obter amostras representativas, a menos que elas sejam tiradas de pilhas de material cuidadosamente moído.

2.2 ESTRUTURA E CONSTITUIÇÃO DAS ESCÓRIAS

As propriedades físico-químicas das escórias fundidas são influenciadas por sua estrutura de rede. Para compreender claramente estas propriedades, é necessário ter descrições quantitativas das estruturas de rede da escória (Iida, 1989).

A estrutura da escória consiste de uma rede tri-dimensional de óxidos de elementos formadores de rede. Eles são caracterizados pelo pequeno raio iônico e pelas mais altas valências iônicas possíveis. Eles são envolvidos por quatro átomos de oxigênio, somente (número de coordenação 4), na forma de um tetraedro. A rede é formada de maneira que um átomo de oxigênio participe de dois tetraedros ao mesmo tempo. Um típico formador de rede é o silício. Nas escórias de alto-forno vítreas, ele forma tetraedros SiO_4^{4-} , grupos $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, cadeias e outros produtos de polimerização (Smolczyk, 1980).

A estrutura tri-dimensional se repete regularmente na estrutura cristalina. Na sílica líquida, os tetraedros SiO_2 estão agrupados irregularmente, como ilustrado na figura 1.

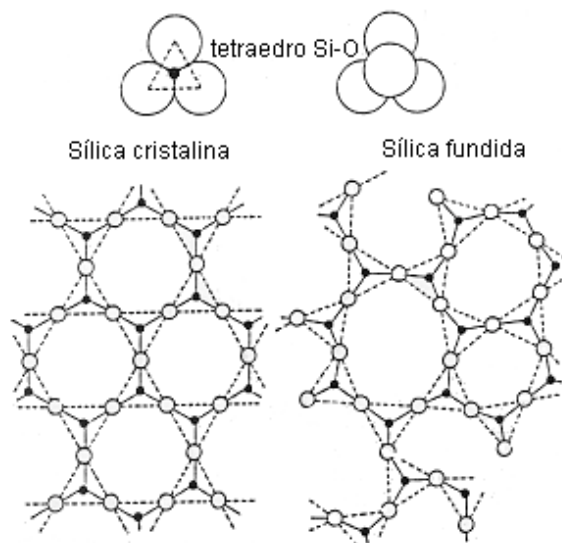


Figura 1 - Representação esquemática do arranjo tetraédrico da rede de sílica em sílica cristalina e fundida. Fonte: Turkdogan, Fundamentals of Steelmaking, 1996.

As valências negativas destes grupos aniônicos são neutralizadas pelas valências positivas dos cátions. Eles são chamados modificadores de rede. Em geral, eles têm raio iônico maior e números de coordenação maiores que os formadores de rede e na maioria das vezes estão situados nas cavidades da rede. Um típico modificador de rede na escória de alto-forno é o íon Ca^{++} com número de coordenação seis. Quanto maior for o teor de modificadores de rede, menor será o grau de polimerização do tetraedro SiO_4^{4-} formador de rede.

O estado da ligação dos outros dois principais componentes da escória de alto-forno, que são alumínio e magnésio, desempenham um papel importante. Estes dois metais anfóteros aparecem em silicatos com número de coordenação quatro e seis. Suas ligações na escória como formadores de rede (AlO_4^{5-} e MgO_4^{6-}) ou como modificadores de rede (Al^{3+} e Mg^{2+}) têm sido investigadas há muito tempo (Smolczyk, 1980).

Escórias cal-silicato são formadas em processos de fabricação de aço empregando sucata e/ou ferro-gusa baixo fósforo (Slag Atlas, 1995).

A adição de óxidos metálicos como CaO, FeO e MgO à sílica líquida provoca a quebra da rede de silicatos. A despolimerização parcial da rede de silicato com a adição de um óxido metálico está ilustrada na figura 2.

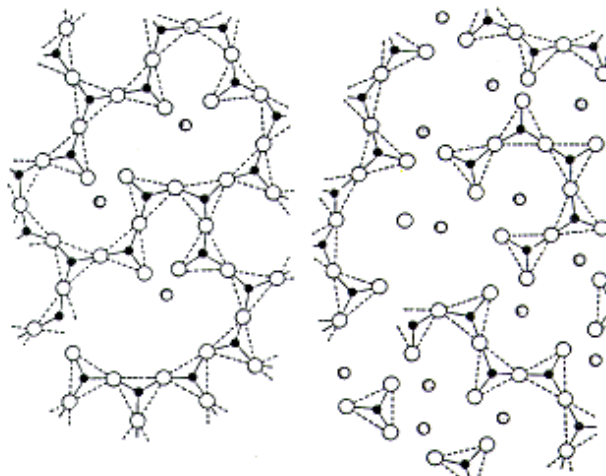


Figura 2 - Representação esquemática da despolimerização da rede de silicato com a dissolução de óxidos metálicos no silicato líquido. Fonte: Turkdogan, 1996.

Em concentrações baixas, Al_2O_3 se comporta como um modificador de rede e forma cátions Al^{3+} . Em concentrações mais altas, o alumínio entra na estrutura tetraédrica isomorfa com silício (Turkdogan, 1996).

De acordo com Davies et al (1970), a separação de fases pode ocorrer quando grupos tetraédricos ou triangulares são introduzidos na rede tetraédrica de silicatos e são incompatíveis com ela. Por exemplo, um íon formador de rede que forma um grupo tetraédrico ou triangular, que difere em tamanho do tetraedro silicato, pode causar uma distorção considerável da ligação Si-O-Si e ocasionar a separação de fase. A distorção também pode ocorrer através do efeito de um íon de carga diferente na rede de silicato ou de um íon que muda seu número de coordenação com a temperatura. Íons modificadores de rede também podem levar à separação vítrea (*glass-in-glass*) se, tendo a mesma intensidade de campo do silício, competirem com ele pelo oxigênio e formarem seus próprios grupos estruturais.

Davies et al (1970) determinaram que o minério de cromo, que consiste majoritariamente de Cr_2O_3 , é um dos melhores agentes nucleantes de novas fases cristalinas a partir de um substrato vítreo.

Para baixas concentrações de fósforo nas escórias de aço, os íons fosfato PO_4^{3-} são incorporados na rede de silicatos. Em escórias de aço, o enxofre existe como íon sulfeto S^{2-} . O íon sulfato SO_4^{2-} existe em escórias somente sob condições altamente oxidantes e na ausência de ferro ou qualquer outro metal oxidável (Turkdogan, 1996).

Os metais de transição (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni) podem mudar seu papel estrutural, por exemplo, agindo como modificadores de rede sob condições redutoras, mas como formadores de rede quando a escória está oxidada (Marston, 1989).

Conforme Fujita (1989) e Fregeau-Wu (1993), uma amostra de escória consiste de três fases principais: ferrita dicálcica ($2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$), silicato dicálcico ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) e wustita (FeO) ou magnésio-wustita [(Fe,Mg,Mn)O]. Soluções sólidas de wustita são as fases minerais predominantes nas escórias de aço (Fujita, 1989). Silicato dicálcico forma a matriz. Os tamanhos de grão destas fases são variáveis. Em algumas regiões, os cristais são grandes e bem definidos. Na maior parte das áreas, entretanto, eles são finos e os contornos de grão são freqüentemente indistintos (Fregeau-Wu, 1993).

Isto também é confirmado pelo Slag Atlas (1995), que afirma que a composição mineral da escória do forno elétrico a arco é particularmente caracterizada por precipitados de silicato-dicálcico. A basicidades mais baixas, precipitados de melilita (solução sólida de gehlenita - $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ - e akermanita - $2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$) e merwinita ($3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$) ocorrem.

A cal apresenta uma alta solubilidade sólida na wustita, de cerca de 27% de CaO (Nelson, 1993) o que, segundo Murphy (1997), provoca a formação de silicato tricálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$).

Wustita, que é termodinamicamente instável a altas temperaturas em um ambiente oxidante, existe devido ao equilíbrio entre Fe, FeO e Fe_2O_3 durante o processo de fabricação do aço. Uma vez que a escória é separada do aço, o FeO se torna instável e começa a oxidar a um

estado de valência maior, formando Fe_2O_3 . O ferro trivalente é capaz de combinar com cálcio e alumina para produzir uma fase ferrita no resfriamento desde a fusão, formando ferritas cálcicas, ferrita-alumino-cálcicas, ou irá para solução substituindo alumina (Murphy, 1997).

De acordo com Gudenau (1997), um foco especial deve ser dado ao silicato dicálcico. O chamado $\alpha\text{-}2\text{CaO.SiO}_2$ é modificado, durante o processo de resfriamento a partir de altas temperaturas, primeiro para $\alpha'\text{-}2\text{CaO.SiO}_2$. Quando o processo de resfriamento prossegue, forma-se $\gamma\text{-}2\text{CaO.SiO}_2$ e no final do processo de resfriamento ocorre a forma β de 2CaO.SiO_2 . A modificação de α' para $\gamma\text{-}2\text{CaO.SiO}_2$ causa um aumento de 14% no volume. Além disto, a reação da CaO livre com a umidade do ar para Ca(OH)_2 , que tem quatro vezes o volume do CaO, leva à desintegração da escória.

De acordo com Kudrin (1985), as análises minerais de escórias de aço provenientes de vários processos têm mostrado que os seguintes compostos são os mais freqüentemente encontrados nas amostras:

- silicatos: FeO.SiO_2 ; $(\text{FeO})_2.\text{SiO}_2$; MnO.SiO_2 ; $(\text{MnO})_2.\text{SiO}_2$; $(\text{CaO})_2.\text{SiO}_2$; $(\text{CaO})_3.\text{SiO}_2$; MgO.SiO_2 ; $(\text{MgO})_2.\text{SiO}_2$ e $\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$.

- fosfatos: $(\text{FeO})_3.\text{P}_2\text{O}_5$; $(\text{MnO})_3.\text{P}_2\text{O}_5$; $(\text{CaO})_3.\text{P}_2\text{O}_5$; $(\text{CaO})_4.\text{P}_2\text{O}_5$ e $(\text{MgO})_3.\text{P}_2\text{O}_5$.

- aluminatos: $\text{FeO.Al}_2\text{O}_3$; $\text{CaO.Al}_2\text{O}_3$ e $\text{MgO.Al}_2\text{O}_3$.

- ferritas: $\text{FeO.Fe}_2\text{O}_3$; $\text{CaO.Fe}_2\text{O}_3$; $(\text{CaO})_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$; $(\text{CaO})_m.(\text{Fe}_2\text{O}_3)_n$.

Entre os compostos mais complexos que podem ser encontrados nas escórias, os mais comuns são:

- *monticelita* – CaO.RO.SiO_2 (onde R é Fe, Mn, Mg).

- *merwinita* – $3\text{CaO.RO.}2\text{SiO}_2$.

- *silicocarnotita* – $5\text{CaO.P}_2\text{O}_5.\text{SiO}_2$.

– vários espinélios de composição mista, do tipo da *aluminoferrita cálcica* – $4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Em escórias de alto cromo, espinélio crômico de composição variada, $(\text{FeO})_n.(\text{Cr}_2\text{O}_3)_m$, pode estar presente (Kudrin, 1985).

Itoh (2000), em seu artigo sobre o equilíbrio entre cromo e oxigênio em aços ligados com alto-cromo, utilizaram um cadinho de MgO recoberto internamente por Cr_2O_3 em pó para fundir uma liga Fe-Cr. Eles demonstraram que o MgO reage com Cr_2O_3 para formar o composto intermediário $\text{MgO}.\text{Cr}_2\text{O}_3$.

Em seu estudo sobre a redução de escórias de aço inoxidável, Görnerup e Lahiri (1998) determinaram que a fase vítrea da escória contém uma fase cristalina finamente dispersa, que às vezes tem uma aparência brilhante devido à sua posição elevada em relação à matriz. Análise com microscópio eletrônico de varredura (MEV) mostrou que são cristais de Cr_2O_3 precipitados. Os cristais estão uniformemente distribuídos e, portanto, pode-se assumir que eles tenham se formado durante o resfriamento rápido do material.

Em escórias de alto magnésio, inclusões de cristais de periclásio, MgO, podem estar presentes no estado sólido. Em escórias altamente básicas, inclusões sólidas de CaO também podem ser encontradas. Todos estes minerais foram detectados por análises mineralógicas de amostras de escórias de aço solidificadas (Kudrin, 1985).

Para atingir os objetivos metalúrgicos - e particularmente teores suficientemente baixos de fósforo - as taxas de adição de cal que são aplicadas atualmente são tais que a cal não pode ser completamente dissolvida durante a duração do tratamento do banho. Como resultado, cal não dissolvida, chamada cal livre, permanece nas escórias Linz-Donawitz/Basic Oxygen Furnace (LD/BOF) vazadas. Adicionalmente, cal precipita durante o resfriamento da escória (Slag Atlas, 1995).

De acordo com Geiseler (1989), escórias de fabricação de aço ricas em MgO incluem escórias de forno elétrico a arco (FEA), escórias Siemens-Martin (SM) e escórias LD/BOF, que são produzidas usando dolomita ou cal dolomítica como escorificante. Devido ao tempo de fusão

mais longo observado nos processos FEA e SM, o MgO lixiviado dos revestimentos refratários também deve ser levado em consideração (Slag Atlas, 1995).

Investigações via microscopia mostraram que nas escórias LD o óxido de magnésio aparece principalmente em soluções sólidas com FeO e MnO, chamadas magnesiowustitas, enquanto MgO não ligado (periclásio) foi raramente encontrado. Uma forma típica de magnesiowustita apresenta um núcleo rico em MgO envolto por uma área rica em FeO e MnO. Em escórias de FEA e SM, o MgO também foi observado na forma de espinélio de várias composições e as vezes silicatos como merwinita e melilita (Geiseler, 1989).

Em basicidades altas (acima de 2,5), silicato tricálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) e cal (CaO), tanto como fluxo não reagido ou como grãos finamente dispersos nos silicatos, foram encontrados. O fósforo ocorre predominantemente no silicato dicálcico (2-6 wt% P_2O_5) e, em teores menores, na ferrita dicálcica (0,5-3 wt% P_2O_5) em solução sólida. Teores muito pequenos de fósforo estão associados com a magnésio-wustita (0-0,16 wt% P_2O_5) (Fregeau-Wu, 1995).

Três dos principais métodos de identificação da estrutura e dos constituintes das escórias são a microscopia óptica e eletrônica, a análise por microsonda e a difração de raios-x.

Lee (1997) utilizou principalmente a microscopia eletrônica de varredura em seu estudo sobre a formação de cromo hexavalente. Para solucionar o problema da dificuldade de obtenção de uma boa resolução do cálcio-silicato através de elétrons retroespalhados, utilizou mapas composicionais (mapeamento).

O mapeamento também foi utilizado por Preßlinger (1997), para identificação das fases que podem ser microscopicamente detectadas. Seu trabalho para analisar escórias LD se baseou na microscopia.

A maioria das fases primárias pode ser distinguida sob análise microscópica, mas freqüentemente, como no caso das soluções sólidas, sua composição não pode ser imediatamente verificada. A difração de raios-x pode ajudar a confirmar a identificação óptica. Uma outra ferramenta poderosa é a microsonda eletrônica, conforme cita o Slag Atlas, 1995.

Segundo Mills (1993), o conhecimento da estrutura das escórias aumentou consideravelmente em anos recentes graças à introdução de novas técnicas, entre as quais a difração de raios-x.

Lenzi (1995) enumera diversos autores para exemplificar o vasto emprego que possui a técnica de difração no estudo das escórias. Refere-se, ainda, a algumas limitações inerentes ao método, como por exemplo:

- A difração de raios-x detecta somente fases cristalinas, portanto os compostos no estado amorfo (vítreo) podem não ser observados, exceto quando em grandes quantidades para produzir uma auréola distinta.

- Os silicatos normalmente presentes apresentam baixa simetria, produzindo difratogramas com linhas fracas e muitas vezes coincidentes.

- O limite inferior de visibilidade de cada fase depende da sua natureza cristalina, da técnica fotográfica e de quanto as posições de suas linhas mais intensas diferem das linhas de outros compostos presentes no difratograma.

- Nem sempre a quantidade das fases presentes aumenta proporcionalmente com a intensidade das linhas geradas, mas sim variam como uma função relativa do plano cristalino que as produzem.

- Formação de soluções sólidas substitucionais alteram as características óticas e estruturais das fases presentes nas escórias.

Segundo o Slag Atlas (1995), métodos dinâmicos, como a análise térmica diferencial (DTA), também podem ser aplicados com sucesso na investigação de sistemas como metal-escória. A análise térmica foi utilizada por Nomura (1981), como método auxiliar no estudo do comportamento das escórias LD/BOF, para verificar a presença de hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) - formado após o vazamento - carbonato de cálcio (CaCO_3) e hidratos de silicato de cálcio (CaO-SiO_2).

Lekatou e Walker (1995) também empregaram a análise térmica, entre outras técnicas, em suas pesquisas sobre as mudanças microestruturais em concentrados de cromita.

2.3 GERAÇÃO DA ESCÓRIA DE INOX EM ACIARIA ELÉTRICA

Um exemplo da geração da escória de aço inoxidável em aciaria elétrica está demonstrada no esquema da figura 3.

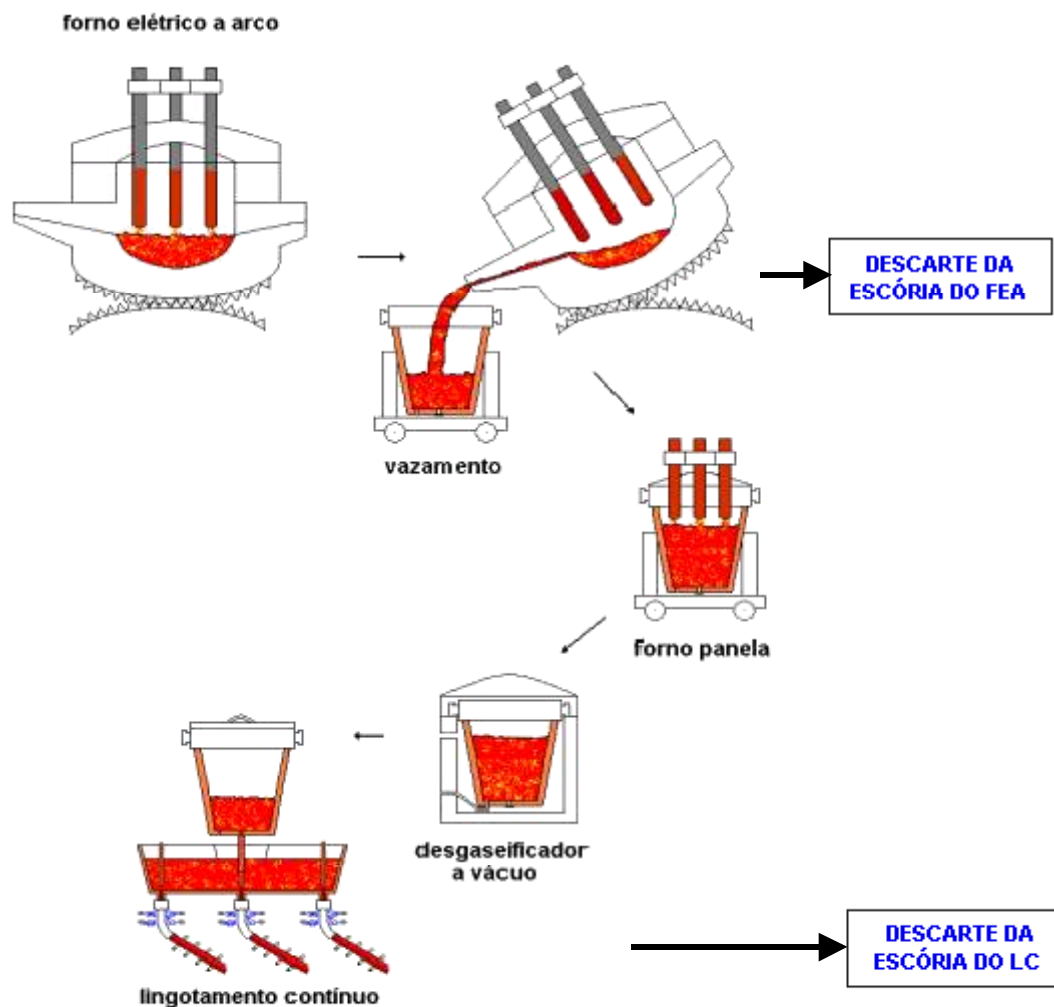


Figura 3 - Esquema da produção de aço inoxidável detalhando as etapas de descarte e coleta de escória.

Após a fusão da carga no forno elétrico a arco (FEA), onde é feito o primeiro ajuste de composição química, aço e escória são vazados para a panela e encaminhados para uma baía,

onde a escória é vazada. Neste trajeto até o local de descarte, agentes redutores adicionados provocam a redução de parte do teor de óxido de cromo da escória. Realizado o descarte, novamente são feitas adições para promover a formação de uma nova escória, já que o aço líquido deve estar sempre protegido por uma camada de escória.

Na chegada ao forno-panela, uma amostra da escória é retirada para análise química. Após o ajuste de temperatura e da composição química final do aço, a panela é encaminhada para o descarburador /desgaseificador a vácuo (VD/VOD).

No VD/VOD são removidos gases, especialmente hidrogênio, do aço líquido, a fim de evitar a formação de trincas no produto final, e também é diminuído o teor de carbono. Após o tratamento, nova amostra de escória é retirada para análise e a panela é encaminhada para o lingotamento contínuo (LC).

Após o lingotamento, a escória da panela é descartada.

Não há descarte de escória nas etapas do forno-panela e VOD, há apenas a retirada de uma pequena amostra para análise química e controle do processo.

Após solidificadas, as escórias vazadas são transportadas até o pátio, onde ficam depositadas para resfriamento. Esse material é então processado, ou seja, é britado e separado em fração metálica e não-metálica. A fase metálica (retida durante o vazamento da escória na baia) volta para o processo como sucata, e a fase não-metálica – escória – é encaminhada a um depósito coberto. No caso do Rio Grande do Sul, segundo a FEPAM, o cromo presente nestas escórias confere periculosidade ao resíduo e, portanto, todo material contendo este elemento não pode ser livremente descartado (Projeto de Pesquisa, 1998).

2.4 UTILIZAÇÃO DAS ESCÓRIAS

Segundo Murphy (1997), escórias podem ser consideradas como pedras minerais artificiais, com propriedades físicas similares.

Em muitos casos, a composição da escória deve possuir certos requisitos especiais, por exemplo, quando a escória for usada como material de construção ou de construção de

estradas, como fertilizante, ou como material para a extração de impurezas valiosas, tais como vanádio, titânio e cromo (Kudrin, 1985).

Durante o processo de resfriamento de uma escória de alto-forno, elementos como nitrogênio, carbono, hidrogênio e enxofre são liberados, causando estruturas com alta porosidade (Murphy, 1997).

Conforme Geyer (1994), as escórias de alto-forno têm propriedades mecânicas similares ao basalto e têm sido usadas por um longo tempo como material de construção de estradas e como agregado de concreto.

Escórias cal-fosfato já têm sido usadas moídas desde 1880 como fertilizante para agricultura sob o nome "Fosfato Thomas". Este fosfato não é solúvel em água, e somente é transformado em um nutriente vegetal pelos processos de reação e conversão que ocorrem no solo com o suporte da ação bacteriana. O valor nutriente do fosfato se torna acessível em virtude do fato de que uma porção do ácido fosfórico é solúvel em ácido cítrico. O ácido fosfórico de baixa solubilidade é quimicamente ligado como apatita de óxido de ferro, a precipitação da qual pode ser prevenida pela aplicação de fatores de siliconização $\text{SiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$ suficientemente altos, ou - onde apropriado - pela adição de areia na escória da panela (Slag Atlas, 1995).

Ao contrário das escórias de fabricação de aço, escórias de alto-forno não contêm nenhum óxido livre. São utilizadas principalmente na construção civil, como adição ao cimento. Concreto feito de cimento de escória de alto-forno apresenta uma alta resistência à difusão de cloretos e álcalis. Se cimentos de escória de alto-forno contendo mais que 70% de escória são usados, camadas de concreto de mais de 2 cm de espessura se tornam praticamente impermeáveis ao NaCl (Geyer, 1994). As principais vantagens de cimentos contendo escória de alto-forno granulada estão no fato de se ter um processo de produção com 50% a menos de emissões de CO_2 e seu lento, porém muito regular, processo de endurecimento (Murphy, 1997).

Quando a escória é resfriada em um leito, uma escória grumosa cristalina é produzida, apresentando excelentes propriedades mecânicas, como alta resistividade contra congelamento, abrasão ou baixa adsorção de água. Quantidades variadas de água para o resfriamento produzem uma escória de alto-forno granulada (se resfriada com muita água) ou a escória expandida (se resfriada com pouca água). A estrutura muito espumosa e, portanto, uma

baixa densidade resultante de 150-750 kg/m³, fazem da escória expandida o material de construção ideal para ruas com baixo tráfego (Gudenau, 1997).

Resfriamento com água leva à escória de alto-forno granulada, com estrutura vítrea, segundo Murphy (1997). Suas características hidráulicas latentes especiais a tornam um material bruto ideal para a produção de cimento.

Em oposição às escórias de alto-forno, que já têm seu uso consagrado há muito tempo, a utilização das escórias de conversor ou de forno elétrico se torna mais complexa. Segundo Okumura (1993), as razões para esta dificuldade, quando comparadas às escórias de alto-forno, são :

- a grande variação na sua composição química;
- a expansão de volume devido à hidratação da CaO livre;
- peso maior devido às inclusões metálicas.

Ao contrário das escórias de alto-forno, escórias LD contêm óxidos livres, segundo Murphy (1997). Um destes é CaO, que hidrata, por exemplo, com a umidade do ar, provocando um aumento de volume.

A cal livre, reagindo com umidade ou água e, como resultado, provocando um aumento de volume pela hidratação, afeta adversamente a constância de volume destas escórias. Constância de volume é de importância decisiva para utilização da escória. Se os teores de cal livre forem suficientemente baixos (< 7% CaO livre), escórias podem ser consideradas adequadas para construção de estradas e em engenharia hidráulica. A escória LD/BOF é altamente recomendada para tais aplicações (Slag Atlas, 1995).

Escórias LD contendo mais CaO livre devem ser sujeitas à intempérie antes de serem utilizadas. Sua alta resistividade mecânica e resistividade contra congelamento, freqüentemente maiores do que nas pedras naturais como granito ou basalto, tornam estas escórias um excelente material de construção (Murphy, 1997).

Escória de aço é um material denso, com uma densidade de volume entre 1600 e 2100 kg/m³, o que a torna cerca de 25% mais pesada do que a maioria dos granitos, calcários e

arenitos. A alta densidade realça a durabilidade e a resistência a sulcos de carros em misturas de asfalto, uma vantagem definida (Gudenau, 1997).

Muitos pesquisadores têm se concentrado no desenvolvimento de mercados ou na reciclagem/reuso da escória de fabricação de aço. A reciclagem de escórias dentro de um processo de aciaria poderia ser mais lucrativo, porque tal reciclagem poderia permitir a realização de um processo de fabricação de aço livre de resíduos a também reduzir o consumo de ferro e cal. Embora esta idéia pareça muito atrativa, esta prática é limitada devido ao alto teor de fósforo nas escórias de fabricação de aço. O teor de P_2O_5 típico de 1-3% na escória de conversor, por exemplo, é muito alto para ser retornada livremente a um processo de sinterização, alto-forno ou pré-desfosforação. Ironicamente, este teor de fósforo, ao mesmo tempo, é muito baixo para ser usado como fertilizante fosfático. Portanto, a remoção de fósforo das escórias de aço é necessária para a sua reciclagem. Um processo de fabricação de aço livre de resíduos, no qual as escórias são recicladas no próprio processo, através da utilização de um forno chamado regenerador de escória, tem sido investigado por meio de simulações computacionais usando o programa ChemSage. O forno, empregando um banho de ferro saturado em carbono como meio de reação e solvente para o fósforo, é usado para extrair fósforo e ferro da escória para o banho. Isto torna a reciclagem de escória de aço possível. A escória regenerada é parcial ou totalmente reciclada ao forno de pré-desfosforação. No sistema de simulação, o programa é usado para calcular o equilíbrio termodinâmico entre fases (Li, 1995).

A separação magnética propicia uma redução da escória em virtude da presença de fase metálica cujo comportamento possibilita seu reaproveitamento na recuperação do cromo e de outros materiais. A separação magnética com granulometria em torno de 100 mesh (149 μm) permite identificar ferro metálico agregado ao silicato dicálcico. Fica demonstrado que o resfriamento em atmosfera de nitrogênio previne a oxidação da wüstita, incrementa a obtenção do tamanho granular do silicato dicálcico e promove resultados satisfatórios da separação magnética superiores àqueles recebidos através da escória inicial. (Fujita, 1989).

A Titaco Consolidated Investments especifica, desenvolve e recupera metais envolvidos no tratamento das escórias beneficiadas a tal ponto de apresentá-los em condições satisfatórias de aproveitamento e reutilização. Desta forma, a recuperação dos metais através das escórias ameniza o impacto causado junto ao ambiente (Mintek Bulletin, maio 1996).

Masuro (2001), em seu estudo, afirma que argamassas apresentam desempenho igual ou superior quando escória de aciaria elétrica resfriada bruscamente (ACIGRAN) é adicionada, substituindo parcialmente o cimento.

Poucas informações foram encontradas sobre a reciclagem e a reutilização das escórias de inox. Cabe ressaltar a afirmação encontrada no Slag Atlas (1995), segundo o qual a faixa de aplicações de escórias da produção de aço inoxidável tem por enquanto permanecido limitada.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 COLETA DE AMOSTRAS

A amostragem é a primeira etapa a ser executada quando se pretende caracterizar um material. O processo de coleta de amostras compreendeu primeiramente visitas à empresa siderúrgica a fim de se determinar a melhor forma de proceder a amostragem da escória. No anexo 1 está apresentado o método de coleta de amostras inicialmente utilizado e substituído pelo método descrito a seguir.

Optou-se por fazer a coleta no momento em que toda a escória era disposta fora da baía, antes de ser transferida por caminhão ao local do processamento. Desta maneira, foi possível seguir os procedimentos regulamentados na Norma Brasileira de Amostragem de Resíduos, NBR 10007, para resíduos depositados em montes ou pilhas, ou seja, captação nos pontos superior, mediano e inferior da região central da pilha, conforme demonstrado na figura 4.

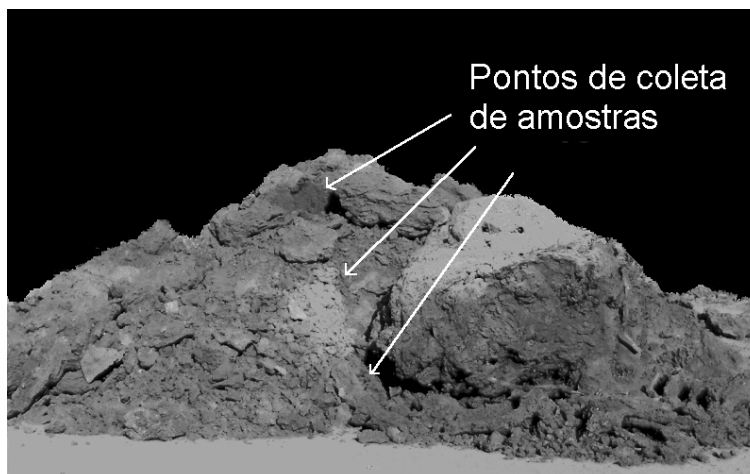


Figura 4 - Pontos de coleta das amostras, conforme NBR 10007.

A escória é descartada do FEA em uma baía, onde fica resfriando até que seja retirada antes do vazamento da escória da próxima corrida. Quando retirada, é depositada do lado de fora da aciaria, aguardando para ser transportada até o pátio de processamento. No momento em que é retirada da baía e disposta na forma de uma pilha é que a coleta é realizada. Desta forma, conseguem-se obter amostras de cada corrida realizada, sem estar misturada com material de outra corrida.

O acompanhamento das corridas foi realizado num período de 6 meses. Em cada dia de produção, são realizadas cerca de sete corridas; entretanto, o acompanhamento completo, com coleta de amostras, só é possível de ser feito em duas corridas, devido ao tempo prolongado de duração de cada uma.

No tempo total de monitoramento de corridas, foi constatado que uma única qualidade de aço responde pela maioria absoluta da produção de aço inoxidável austenítico da empresa, conforme tabela 1. As qualidades mais freqüentemente produzidas estão nomeadas como 1, 2 e 3.

Durante o acompanhamento, muitas amostras foram analisadas quimicamente. Entretanto, como a caracterização de cada amostra demanda muito tempo, devido à complexidade dos métodos, foram selecionadas para estudo detalhado cinco amostras provenientes das qualidades de aço mais freqüentemente produzidas, ou seja, três amostras da qualidade 1, uma da qualidade 2, e uma da qualidade 3.

Tabela 1 - Tipos de aço inoxidável produzidos na siderúrgica.

QUALIDADE	CÓDIGO AISI	FREQÜÊNCIA DE PRODUÇÃO (%)	AMOSTRAS ESTUDADAS
1	304	70	A B C
2	304	20	D
3	316	5	E

Na tabela 2 estão estipuladas as composições químicas definidas para as três qualidades de aço inoxidável estudadas.

Tabela 2 - Composição química estabelecida para as qualidades de aço inoxidável estudadas (%).

QUALIDADE	Cmax	Mn	Si	P max	S	Cr	Ni
1	0,03	1,6-2,0	0,4-0,6	0,045	0,02-0,03	18,0-20,0	8,0-10,5
2	0,03	1,6-2,0	0,4-0,6	0,045	Max 0,015	18,0-20,0	8,0-10,5
3	0,03	1,6-2,0	0,3-0,5	0,045	Max 0,030	16,0-17,0	10,0-14,0

De cada corrida, foram coletados, dos três pontos da pilha, quantidade suficiente de material que resultasse em uma amostra de aproximadamente 5 kg material, dos quais, após quarteamento, foram retiradas as amostras necessárias para análise.

3.2 BRITAGEM E MOAGEM

Para as análises de microscopia e microsonda, as amostras foram britadas em triturador de mandíbulas marca Plangg. Para análise térmica, as amostras coletadas foram moídas em moinho de bolas a uma granulometria em torno de 80-100 mesh (0,2mm), enquanto que para a difração de raios-x, após passarem pelo moinho, as amostras foram trituradas em um gral de ágata até uma granulometria inferior a 325 mesh (0,044mm).

3.3 ANÁLISE QUÍMICA

Para conhecer a escória do ponto de vista químico, ou seja, que elementos estão presentes no material e em que teores, após a coleta as amostras foram moídas e submetidas à análise em um aparelho de Fluorescência de Raios-X Philips PW-2600. Esta técnica foi a escolhida por ser a usualmente empregada na indústria.

Segundo Batie (1997), na espectrometria por fluorescência, os raios-x incidentes removem os elétrons mais internos dos átomos da amostra. Os elétrons externos preenchem estas vacâncias, emitindo raios-x com comprimentos de onda característicos. Estes raios-x são detectados por um espectrômetro, e então convertidos em concentrações elementares. A confiança das medidas dos elementos selecionados depende da resolução das linhas espectrais emitidas por cada componente da mistura.

3.4 ANÁLISE TÉRMICA

A finalidade do emprego desta técnica é detectar se a temperatura provoca efeitos significativos, como transformações de fase, na amostra. Na Análise Térmica Diferencial (DTA), as diferenças de temperatura relativas a um material termicamente inerte são medidas durante aquecimento ou resfriamento de uma amostra. As curvas DTA registram estas diferenças durante reações na amostra, mostrando os efeitos térmicos como desvios da linha zero, ou linha base (Smykatz-Kloss, 1974).

A DTA foi realizada em termobalança NETZCH STA 409, utilizando-se 100 mg de amostra moída. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 1450°C com taxa de aquecimento de 10°C/min e sob atmosfera de N₂. Os cadinhos utilizados nos ensaios eram de platina-irídio, e como referência foi adotado um cadinho vazio.

3.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

O principal objetivo desta análise é determinar de que forma os elementos estão combinados e que tipo de compostos eles formam.

Os raios-x são produzidos quando elétrons de alta velocidade colidem com o material. Os fenômenos resultantes da desaceleração de tais elétrons são muito complexos, e raios-x resultam de dois tipos gerais de interação dos elétrons com os átomos do material alvo. Um elétron de alta velocidade pode colidir e substituir um elétron fortemente ligado próximo ao núcleo, portanto ionizando o átomo. Quando uma certa camada interna de um átomo é ionizada desta maneira, um elétron de uma camada mais externa pode ocupar a vacância, com a emissão resultante de um raio-x característico do átomo envolvido. Tal produção de raios-x é um processo quântico similar à origem do espectro óptico (Klug e Alexander, 1959).

As difrações de raios-x foram efetuadas em um difratômetro Siemens D5000, localizado no Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS. As análises foram efetuadas com fonte de cobre, de 2° a 140° de varredura, com step de 0.05° e tempo por step de 1s. Devido à dificuldade de obtenção de bons espectros, com conseqüente necessidade de confrontação e confirmação de resultados, o mesmo material foi analisado no difratômetro Philips MPD, com fonte de cobre, do Laboratório de Metalurgia Física da Escola de Engenharia da UFRGS. Com a repetição das análises, a pequena intensidade de contagem foi confirmada.

Como ferramentas para identificação das fases presentes, foram utilizados o programa *Philips X'Pert Graphics and Identify* e as fichas do *Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS)*.

3.6 MICROSCOPIA E MICROSSONDA

A microscopia é utilizada para observação da estrutura da escória e, quando aliada à microsonda, é muito útil para determinar os constituintes de cada região da amostra.

Os espécimes foram analisados em microscópio eletrônico de varredura, que apresenta uma profundidade de campo maior, o que o torna muito útil para a observação de superfícies de topografia complexa (Kiss, 1992).

3.6.1 Embutimento

A preparação do material para microscopia envolveu um procedimento um pouco diferente daquele utilizado rotineiramente em preparação metalográfica. As primeiras amostras foram embutidas utilizando-se a usual baquelite, que foi substituída por resina para fibra de vidro no decorrer do estudo. Maiores esclarecimentos sobre o embutimento das amostras encontram-se no Anexo 2.

O embutimento foi então realizado sob vácuo para que a resina preenchesse os poros do material e evitasse que, nas etapas posteriores de lixamento e polimento, partículas de escória fossem arrancadas e provocassem maior arranhamento.

3.6.2 Lixamento e Polimento

Após diversas tentativas de lixamento com água, optou-se por executar esta etapa a seco, evitando, desta forma, a reação da água com os constituintes da escória. O polimento foi efetuado com pasta de diamante nas granulometrias de 9 e 4 μm , utilizando-se álcool isopropílico como lubrificante.

No anexo 2 estão detalhados os procedimentos adotados para o ataque das amostras. Como os resultados não foram satisfatórios, optou-se por observar as amostras ao natural.

Após a preparação, foi depositada uma fina camada de ouro na superfície dos corpos de prova, para garantir o sucesso da análise.

3.6.3 Análise Microscópica

Após a preparação das amostras, elas foram observadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV). A microscopia óptica foi negligenciada por não fornecer imagens com resolução suficiente para determinar a morfologia da escória.

O princípio de funcionamento do MEV reside no fato de que a amostra, quando submetida a bombardeamento de um feixe de elétrons, emite vários tipos de radiação, entre elas, elétrons secundários, elétrons retroespalhados, e raios-x característicos que permitem obter informações da microestrutura, topografia, composição química elementar e mapeamento de elementos químicos da superfície do corpo de prova.

Elétrons secundários são aqueles emitidos com energias inferiores a 50 eV, originam-se abaixo da superfície do corpo de prova por interação entre os elétrons do feixe e os das camadas externas dos átomos (choques inelásticos) que são ejetados da amostra. Como estes elétrons têm baixa energia, eles têm dificuldades para deixar o material. Eles provêm de uma zona reduzida, permitindo uma boa resolução, portanto, são empregados para as imagens de grande aumento.

Os elétrons retroespalhados provêm de choques elásticos, conservando sua alta energia. Depois de vários choques eles são retroespalhados, mas sua alta energia permite que eles saiam de grande profundidade, o que reduz a resolução. O poder de retroespalhamento é função do número atômico médio, o que permite ter uma idéia da distribuição de elementos químicos na superfície analisada, fornecendo informação topográfica.

Da mesma forma que o feixe de elétrons é varrido sobre o corpo de prova, um outro feixe em sincronismo com o primeiro varre a tela de um tubo de raios catódicos. A intensidade do segundo feixe pode-se fazer proporcional à intensidade dos elétrons secundários, retroespalhados, raios-x ou qualquer outro sinal de interesse, gerando assim uma imagem. Cada ponto do objeto tem um “brilho eletrônico” que será traduzido na tela em um ponto com brilho luminoso proporcional ao “brilho eletrônico” (Kiss, 1992).

Na microsonda, quando elétrons com vários quilovolts de energia colidem com um espécime sólido, raios-x característicos dos átomos presentes na amostra são produzidos. A medida do comprimento de onda (ou energia) de cada raio-x característico

que é emitido torna possível determinar quais elementos estão presentes no espécime, isto é, realizar uma análise quantitativa (Goodhew e Humphreys, 1988).

Também é possível monitorar um grupo pequeno de elementos durante um processo de varredura lento. Para cada fóton detectado, é colocado um ponto na tela, na posição correspondente à posição do feixe no corpo de prova naquele instante. Assim, é possível obter uma imagem em que a densidade de pontos está relacionada à concentração do elemento em questão na área. Deste modo, obtém-se um mapa da distribuição do elemento (Kiss, 1992), o chamado mapeamento. Nesta técnica, a imagem visualizada pelo MEV é transformada em uma imagem colorida, onde cada cor representa um elemento. Desta forma, tem-se um panorama geral da região analisada, com a distribuição dos elementos principais.

A microscopia foi realizada em Microscópio Eletrônico de Varredura Philips XL20, com espectrômetro por dispersão em energia (EDS) marca EDAX acoplado, no Laboratório de Metalurgia Física (LAMEF) da Escola de Engenharia da UFRGS, e no aparelho LEO 440 com microsonda EDS da empresa siderúrgica, onde também foi executado o mapeamento das amostras. Foram utilizados dois aparelhos para a análise devido à disponibilidade de ambos. No equipamento do LAMEF, as amostras foram analisadas sob o efeito dos elétrons secundários e no da empresa sob o efeito de elétrons retroespalhados.

A análise microscópica envolveu considerações sobre aspectos tais como a porosidade das amostras, a presença de fase metálica e a identificação das fases da escória.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISE QUÍMICA

Os resultados da análise química efetuada sobre as amostras estão indicados na tabela 3.

Tabela 3 - Composição química das amostras analisadas (em % de massa).

Amostra	Qualidade	CaO	SiO ₂	FeO	Cr ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	CaF ₂	P ₂ O ₅	S
A	1	35,80	25,90	1,97	14,05	6,04	7,53	5,30	0,37	2,72	0,001	0,010
B	1	33,60	27,20	2,17	13,16	8,48	6,50	4,60	0,47	3,42	0,001	0,040
C	1	29,00	25,59	3,33	25,80	2,30	4,97	6,08	0,38	NA	0,001	0,060
D	2	35,59	25,09	1,65	9,64	9,59	9,92	3,28	0,48	4,57	0,001	0,026
E	3	31,96	26,20	1,92	17,64	6,36	6,28	5,60	0,42	3,37	0,001	0,008

Durante o período de acompanhamento das corridas, muitas amostras foram analisadas quimicamente. Entre estas, cinco foram escolhidas para serem estudadas por várias técnicas. Das três amostras selecionadas provenientes da mesma qualidade de aço (1), duas foram escolhidas por apresentarem teores similares dos componentes principais, e a terceira por destoar significativamente das demais. A seleção realizada desta maneira visa obter uma correlação entre as amostras semelhantes (A e B) e, em oposição, avaliar a amostra divergente.

Apesar dos resultados estarem expressos na forma de óxidos, nem sempre isto se verifica. A fração metálica retida nas amostras, observada até mesmo visualmente, comprova que nem todo o ferro presente na escória está na forma oxidada.

Além disto, sabe-se que os elementos podem estar combinados na forma de compostos complexos ou estão presentes em um estado de valência diferente, o que é confirmado pelos resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura e difração de

raios-x, apresentados na seqüência. O trabalho de Brehm et al (2001) tem demonstrado que os resultados de análise química de material desta natureza devem ser expressos na forma elementar, pois não é possível afirmar de que forma os elementos estão combinados.

Entretanto, o aparelho utilizado na análise de composição química não tem os requisitos necessários para analisar as diferentes valências dos elementos e, portanto, converte os resultados para as formas binárias consideradas mais estáveis e convencionalmente usadas na indústria siderúrgica. De qualquer forma, esta análise fornece uma referência dos elementos presentes no material, servindo como um ponto de partida para os demais ensaios.

Os resultados expressos sob a forma de óxidos foram convertidos para a forma elementar, e estão expressos na tabela 4.

Tabela 4 - Análise química elementar das amostras (em % massa).

Amostra	Qualidade	Ca	Si	Fe	Cr	Mg	Al	Mn	Ti	F	P	S
A	1	26,99	12,10	1,50	4,81	5,20	1,99	4,10	0,22	1,33	0,000218	0,010
B	1	25,75	12,70	1,70	4,50	7,30	1,72	3,60	0,28	1,67	0,000218	0,040
C	1	20,70	11,90	2,60	8,83	2,00	1,32	4,70	0,23	NA	0,000218	0,06
D	2	27,74	11,70	1,30	3,30	8,20	2,63	2,50	0,29	2,27	0,000218	0,026
E	3	24,53	12,20	1,50	6,03	5,50	1,66	4,30	0,25	1,64	0,000218	0,060

O teor de cromo mantém relativa ligação com o aumento do teor de ferro. Segundo Turkdogan (1996), a razão de distribuição de cromo entre escória e banho aumenta em uma relação aproximadamente linear com o aumento da concentração de óxido de ferro na escória. A diferença observada entre as amostras A e B é provavelmente relacionada ao método de análise química. Além disso, nem todo o ferro está na forma oxidada; um certo teor permanece na forma metálica, o que deve ser levado em conta na análise da relação de composições químicas.

Os principais elementos da escória (Ca, Si, Fe, Cr, e Mg) apresentam uma grande variação de amostra para amostra, notadamente para as amostras referentes à qualidade 1. Tal fato está de acordo com o verificado por Göldring e Juckes (1997).

4.2 ANÁLISE TÉRMICA

Os resultados de análise térmica estão reproduzidos na figura 5.

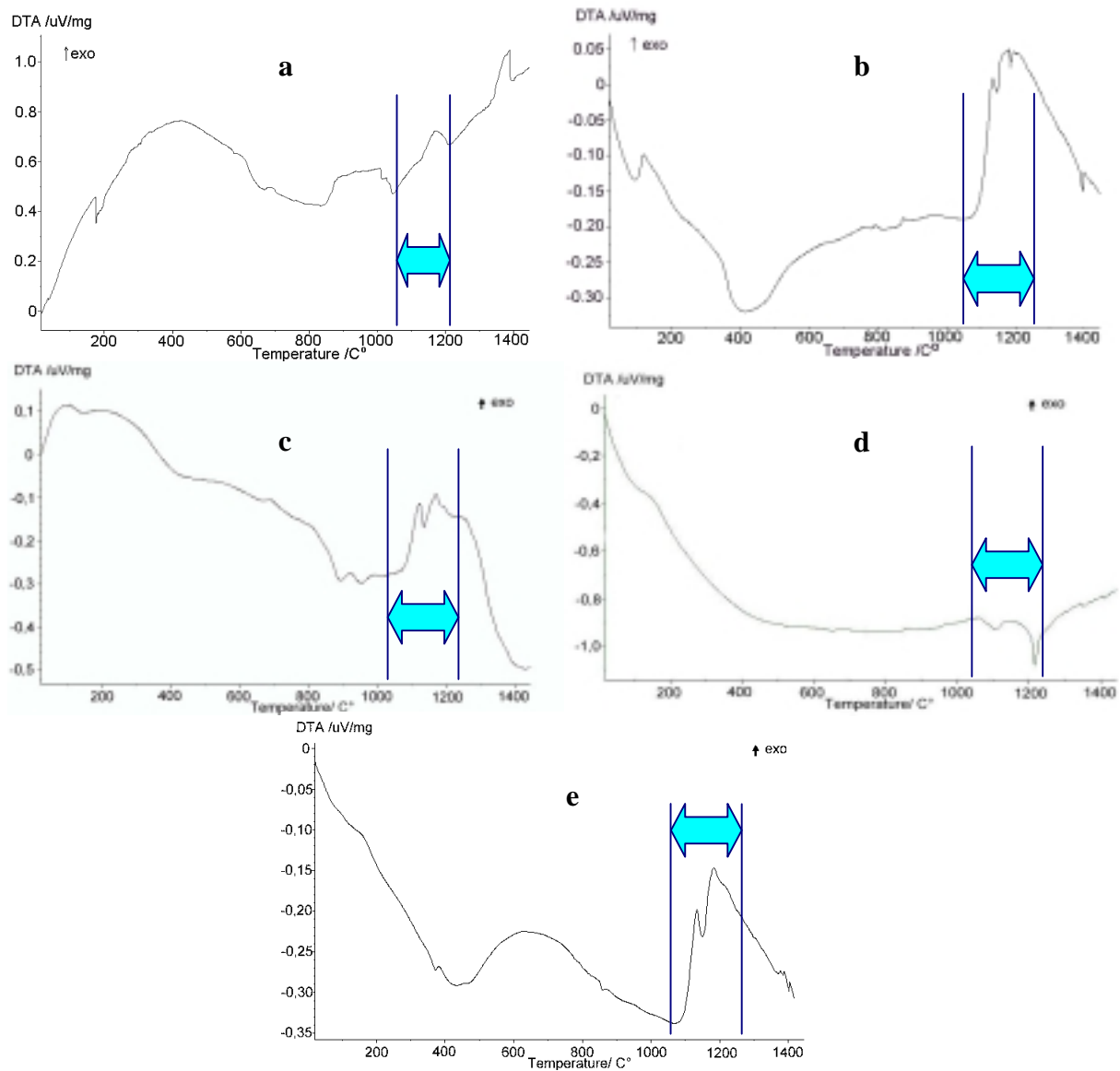


Figura 5 - a, b, c, d, e: resultados de análise térmica (DTA) das amostras A, B, C, D e E, respectivamente.

Através dos gráficos apresentados, podem-se identificar picos endotérmicos na faixa de 1100-1200°C (regiões assinaladas nos gráficos), sendo registrados como picos agudos, que indicam a provável região de fusão da escória. Esta temperatura, sendo relativamente baixa, pode vir a ser favorável no caso da reutilização da escória como insumo no processo de produção do aço inox. Estudos mais detalhados foram feitos por Castilho et al

(2000), que, por meio do aquecimento de várias amostras de maiores quantidades de escória de inox em forno mufla, determinou que a escória funde a aproximadamente 1200⁰C.

Os picos menos significativos registrados nas análises são, possivelmente, referentes às transformações de fase que ocorrem nas diversas substâncias componentes da escória, durante o aquecimento.

Em termos conclusivos, os resultados foram prejudicados pela falta de reprodutibilidade dos gráficos, o que fica evidenciado até mesmo para as amostras provenientes da mesma qualidade de aço. A exceção registrada é a região de fusão, onde foi possível evidenciar uma certa reprodutibilidade.

Cabe ressaltar que nem mesmo para a mesma amostra há repetibilidade de curvas, conforme os resultados reproduzidos na figura 6, referente às três DTAs realizadas para a amostra E.

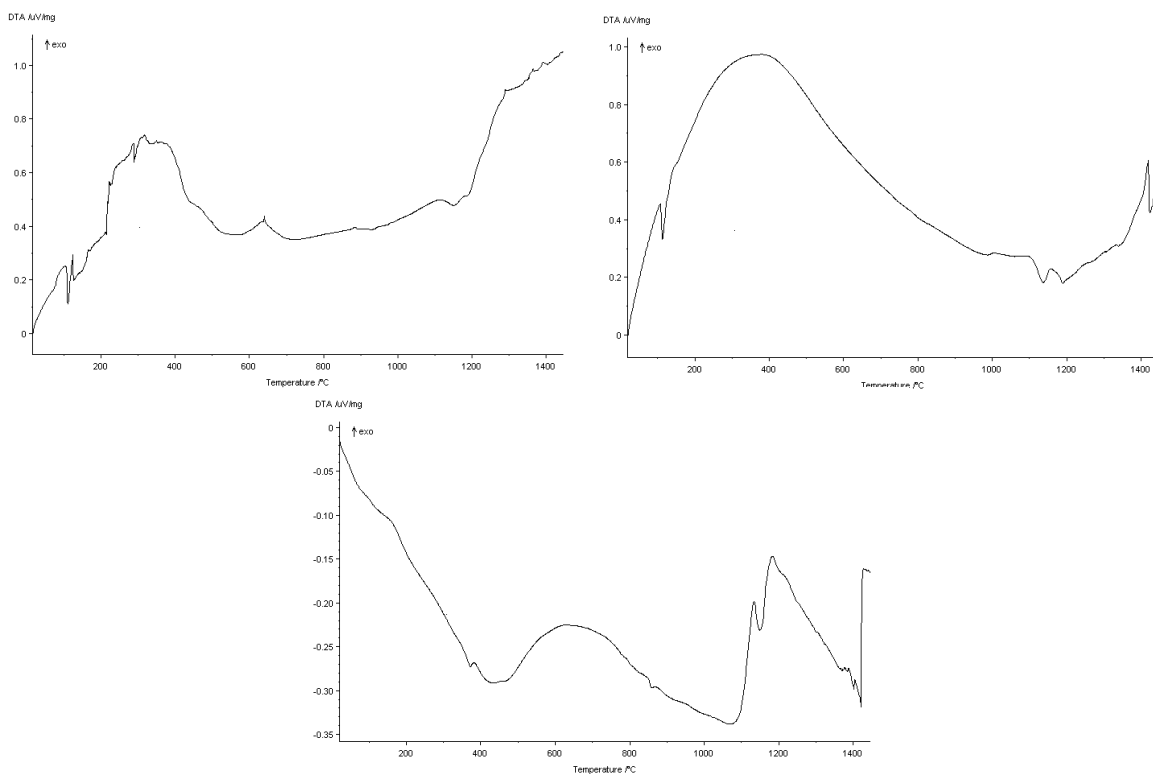


Figura 6 - Resultados de três DTAs para a amostra E.

A quantidade reduzida de massa utilizada nos ensaios pode ser responsável pela variação entre os gráficos, já que a escória apresenta alteração de composição de porção a porção, conforme descrevem Goldring e Juckes (1997). Como na análise térmica são utilizadas quantidades muito reduzidas de amostra, somente um estudo mais detalhado, com um número elevado de análises, poderia produzir resultados mais conclusivos.

4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Na tabela 5 estão listadas as fases que foram encontradas nos difratogramas das amostras A, B, D e E. Os difratogramas das cinco amostras estão reproduzidos nas figuras 7 a 11.

Tabela 5 - Fases detectadas nos difratogramas das amostras A, B, D e E.

Nº da fase	Fase	Fórmula	A	B	D	E
1	Larnita	Ca_2SiO_4	x	x	nd	x
2	Espinélio	MgAl_2O_4	x	nd	x	x
3	Akermanita	$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	x	x	x	x
4	Cálcio magnésio	$\text{Ca}_6\text{MgAl}_8\text{SiO}_{21}$	x	x	x	x
5	Óxido de cálcio e alumínio	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	x	x	x	x
6	Silicato de cálcio	CaSiO_3	x	nd	x	x
7	Melilita	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{MgSi}_3\text{O}_{14}$	x	x	x	x
8	Periclásio	MgO	x*	x*	x*	x*
9	Magnesiocromita	MgCr_2O_4	x	x	x	x
10	Forsterita	$(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$	x	x	nd	nd
11	Silicato dicálcico	Ca_2SiO_4	nd	nd	x	nd

x- fase detectada

nd: fase não detectada

x*: fase detectada com reservas

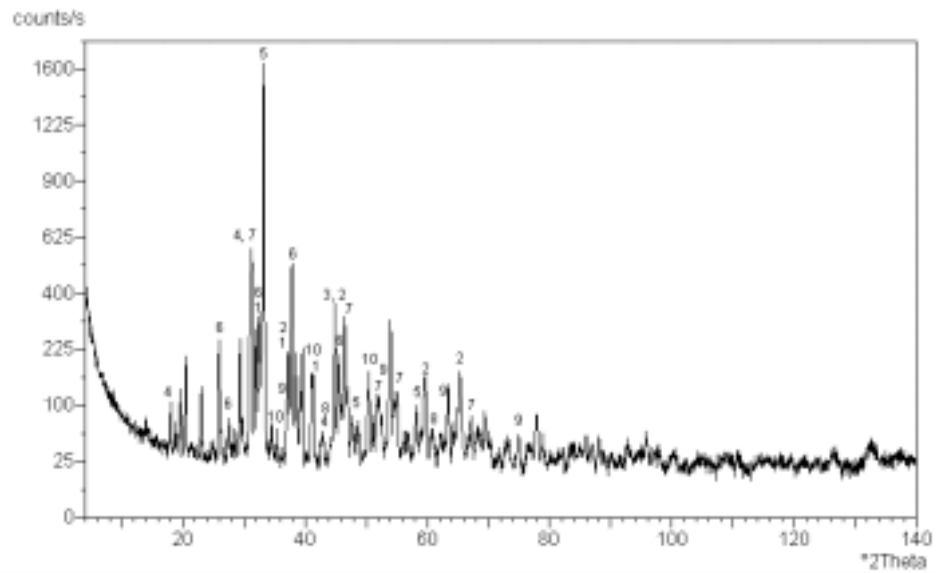


Figura 7 - Difratoograma da amostra A.

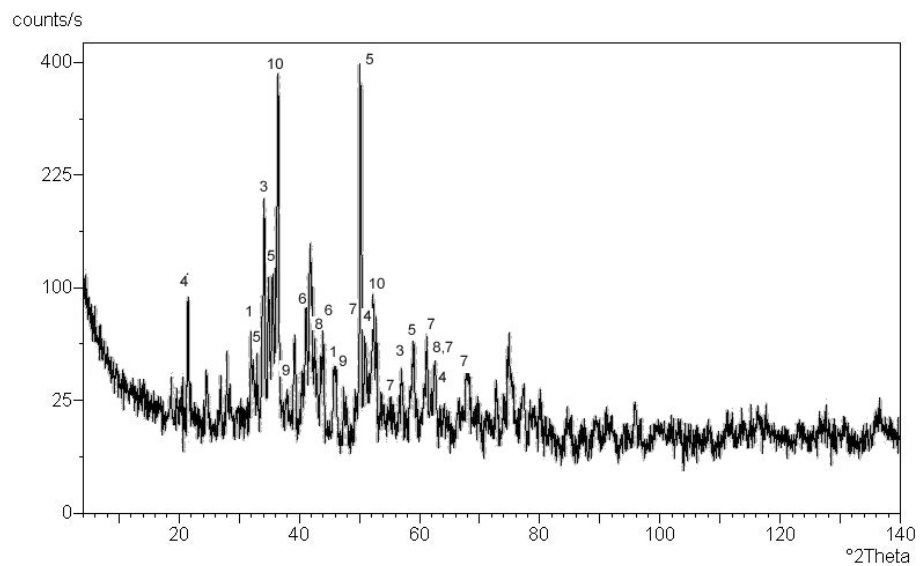


Figura 8 - Difratoograma da amostra B.

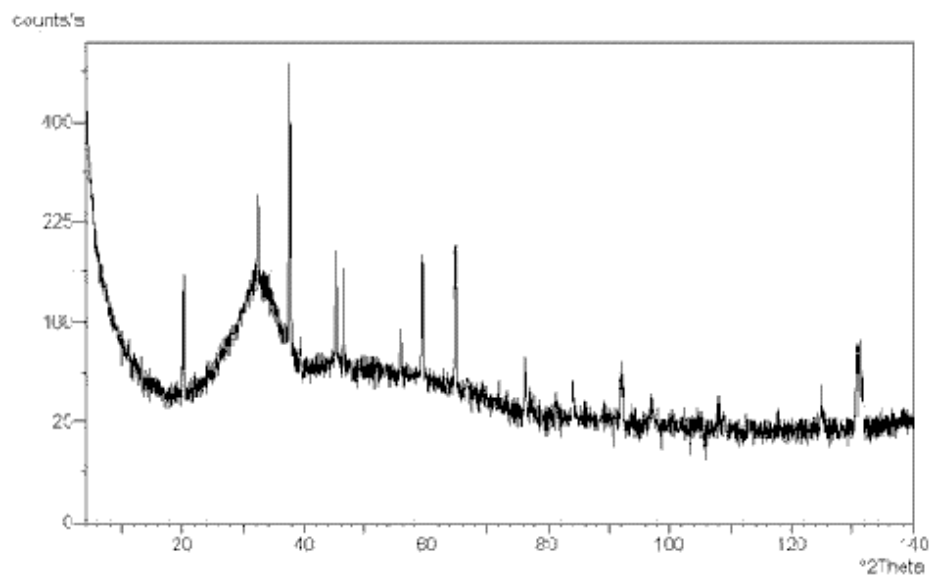


Figura 9 - Difratoograma da amostra C.

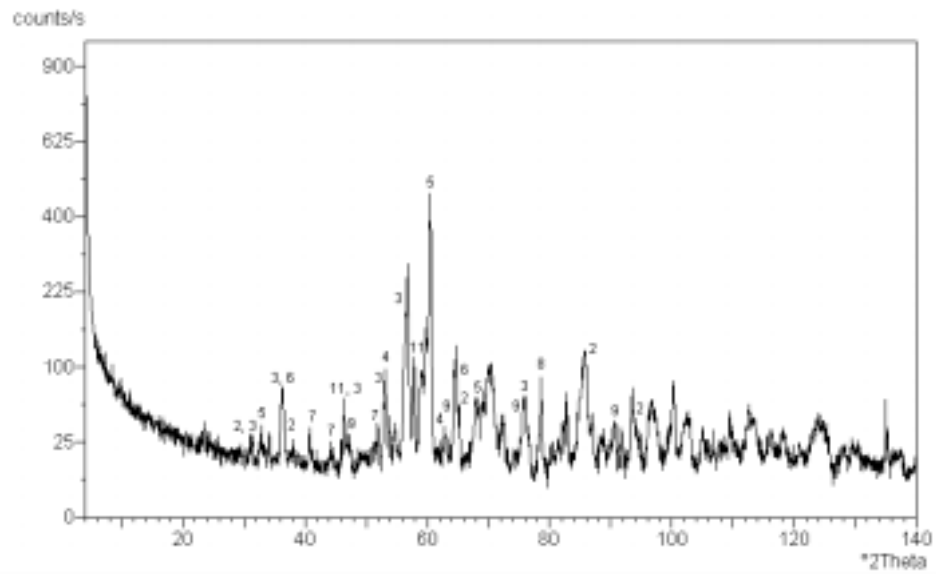


Figura 10 - Difratoograma da amostra D.

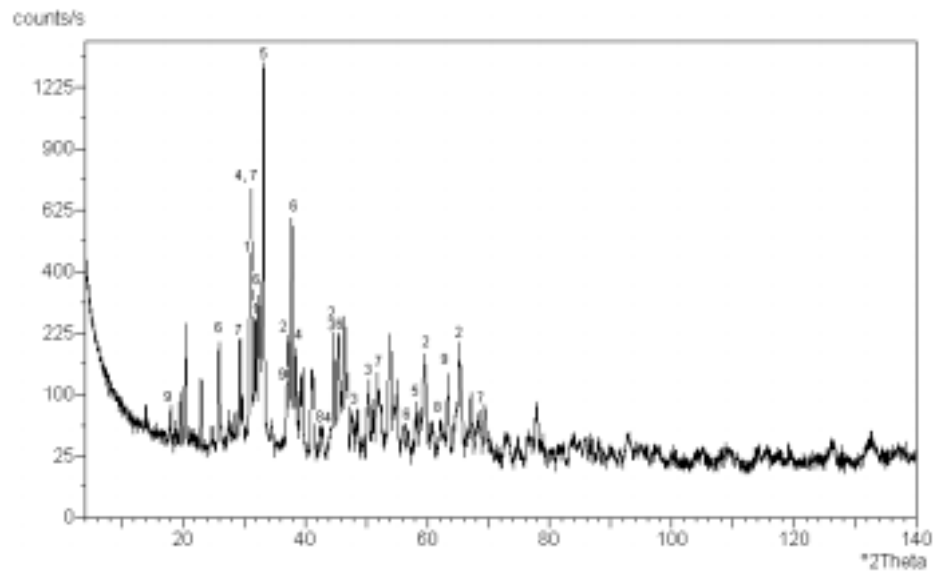


Figura 11 - Difratoograma da amostra E.

A pequena intensidade de contagem foi confirmada com a repetição das análises. Na bibliografia consultada, não há referência à contagem obtida nas análises por difração de raios-x para escória.

Os difratogramas apresentam uma quantidade muito grande de picos, com a peculiaridade de se mostrarem, muitas vezes, sobrepostos. Estas características comprovam a complexidade da estrutura da escória e dificultam a interpretação dos resultados. Por vezes, surgem dúvidas sobre a presença ou não de certas substâncias, e nem todos os picos são

identificados. A amostra C mostrou uma exceção em relação a tais características por revelar uma quantidade muito pequena de picos.

A amostra C revela uma concentração de picos na região 2θ de 20 a 40 e estrutura amorfa na região 2θ de 40 a 80 da figura 9. A elevação da linha base e a pequena quantidade de picos revela que a amostra foi submetida a um resfriamento brusco, e portanto não houve tempo para que a estrutura cristalizasse. Nesta amostra, as prováveis fases presentes são óxido de silício (SiO_2), silicato de cálcio (Ca_3SiO_5) e larnita (Ca_2SiO_4). No entanto, a ausência de um maior número de picos não permite uma avaliação conclusiva, já que, na maioria das vezes, não é possível encontrar mais de um pico referente a cada substância. Essa estrutura não é característica de uma escória. No entanto, na prática pode ocorrer, por ser provocada pelo resfriamento não controlado que acontece na indústria siderúrgica.

Nas figuras 7 e 8 aparecem os difratogramas das amostras A e B, onde fica evidenciada a boa cristalinidade do material, representada pela grande quantidade de picos, especialmente na região de 2θ entre 20 e 80. As fases identificadas na amostra A são larnita, espinélio, akermanita, cálcio magnésio, óxido de cálcio e alumínio, silicato de cálcio, melilita, forsterita e magnesiocromita. Na amostra B, com exceção das fases espinélio e silicato de cálcio, as demais são as mesmas identificadas na A. O periclásio deve ser admitido com certa cautela, já que nos pontos onde deveriam estar localizados os seus picos principais, aparecem picos de pequena intensidade, podendo ser confundidos com o ruído próprio da análise. A larnita, que é a forma β do silicato dicálcico, também foi encontrada por Masuero (2001). Lekatou e Walker (1995), ao estudarem as mudanças microestruturais na cromita, também identificaram o periclásio em picos de baixa intensidade.

As espectrometrias por difração de raios-x executadas sobre as amostras D e E (figuras 10 e 11) revelaram uma estrutura praticamente cristalina, com pouco ou nenhum amorfismo. Na amostra D foram identificadas as fases espinélio, akermanita, cálcio magnésio, óxido de cálcio e alumínio, silicato de cálcio, melilita, magnesiocromita e silicato dicálcico. Na amostra E foram identificadas larnita, espinélio, akermanita, cálcio magnésio, óxido de cálcio e alumínio, silicato de cálcio, melilita e magnesiocromita. O periclásio, em ambas as amostras, foi detectado com a ressalva explicada para a amostra A.

Entretanto, espera-se que o periclásio seja comprovado posteriormente por meio das análises via MEV e microsonda, assim como a fase metálica, que não foi detectada nos difratogramas, mas pode ser observada a olho nu.

A única fase encontrada que contém cromo em sua composição é a magnesiocromita. Espinélio do tipo $(\text{FeO})_n(\text{Cr}_2\text{O}_3)_m$, citado por Kudrin (1985), não foi detectado. Da mesma forma, a sílica (SiO_2) também não foi encontrada, o que é uma característica da natureza básica da escória; esta substância tende a formar diversos outros compostos.

Aparentemente, a variação quantitativa da composição química exerce pouca influência sobre a formação dos compostos da escória analisada. As análises por difração de raios-x detectaram quase as mesmas fases para todas as amostras, exceto para a C, que se revelou amorfa. Seria de se esperar que, apresentando teores tão diferentes para os seus elementos principais, a sua estrutura se mostrasse igualmente diversificada, tal como aconteceu na análise térmica. No entanto, esse fenômeno não ocorreu, indicando que os elementos tendem a se agrupar formando os mesmos compostos, independentemente de que concentração apresentam.

Uma fase importante que não foi possível identificar é o óxido de cálcio livre (CaO), devido à pequena quantidade presente, uma vez que a difração de raio-x dificilmente detecta substâncias cujo teor seja muito reduzido (menor que cerca de 5%). Todas as fases presentes em quantidades muito pequenas não são passíveis de identificação.

Uma tentativa de determinação do teor de óxido de cálcio livre na escória foi feita através da norma NBR 7227, criada para análise de cimento, e que forneceu um teor de 0,09%. No entanto, este resultado deve ser encarado com reservas, porque a análise não diferencia se o cálcio está na forma de óxido ou hidróxido. De qualquer forma, pode-se concluir que o CaO deve estar predominantemente ligado a outros elementos sob a forma de compostos complexos ou ser bem menor que 5%, comprovando a eficiente dissolução da cal, característica de fornos elétricos.

4.4 MEV E MICROSSONDA

Os itens 4.4.1 a 4.4.4 apresentam os tópicos que foram avaliados na análise microestrutural das amostras.

4.4.1 POROSIDADE

Um aspecto geral da amostra B está ilustrado na figura 12.

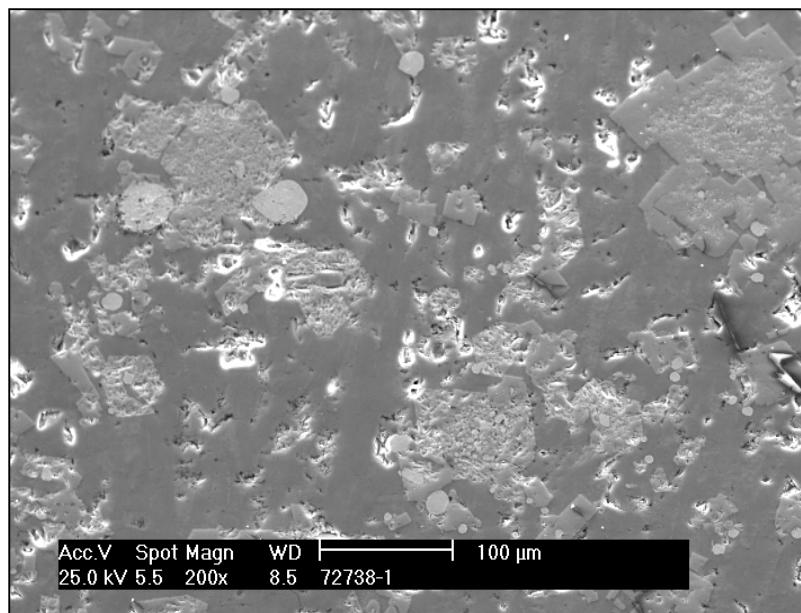


Figura 12 - Micrografia revelando aspecto geral da amostra, onde se observa estrutura porosa - Amostra B (200x); análise por elétrons secundários.

A estrutura porosa da escória pode ser constatada a olho nu. No entanto, quando observada em MEV, percebe-se que esta porosidade se estende a níveis microscópicos e, além disso, que os poros são fechados. Os poros normalmente aparecem como pontos muito escuros, mas também podem ser identificados na micrografia como os pontos brilhantes (ou brancos), devido à incidência do feixe de elétrons sobre seus contornos. Murphy (1997), em suas pesquisas sobre escórias de alto-forno, atribui a porosidade à liberação de elementos como nitrogênio, hidrogênio e enxofre.

Todas as amostras analisadas apresentam porosidade, mas aqui foi colocada apenas uma micrografia da amostra B, por apresentar melhor qualidade visual em relação a essa característica.

4.4.2 FRAÇÃO METÁLICA RETIDA

A fração metálica retida na escória, observada até mesmo a olho nu, e não identificada nos difratogramas, pode ser observada na figura 13, obtida da amostra B.

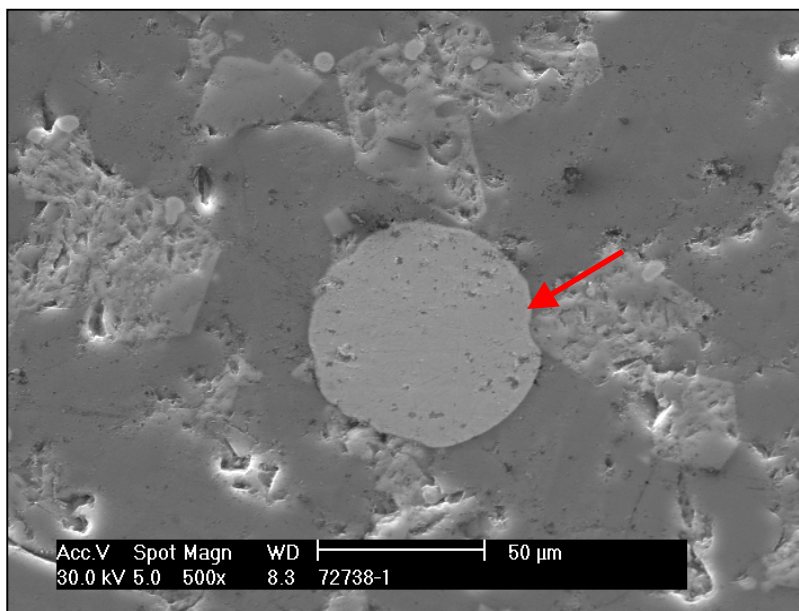


Figura 13 - Micrografia da amostra B (500x), evidenciando a presença de fase metálica, indicada pela seta (elétrons secundários).

A fração metálica retida, identificada como o composto arredondado de tonalidade cinza mais clara, no centro da figura 13, também atinge proporções micrométricas, o que pode dificultar sua efetiva separação durante o processamento da escória.

A forma esférica que as partículas metálicas assumem é devido ao fenômeno da tensão interfacial entre metal e escória. Quando imersa em um fluido, cada molécula (ou partícula) está envolvida por moléculas possuindo campos de força de atração com intensidades similares e, portanto, o campo total agindo em cada partícula é uniforme em todas as direções (Slag Atlas, 1995).

As partículas metálicas aparecem incrustadas na matriz da escória. Segundo o Slag Atlas (1995), essa característica está relacionada ao trabalho de adesão entre metal líquido e escória, que é uma medida da forte ligação entre os dois meios e está relacionado às energias interfacial e superficial respectivas. Se o trabalho de adesão for muito alto, a ligação

entre as duas fases será muito forte e, conseqüentemente, a obtenção de uma separação física entre metal e escória se tornará mais difícil.

Rankin (1978) também observou partículas metálicas em suas amostras de escória de inox, e concluiu que devem ser resultado da retenção do metal na escória, já que não estão associadas com quaisquer características morfológicas das amostras.

4.4.3 INVESTIGAÇÃO DAS FASES POR MEV E MICROSSONDA

Na figura 14 observa-se a presença de uma primeira fase, que apresenta forma poligonal, identificada com o número **1**, em grande quantidade, disposta sobre a matriz (**2**).

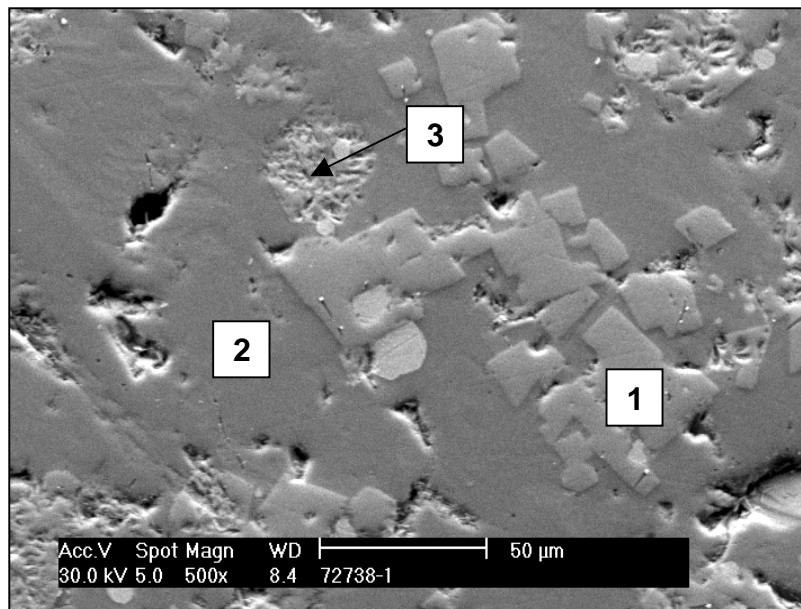


Figura 14 - Fase poligonal (**1**) disposta na matriz (**2**) da amostra B (500x). Estrutura estriada, indicada como **3**, também se destaca. Análise por elétrons secundários.

Uma outra estrutura presente, indicada como **3**, revela aparência parcialmente estriada. Tal estrutura está presente em pequena quantidade.

A figura 15 mostra a fase **1** encontrada também na amostra C, onde aparece com dimensões reduzidas.

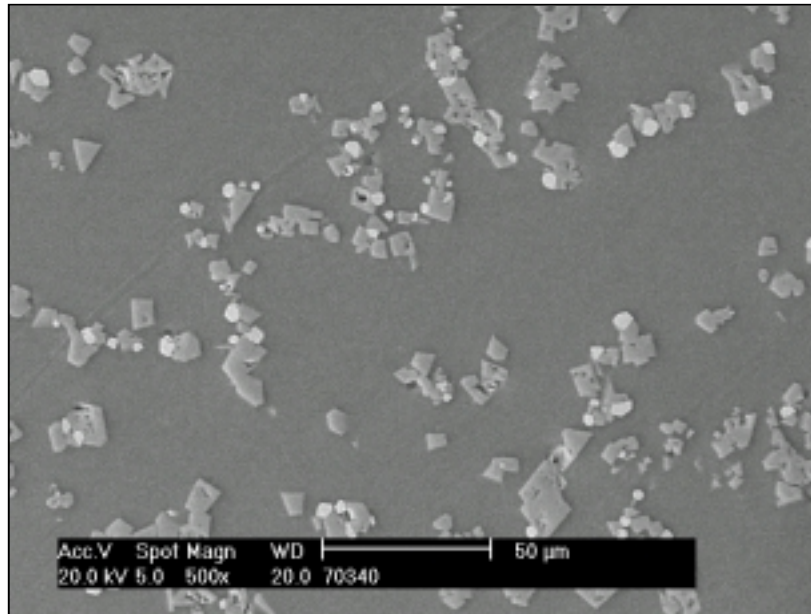


Figura 15 - Fase poligonal presente na amostra C (500x). Análise por elétrons secundários.

Na mesma figura 15, percebe-se a textura homogênea da matriz, que é coerente com o amorfismo da amostra. O resfriamento brusco não permite que a cristalização das fases seja concluída e, portanto, não provoca qualquer diferenciação perceptível na matriz. O resfriamento rápido também não permite o crescimento da fase poligonal, precipitada na matriz.

Micrografia com maior aumento (figura 16) mostra em detalhes as regiões encontradas na amostra C.

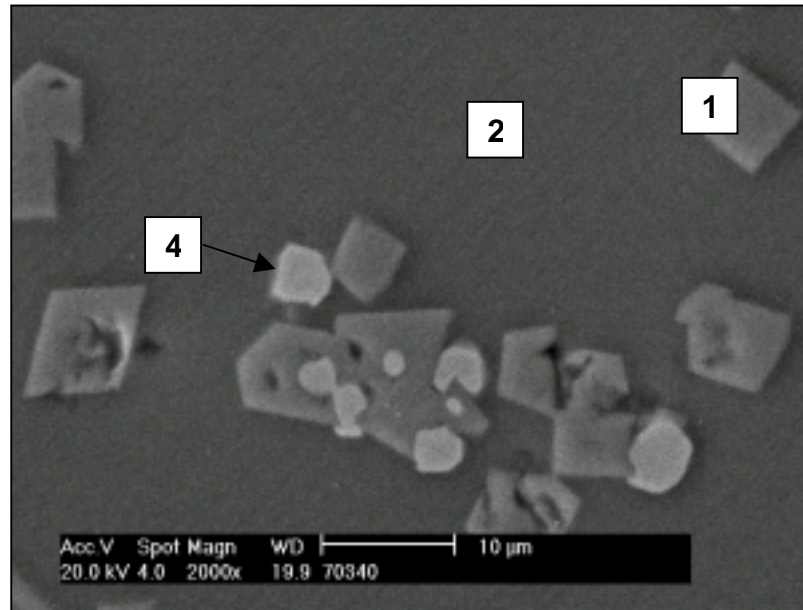


Figura 16 - Micrografia da amostra C, com aumento maior (2000x), indicando três regiões principais da escória. Análise por elétrons secundários.

A figura 16 apresenta uma micrografia da amostra C, a fim de evidenciar a característica amorfa da matriz (**2**) e os cristais bem formados, apesar de pequenos, da fase **1**. O número **4** indica a fase metálica, cuja análise por microsonda será apresentada mais adiante.

Na figura 17 está reproduzida uma região da amostra D, onde aparece a fase poligonal, e três diferentes regiões da matriz.

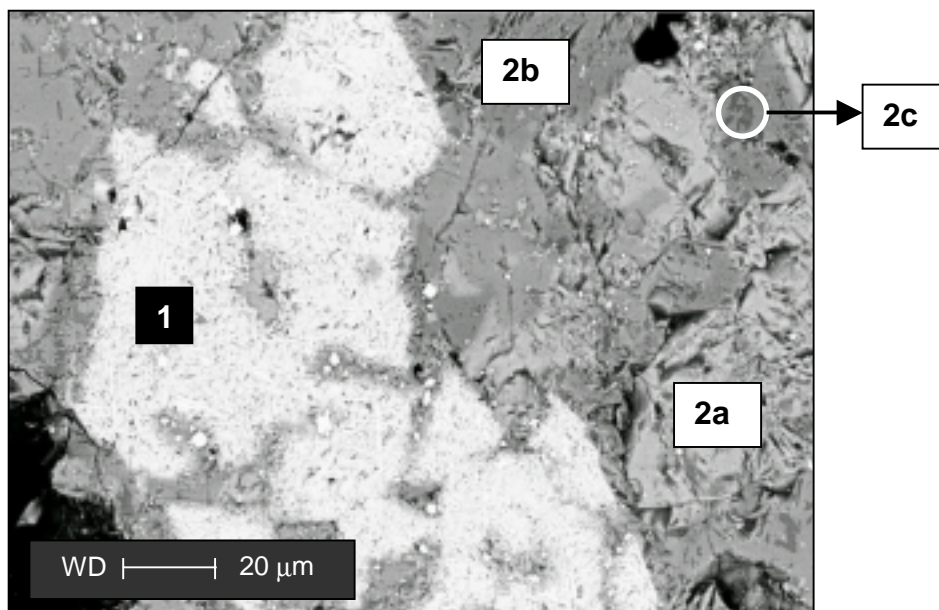


Figura 17 - Fase poligonal (**1**) e três regiões da matriz (**2a**, **2b** e **2c**) da amostra D (700x). Análise por elétrons retroespalhados.

Na figura 17, é possível perceber a presença da fase poligonal na amostra D, que apresenta um crescimento bem maior quando comparada à amostra C. Ao contrário da amostra C (amorfa), a matriz, aqui, apresenta uma textura diferente, que é causada pela cristalização dos constituintes. Percebem-se claramente três regiões da matriz com tonalidades diferentes, identificadas como **2a**, **2b** e **2c**. Não há uma delimitação perfeitamente definida entre estas regiões, como acontece com a fase poligonal; a diferenciação é baseada apenas na textura da matriz.

A análise das regiões **2a**, **2b** e **2c**, identificadas na figura 17, está expressa na tabela 6.

Tabela 6 - Composição química das regiões assinaladas na figura 17, considerando os elementos majoritários.

Região	Elemento (%)							
	Cr	O	Mg	Mn	Fe	Ca	Si	Al
2a	0,2	34,6	1,7	1,1	-	44,2	18,2	-
2b	0,1	42,3	6,1	0,7	-	27,5	19,2	4,1
2c	0,8	47,1	7,1	1,0	-	16,0	19,2	8,8

Pela análise apresentada na tabela 6, fica evidenciado que as regiões mais claras da matriz são mais ricas em cálcio. Quanto menor a concentração de cálcio, mais escura a tonalidade da matriz. As regiões mais escuras se tornam também progressivamente mais enriquecidas em alumínio.

A figura 18 apresenta uma região da amostra E, com a ocorrência da fase **3**.

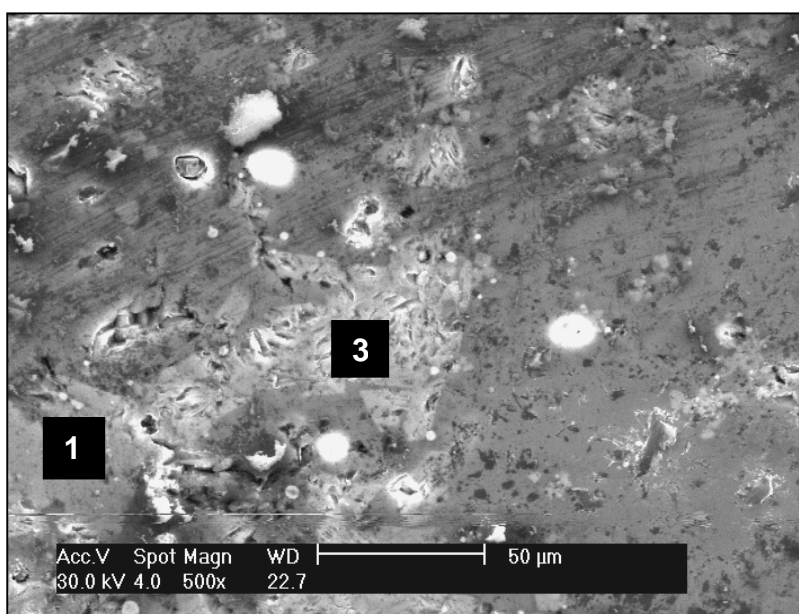


Figura 18 - Fase poligonal (1) e estrutura estriada (3) presentes na amostra E (500x). Análise por elétrons secundários.

Na micrografia da figura 18, obtida da amostra E, aparece, além da fase poligonal (1), a estrutura estriada que já havia sido ressaltada na figura 14. A análise por microsonda efetuada sobre a estrutura **3** está disposta na tabela 7.

Tabela 7 - Composição química da região **3** assinalada na figura 18, considerando os elementos majoritários.

Região	Elemento (%)							
	Cr	O	Mg	Mn	Fe	Ca	Si	Al
3	51,0	20,5	5,7	4,3	1,8	-	-	-

Os resultados expressos na tabela 7 indicam que a composição química da região **3** é similar à da fase **1**, o que poderia sugerir que se trata da mesma fase, com aparência diferente. No entanto, o seu aspecto também pode indicar que se trata de um produto de reação eutetóide. Investigações mais detalhadas seriam necessárias para explicar mais precisamente esta região.

A diferença que o resfriamento provoca na estrutura do material pode ser evidenciada na comparação entre as amostras B, D ou E com a C. A amostra que a análise por difração de raios-x revelou uma estrutura amorfa (C) mostra uma matriz homogênea e precipitados de dimensões reduzidas. Por outro lado, as amostras que se revelaram cristalinas na difração apresentam heterogeneidade da matriz e fase poligonal mais desenvolvida.

A composição química parece não ser o fator preponderante na cristalização do material. A diferença entre as análises químicas das cinco amostras poderia sugerir que apresentariam estruturas acentuadamente diversas. No entanto, a diferença significativa só é notada na região poligonal, que pode assumir, às vezes, uma aparência estriada. E, além dela, a matriz, que apresenta uma estrutura homogênea na amostra amorfa. Aparentemente, o resfriamento parece ser o principal responsável pela estrutura morfológica do material, influenciando mais nas suas características do que a maior ou menor concentração de seus elementos químicos principais.

Esta característica já havia sido evidenciada nas análises de difração de raios-x, que, a não ser pela amostra C (amorfa), apresentou resultados similares para as demais amostras.

Na figura 19 aparece, na amostra B, a fase poligonal observada na figura 14, com as regiões assinaladas onde foi feita análise por microsonda.

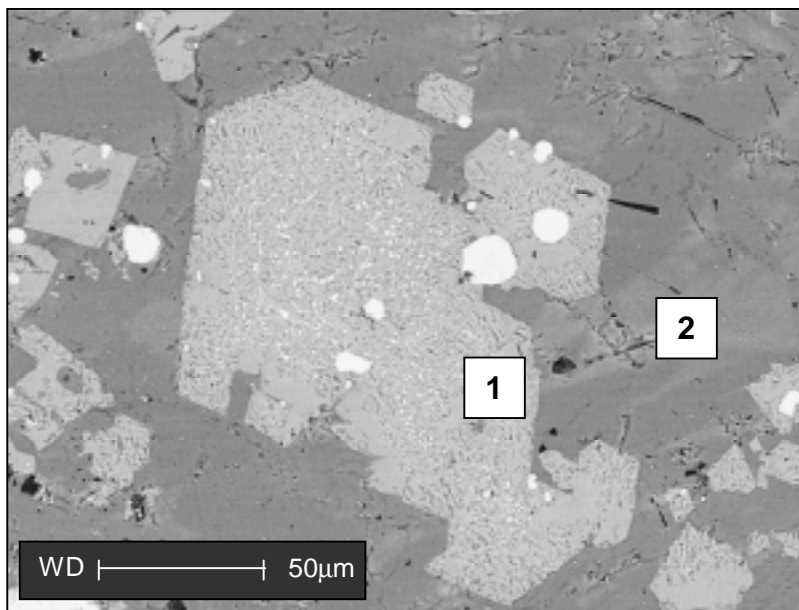


Figura 19 - Micrografia da amostra B (500x), indicando regiões analisadas por microsonda (elétrons retroespalhados).

Na tabela 8 estão dispostos os resultados de análise química via microsonda realizados nas regiões indicadas na figura 19.

Tabela 8 - Composição química das regiões assinaladas na figura 19, considerando os elementos majoritários.

Região	Elemento (%)							
	Cr	O	Mg	Mn	Fe	Ca	Si	Al
1	46,8	23,9	6,6	3,9	1,9	-	-	-
2	2,3	25,9	1,3	1,6	0,04	28,4	17,5	4,2

A região em tom cinza mais claro, de formato poligonal, identificada nas figuras 14 a 19, é um composto formado essencialmente por cromo, seguido por magnésio e com um certo teor de manganês, além do oxigênio. Com esta mesma coloração, notam-se certas regiões com aparência estriada, porém análise via microsonda não revelou diferenças significativas na concentração em relação à primeira, conforme os resultados das tabelas 7 e 8. Essa fase poligonal foi encontrada por Görnerup e Lahiri (1998), em seu estudo sobre a

redução do óxido de cromo em escórias sintéticas, e foi descrita como cristais de Cr_2O_3 precipitados, formados durante o resfriamento rápido. Robison e Pehlke também (1974) já haviam observado esta fase em seu estudo, e afirmaram tratar-se de precipitados ricos em Cr e Mg.

Os pontos claros, circulares, são partículas metálicas. Percebe-se que o metal retido fica localizado junto às fases poligonais, quando concentrado em maiores quantidades. Quando finamente disperso, fica localizado no interior das regiões estriadas. O aspecto das partículas, neste caso, poderia sugerir a ocorrência de uma interação entre as fases, provocando o aparecimento de um sub-óxido de cromo com posterior redução a cromo metálico. Estudos mais detalhados seriam necessários para investigar claramente este fenômeno.

De acordo com Görnerup e Lahiri (1998), a redução do óxido de cromo só inicia a partir do momento em que uma certa quantidade de FeO tenha sido reduzido para a forma de ferro-carbono metálico, e ocorre na interface escória/metál. A partir disto, pode-se deduzir o fenômeno inverso, ou seja, que a oxidação do cromo acontece na mesma interface, e antes da oxidação do ferro metálico. Provavelmente, esta é a razão de se encontrar a fase metálica sempre junto às regiões ricas em óxido de cromo.

A figura 20 apresenta as quatro regiões da amostra B, onde **4** e **5** foram analisadas por microsonda, cujos resultados estão expressos na Tabela 9.

Tabela 9 - Composição química das regiões assinaladas na figura 20, considerando os elementos majoritários.

Região	Elemento (%)							
	Cr	O	Mg	Mn	Fe	Ca	Si	Al
4	24	-	-	-	64	-	-	-
5	10,4	39,5	18,6	1,7	2,8	-	-	-

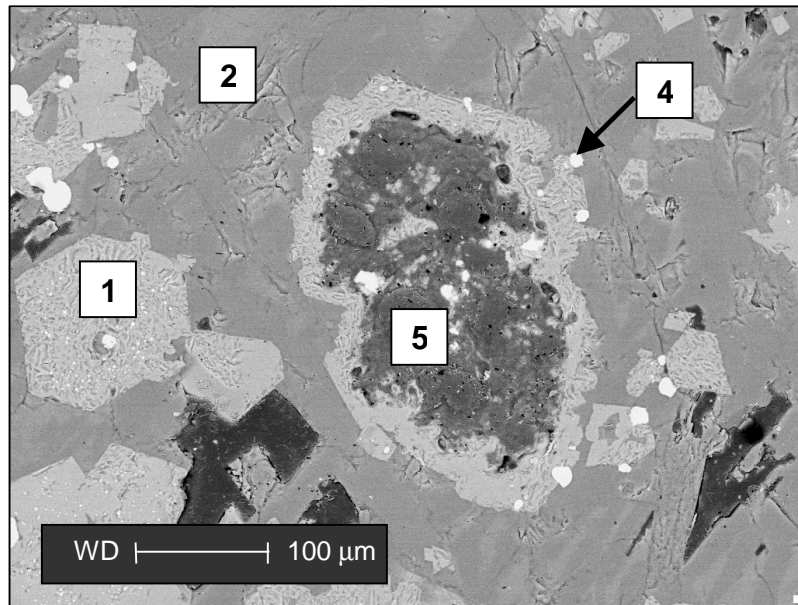


Figura 20 - Micrografia da amostra B (200x), indicando quatro fases, onde **4** e **5** foram analisadas por microsonda (elétrons retroespalhados).

A figura 21 apresenta uma outra região da amostra B, onde se observa a mesma fase **5** identificada na figura 20, porém com outra morfologia.

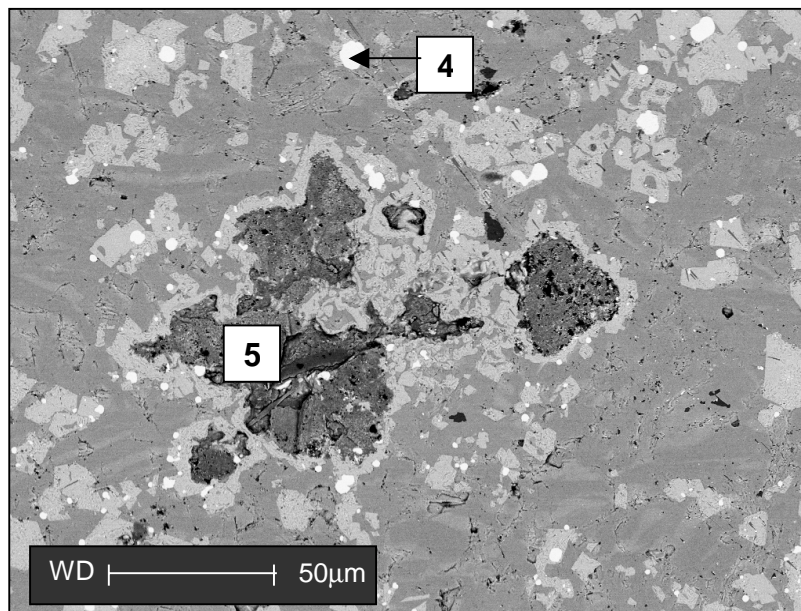


Figura 21 - Micrografia da amostra B (500x), indicando regiões analisadas por microsonda. Análise por elétrons retroespalhados.

Os pequenos pontos claros circulares (fase **4**) são majoritariamente Fe-Cr. Conforme já visto na figura 20 e tabela 9, são partículas de metal arrastadas junto com a escória no momento do seu vazamento. Estes pontos aparecem normalmente junto às regiões **1**.

A fase **5**, mais escura, é um composto formado por óxido de magnésio com um teor baixo de cromo. O teor de cromo encontrado na análise desta fase pode ser oriundo das pequenas partículas da fase poligonal que se encontram dispersas no seu interior, como pode ser melhor visualizado na figura 20. Além disso, também se encontram entranhadas na fase escura algumas partículas que, devido ao tamanho reduzido, não possibilitam análise por microsonda, mas que aparentemente são de metal retido.

Esta fase provavelmente é óxido de magnésio (periclásio), que foi detectada, com uma certa reserva, na difração de raios-x das amostras A, B, D e E.

Porém, uma visão abrangente da amostra revelou que esta fase está presente em uma quantidade muito reduzida e aparece sempre envolvida pela fase **1**.

4.4.4 MAPEAMENTO

Para melhor visualização da distribuição dos elementos cálcio, cromo, silício, magnésio e ferro na amostra, foi realizado um mapeamento (varredura por EDS). O resultado desta análise está expresso na figura 22.

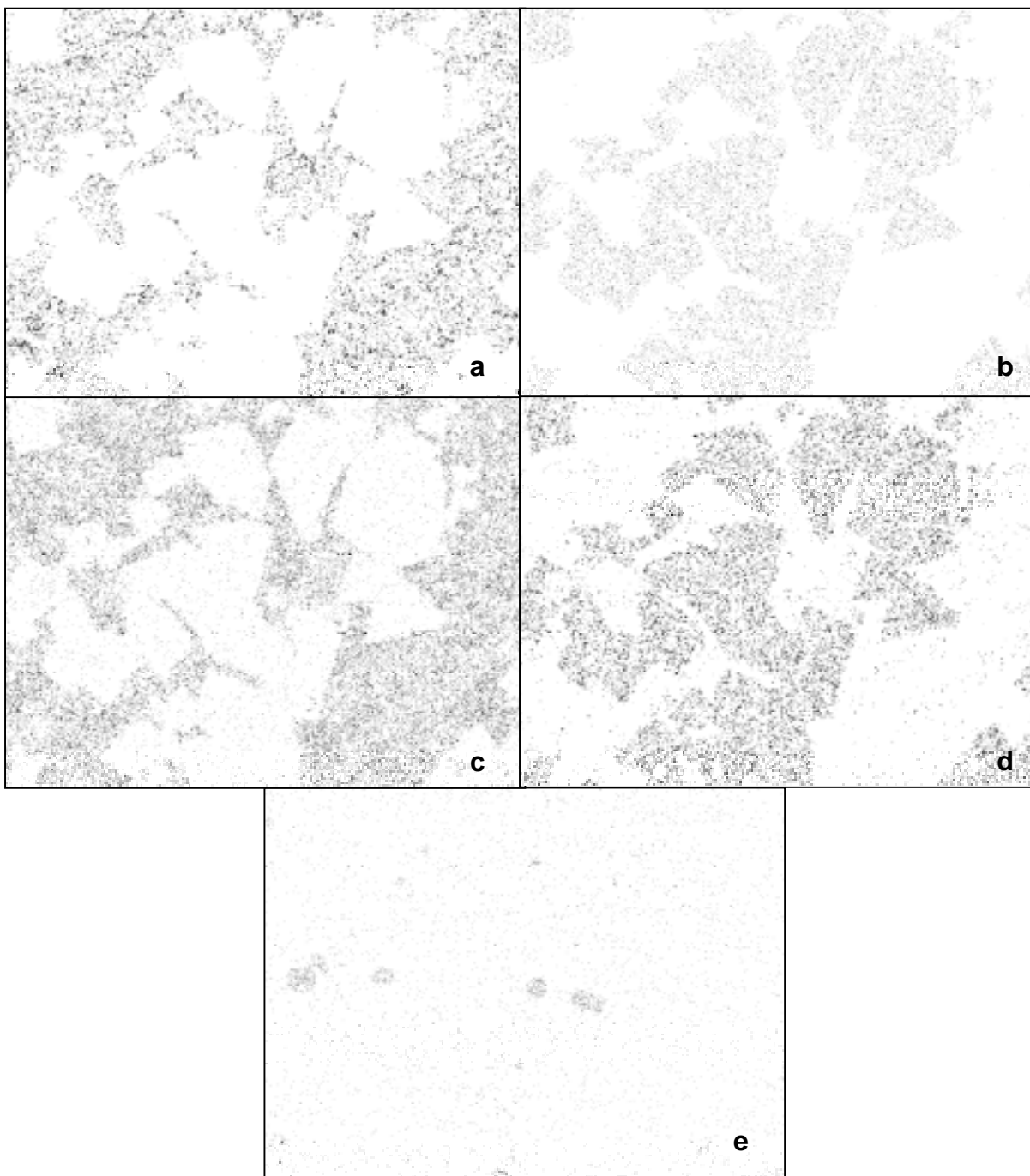


Figura 22 - Mapeamento da amostra B (500x). a- cálcio; b- cromo; c- silício; d- magnésio; e- ferro.

O que se pode perceber é que os elementos cálcio e silício tendem a ficar combinados em uma fase (matriz). O cromo fica ligado preferencialmente ao magnésio. Apesar deste último elemento estar distribuído por todas as fases, fica mais concentrado nas regiões onde está ligado ao cromo. O ferro assume posições específicas, separado dos demais elementos, predominantemente na fase metálica.

Nas figuras 23 e 24 estão reproduzidas micrografias da amostra A, que apresenta, em algumas regiões, um aspecto diferente das demais fases anteriormente estudadas.

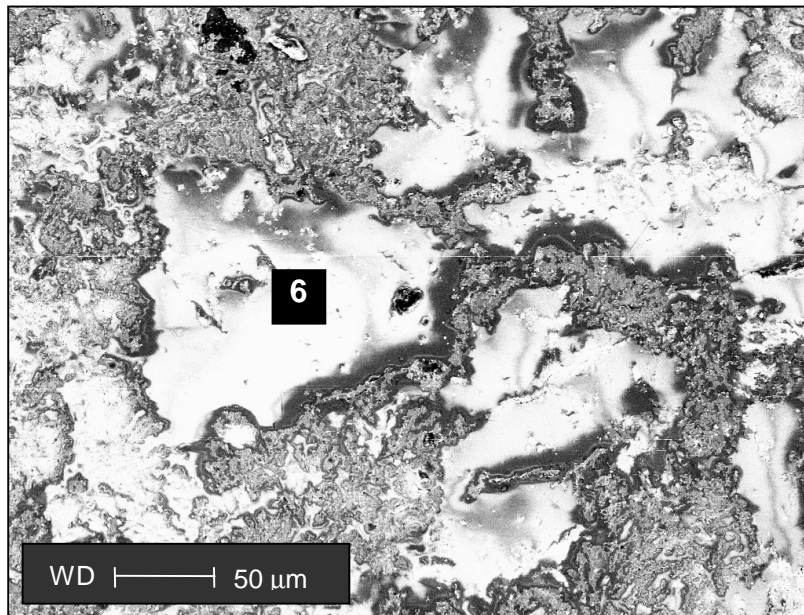


Figura 23 - Micrografia da amostra A (300x), indicando região analisada por microsonda. Análise por elétrons retroespalhados.

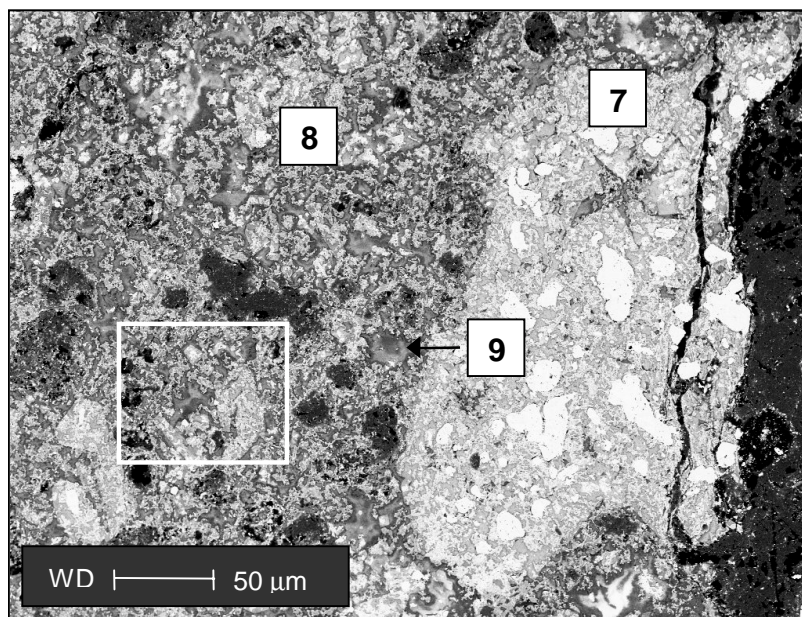


Figura 24 - Micrografia da amostra A (300x), indicando regiões analisadas por microsonda. Análise por elétrons retroespalhados.

É possível verificar a diferença morfológica existente entre esta amostra e as demais. Quatro regiões, identificadas como **6**, **7**, **8** e **9**, foram analisadas por microsonda. O resultado desta análise está expresso na tabela 10. A região delimitada pelo quadrado será analisada mais adiante.

Tabela 10 - Composição química das regiões assinaladas nas figuras 23 e 24.

Região	Elemento (%)							
	Cr	O	Mg	Mn	Fe	Ca	Si	Al
6	-	52,8	5,2	-	-	18,3	15,9	5,7
7	44,5	34,4	5,3	10,8	-	-	-	2,0
8	5,1	43,9	2,5	3,0	-	24,3	16,6	4,3
9	-	44,7	-	-	-	35,7	16,4	-

Apesar do aspecto diverso do encontrado nas demais amostras, as análises por microsonda revelaram que a composição química das regiões analisadas é similar às

encontradas anteriormente. As regiões **6** e **9** são a matriz. A composição das regiões **7** e **8**, ao invés de ser analisada pontualmente, como as demais, foi investigada por meio de uma área restrita que fornece a composição de uma região quadricular, ao invés de um ponto. A análise indica que a região **7** (mais clara) é rica em cromo.

A região da amostra A delimitada na figura 24 está evidenciada em maior aumento na figura 25.

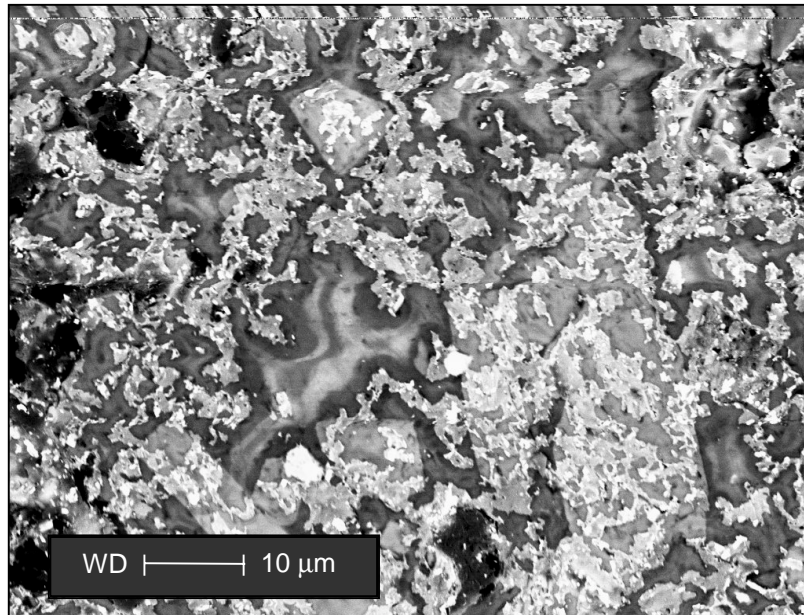


Figura 25 - Região do mapeamento da amostra A (1500x). Análise por elétrons retroespalhados.

Na figura 25, a forma da amostra fica melhor definida. A presença da fase poligonal aparece sobreposta por compostos que não puderam ser identificados por microsonda devido à pequena espessura.

A região da figura 25 foi submetida a um mapeamento, onde os elementos analisados foram cálcio, cromo, silício, magnésio e manganês, que está ilustrado na figura 26.

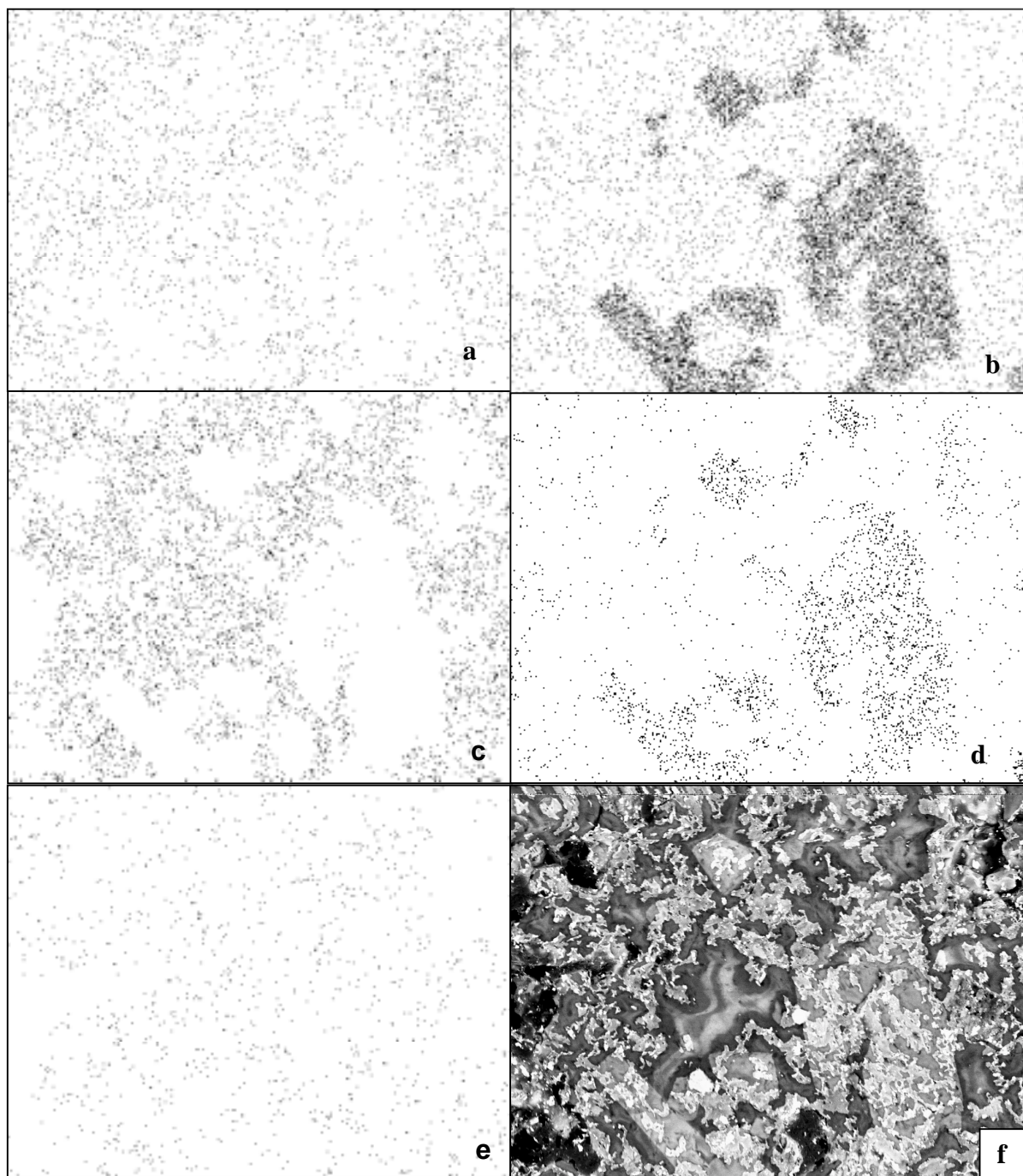


Figura 26 - Mapeamento da amostra A (1500x). a- cálcio; b- cromo; c- silício; d- magnésio; e- manganês; f- micrografia da amostra.

Pelo mapeamento não foi possível definir que tipo de composto se encontra precipitado sobre a amostra A, já que o mapeamento também é baseado na técnica da microsonda. Difração de raios-x também não forneceu indicações de que tipo de composto poderia ser. Apesar disso, pode-se evidenciar que a amostra A apresenta, basicamente, a mesma estrutura das amostras B, D e E. A fase poligonal se encontra distribuída por toda a amostra, que apresenta a peculiaridade de estar parcialmente recoberta por um composto não identificado.

O mapeamento efetuado sobre a amostra A comprova haver a formação de uma fase separada composta por cromo e magnésio, fase esta identificada através de difração de raios-x como magnesiocromita. O manganês é o elemento que se encontra mais aleatoriamente distribuído na amostra. O silício se distribui uniformemente pela matriz, enquanto o cálcio apresenta algumas localizações preferenciais nesta região da superfície.

Apesar de apresentar uma estrutura ligeiramente diversa da amostra B, o mapeamento da amostra A não detectou diferenças significativas em relação à primeira. Provavelmente, o aspecto diferente seja resultado das variações, mesmo pequenas, nos teores dos principais elementos químicos constituintes da escória, entre as duas amostras. Além disso, a taxa de resfriamento, que não é constante para todas as amostras, também pode ter influência sobre a morfologia da estrutura final.

Com exceção do cromo e magnésio, que formam fases separadas, os demais elementos ficaram distribuídos uniformemente na matriz. Algumas fases foram identificadas nas análises de difração de raios-x, entretanto não foram detectadas por meio de MEV. Provavelmente, ficam dispersas na matriz ou misturadas com outras de aspecto semelhante, dificultando a sua detecção. Somente a magnesiocromita e o periclásio foram detectados por difração de raios-x e por MEV. A tabela 11 indica as fases citadas na literatura que foram detectadas por MEV ou por difração de raios-x.

Tabela 11 - Fases encontradas na literatura que foram detectadas por MEV ou difração de raios-x.

Fase	MEV	Difração
Espinélio (aluminato) ¹	—	X
Magnesiocromita ^{2,3}	X	X
Melilita ⁴	—	X
Óxido de cálcio e alumínio (aluminato) ¹	—	X
Periclásio ¹	X	X *
Silicato de cálcio ⁵	—	X
Silicato dicálcico ^{4,6}	—	X

¹Kudrin (1985)

²Itoh (2000)

³Robison e Pehlke (1974)

⁴Slag Atlas (1995)

⁵Lenzi (1995)

⁶Fujita (1989)

* com reservas

Pode-se concluir, a partir dessas observações microscópicas, que a escória é constituída basicamente de quatro regiões:

- fase metálica retida;
- fases poligonais, constituídas por óxido de cromo e magnésio;
- fases formadas por óxido de magnésio, envolvidas pela anterior;
- matriz, formada principalmente por cálcio e silício, e onde os demais elementos se encontram dispersos.

O ferro fica praticamente todo na fase metálica. Pequenos teores ficam aleatoriamente distribuídos no restante da amostra.

5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir:

- A preparação das amostras de escória de aço inox requer um procedimento diverso daquele adotado usualmente em preparação metalográfica. As amostras embutidas em resina, sob vácuo, apresentam uma qualidade superior às embutidas com baquelite, devido à fragmentação das amostras quando adotado este último procedimento.

- Não houve a devida reprodutibilidade nos ensaios de análise térmica. Até mesmo para a mesma amostra, há diferenças significativas entre os resultados obtidos. Apenas na região de fusão houve reprodutibilidade, indicando a temperatura liquidus na faixa de 1100-1200°C.

- A baixa contagem obtida e a sobreposição de vários picos nos difratogramas de raios-x são características próprias da escória, ressaltando a complexidade do material e sua consequente dificuldade de análise.

- A escória, normalmente, apresenta estrutura majoritariamente cristalina, com poucas indicações de amorfismo.

- A fração metálica retida, observada visualmente, mas não detectada por difração, também atinge níveis microscópicos, o que pode vir a dificultar sua efetiva separação durante o processamento da escória. Também a níveis microscópicos pode ser constatada a porosidade da escória.

- Foi constatada a presença de quatro regiões distintas na escória de aço inoxidável:

- matriz, formada principalmente por cálcio e silício;
- fases poligonais, constituídas por óxido de cromo e magnésio (magnesiocromita);

- fases formadas por óxido de magnésio, que aparecem sempre envolvidas pela fase poligonal;
 - fase metálica retida.
- A fase poligonal aparece inclusive na amostra amorfa, porém em dimensões reduzidas.
- A composição química parece exercer pouca influência sobre a estrutura da escória. Até mesmo grandes variações nos teores dos principais componentes da escória não provocam alterações significativas em suas características estruturais.
- Com exceção do cromo e magnésio, que formam fases separadas, os demais elementos ficam distribuídos uniformemente na matriz. Algumas fases foram identificadas por meio de análises de difração de raios-x, entretanto não foram detectadas por meio de MEV.
- O ferro se encontra praticamente todo na fase metálica. Pequenas concentrações ficam aleatoriamente distribuídas no restante da amostra.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A fim de aprofundar e complementar os estudos realizados neste trabalho, outros procedimentos experimentais são sugeridos:

- Identificar as reações referentes aos diversos picos presentes na DTA. Para tanto, será necessário analisar um grande número de amostras a fim de verificar sua homogeneidade.
- Quantificar cada fase por meio de análise de imagens realizadas sobre um maior número de amostras.
- Identificar visualmente as diversas fases da matriz, através de ataque seletivo usando outros reagentes e tempos de ataque variados.
- Quantificar as fases detectadas por difração de raios-x para verificar a relação entre estas quantidades e a composição química da amostra.
- Analisar mais detidamente a estrutura estriada a fim de definir se é um composto eutetóide ou uma variação morfológica da fase poligonal.
- Verificar as condições de formação das partículas metálicas presentes no interior das regiões estriadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Amostragem de Resíduos**: NBR 10007. Rio de Janeiro, 1987.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland - Determinação de Óxido de Cálcio Livre pelo Etileno Glicol**: NBR 7227. Rio de Janeiro, 1989.

BATIE, W. Spectrometers for metal analysis. **Advanced Materials & Processes**, n.11, p.25-28, 1997.

BREHM, F.A. et. al. Caracterização química, térmica e estrutural de pós de aciaria elétrica. In: **SEMINÁRIO DE FUSÃO, REFINO E SOLIDIFICAÇÃO**, 13., 2001, Salvador.

CASTILHO, D.; ZETTERMANN, L. F.; MORAES, C. A. M.; VILELA, A. C. F. Caracterização e testes de redução controlada de escória de aço inoxidável. In: **CONGRESSO REGIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA**, 15, 2000, Rio Grande.

DAVIES, M. W. et al. Slagceram: a glass ceramic from blast-furnace slag. **Journal of the Iron and Steel Institute**, p.348-370, abril, 1970.

FALCONI CAMPOS, V. **Tecnologia de Fabricação do Aço Líquido**. v.1 3ed. Belo Horizonte: UFMG, 1985. 259p.

FREGEAU-WU, E.; PIGNOLET-BRANDOM, S; IWASAKI, I. In situ grain size determination of slow-cooled steelmaking slags with implications to phosphorus removal for recycle. Process Mineralogy IX. **The Minerals, Metals & Materials Society**, p.429-439, 1990.

FREGEAU-WU, E.; PIGNOLET-BRANDOM, S.; IWASAKI, I. Liberation analysis of slow-cooled steelmaking slags: implicatrions for phosphorus removal. First International Conference on Processing Materials for Properties. **The Minerals, Metals & Materials Society**, p.153-156,1993.

FREGEAU-WU, E.; IWASAKI, I. Phosphorus removal from slow-cooled steelmaking slags: grain size determination and liberation studies. Treatment and Minimization of Heavy Metal-containing Wastes. **The Minerals, Metals & Materials Society**, p.217-230, 1995.

FUJITA, T., IWASAKI, I. Phosphorus removal from steelmaking slags slow-cooled in a non-oxidizing atmosphere by magnetic separation/flotation. **I&SM**, p.47-55, janeiro, 1989.

GEISELER, J.; SCHLOSSER, R. Investigations concerning structure and properties of steel slags. In: INTERNATIONAL CONFERENCE OF MOLTEN SLAGS AND FLUXES, 3., 1988, Glasgow. **Proceedings...** London: The Institute of Metals, 1989. p.40-42.

GEYER, R.M.T et al. Escórias siderúrgicas: caracterização e aplicações para a indústria da construção civil. In: SEMINÁRIO DE REDUÇÃO E MATÉRIAS-PRIMAS, RESÍDUOS NA SIDERURGIA, 25., 1994, Volta Redonda, RJ. **Anais...** São Paulo: ABM: Édile, 1994, p.363-382.

GOLDRING, D.C.; JUCKES, L.M. Petrology and stability of steel slags. **Ironmaking and Steelmaking**, v.24, n.6, p.447-456, 1997.

GOODHEW, P.J.; HUMPHREYS, F.J. **Electron Microscopy and Analysis**. 2ed. London: Taylor & Francis, 1988. 232p.

GÖRNERUP, M.; LAHIRI, A. K. Reduction of electric arc furnace slags in stainless steelmaking. Part 2 - Mechanism of CrO_x reduction. **Ironmaking and Steelmaking**, v.25, n.5, p.382-386, 1998.

GUDENAU, H.W.; EL GAMMAL, A. Slag Recycling. In: TIMS/IEHK METALLURGICAL SYMPOSIUM, 1., 1997, Cairo. **Proceedings...** pp 17-28.

HOLLIDAY, K.A. Steel Slag: the high performance industrial aggregate. **Steel World**, v.2, n.1, p.11-14, 1997.

IIDA, T.; MORITA, Z.; MIZOBUCHI, T. Relationships between a parameter deduced from viscosity and some physico-chemical properties of molten slags. In: INTERNATIONAL CONFERENCE OF MOLTEN SLAGS AND FLUXES, 3., 1988, Glasgow. **Proceedings...** London: The Institute of Metals, 1989. p.199-201.

ITOH, T.; NAGASAKA, T.; HINO, M. Equilibrium between dissolved chromium and oxygen in liquid high chromium alloyed steel saturated with pure Cr₂O₃. **ISIJ International**, v.4, n.11, p.1051-1058, 2000.

KISS, F.J. **Introdução à operação do microscópio eletrônico de varredura**. Porto Alegre: Escola de Engenharia - UFRGS, 1992.

KLUG, H.P. ; ALEXANDER, L.E. **X-ray diffraction procedures**. John Wiley & Sons, 1954.

KUDRIN, V.A. **Steelmaking**. Moscow: Mir Publishers, 1985.

LEE, Y.; NASSARALLA, C.L. Minimization of hexavalent chromium in magnesite-chrome refractory. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v.28B, Oct., p.855-859, 1997.

LEKATOU, A.; WALKER, R. D. Mechanism of solid state reduction of chromite concentrate. **Ironmaking and Steelmaking**, v.22, n.5, p.393-404, 1995.

LEKATOU, A.; WALKER, R. D. Microstructural changes in chromite concentrate during calcination in air and argon atmospheres. **Ironmaking and Steelmaking**, v.22, n.3, p.227-238, 1995.

LEKATOU, A.; WALKER, R. D. Solid state reduction of chromite concentrate: melting of prereduced chromite. **Ironmaking and Steelmaking**, v.22, n.5, p.378-392, 1995.

LENZI, J. C. R. **Técnicas de análise estrutural e microestrutural aplicadas ao estudo de escórias siderúrgicas** – Uma abordagem sobre a aplicabilidade em escórias de aciaria elétrica. Porto Alegre, 1995. 122p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais (PPGEM).

LI, H.-J.; SUITO, H.; TOKUDA, M. Thermodynamic analysis of slag recycling using a slag regenerator. **ISIJ International**, v.35, n.9, p.1079-1088, 1995.

MARSTON, H. F.; ARGENT, B. B. Spectroscopic investigations of Cr (II), Cr (III) and Cr (VI) in silicate slags. In: INTERNATIONAL CONFERENCE OF MOLTEN SLAGS

AND FLUXES, 3., 1988, Glasgow. **Proceedings...** London: The Institute of Metals, 1989. p.175-181.

MASUERO, A. B. **Estabilização das escórias de aciaria elétrica com vistas a sua utilização como substituição ao cimento.** Porto Alegre, 2001. 264p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais (PPGEM).

MILLS, K.C. The influence of structure on the physico-chemical properties of slags. **ISIJ International**, v.33, n.1, p.148-155, 1993.

Mintek Bulletin. South Africa, n.95, Mai. 1996.

MURPHY, J. N.; MEADOWCROFT, T. R.; BARR, P. V. Enhancement of the cementitious properties of steelmaking slag. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v.36, n.5, p.315-331, 1997.

NELSON, L. Determination of the possible causes of a foaming slag by its mineralogical and textural characterization. Extraction and Processing for the Treatment and Minimization of Wastes. **The Minerals, Metals & Materials Society**, p.1041-1062, 1993 .

NOMURA, T.; ENOKIDO, T. Study on Utilization of BOF Slag as Road Base Material. **Nippon Steel Technical Report**, n.17, Jun, p.22-32, 1981.

OKUMURA, H. Recycling of iron- and steelmaking slags in Japan. In: Conference Processing Materials for Properties, 1., 1993, Hawaii. **Proceedings...** Hawaii: The Minerals, Metals and Materials Society, 1993, p.803-806.

Projeto de Pesquisa. **Reciclagem e Reaproveitamento de Escórias de Aço Inoxidável.** Porto Alegre, 1998. 61p. PROJETO PADCT – CCT.

PREßLINGER, H. et al. Microanalytical assessment of solidified slags in view of steel dephosphorization. **Steel Research**, 68, n.12, p.520-527, 1997.

RANKIN, W.J.; BISWAS, A.K. Oxidation States of chromium in slag and chromium distribution in slag-metal systems at 1600°C. **Transactions of the Institute of Mining and Metallurgy**, section C, v.87, Mar, p.60-70, 1978.

ROBISON JR., J.W.; PEHLKE, R.D. Kinetics of chromium oxide reduction from a basic steelmaking slag by silicon dissolved in liquid iron. **Metallurgical Transactions**, v.5, May, p.1041-1051, 1974.

SILVEIRA, R. C.; FIGUEIRA, R. M.; CASTRO, L. F. A. **Tecnologia de Fabricação do Aço Líquido**. v.1 3ed. Belo Horizonte: UFMG, 1985.

Slag Atlas. Verlag Stahleisen GmbH. 2ed. Düsseldorf: VDEh, 1995. 616p.

SMOLCZYK, H. G. Slag structure and identification of slags. In: **7th CONGRESS ON CHEMISTRY OF CEMENT**, 1980, France. **Proceedings**, France, 1975. p.III-1/3 – 1/17.

SMYKATZ-KLOSS, W. Application of differential thermal analysis in mineralogy. **Journal of Thermal Analysis**, v.23, p.15-44, 1982.

TURKDOGAN, E. T. **Fundamentals of Steelmaking**. London: The Institute of Materials, 1996. 331p.

ANEXO 1

COLETA DAS AMOSTRAS

Inicialmente, as amostras eram retiradas das bordas do leito de escória vazada na baía, conforme indicado na figura 27. Este procedimento era realizado tão logo a temperatura do material permitisse a sua coleta, uma vez que esta escória era rapidamente transferida para outro local, onde ficava depositada em pilhas até o seu completo resfriamento.



Figura 27 - Amostragem inicial do material. Coleta realizada nas bordas do leito de escória recém vazada.

Este procedimento inicialmente utilizado, de coletar as amostras nas regiões periféricas do leito, não surtiu o efeito desejado, uma vez que as amostras apresentavam, quando analisadas por MEV e difração de raios-x, estrutura amorfa. Pôde-se concluir que esta peculiaridade devia-se ao fato de as amostras terem sido recolhidas na região mais externa, com um resfriamento muito rápido, o que não permitia que o material cristalizasse. Optou-se, então, por fazer a amostragem segundo a Norma Brasileira de Amostragem de Resíduos Sólidos (NBR 10007).

ANEXO 2

PREPARAÇÃO MICROGRÁFICA

A.1 EMBUTIMENTO/LIXAMENTO/POLIMENTO

O embutimento feito com baquelite não proporcionou bons resultados devido à fragmentação da amostra durante o processo de cura, que é realizado sob pressão. A solução encontrada foi utilizar resina para fibra de vidro, cujo processo de cura é a frio, com a desvantagem de demandar vários dias para a completa secagem, dificuldade realçada em dias úmidos.

A figura 28 ilustra uma amostra embutida em resina de vidro.

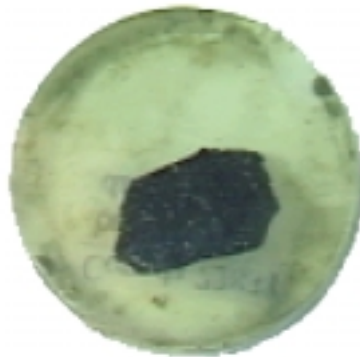


Figura 28 - Amostra embutida em resina.

O lixamento, executado a seco, demanda mais tempo do que o usual, que utiliza água como lubrificante, devido ao arranhamento que as partículas arrancadas provocam. No entanto, a vantagem da utilização deste método é a prevenção da reação dos constituintes da escória com a água, o que está de acordo com Lenzi (1995).

O polimento foi executado com pastas de diamante, em duas granulometrias, utilizando álcool isopropílico como lubrificante.

A.2 ATAQUE

Após o polimento, as amostras foram atacadas com diferentes reagentes para que se pudesse provocar um ataque seletivo, identificando as fases compostas por materiais com bases diferentes, isto é, cuja estrutura é à base de substâncias diversas, por exemplo, CaO, SiO₂ ou MgO. Os reagentes utilizados foram ácido acético, ácido nítrico, ácido clorídrico, cloreto de amônio e água. O tempo de ataque para cada reagente foi de 10 segundos e as soluções foram preparadas em uma concentração de 10% para todos os reagentes.

Os efeitos dos ataques químicos realizados sobre as amostras estão demonstrados nas micrografias identificadas como figuras 29 a 33.

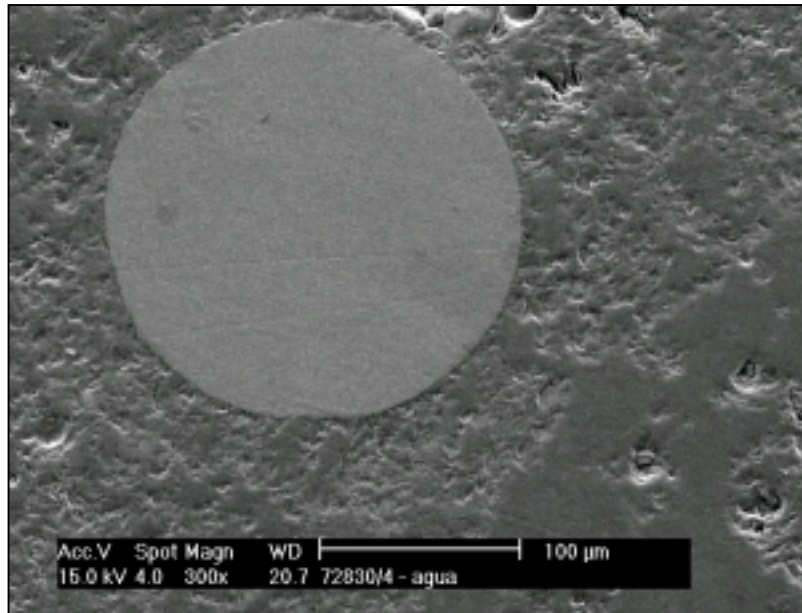


Figura 29 - Micrografia da amostra A atacada com água. Aumento: 300x.

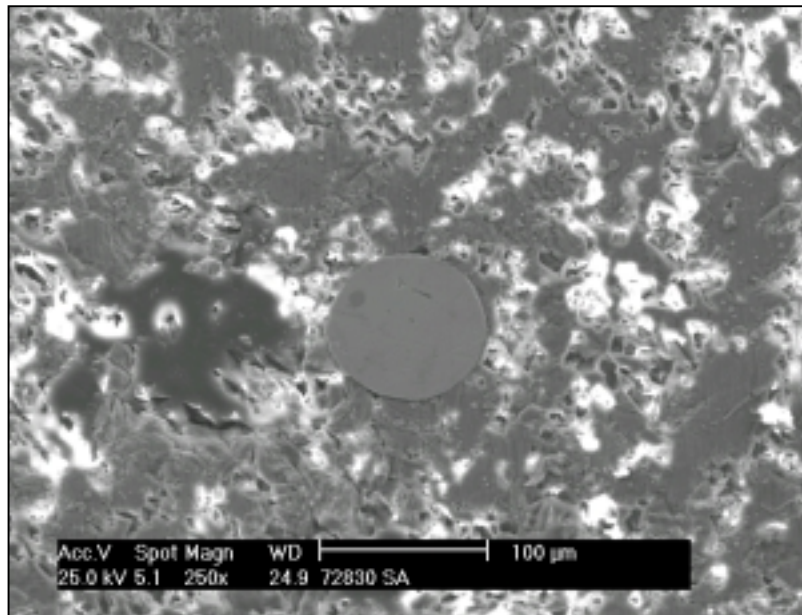


Figura 30 - Micrografia da amostra A atacada com ácido clorídrico. Aumento: 250x.

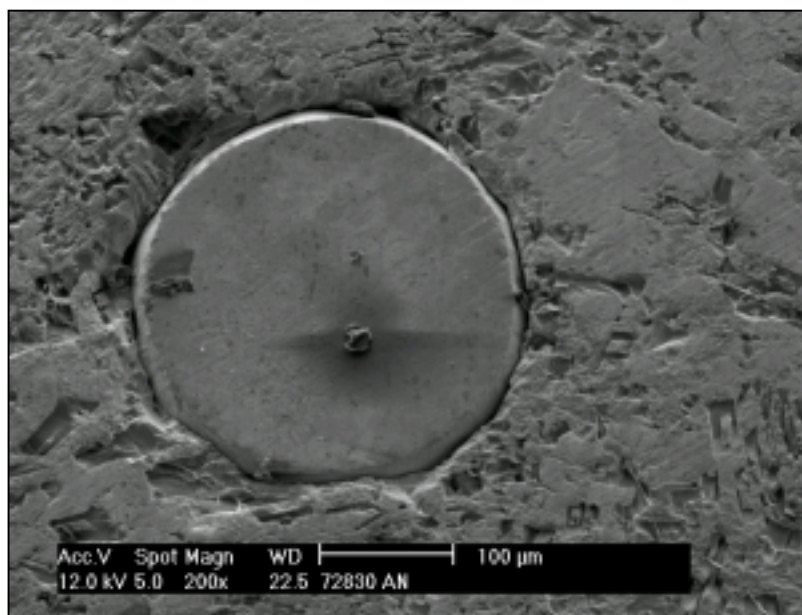


Figura 31 - Micrografia da amostra A atacada com ácido nítrico. Aumento: 200x.

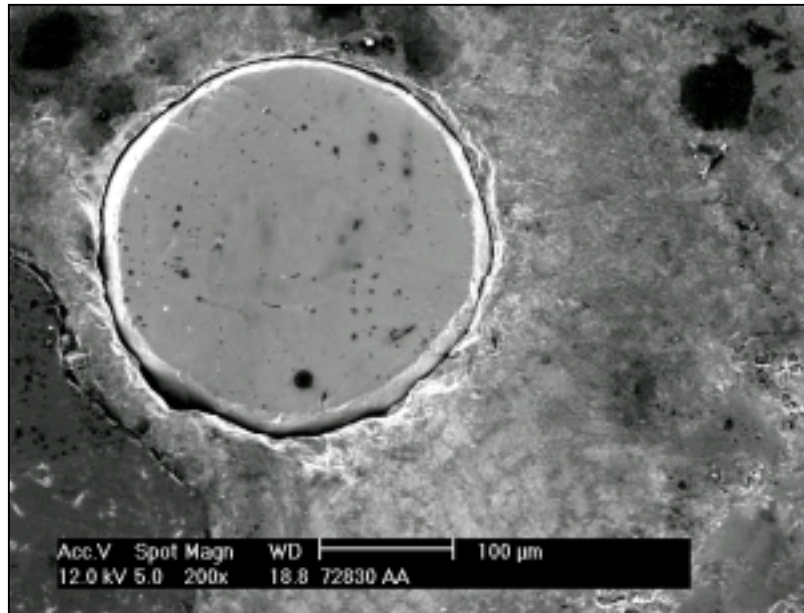


Figura 32 - Micrografia da amostra A atacada com ácido acético. Aumento: 200x.

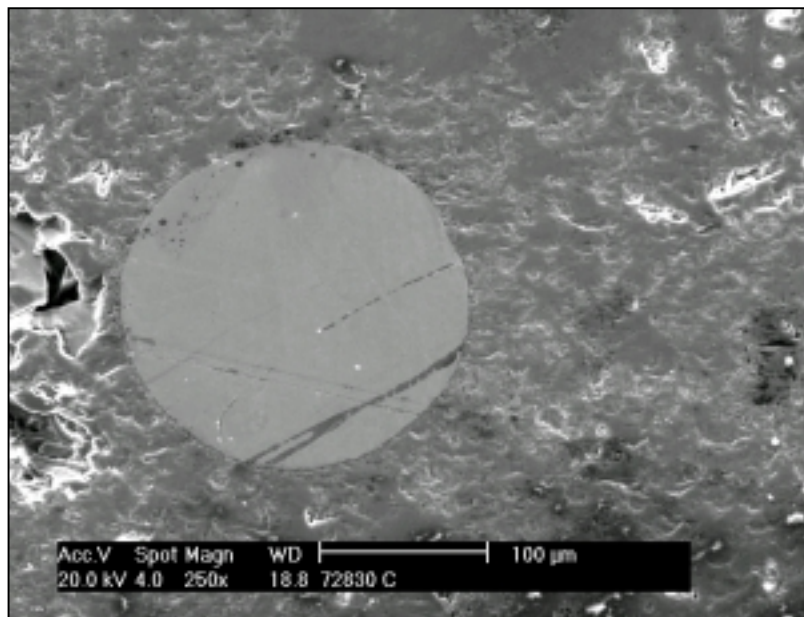


Figura 33 - Micrografia da amostra A atacada com cloreto de amônio. Aumento: 250x.

Pôde-se constatar, ao final dos ataques, que alguns reagentes provocavam um ataque muito agressivo, enquanto outros não modificavam significativamente a morfologia da superfície.

Ácido nítrico e ácido acético provocavam ataques muito severos, chegando inclusive a causar arrancamentos do material, principalmente nas regiões em torno das partículas metálicas. Portanto, promoviam uma perda considerável de alguns constituintes presentes na escória.

Por outro lado, água e cloreto de amônio se mostraram reagentes muito brandos, que não provocavam nenhuma alteração perceptível na superfície do material, ao menos para os tempos de ataque adotados neste estudo.

Entretanto, mesmo para os reagentes mais agressivos, a matriz não sofreu alterações significativas, que revelasse uma diferenciação entre seus constituintes. Este fato pode ter ocorrido devido à constituição extremamente fina dos tamanhos de grão dos compostos que formam a matriz, conforme descrevem Fujita (1989) e Fregeau-Wu (1993).

Optou-se, então, por observar as amostras ao natural, sem qualquer tipo de ataque.