

CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA, CRISTALOGRÁFICA E ESPECTROSCÓPICA DE ESCÓRIA DA ETAPA DE REFINO EM ACIARIA¹

Fábio Rocha², Felipe Terra³, Flávio Viana⁴, João Paulo⁵, Alexandra A. P. Mansur⁶, Dagoberto Brandão dos Santos⁷, Herman S. Mansur⁸

O objetivo deste trabalho foi a caracterização de escória de aciaria para estudo de viabilidade de aproveitamento na indústria de pavimentação e agregados. Amostras representativas foram cominuídas em gral de porcelana para redução das dimensões, sendo o material passante na peneira de 200 mesh utilizado nos ensaios. As amostras foram submetidas a análise química via úmida e também por fluorescência de raios X. A avaliação cristalográfica foi realizada por difração de raios X. Imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas para avaliação morfológica. Os resultados indicaram a presença dos principais elementos nas suas formas oxidadas, tais como Si, Ca e Mg e, em menores proporções Al, Fe, Mn, S e P. Ressalta-se o elevado teor de Cr metálico presente obtido via XRF. O índice de basicidade foi da ordem de 2,6. As análises de difração de raios X indicaram que o material possui características predominantes de fases cristalinas, sendo a proporção entre estas fases estimadas pelas áreas medidas no difratograma. A partir dos resultados obtidos é possível que o material em avaliação possa ser aproveitado na indústria de pavimentação ou como agregado.

Palavras-chave: escória de refino, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, agregados.

¹ 5ºEnemet – Encontro Nacional de Estudante de Engenharia Metalúrgica e Materiais Belo Horizonte / Ouro Preto – MG – 25 a 29 de julho de 2005

² Aluno de Graduação do curso de Engenharia Metalúrgica e Materiais da UFMG

³ Aluno de Graduação do curso de Engenharia Metalúrgica e Materiais da UFMG

⁴ Aluno de Graduação do curso de Engenharia Metalúrgica e Materiais da UFMG

⁵ Aluno de Graduação do curso de Engenharia Metalúrgica e Materiais da UFMG

⁶ Doutoranda do curso de pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e Minas da UFMG

⁷ Professor do Depto. de Engenharia Metalúrgica e Materiais da UFMG, Doutor

⁸ Professor do Depto. de Engenharia Metalúrgica e Materiais da UFMG, Doutor

Introdução

A escória é um resíduo do processo siderúrgico cuja recuperação em outras atividades econômicas têm sido amplamente estudadas^{1,2}.

A escória de aciaria tem sua formação nos processos de oxidação do aço. Este processo elimina impurezas como carbono, na forma de monóxido de carbono gasoso, e fósforo, silício, manganês e algum ferro como óxidos na forma de líquido que se combinam com os fundentes (calcários) formando a escória. Etapas de refino são utilizadas para fabricação de ligas e aços especiais².

As escórias de aciaria são utilizadas como agregados ou para a construção de pavimentos. Escórias podem ser moídas e granuladas para uso como agregado miúdo ou britadas para serem utilizadas como agregado graúdo, em concretos e argamassas. Este tipo de utilização está em estudo no Brasil, mas ainda não é amplamente utilizada. Na construção de pavimentos escórias de aciaria são muito utilizadas, em diversos países, como agregado para produção de concreto asfáltico e leitos de estradas. No Brasil observa o seu emprego junto com cascalho para melhorar condições de estradas não pavimentadas¹⁻³.

Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi caracterizar uma escória da etapa de refino em aciaria visando avaliar a viabilidade de sua aplicação na indústria de pavimentação e agregados.

Material e Métodos

Inicialmente o material foi reduzido de dimensões através uso do gral de porcelana do modo a garantir 100% do material passante na peneira # 100 mesh. Este material cominuído foi quarteado para ser encaminhado para a realização das análises.

As análises de Fluorescência de Raios X (XRF), para identificar os elementos químicos presentes na escória, incluindo os presentes na forma de traços, foram realizadas utilizando o equipamento PW 9710 mpd, da Philips.

Para quantificar os principais constituintes da escória, as amostras foram submetidas à análise química por via úmida.

Para identificação de eventuais fases cristalinas e para estimativa da quantidade de fase vítrea das amostras, espectros de Difração de Raios X (XRD). As análises foram realizadas no equipamento PW 1710, da PHILIPS.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas do material em estudo após sua dispersão em lâmina de vidro. Foi utilizado equipamento JSM 6360LV da JEOL acoplado com microsonda NORAN para avaliação de raios X característicos (EDX – Espectroscopia de energia dispersiva), que permite uma avaliação química semi-quantitativa. Antes da análise o material foi recoberto com um filme de carbono de modo a tornar a superfície da amostra condutora.

Resultados

Os resultados da análise de fluorescência de raios X estão anotados na Tabela 1.

Tabela 1 – Resultados da Fluorescência de raios X para a amostra em estudo.

Altos teores	Médios teores	Baixos teores	Traços
Si, Ca e O	Mg e Fe	Al e Cr	S, K, P, Ti, Mn, Ni e Na

Os resultados da análise química do material em estudo estão indicados na Tabela 2.

Tabela 2 – Composição química da amostra em estudo (% em peso).

Óxido Equivalente*	Teores (%)
SiO ₂	24,4
Al ₂ O ₃	1,5
Fe ₂ O ₃	8,9
CaO	52,4
MgO	9,7
Na ₂ O	0,03
K ₂ O	0,09
S	0,12
C	0,84
PPC	8,8

* Exceto para o enxofre (S) que corresponde ao valor total.

O diagrama de difração de raios X para a amostra em estudo está mostrado na Figura 1.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas estão mostradas nas Figuras 2 e 3.

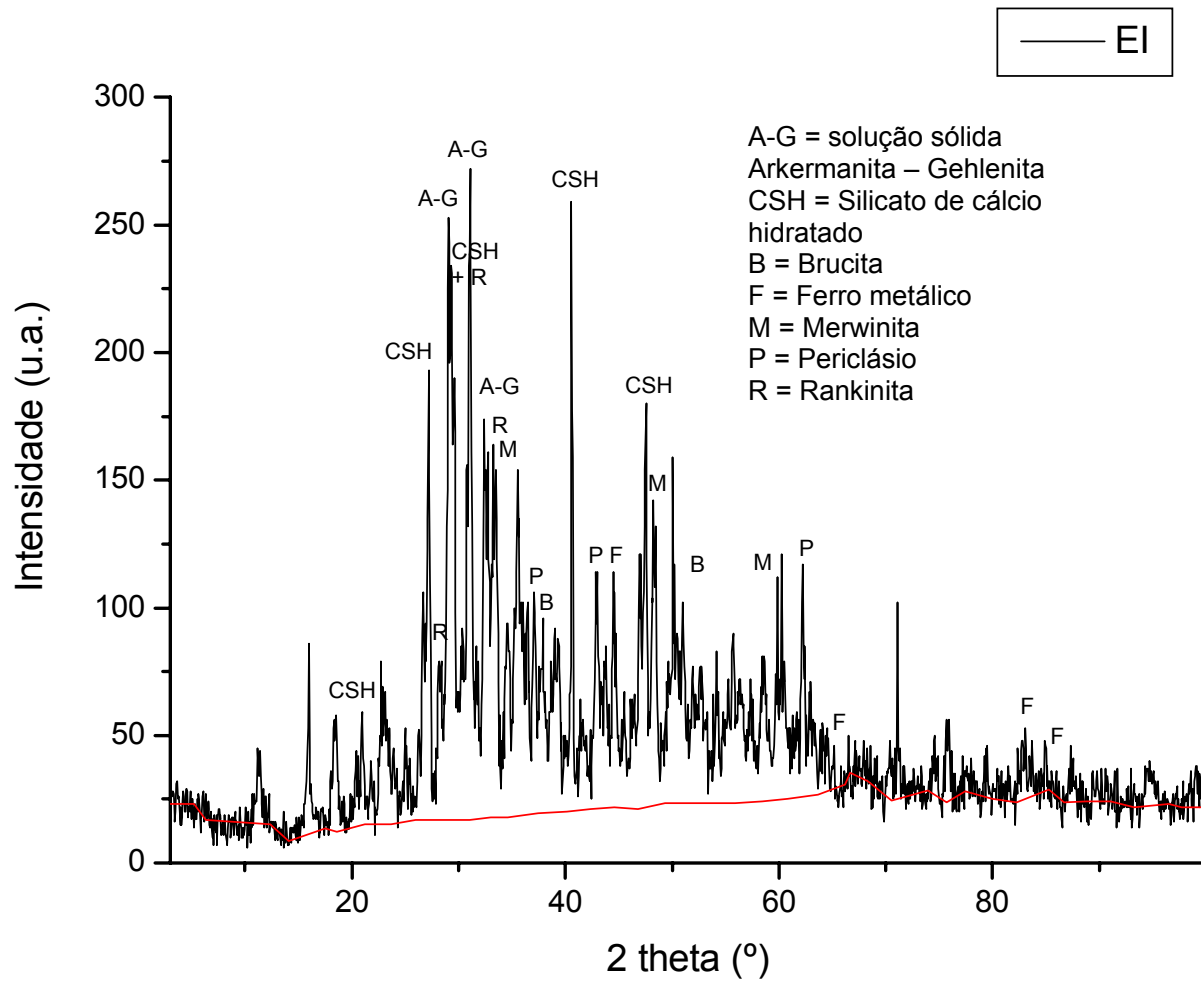


Figura 1 – Padrão de difração de raios X para a amostra em estudo.

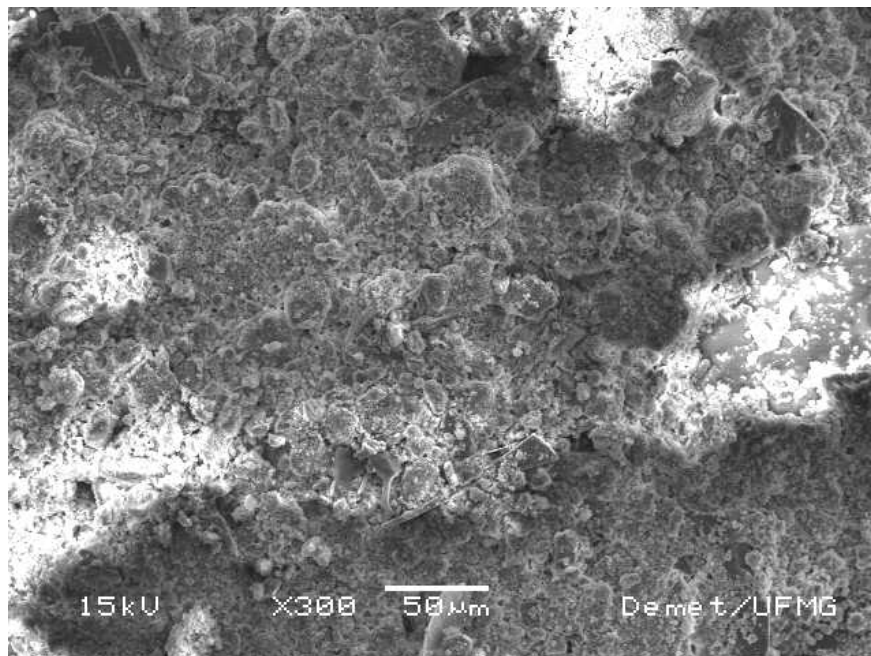


Figura 2 – Imagem do material em estudo ampliada 300x.

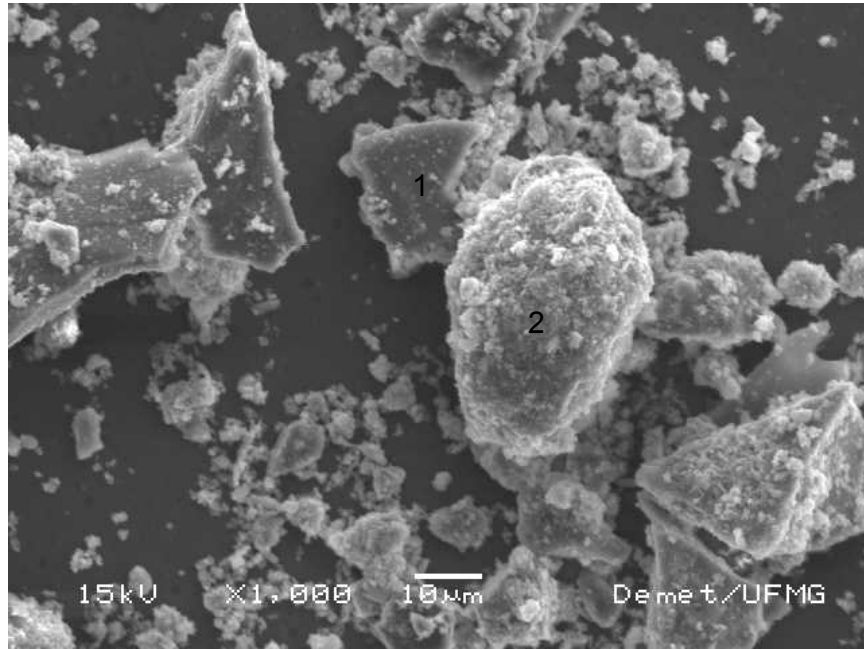


Figura 3 – Imagem do material em estudo ampliada 1000x.

Análise de espectroscopia de energia dispersiva geral realizada na amostra com ampliação de 300x está mostrada na Figura 4.

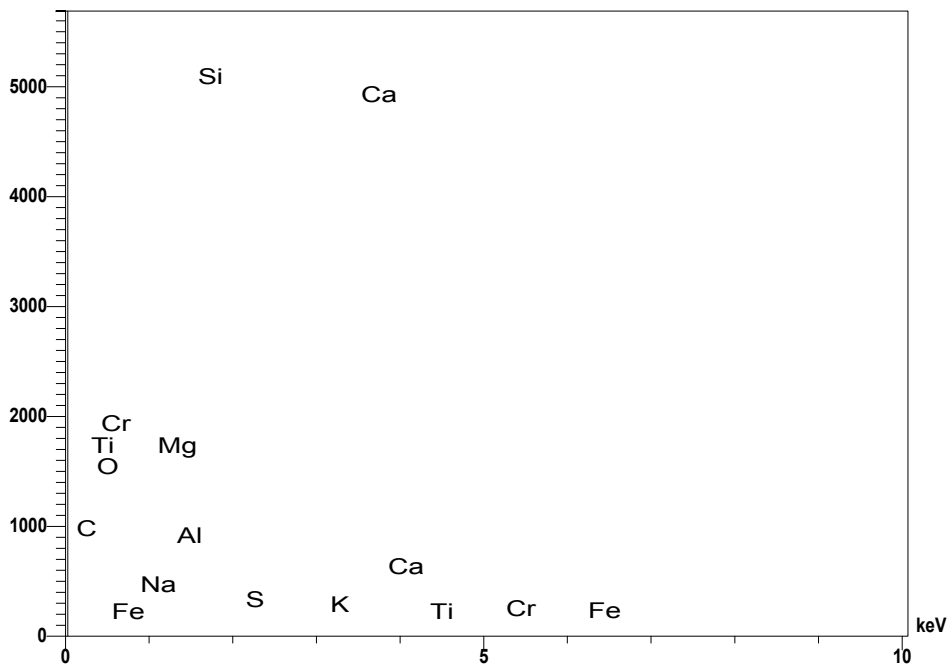


Figura 4 – Espectro de EDX geral para a amostra em estudo.

Discussões

Os resultados de fluorescência de raios X indicaram a presença dos elementos normalmente esperados considerando o processo siderúrgico de aço (Si, Ca, O, Fe e Mg). Os teores obtidos para o Cr apontam para a escória ser oriunda de processo de obtenção de ligas.

A composição da escória em estudo mostra elevados teores de CaO, MgO, Fe₂O₃ e S. Estes valores reforçam a origem de aciaria deste material, provavelmente operação de refino secundário. A avaliação da relação (CaO+MgO) / SiO₂ igual a 2,6 indica um material de caráter básico.

Os uso desta escória como agregado para concreto armado demanda um controle dos teores de enxofre. Os valores de S total estão dentro dos limites recomendados pela ASTM C989 (Standard Specification for Ground Granulated Blast-Furnace Slag for Use in Concrete and Mortars), isto é, inferior a 2,5%⁴.

A escória apresentou grande quantidade de picos correspondente à fases cristalinas. São verificados picos correspondentes à solução sólida gehlenita-akermanita (Ca₂Al₂SiO₇ – Ca₂MgSi₂O₇), merwinita (Ca₃MgSi₂O₈), rankinita (Ca₃Si₂O₇), silicato de cálcio hidratado (C-S-H), periclásio (MgO), brucita (Mg(OH)₂) e ferro metálico. A estimativa da porcentagem de fases não cristalinas resultou em um valor da ordem de 48%.

Esta predominância de material cristalino está associada ao processo usual de resfriamento. A taxa de resfriamento das escórias de aciaria é lenta permitindo a formação de compostos cristalinos em detrimento de material amorfo. As fases obtidas são consequência da composição da escória, mas são constituídas predominantemente de silicatos de cálcio e magnésio e óxidos de cálcio e magnésio livres.

No caso em estudo, observa-se que alguns dos compostos presentes se encontram na forma hidratada. Silicatos dicálcicos (C₂S), usuais componentes do cimento e da escória de aciaria, devido à sua reatividade com a água, apresentam-se hidratados (C-S-H). O periclásio (MgO) foi encontrado tanto na forma livre como na já hidratada, a brucita (Mg(OH)₂).

A presença de periclásio é um dos principais empecilhos químicos ao uso desta escória como agregado ou na pavimentação. A reação de hidratação deste material ocorre lentamente em presença de umidade e com aumento de volume, sendo responsável pela característica expansiva atribuída às escórias de aciaria. Esta reação expansiva e lenta, que pode levar anos para se manifestar, tem sido responsável por estas escórias serem muitas vezes rejeitadas para utilização em concreto asfáltico e como agregados. A norma japonesa de pavimentos prevê que se a expansibilidade da escória for inferior a 2,5% não existe perda de resistência no pavimento¹⁻³.

A imagem de microscopia eletrônica de varredura ampliada de 1000x mostra a presença de partículas com características de materiais vítreos, como pode ser verificada na partícula identificada como 1 na Figura 3, isto é uma textura suave da

superfície e contornos angulares. A partícula identificada como 2, ao contrário, apresenta formas arredondadas e superfície com textura mais rugosa, típicas dos materiais cristalinos. Estes resultados estão de acordo com as informações obtidas via XRD, que indica a presença de fases cristalinas e amorfas no material em avaliação⁵.

A análise de EDX indicou os mesmos principais componentes (Si e Ca), além de outros elementos importantes, Mg, Fe, S e Cr, já detectados via XRF.

Conclusões

A partir dos resultados obtidos, acredita-se que a escória em avaliação apresenta algum potencial para a utilização na indústria de pavimentação e agregados. Considera-se importante verificar previamente o potencial expansivo do magnésio livre presente. Além deste aspecto, características físicas (absorção de água e densidade) e mecânicas (abrasão, dureza, coeficiente de fricção, polimento) específicas para a aplicação também devem ser atendidas. Outro aspecto interessante seria avaliar a possibilidade de recuperação do Cr verificado neste material.

Referências Bibliográficas

- 1 CAIJUN, S.; QIAN, J. High performance cementing materials from industrial slags – a review. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 29, p. 195-207, 2000.
- 2 TURNER-FAIRBANK HIGHWAY RESEARCH CENTER. Steel Slag – Material Description. Disponível em: <<http://www.tfsrc.gov/hnr20/recycle/waste/ssa1.htm>> Acesso em: 07 de junho de 2004.
- 3 GOMES, A. M. Aplicação da Escória de Alto-Forno na Indústria da Construção Civil. In: JACOMINO, V. M. F.; CASTRO, L. F. A.; RIBEIRO, E. D. L.; LEÃO, M. M. D.; SOUZA, C. M. S.; GOMES, A. M.; ALMEIDA, M. L. B.; LOPES, L. E. F. **Controle Ambiental das Indústrias de Ferro-Gusa em Altos Fornos a Carvão Vegetal**. Belo Horizonte: Projeto Minas Ambiente, 2002. cap. 8, p. 199-238.
- 4 PAL, S. C.; MUKHERJEE, A.; PATHAK, S. R. Investigation of Hydraulic Activity of Ground Granulated Blast Furnace Slag in Concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p. 1481-1486, 2003.
- 5 ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Determinação do teor de escória granulada de cimento Portland de alto forno**. NBR 5754. Rio de Janeiro, 1977.

Abstract

The aim of this paper was the characterization of a steel slag in order to evaluate the use of this material as aggregate or in pavement industry. The samples were ground until 100% passing a 200 mesh sieve. The chemical elements were evaluated by XRF and chemical analyses by titration route were carried out to quantify the major constituents. XRD essays were conducted to crystallographic characterization. Also, XRD patterns allowed us an estimative of the amount of glassy phase on the sample. SEM images were also obtained for morphological evaluation of slag particles. Chemical results have indicated Si, Ca, Fe, and Mg as major chemical elements. High amount of Cr was also observed. The ratio of the mass of CaO plus MgO to the mass of SiO₂ were 2,6.. XRD patterns have indicated that slag consisted mainly of crystalline phases with some amount of glassy phases. We can conclude that the material evaluated could be used as aggregate and in pavement industry after further studies.

Key-words: refining steel slag, x-ray diffraction, scanning electron microscopy, aggregate