

ESTUDO PRELIMINAR DA INFLUÊNCIA DA ESCÓRIA LÍQUIDA NO TRANSPORTE DE CARBONO A 1.673 K¹

Alberto Eloy Anduze Nogueira²

Adolfo Pillihuaman Zambrano²

Cyro Takano³

Marcelo Breda Mourão³

Resumo

Este estudo preliminar tenta entender como a escória afeta o transporte de carbono durante a redução/carburização/fusão especialmente no caso aplicado a pelotas auto-redutoras. Em um cadinho de alumina foram depositadas três camadas de diferentes materiais. No fundo foi colocada uma camada de ferro analítico, na camada intermediária componentes formadores de escória, e na última camada coque de petróleo. Duas composições de elementos formadores de escória foram testadas: i) uma com temperatura *liquidus* estimada $\approx 1.573\text{K}$ (CaO 23,33%, SiO₂ 62,86% e Al₂O₃ 13,81% em massa) ii) Outra com a mesma composição porém com adição de 20% FeO. Ambas foram aquecidas a 1.673K por duas horas em atmosfera de argônio de 2NL/min. Ao resfriar, o cadinho foi cortado longitudinalmente para posteriores observações e análises. As camadas de escória e ferro foram analisadas no microscópio óptico, MEV e EDS. Os resultados mostraram que o transporte de carbono é menos dinâmico do que reportam alguns autores. Há uma indicação de que o transporte de silício e a viscosidade da escória afetam o transporte de carbono.

Palavras-chave: Pelotas de ferro carbono; Escória; Carburização; Silício.

PRELIMINARY STUDY OF THE LIQUID SLAG INFLUENCE FOR THE CARBON TRANSPORT AT 1673 K

Abstract

This preliminary study try to understand how the slag affects the carbon transport during reduction/carburization /melting, especially in the case applied to self-reducing pellets. In alumina crucible 3 layers of different materials were placed. At the bottom was placed one layer of analytic iron, at intermediary layer a slag forming components and at the upper layer of petroleum coke. Two compositions of slag forming components were tested: i) one with estimated *liquidus temperature* $\approx 1573\text{K}$, (CaO 23,33%, SiO₂ 62,86% and Al₂O₃ 13,81% in mass); ii) other with the same composition but with addition of 20% FeO. Both were heated at 1673 K by 2 hours in argon atmosphere of 2NL/min. After cooling the crucible was cut longitudinally for further observations and analysis. The iron and slag layers were analyzed by optical microscopy, MEV and EDS. The results showed that the carbon transport is much less dynamic than that reported by other authors. There was an indication that silicon transport and slag viscosity affect the carbon transport.

Key words: Iron carbon self-reducing pellets; Slag; Carburizing.

¹ Contribuição técnica ao 63º Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1º de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil

² Membro da ABM, pós-graduando do Depto. Eng. Metalúrgica e de Materiais da EP-USP

³ Membro da ABM, Professor Livre-Docente do Depto. Eng. Metalúrgica e de Materiais da EP-USP

1 INTRODUÇÃO

O fenômeno de carburação do ferro especialmente no caso de pelotas auto-redutoras não está totalmente esclarecido, como por exemplo, como afeta a escória no dito processo? Por este e outros motivos, este trabalho tem por objetivo estudar as diferentes hipóteses de como a escória afeta o transporte de carbono, especialmente no caso aplicado a pelotas auto-redutoras, e tenta verificar a aplicabilidade delas. Entre as diferentes hipóteses temos:

1.1 Transporte de Carbono por Gravidade

Em uma escória que contenha um óxido redutível pelo carbono, pode acontecer que o dito óxido seja reduzido e carburado, e que a partícula carburada seja transportada por efeito da gravidade até a interface escória metal, sendo assimilada pela fase metálica,⁽¹⁾ conforme Figura 1.

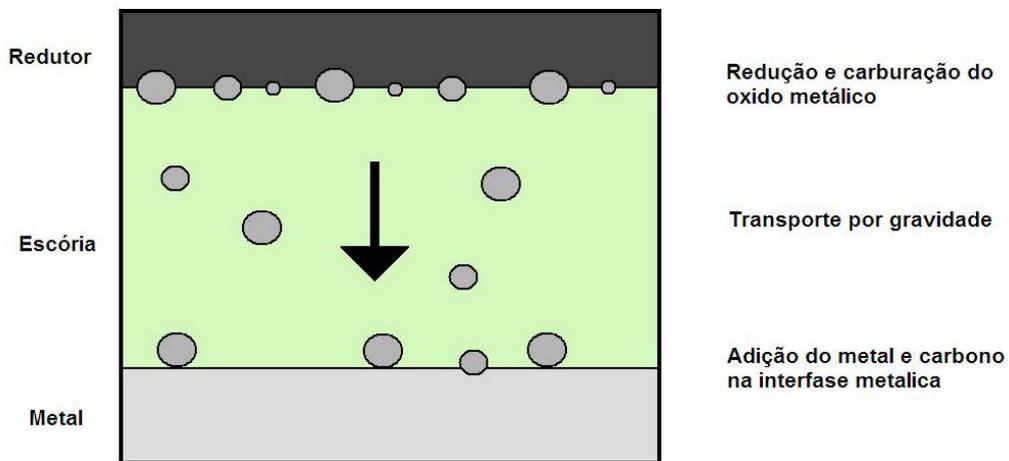


Figura 1. Transporte de carbono por gravidade.

1.2 Transporte de Carbono por Efeito Marangoni

Ohno⁽²⁾ concebeu uma interessante experiência, na qual se colocava uma amostra de grafita e ferro metálico separados por uma amostra de escória, a qual continha entre 10 a 40% em massa de FeO. O seu objetivo era simular as condições da zona coesiva de alto-forno.

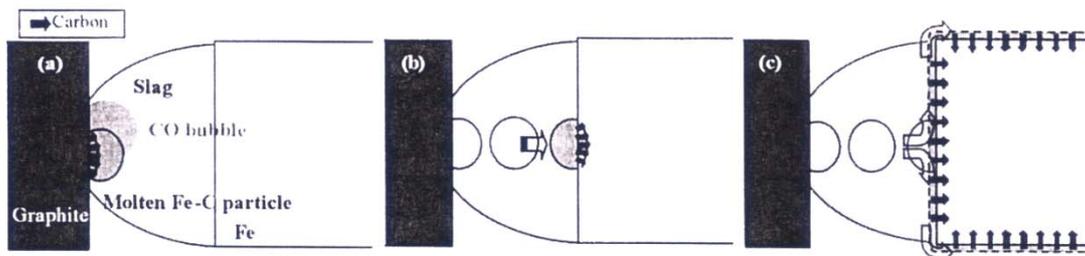


Figura 2. Processo de carburação por efeito Marangoni.⁽²⁾

A explicação é que: quando o óxido de ferro contido na escória entra em contato com o carbono sólido, o mesmo é imediatamente reduzido e formam-se uma

partícula de Fe e uma bolha de CO, como mostra a Figura 2 (a). A partícula de Fe é simultaneamente carburada pelo carbono e se liquefaz na interface escória-carbono. A partícula líquida de Fe-C é transportada da interface escória-carbono para a interface escória-ferro devido ao fluxo de escória baseado na diferença de tensão superficial (efeito Marangoni) como é mostrado na Figura 2 (b). A partícula líquida de Fe-C coalesce imediatamente na superfície do ferro e o carbono se difunde como indicado na Figura 2 (c). O ferro reduzido se carburaria continuamente pela repetição desta seqüência. A concentração de carbono na interface ferro-escória nas fases iniciais do processo estaria na faixa de 0,3% em massa.

1.3 Transporte de Carbono por Escórias Carburadas

Em condições altamente redutoras, como por exemplo, em fornos elétricos de redução ou em fornos de aciaria elétrica, pode-se formar carboneto de cálcio pela reação



O carboneto de cálcio, que funde aproximadamente a 2.300°C, pode dissolver apreciáveis quantidades de outros óxidos diminuindo sua *temperatura liquidus*. Por isso o CaC₂ e CaO formam uma mistura eutética com aproximadamente 50% em massa de CaO que funde a aproximadamente 1.800°C.⁽³⁾ Além disso Shanahan e Cooke⁽⁴⁾ reportaram que uma mistura eutética e com adição de aproximadamente 10% de Al₂O₃ abaixa essa temperatura para 1.620°C. Os mesmos autores encontraram que entre 1.400°C e 1.500°C uma escória com 50% CaO e 50% Al₂O₃ é capaz de dissolver só 0.6% em massa de CaC₂, de onde se tem que a solubilidade do CaC₂ no sistema CaO-Al₂O₃-SiO₂ é baixa. O que normalmente é chamado de escória carburada é provavelmente uma emulsão de escória de silicato e carboneto fundido, com consideráveis quantidades de óxidos dissolvidos.

As reações de carbonetação mais prováveis dependendo da composição da escória são mostradas com suas respectivas equações de energia livre de Gibbs e temperatura de equilíbrio (atividade unitária) na Tabela 1.

Tabela 1. Dados termodinâmicos sobre a formação de carbonetos.⁽⁵⁾

Reação química	Energia livre de Gibbs (kcal)	Temperatura de equilíbrio
CaO+3C=CaC ₂ +CO	109750-51,81T	2118,32K (1845,32°C)
2Al ₂ O ₃ +9C=Al ₄ C ₃ +6CO	592250-269,68T	2196,12K (1923,12°C)
SiO ₂ +3C=SiC+2CO	152160-84,69T	1796,67K (1523,67°C)

1.4 Barreiras Físicas

Em condições normais, o carbono possui baixa solubilidade na escória. Para poder ser transportada através da escória, precisa de um meio de transporte, o qual é fornecido por meio de um óxido redutível. Diversos estudos mostram, em forma indireta, que quando a escória carece de um óxido redutível, ou pior ainda, não atinge a temperatura *liquidus*, a tendência é a de impedir a carbonetação, agindo como barreira física.⁽⁶⁾

1.5 Barreiras de Silício

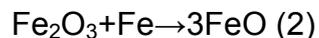
Para explicar o fenômeno de por que as cinzas do coque atrapalham a carburação nos processos siderúrgicos, foram realizadas experiências e foi detectado que a sílica em condições adequadas é reduzida a silício, o qual difunde na fase metálica. Este silício gera uma camada que, por ter afinidade negativa com o carbono, aumenta a atividade deste no ferro, dificultando a carburação⁽⁷⁾ como mostra a Figura 3.



Figura 3. Barreira a carburação pelo silício dissolvido.

2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Preparou-se uma escória com temperatura *liquidus* $\approx 1573\text{K}$ (1300°C) com composição: CaO 23,33%, SiO_2 62,86% e Al_2O_3 13,81% em massa misturando-se cal com sílica e alumina analíticas, previamente secas. Para obter o FeO misturou-se pó de ferro analítico, (-100 *mesh*) com hematita (Fe_2O_3) em quantidades estequiométricas conforme a reação 2 e a mistura foi mantida a 1373K durante 1 hora em atmosfera de argônio.



Na primeira experiência depositou-se pó de ferro analítico no fundo de um cadinho de alumina e sinterizou-se à temperatura de 1673K (1.400°C) em atmosfera de argônio a 2NL/min. Posteriormente, depositou-se uma camada de escória, sem FeO, aquecendo a 1.673 K (1.400°C). Este procedimento prosseguiu-se até conferir que a camada de escória cobria inteiramente a fase metálica. Depositou-se uma camada de coque de petróleo acima da camada de escória, conforme a figura 4. Nestas condições, procedeu-se a aquecer lentamente para evitar a fratura do cadinho por aquecimento irregular. Manteve-se o arranjo a 1.673 K (1.400°C) durante 2 horas, em atmosfera de argônio a 2NL/min. Resfriou-se lentamente o cadinho, eliminou-se com água e álcool o coque de petróleo, e cobriu-se a escória com resina, a fim de protegê-la. Obteve-se melhor resultado quebrando cuidadosamente o cadinho que

tentar cortá-lo com a serra de diamante. A amostra foi encapsulada em baquelite, preparada metalograficamente, coberta com ouro, e analisada por MEV e EDS. A segunda experiência foi igual a da primeira, com a diferença de que a escória continha 20% em massa de FeO .



Figura 4. Representação esquemática da experiência.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

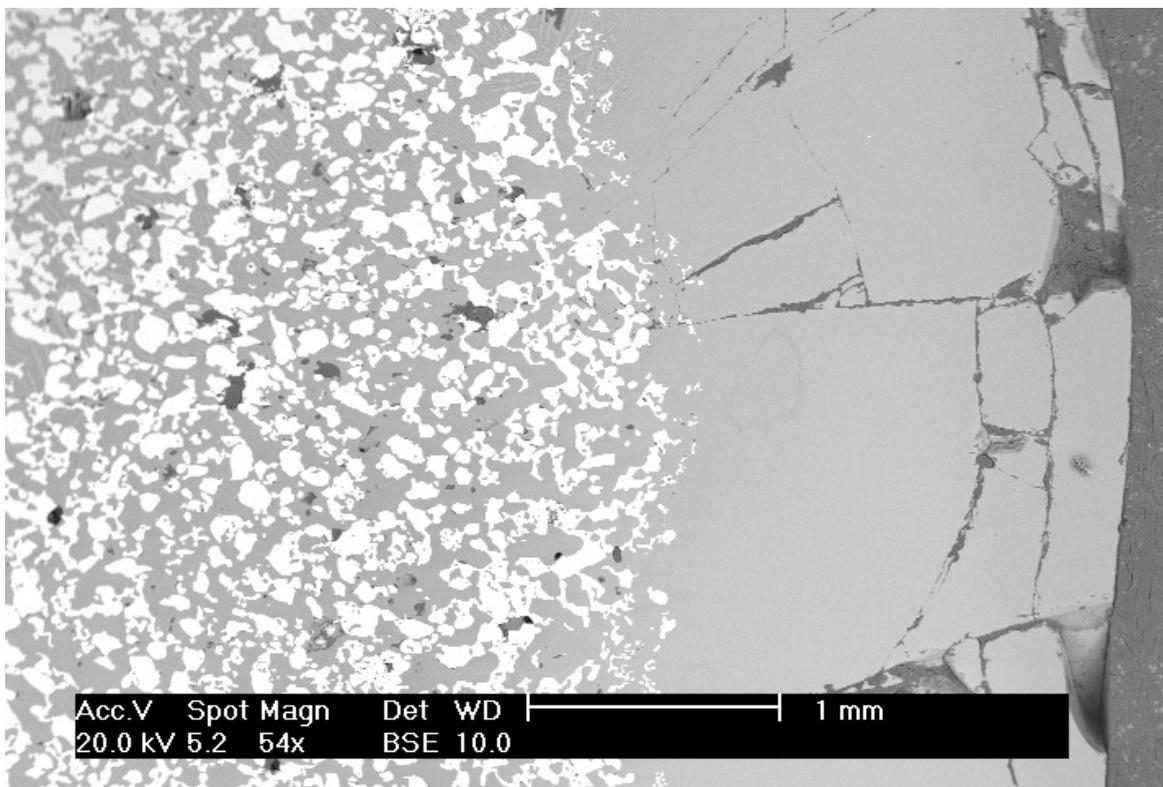


Figura 5. MEV de elétrons retro espalhados mostrando a camada de escória com FeO a direita e a camada de ferro sinterizado a esquerda.

Na Figura 5 pode-se observar a experiência realizada com escória contendo FeO. A camada de escória tem uma espessura aproximada de 2 mm, valendo lembrar que o menisco gerado pelo contato da escória líquida na parede do cadinho gera uma pequena diferença de altura na escória. Observa-se que as partículas de ferro próximas à interface com a escória não apresentam sinais aparentes de fusão (por exemplo, coalescimento ou globulização) o que pode indicar que não atingiram sua temperatura *liquidus*. Ao observar a camada de ferro sinterizado, observa-se que ela é muito porosa, dando inclusive a indicação de que a escória penetra dentro dos poros. Em princípio, isto foi um erro experimental, já que se pretendia gerar uma

interface continua para medir o avanço do carbono no ferro, porém possivelmente tenha gerado um efeito positivo, já que se criou uma grande superfície específica, produzindo certos perfis de composição adiante analisadas

Na figura 6 tem-se a experiência realizada com escória sem FeO. A camada de escória mede aproximadamente 3 mm de espessura. Na superfície do ferro sinterizado aparentemente não há sinais de fusão (como no caso anterior), pelo que se interpreta que a fase metálica não atingiu sua temperatura *liquidus*.

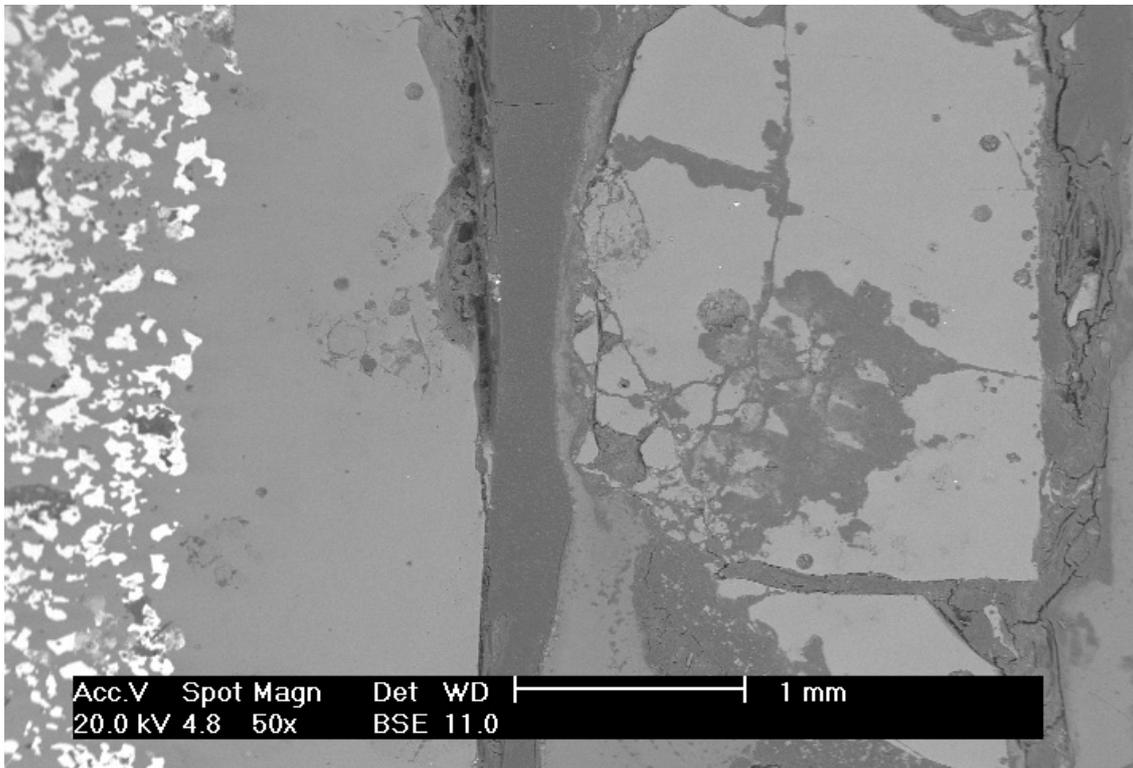


Figura 6. MEV de elétrons retro espalhados mostrando a camada de escória sem FeO a direita e a camada de ferro sinterizado a esquerda.

A localização dos pontos analisados por EDS é mostrada na Figura 7, o que permitiu levantar o perfil de composições da escória e do metal.

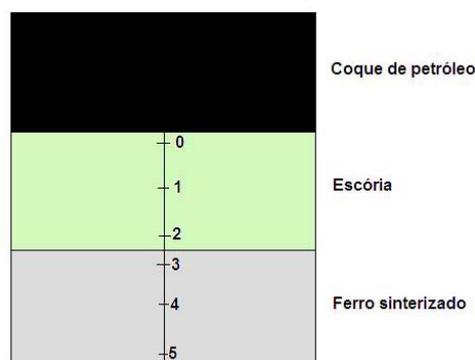


Figura 7. Localização dos pontos de amostragem.

O EDS realizado no ponto 5 na amostra com FeO pode ser observado na Figura 8.

Pode-se observar que apesar de estar longe da interface metal-escória, detecta-se a presença dos componentes da escória, o que aponta uma infiltração pelas bordas da fase metálica ou por capilaridade através da porosidade do ferro sinterizado.

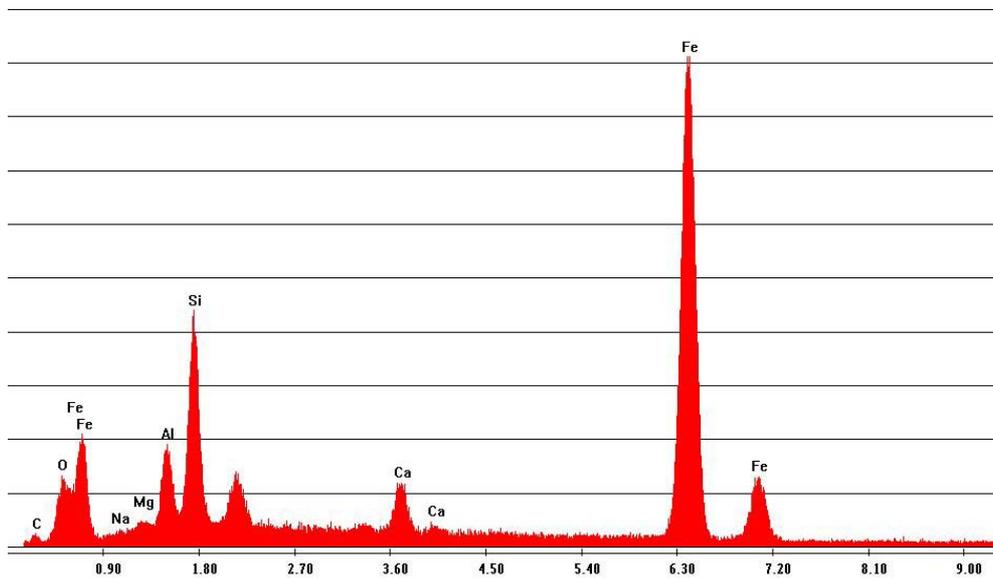


Figura 8. EDS no ponto 5 da amostra com FeO.

Na Figura 9 tem-se o EDS realizado no ponto 5 da amostra sem FeO. Como no caso anterior, detecta-se a presença da escória longe da interface metal-escória, porém em menor concentração, possivelmente por esta escória possuir maior viscosidade, como será mostrado posteriormente.

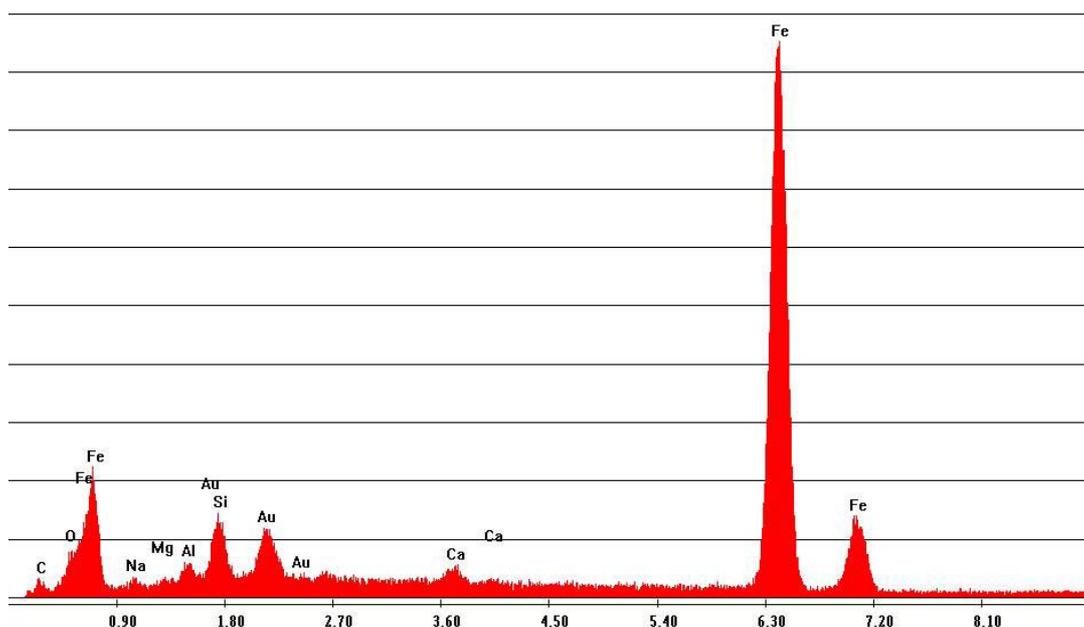


Figura 9. EDS no ponto 5 da amostra sem FeO.

O EDS é um método que apresenta problemas na correta detecção a quantificação do carbono. Porém, é possível detectá-lo indiretamente, pelas variações que ele gera em elementos sensíveis a sua presença. Ao realizar-se o EDS nos pontos 0, 1 e 2, conforme mostrado na Figura 7, e se levantar um perfil de composição dos elementos na escória (com 20%FeO), conforme a Figura 10.

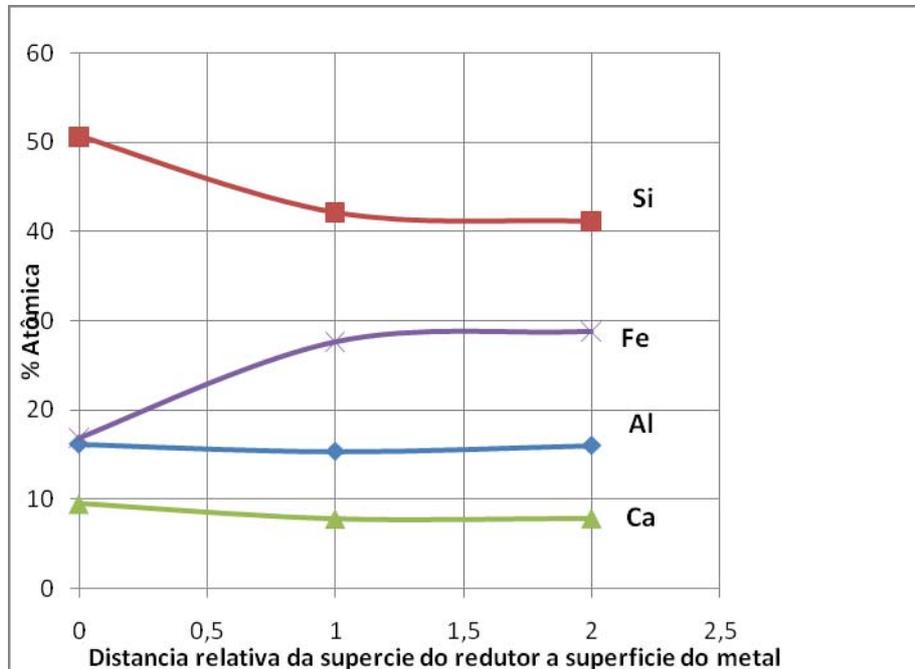


Figura 10. Perfil de composição em % atômica de acordo com a posição para os elementos presentes na escória contendo FeO.

Da Figura 10 desprende-se que a concentração de Fe decai na interface escória-redutor, o que pode indicar que o ferro foi reduzido e transportado por gravidade, já que se ficasse perto da interface a concentração de ferro não decairia tanto, aumentando as probabilidades de que a hipótese do transporte de carbono por gravidade esteja certa, porém com esta experiência é precipitado garantir o transporte de carbono por esta via. Chama a atenção o fato de que apesar da experiência ter durado 2 horas a 1.673 K (1.400°C) e a viscosidade ser relativamente baixa, o transporte de FeO indica ser lento como mostrado na figura 10, onde verifica-se que a velocidade de redução na interface e C/escória é maior que o transporte difusivo do FeO para esta interface.. A possibilidade de ter-se algum tipo de transporte seja de ferro ou carbono, por efeito Marangoni fica totalmente descartada, pelo menos nestas condições, pelo fato de que as concentrações de Fe próximos à interface redutor/escória e à interface escória/metálica apresenta uma sensível diferença (Figura 10).

Pode ser verificado na Figura 10 que o perfil de silício decai em direção à interface metálica. Isto implicaria que o ferro está absorvendo silício, o que poderia dar credibilidade a hipótese da barreira de silício, que estabelece que a sílica é reduzida pelo carbono formando provavelmente carboneto de silício e ao atingir a interface metálica se difundiria para o ferro. O aumento de silício no ferro aumenta atividade de C atrapalhando a carburação. A Tabela 2 mostra os teores de silício no ferro, onde na escória com 20%de FeO houve um aumento maior de Si. Estes resultados conduzem a seguintes inferências: i) houve transporte de Si; e ii) houve um maior transporte com escória de menor viscosidade mesmo sendo oxidante

Tabela 2. Concentração do Si no ferro.

Escória	% Atômica de Si no metal
CaO 23,33% SiO ₂ 62,86% Al ₂ O ₃ 13,81%	0,46
Igual ao anterior mais 20% de FeO.	0,79

Quando se analisa o perfil de concentração de elementos na experiência da escória sem FeO (Figura 11), tem-se que nenhum dos elementos presentes teve uma variação significativa, incluindo o silício. A explicação possível para este comportamento se comparado com a experiência com 20% FeO na escória é a grande diferença nas viscosidades. A escória sem FeO possui uma viscosidade 50 vezes maior que a escória com FeO como mostrado na Tabela 3.

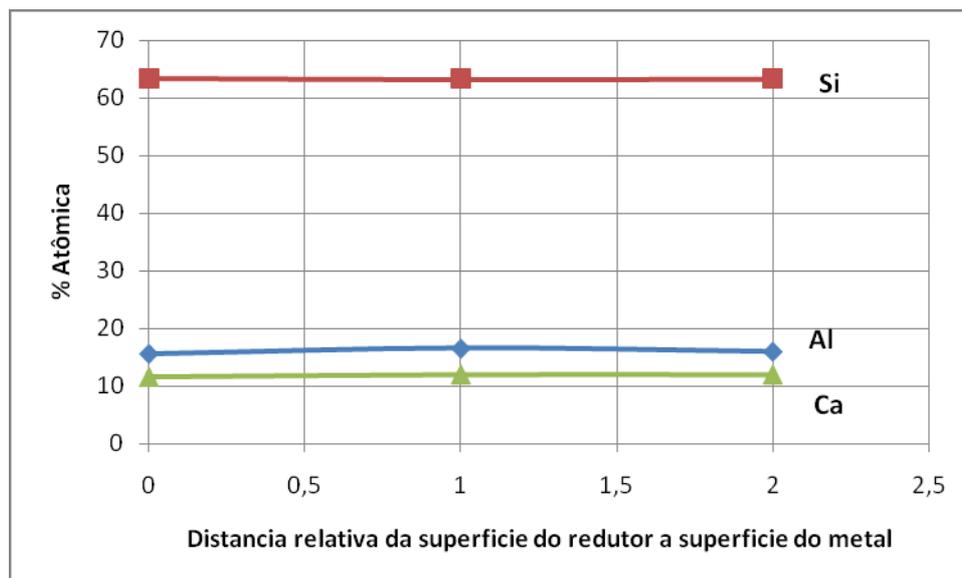


Figura 11. Perfil de composição em % atômica de acordo com a posição para os elementos presentes na escória sem FeO.

Tabela 3. Viscosidades e temperatura de referência das escórias em estudo.⁽⁸⁾

Escória	Viscosidade (poise)	Temperatura de referência
CaO 23,33% SiO ₂ 62,86% Al ₂ O ₃ 13,81%	1000	1673 K (1400°C)
Igual ao anterior mais 20% de FeO.	20	1573 K (1300°C)

4 CONCLUSÕES

- A transferência de ferro e carbono não acontece por efeito Marangoni nas condições estabelecidas neste estudo.
- A redução de sílica com formação de carboneto pode ser um mecanismo de transporte tanto de Si como de C, mesmo em escória oxidante.
- O Transporte de FeO na escória sem agitação é um processo difusivo.
- O transporte de FeO é extremamente lento nas condições deste estudo.
- A escória de alta viscosidade, sem FeO, não apresentou variações percentuais dos componentes contidos nela, entre as interfaces carbono/escória e escória/metalo.

Agradecimentos

Agradece-se a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) processo n° 03/02404-0, e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) processo n° 141980/2005-2 pelos auxílios prestados.

REFERÊNCIAS

- 1 Pillihuaman, A. Takano, C.; Nogueira, A.; Mourão, M.; Iguchi, Y; Chromites reduction reaction mechanism in Carbon-Chromites composite agglomerates at 1773 K. ISIJ, Japan, 2007, n.11,1585-1589.
- 2 Ohno, K.; Hino, M. Kinetic analysis of iron carburization during smelting reduction. In: Science and technology of innovative ironmaking for aiming at energy half consumption. ISIJ, Japan, November, 2003, 17-20.
- 3 Rosenqvist, Terkel. Principles of extractive metallurgy, second edition, Mc Graw-Hill, 1983 USA cap 11.2,pag 303
- 4 Shanahan, C; Cooke F.;; J. appl. Chem., 4: 602 (1954).
- 5 Elliot, J; Gleiser, M. Ramakrisna, V. Thermochemistry of steelmaking, vol 2; Ed. AISI, Addison-Wesley publ. Co. Inc., 1963.
- 6 Nogueira, A. Mourão, M. Takano, C. Estudo do processo de redução e fusão de pelotas auto-redutoras no intervalo entre 1573 a 1673 K, 59° congresso anual da ABM-Internacional, 19 de julho de 2004, São Paulo-SP-Brasil, 114-124.
- 7 McCarthy, F; Sahajwalla, J; Hart, J; Saha-Chaudhury, N; Influence of ash on interfacial reactions between coke and liquid iron. Metallurgical and materials transactions B, October, 2003, vol. 34B, 573-580.
- 8 Committee for Fundamental Metallurgy. Slag Atlas. Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Germany, Dusseldorf, 1981.