

# ANÁLISE DO GRAU DE CRISTALINIDADE DA ESCÓRIA DA ARCELORMITTAL TUBARÃO

Silva, M. F.<sup>1\*</sup>; Orlando, M. T. D.<sup>1</sup>; Dieguez, A. C. O.<sup>2</sup>; Moreira, R. F. T.<sup>2</sup>; Magalhães, D. C.<sup>3</sup>; Martins, J. B. R.<sup>3</sup>.

1 Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, E.S., Brasil.

2 ArcelorMittal Tubarão, Serra, E.S., Brasil.

3 Global R&D Brazil – ArcelorMittal, Serra, E.S., Brasil

\* e-mail: marllon.1@hotmail.com

## Resumo

Com o objetivo de analisar o grau de cristalinidade da escória de alto forno, foram coletadas quatro amostras oriundas da empresa ArcelorMittal Tubarão. As amostras foram posteriormente maceradas e passadas por uma peneira de 100  $\mu\text{m}$ , para que fossem analisadas pelo método de difração de raios X. Com o resultado desta análise de difração, identificou-se que o material possuía uma grande quantidade de fase amorfa (cerca de 90% da amostra) e, a partir da subtração desta fase, obteve-se a fase cristalina, correspondendo a 10% da escória. O amorfo é composto, em quase sua totalidade, por dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) e óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ), e a parte cristalina do material é composta basicamente por quatro tipos de componentes ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ). Futuros estudos serão feitos para determinar se o resultado trata-se de um caso geral ou se ocorreu especificamente no lote analisado.

## Abstract

In order to analyze the degree of crystallinity of blast furnace slag, four samples were collected from Arcelor Mittal Tubarão. The samples were then macerated and passed through a 100  $\mu\text{m}$  sieve so that they could be analyzed by the X-ray diffraction method. With the result of this diffraction analysis, it was identified that the material had a large amount of amorphous phase (around 90% of the sample) and, from the subtraction of this phase, the crystalline phase, corresponding to 10% of the slag, was obtained. Amorphous is composed almost entirely of silicon dioxide ( $\text{SiO}_2$ ) and calcium oxide ( $\text{CaO}$ ), and the crystalline part of the material is composed basically of four types of components ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ). Future studies will be conducted to determine whether the result is a general case or whether it occurred specifically in the analyzed batch.

Keywords: Amorphous, Crystal, Slag, X-ray diffraction.

## 1. Introdução

Escórias básicas são utilizadas nas indústrias de aglomerantes há décadas, sendo que, em 1862 (em Troisdord – França) Eugene Langen realizou os primeiros ensaios que se tem notícia sobre a granulação das escórias (vitrificadas), comprovando

que a partir destas escórias básicas, moídas e misturadas com cal hidráulica advinha um material que não possuía a qualidade do cimento Portland, porém já superava os sistemas que utilizavam apenas cal como ligante.<sup>[1]</sup>

Essa escória utilizada como aglomerante é um coproduto do processo siderúrgico, onde tem-se a

transformação do minério e coque em ferro gusa e posteriormente em aço. A fabricação deste ferro gusa é realizada em unidades industriais chamadas Altos-Fornos, nas quais se reduz os óxidos contidos nos minerais de ferro e separa-se as impurezas que os acompanha.<sup>[2]</sup>

A fusão das impurezas do minério de ferro, juntamente com a adição de fundentes (calcário e dolomita) e as cinzas do coque (carvão mineral), dão origem à produção da escória. Quando fundida, a escória apresenta insolubilidade e menor densidade que o ferro gusa. Como consequência, ela irá sobrenadar no ferro gusa, facilitando a sua retirada do alto forno através dos canais, sendo então encaminhada para um local de resfriamento.<sup>[2]</sup>

A composição química das escórias de alto forno obtidas sob a forma granular tem como principal constituinte o óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) e óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ), que correspondem a aproximadamente 97,3% do total da escória. Pode-se dizer que as escórias de alto forno são rochas metamórficas tipo silicíticas, levemente ácidas, com significativo teor de óxidos de cálcio e magnésio.<sup>[2][3]</sup>

Na tabela 1, observa-se a composição química da escória da ArcelorMittal Tubarão. Já na tabela 2 tem-se um exemplo de composição química da escória, que foi caracterizada pelo Centro de Nanotecnologia da Universidade Técnica de Ostrava, na República Tcheca. Comparando as tabelas, pode-se afirmar que a quantidade dos óxidos de ambas as escórias, apresentam proporções semelhantes em massa.

Tabela 1: Composições químicas típicas das escórias de alto forno ArcelorMittal Tubarão

Materiais	Unidade de Medida	Resultado da determinação
CaO	%	41,6
MgO	%	7,95
$\text{SiO}_2$	%	33,65
$\text{Al}_2\text{O}_3$	%	12,42

Fonte: Moreira (2006).  
Nota: Dados adaptados pelo autor.

Tabela 2: Composições químicas típicas das escórias de alto forno da Universidade Técnica de Ostrava

Materiais	Unidade de Medida	Resultado da determinação
CaO	%	36,3
MgO	%	11,7
$\text{SiO}_2$	%	42,5
$\text{Al}_2\text{O}_3$	%	6,8
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	%	0,18
$\text{SO}_3$	%	1,56
$\text{K}_2\text{O}$	%	0,36
Cl	$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	156,6
Sr	$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	377,3
Ba	$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	834,7

Fonte: Václavík (2012).  
Nota: Dados adaptados pelo autor.

As propriedades fundamentais das escórias dependem da hidraulicidade, ou seja, da capacidade ou não de alguns de seus óxidos reagirem em meio saturado, formando sais insolúveis e estáveis. Esta por sua vez depende de sua composição química e principalmente da sua forma de obtenção, seja no estado sólido amorfo resfriado ou no estado sólido cristalino resfriado.<sup>[1]</sup>

A composição mineralógica da escória de alto forno, varia de acordo com o tipo de resfriamento. Quando é submetida ao resfriamento rápido, a escória será de composição majoritariamente amorfa, neste caso está apta para ser utilizada como aditivos ou ligantes hidráulicos que, devido ao seu comportamento termodinâmico instável e hidraulicamente latente pode ser ativada. Quando o resfriamento ocorre de forma lenta, a constituição será majoritariamente cristalina, apta para ser utilizada como agregado. Isso ocorre devido à carência das propriedades hidráulicas e estabilidade termodinâmica.<sup>[1]</sup>

Em suma, a característica mais importante da escória usada como aglomerante é a sua capacidade hidráulica potencial. Desta forma ela possibilita que, quando moída e em contato com a água, a escória endureça, podendo substituir parte do clínquer Portland, na fabricação de cimentos compostos.<sup>[2]</sup>

## 2. Método Experimental

Com o objetivo de analisar o grau de cristalinidade da escória de alto forno, foram coletadas quatro amostras oriundas da empresa ArcelorMittal Tubarão. As amostras foram posteriormente maceradas e peneiradas em 100  $\mu\text{m}$ , para que assim, o material passante na peneira fosse analisado pelo método de difração de raios X.

Essa escória em forma de pó foi analisada por difração de raios X, com o uso da máquina Rigaku, modelo Ultima IV. A radiação usada na difração foi a de cobre (Cu K-alpha) e seu comprimento de onda de 0.15420nm, passo de 0.02°, tempo de 2s e potência de 800kw. Essa radiação do cobre iluminou as amostras e então foi obtido o padrão em função da difração.

Avaliando o padrão de difração, identificou-se que o material possuía uma grande quantidade de fase amorfa, representando cerca de 90% em massa da amostra. Porém, para descobrir a composição do restante da amostra, foi feita a subtração do padrão da fase amorfa, obtendo-se assim um padrão residual relacionado à fase cristalina, que corresponde à 10% em massa da escória.

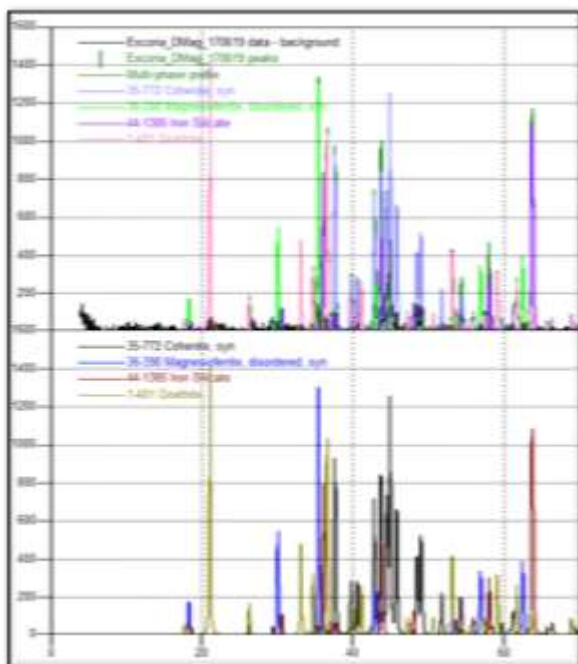


Figura 1: Resultado da análise de difração de raios X da escória

Na figura 1 tem-se o resultado da análise de difração de raios X na escória. Na primeira parte tem-se a amostra total, contendo a fase amorfa e cristalina. Com a subtração do padrão da fase amorfa é obtida a segunda parte do gráfico, que revela apenas a parte cristalina da escória. A difração de raios X foi feita com o ângulo  $2\theta$  variando de 0° até 140°, porém com intuito de facilitar a visualização dos resultados, o ângulo  $2\theta$  foi ajustado variando de 0° até 70°, tendo em vista que essa mudança não influencia na interpretação da análise de difração, uma vez que, nesta faixa identifica-se as principais informações.

## 3. Resultados e Discussão

A partir da análise dos dados da difração de raios X, pode-se verificar (Fig. 01) que os materiais que compõem a fase cristalina da escória são a Cohenita, conhecida também como Cementita, Magnesioferrita, Silicato de ferro e Goethita. As tabelas 3, 4, 5 e 6 mostram de forma detalhada os parâmetros dos materiais da fase cristalina.

Tabela 3: Parâmetros da Cohenita/Cementita

A Cohenite, syn	
Formula	Fe <sub>3</sub> C
Pdf Number	35-772
Figure of Merit	34%
Total Peaks	49
Peaks Matched	33
New Matches	33
Strong Unmatched	0
Peak Shift	0
Scale Factor	0.739721
Concentration	Not available

Tabela 4: Parâmetros da Magnesioferrita

B Magnesioferrite, disordered, syn	
Formula	Mg Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Pdf Number	36-398
Figure of Merit	23%
Total Peaks	25
Peaks Matched	9
New Matches	8
Strong Unmatched	0
Peak Shift	0
Scale Factor	0.296087
Concentration	Not available

Tabela 5: Parâmetros do Silicato de Ferro

C Iron Silicate	
Formula	Fe <sub>2</sub> Si O <sub>4</sub>
Pdf Number	44-1385
Figure of Merit	14%
Total Peaks	9
Peaks Matched	6
New Matches	2
Strong Unmatched	0
Peak Shift	0
Scale Factor	0.0456147
Concentration	Not available

Tabela 6: Parâmetros do Goethita

D Goethite	
Formula	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ! H <sub>2</sub> O
Pdf Number	1-401
Figure of Merit	14%
Total Peaks	20
Peaks Matched	8
New Matches	7
Strong Unmatched	0
Peak Shift	0
Scale Factor	0.141155
Concentration	Not available

Duas discussões devem ser feitas através dos resultados obtidos na análise detalhada do padrão de difração de raios X. A primeira, acerca da importância do grau de cristalinidade da escória. Considerando a redução da quantidade de amorfo, e consequente redução da reatividade total da escória, fator importante no uso da mesma como aglomerante, é importante um estudo detalhado com o objetivo de verificar a recorrência destes resultados ou aleatoriedade dos mesmos, pois a variação do grau de cristalinidade está relacionada com a velocidade de resfriamento da escória fundida. Concluindo, pode-se associar que estes resultados podem estar indicando a ocorrência de mudanças nos parâmetros de produção da escória. Uma segunda discussão importante baseia-se na possibilidade do uso destes materiais cristalinos em outras aplicações tecnológicas, sendo necessário, no entanto, a confirmação da representatividade dos resultados obtidos.

## 4. Conclusão

Conclui-se que através da análise do padrão de difração de raios X da escória, identificou-se que o material possuía uma grande quantidade de fase amorfa (cerca de 90% em massa da amostra) e, a partir da subtração desta fase, obteve-se a fase cristalina, correspondente a 10% em massa da escória. O amorfo é composto, em quase sua totalidade, por dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>) e óxido de cálcio (CaO), sendo que a parte cristalina do material é composta basicamente por quatro tipos de componentes (Fe<sub>3</sub>C, MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>!H<sub>2</sub>O) já detalhados neste trabalho.

Futuros estudos serão feitos para determinar se o resultado obtido trata-se de um caso geral ou ocorreu especificamente no lote analisado. Além disso, é preciso verificar a variação do grau de cristalinidade, com o objetivo de identificar flutuações deste valor em outras amostras.

## 5. Agradecimentos

Os autores agradecem a ArcelorMittal Tubarão e a Global R&D Brazil – ArcelorMittal pelo apoio e contribuição no desenvolvimento da pesquisa.

## 6. Referências

- [1] MOREIRA, C. C.. Características e Desempenho da Escória de Alto Forno como Agregado para Utilização em Camadas Granulares de Pavimento, 2006. 37ª Reunião Anual de Pavimentação, 11º Encontro Nacional de Conservação Rodoviária, 37ª RAPV/11º ENACOR, N°103, Goiânia-GO, 2006.
- [2] THOMAZ, E. C. S.. Escória de Alto Forno – Parte 1 – Fabricação. Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro-RJ.
- [3] VÁCLAVÍK, V.; DIRNER, V.; DVORSKÝ, T.; DAXNER, J.. The Use of Blast Furnace Slag, 2012. Metalurgia 51 (2012) 4, p. 461-462