

UTILIZAÇÃO DE ESCÓRIAS DA PRODUÇÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS NA OBTENÇÃO DE MATERIAIS VÍTREOS E VITROCERÂMICOS

Marley Anúciação Magella

Humberto Gracher Riella

Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Mecânica, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Cx. Postal 476, CEP: 88040-900, Florianópolis, SC, Brasil. E-mail: marley@pg.materiais.ufsc.br e riella@enq.ufsc.br

Resumo

Este trabalho tem como objetivo descrever a obtenção de materiais vítreos e vitrocerâmicos a partir do subproduto da recuperação metálica em escórias de aços inoxidáveis. O subproduto, rico em CaO, teve sua composição ajustada em relação aos óxidos de Si e Al. Desta forma, o diagrama pseudo-ternário CaO-Al₂O₃-SiO₂ no plano 5% MgO pôde ser utilizado na determinação das fases cristalinas. A caracterização microestrutural foi obtida por difratometria de raios-X e microscopia eletrônica de varredura. As transformações térmicas do vidro e a determinação da sua temperatura de cristalização foram verificadas por análise térmica diferencial. A presença de Cr₂O₃ na mistura, composto inerente as escórias de aços inoxidáveis contribuiu para a tendência de cristalização volumétrica e superficial apresentada pelo vitrocerâmico. Os cristais desenvolvidos apresentaram tamanho médio de 3 µm.

Palavras-chave: Escória, Materiais vítreos, Vitrocerâmicos, Anortita, Diopsita

1. INTRODUÇÃO

Pesquisas recentes mostraram que na siderurgia brasileira são gerados 650 kg de resíduos no fluxo produtivo para cada tonelada de aço produzida (Silva, 1999). Desse total, 75% correspondem às escórias de alto-forno (redução) e de aciaria (refino) (Ribeiro, 1998).

As primeiras (de alto-forno), há mais de um século vem sendo utilizadas na produção de cimento, constituindo sua aplicação predominante. As escórias de aciaria apresentam o inconveniente da expansão por umidade devido a presença da cal que é utilizada nas etapas de refino e permanece na mesma sem reagir ao final do processo. Desta forma, de acordo com a aplicação a que se destinam, como por exemplo pavimentação de rodovias ou como lastro ferroviário, são necessários de 3 a 12 meses para que ocorra a estabilização, o que torna sua utilização inviável.

Com o objetivo de aproveitar ao máximo os metais contidos nas escórias, reutilizando-os nos processos produtivos, reduzindo o custo das matérias-primas e evitando a exploração de recursos naturais, algumas siderúrgicas contam com o processo de recuperação metálica em escórias.

Nesse processo, até 99% dos metais contidos nas escórias podem ser recuperados, dentre eles estão o níquel e o cromo. Como subproduto desse processo, obtém-se uma massa de óxidos “isenta” de metais.

Até recentemente, as aplicações para o subproduto eram como corretivo de solo, agente neutralizador de águas ácidas, cobertura diária de depósitos de lixo municipal e fertilizante, além das aplicações na construção civil, como aterro, bases de estrada e matéria-prima de blocos de concreto. A caracterização do subproduto (Magella, 1999) mostrou sua potencialidade para utilização como matéria-prima na obtenção de materiais vítreos e vitrocerâmicos.

Para aplicação do vidro na obtenção de vidrados para a indústria cerâmica, o seu coeficiente de dilatação de $85.10^{-7}^{\circ}\text{C}^{-1}$ mostrou-se inadequado, uma vez que segundo Maynard (1980), o coeficiente de dilatação de um vidrado cerâmico varia de 30 a $70.10^{-7}^{\circ}\text{C}^{-1}$. No entanto, de acordo com Agosti (19--) esse valor de coeficiente de dilatação permite sua utilização como esmaltes para substratos metálicos, como chapas de ferro e ferro fundido.

O vitrocerâmico obtido do subproduto apresentou tendência a cristalização volumétrica e superficial, possibilitando sua aplicação onde é exigido resistência mecânica superficial e volumétrica, caso de esmaltes e suportes cerâmicos, respectivamente.

2. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

O material estudado, subproduto da recuperação metálica em escórias de aços inoxidáveis apresentava considerável teor de CaO, conforme pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1. Composição nominal, em óxidos do subproduto

Óxidos	%*
SiO ₂	27,75
Al ₂ O ₃	6,96
Fe ₂ O ₃	1,34
CaO	45,23
Na ₂ O	< 0,01
K ₂ O	0,11
MnO	1,41
TiO ₂	0,59
MgO	10,02
P ₂ O ₅	0,03
Cr ₂ O ₃	2,58
ZrO ₂	0,14
Perda ao Fogo	3,85

* percentual em massa

Com o objetivo de obter a fase anortita na cristalização, e considerando a composição do subproduto foi utilizado o diagrama CaO-Al₂O₃-SiO₂ com 5% MgO para a determinação da formulação vítrea. Além disso, duas matérias-primas de baixo custo (areia e feldspato) foram adicionadas ao subproduto para acertar os percentuais de SiO₂ e Al₂O₃ e aumentar o teor de óxidos fundentes, como K₂O e Na₂O. Na Tabela 2 é apresentada a composição química das

matérias-primas adicionadas ao subproduto. A composição química quantitativa das matérias-primas foi determinada por Fluorescência de Raios-X.

Na determinação da formulação vítrea, primeiramente os compostos do sistema ternário CaO-Al₂O₃-SiO₂ foram tomados como únicos presentes nas matérias-primas, conforme Tabela 3.

Com os dados da Tabela 3 estimou-se as porcentagens necessárias das matérias-primas de forma que a composição a ser estudada ficasse localizada no campo da anortita. A composição estudada foi de 62,51% SiO₂, 15,76% Al₂O₃ e 21,63% CaO, e as porcentagens das matérias-primas que levaram a essa posição foram: 38% do subproduto, 53% de feldspato e 9% de areia.

Tabela 2. Composição em óxidos do feldspato e da areia utilizados neste trabalho

Óxidos	Feldspato m (%)	Areia m (%)
SiO ₂	66,49	81,74
Al ₂ O ₃	18,90	7,51
Fe ₂ O ₃	0,04	1,73
CaO	0,08	1,35
Na ₂ O	3,07	0,30
K ₂ O	11,20	3,60
P.F.	-	2,44

Tabela 3. Porcentagens de SiO₂, Al₂O₃ e CaO como únicos componentes do sistema

Óxidos	% nas Matérias-primas		
	Subproduto	Feldspato	Areia
SiO ₂	34,71	77,80	90,22
Al ₂ O ₃	8,71	22,10	8,29
CaO	56,58	0,10	1,49
% Total	100	100	100

A Tabela 4 mostra a composição da mistura considerando a participação dos compostos que se apresentavam em porcentagem maior ou igual a 1. Os valores entre parênteses correspondem ao resultado da análise química quantitativa realizada na mistura.

Tabela 4. Composição das matérias-primas, considerando os óxidos com porcentagem maior ou igual a 1.

Óxidos	Matérias-Primas			Σ na mistura (%)
	38% subprod.	53% feldspato	9% areia	
SiO ₂	10,54	35,24	7,36	53,14 (53,89)
Al ₂ O ₃	2,64	10,02	0,68	13,34 (13,16)
CaO	17,19	0,04	0,12	17,35 (16,40)
MgO	3,81	-	-	3,81 (4,14)
Fe ₂ O ₃	0,51	-	0,16	0,67 (0,76)
MnO	0,54	-	-	0,54 (0,40)
Cr ₂ O ₃	0,98	-	-	0,98 (0,73)
Na ₂ O	-	1,63	-	1,63 (1,65)
K ₂ O	-	5,94	0,32	6,26 (6,61)
TiO ₂	-	-	-	(0,30)
P ₂ O ₅	-	-	-	(0,10)

O diagrama da Figura 1 mostra o ponto correspondente a formulação estudada e a área (triângulo hachurado) correspondente à influência dos componentes das matérias-primas que se apresentavam em porcentagem igual ou superior a 1%.

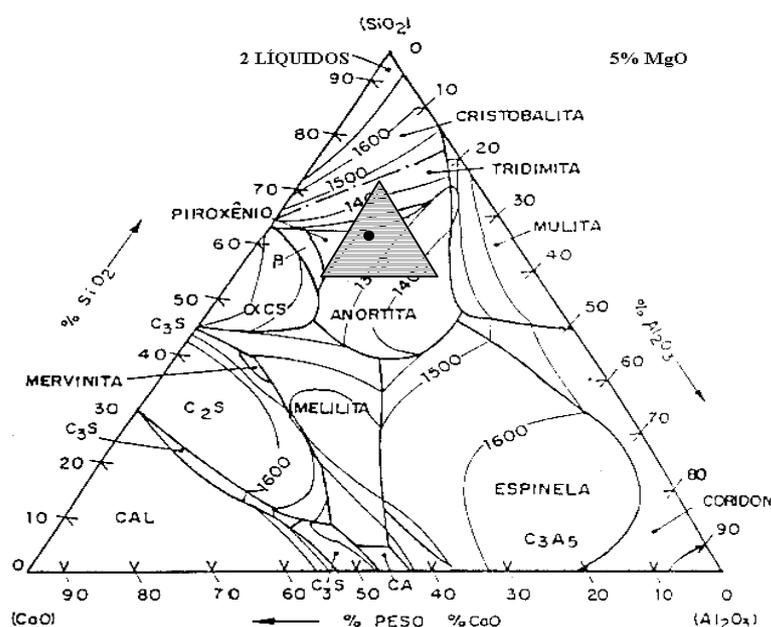


Figura 1. Diagrama ternário identificando o ponto e a região de trabalho (Folgueras)

As frações 38% do subproduto, 53% de feldspato e 9% de areia foram homogeneizadas em misturador tipo Y.

A temperatura de início de fusão da mistura foi determinada pelo ensaio de Análise Térmica Diferencial (ATD) NETZSCH com uma taxa de aquecimento de 20°C/min.

Os corpos de prova para os ensaios de ATD e dilatométrica foram cortados no ISOMET com disco diamantado de baixa concentração. As dimensões dos corpos de prova para ATD foram 3 x 3 x 3 mm e massa de 28 a 32 mg. Os corpos de prova para dilatométrica foram cortados nas dimensões de 3 x 3 x 15 mm.

A fusão da mistura foi feita em forno elétrico a 1450 e 1500°C/2h em cadinho de alumina, sendo a massa vítrea vertida numa placa de aço inoxidável e prensada com um acessório do mesmo material da placa.

Para análise microscópica, os corpos de prova foram embutidos em resina acrílica, lixados, polidos, atacados com solução de ácido fluorídrico concentração 1% e então recobertos com uma fina camada de ouro.

Para determinação da temperatura de cristalização do vidro, um corpo de prova foi submetido ao ensaio de ATD à taxa de 20°C/min e em seguida, realizou-se um tratamento térmico na temperatura de cristalização determinada.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A formulação utilizada na obtenção da massa vítrea era composta de 38% do subproduto, 53% de feldspato e 9% de areia. A mistura assim composta foi submetida a ensaio de ATD, onde se obteve temperatura de início de fusão da ordem de 1226°C.

Tendo como base o resultado da ATD da mistura, realizou-se uma fusão a 1450°C. Dois fatores influenciaram na realização da fusão a essa temperatura: a natureza da matéria-prima principal (subproduto) e a composição da mistura. Pela natureza do subproduto, foi considerado o fato de que seu comportamento em temperaturas elevadas era desconhecido. Em outros trabalhos realizados utilizando escórias siderúrgicas, a massa vítrea apresentava-se efervescente durante a permanência na temperatura de patamar. Pelo lado da composição da mistura, levou-se em consideração o fato de que a mistura era composta de 8,26% dos óxidos fundentes Na₂O e K₂O, além de 16,40% de CaO, óxido que segundo Maynard (1980), em temperaturas superiores a 1100°C atua como fundente.

A massa vítrea obtida a 1450°C num patamar de 2 horas não apresentou viscosidade suficiente para vazamento. Pela composição da mistura mostrada na Tabela 4, observa-se que as porcentagens de SiO₂ e Al₂O₃ somam 67,05%, o que segundo Oliveira (1998) contribui para a elevação da temperatura de fusão do sistema.

A viscosidade apresentada pela massa vítrea a 1450°C indicava que um pequeno acréscimo na temperatura proporcionaria viscosidade adequada para vazamento. Foi realizada então uma fusão a 1500°C, onde se obteve massa vítrea homogênea e com viscosidade suficiente para vazamento.

A natureza vítrea do corpo de prova pode ser observada no difratograma mostrado na Figura 2, em que se verifica ausência de picos definidos.

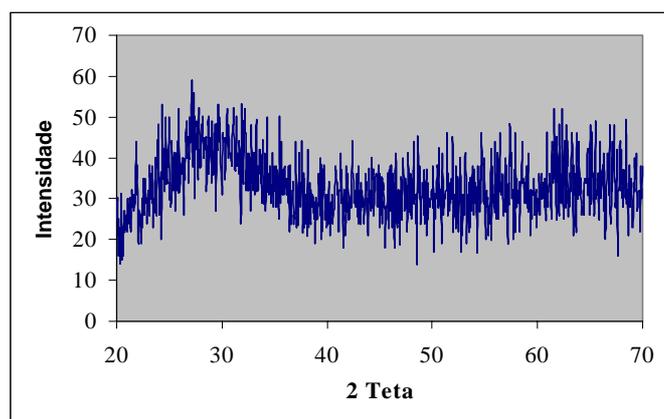


Figura 2. Difratometria de raios-X do vidro

O resultado do ensaio de dilatação realizado no vidro mostrou que o mesmo apresenta coeficiente de dilatação térmica de $85 \cdot 10^{-7} \text{°C}^{-1}$. Para aplicações cerâmicas em que os coeficientes de dilatação variam de 30 a $70 \cdot 10^{-7} \text{°C}^{-1}$ (fritas para a produção de vidrados) o valor do coeficiente de dilatação do vidro é considerado inadequado, uma vez que os vidrados cerâmicos devem apresentar coeficiente inferior ao do substrato cerâmico para que o mesmo se mantenha sob compressão, evitando defeitos do tipo gretamento.

O resultado do ensaio de ATD realizado apresentou uma temperatura de cristalização para o vidro de 1051°C.

Com o objetivo de analisar as fases e o tipo de cristalização (volumétrica e superficial) que poderiam desenvolver nesse vidro, o mesmo foi submetido a um tratamento térmico na temperatura de cristalização determinada por ATD durante 1 hora.

Observando a micrografia apresentada na Figura 3 (a), verifica-se a presença de uma frente de cristalização (superficial) com espessura de aproximadamente 20 μm . A estrutura desenvolvida pelos cristais é do tipo dendrítica, e os cristais da superfície apresentam-se na forma colunar. Segundo Colpaert (1959), junto à superfície, o eixo do cristal orientado normalmente a ela desenvolve-se mais do que os outros em consequência dos eixos laterais esbarrarem com aqueles provindos dos cristais vizinhos. Desta forma, os eixos com orientação normal a superfície desenvolvem-se livremente. Mais ao centro, longe da superfície e sem obstáculos para seu desenvolvimento, a forma dos cristais é mais ou menos equiaxial. A medida do tamanho dos cristais foi feita tomando como base o eixo de maior comprimento, apresentando variação de 3 a 20 μm .

Na micrografia apresentada na Figura 3 (b) observa-se maior volume de cristais, distribuídos uniformemente, apresentando estrutura dendrítica do tipo equiaxial, e tamanho médio de 3 μm . Segundo Davies (1970), a morfologia dendrítica apresentada pelos cristais é característica de vitrocerâmicos obtidos a partir de escórias siderúrgicas do sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$, para temperatura de cristalização de 950°C.

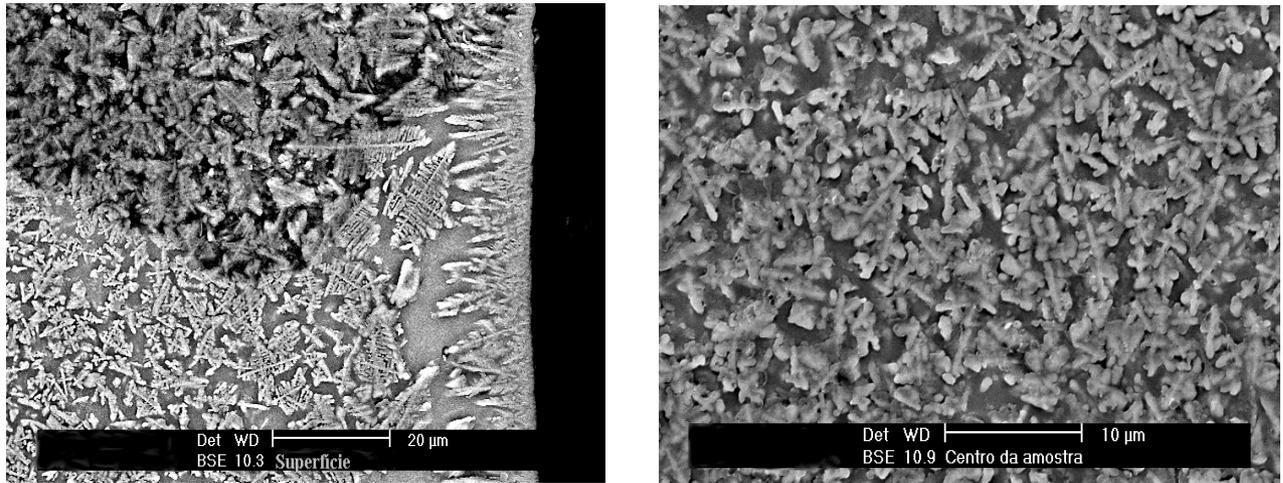


Figura 3. Micrografias do vidro após cristalização - tendência a cristalização volumétrica e superficial, (a) superfície da amostra e (b) centro da amostra

Pela análise das micrografias apresentadas na Figura 3, pode-se observar uma tendência à cristalização volumétrica e superficial. De acordo com os estudos de Shelestak (1978), a porcentagem mínima de Cr_2O_3 proporciona cristalização volumétrica em vidros do sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$. Ainda sobre a influência do Cr_2O_3 na cristalização volumétrica verificada, Trunaev, citado por Marghussian (1998) considerou esse óxido como o agente nucleante mais adequado para a cristalização de vidros baseados em escórias. Marghussian (1998), assim como Vogel citado por Neves (1997) verificou que a combinação do Cr_2O_3 com os compostos Fe_2O_3 e TiO_2 (mesmo em pequenas porcentagens) age como nucleante em vidros do sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$ favorecendo a cristalização volumétrica.

Pela análise do difratograma, Figura 4, as principais fases identificadas foram anortita ordenada – $\text{CaAl}_2\text{SiO}_8$ (JCPDS - 41-1486), diopsita – $\text{Ca}(\text{Mg,Al})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$ (JCPDS - 41-1370) e diopsita - $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ (JCPDS – 19-0239). As propriedades de resistência mecânica e química e excelente resistência à abrasão mostram a importância dessas fases na obtenção de materiais vitrocerâmicos (Davies, 1970), (Neves, 1997) e (Oliveira, 1998). Também, foram identificadas as fases minoritárias: silicato de alumínio e cálcio – $\text{Ca}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$ (JCPDS – 23-0105), silicato de alumínio e cálcio – $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ (JCPDS – 25-1456), silicato de alumínio e cálcio – $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (JCPDS – 05-0528), silicato de sódio e alumínio – NaAlSiO_4 (JCPDS – 33-1203), forsterita – MgSiO_4 (JCPDS – 34-0189), safirina – $\text{Mg}_{3,5}\text{Al}_9\text{Si}_{1,5}\text{O}_{20}$ (JCPDS – 11-0598) e silimanita – Al_2SiO_5 (JCPDS – 10-0369).

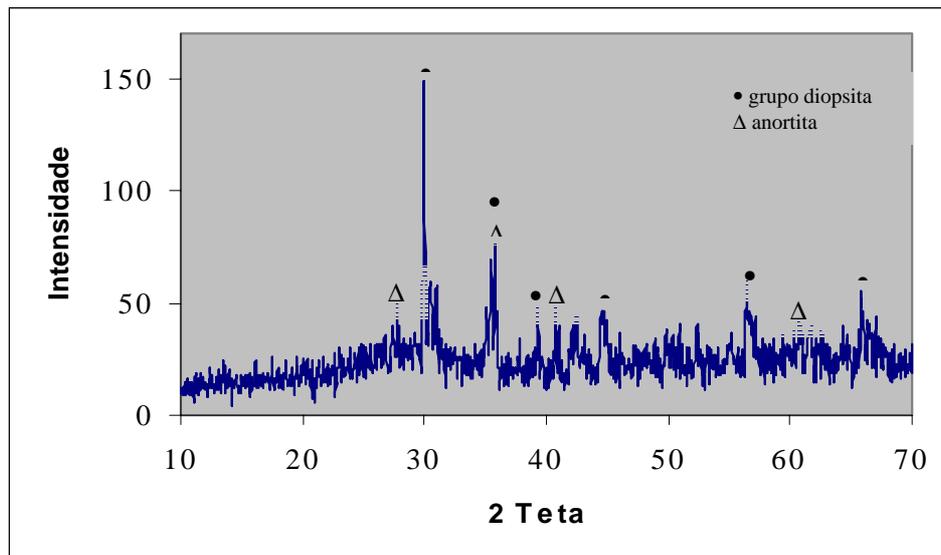


Figura 4. Difractometria de raios-X do vitrocerâmico

Esses resultados mostram a possibilidade de obtenção de materiais vítreos e vitrocerâmicos a partir do subproduto da recuperação metálica em escórias de aços inoxidáveis. A presença do Cr_2O_3 na mistura, inerente das escórias de aços inoxidáveis pode ter sido o responsável pela tendência a cristalização volumétrica apresentada pelo vitrocerâmico. Essa característica mostra a versatilidade do vitrocerâmico quanto a aplicações em que são exigidas resistência mecânica superficial (esmalte cerâmico) ou volumétrica (suporte cerâmico).

4. CONCLUSÕES

Alguns aspectos importantes foram observados com a realização dos experimentos:

- ⇒ o devido ajuste de composição tornou possível a obtenção de materiais vítreos e vitrocerâmicos a partir do subproduto da recuperação metálica em escórias de aços inoxidáveis;
- ⇒ o coeficiente de dilatação térmica do vidro obtido a partir do subproduto, a princípio, mostrou inadequado para sua utilização na obtenção de fritas cerâmicas em um substrato cerâmico. Porém, pode ser utilizado como esmalte para materiais cujo coeficiente de dilatação seja superior a $95 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, como por exemplo chapas de ferro ou de ferro fundido;
- ⇒ o vitrocerâmico apresentou tendência à cristalização do tipo volumétrica e superficial, com predominância da cristalização volumétrica, que pode ter sido favorecida pela combinação dos compostos Cr_2O_3 , Fe_2O_3 e TiO_2 que são utilizados como agentes nucleantes;
- ⇒ foi observado maior volume de cristais no centro do corpo de prova do vitrocerâmico, distribuídos uniformemente e com tamanho médio de $3 \mu\text{m}$;
- ⇒ as principais fases identificadas foram anortita e diopsita.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem às empresas Companhia Aços Especiais Itabira – ACESITA e Bermix do Brasil pelo fornecimento do material para estudo. À CAPES, FAPEU e FEESC pelo auxílio financeiro.

6. REFERÊNCIAS

- Agosti, G., 19--, “Vidrados e Esmaltes”, Ferro Enamel do Brasil S.A., São Paulo, Brasil, pp. 24-34.
- Colpaert, H. C., 1959, “Metalografia dos Produtos Siderúrgicos Comuns”, Ed. Edgar Blücher, São Paulo, Brasil, 412p.
- Davies, M. M., Kerrison, B. Gross, W. E., *et al.*, 1970, “Slagceram: a Glass Ceramic from Blast-Furnace Slag”, Journal of the Iron and Steel Institute, pp. 348-370.
- Folgueras, M. V., 1999, Autor e título desconhecidos.
- Magella, M. A., 1999, “Desenvolvimento de Materiais Vítreos e Vitrocerâmicos a partir de Escórias da Produção de Aços Inoxidáveis”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, S.C., Brasil, 81p.
- Marghussian, V. K., Arjomandnia, S., 1998, “Effect of Cr₂O₃ on Nucleation of SiO₂-Al₂O₃-CaO-MgO-(R₂O, Fe₂O₃, TiO₂) Glass Cermic”, Physics and Chemistry of Glasses, Vol. 39, n° 4, pp. 246-251.
- Maynard, D. C., 1980, “Ceramic Glasses”, Union Brothers Limited, London, 97p.
- Neves, E., 1997, “Obtenção de Materiais Vitrocerâmicos a partir de Cinzas Volantes de Carvão Mineral”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, S.C., Brasil, 73p.
- Oliveira, A. P. N., Alarcon, O. E., 1998, Vitro-cerâmicos: Características, Propriedades e Aplicações Industriais”, Cerâmica Informação, n° 1, Nov./Dez.. Brasil.
- Ribeiro, L. D., Neto, F. A. O., 1998, “Técnicas de Processamento Mineral e Práticas Metalúrgicas Aplicadas ao Tratamento de Resíduos Sólidos Industriais”, Tecbahia, Revista Baiana de Tecnologia, Vol. 13, n° 3, pp. 146-152.
- Silva, M. J., 1999, “O Lixo que Vira Aço”, Metalurgia e Materiais, Vol 55, n° 486, pp. 144-150.
- Trunaev, V. E., 1984, (9), pp. 4.
- Vogel, W., 1985, “Crystallization of Glasses”, Chemistry of Glass.