



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA

DAVI DUARTE NOGUEIRA SAMPAIO

DETERMINAÇÃO DAS FASES PRESENTES EM AMOSTRA DE SÍNTER
PRODUZIDO EM USINA SIDERÚRGICA ATRAVÉS DE MICROSCOPIA
ELETRÔNICA DE VARREDURA

FORTALEZA

2018

DAVI DUARTE NOGUEIRA SAMPAIO

DETERMINAÇÃO DAS FASES PRESENTES EM AMOSTRA DE SÍNTER PRODUZIDO EM
USINA SIDERÚRGICA ATRAVÉS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Monografia apresentada ao curso de Engenharia Metalúrgica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de bacharel em Engenharia Metalúrgica.

Orientador: Prof. Dr. –Ing. Jeferson Leandro Klug.

FORTALEZA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S182d Sampaio, Davi Duarte Nogueira.

Determinação das fases presentes em amostra de sínter produzido em usina siderúrgica através de microscopia eletrônica de varredura / Davi Duarte Nogueira Sampaio. – 2018.

47 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia Metalúrgica, Fortaleza, 2018. Orientação: Prof. Dr. Jeferson Leandro Klug.

1. Sínter. 2. SFCA. 3. Hematita. I. Título.

CDD 669

DAVI DUARTE NOGUEIRA SAMPAIO

DETERMINAÇÃO DAS FASES PRESENTES EM AMOSTRA DE SÍNTER PRODUZIDO EM
USINA SIDERÚRGICA ATRAVÉS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Monografia apresentada ao curso de Engenharia Metalúrgica no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Metalúrgica.

Aprovada em: ____/____/____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. –Ing. Jeferson Leandro Klug (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Profa. Dra. Janaina Gonçalves Maria da Silva Machado
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Engenheiro Diego Bortoloti de Almeida Lima
Companhia Siderúrgica do Pecém (CSP)

A Deus.

Aos meus pais, Sebastião Nogueira Sampaio e
Fatima Maria Soares Nogueira.

AGRADECIMENTOS

Agradeço acima de tudo a Deus e a Jesus Cristo.

Agradeço ao meu pai, Sebastião Nogueira Sampaio. Mais que um pai é um grande amigo e tutor. Da mesma forma a minha amada mãe, Fatima Maria Soares Nogueira que é um exemplo, agradeço o carinho, preocupação e torcida por mim.

Agradeço a minha esposa Maria Erronizia de Souza Mendonça, pelo companheirismo, amor e atenção e Keliana.

Ao Prof. Dr. -Ing. Jeferson Leandro Klug pela orientação e ensinamentos no laboratório.

Agradeço à Central Analítica-UFC/CT-INFRA/MCTI-SISNANO/Pró-Equipamentos CAPES.

Aos professores participantes da banca examinadora Jeferson Leandro Klug, Janaína Gonçalves Maria da Silva Machado e ao Engenheiro Diego Bortoloti de Almeida Lima pelo tempo. E aos professores do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais pelos ensinamentos e experiências repassadas.

Aos meus irmãos Ana Paula Sampaio, Rubens Sampaio, Jackeline Sampaio, Alexandre Sampaio, Cristiano Sampaio, Rafael Sampaio, Geisa Sampaio e Samuel Sampaio. A toda a família estimada Nogueira e Sampaio.

Aos educadores Gualter Marques de Lima Neto do Colégio Nossa Senhora do Carmo e Ir. Lucila Porto do Colégio Nossa Senhora das Graças.

Agradeço fortemente aos amigos feitos durante o tempo de faculdade, pelas orientações, ajuda, estudos e descontração: Luis Antonio, Bruno Fontenele, Vinicius Moraes, José Rubson, Isaac Maia, José Anazildo, José Rogério, Lênin Fidelis, Felipe Pires, Raphael Neco, Paulo Victor, Renato Evangelista, Gustavo Sabóia, Francisco Narain, Raylene, Francisco Antônio, Raimundo Caraúba, Cicero Targino, Fabiano Lima, Dyego Irineu, Mário Leitão, Magno Brito, Diego Dias, Alessandro Gums, Jefferson Vieira, Yuri Maia, aos demais e a tia do RU.

Aos amigos: Alisson Victor, Dandara Lima, Edison Amarante, Felipe Queiroga, Guilherme, Jovilson Junior, Luan Cartaxo, Mauro Filho e Ramon David.

“Não desista de um sonho só por causa do tempo que ele vai levar pra se realizar. O tempo vai passar de qualquer maneira.”

Earl Nightingale.

RESUMO

O sinter de minério de ferro é uma das matérias primas para a produção do aço e para ser carregado no alto-forno deve atender a propriedades físicas, químicas e metalúrgicas adequadas à estabilidade operacional do alto-forno. O aglomerado no final do processo de sinterização deve possuir ótima permeabilidade, composição química adequada, boa resistência a frio, baixo índice de degradação por redução em baixas temperaturas e boa redutibilidade. Para isto é necessário conhecer as microestruturas presentes. Dependendo da composição de suas matérias-primas e condições de queima pode-se chegar a diferentes fases do aglomerado. O sinter consiste em um conjunto de várias fases minerais, como hematita, magnetita, ferrita de cálcio e silicato de cálcio de composição química e microestruturas variadas. Com isso, foram caracterizadas 6 amostras de sinter trazidas de uma usina siderúrgica brasileira. As amostras foram submetidas a microscopia eletrônica de varredura e feitas microanálises em mapas e pontos por EDS. Indica-se a presença de fases vítreas, hematita e SFCA colunar.

Palavras-chave: Sinter. SFCA. Hematita.

ABSTRACT

Iron ore sinter is one of the raw materials for the steel production and to be loaded in the blast furnace must meet the physical, chemical and metallurgical properties appropriate to the operational stability of the blast furnace. The agglomerate at the end of the sintering process must have good permeability, adequate chemical composition, be resistant at cold temperature, low degradation rate due to reduction at low temperatures and good reducibility. Therefore it is necessary to know the microstructures present. Depending on the composition of its raw materials and firing conditions one can reach different phases of the agglomerate. The sinter consists of a set of various mineral phases, such as hematite, magnetite, calcium ferrite and calcium silicate of chemical composition and varied microstructures. With this, 6 sinter samples had been produced in a brazilian steel mill. Then, those samples had been submitted to scanning electron microscopy and microanalysed on maps and points by EDS. The presence of vitreous phases, hematite and columnar SFCA is indicated.

Keywords: Sinter. SFCA. Hematite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Processo de sinterização.....	19
Figura 2	– Processo de sinterização do síter hetergêneo e homogêneo.....	20
Figura 3	– Síter heterogêneo.....	21
Figura 4	– Zonas de sinterização.....	23
Figura 5	– Corte longitudinal de um leito de sinterização em um instante qualquer ...	24
Figura 6	– Pêra de interação.....	27
Figura 7	– Espalhamento elástico de elétrons retroespalhados.....	28
Figura 8	– Síter de minério de ferro.....	30
Figura 9	– Amostras de síter de minério de ferro.....	31
Figura 10	– Imagem obtida da amostra 4 por elétrons retroespalhados.....	33
Figura 11	– Imagem com a marcação dos pontos 22 e 23, obtida da amostra 4 por elétrons retroespalhados	33
Figura 12	– Espectro do ponto 22	34
Figura 13	– Espectro do ponto 23	34
Figura 14	– Imagem obtida da amostra 4 por elétrons secundários	35
Figura 15	– Imagem obtida da amostra 4 por elétrons retroespalhados	36
Figura 16	– Imagem com a marcação dos pontos 20 e 16, obtida da amostra 4 por elétrons retroespalhados	36
Figura 17	– Mapa por EDS com a marcação dos pontos 20 e 16, obtida da amostra 4 ..	37
Figura 18	– Mapas de composição dos elementos por EDS da amostra 4	38
Figura 19	– Espectro de mapa obtido da amostra 4	39
Figura 20	– Espectro do ponto 20	39
Figura 21	– Espectro do ponto 16	40
Figura 22	– Imagem obtida da amostra 3 por elétrons retroespalhados	41

Figura 23	– Mapa da região por EDS da amostra 3	41
Figura 24	– Mapas de composição dos elementos por EDS na amostra 3	42
Figura 25	– Espectro de mapa obtido da amostra 3	43
Figura 26	– Imagem obtida da amostra 2 por elétrons retroespalhados	44
Figura 27	– Imagem com a marcação dos pontos 3 e 4 na amostra 2.	44
Figura 28	– Espectro do ponto 3	45
Figura 29	– Espectro do ponto 4.....	45

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Curva de Astier	25
Gráfico 2 – Variação do coeficiente de emissão com o número atômico.....	28

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
MEV	Micróscopio Eletrônico de Varredura
SFCA	Sílico-Ferritas de Cálcio e Alumínio
SE	Elétrons Secundários
BSE	Backscattering Electrons
ERE	Elétrons Retroespalhados

LISTA DE SÍMBOLOS

%	Porcentagem
$K\alpha$	Radiação característica
η	Coefficiente de emissão
°C	Graus Celsius
μm	Micrometro
e_p	Energia do feixe primário
δ	Coefficiente de emissão de elétrons secundários
TM	Trade Marketing

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1. Sinterização	18
3.1.1. Matérias primas do síter	18
3.1.2. Processo de sinterização	19
3.1.3. Formação do síter	20
3.1.4. Zonas de sinterização	22
3.1.5. Parâmetros de redução e permeabilidade	24
3.2. Microscópio eletrônico de varredura	26
3.2.1. Princípios de funcionamento do MEV	26
3.2.2. Formação de análises por EDS	29
4. MATERIAIS E MÉTODOS	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
5.1. Análise pontual	32
5.2. Análise em ponto e mapa	35
6. CONCLUSÃO	46
REFERÊNCIAS	47

1. INTRODUÇÃO

A sinterização é um processo de aglomeração a quente de finos de minérios de ferro (sinter feed), fundentes, combustível e adições que tem por finalidade o fornecimento de ferro para o alto forno. Devido às características de operação do alto-forno, em que a carga sólida desce em contracorrente de um fluxo de gás que sobe, é imprescindível que estes aglomerados sejam porosos, possuam uma boa taxa de redução do ferro oxidado para o ferro metálico e que não sejam quebradiços.

O sínter é um conjunto de várias fases minerais cuja formação depende do perfil térmico, da mineralogia, da composição química e tamanho das partículas compatíveis com o processo siderúrgico. O calor do processo é fornecido pela combustão dos finos de coque na mistura, que tem seus gases sugados para baixo por meio de exaustores, localizados abaixo da grelha. A temperatura no processo de sinterização é elevada obtendo-se uma fusão parcial e produzindo algum material fundido que, ao resfriar, cristaliza em várias fases minerais que unem a estrutura.

O fluxo de calor no processo tem um grande efeito sobre o tipo de sínter produzido e sobre suas propriedades físicas e de redução. O sínter consiste em um conjunto de várias fases minerais, como hematita, magnetita, ferrita de cálcio e silicato de cálcio de composição química e morfologia adequadas.

Em temperaturas de sinterização acima de 1300°C o sínter produzido tem uma textura homogênea. Temperaturas abaixo de 1300°C, um sínter com textura heterogênea, em que as partículas de maior tamanho não reagiram completamente com o material fundido. O sínter heterogêneo consiste principalmente em hematita ligada por ferritas de cálcio aciculares ou colunares unidos por uma fase vítrea. Com isso, percebe-se a importância do estudo das fases formadas no processo. O foco do presente trabalho é analisar essas fases nas amostras obtidas utilizando microscópio eletrônico de varredura (MEV). Foram geradas imagens no MEV e por espectroscopia de energia dispersiva feitas análises semiquantitativas, pôde-se comparar com a literatura disponível e identificar a existência de fases vítreas, hematita e SFCA colunares.

2. OBJETIVOS

Determinar as fases nas amostras de sinter de minério de ferro, obtidas por uma usina siderúrgica brasileira, por microscopia eletrônica de varredura e fazer análises semiquantitativas por espectrometria de raios-X por dispersão de energia (EDS). Avaliar com a literatura científica as microanálises feitas em pontos e mapas das amostras.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Sinterização

3.1.1. Matérias primas do sinter

Para a formação do sinter de minério de ferro, Honorato (2005) relata as matérias primas mais importantes no processo de sinterização são: finos de minérios de ferro, fundentes, combustível e aditivos. Os finos de minério de ferro (*sinter feed*) deve apresentar características físicas e químicas adequadas e granulometria adequada às etapas de aglomeração a frio. O principal minério de ferro utilizado é a hematita (Fe_2O_3) por ter alta concentração de ferro, superior a 60%, baixo teor de alumina (Al_2O_3) e baixa perda por calcinação. A magnetita (Fe_3O_4) se apresenta em baixas concentrações em alguns minérios (minérios australianos e chineses). A Goethita (FeO.OH) se destaca por influenciar na formação de ferritos de cálcio na estrutura fundida do sinter e está sempre associado a maiores teores de ganga (SiO_2 , Al_2O_3 e P). O *sinter feed* deve apresentar quantidade de ferro total, porcentagem de escorificáveis, basicidade e impurezas (P, S, Na_2O , K_2O , ZnO) que atendam aos requisitos metalúrgicos para uso em alto-forno.

Os fundentes tem função de escorificar as impurezas oriundo dos minérios e do combustível sólido (coque), formando uma matriz de escória que seja capaz de aglomerar os grãos dos minérios e venha a proporcionar ao sinter uma resistência adequada para uso em alto-forno. Se a ganga dos minérios for ácida ou básica, deve-se trabalhar, respectivamente, com fundentes básicos (CaO e/ou MgO) ou ácidos (SiO_2 , Al_2O_3), de maneira a produzir-se um sinter de basicidade adequado com a marcha operacional do alto-forno. O combustível é o material responsável pela combustão em condições próprias, em contato com o ar, gerando calor e gases. São usados dois tipos de combustíveis na sinterização, o gasoso (Gás de Coqueria, Alto-forno ou Natural) que são queimados no forno de ignição, para acender o combustível sólido contido na camada superior da mistura, desencadeando o processo de sinterização.

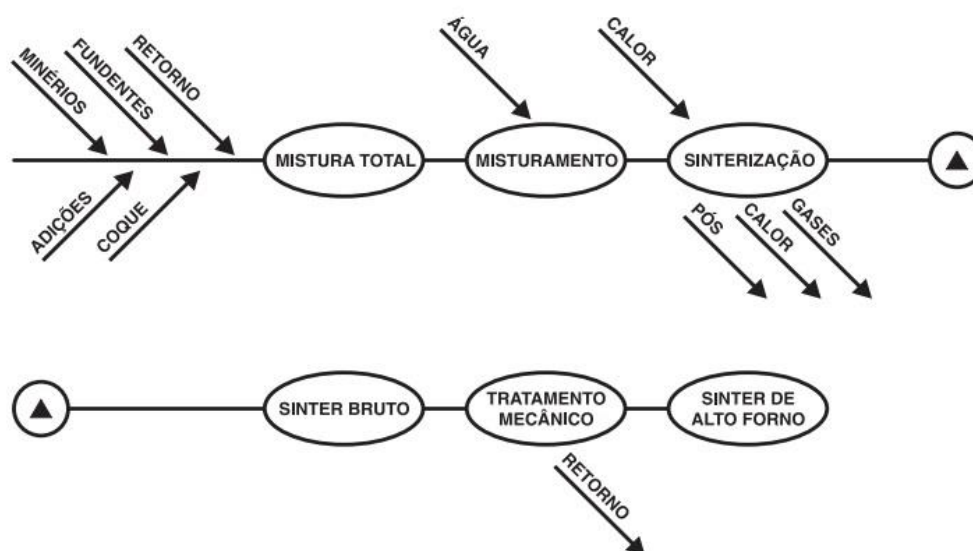
Já o combustível sólido (Coque Metalúrgico, Coque de Petróleo e Antracito) são parte integrante do microaglomerado no leito de sinterização, tem por finalidade de dar prosseguimento a queima, fornecendo o calor necessário e gás redutor ao processo. O combustível sólido tem outra finalidade de promover uma permeabilidade da mistura, no momento de semi-fusão, deixando vazios (poros). Os aditivos compreendem rejeitos não-

descartáveis do processo siderúrgico como carepas de laminação, finos, sínter de retorno (partículas < 5,0mm) e água responsável para aglomeração a frio.

3.1.2. Processo de sinterização

De acordo com Mourão (2007) o processo de sinterização de minério, consiste em aglomerar por fusão parcial, uma mistura de finos de minério, de coque, de fundentes e adições com quantidades e composições químicas estabelecidas. A sinterização se dá em uma atmosfera redutora-oxidante gerada pela combustão de coque com o oxigênio sugado para baixo da carga. O processo de sinterização pode ser definido como esquematizado na figura 1 abaixo:

Figura 1- Processo de sinterização.



Fonte: Adequação granulométrica das matérias-primas e do sistema de segregação contínua (I.S.F), para melhorias na produtividade e qualidade do sínter para os altos-fornos, Edilson P. Honorato, 2005.

A mistura de materiais para sinterização é posta em um tambor (misturador) para o misturamento e adicionado água para aglomeração a frio (etapa a úmido). Neste momento tem-se uma produção de microaglomerados (pseudo-partículas) que serão levados para máquina de sinterização.

A sinterização é iniciada logo abaixo do forno de ignição pela queima do combustível presente no microaglomerado com o oxigênio do ar provocando uma fusão parcial da carga e formando a “frente de combustão”. Os gases de combustão que são sugados por um sistema de exaustão para baixo da carga, provocam o preaquecimento da carga logo abaixo da frente de

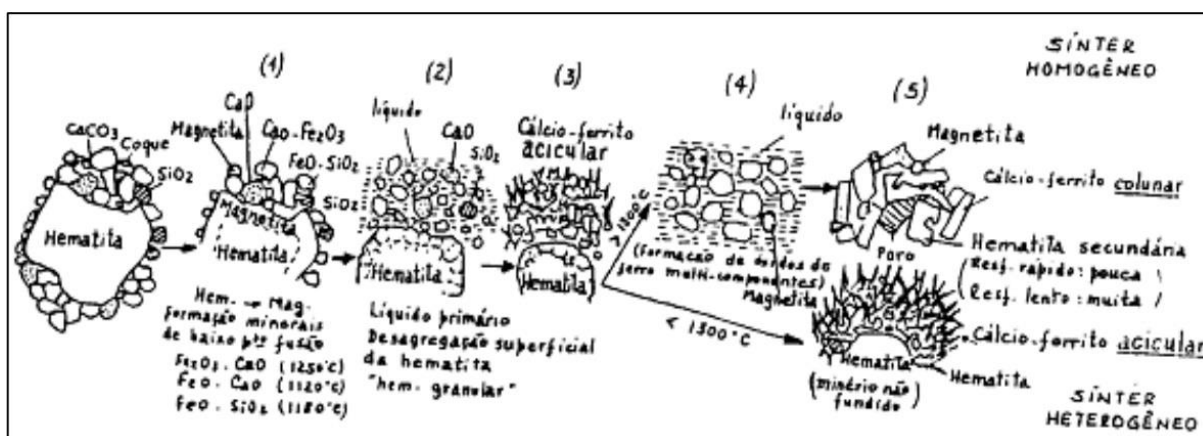
combustão. Consequentemente o ar frio succionado logo acima do leito esfria o sinter já formado e também pré-aquece.

Este processo oferece um bom rendimento térmico. E para que as reações progridam de forma controlada é importante uma boa permeabilidade da carga, os gases devem percorrer todos os microaglomerados com vazão certa de modo a promoverem a vaporização da água, a decomposição térmica dos carbonatos e dos hidróxidos, a redução parcial dos óxidos de ferro e provoca uma fusão parcial de parte da mistura formando assim um aglomerado (composto por partículas semi-fundidas com uma matriz de escória) denominada sinter.

3.1.3. Formação do sinter

Na figura 2 é ilustrado a sequência de reações para a formação do sinter. Segundo Padula (2009) as partículas aderentes de hematita (Fe_2O_3) no *sinter feed* reagem com a cal a temperaturas por volta de 1100°C , produzindo ferritas de cálcio. A partir de 1200°C forma-se um líquido constituído a maior parte de Fe_2O_3 e CaO representado em 1. Então esse líquido passa a englobar óxidos de ferro aderidos do microaglomerado e também SiO_2 , Al_2O_3 e MgO . O líquido pode penetrar nos contornos de grão desagregando da partícula nucleante, no caso da hematita, irá formar a “hematita granular” como visto em 2 na figura 2.

Figura 2 – Processo de sinterização do sinter hetergêneo e homogêneo.

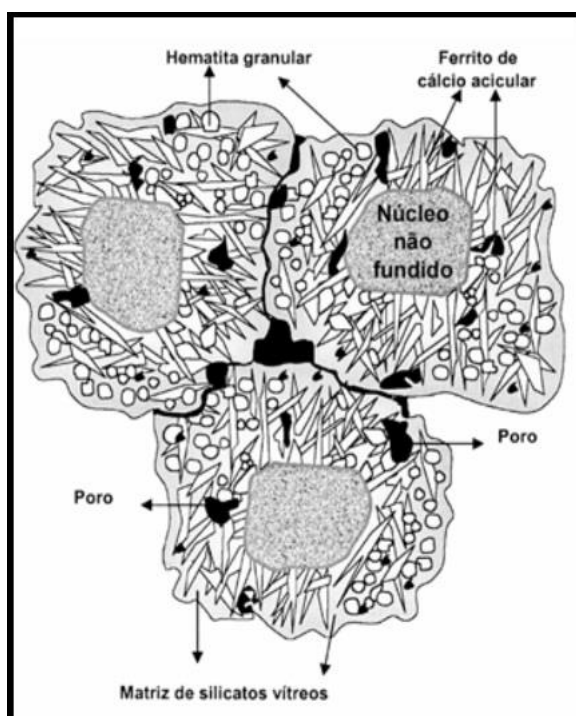


Fonte: Caracterização tecnológica de um *sinter feed* hematítico contendo diferentes proporções e diferentes tipos de sílica nas frações aderentes, intermediária e nucleantes, Victos P. Padula, 2009.

O líquido tendo assimilado parcialmente o CaO e Al_2O_3 reagirá com o óxido de ferro formando o sílico-ferrita de cálcio e alumínio (SFCA), com formato acicular sólido (agulhas) representado em 3 na figura 2. Dawson (1993) mostrou que ela tem uma composição de ferrita

($\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$) com alguma substituição de Si e Al por Fe. A temperatura de queima não excedendo 1300°C , ou se ocorrer em um tempo suficientemente curto para que o núcleo de hematita não venha a fundir, o produto formado será o chamado sinter heterogêneo (figura 3) constituído de hematita não completamente fundida (hematita primária) rodeada por uma matriz sólida e porosa constituída de silicatos e ferritas de cálcio acicular ou em forma de agulha. O sinter heterogêneo é citado na literatura como ideal para uso em altos-fornos.

Figura 3- Sinter heterogêneo.

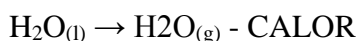


Fonte: Caracterização tecnológica de um *sinter feed* hematítico contendo diferentes proporções e diferentes tipos de sílica nas frações aderentes, intermediária e nucleantes, Victos P. Padula, 2009.

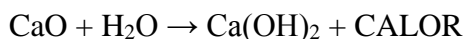
De acordo com Padula (2009), a temperatura ultrapassando 1300°C , as partículas nucleantes e ferritas de cálcio se fundem e dissolvem formando hematita secundária ou magnetita, em uma escória líquida, representado por **4** na figura 2. Neste momento, a diminuição na abundância de SFCA acicular corresponde a um aumento na quantidade de SFCA colunar. Exibem uma forma prismática e sua morfologia tem sido frequentemente referida como em bloco, conferem menor redutibilidade em relação aos aciculares (agulhas). O produto formado é o sinter homogêneo e não apresenta características metalúrgicas vantajosas para uso em altos-fornos.

3.1.4. Zonas de sinterização

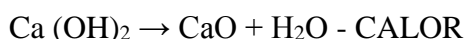
Segundo Honorato (2005) ao longo do leito da mistura a sinterizar, são gerados zonas com características diversas, os fenômenos físicos e químicos presentes, ocorrendo simultaneamente, definem as "zonas de sinterização" e assim todo o processo de aglomeração da mistura. Podemos ver na Figura 4 quando se atinge temperaturas próximas de 100°C, dá-se início a evaporação da umidade presente na mistura, consumindo calor, conforme a seguinte reação:



O vapor ao ser carregado para regiões inferiores do leito (mais frias) por volta de 60/70°C (ponto de orvalho) é novamente condensado. A hidratação da cal é a única reação química que ocorre durante esta fase, conforme a reação:



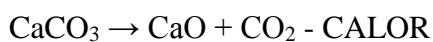
Entre 60 a 100°C aproximadamente, forma-se então uma região em que a umidade da mistura é superior à média (zona úmida). A temperatura ultrapassando 100°C inicia-se então a zona de secagem, entre 150 e 200°C, mesmo no curto intervalo de tempo, toda umidade já foi vaporizada, dando início a desidratação dos hidróxidos, numa faixa de temperatura de 150 até 500°C, o que se faz consumindo calor dos gases gerados da zona de combustão em camadas superiores do leito e abaixando o nível térmico do ambiente gás/mistura. Observa-se a reação de calcinação a seguir:



Conforme Honorato (2005) a combustão do coque ocorre quando a mistura atinge temperaturas de 500 a 700°C demarcando a zona de reação, por ser uma reação exotérmica gera grande despreendimento de calor, elevando o nível térmico do ambiente para 1200/1400°C, formando gases de combustão CO (gás redutor) e CO₂, as reações são as seguintes:



Na mesma zona de reação dá-se início a decomposição dos carbonatos, ao se atingir 800°C, por ser uma reação endotérmica gera consumo de calor. O carbonato mais usado na sinterização é o calcário (CaCO₃), que inicia sua decomposição a partir de 800°C, absorvendo calor e baixando a temperatura do ambiente.



A decomposição do CaCO₃ se inicia na verdade, vagarosamente a cerca de 600°C, tornando-se violenta a partir de 800 ou 900°C, absorvendo calor e produzindo CaO. A reação

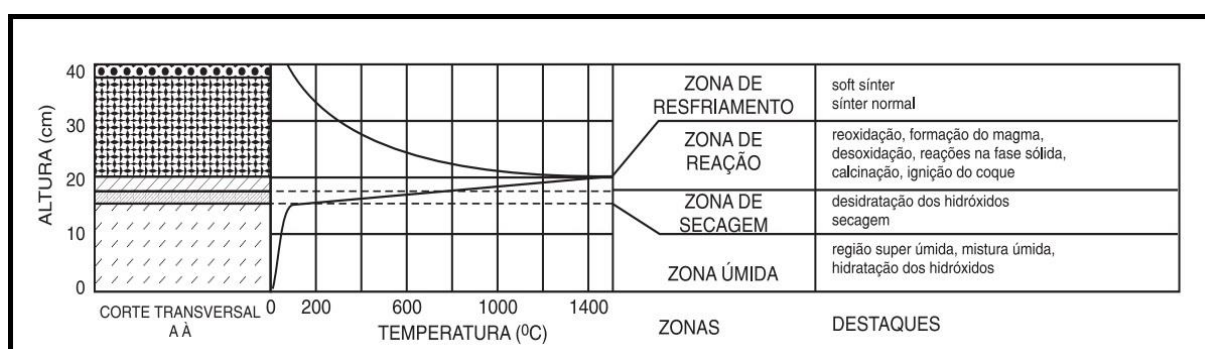
completa de decomposição do calcário, ou dos outros carbonato presentes, dependem da granulometria em que se apresentam. Dependendo da velocidade de frente de combustão e da granulometria dos carbonatos, partículas grosseiras não terão tempo suficiente para decomposição total durante a fase de aquecimento; ao redor dessas partículas ocorrerá a reação de decomposição mas no interior destas não será calcinado.

Quando isto ocorre o CaO formado não tem tempo e muito menos temperatura para reagir quimicamente, permanecendo por isso inalterado no aglomerado do sinter, afetando as propriedades metalúrgicas e causando a fragilização do sinter.

Entre 900 e 1400°C, define-se a zona de combustão ou zona de sinterização, onde ocorrem as reações no estado semi-líquido. De acordo com Dawson (1993), a formação inicial de um fundido é um conjunto de silicatos dicálcico (1150°C) e ferrita monocálcica (1205°C). À medida que a temperatura na região de sinterização aumenta, o líquido de sinterização inicial, dissolve os componentes de ganga e Fe₂O₃ formando ferritas complexas de cálcio (SFCA) cuja ferrita acicular (<10 µm) é formada em temperatura inferiores a 1300°C, enquanto ferrita colunar (>10 µm) é formada em temperatura acima de 1300°C, segundo Mochón (2013). Após cristalização, aglomerados de óxidos de ferro primários ou secundários, constituem o sinter. A reação de combustão do coque gera gases redutores na mistura, suficiente para uma redução parcial da hematita e magnetita.

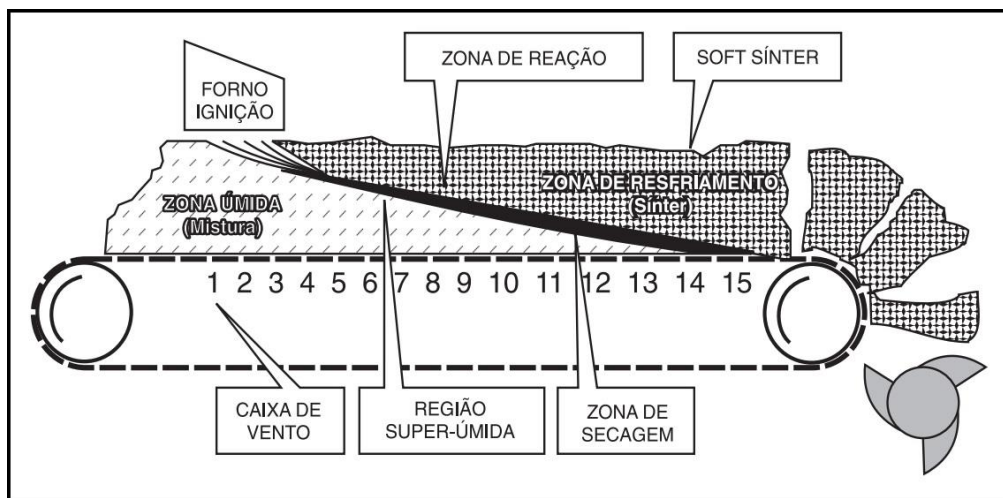
Após a temperatura máxima de 1400°C, inicia-se o resfriamento do sinter (zona de resfriamento) sob atmosfera ligeiramente oxidante, já que o gás acima da zona de combustão é o ar.

Figura 4 – Zonas de sinterização.



Fonte: Adequação granulométrica das matérias-primas e do sistema de segregação contínua (I.S.F), para melhorias na produtividade e qualidade do sinter para os altos-fornos, Edilson P. Honorato, 2005

Figura 5 – Corte longitudinal de um leito de sinterização em um instante qualquer.

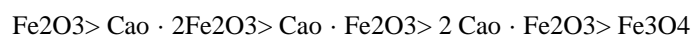


Fonte: Adequação granulométrica das matérias-primas e do sistema de segregação contínua (I.S.F), para melhorias na produtividade e qualidade do sinter para os altos-fornos, Edilson P. Honorato, 2005

3.1.5. Parâmetros de redução e permeabilidade

A redutibilidade é a capacidade do minério e/ou aglomerado ser mais ou menos reduzido pelos gases redutores, segundo Mochón (2013, p. 171, tradução livre):

A redutibilidade é uma característica importante do sinter que mede a capacidade de transferir oxigênio durante a redução no alto-forno, dando uma idéia das necessidades de consumo de combustível no forno. A porosidade e estrutura do sinter e suas fases minerais estão intimamente relacionadas com sua redutibilidade. Uma estrutura heterogênea é mais redutível que uma estrutura homogênea. A redutibilidade das fases minerais em ordem decrescente é:



A hematita e a magnetita são rapidamente reduzidas a wustita (FeO), mas as taxas diferem para a redução subsequente do ferro metálico. Da hematita, a wustita é reduzida homogeneamente de forma rápida, embora algumas wustitas sejam cercadas por metal. Da magnetita, a redução é topoquímica, seguindo a seqüência, $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$, e quase todos os grãos de wustita são envolvidos por ferro metálico, o que retarda a reação subsequente. A redutibilidade do SFCA pode estar relacionada com sua morfologia, porosidade e se elas são ou não revestidas em uma fase vítrea. Ferrita acicular ($<10 \mu\text{m}$) formada a baixa temperatura ($<1300^\circ \text{C}$) é mais redutível, enquanto ferrita colunar ($>10 \mu\text{m}$) formada em alta temperatura ($>1300^\circ \text{C}$, possivelmente revestida em uma fase vítrea) é menos redutível. A hematita primária é mais redutível que a hematita secundária devido à sua porosidade intrínseca.

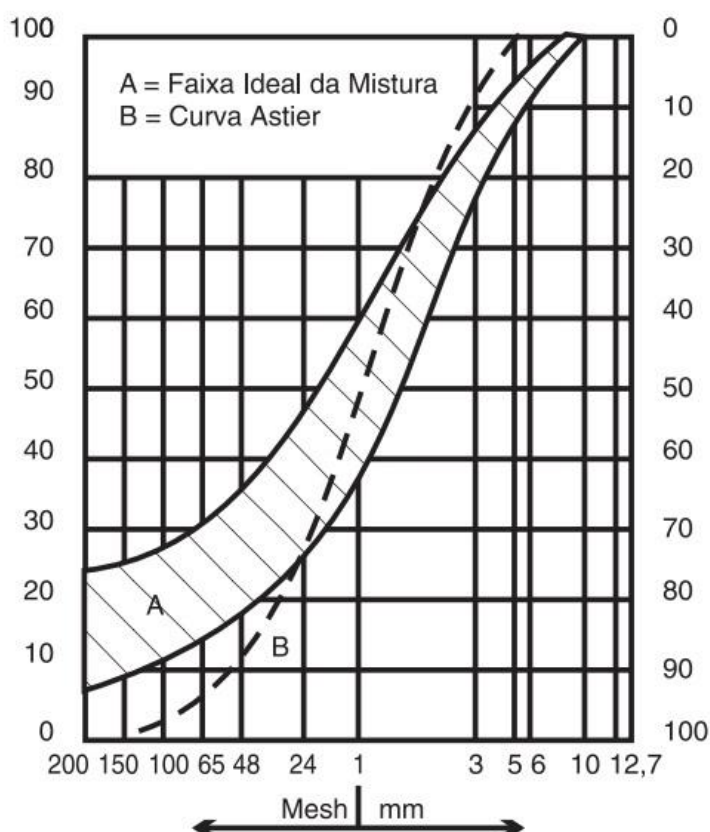
Consegue-se, através do controle da umidade na mistura, aumentar a permeabilidade do leito, reduzir o consumo de coque e melhorar a produtividade, e minimizar a dispersão química e física do sinter. O controle do misturamento na formação do microaglomerado se dá pela

união de partículas através de tensões superficiais, onde grãos grossos funcionam como nucleantes e servem como base para aderência de grãos finos que servem de aderentes.

Segundo Honorato (2005) existe um padrão proposto pela curva de Astier (gráfico 1) para a distribuição granulométrica com as seguintes referências: não devem existir partículas maiores que 6,35 mm; não devem existir menores que 0,1 mm; uma curva distribuição de partículas de maneira que 50% se situem na parte superior de 1 mm e os outros 50% abaixo.

Contudo, em função das particularidades de cada mineração, a necessidade de se trabalhar com um número maior de minérios de baixa qualidade na mistura, aliadas a testes em escala piloto e industrial, conduziu à obtenção de uma faixa granulométrica tecnicamente aceitável para a mistura de minérios a sinterizar e, principalmente, compatível com a realidade da mineração. Tem-se comercializado *sinter feed* com uma faixa granulométrica contendo até 10% de partículas acima de 6,3 mm e até 15% abaixo de 0,1 mm como representado no gráfico 1 pela porção hachurada.

Gráfico 1 – Curva de Astier.



Fonte: Adequação granulométrica das matérias-primas e do sistema de segregação contínua (I.S.F), para melhorias na produtividade e qualidade do sinter para os altos-fornos, Edilson P. Honorato, 2005

3.2. Microscópio eletrônico de varredura

3.2.1. Princípios de funcionamento do MEV

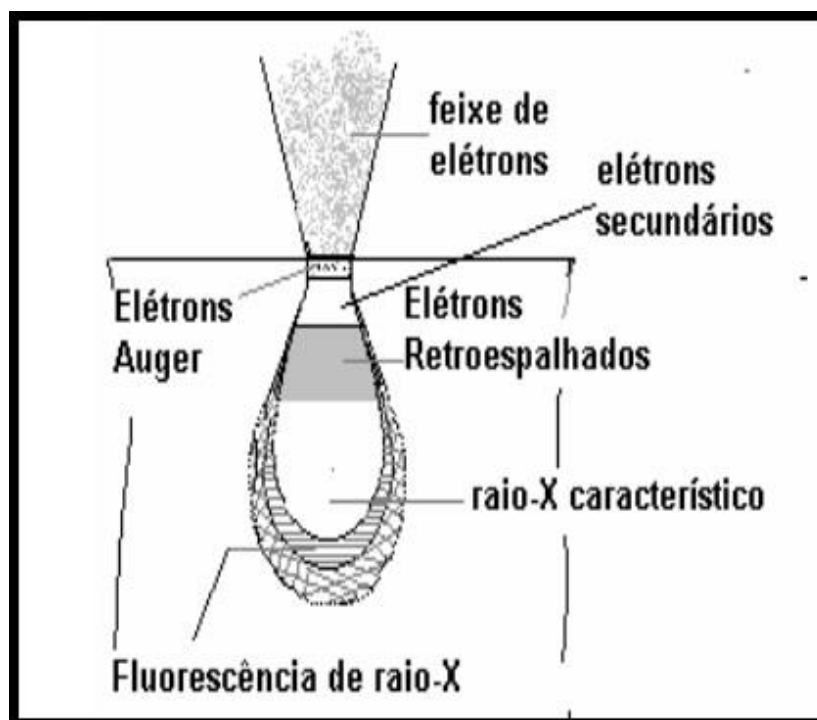
De acordo com Duarte (2003), a técnica de microscopia eletrônica de varredura é utilizada em várias áreas da ciência e na indústria. O seu uso tem aumentado por fornecer vários tipos de informações minuciosamente detalhadas, com aumentos da ordem de até 300.000 vezes. Consegue-se uma imagem eletrônica de varredura a partir da incidência de um feixe de elétrons oriundo do ânodo (filamento de tungstênio), sobre a amostra que funciona como um catodo, em vácuo. A forte descarga do feixe de elétrons (1 a 50kV), na amostra a se observar, provoca a retirada de elétrons secundários, retroespalhados, *auger*, raio-X característico e de fluorescência de raios-x, como se pode ver na figura 6 a seguir. A imagem eletrônica de varredura obtida, representa em diferentes tons de cinza o mapeamento e a contagem de elétrons secundários (SE – *secondary electrons*) e retroespalhados (BSE – *backscattering electrons*) emitidos pelo material analisado.

De acordo com Dedavid (2007), os elétrons secundários (SE) no MEV resultam da interação do feixe eletrônico com a superfície do material da amostra (topografia). Estes elétrons resultantes são de baixa energia (<50eV), e formarão imagens com alta resolução (3-5 nm). A resolução obtida em imagens de SE corresponde ao diâmetro do feixe de elétrons incidente (Figura 6), os elétrons secundários de baixa energia, gerados pelas interações elétron-átomo da amostra, têm um livre caminho médio de 2 a 20 nm, por isso, somente aqueles gerados junto à superfície podem ser reemitidos e, mesmo estes, são muito vulneráveis à absorção do próprio material.

Uma diminuição de energia do feixe primário (e_p) acarreta numa propagação do SE nas camadas mais superficiais da amostra, aumentando a chance de escaparem, elevando assim o coeficiente de emissão de elétrons secundários δ , conforme Maliska (LCMAI).

A imagem de BSE (elétrons retroespalhados) é gerada pela emissão de elétrons de uma região mais interna da amostra, representado na pera de interação (figura 6). A pera de interação ou o volume de interação, constitui o diâmetro da região da amostra que é excitada e sofre a ação do feixe primário de elétrons. Contudo, a resolução da imagem de BSE é menor que a de SE, pois abrangem uma área maior que aquelas de liberação de elétrons secundários na superfície analisada.

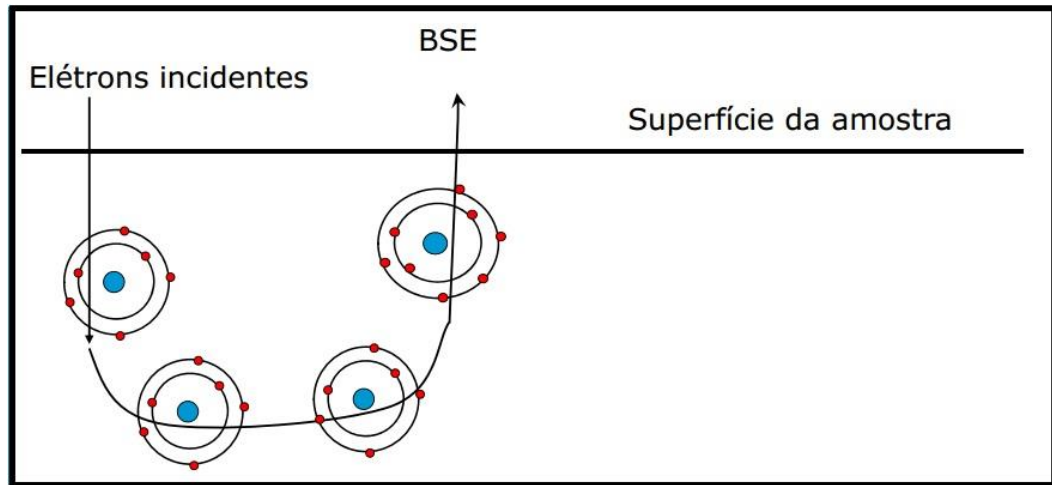
Figura 6 – Pêra de interação.



Fonte Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores [recurso eletrônico] / Berenice Anina Dedavid, Carmem Isse Gomes, Giovanna Machado. – Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007

Segundo Dedavid (2007), os elétrons retroespalhados, possuem uma energia que varia entre 50eV até a energia do elétron primário. Os elétrons retroespalhados, com energia próxima à dos elétrons primários, são aqueles que sofreram espalhamento elástico (figura 7) e são estes que formam a maior parte do sinal de BSE e consequentemente provêm da camadas mais superficiais da amostra. Logo, se somente este tipo de elétrons forem captados, as informações de profundidade contidas na imagem serão poucas, se comparadas com a profundidade de penetração do feixe. O sinal de BSE é resultante de interações mais internas na amostra e proveniente de uma região do volume de interação, abrangendo um diâmetro maior do que o diâmetro do feixe primário.

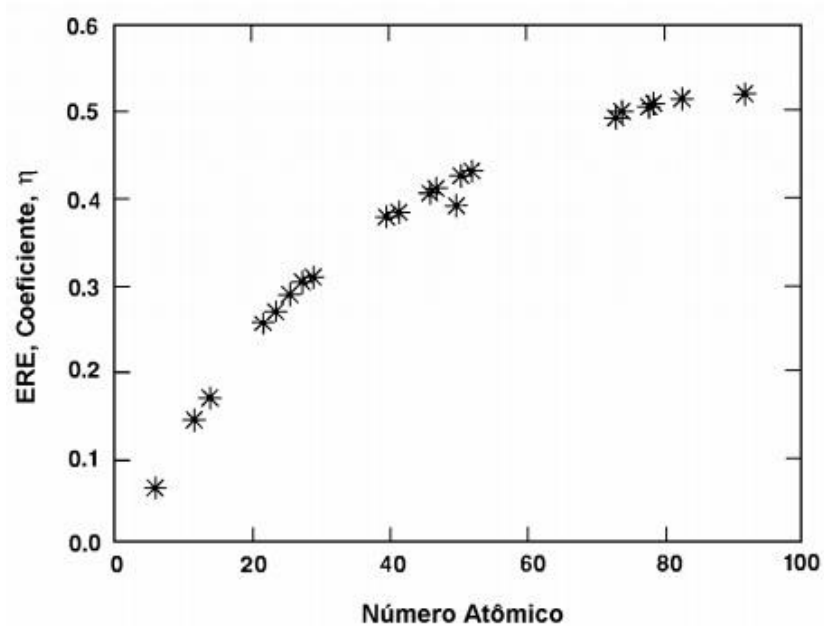
Figura 7 - Espalhamento elástico de elétrons retroespalhados.



Fonte: Notas de aula, Cleiton C. Silva, LPTS.

O contraste em tons de cinza referente dos elétrons retroespalhados (BSE), se dá em grande parte em função do coeficiente de emissão (η) dos elétrons, que é relacionado ao número atômico dos elementos, eventualmente presentes em cada fase, como visto no gráfico 2, Maliska (LCMAI).

Gráfico 2 – Variação do coeficiente de emissão com o número atômico.



Fonte: Microcopia eletrônica de varredura e microanálise, profª. Ana M. Maliska, UFSC, Laboratório de caracterização microestrutural e análise de imagens - LCMAI

Para Silva (2017), o coeficiente de emissão de cada elemento é encontrado através da fórmula:

$$I(\text{elemento}) = -0,0254 + 0,016 * Z - 1,86 * 10^{-4} * Z^2 + 8,3 * 10^{-7} * Z^3$$

Calcula-se um valor proporcional η da fase, de acordo com a quantidade de elementos presentes:

$$I(\text{fase}) = \sum(I(\text{concentrações}) * I(\text{elemento}))$$

O contraste das fases é uma relação de coeficientes de emissões entre elas, demonstrado abaixo:

$$C = \frac{\eta\alpha - \eta\beta}{\eta\alpha}; \text{ quando } \eta\alpha > \eta\beta$$

3.2.2. Formação de análises por EDS

O detector EDS (*Energy Dispersive System*) acoplado ao MEV, possibilita a determinação da composição semiquantitativa das amostras, a partir da emissão de raio-X característicos. De acordo com Maliska (LCMAI), o raio-X característico de cada elemento é emitido quando o elétron primário interage com as camadas eletrônicas mais internas do átomo, ejetando o mesmo e causando uma vacância. Algum elétron da camada superior (mais energética) irá preencher o vazio, emitindo essa diferença energética em forma de raio-X característico de cada átomo. Elétrons da camada L que preenchem vazios da camada K emitem radiação característica $K\alpha$.

Dentre as vantagens do sistema EDS estão a rapidez e facilidade na preparação das amostras. Destacam-se os perfis e mapas químicos que possibilitam o estudo da região de interesse do material observado. Pode-se determinar a variação da composição química de um ponto, linha ou em uma região da amostra. Uma das desvantagens do sistema EDS é a limitação da análise pelo Z médio da região de interação, pois apenas os elementos com Z superior a 4 são detectados e quantificados por esta técnica.

Os materiais não condutores de corrente elétrica para serem analisados no MEV/EDS devem ser previamente metalizados. A metalização consiste na precipitação, a vácuo, de uma película micrométrica de material condutor (ouro) sobre a superfície da amostra, possibilitando a condução da corrente elétrica.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

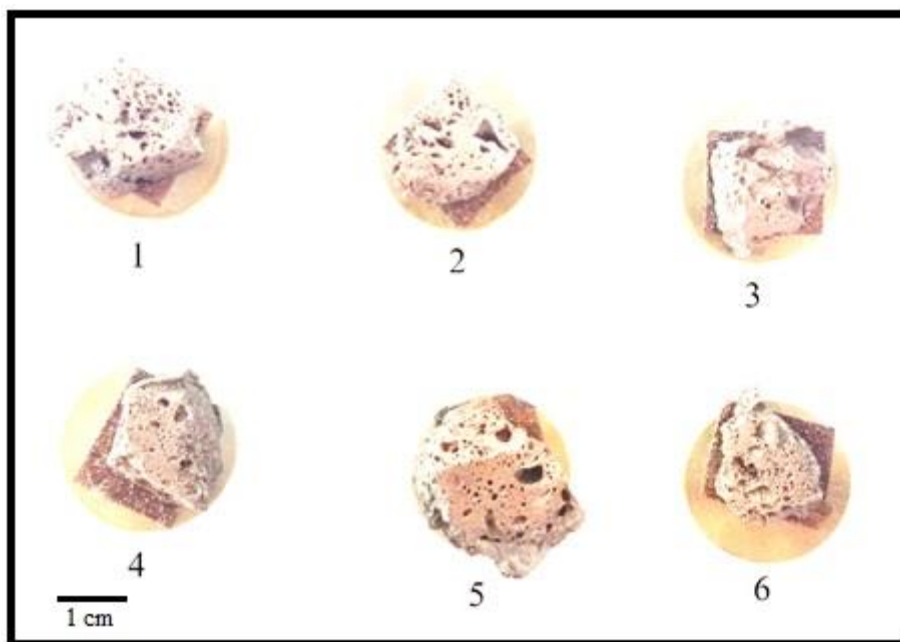
O material utilizado foi um sinter de minério de ferro, fabricado em uma planta industrial siderúrgica brasileira. O material foi colhido a partir de 2 amostras de sinter (figura 8), que foram fragmentadas, de modo a serem retiradas 3 amostras da parte interna de cada aglomerado, obteve-se portanto 6 amostras de sinter. As amostras foram lixadas com folha de lixa 3M™ 221T, material abrasivo composto de óxido de alumínio marrom, segundo 3M™ (2018). Foram produzidas amostras em formato de pequenas placas (figura 9), de modo a serem fixadas no standard e posicionadas na câmara do MEV.

Figura 8 – Sinter de minério de ferro.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 9 – Amostras de sínter de minério de ferro.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A amostras foram metalizadas com ouro, para a realização de micrografias eletrônicas de varredura e análise química semiquantitativa em MEV Inspect S50 – FEI. Foi usado detector de elétrons secundários para operação em alto vácuo (ETD) e detector de elétrons retro-espalhados para alto vácuo (vCD).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

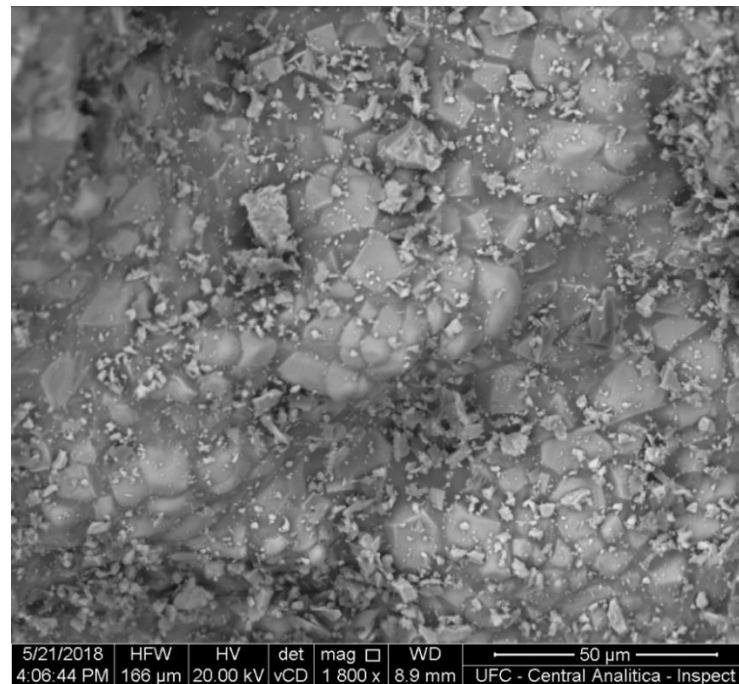
5.1. Análise pontual

Foram realizadas na amostra 4, microanálises por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), a partir da imagem (figura 10) de elétrons retroespalhados com o detector vCD. As microanálises se deram nos pontos 22 e 23, conforme figura 11. Nas figuras 12 e 13, observa-se os espectros do ponto 22 e 23 respectivamente, com os resultados da análise semiquantitativa.

Observou-se no ponto 22, concentrações em massa que indica uma fase vítrea de silicato dicálcico, conforme previsto na revisão bibliográfica, com uma composição estimada de $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$ e traços de ferro. E no ponto 23, devido a alta concentração de ferro, é um indicativo de hematita com uma baixa quantidade de Al e Ca dissolvida, como previsto por Dawson (1993).

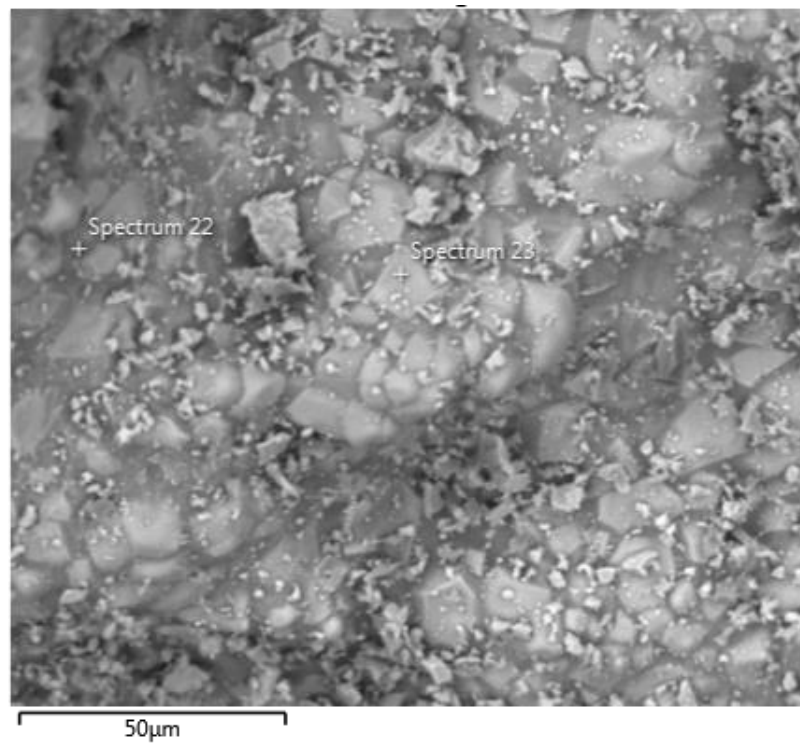
De acordo com os cálculos vistos na revisão, segundo Silva (2017), o coeficiente de emissão η da fase presente no ponto 22 é 0,18533628, e no ponto 23 o coeficiente de emissão é 0,267510619. O contraste das fases é a relação da subtração dos coeficientes de emissão dos pontos 22 e 23 pelo coeficiente de emissão do ponto 23. O contraste encontrado é de 30,7%, o que segundo a literatura disponível é possível distinguir com clareza as fases de cada ponto, conforme se analisa na figura 11. Já era de se esperar o contraste acentuado, devido uma maior concentração de ferro (elemento de maior número atômico) no ponto 23, que no ponto 22. O contraste se dá pelo fato de mais elétrons terem a chance de ser retroespalhados em uma região de maior número atômico do que em uma região de menor número atômico.

Figura 10 – Imagem obtida da amostra 4 por elétrons retroespalhados.



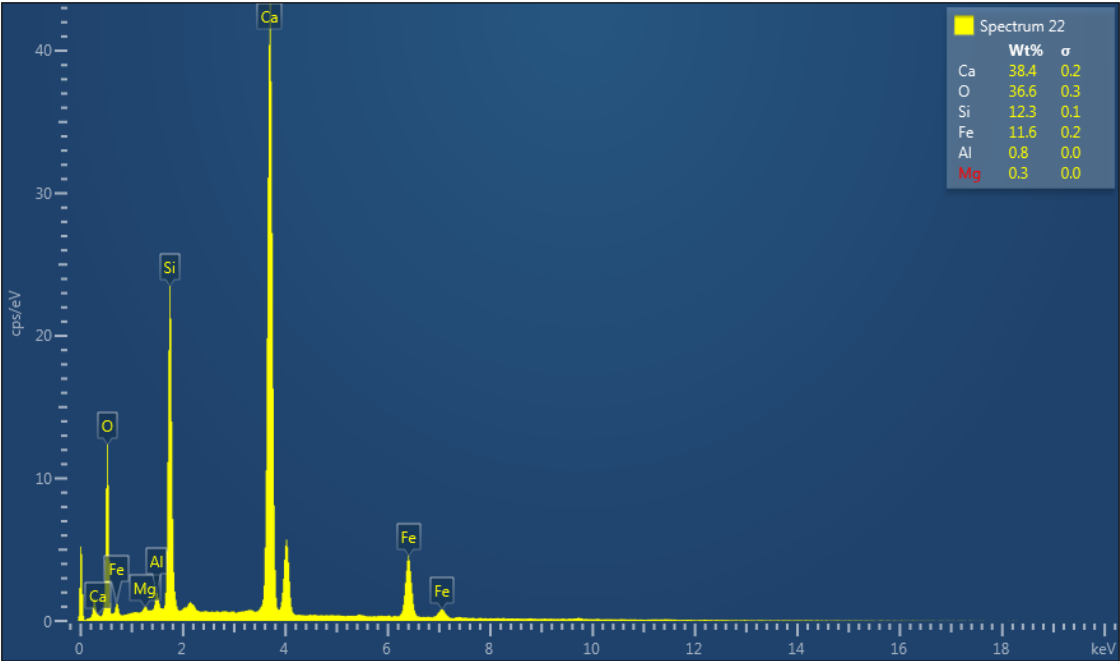
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 11 - Imagem com a marcação dos pontos 22 e 23, obtida da amostra 4 por elétrons retroespalhados.



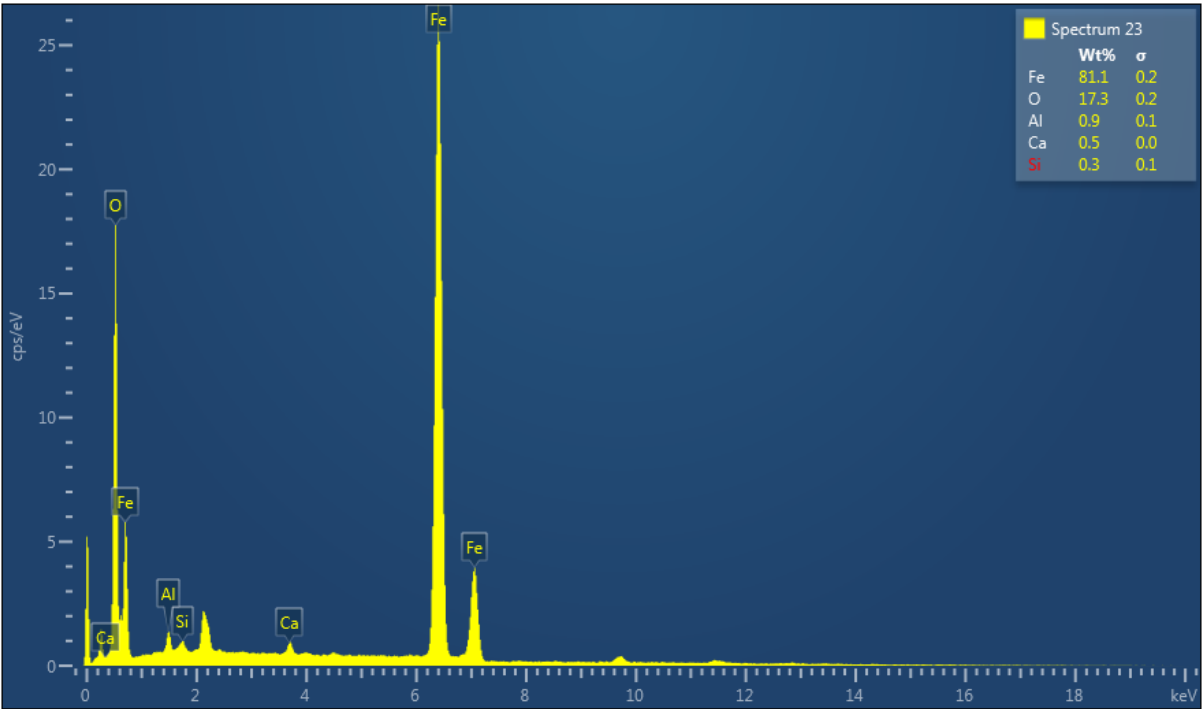
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 12 – Espectro do ponto 22.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 13 - Espectro do ponto 23.



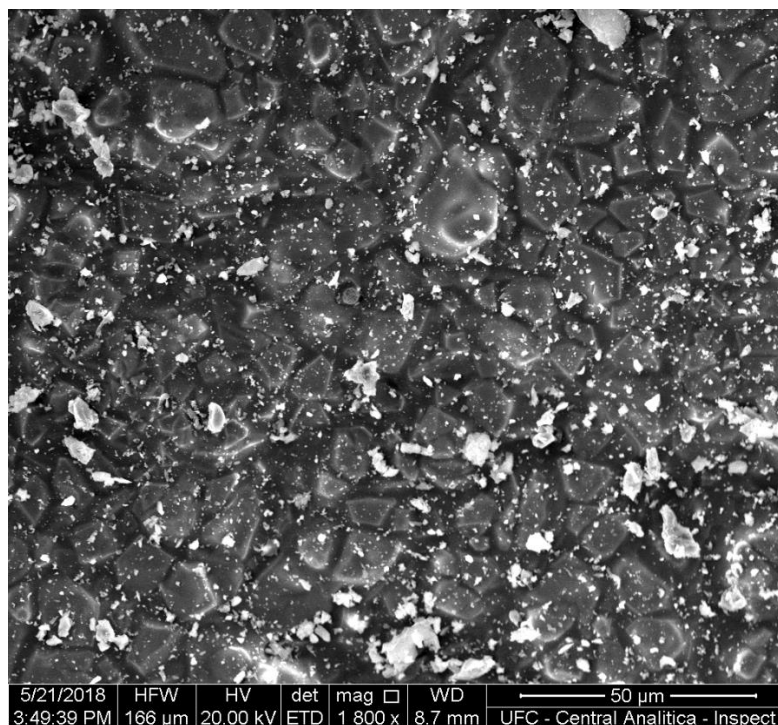
Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2. Análise em ponto e mapa

Na mesma amostra 4, foi feita uma imagem por elétrons secundários (figura 14) e por elétrons retroespalhados (figura 15), realizadas desta vez análises em mapa e pontos por EDS (figura 17). Os resultados semiquantitativos para os pontos 20 e 16 estão respectivamente nas figuras 20 e 21, com os mesmos elementos de Ca, Al, Si, O e Fe presentes também no ponto 22 (figura 12) e concentrações semelhantes, indicando fase vítrea. O ponto 16 apresentou um alto teor de ferro (86,8% em massa), semelhante ao ponto 23 anteriormente abordado, sugere-se também uma hematita, conforme mencionado por Padula (2009). O espectro visto na figura 19, apresenta a média do resultado de percentuais em massa, em todos os pontos varridos no mapa.

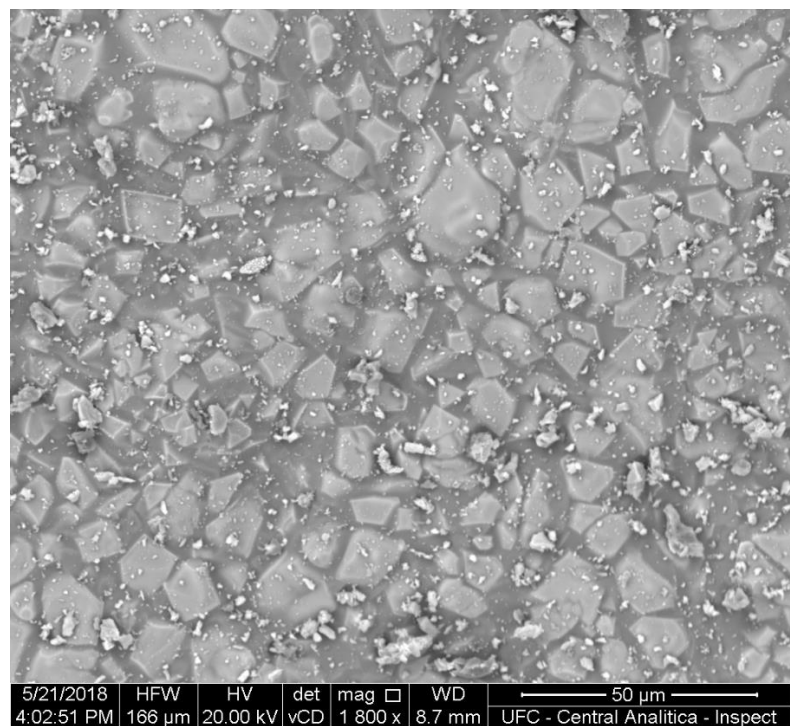
O mapa de EDS na figura 17 apresenta a maior concentração de ferro nos grânulos, enquanto se pode ver nos mapas da figura 18 que essa região dos grânulos é pobre em Ca e Si. Os elementos de Ca e Si, por sua vez é percebido nos mapas das figuras 18 b) e c), que estão associados. Sugere-se que Ca e Si estão formando uma matriz vítrea de composição $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$, conforme previsto por Dawson (1993) na revisão bibliográfica. O elemento oxigênio abrange toda a área do mapa (figura 18 d)), confirmando que todos os elementos estão oxidados, como mencionado na literatura.

Figura 14 - Imagem obtida da amostra 4 por elétrons secundários.



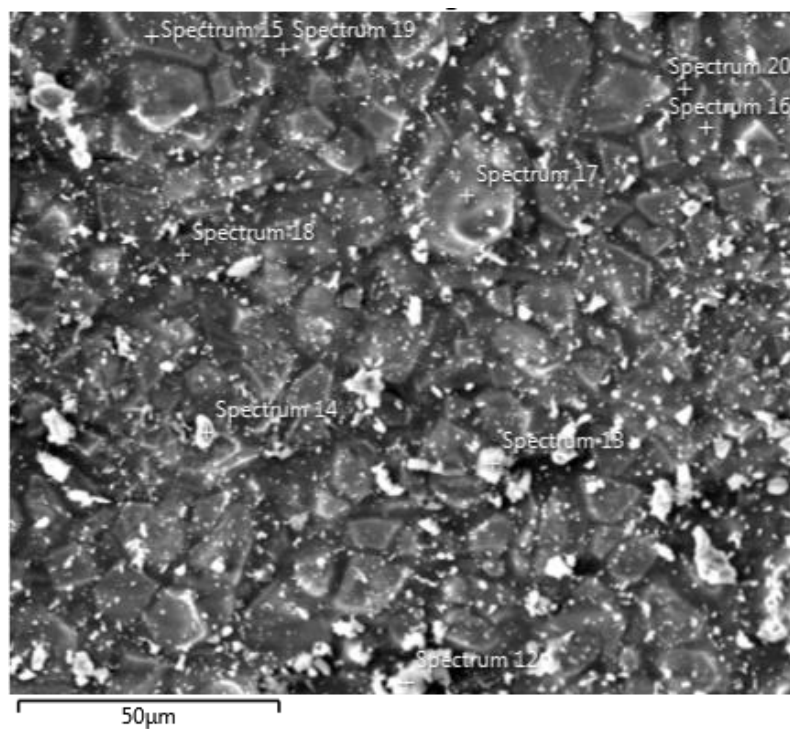
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 15 - Imagem obtida da amostra 4 por elétrons retroespalhados.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 16 - Imagem com a marcação dos pontos 20 e 16, obtida da amostra 4 por elétrons retroespalhados.



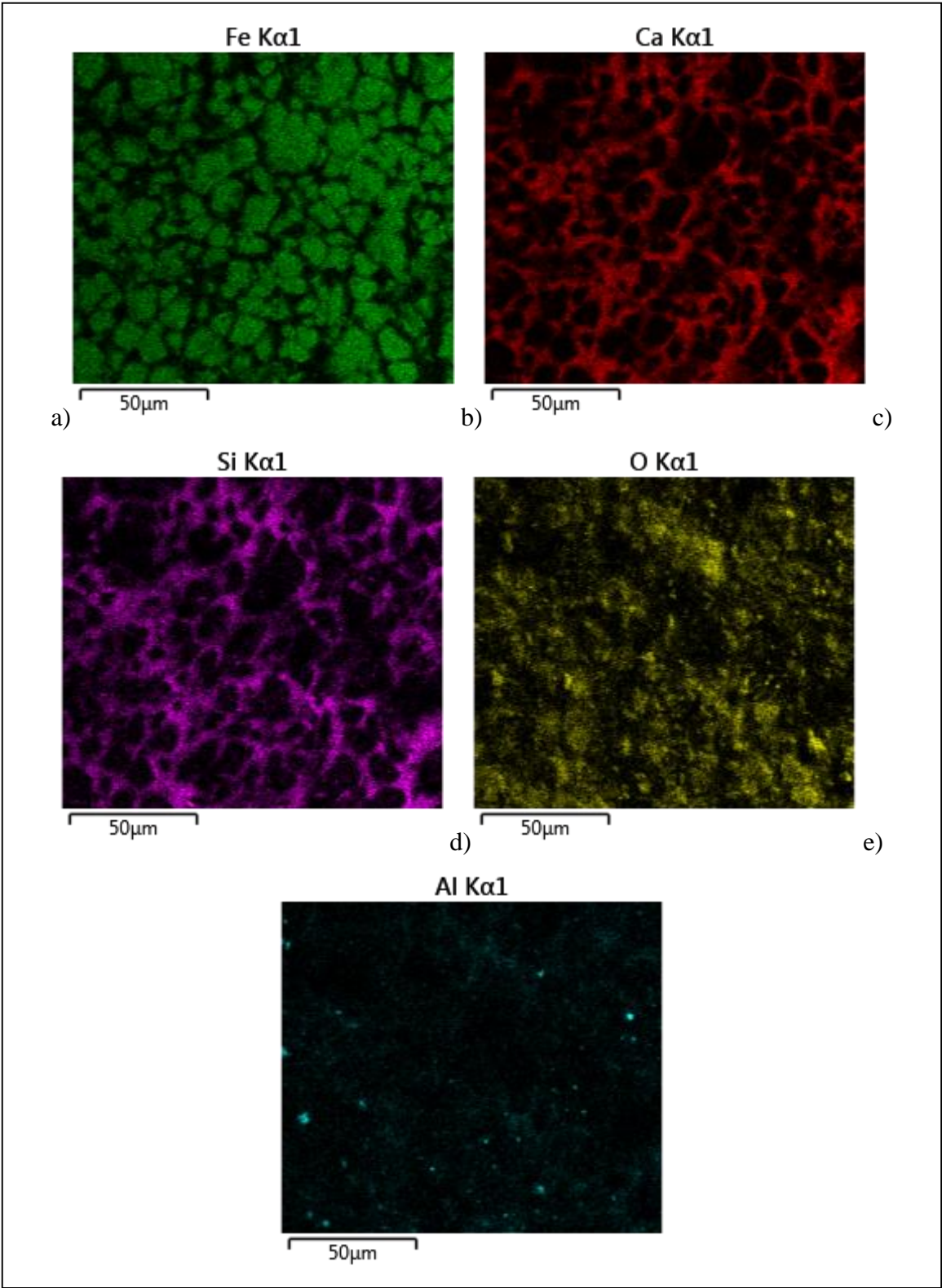
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 17 - Mapa por EDS com a marcação dos pontos 20 e 16, obtida da amostra 4.



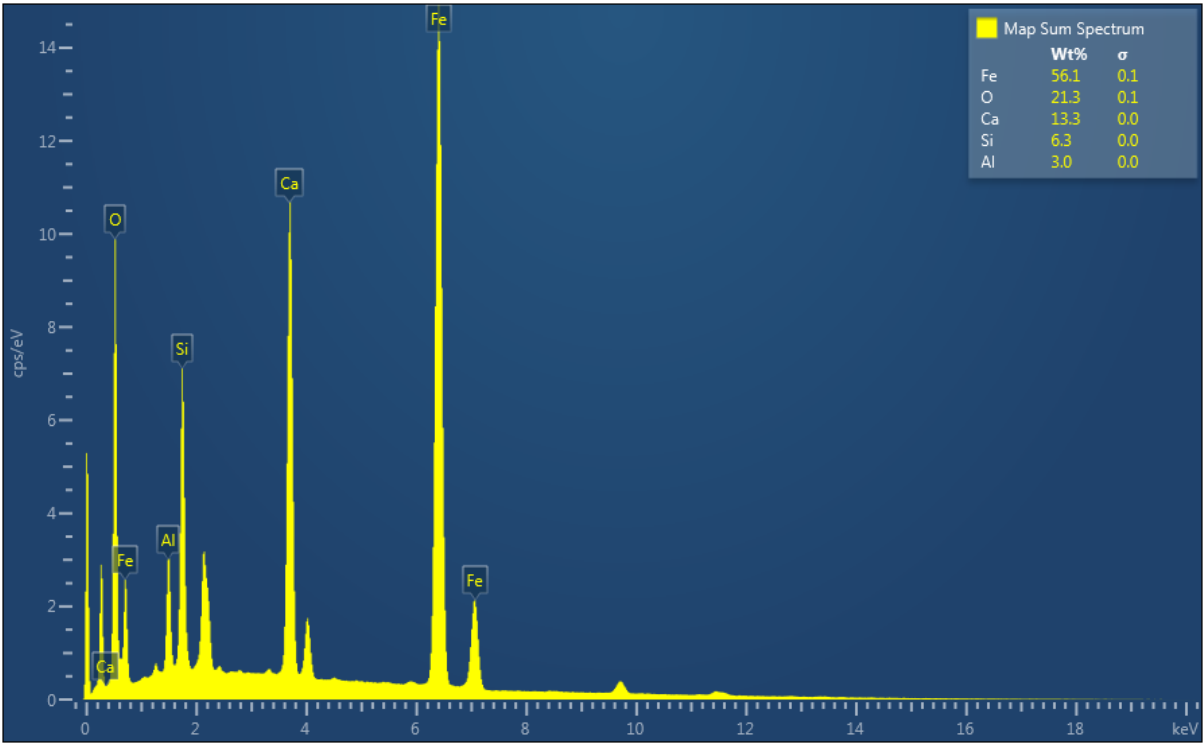
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 18 – Mapas de composição dos elementos por EDS da amostra 4.



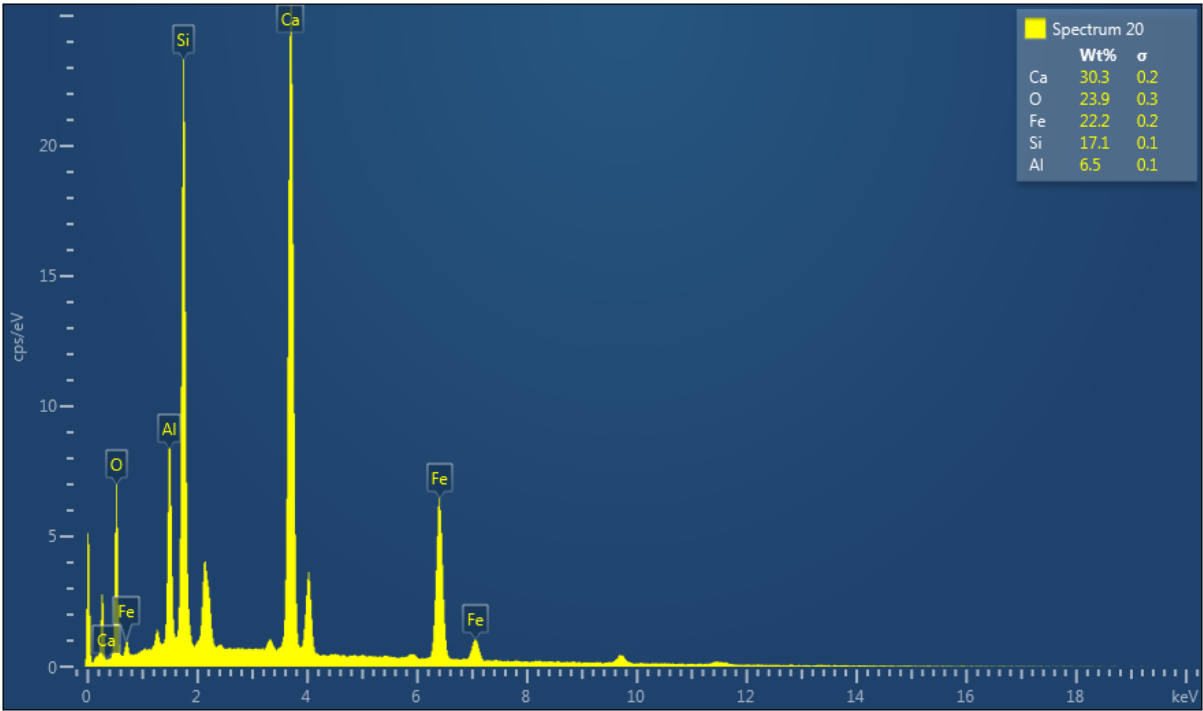
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 19 - Espectro de mapa obtido da amostra 4.



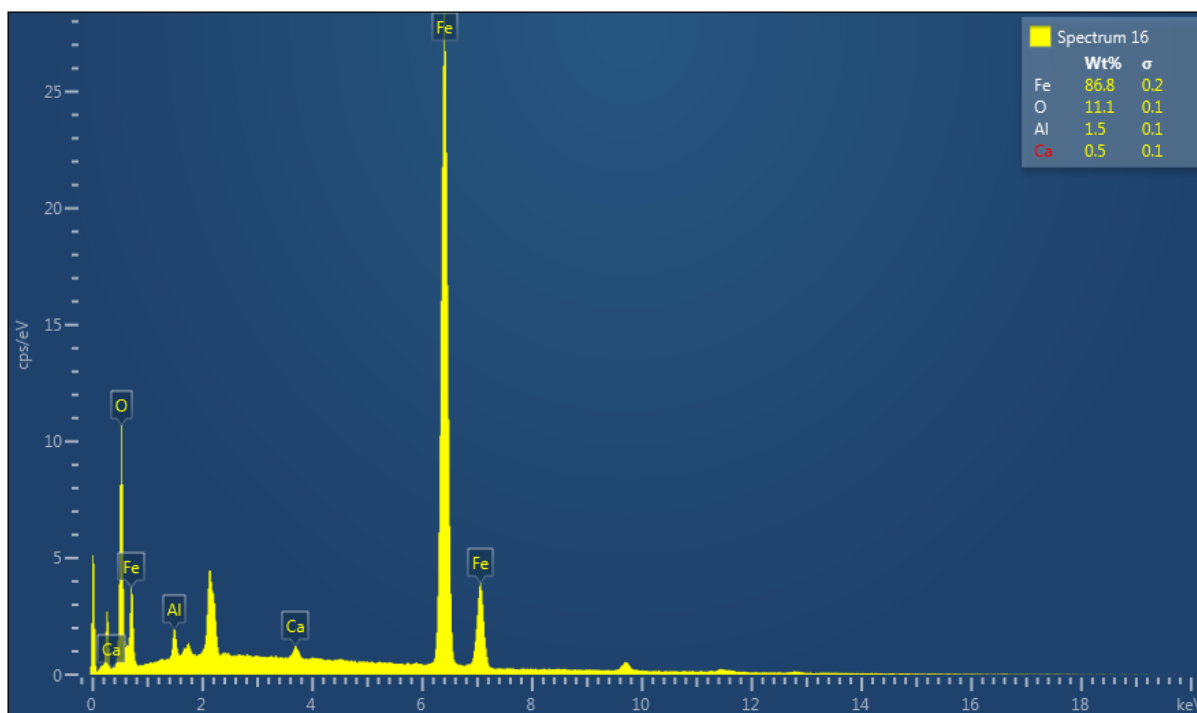
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 20 - Espectro do ponto 20.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 21 - Espectro do ponto 16.



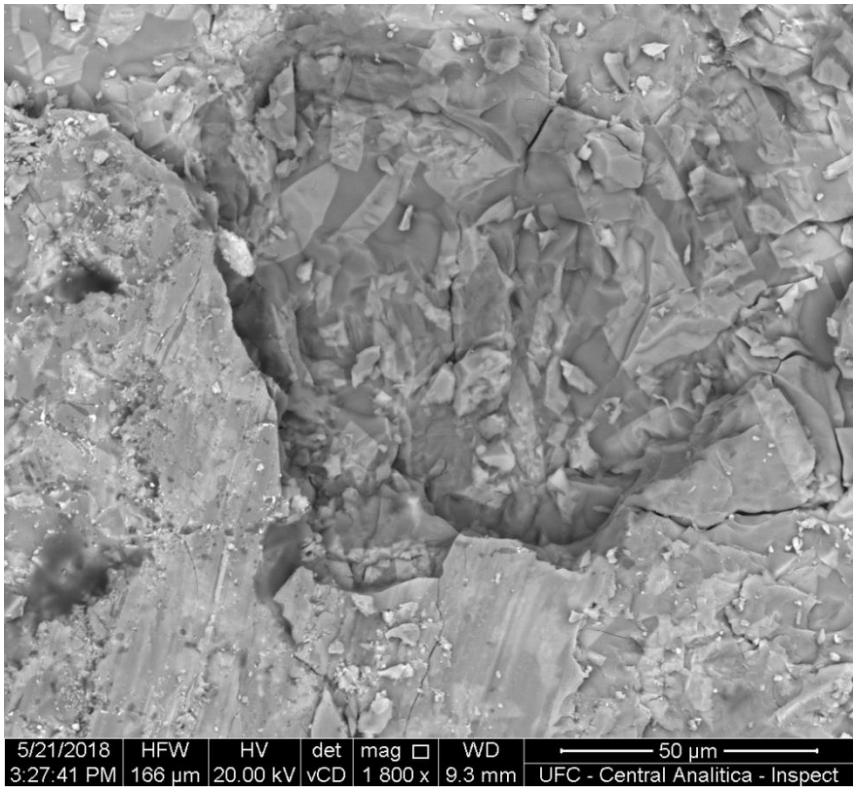
Fonte: Elaborado pelo autor.

Percebe-se pela figura 22, formada por elétrons retroespalhados, uma cavidade no relevo da amostra. Foi feito um mapa por EDS nesta região da amostra 3 (figura 23), por ser uma região que não possui marcas de lixa, observa-se com mais clareza estruturas de formato colunar, de dimensões maiores que 10 μ m, de acordo com o esperado pela revisão bibliográfica, segundo Mochón (2013). Essas estruturas possuem a maior parte do Fe com Ca dissolvido, observa-se na figura 23 em pequenos pontos vermelhos distribuídos homogeneamente em meio ao ferro que possui coloração verde.

Entende-se que as microestruturas em formato prismático, são SFCA colunar de composição $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$, semelhante ao sínter homogêneo citado por Padula (2009). O espectro visto na figura 25, apresenta a média do resultado de percentuais em massa, em todos os pontos varridos no mapa.

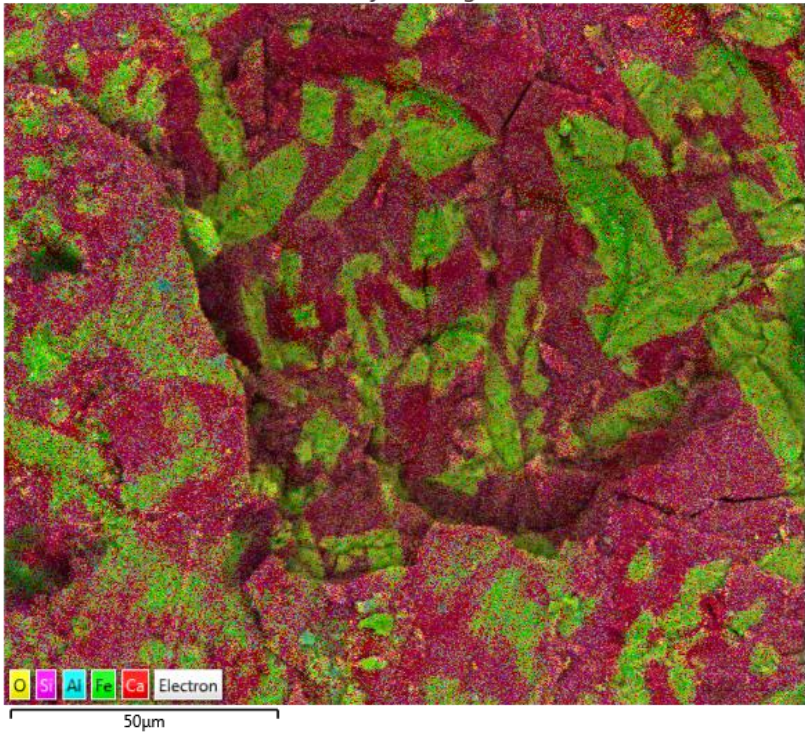
Com os mapas para cada elemento detectado (figura 24), nota-se uma associação preferencial de grande parte dos elementos Ca e Si em volta de regiões colunares ricas em ferro. De acordo com Dawson (1993), entende-se que há uma formação de silicatos (fase vítrea) de composição $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, citado na revisão bibliográfica. O oxigênio permanece homogêneo em toda a área por conta de todos os elementos estarem oxidados.

Figura 22 - Imagem obtida da amostra 3 por elétrons retroespalhados.



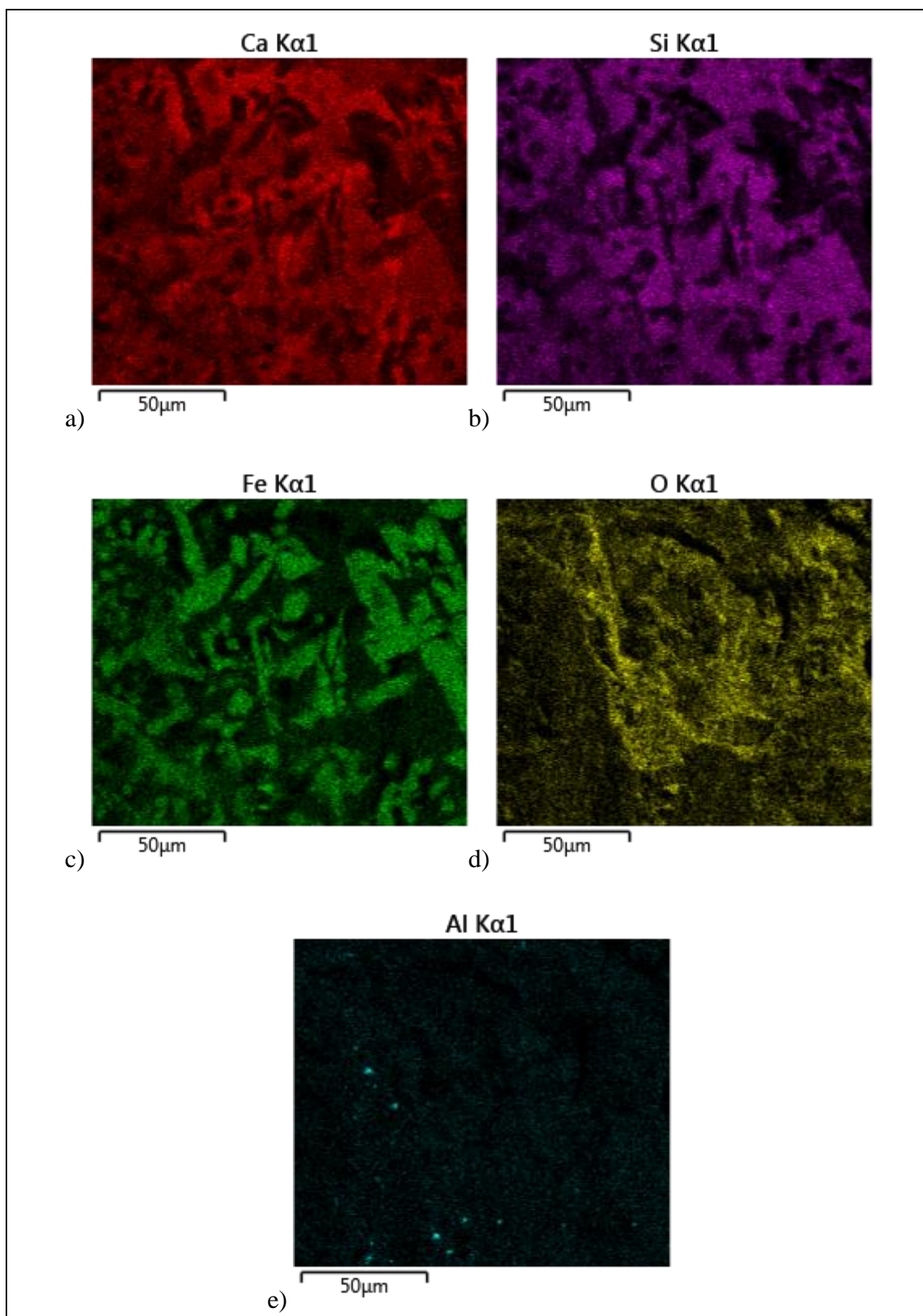
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 23 – Mapa da região por EDS da amostra 3.



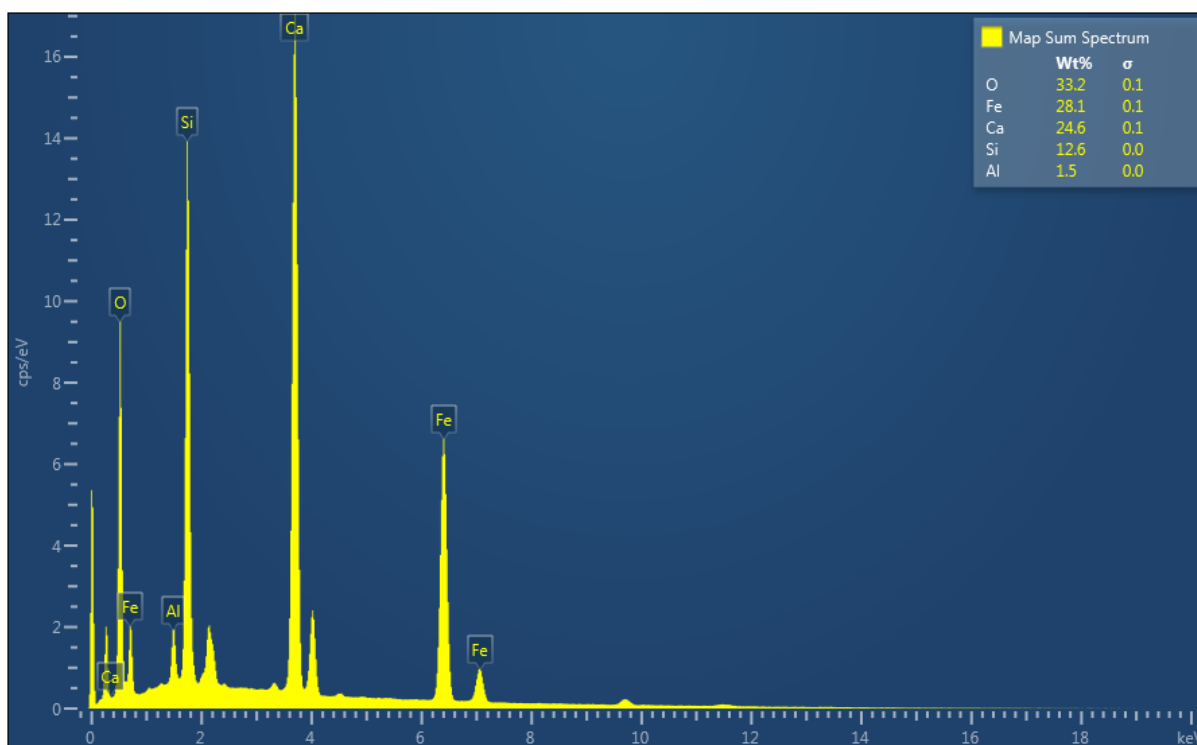
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 24 – Mapas de composição dos elementos por EDS na amostra 3.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 25 - Espectro de mapa obtido da amostra 3.

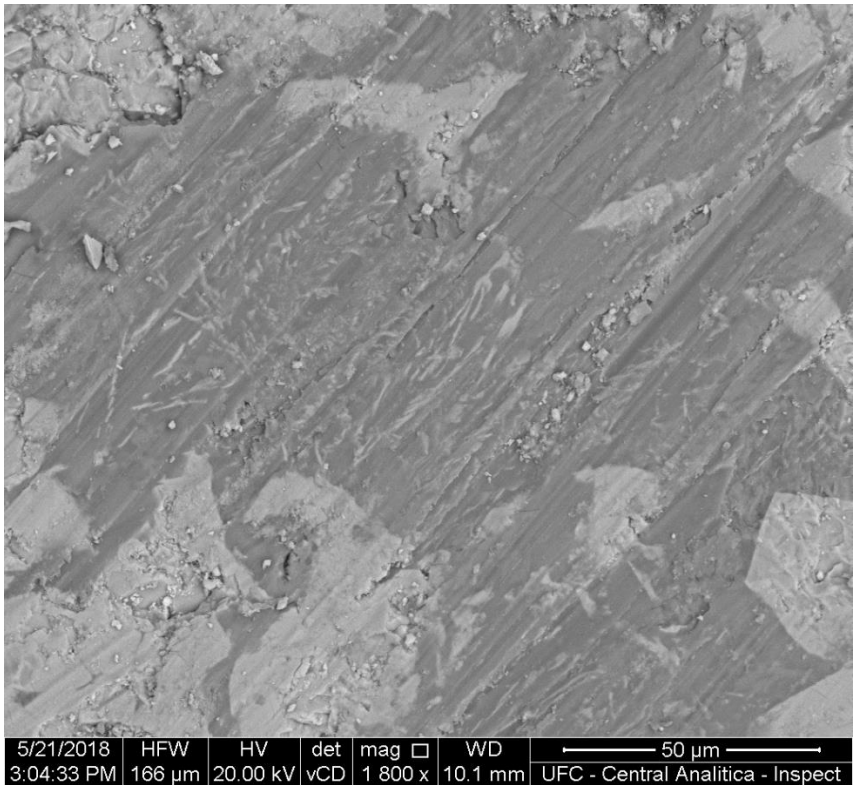


Fonte: Elaborado pelo autor.

Através da imagem por elétrons retroespalhados (amostra 2), visto na figura 26, foram feitas duas microanálises. As análises feitas nos pontos 3 e 4, vistos na figura 27, tem seus espectros apresentados nas figuras 28 e 29 respectivamente.

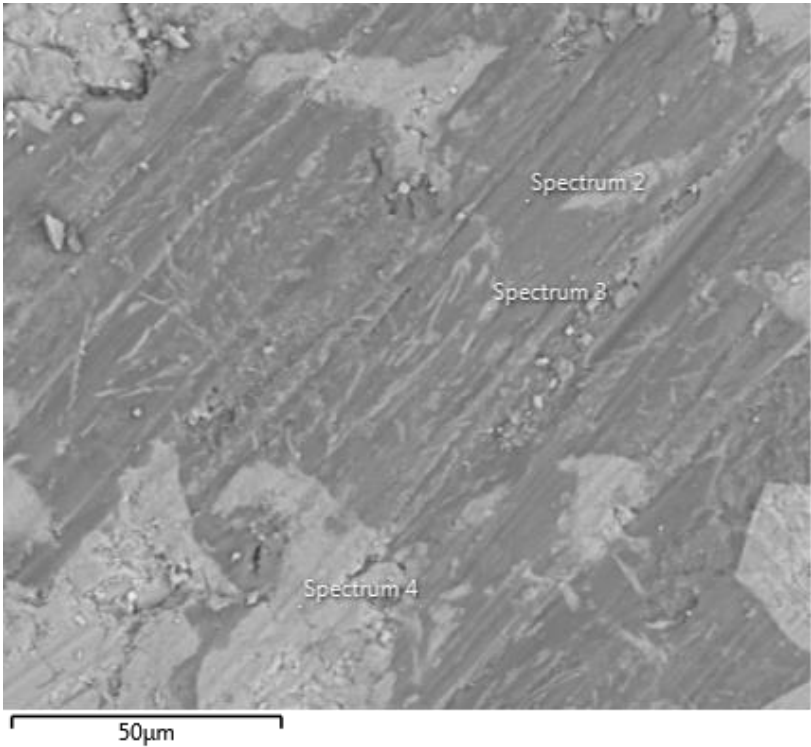
O ponto 3 apresentou uma alta concentração de ferro (figura 28), com baixas taxas de Ca, Si e Al, sugerindo-se a formação de hematita. No ponto 4, observa-se uma concentração intermediária de ferro em meio a consideráveis teores de Ca, Si e Al. Indica-se que se trata da formação de SFCA prismático, de composição estimada $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ com algumas substituições de Si e Al por Fe, conforme o mostrado por Dawson (1993), na revisão bibliográfica. O número de amostras coletadas foi limitado, o que não a torna representativa de toda a produção do processo de sinterização.

Figura 26 - Imagem obtida da amostra 2 por elétrons retroespalhados.



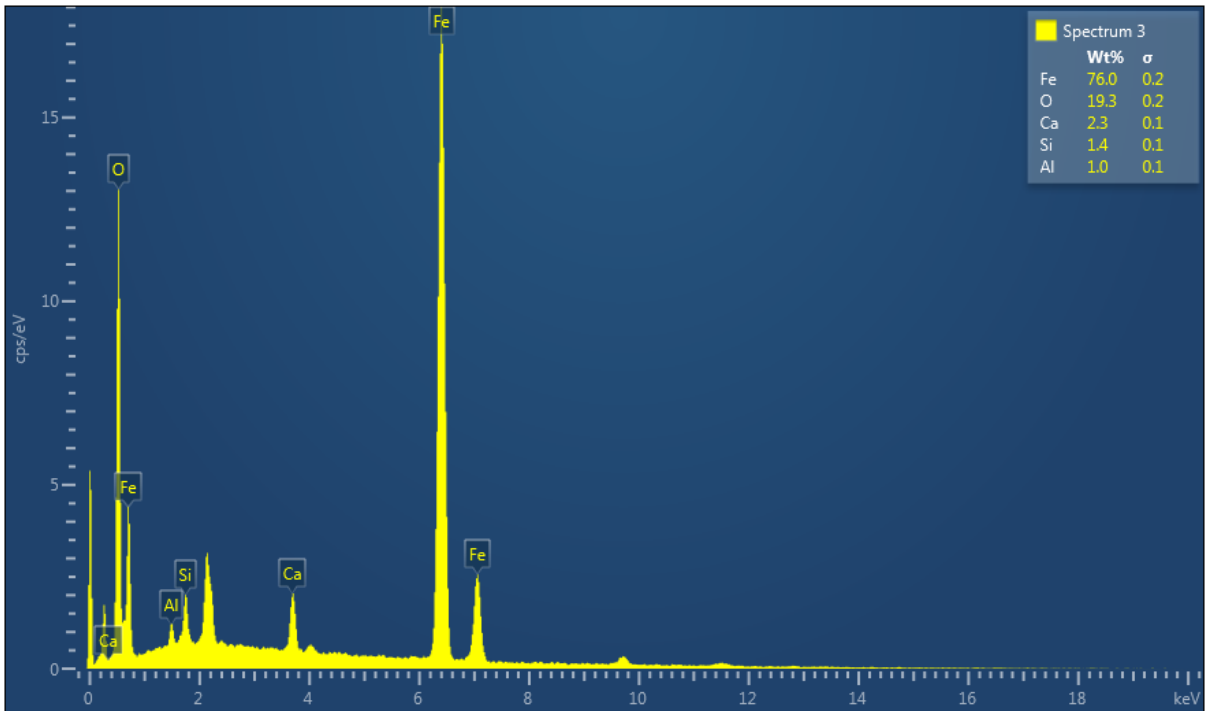
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 27 – Imagem com a marcação dos pontos 3 e 4 na amostra 2.



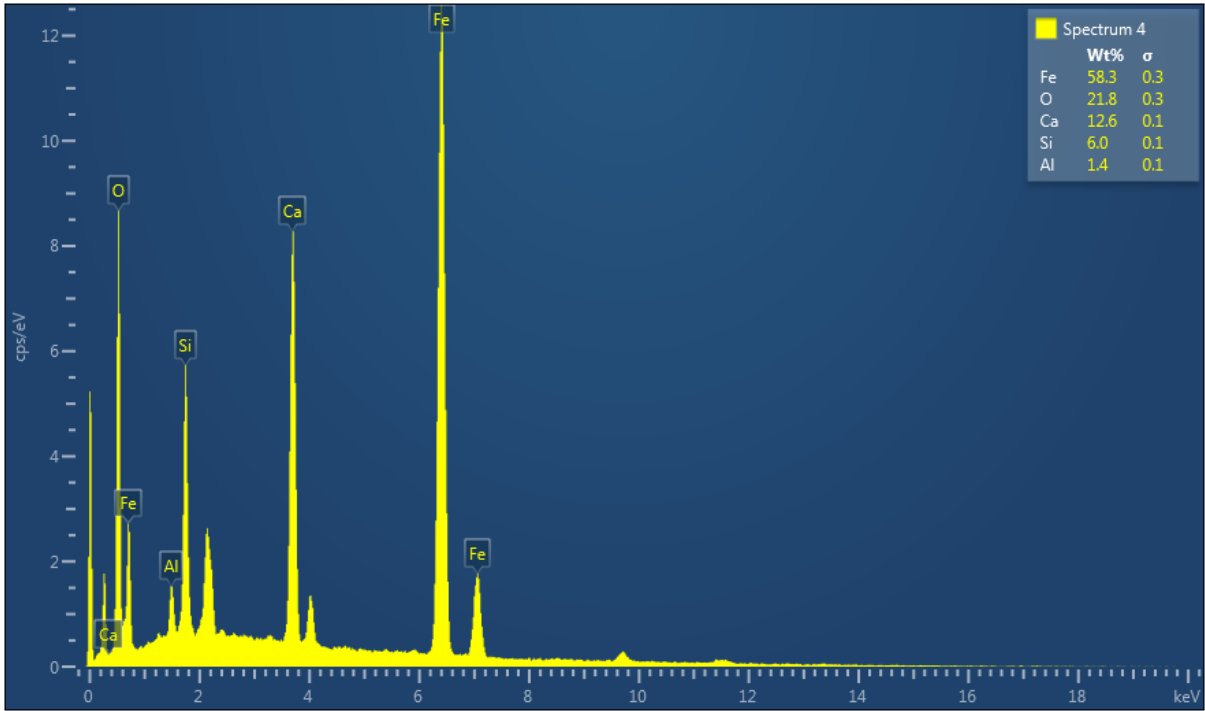
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 28 - Espectro do ponto 3.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 29 - Espectro do ponto 4.



Fonte: Elaborado pelo autor.

6. CONCLUSÃO

O método de análise por meio de microscópio eletrônico de varredura apresentou informações conclusivas para a determinação de fases do sínter avaliado. As fases encontradas do sínter apresentaram microestruturas em formato prismático ou colunares, maiores que 10 μm , observou-se a partir dos resultados semiquantitativos de EDS, consideráveis concentrações de Ca e Si com alto teor de ferro, o que indica ser a fase SFCA colunar.

As regiões observadas nas micrografias, em tons de cinza mais escuro, como uma matriz englobando as demais microestruturas, apresentaram no espectro de EDS consideráveis concentrações de Ca, Si e O, inferindo-se tratar de fase vítrea. As microestruturas algumas vezes em formato granular, que por meio do EDS apresentaram alto teor de ferro acompanhado de O, é sugerido ser a fase hematita.

As poucas amostras coletadas não são representativas para o restante de sínter produzido. O fato de ter sido encontrado fase de SFCA colunar na microrregião analisada, típico de um sínter de textura homogênea, não garante que o restante do aglomerado seja constituído de tal, pois o processo é ajustado para a produção de um sínter de textura heterogênea por apresentar melhores propriedades de uso em alto-forno.

REFERÊNCIAS

MOURÃO, Marcelo Breda (coord.). **Introdução à siderurgia**. São Paulo, ABM, 2011.

DUARTE, Adailson da Silva. **Síntese e caracterização de sinter utilizando resíduos siderúrgicos com foco na resistência mecânica**. / Adailson da Silva Duarte. - Volta Redonda: UniFOA, 2016.

DAWSON, P. R. **Recente developments in iron ore**. Australia, The Institute of Materials, 1993.

DEDAVID, Berenice Anina. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores** [recurso eletrônico] / Berenice Anina Dedavid, Carmem Isse Gomes, Giovanna Machado. – Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

SILVA, Cleiton C. Notas de aula. LPTS. UFC, 2017.

PADULA, Victor Pereira. **Caracterização tecnológica de um sinter feed hematítico contendo diferentes proporções e tipos de sílica nas frações aderentes, intermediárias e nucleantes** [Manuscrito]. 2009. 93f. Dissertação (Mestrado em Tratamento de minérios) – Universidade Federal de Ouro Preto, Departamento de Engenharia Mineral. 2009.

HONORATO, Edilson Pinto. **Adequação granulométrica das matérias-primas e do sistema de segregação contínua (I.S.F), para melhorias na produtividade e qualidade do sinter para os altos-fornos. 2005**. Dissertação (Mestrado em Metalurgia Extrativa) – Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, 2005.

MALISKA, Ana Maria. **Microscopia eletrônica de varredura e microanálise**. Universidade Federal de Santa Catarina, Laboratório de caracterização microestrutural e análise de imagens – LCMAI.