

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E CULTURA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
METALÚRGICA E DOS MATERIAIS - PPGEMM

SINTERIZAÇÃO EM FORNOS ROTATIVOS NO PROCESSO SL/RN
ESTUDO EM LABORATÓRIO

por

Annelise Engel Gerbase

Trabalho realizado na Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais - PPGEMM.

Porto Alegre

1979
ESCOLA DE ENGENHARIA
BIBLIOTECA

SINTERIZAÇÃO EM FORNOS ROTATIVOS NO PROCESSO SL/RN
ESTUDO EM LABORATÓRIO

DISSERTAÇÃO

Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Meta-
lúrgica e dos Materiais - PPGEMM, como parte dos requisitos para
a obtenção do

Título de

MESTRE EM ENGENHARIA

por

ANNELISE ENGEL GERBASE

Bacharel em Química

1979

II

Esta DISSERTAÇÃO foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e aprovada em sua forma final pelos Orientadores e pela Comissão Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

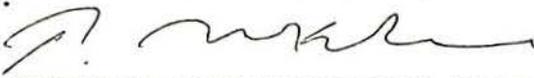
Orientadores:

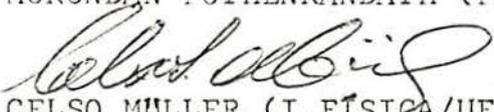
Professores: HELENA LEISTER

ENRIQUE FRANK

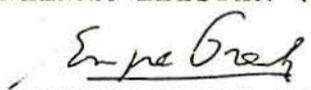
ANILDO BRISTOTI

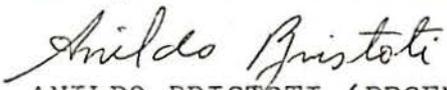
Comissão Examinadora:

Professores:  MUKUNDAN POTHENKANDATH (PPGEMM/UFRGS)


CELSO MÜLLER (I.FÍSICA/UFRGS)


HELENA LEISTER (UFRGS/AFP)


ENRIQUE FRANK (I.FÍSICA/UFRGS)


ANILDO BRISTOTI (PPGEMM/UFRGS)

Curso de Pós-Graduação:

ARNO MÜLLER
Professor

Coordenador do PPGEMM

R E S U M O

Nos fornos rotativos SL/RN ocorrem problemas de formação de aglomerações que podem adquirir elevada resistência mecânica.

Os componentes prováveis de formar estas aglomerações são cinzas de carvão, minério de ferro parcialmente reduzido e calcáreo calcinado.

Estes materiais, separadamente, bem como em misturas binárias e ternárias foram submetidos a tratamentos térmicos a diversas temperaturas.

Elaboraram-se curvas de resistência a compressão ver sus temperatura de calcinação e mediante difratometria de raios-X e espectroscopia Mössbauer procurou-se identificar as fases formadas.

A B S T R A C T

In rotary kilns using the SL/RN process several problems due to the formation of agglomerates with high mechanical resistance.

The possible components of these agglomerates are: coal ashes, partially reduced iron ores and lime.

These materials separately, as well as binary and ternary mixtures underwent the some treatment at different temperatures.

Plots of mechanical resistance vs. temperature were drawn and by means of X-ray analysis and Mössbauer spectroscopy the identification of some phases present in the agglomerates was performed.

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Anildo Bristoti por seu trabalho de orientação e incentivo à concretização deste trabalho.

À Aços Finos Piratini S/A, nas pessoas da Professora Helena Leister pela sugestão do tema, valiosas discussões e ensinamentos oferecidos, e do Engenheiro Rui de A. Villanova pela realização das análises por difratometria de Raios-X e por seu constante interesse.

Ao Dr. Enrique Frank pela orientação sobre espectroscopia Mössbauer, incansável dedicação e conhecimentos transmitidos.

À meus amigos e colegas que de alguma forma colaboraram com este trabalho, minha especial gratidão.

A Wilson João Batista pelos desenhos desta dissertação.

Aos Senhores Tirbes, Volcatto e operadores do Centro de Processamento de Dados da UFRGS pelo auxílio na parte de computação.

À FINEP pelo auxílio financeiro dado a este trabalho.

A meus pais.

Í N D I C E

1 - INTRODUÇÃO	1
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1 - Aglomerações em fornos rotativos.....	3
2.2 - Sinterização	7
2.3 - Efeito Mössbauer	13
2.3.1 - Interações Hiperfinas	19
2.3.1.1 - Deslocamento Isomérico	19
2.3.1.2 - Acoplamento quadrupolar	21
2.3.1.3 - Interação hiperfina magnética	22
3 - MÉTODO EXPERIMENTAL	26
3.1 - Equipamento	26
3.1.1 - Equipamento para o ensaio	26
3.1.1.1 - Prensa, modelo ZD-10	28
3.1.1.2 - Forno de mufla	28
3.1.1.3 - Balança Analítica com precisão de 0,1 mg.	28
3.1.2 - Equipamento das análises	30
3.1.2.1 - Equipamento de difratometria de raios-X	30
3.1.2.2 - Equipamento de espectroscopia Mössbauer	31
3.2- Descrição do ensaio experimental	31
3.2.1 - Elaboração dos corpos de prova	31
3.2.2 - Tratamento térmico	32
3.2.3 - Ensaio de compressão	33
3.3 - Ensaio realizados	33
3.3.1 - Misturas binárias	34
3.3.2 - Misturas ternárias	38

3.4 - Aspectos experimentais da espectroscopia Mössbauer	38
3.4.1 - Dispositivo Experimental	41
3.4.2 - Tratamento dos dados	44
4 - RESULTADOS	46
4.1 - Resistência à compressão x temperatura	46
4.2 - Resultados de difratometria de raios-X	52
4.3 - Resultados de espectroscopia Mössbauer	55
4.4 - Discussão	70
5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES	76
APÊNDICE	77
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90

1 - INTRODUÇÃO.

Nos processos que utilizam fornos rotativos, fabricação de cimento, SL/RN e outros, ocorrem problemas de formação de depósitos que tendem a diminuir o diâmetro interno do forno e, portanto, sua eficiência e rendimento.

O processo SL/RN de redução direta utiliza como elemento de carga, minério de ferro, em pelotas ou granular, carvão e calcário. Estes por efeito da temperatura e reações de redução vão constituir os componentes que interagem para a formação de depósitos com alta resistência mecânica que são cinza de carvão, minério de ferro, parcialmente reduzido e óxido de cálcio.

Através de análises de difratometria de raios-X, feitas em amostras retiradas de zonas de forno, identificaram-se as seguintes fases: fayalita ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$), gehlenita ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) anortita ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) e hercynita ($\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$).

O objetivo deste trabalho, pois foi tentar reproduzir a formação destas fases em escala de laboratório e, através de medidas de resistência a compressão, relacionar o início da sinterização com a temperatura, a partir dos materiais acima citados.

Sabe-se que em escala de laboratório seria impossível reproduzir as condições reais que condicionam o tratamento que a carga sofre no seu caminho ao longo do forno, principalmente os gradientes internos de temperatura, as diferenças de tempo de contato das partículas e as forças de compressão ativas; no entanto, em laboratório pode-se ter um controle rígido destas variáveis fixando-se a temperatura, o tempo e a força de compactação.

A identificação das fases formadas foi feita por 2 téc-

nicas: difratometria de raios-X e espectroscopia Mössbauer, que de certa forma se complementam. A primeira delas apesar de ser de realização mais rápida, apresenta a desvantagem de só identificar compostos cristalinos. A segunda identifica compostos cristalinos ou amorfos, mas é seletiva para compostos de ferro. Esta última técnica por ser recente e pouco difundida mereceu um tratamento mais aprofundado. Assim na seção 2.3 descreve-se sua teoria em linhas gerais e na seção 3.4 apresenta-se o modo de obtenção dos dados experimentais e o tratamento destes.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.

2.1 - Aglomerações em fornos rotativos.

Esta seção visa apresentar de forma geral, como ocorre a formação de depósitos no forno rotativo de redução direta, quais os mecanismos que interagem e os principais fatores que influem.

A bibliografia relacionando este assunto diretamente a forno rotativo de redução direta é bastante escassa, por isso, esta seção baseou-se essencialmente no trabalho de Schlebusch (1). Para situações mais específicas, as referências serão citadas no decorrer do texto.

A formação e crescimento de depósitos nos fornos rotativos conduzem a problemas de operação, pois a aderência de aglomerados sobre a parede em forma de anel constituem-se numa barreira ao deslocamento natural da carga, já que ela se acumula junto ao anel e levam a uma operação perturbada e ineficiente tornando-se muitas vezes necessário parar o forno, o que gera problemas econômicos.

Muitas vezes, é desejável a formação de uma camada fina de depósito devido a sua propriedade protetora da parede do forno, no entanto, aparece o problema de como controlar o crescimento desta.

A deposição de partículas da matéria prima, ou do pó na parede do forno implica na existência de uma ponte de ligação entre as partículas que vão ficar coladas.

Schlebusch, diferencia entre os possíveis mecanismos de ligação, aqueles que são efetivos imediatamente e aqueles que só depois de certo período de tempo levam a formação de pontes

de ligação.

Para que haja colagem é necessário que ocorram mecanismos de ação imediata, isto é, que mantenham uma partícula fixa por um tempo suficiente para que os outros mecanismos possam agir e formar uma ponte material forte.

Entre os mecanismos que efetuam a ligação imediata citam-se: associação de partículas de forma propícia ao encaixe mecânico; adesão entre partículas de sólidos por forças de valência Van der Waals, eletrostáticas e magnéticas; forças de adesão e coesão envolvendo substâncias viscosas; e adesão entre superfícies de líquido, pressão capilar e tensão superficial.

Os mecanismos que são efetivos depois de algum tempo e que levam à formação de pontes de ligação pertencem a sinterização, recristalização e coesão por fusão com e sem reação química.

Todos estes mecanismos são acelerados pelo aumento de temperatura.

Dentro do forno rotativo, durante seu funcionamento, a zona de temperatura mais elevada é aquela em contato com a atmosfera gasosa, que pode ter até 250°C a mais que a carga.

Logo, a parede do forno sendo aquecida durante o contato com a atmosfera gasosa, quando passa abaixo da carga durante uma rotação, algumas partículas podem aderir à parede quente do forno. Pelo contato com a carga, a parede esfria e as ligações são fortificadas. Novamente em contato com a atmosfera gasosa a parede é aquecida e as ligações são enfraquecidas, as partículas maiores e mais pesadas caem e as menores e mais leves continuam aderidas. Portanto, partículas da ganga e cinza de carvão tem preferência comparadas com as do óxido de ferro (2).

Uma vez que os componentes menores da carga podem aderir devido a contatos mecânicos, a aderência é reforçada por reações químicas entre os componentes da carga e o revestimento do forno.

Se a capacidade de adesão é suficientemente grande, após algum tempo dois mecanismos podem ocorrer.

No primeiro todas as partículas coladas fundem e formam uma camada de líquido na superfície do tijolo; no segundo apenas para algumas partículas se atinge o ponto de fusão e aquelas ainda sólidas são incorporadas na vizinhança parcialmente fundida.

Nos fornos de redução direta só se chega as fases de fusão através de sobreaquecimentos locais.

O processo de umectação da superfície do tijolo pelos produtos de reação e a incorporação de outras partículas constituem a etapa seguinte de crescimento de depósito. Pela incorporação das partículas se "seca" a superfície e o processo deve começar outra vez por fusão.

Paralelamente, no tijolo ocorre infiltração através de fendas e poros pela fase líquida formada. Por reação química com o material refratário chega-se a formação de produtos de reações líquidas como também, a formação de minerais novos.

Os depósitos que fundem a temperatura mais baixa migram em direção à zona mais fria do tijolo, até que se atinja a temperatura de solidificação.

Pode ocorrer que os produtos de reações sejam tão líquidos que a camada desintegra-se e funde e o depósito começa a se formar através de nova infiltração.

Macroscopicamente o depósito apresenta-se como um cor

po durante, petriforme e com porosidade variável. No entanto, microscopicamente o depósito tem uma estrutura de camadas que se encontram bastante diferenciadas. Estas camadas apresentam um grau crescente de redução em direção a parede do forno, isto é, as camadas mais velhas apresentam maior teor de Fe^0 que as mais novas. Isto acontece devido ao fato que são incorporadas partículas de carvão as quais reduzem os depósitos no seu interior e aumentam sua resistência.

O uso de diagramas de fase ajuda a prever as fases que se formariam em um depósito. Schlebusch, utilizando o diagrama quaternário $FeO-CaO-SiO_2-Al_2O_3$ e de posse das análises químicas dos depósitos, previu algumas destas fases que foram, posteriormente confirmadas por difratometria de raios-X. As fases encontradas foram: quartzo, cal, calcita, mulita, fayalita, gehlenita, anortita, hercynita, hematita, magnetita, wüstita e ferro.

Muitas vezes ocorrem aglomerados constituídos de grãos individuais recobertos por uma camada de escória que originalmente fora fluído de fusão e formava as pontes de contato entre as partículas. Essas pontes sólidas, também chamadas de ponte de escória, promovem um alto grau de coesão no depósito, apresentam numerosos poros e têm estrutura vítrea. Seus principais componentes são SiO_2 , Fe_2O_3 , Ca, Al.

Outro tipo de ponte de ligação que ocorre são as pontes constituídas só de óxido de ferro, sem a presença de ganga. Este recobrimento de wüstita é responsável pela colagem entre partículas de Fe e só ocorre nos casos de reoxidação.

Entre os fatores que promovem a formação de depósitos, pode-se citar a atmosfera levemente oxidante do espaço gasoso do forno. Esta promove uma reoxidação que conduz a aparição de

wüstita a qual reduz fortemente a temperatura de fusão dos outros óxidos levando assim a se obter na superfície dos tijolos uma camada parcialmente fundida.

Outro fator é o tipo de carvão empregado sob o ponto de vista da cinza como elemento formador de depósito. Apesar das cinzas de carvão terem altas temperaturas de amolecimento, estas podem ser reduzidas devido a presença de FeO; isto evidencia-se para cinzas consideradas ácidas. Estas formam, pela presença de minério parcialmente reduzido, fayalita, enquanto que as básicas reagem com Fe₂O₃ formando ferrito dicálcico.

O óxido de cálcio, CaO, é adicionado ao forno por seu efeito dessulfurante através da reação:



O sulfeto de cálcio formado apresenta um baixo ponto de fusão (850°C), logo, este composto pode "colar" facilmente na parede do forno. No entanto, a presença de quantidades consideráveis de Ca nos depósitos não provém só desta reação, mas também da cinza de carvão na qual estaria na forma de anidrita e calcita.

Outros fatores que influem na formação de depósitos seriam o tipo de tijolo e a temperatura.

2.2 - Sinterização.

Esta seção visa, estudar o processo de sinterização, seus mecanismos e as alterações que causa nos seus produtos, já que este processo contribui para a formação dos depósitos nos

fornos rotativos.

O processo de sinterização é muito utilizado na obtenção de materiais cerâmicos e por isso seu estudo é encontrado em bibliografia sobre este assunto. Portanto, foram consultadas para apresentar esta revisão as referências (4) (5) (6) (7).

Sinterização é a reação entre partículas sólidas individuais de um material que resulta em um produto duro, menos poroso e de menor volume. Portanto, as operações de sinterização trazem as seguintes alterações bastante significativas: redução na área específica total, redução no volume aparente total e aumento da resistência mecânica.

Durante a sinterização as partículas se unem em um contato mais íntimo, o que reduz a porosidade.

A razão por que ocorre sinterização baseia-se na estrutura básica dos cristais. Dentro de um cristal perfeitamente arranjado cada átomo está circundado por outros de modo a neutralizar as cargas e as forças de valência. Na superfície, no entanto o envolvimento dos átomos é desorganizado, tornando-a insaturada e reativa. Um decréscimo na área superficial, portanto representa um decréscimo de energia conduzindo a um estado mais estável.

Este decréscimo de energia é conseguido devido ao contato e crescimento entre os grãos. Os átomos dos grãos pequenos são transferidos para os maiores, e os poros são substituídos por materiais sólidos.

Portanto, a sinterização deve ocorrer em uma temperatura suficientemente alta de modo a alcançar algum tipo de mobilidade atômica.

A transferência de massa pode ocorrer por 4 tipos de mecanismos distintos, os quais tanto podem ocorrer separadamente

como simultaneamente, dependendo do caso.

Os mecanismos são os seguintes e estão representados na figura (1):

- (a) por escoamento viscoso ou plástico;
- (b) por difusão ao longo dos contornos de grão, entre as partículas e, também, no interior dos grãos;
- (c) por evaporação de materiais voláteis das superfícies convexas para as côncavas, devido às diferenças pressão-vapor;
- (d) por dissolução, precipitação.

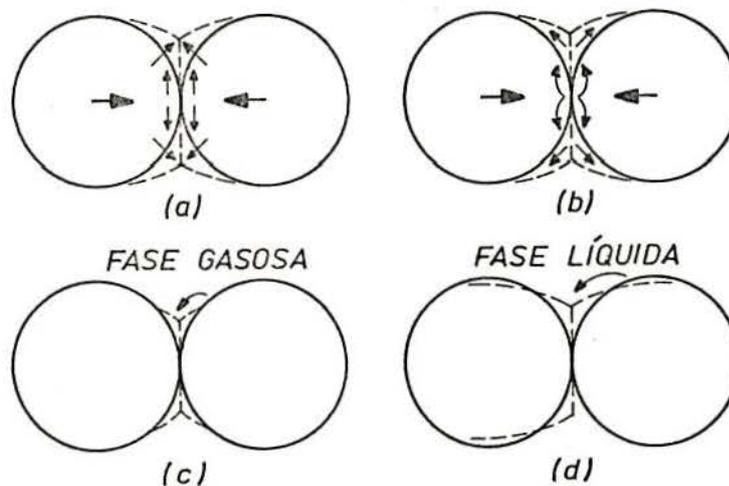


Figura 1: Mecanismos de sinterização.

Devemos, no entanto, considerar que cada caso particular é diferente e, portanto, diferentes mecanismos podem predominar.

O primeiro mecanismo citado, escoamento viscoso, predomina no processo de sinterização de partículas vítreas. Neste mecanismo, uma temperatura elevada aumenta acentuadamente a velocidade de sinterização, isto por que a velocidade do fluxo está

relacionada diretamente com a temperatura.

A difusão parece ser o principal mecanismo de sinterização dos produtos cerâmicos com fases simples. Esta envolve o movimento dos átomos e o movimento, no sentido contrário, dos vazios do reticulado. Ocorre uma redução do volume total devido ao contato entre as partículas de modo tal que os centros dos grãos fiquem mais próximos uns dos outros.

O terceiro mecanismo, evaporação e condensação, possui princípios muito semelhantes aos de sinterização por transporte de líquido, por isso o estudaremos junto com este.

Durante o processo de sinterização existe uma tendência de transporte de material causado pelas diferenças nas curvaturas das superfícies e, conseqüentemente, diferenças na pressão de vapor das várias partes do sistema. Assim, a sinterização em fase líquida envolve a remoção de íons ou átomos das superfícies de maior energia e deposição destes nas superfícies de menor energia. O mesmo acontece com a sinterização em fase gasosa, onde devido as diferenças nas pressões de vapor entre a área da junção e a da superfície da partícula, ocorre transferência de material para a área de junção.

A densificação devida à sinterização em fase líquida aumenta, em temperaturas elevadas, à medida que diminui a viscosidade do líquido. A densificação é afetada, também, pela tensão superficial do líquido, pela tensão de cisalhamento e pelos poros; e conduz a uma contração.

A contração depende de dois fatores: tempo e temperatura, e assim tempos curtos em temperaturas elevadas são equivalentes a tempos muito longos em temperaturas baixas.

Pode-se definir três estágios no processo de sinterizaç

ção. No estágio inicial, formam-se junções nos pontos de contato entre as partículas e usualmente, mas não sempre, os centros das partículas aproximam-se um do outro. As quantidades relativas de crescimento da junção e redução que ocorrem dependem dos mecanismos de transporte de massa que agem neste estágio. Quando as junções formadas impingem uma sobre a outra uma estrutura de poros interconectados está-se no estágio intermediário de sinterização. O estágio final inicia quando os poros tornam-se isolados um do outro.

A contração é, usualmente, observada durante todos os estágios do processo, embora sobre certas condições possam ocorrer crescimento do poro e expansão volumétrica. Estas situações podem ocorrer devido a uma mudança de fase, da fase mais densa para uma menos densa, ou devido a liberação de um gás.

Como foi dito anteriormente, a força motriz para a sinterização vem do excesso de energia superficial presente. A medida que a temperatura aumenta, os átomos adquirem um certo grau de mobilidade e as partículas sofrem mudanças de morfologia que reduzem a energia livre superficial. Nestas condições existe pelo menos uma tendência em direção às condições de equilíbrio descritas pelos diagramas de equilíbrio de fases. Nem sempre durante a sinterização, são alcançadas as condições de equilíbrio.

Até aqui foi dada uma visão geral do processo de sinterização. O estudo agora, se dirigirá para o efeito de solutos nos mecanismos de sinterização e a sinterização de sistemas multifásicos.

No fenômeno envolvendo transporte de massa de compostos iônicos, é necessários que todos os elementos do composto sejam

transportados na mesma velocidade e a velocidade líquida de transporte de material será determinada pela velocidade das espécies mais vagarosas. A adição de solutos pode, assim, afetar as velocidades de sinterização pela alteração dos coeficientes de difusão dos íons vagarosos.

Se é adicionada uma impureza que aumenta a concentração das vacâncias vagarosas, então o fluxo de difusão aumentará, e ao mesmo tempo a concentração de vacâncias rápidas será diminuída.

Por outro lado, uma impureza que aumenta a concentração de vacâncias das espécies rápidas reduzirá a concentração de vacâncias vagarosas e causará um decréscimo do fluxo.

Embora sejam muito importantes os efeitos dos solutos, existem poucos sistemas nos quais os efeitos de aditivos possam ser definitivamente fixados, e isto se deve ao fato que, geralmente, trabalha-se com sistemas contendo vários aditivos.

Muitos sistemas materiais apresentam composições multifásicas. Além da redução da porosidade sempre presente em materiais sinterizados, outras fases podem, frequentemente, estar presentes.

A sinterização em sistemas multifásicos pode dividir-se em sinterização de sistemas multifásicos contendo uma fase líquida e sistemas multifásicos contendo somente sólidos. A primeira é a de maior interesse no caso de formação de depósitos, por isso será estudada em mais detalhes.

Muitos sistemas multifásicos sinterizam facilmente devido a presença de uma fase líquida na temperatura de sinterização. A fim de que a fase líquida controle a operação de sinterização esta deve estar presente em quantidade suficiente para preencher

os interstícios que circundam a fase sólida. O equilíbrio de fase ajuda na compreensão deste processo por que a quantidade de líquido aumenta com o aumento de temperatura acima da temperatura eutética. Além disso, a viscosidade dos líquidos é exponencialmente relacionada com a temperatura, e a difusão em um líquido é muito mais rápida do que em um sólido. Resumindo, a sinterização em fase líquida ocorre rapidamente por que a quantidade de líquido aumenta com o aumento de temperatura e a difusão aumenta (ou viscosidade decresce) exponencialmente com o aumento de temperatura.

A sinterização de sistemas multifásicos contendo somente sólidos pode ocorrer de 3 formas: misturas de fases que interdifundem para formar soluções sólidas, misturas de fases que reagem formando um composto ou compostos e misturas de fases que nem reagem nem interfundem.

2.3 - Efeito Mössbauer (8) (9)

Em 1958, R.L. Mössbauer descobriu que sob certas condições era possível realizar espectroscopia ressonante de raios gama.

Diz-se que um fenômeno é ressonante quando a energia necessária para excitar um sistema absorvente e igual a energia emitida pelo sistema fonte assim, as frequências das radiações incidente e transmitida são iguais.

Inicialmente consideremos o núcleo atômico livre, isto é, isolado no espaço. A emissão de um raio γ por este núcleo, ao passar do estado excitado ao fundamental, deverá ser acompanhada pelo recuo do núcleo, a fim de observar as leis de conservação

de momentum.

Logo, para cumprir com o princípio de conservação de energia, a energia do raio γ emitido estará diminuída de um fator correspondente a perda de energia por recuo, E_R . Este fator é dado por:

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \approx \frac{E_0^2}{2Mc^2}$$

sendo E_γ , a energia do raio γ emitido, M , a massa do núcleo, c a velocidade da luz e E_0 a energia de transição.

Por outro lado, para que um núcleo possa absorver um raio γ é necessário que a energia deste seja igual a $E_0 + E_R$, já que parte desta energia será usada no recuo do núcleo absorvente.

Assim as linhas de emissão e absorção (figura 2), estão separadas em energia por $2E_R$, no entanto, para que ocorra o fenômeno de ressonância é necessário uma sobreposição entre as linhas, isto é, $2E_R < \Gamma$, sendo Γ a largura da linha (figura 3).

Esta condição de ressonância é facilmente satisfeita no caso atômico. No caso nuclear a energia de recuo, E_R , é maior que a largura de linha pois a energia de transição é grande comparada com o caso atômico.

A tabela 1, contém os dados acima mencionados para os exemplos típicos dos casos atômicos e nuclear. Observando-os têm-se uma idéia mais clara do que acontece.

No entanto pode-se observar emissão e absorção ressonante de raios γ quando os núcleos emissor e absorventes estão fixos no retículo cristalino de um sólido. Isto acontece por que

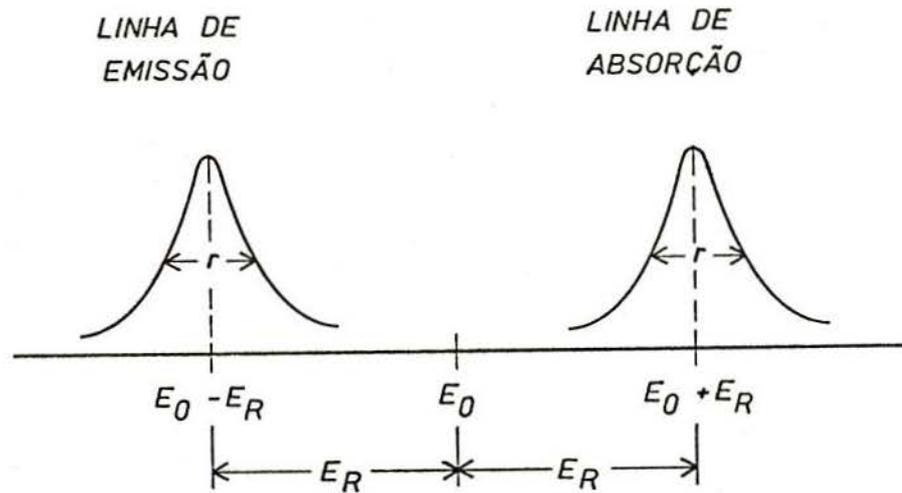


Figura 2: Linhas de absorção e emissão considerando o efeito de recuo.



Figura 3: Condição de ressonância.

a energia de recuo é repartida entre todos os átomos do sólido de modo que a condição $2E_R \lesssim \Gamma$ se verifica.

Foi dito anteriormente que as linhas de emissão e absorção apresentavam uma certa largura de linha, Γ , não nula, isto deve-se ao fato que os estados excitados tem uma vida τ finita, relacionada com a largura de linha Γ pelo princípio de in-

certeza de Heisenberg.

$$\Gamma \tau \leq \hbar$$

- \hbar (constante de Planck sobre 2π)

	caso atômico ^{23}Na	caso nuclear ^{57}Fe
energia de transição - E_0	5eV	14.4×10^3 eV
Massa - M	23 uma	57 uma
largura de linha Γ	6×10^{-8} eV	4.6×10^{-9} eV
energia de recuo E_R	10^{-9} eV	1.2×10^{-3} eV

Tabela 1.

Este estabelece que não é possível conhecer-se simultaneamente e com precisão absoluta, a energia e o tempo de vida de um estado excitado. A incerteza em energia é caracterizada pela largura de linha Γ e a incerteza em tempo pela vida média τ do nível excitado.

Supusemos anteriormente, que o átomo está em repouso na rede e que o cristal move-se como um todo ao recuar.

No entanto, a situação é mais complicada visto que a rede vibra e pode suceder que se excitem estados vibracionais da rede ao emitir-se o raio γ . Neste caso o raio γ emitido sofrerá um decréscimo de sua energia e será incapaz de excitar outro núcleo que esteja no estado fundamental.

Demonstra-se que a probabilidade de emissão de raios

γ , sem perda de energia por recuo é dada pelo fator - f.

Este fator, dependerá da energia da radiação, da temperatura e do tipo de sólido.

As medidas do fator f, fornecem informações a respeito do grau de rigidez das ligações do sólido.

Toda a descrição feita acima, considerando o processo de emissão, é válida para a absorção. Definindo-se f_e e f_a , como sendo a fração de átomos emitidos e absorvidos, respectivamente, sem perda de recuo, demonstra-se que a probabilidade de ocorrência do processo ressonante será proporcional ao produto $f_e \cdot f_a$.

Nos sólidos, o núcleo de cada átomo sente a presença dos demais átomos interagindo com estes através dos elétrons que lhe correspondem. Portanto, esta interação depende da vizinhança do átomo cujo o núcleo estamos analisando.

Se os núcleos emissores e absorventes estiverem em sólidos diferentes, poderá não ocorrer sobreposição das linhas de emissão e absorção por efeito de vizinhanças diferentes, logo não satisfazendo a condição de ressonância.

Este problema é contornado movimentando-se a fonte em relação ao absorvente, de modo que o raio γ que chega ao absorvente apresenta uma variação de sua energia, devida ao efeito Doppler, de:

$$\Delta E = \frac{v}{c} E_0$$

onde v é a velocidade da fonte relativa ao absorvente, E_0 é a energia do raio γ emitido pela fonte em repouso e c é a velocidade da luz.

Assim, a energia do raio γ emitido pela fonte pode ser aumentada ou diminuída convenientemente, através do ajuste da ve

locidade da fonte, de forma que a condição de ressonância possa ser satisfeita.

Como o efeito Mössbauer mede energias relativas, também é possível satisfazer a condição de ressonância movendo o absorvente e mantendo a fonte fixa.

Abaixo, estão descritas as condições a serem satisfeitas para observar-se o efeito Mössbauer:

- o átomo (ou ion) em estudo deve fazer parte de um sólido para evitar efeitos de recuo;
- a energia do raio γ deve ser baixa (de 10 a 100 keV) para que possa ser obtido um número razoável de emissões γ sem recuo;
- a vida média do estado excitado deve estar no intervalo de 10^{-6} a 10^{-11} s. Para tempos maiores, as linhas serão muito estreitas para serem detectadas e para tempos menores as linhas serão muito largas e se perderão na flutuação estatística;
- a temperatura de Debye, θ_D do sólido deve ser alta a fim de obtermos um fator f elevado;
- o coeficiente de conversão interna deve ser o menor possível para assegurar que uma parte apreciável do decaimento se manifeste por reemissão $-\gamma$.

Existem muitos isótopos nos quais o efeito Mössbauer pode ser estudado, mas o isótopo de ^{57}Fe , resultante do decaimento do ^{57}Co por captura de elétron é o isótopo mais difundido, pois sua transição do primeiro nível excitado para o fundamental é a que melhor satisfaz as condições necessárias.

A técnica de espectroscopia Mössbauer apresenta uma precisão bastante elevada, esta pode ser calculada fazendo-se o quociente entre a largura de linha e a energia do raio γ . Por

exemplo para o caso do ^{57}Fe este quociente é da ordem de 10^{-13} , isto quer dizer que a energia do raio γ está definida até uma parte em 10^{13} .

A técnica Mössbauer é seletiva e não destrutiva. Sua seletividade vem do fato que se o emissor for, por exemplo, ^{57}Fe , a absorção ressonante só ocorrerá se no absorvente existirem núcleos idênticos.

2.3.1 - Interações Hiperfinas.

Interações hiperfinas são aquelas que ocorrem entre o núcleo e os elétrons extranucleares, modificando a energia dos níveis nucleares.

As principais são o deslocamento isomérico (δ), o acoplamento quadrupolar nuclear (ΔEQ), e a interação hiperfina magnética (H). Todas apresentam um decréscimo de seu efeito com o aumento de temperatura.

Através da análise da estrutura-hiperfina dos níveis de energia do núcleo obtém-se os parâmetros hiperfinos Mössbauer que adicionados ao fator f , caracterizam a substância da qual o núcleo faz parte e seu estado de agregação.

2.3.1.1 - Deslocamento Isomérico (δ).

A interação eletrostática entre a carga nuclear e os elétrons com probabilidade não nula de serem encontrados na região nuclear, faz com que ocorra uma variação na energia dos níveis nucleares (figura 4).

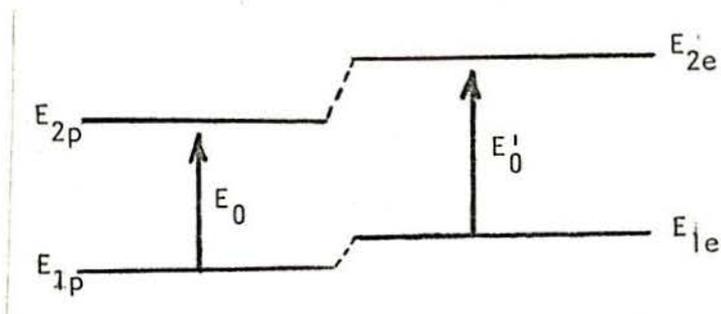


Figura 4: Deslocamento dos níveis devido ao deslocamento isomérico.

Esta variação é diferente para cada nível, pois o núcleo varia seu tamanho ao trocar de estado energético.

Os elétrons com maior probabilidade de interagir com o núcleo são os elétrons s que, por sua vez, são influenciados pelos demais elétrons do átomo. Logo, o deslocamento dos níveis nucleares está associado com o estado de valência do átomo.

Este efeito de aumento de volume por deslocamento dos níveis nucleares ocorre tanto para o núcleo emissor quanto para o núcleo absorvente.

Como os núcleos do emissor e do absorvente estão em sólidos diferentes, a interação eletrostática com o núcleo também é diferente e, portanto, a variação de energia dos níveis nucleares também o será.

A diferença entre as energias de transição do núcleo absorvente e do núcleo emissor é definido como deslocamento isomérico.

O deslocamento isomérico manifesta-se no espectro Mössbauer através de um deslocamento do pico de absorção em relação ao zero de velocidade.

Na tabela 2, encontram-se os valores característicos do deslocamento isomérico para os diferentes estados de valência do

ferro e na figura 5 está esquematizada a descrição do deslocamento isomérico.

ÍONS	" δ " (em relação do Fe metálico)
Fe ⁺²	\sim 0,7 a 1,4 mm/s
Fe ⁺³	\sim 0,3 a 0,5 mm/s
Fe ⁰	\sim -0,1 a 0,1 mm/s

Tabela 2.

2.3.1.2 - Acoplamento quadrupolar (ΔEQ).

O acoplamento quadrupolar é uma manifestação da interação entre o momento de quadrupolo nuclear, o qual é uma medida do desvio da simetria esférica da massa nuclear, e o gradiente de campo elétrico produzido pelos elementos vizinhos e as cargas da rede.

Um gradiente de campo elétrico existirá quando a simetria dos vizinhos do núcleo não for cúbica e portanto a distribuição da carga eletrônica não será esférica. Caso a simetria for cúbica o acoplamento quadrupolar terá um valor nulo.

Esta distribuição não esférica da carga eletrônica interage com o momento de quadrupolo nuclear dando origem ao Acoplamento Quadrupolar Nuclear. O resultado desta interação, é o desdobramento dos níveis nucleares, levantando parcialmente suas degenerescências de ordem $2I + 1$, sendo I o spin nuclear. Os níveis que diferem apenas pelo sinal do número quântico magnético, m_I , permanecerão degenerados.

No caso do Fe⁵⁷, os spins nucleares são $1/2$ e $3/2$,

para os estados fundamental e excitado, respectivamente, e portanto somente o estado excitado é desdobrado enquanto que o estado fundamental não será afetado.

Deste modo sã ocorrerão duas transições possíveis que vão do estado fundamental até os dois estados degenerados do estado excitado com $m_I = \pm 1/2$ e $m_I = \pm 3/2$, respectivamente

Medidas do acoplamento quadrupolar podem também, fornecer informações sobre o estado de valência dos íons, uma vez que a nuvem eletrônica destes íons também é afetada pelo gradiente de campo elétrico.

Na figura 6, encontram-se descritos esquematicamente os efeitos acoplamento quadrupolar e deslocamento isomérico.

2.3.1.3 - Interação hípeffina magnética (H).

Os níveis nucleares são caracterizados pelos números quânticos de spin nuclear I . Estes níveis, em presença de um campo magnético, desdobram-se em $2I + 1$ subníveis, correspondentes às distintas orientações do spin nuclear em relação ao campo magnético, ou seja, aos diferentes valores de m_I , número quântico magnético.

Assim, quando o isótopo Mössbauer se acha em um composto magnéticamente ordenado, a degenerescência de seus níveis nucleares será totalmente levantada.

As transições entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado do Fe^{57} são regidas pela regra de seleção quântica $\Delta m = 0, \pm 1$, assim somente seis transições serão permitidas.

A interação magnética hiperfina permite estudar problemas nucleares e problemas eletrônicos relacionados com campos mag

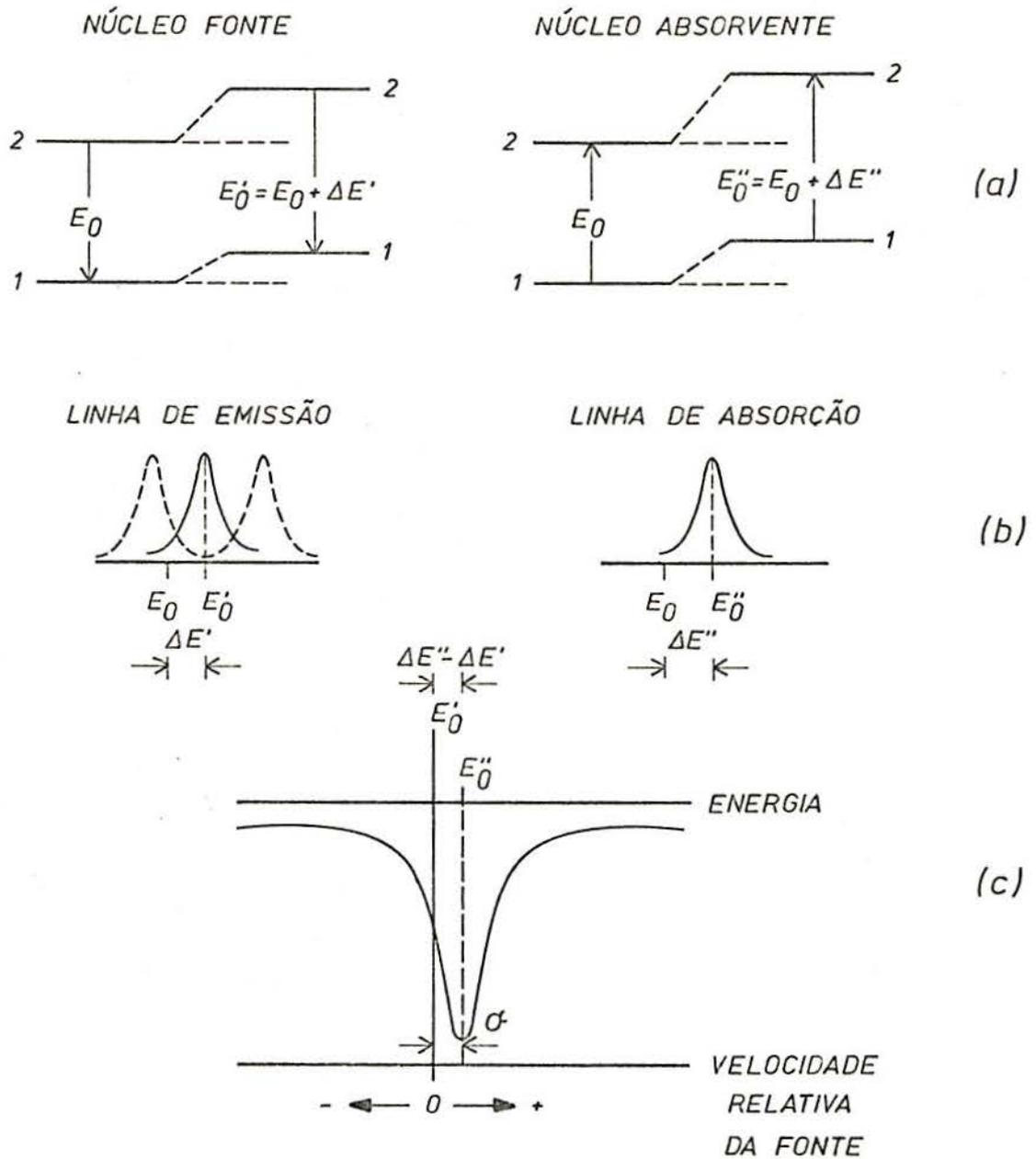


Figura 5: a) deslocamento dos níveis de energia do núcleo absorvente devido ao efeito do volume nuclear.
 b) deslocamentos da linha de emissão e linha de absorção.
 c) espectro Mössbauer característico apresentando somente deslocamento isomérico.

néticos internos, por exemplo, identificação de compostos ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos.

A figura 7 apresenta uma descrição esquemática dos efei

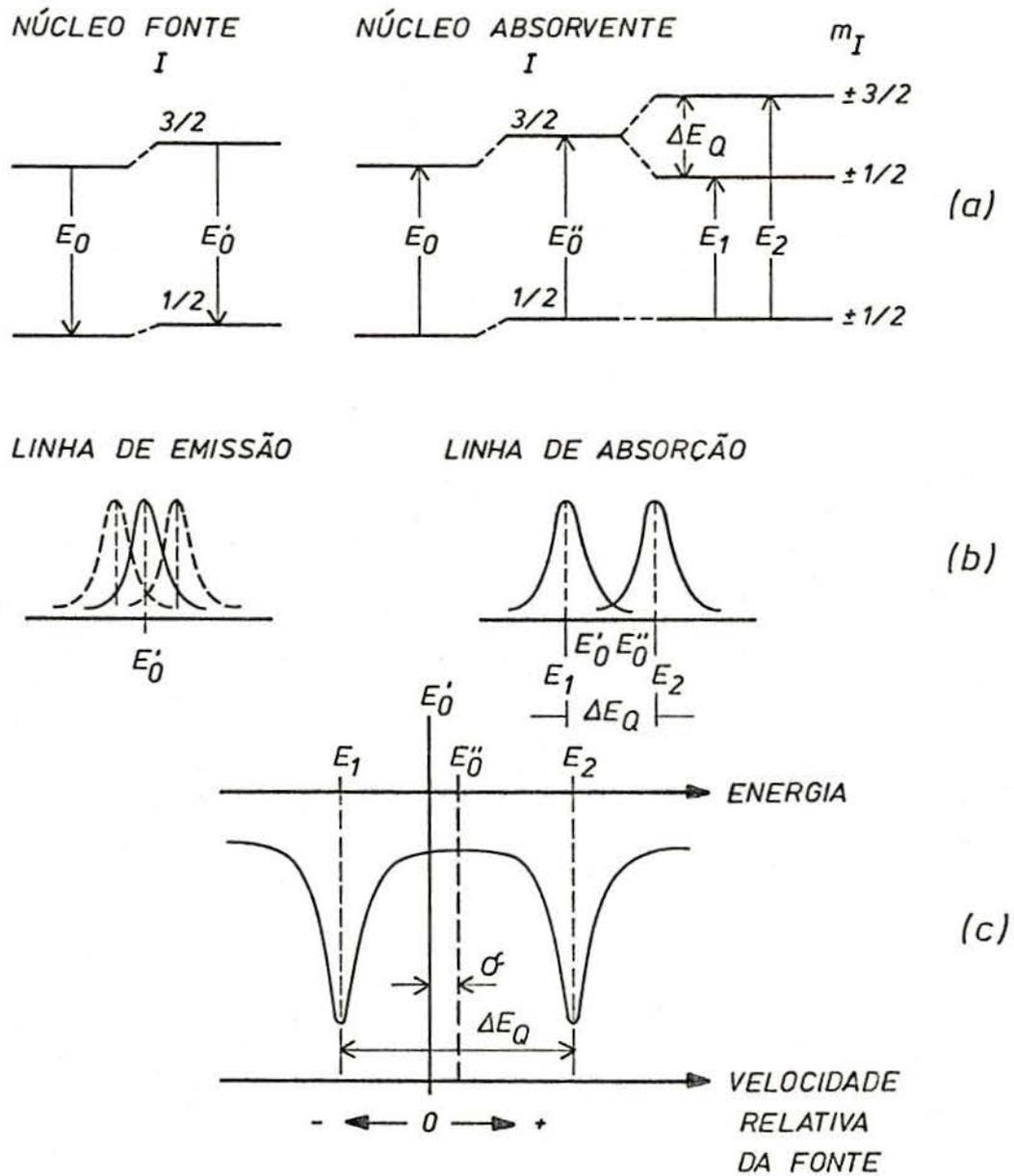


Figura 6: Influência do acoplamento quadrupolar e do deslocamento isomérico sobre:

- níveis de energia.
- linhas de emissão e absorção.
- espectro Mössbauer característico.

A matriz é considerada cúbica e o sólido absorvente não cúbico.

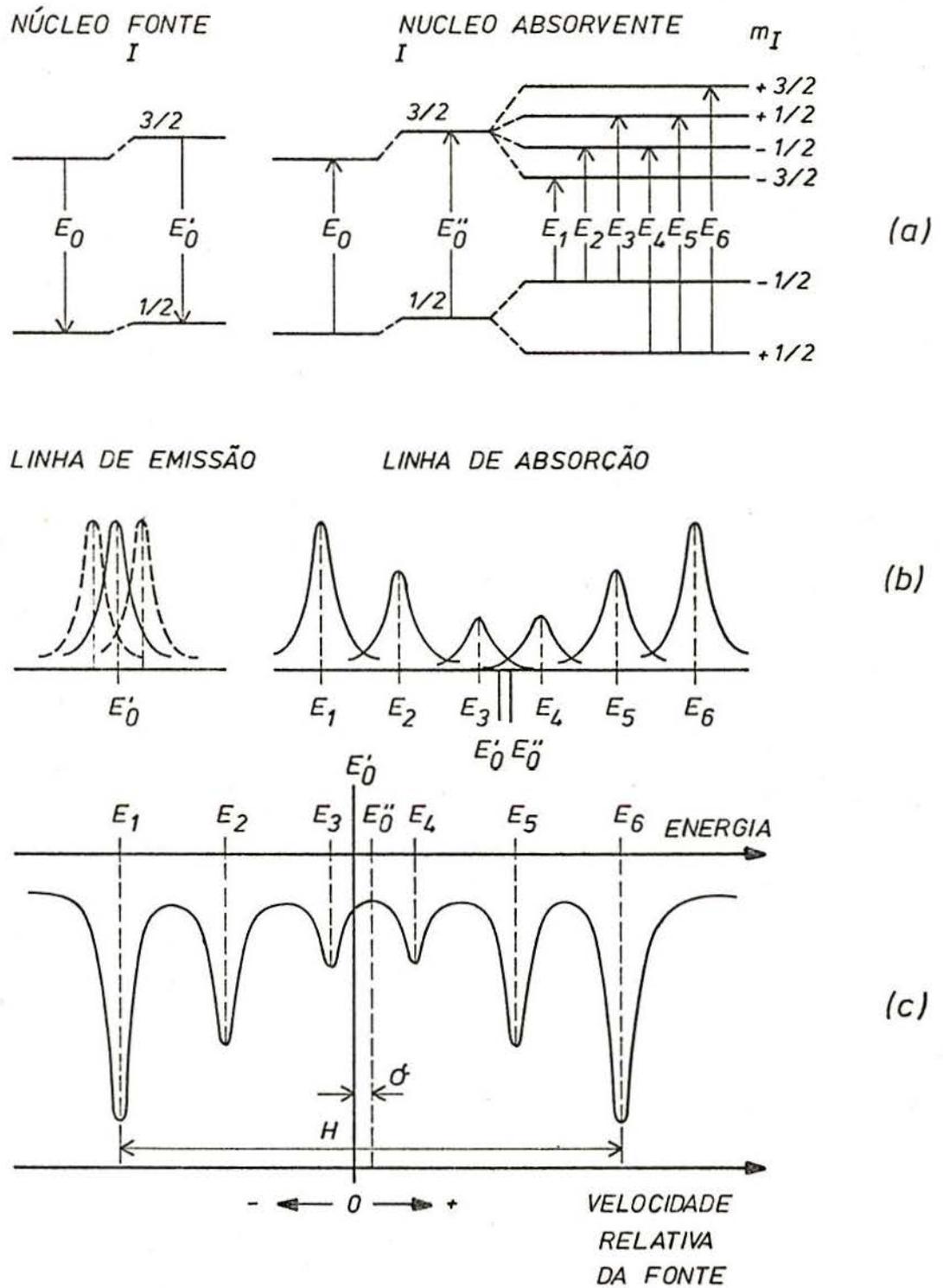


Figura 7: - Influência dos efeitos de interação magnética e deslocamento isomérico sobre:

- níveis de energia.
- linhas de absorção e emissão.
- espectro Mössbauer resultante.

tos de interação hiperfina magnética e deslocamento isomérico.

No caso de um composto, por exemplo a hematita, apresentar as três interações hiperfinas simultaneamente a interpretação do espectro fica evidentemente dificultada, pois o acoplamento quadrupolar desloca cada um dos subníveis do estado excitado, desdobrados plenamente pela interação magnética.

O resultado destes deslocamentos nos subníveis nucleares é mostrado na figura 8, bem como o espectro Mössbauer resultante.

Antes de finalizar, cabe salientar que o emissor deve, permanentemente, possuir núcleos excitados, por isso parte-se do antecessor do elemento em questão, no caso de Fe^{57} , por exemplo parte-se de Co^{57} .

O emissor é incorporado em uma matriz, geralmente um metal, que tenha estrutura cúbica e que não seja magnético para evitar as interações hiperfinas magnética e quadrupolar que dificultariam a interpretação do espectro.

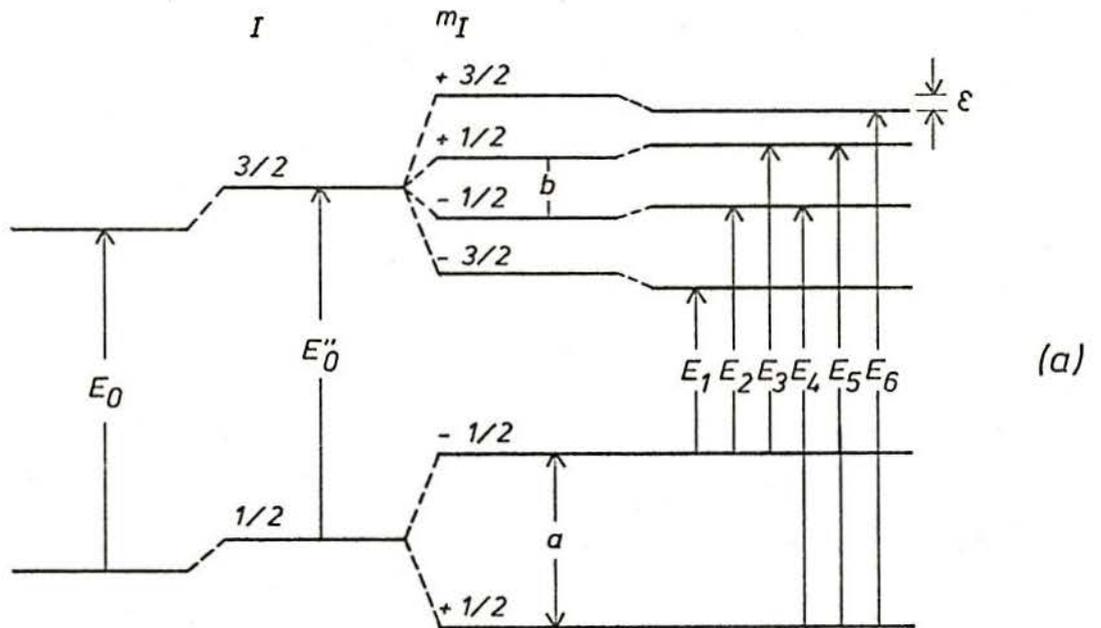
Além disso mediante uma escolha adequada da matriz, se maximiza o valor do fator f da fonte.

3 - MÉTODO EXPERIMENTAL.

3.1 - Equipamento.

3.1.1 - Equipamento para o ensaio.

O equipamento utilizado neste trabalho foi bastante simples, e consistiu de:



NÚCLEO PUNTIFORME [DESLOCAMENTO ISOMÉTRICO] + [INTERACÃO MAGNÉTICA] + [ACOPLAMENTO QUADRUPOLAR]

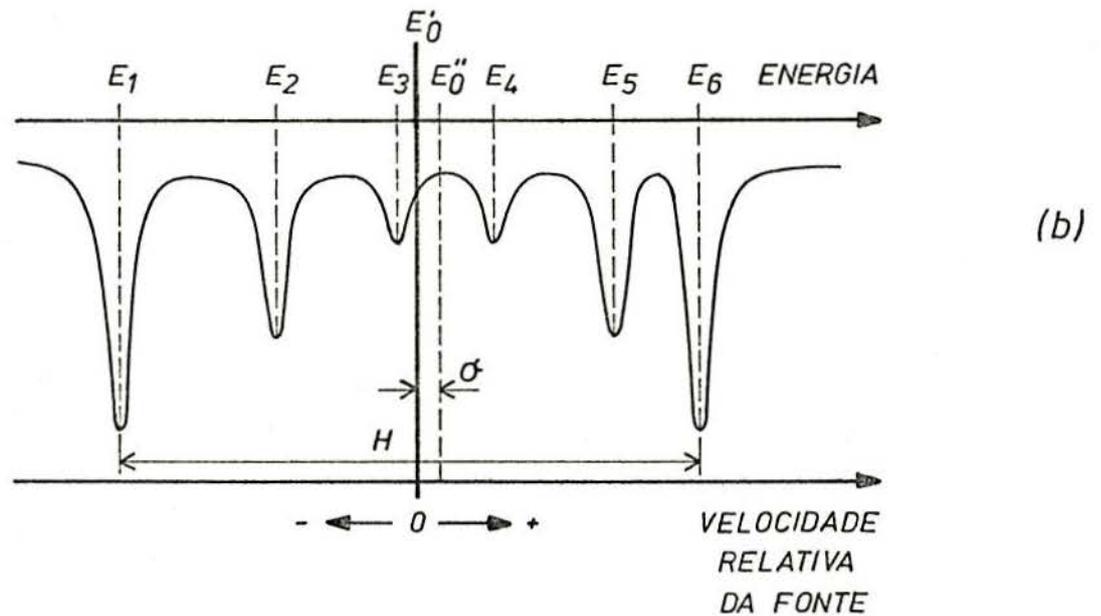


Figura 8: a) influência das 3 interações hiperfinas dos níveis do Fe^{57} , em absorvente de hematita.

b) espectro Mössbauer da hematita.

3.1.1.1 - Prensa, Modelo ZD-10, da VEB WERKSTOFF PRÜFMASCHINEN (Leipzig - República Dem. Alemã), para a elaboração dos corpos de prova e ensaio de compressão. (figura 9).

3.1.1.2 - Forno de mufla; de interior cilíndrico no qual foi introduzido um tubo de quartzo opaco de cerca de 1m de comprimento e diâmetro externo de 3cm. As extremidades deste tubo foram fechadas com rolhas de borracha nas quais haviam orifícios para a entrada dos termopares (Cromel-Alumel) e para a entrada do gás.

Antes de iniciarem-se os ensaios experimentais, fizeram-se experiências para determinar a zona no interior do forno que tivesse o mínimo de variação de temperatura possível em um comprimento de 12cm, a fim de se obter a máxima reprodutibilidade nos valores dos ensaios de resistência a compressão, para uma mesma série de corpos de prova. Esta zona foi determinada, conforme observa-se na figura 10, e apresentava uma variação de $\pm 5^{\circ}\text{C}$, para as temperaturas mais elevadas. A incerteza total na medida da temperatura foi de $\pm 10^{\circ}\text{C}$.

3.1.1.3 - Balança analítica com precisão de 0,1 mg.

Outros instrumentos utilizados foram molde de aço para a conformação dos corpos de prova, paquímetro para medir as dimensões dos corpos de prova, anteriores e posteriores ao tratamento térmico, e suporte de material refratário sílico-aluminoso para introduzi-los e retirá-los do forno e também sustentá-los durante o ensaio já que o interior era circular.

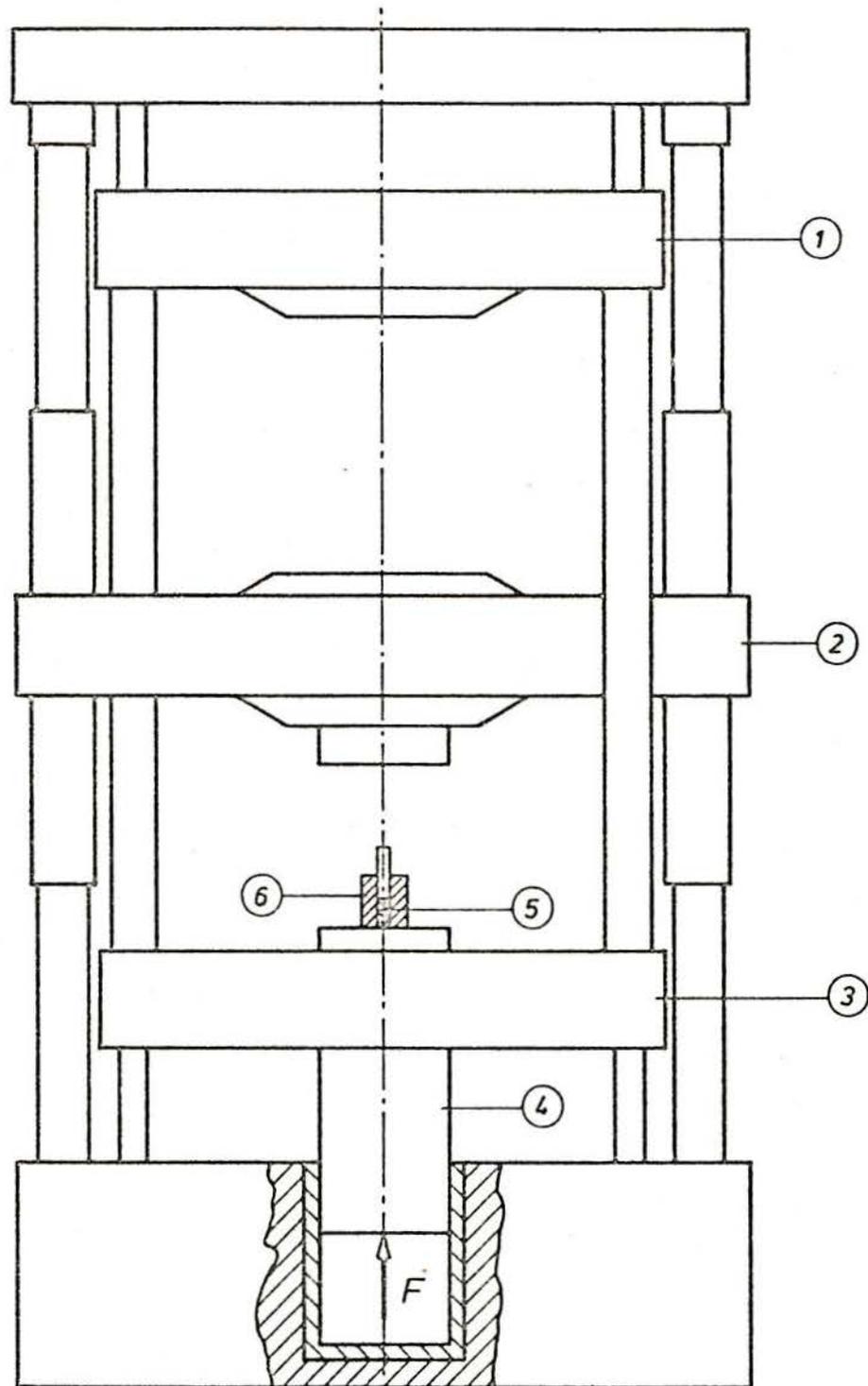


Fig.9 - Esquema da prensa; 1 - Placa superior;
2 - Placa intermediária; 3 - Placa inferior
4 - Cilindro; 5 - Corpo de prova; 6 - Molde
cilíndrico de aço.

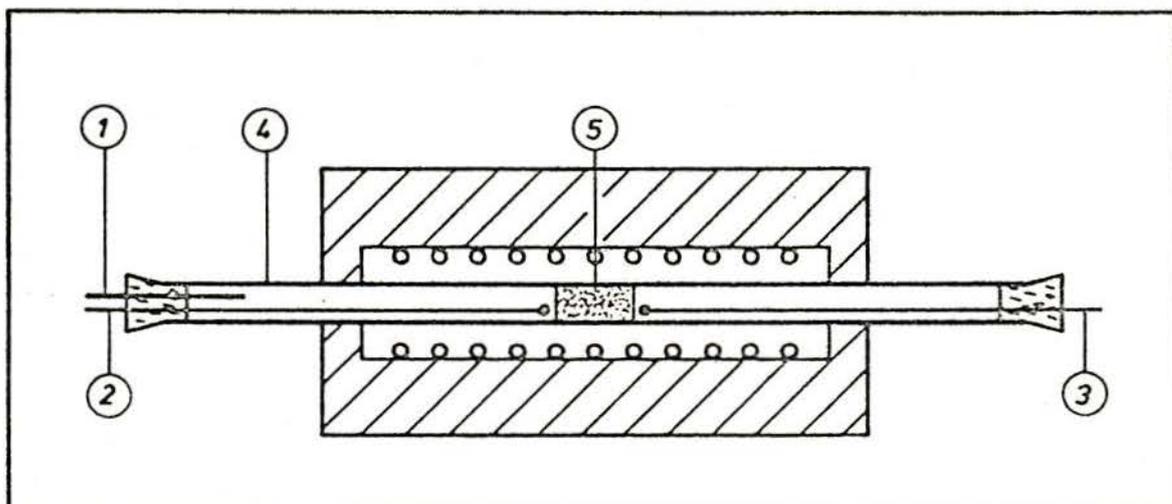


Figura 10: Esquema do forno; 1-entrada para o gás; 2-termopar para o controlador do forno; 3-termopar para o registrador de temperatura; 4-tubo de quartzo; 5-zona de temperatura constante.

3.1.2 - Equipamento das análises.

3.1.2.1 - Equipamento de difratometria de raios-X.

Para as análises por difratometria de raios-X, foi utilizado um aparelho marca Phillips, modelo PW-1140, com o qual foram obtidos os espectros obedecendo as características descritas abaixo:

- radiação monocromática de cobre ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$)
- tensão de 40 kv.
- corrente de 30.000 mA.
- goniômetro vertical com monocromador de carbono (grafite 0002).
- suporte rotativo 60 rpm
- velocidade de varredura $1^\circ/\text{min}$.
- velocidade do registrador 20mm/min.

3.1.2.2 - Equipamento de espectroscopia Mössbauer.

Abaixo estão numerados os componentes do dispositivo experimental utilizado na obtenção dos dados de espectroscopia Mössbauer neste trabalho.

- Fotomultiplicadora com cristal de NaI (Tl)
- Pré-amplificador: tipo Ortec 109.
- Amplificador: Brasele - Modelo S23-01
- Analisador: - Modelo 28-06
- Multicanal: Packard de 400 canais.
- Fonte de alta tensão: Fluke 415B - 1140 volts.

As medidas foram realizadas com uma fonte de radiação gama de ^{57}Co em matriz de Rh, com intensidade de 7mCi.

3.2 - Descrição do ensaio experimental.

3.2.1 - Elaboração dos corpos de prova.

Visto que a carga no forno rotativo sofre efeitos de compressão e já que isto acelera a sinterização, procurou-se em laboratório reproduzir este efeito através da elaboração de briquetes, isto é, o material a ser testado, depois de pesado, era colocado dentro do molde de aço e submetido a uma força de 2450 N, correspondendo a uma pressão de 2207×10^4 Pa. A pressão utilizada não apresenta relação com a pressão que a carga sofre no interior do forno rotativo durante seu funcionamento, apenas foi escolhido um valor que permitisse a conformação de corpos de prova cilíndricos, que posteriormente iriam ser submetidos ao tratamento térmico. Devido as diferenças de volume especí

fico dos materiais e as diferentes proporções de cada mistura, o correram variações na massa a ser pesada por unidade de briquete a fim de que as dimensões do corpo de prova permanecessem praticamente constantes. Como o material era colocado em molde cilíndrico, de diâmetro constante, ocorreu variação somente na dimensão altura (h), permanecendo o diâmetro (ϕ) e portanto, a área da base (Ab), constantes. As dimensões obtidas foram $h = (1,70 \pm 0.10) \times 10^{-2} \text{ m}$, $\phi = (1,19 \pm 0.01) \times 10^{-2} \text{ m}$ e $Ab = (1,11 \pm 0.01) \times 10^{-4} \text{ m}^2$.

Todos os corpos de prova foram confeccionados pela própria pesquisadora, tendo-se sempre o cuidado de manter as mesmas velocidades de aplicação e alívio da carga.

Foram selecionados para os ensaios subsequentes, apenas os corpos de prova que apresentassem boa conformação, isto é arestas verticais, bases paralelas e horizontais, ausência de fendas, etc...

3.2.2 - Tratamento térmico.

Um conjunto de sete briquetes eram postos sobre o suporte refratário e introduzidos no forno até a zona de temperatura constante, com este ainda na temperatura ambiente.

Os briquetes aqueciam junto com o forno, fazendo-se passar N_2 numa vazão de 250 ml/min, até alcançar-se a temperatura desejada e que era mantida por um espaço de tempo de 2 horas.

A seguir desligava-se o forno, mantendo-se sempre a atmosfera de N_2 , até a temperatura ambiente atingida a qual os briquetes eram retirados.

Para cada material testado, séries de 7 briquetes foram submetidas, separadamente, a várias temperaturas de ensaio,

seguindo-se sempre o método acima.

3.2.3 - Ensaio de compressão.

Os corpos de prova calcinados, após serem medidas suas dimensões altura e diâmetro, foram submetidos ao ensaio de compressão, tendo-se o cuidado de rejeitar aqueles que não tivessem boa conformação ou apresentassem fendas.

O ensaio de compressão consistiu em colocar o corpo de prova na placa inferior da prensa e aproximá-la da placa intermediária; então, aplicava-se força com velocidade lenta e constante até acontecer a ruptura do briquete. Quando isto ocorria, a força sofria um rápido declínio, isto é, o material já não oferecia mais resistência. O valor máximo de força obtida era anotado.

Cada corpo de prova de uma série sofreu o tratamento acima, e como valor de resistência à compressão, tomou-se a média aritmética dos valores individuais obtidos, desprezando-se os que se afastavam muito desta. Tolerou-se uma incerteza de até 10%.

3.3 - Ensaio realizados.

O material utilizado para os testes foram cinza de carvão da jazida Butiã-Recreio (CZ), minério de ferro parcialmente reduzido (MPR), calcáreo previamente calcinado a 1000°C (CAL).

Segue a tabela 3 contendo a composição química dos materiais. Sabendo-se do problema de decomposição da wüstita, realizou-se uma análise do minério pré-reduzido após 3 meses não

constatou-se nenhuma alteração das percentagens de Fe II, Fe III, Fe⁰.

CZ		MPR		CAL	
SiO ₂	60,6%	Fetotal	69,7%	CaO	86,5%
Al ₂ O ₃	28,9%	Fe II	37,7%	MgO	1,8%
Fe ₂ O ₃	3,6%	SiO ₂	2,7%	Al ₂ O ₃	1,1%
CaO	1,9%	CaO	2,4%	Fe ₂ O ₃	0,9%
K ₂ O	1,3%	Al ₂ O ₃	0,6%	Na ₂ O	0,2%
TiO ₂	1,2%	Fe ⁰	0,4%	K ₂ O	0,2%
Na ₂ O	0,4%	MgO	0,2%	SiO ₂	8,0%
MgO	0,4%	Na ₂ O	0,07%		
S	0,2%	K ₂ O	0,02%		
Cr ₂ O ₃	0,2%	P	0,02%		
MnO	traços				

Tabela 3.

Inicialmente levantaram-se curvas de resistência à compressão versus temperatura de calcinação para os materiais cinza de carvão e minério de ferro pré-reduzido.

Para o material calcáreo calcinado não realizaram-se os ensaios devido a este apresentar ponto de amolecimento muito mais elevado que os outros materiais, aproximadamente 1600 °C, e também devido à difícil execução por problemas de hidratação.

3.3.1 - Misturas binárias.

A segunda fase do trabalho ocupou-se das misturas binárias, que foram divididas da seguinte maneira: misturas binárias de cinza de carvão e minério de ferro pré-reduzido, MB1; misturas binárias de minério de ferro pré-reduzido e calcário calcinado, MB2; e misturas binárias de cinza de carvão e calcário calcinado MB3.

A escolha das relações percentuais para as misturas binárias MB1, baseou-se no diagrama de fase FeO-SiO₂ (figura 11).

Procurou-se que uma das misturas, MB1B, tivesse a razão em peso FeO:SiO₂ igual à da fase fayalita (Fe₂SiO₄), isto é, $\frac{\text{FeO}}{\text{SiO}_2} = \frac{70\%}{30\%} = 2.3$, já que esta fase foi identificada na análise por difratometria de Raio-X dos anéis retirados do forno rotativo.

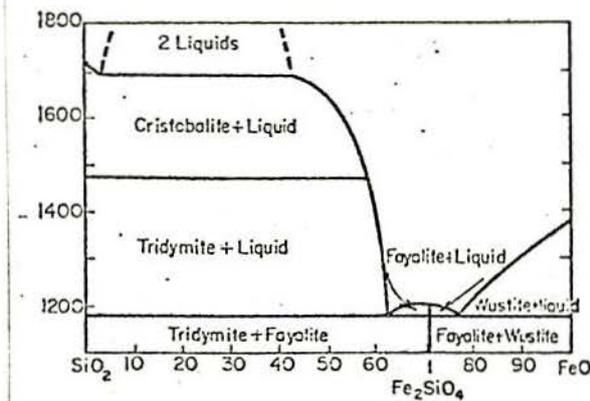


Figura 11: Sistema FeO-SiO₂.

As outras misturas, MB1A e MB1C, tiveram razões 7,2 e 0,8, respectivamente, isto é, proporções escolhidas de tal maneira que se situassem em outras regiões do diagrama de fase, permitindo uma melhor observação da influência da fayalita nos processos de aglomeração.

Para as misturas MB2, a escolha das proporções baseou-se no diagrama de fase CaO-FeO (figura 12).

Procurou-se que uma das misturas MB2C, tivesse propor-

ção FeO/CaO igual à do eutético que aparece neste diagrama. A composição deste é de 73% de FeO para 27% CaO correspondendo a uma razão FeO/CaO igual a 2.7.

Neste caso, também, as proporções das outras misturas foram escolhidas de tal maneira a situar-se em outras regiões do diagrama de fase. Assim a mistura MB2A, com razão FeO/CaO = 0,6, encontra-se na região, cal + ferrito de cálcico; a mistura MB2B, FeO/CaO = 4,3, na região ferrito dicálcico + cálcio wüstita e a mistura MB2D, FeO/CaO = 8,7, na região da cálcio wüstita para temperaturas superiores a 900 °C, aproximadamente.

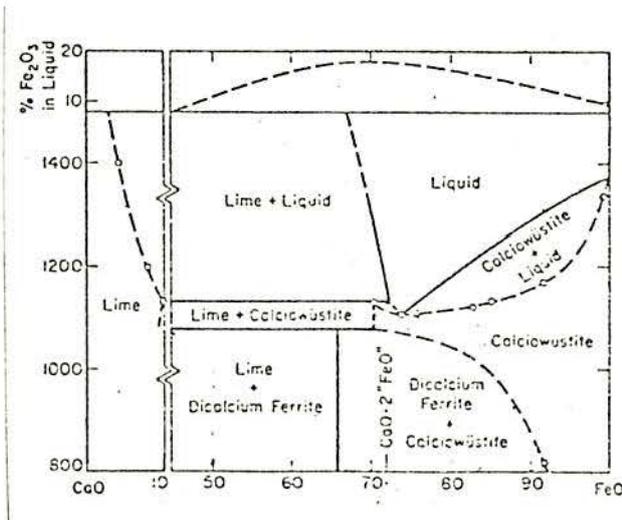


Figura 12: Sistema CaO-FeO.

As proporções para a terceira mistura binária, MB3, foram escolhidas a partir do diagrama de fase ternário CaO-SiO₂-Al₂O₃ (figura 13). Nestas misturas foram mantidos certos valores para a razão CaO/Al₂O₃, resultando num excesso de SiO₂.

Para a primeira destas misturas binárias, MB3A, procurou-se a relação CaO/Al₂O₃ da fase gehlenita, já que esta é a primeira a formar-se decompondo-se posteriormente em anortita. Esta relação é de 1.08.

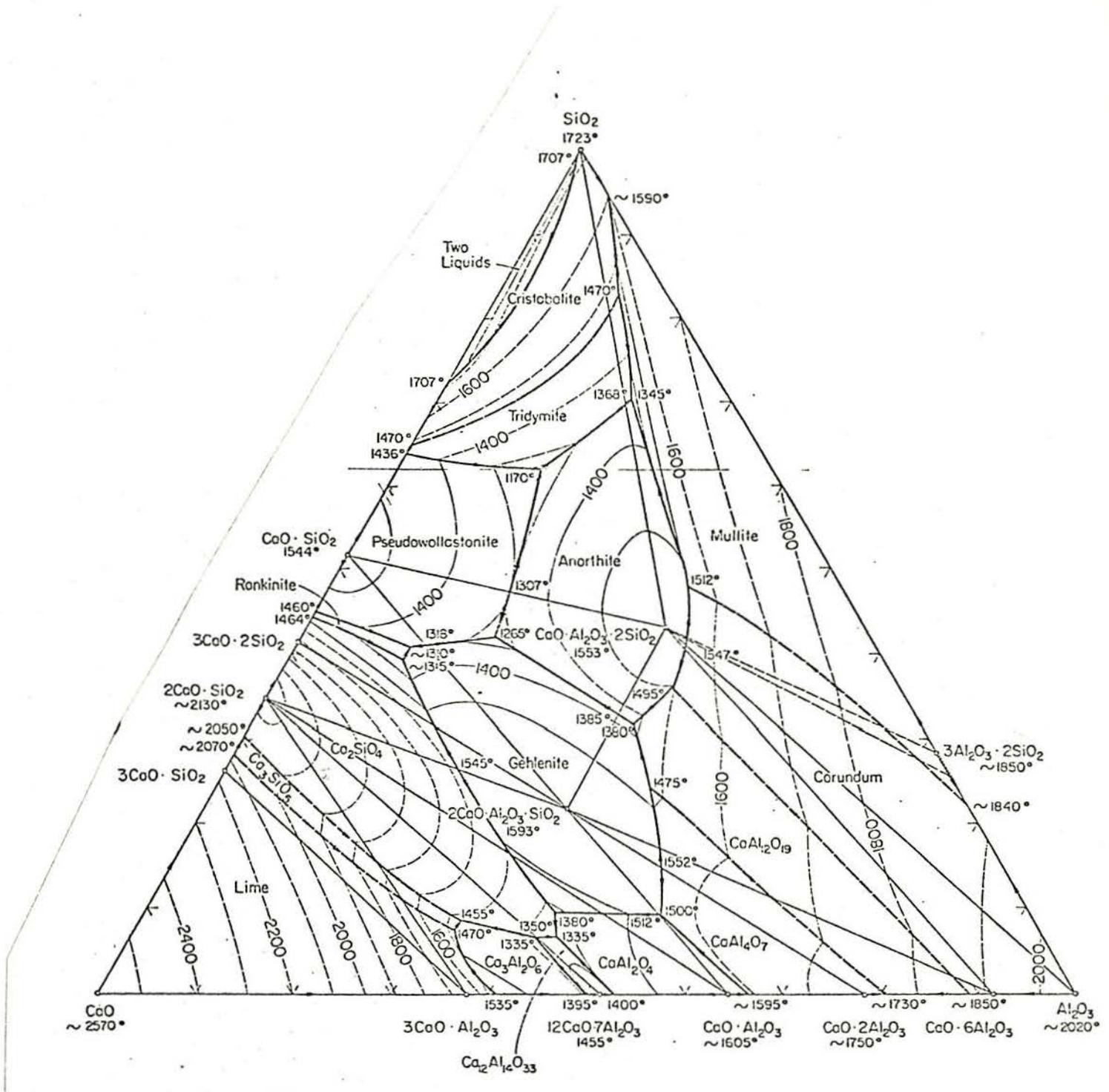


Figura 13 - Sistema CaO-Al₂O₃-SiO₂

A segunda, MB3B, correspondeu à composição do eutético de 1170°C , existente neste diagrama, entre as fases tridimita, a nortita, pseudowolastonita e líquido. A relação $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, neste caso, é de 1,6.

3.3.2 - Misturas ternárias.

Foram ensaiadas 3 misturas ternárias, denominadas MT1, MT2, MT3.

A primeira delas correspondeu a composição da isoterma de 1093°C , situada na região de estabilidade da olivina cálcico-ferrosa, existente no diagrama de fase ternário SiO_2 -CaO-FeO (figura 14).

A segunda mistura ternária, MT2, baseou-se na composição do eutético de 1070°C , existente no diagrama de fase SiO_2 -anortita-FeO, (figura 15), entre as fases anortita, tridimita, fayalita e líquido. A seguinte mistura, MT3, foi calculada a partir da composição do eutético de 1178°C existente entre as fases olivina, melilita e α - CaSiO_3 , do diagrama de fase gehlenita- CaSiO_3 -FeO (figura 16).

As duas últimas misturas, MT2 e MT3, apresentaram excesso de Al_2O_3 , para que os outros componentes FeO, CaO, SiO_2 estivessem em proporções adequadas.

Os diagramas de fase consultados constam na referência (10).

3.4 - Aspectos experimentais da espectroscopia Mössbauer.

A geometria adotada para a experiência, foi a geometria

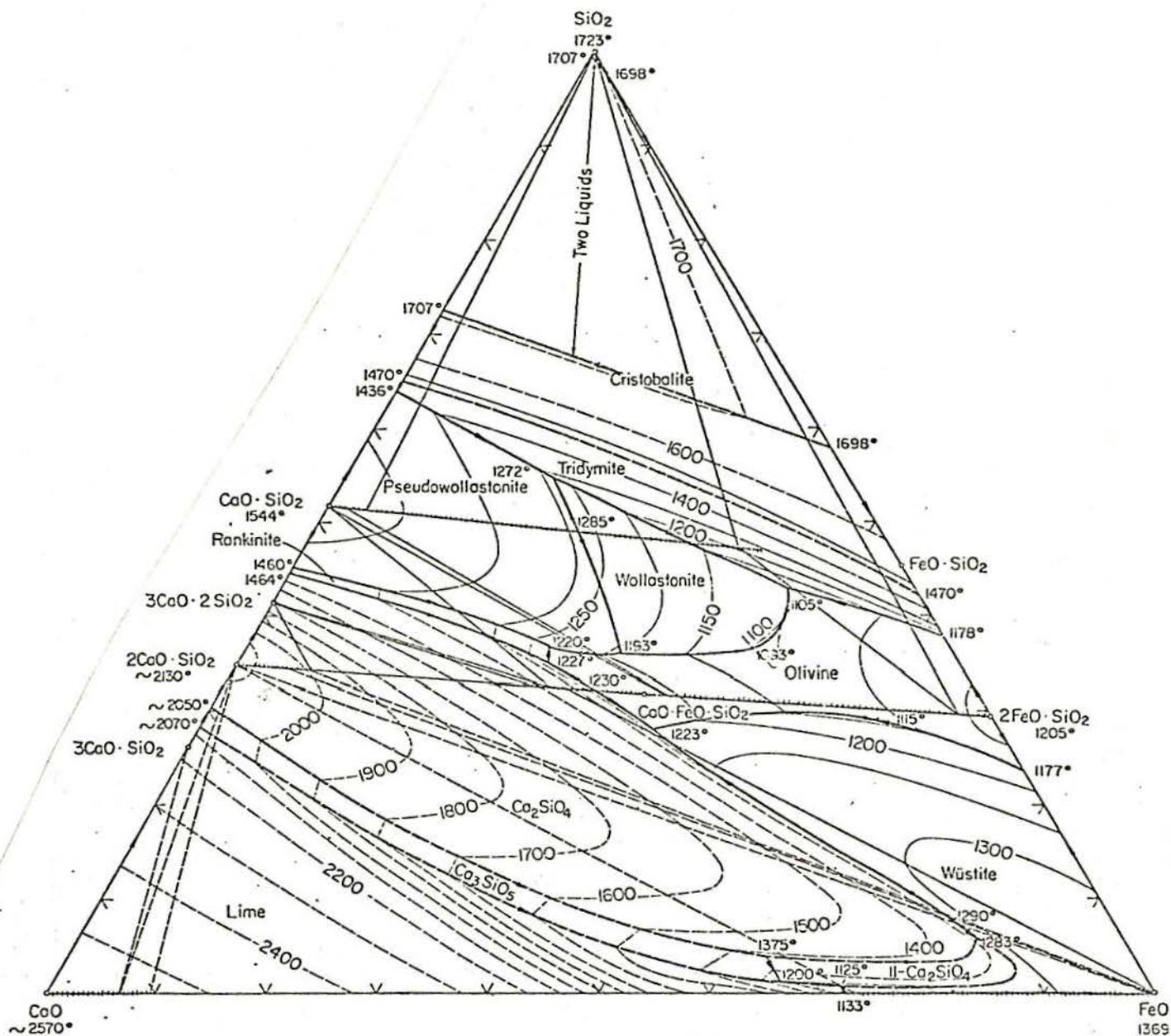


Figura 14 - Sistema CaO-FeO-SiO₂

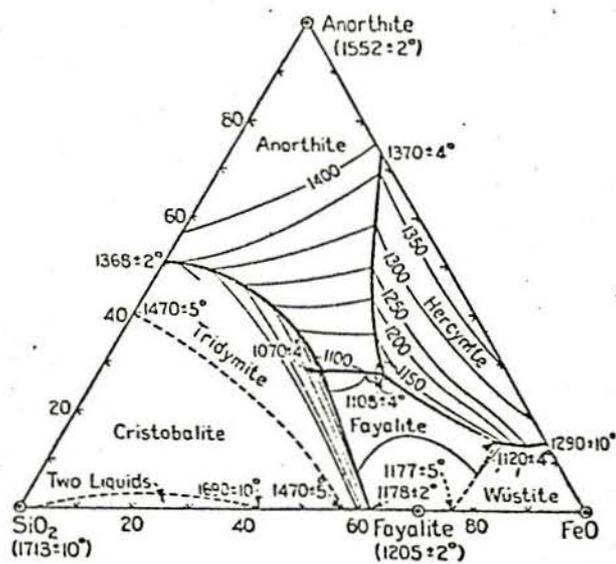


Figura 15 - Sistema SiO_2 -FeO-Anortita

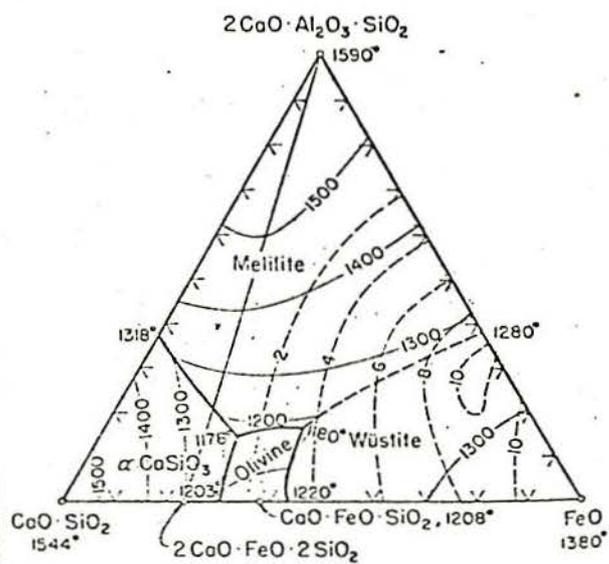


Figura 16 - Sistema CaSiO_3 -Gehlenita-FeO

de transmissão, na qual o absorvente é colocado entre a fonte e o detector. Esta geometria pode aplicar-se quando se tem amostras na forma de lâmina delgada ou na forma de pó, como era o caso.

As amostras foram preparadas da seguinte maneira: pesava-se 100 mg do material a ser analisado e misturava-o intimamente com grafite; a mistura era, então, colocada em porta-amostra de "plexi-glass" de 2cm^2 de seção cilíndrica e um caminho óptico de aproximadamente 0,5mm.

A quantidade de grafite a ser misturada devia ser tal que ao fechar-se o porta-amostra não poderiam ocorrer espaços vazios.

Verificou-se que o grafite não apresentava absorção Mössbauer detectável correndo um espectro com 5×10^6 contagens/canal.

3.4.1 - Dispositivo Experimental.

A figura 17 mostra, em forma de diagrama de blocos, o dispositivo experimental utilizado. Cada módulo apresenta uma função definida que será descrita a seguir.

- a) Módulo de controle de velocidade: este tem a finalidade de movimentar a fonte para, através do efeito Doppler, variar a energia dos raios γ emitidos. O valor absoluto da aceleração é mantido fixo, mas seu sinal varia de forma que a fonte seja acelerada, alternadamente, no sentido positivo e negativo.
- b) Módulo de detecção: é constituído de um detector, um pré-amplificador e um amplificador. Ao detector che-

gam todos os fótons transmitidos através do absorvente, que foram produzidos por qualquer um dos processos de decaimento dos núcleos de ^{57}Fe da fonte. O detector é escolhido de forma a ter maior sensibilidade para uma região de energia da ordem de 10keV. Costuma-se usar NaI dopado com Tl. No detector cada fóton incidente dá origem a um pulso elétrico de amplitude diretamente proporcional à energia do fóton detectado. Como a amplitude é muito pequena, o sinal é amplificado pelo sistema de amplificação, a fim de que possa ser analisado pelo módulo de seleção de raios γ .

c) Módulo de seleção de raios γ : neste módulo os pulsos gerados no módulo de detecção são selecionados da seguinte maneira: o sistema eletrônico é ajustado de forma a bloquear os pulsos de amplitude maior que $I_0 + \Delta I$ ou menor $I_0 - \Delta I$, onde I_0 é a amplitude correspondente ao valor escolhido de energia e $2\Delta I$ é a variação de amplitude requerida, também chamada de "largura da janela". Para uma experiência Mössbauer considera-se $I_0 \approx 14.4\text{keV}$ e $2\Delta I \approx 4\text{keV}$.

d) Módulo de contagem e armazenamento de dados: este módulo consta de um analisador multicanal operando de modo multi-escalar.

Neste modo, cada canal de memória do analisador fica aberto durante um intervalo de tempo Δt , determinado pelo módulo de sincronização. Os pulsos que chegam até ele são, então, contados e armazenados.

- e) Módulo de sincronização: envia sinais, igualmente espaçados de um intervalo de tempo Δt , ao módulo de controle de velocidade e ao módulo de contagem e armazenamento de dados, determinando os instantes que a velocidade da fonte e o número de canal devem ser incrementados.
- f) Saída de dados: o andamento da experiência pode ser acompanhada em uma saída de vídeo e os dados finais retirados através de uma teleimpressora à qual está acoplada uma perfuradora de fita de papel.

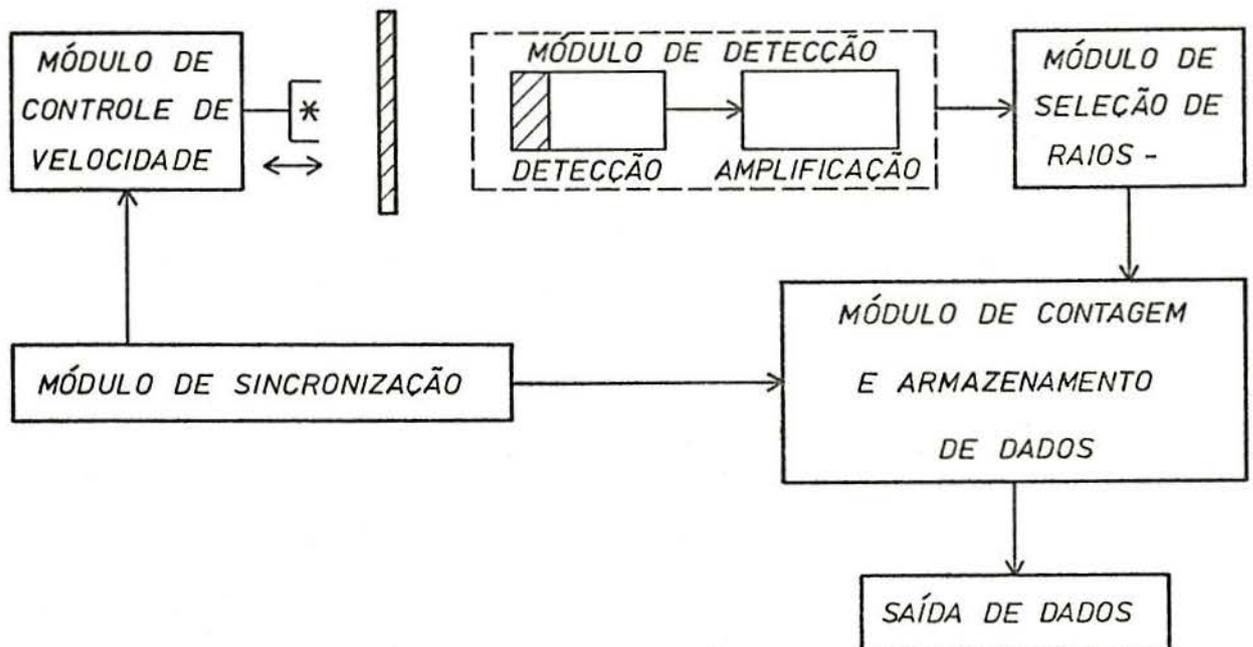


Figura 17: Diagrama em bloco do dispositivo experimental.

3.4.2 - Tratamento dos dados.

A identificação de uma substância pelo seu espectro Mössbauer é feita a partir das posições das linhas de absorção que, para espectros simples e bem definidos, podem ser obtidos diretamente dos números dos canais correspondentes aos mínimos de cada pico. No entanto, para espectros complexos, isto é, aqueles que apresentam picos mal definidos e sobreposição de picos, é necessário utilizar um computador e um programa adequado para o cálculo.

Usou-se para o ajuste dos espectros deste trabalho o programa "Mancfite", de ajuste por mínimos quadrados (11), utilizando-se o computador B-6700 do "Centro de Processamento de Dados" da U.F.R.G.S.

Para se operar este programa é necessário fornecer quatro tipos de informações:

- a) o conjunto de dados experimentais a ser ajustado. Os dados experimentais são recolhidos em forma de fita de papel perfurada, conforme foi visto na seção anterior (seção 3.4.1). De posse desta fita de papel os dados experimentais são arquivados, via terminal remoto, numa fita magnética.
- b) a matriz AQ que estabelece os vínculos entre posições intensidades e larguras dos diferentes picos. É necessário, portanto, que se tenha um modelo.

As matrizes, assim como os dados experimentais podem estar armazenadas em fita magnética. Entretanto, elas também podem ser utilizadas na forma de cartões.

- c) um conjunto de parâmetros que refletem as condições experimentais, o tipo de ajuste (número de picos e parâmetros, etc.) e a escolha inicial dos parâmetros.
- d) uma legenda para identificar os parâmetros de saída.

A resposta do computador fornece as seguintes informações:

- a) a escolha inicial dos parâmetros.
- b) o número de iterações feitas pelo computador para atingir o valor razoável de x^2 .
- c) os parâmetros finais calculados e suas imprecisões.
- d) o valor do x^2 , "chi squared", com os graus de liberdade. (a razão entre o x^2 e os graus de liberdade deve ser próxima de 1 para que o espectro seja considerado bem ajustado).
- e) posição dos picos.
- f) a linha de base que corresponde a transmissão a velocidade longe da ressonância.
- g) o gráfico, que pode apresentar somente os pontos experimentais, bem como os pontos teóricos e experimentais e outras possibilidades, dependendo da escolha de um comando adequado na entrada.
(Pela comparação do gráfico teórico e experimental, também pode-se ter uma idéia se o ajuste está bem feito).
- h) tabela com os dados teóricos.
- i) tabela com os dados experimentais.

4 - RESULTADOS.

4.1 - Resistência à compressão x temperatura.

Para todas as misturas mencionadas na seção 3.3 foram levantadas curvas de resistência à compressão versus temperatura, mostradas a seguir. Estas curvas foram traçadas baseando-se somente nos pontos experimentais, não se supôs nenhum modelo matemático.

Escolheu-se a propriedade resistência mecânica como medida do efeito de sinterização por que, como já foi dito anteriormente, este efeito produz um aumento de resistência mecânica. Além disso, um material cerâmico se caracteriza por ser não dúctil e muito resistente à compressão pois ele não rompe por deslizamento. Logo, o comportamento à compressão está diretamente relacionado com suas forças interatômicas (7).

A figura 18 mostra as curvas obtidas para cinza de carvão (CZ) e minério de ferro pré-reduzido (MPR), separadamente, e os dados experimentais constam na tabela 4. Pela comparação das duas curvas pode-se dizer que o minério de ferro pré-reduzido inicia a aglomerar em temperatura menor e para uma mesma temperatura e mesmo tempo de ensaio apresenta valores mais elevados de resistência à compressão, isto é, sinteriza mais.

Na figura 19, estão as curvas obtidas para a primeira mistura binária (MB1): cinza de carvão e minério de ferro pré-reduzido, e os resultados experimentais encontram-se na tabela 5. Observa-se que nas três misturas a temperatura de início de sinterização é praticamente a mesma, mas a mistura, MB1B, correspondente a razão em peso FeO/SiO_2 da fayalita, salienta-se

CZ		MPR	
$9,8 \times 10^4$ Pa	$^{\circ}\text{C}$	$9,8 \times 10^4$ Pa	$^{\circ}\text{C}$
< 5	720	< 5	700
5	800	9	800
6	850	9	850
12	900	16	900
9	925	29	950
14	950	33	970
22	1000	74	1050
37	1050		
66	1100		

Tabela 4.

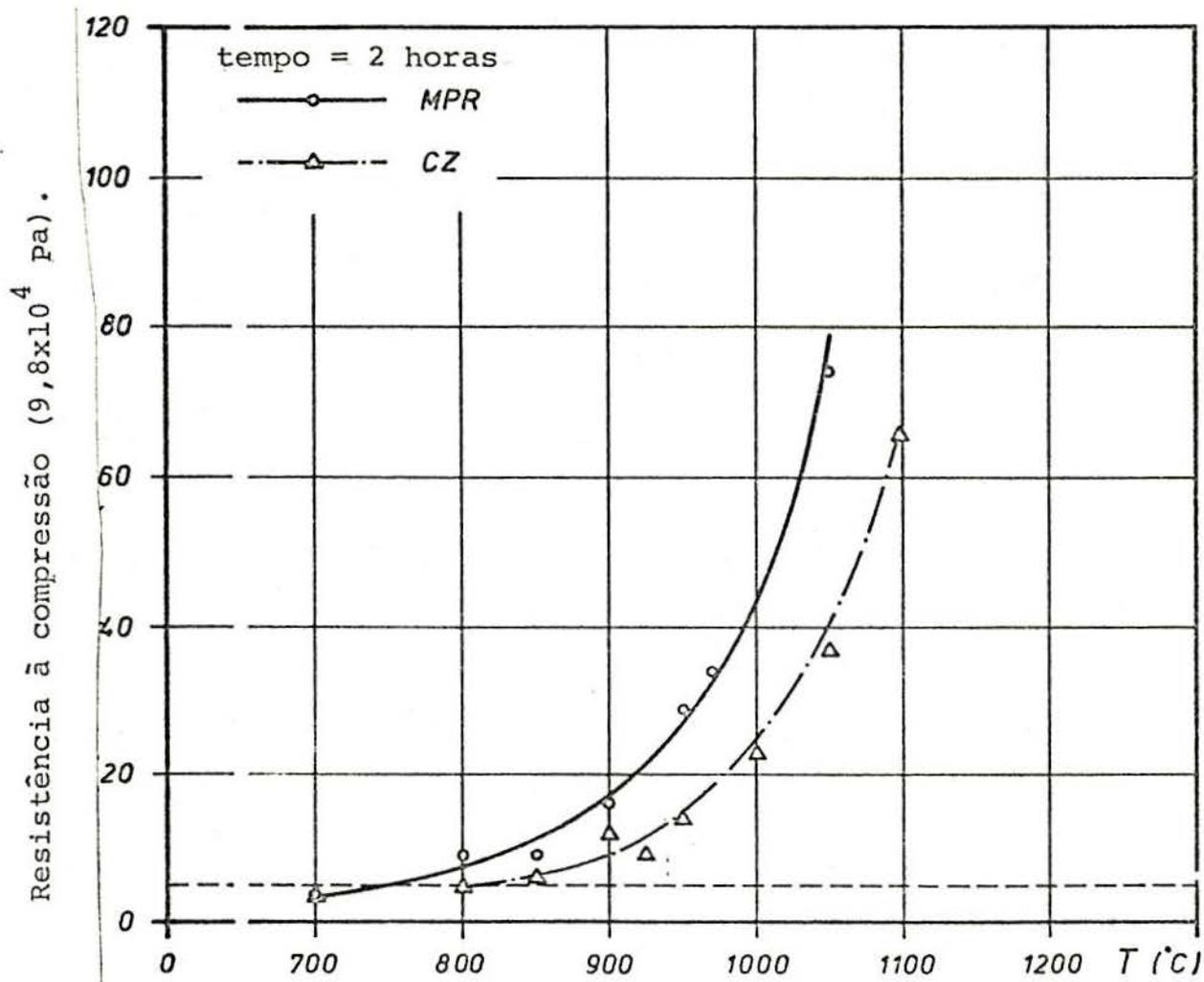


Figura 18: Curvas para cinza de carvão e minério de ferro pré-reduzido.

MB1A 90%MPR+10%CZ		MB1B 75%MPR+26%CZ		MB1C 50%MPR+50%CZ	
$9,8 \times 10^4 \text{ Pa}$	$^{\circ}\text{C}$	$9,8 \times 10^4 \text{ Pa}$	$^{\circ}\text{C}$	$9,8 \times 10^4 \text{ Pa}$	$^{\circ}\text{C}$
< 5	650	< 5	700	6	650
8	700	9	750	7	700
8	750	22	800	9	750
21	800	51	850	14	800
35	850	60	900	29	850
68	900	80	950	43	900
88	1000	*73	1000	77	1000

Tabela 5.

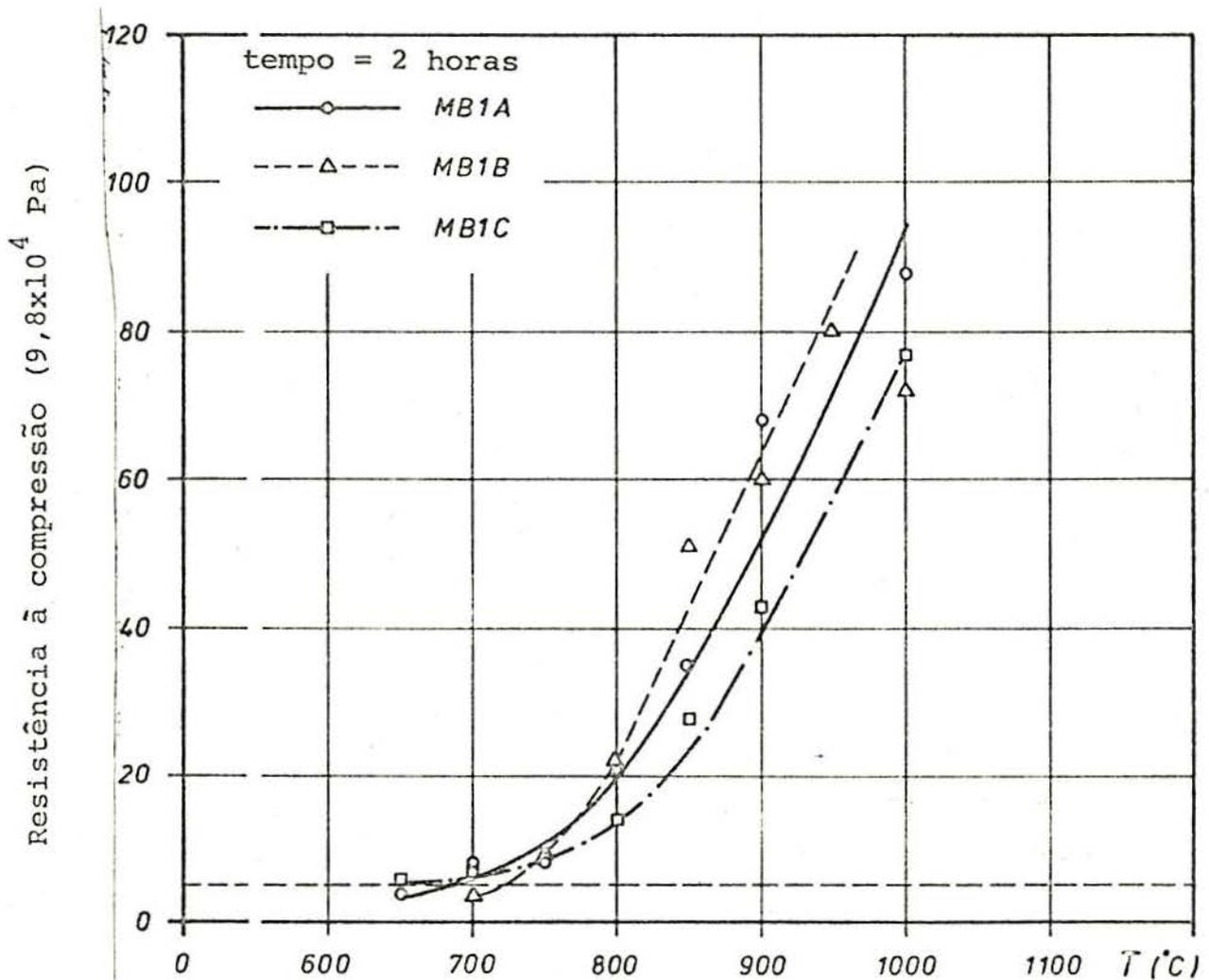


Figura 19: Misturas binárias de minério de ferro pré-reduzido e cinza de carvão.

por apresentar maior sinterização, isto é, para um mesmo valor de temperatura de ensaio apresenta maior valor de resistência à compressão.

As curvas correspondentes a mistura binária MB2, minério de ferro pré-reduzido e calcáreo calcinado, encontram-se na figura 20, e os dados experimentais na tabela 6. Observa-se que a mistura MB2A, de maior percentagem de cal, aglomera em temperatura mais baixa, apresentando-se bastante deslocada das outras, as quais apresentam-se parcialmente sobrepostas ocorrendo poucas diferenças entre elas.

MB2A 50%CAL 50%MPR		MB2B 90%MPR+10%CAL		MB2C 83%MPR+17%CAL		MB2D 96%MPR+4%CAL	
$9,8 \times 10^4$ Pa	°C	$9,8 \times 10^4$ Pa	°C	$9,8 \times 10^4$ Pa	°C	$9,8 \times 10^4$ Pa	°C
7	700	<5	700	<5	800	<5	900
7	800	<5	800	8	910	10	950
23	900	<5	900	12	960	20	1110
36	950	8	950	28	1000	62	1050
159	1000	20	1000	54	1050	109	1100
-	-	71	1050	184	1100	-	-
-	-	95	1100	-	-	-	-

Tabela 6.

A última mistura binária, MB3, de cinza de carvão e calcáreo calcinado, conforme observa-se na tabela 7 e figura 21, apresenta um comportamento contrário as outras misturas binárias, isto é, o aumento relativo da resistência à compressão é maior

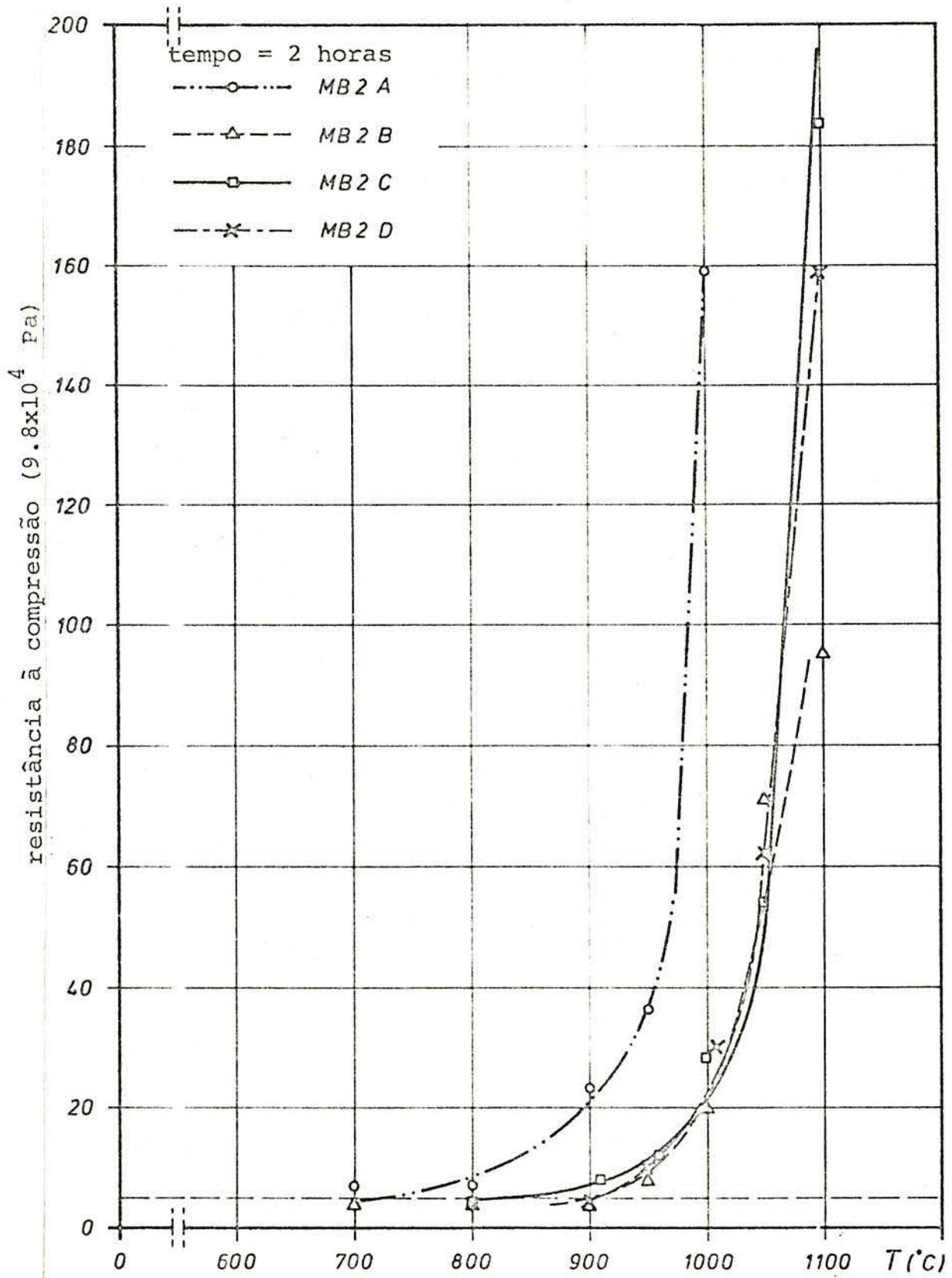


Figura 20 - Misturas binárias de minério de ferro pré-reduzido e calcário calcinado.

MB3A 26%CAL+74%CZ		MB3B 34%CAL+66%CZ	
$9,8 \times 10^4$ Pa	$^{\circ}\text{C}$	$9,8 \times 10^4$ Pa	$^{\circ}\text{C}$
< 5	800	5	800
< 5	850	6	850
17	915	18	900
23	970	25	950
26	1025	26	1000
31	1110	30	1100

Tabela 7.

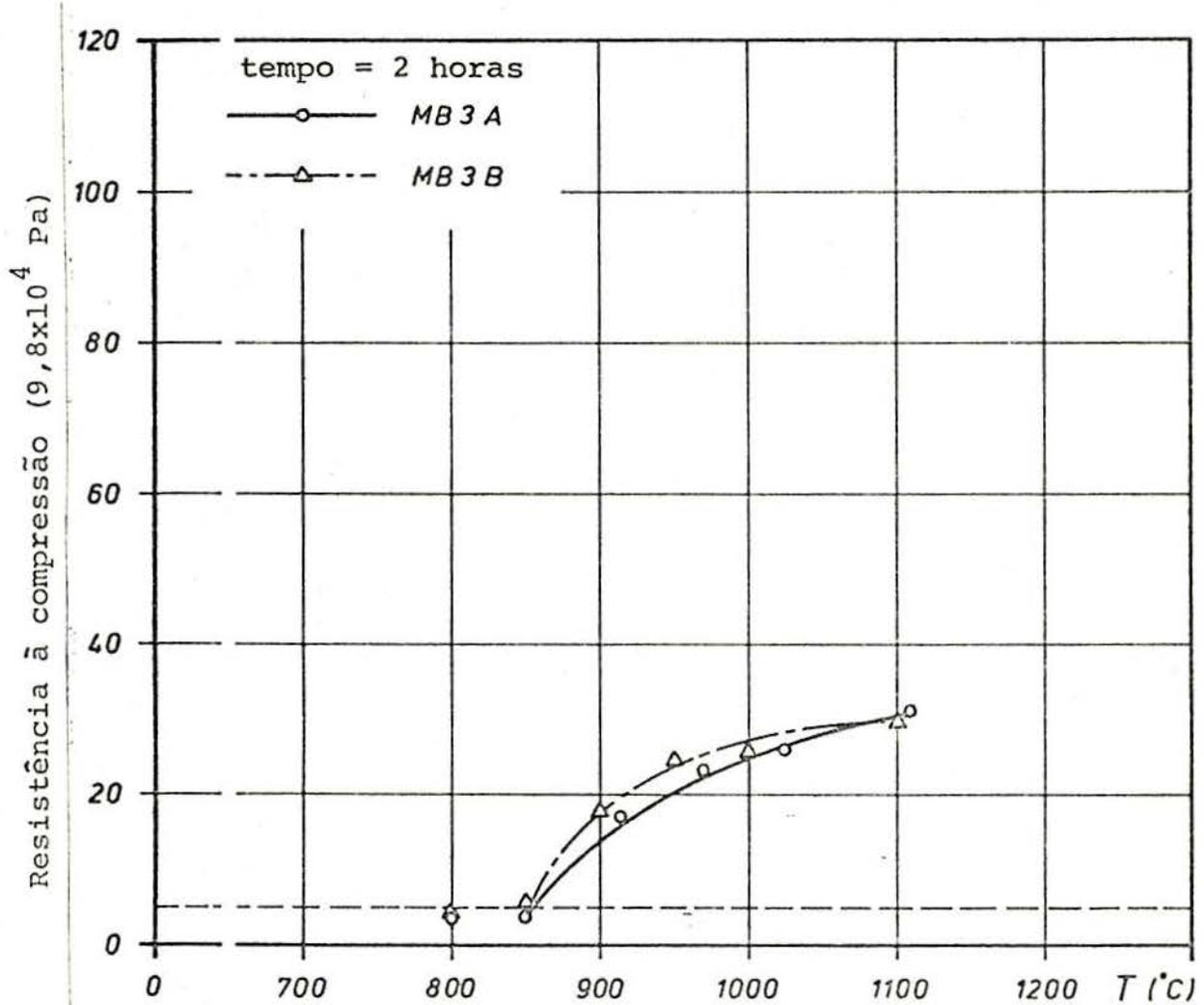


Figura 21: Misturas binárias de cinza de carvão e calcário calcinado.

para temperaturas mais baixas do que para temperaturas mais elevadas. O valor máximo de resistência à compressão obtido foi muito baixo e além disso parece que este tende a um valor constante.

A figura 22 mostra as curvas resultantes dos ensaios realizados com as misturas ternárias. Os dados experimentais constam na tabela 8.

As três curvas apresentam-se parcialmente sobrepostas acusando pouca diferença entre elas. No ensaio experimental com a mistura MT1, na temperatura de 1100°C , ocorreu a sinterização total dos corpos de prova, e "colagem" destes no suporte (figura 23). Apenas para se ter uma idéia da resistência mecânica destes corpos de prova, foram retirados do suporte e submetidos ao ensaio de compressão. O resultado obtido não tem um valor muito significativo já que os corpos de prova retirados não preenchiam os pré-requisitos de boa conformação.

Convém lembrar que nestas experiências obteve-se uma incerteza de 10% no valor da resistência mecânica e de $\pm 10^{\circ}\text{C}$ no valor da temperatura. Estas incertezas não foram graficadas para evitar a falta de clareza dentro da escala escolhida, já que muitas vezes as curvas encontram-se parcialmente sobrepostas.

4.2 - Resultados de difratometria de raios-X.

De cada curva obtida na seção anterior (seção 4.1) foram escolhidas 3 amostras em 3 pontos distintos, as quais foram analisadas por difratometria de raios-X.

Os pontos foram escolhidos da seguinte maneira: o primeiro correspondendo a uma temperatura onde não tivesse ocorrido aumento de resistência mecânica; o segundo na parte intermediária

MT1 33%CZ 57%MPR 10%CAL		MT2 30%CZ 53%MPR 17%CAL		MT3 36%CZ 37%MPR 27%CAL	
$9,8 \times 10^4$ Pa	$^{\circ}\text{C}$	$9,8 \times 10^4$ Pa	$^{\circ}\text{C}$	$9,8 \times 10^4$ Pa	$^{\circ}\text{C}$
< 5	800	5	800	5	805
7	850	10	900	9	850
13	900	20	950	22	900
11	950	37	1000	24	950
39	1000	100	1050	32	1000
500*	1050	-	-	87	1070

Tabela 8.

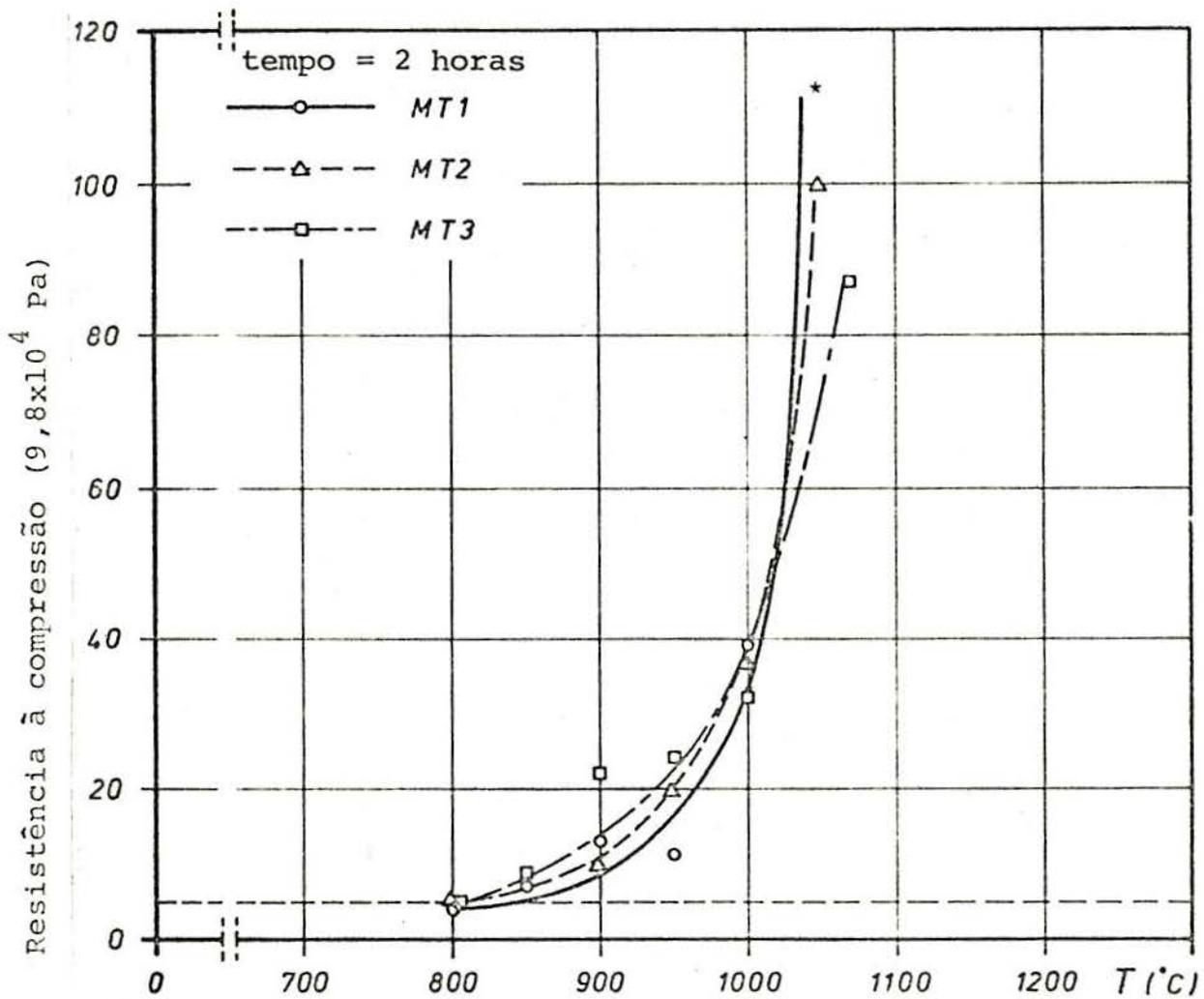


Figura 22: Misturas Ternárias.

ria da curva; e o terceiro na temperatura correspondente ao maior valor de resistência mecânica obtida.

Procurava-se desta maneira acompanhar a formação de compostos cristalinos durante o processo de sinterização.

Na tabela 9 estão os resultados das análises semiquantitativas de difratometria de raios-X para todas as amostras. Aquelas misturas que se salientaram por um maior efeito de sinterização ou iniciaram a aglomerar em temperaturas mais baixas, apresentam-se achuriadas.

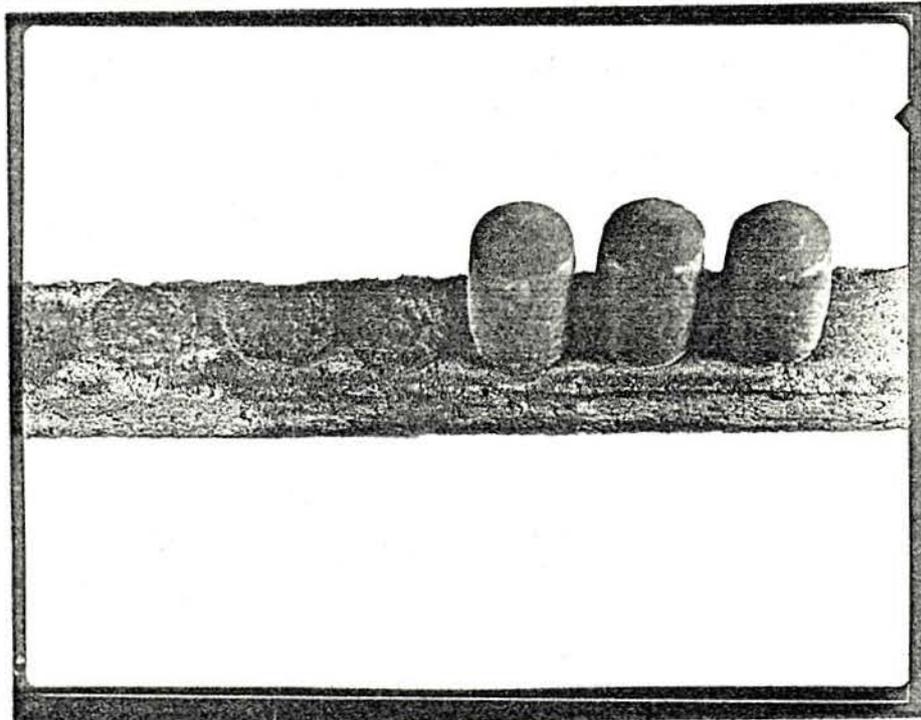


Figura 23: Fotografia mostrando os corpos de prova colados no suporte refratário.

Nas 3 misturas MB1, identificou-se o aparecimento de fayalita, sendo que na mistura MB1B, em proporção duas vezes maior. Constatou-se, também, a presença de anortita nesta mistura, a qual não foi encontrada nas outras misturas.

Nas misturas MB2, principalmente, aquelas com teores mais elevados de CaO, MB2A e MB2C, foi identificado o composto ferrito dicálcico ($2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$).

Já nas misturas MB3, A e B, ocorreu o aparecimento em maiores proporções dos seguintes compostos: mulita, anortita e gehlenita.

Nas misturas ternárias, as fases novas identificadas foram apenas, anortita e gehlenita.

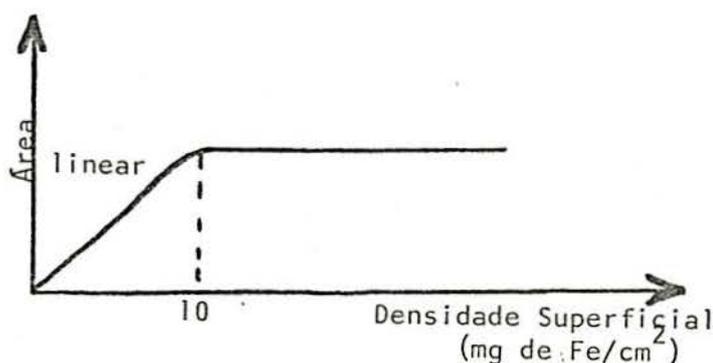
4.3 - Resultados de espectroscopia Mössbauer.

Os espectros obtidos, neste trabalho, por esta técnica apresentaram-se bastante complexos, devido a sobreposição de picos e a um número grande de componentes.

Qualitativamente e semi-quantitativa a análise pode ser feita de maneira bastante razoável. No entanto, uma análise quantitativa seria muito difícil de realizar-se devido as quantidades pequenas de alguns componentes de realizar-se devido as quantidades pequenas de alguns componentes e ao desconhecimento dos fatores-f, que dão a fração de raios γ que sofreram efeito Mössbauer das substâncias envolvidas (12).

A análise semi-quantitativa é feita a partir das intensidades integradas das linhas, baseando-se na suposição de que estas aumentam com a percentagem do componente na mistura.

A área dos picos para cada substância varia em relação a quantidade de amostra da seguinte maneira:



Amostras Fases	CZ 00	CZ (600°C)	CZ (950°C)	CZ (1100°C)	MB1A (650°C)	MB1A (800°C)	MB1A (900°C)	MB1B (700°C)	MB1B (800°C)	MB1B (950°C)
Quartzo	*****	*****	*****	*****	**	**	**	****	***	***
Mulita	****	****	****	****				*	*	
Magnetita		*	*	*	*****	*****	*****	*****	*****	*****
Hematita				*	*	*	*	*	**	
Wüstita					***	***	***	**	**	
Cristobalita	*	*	*	***						
Calcita				*						
CaO										
Fayalita							*			**
Microcline										
Portlandita										
Ferrito de cálcio										
Anortita	*	*	*	*						*
Gehlenita										

Tabela 9

Amostras Fases	MPR 00	MPR (400°C)	MPR (900°C)	MPR (1100°C)	MB1C (650°C)	MB1C (800°C)	MB1C (1000°C)	MB2A (700°C)	MB2A (900°C)	MB2A (1000°C)
Quartzo	*	*	*	*	***	****	*****	**	*	**
Mulita					**	*	**			
Magnetita	*****	*****	*****	*****	*****	*****	****	****	****	<*
Hematita					**	**	*	*	**	****
Wüstita	****	****	****	***	**	*		**	***	***
Cristobalita	*									
Calcita										***
CaO	**	**	*	**				*****	*****	**
Fayalita							*			
Microcline						<*				
Portlandita							*	**	**	**
Ferrito de Ca										***
Anortita									*	<*
Gehlenita										

Tabela 9 (continuação)

Amostras Fases	MB2B (800°C)	MB2B (1000°C)	MB2B (1100°C)	MB2C (800°C)	MB2C (1000°C)	MB2C (1100°C)	MB2D (900°C)	MB2D (1000°C)	MB2D (1100°C)
Quartzo		*		*	*	*	*	*	
Mulita									
Magnetita	*****	*****	*****	*****	***	**	*****	*****	*****
Hematita	*	**	*	*		*	*	*	*
Wüstita	****	****	***	****	****	*****	****	***	****
Cristobalita									
Calcita		*	<*						
CaO	***	**	<*	*	**	*		*	**
Fayalita									
Microcline									
Portlandita	**	**	*	***	**		*	*	<*
Ferrito de cálcio					**	***			
Anortita				<*					
Gehlenita									

Tabela 9 (continuação)

Amostras Fases	MB3A (850 °C)	MB3A (1110 °C)	MB3B (850 °C)	MB3B (1100 °C)
Quartzo	*****	*****	*****	****
Mulita	**	**	**	***
Magnetita				
Hematita				
Wüstita				
Cristobalita				
Calcita				
CaO	****	**	****	***
Fayalita				
Microcline	<*			
Portlandita	**	**	***	**
Ferrito de cálcio				
Anortita		***		***
Gehlenita	*	***	*	**

Tabela 9 (continuação)

Amostras Fases	MT1 (850 °C)	MT1 (1000 °C)	MT1 (1100 °C)	MT2 (800 °C)	MT2 (950 °C)	MT2 (1050 °C)	MT3 (800 °C)	MT3 (950 °C)	MT3 (1070 °C)
Quartzo	****	****		***	****	*	****	*****	***
Mulita	***			**	**			**	***
Magnetita	*****	*****	*****	*****	*****	*****	***	***	*****
Hematita	*	**		*	***	**	**	**	*
Wüstita	***	**		***	**	**	*		
Cristobalita									
Calcita									
CaO	**			****	**	**	*****	****	***
Fayalita		<*							
Microcline									
Portlandite	***	***			**	**	*	*	*
Ferrito de cálcio									
Anortita		*	***		*	***	*	<*	
Gehlenita			**		**	*		**	***

Tabela 9 (continuação)

Deste modo para a área dos picos representar a quantidade de composto na amostra deve-se trabalhar na parte linear do gráfico e, ainda, perto do limite que é da ordem de 10mg Fe/cm^2 . No presente trabalho algumas vezes, ultrapassou-se este limite o que pode ter acarretado alguns dos problemas de interpretação.

Inicialmente tentou-se analisar por espectroscopia Mössbauer, cada amostra que havia sido analisada por difratometria de raios-X.

Os espectros das amostras foram obtidos, mas devido a sua complexidade e ao grande número de amostras, não foi possível ajustá-los num prazo de 4 meses. Por este motivo escolhemos, no final, para ajustar somente as amostras de temperatura mais alta de cada mistura, o que levou a um decréscimo do número de amostras de 34 para apenas 11. Os espectros destas amostras são apresentados no apêndice deste trabalho.

Muitos dos problemas apresentados pelos espectros deste trabalho, conforme serão descritos adiante na apresentação individual dos mesmos, poderiam ser resolvidos adotando-se as seguintes soluções: método de ajuste por "Stripping"; obter espectros em baixa temperatura; aumentar a estatística utilizando uma fonte mais intensa ou aumentando o tempo da experiência; e analisar somente a seção mais complexa do espectro.

Para uma aplicação direta a siderurgia o melhor seria aumentar a intensidade da fonte ao invés de aumentar o tempo da experiência pois para se obter uma estatística adequada poderiam ser necessários até 20 dias para uma experiência com a fonte utilizada neste trabalho.

Os espectros em geral, foram obtidos com cerca de 1700.000 contagens o que conduz a um erro estatístico (\sqrt{N}) da or

dem de 1300, correspondendo, aproximadamente 0,08%.

Dois tipos de erros ocorrem na obtenção dos espectros, um erro instrumental (linearidade e estabilidade) que se reflete na calibração e é estimado em 0,5%, e o erro intrínseco do ajuste que é da ordem de 2% para interação magnética, para a interação quadrupolar e deslocamento isomérico da ordem de 0,08 mm/s e 0,04 mm/s.

Baseando-se nos resultados obtidos por difratometria de raios-X e nos diagramas de fase, procurou-se na literatura os parâmetros Mössbauer das substâncias mais prováveis de ocorrerem. Estes são apresentados na tabela 10.

A wüstita, com alto teor de Fe(II) apresenta-se em sistema cúbico por isso em um espectro Mössbauer deveria aparecer na forma de um singlete. No entanto, por ser um composto não estequiométrico, apresenta-se com 2 picos, duplete, devido a presença de Fe(III) que modifica a simetria local do sítio do Fe.

Os valores assinalados por Shirane (14) para wüstita em diversos graus de oxidação diferem daquele representado por Ron (13). Isto deve-se a problemas de preparação da amostra e de interpretação dos dados, o primeiro fez ajuste teórico dos dados experimentais e o segundo trabalhou apenas com estes.

No espectro obtido para o minério pré-reduzido (MPR) a temperatura de 1050°C (figura A1) identificou-se magnetita, wüstita, com alto teor de Fe II, e em baixa proporção um terceiro composto que não foi possível identificar. Os parâmetros obtidos encontram-se na tabela 11, bem como as áreas relativas.

Para a mistura MBLA a 900 °C obteve-se o espectro (figura A2) com $x^2 = 1,10$, no qual foram identificadas as seguin-

Amostras		H (kOe)	ΔEQ (mm/s)	δ/Fe (mm/s)	Ref.
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$		518	-0,21	0,39	(8)
$\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$		502	-0,09	0,33	(8)
Fe_3O_4	Sítio A	455	0	0,6	(8)
	Sítio B	480	0	0,3	
FeO		-	0,9	1,38	(13)
$\text{Fe}_{0,941}\text{O}$		-	0,60	1,06	(14)
$\text{Fe}_{0,915}\text{O}$		-	0,64	1,06	
$\text{Fe}_{0,919}\text{O}$		-	0,68	1,06	
$\text{Fe}_{0,99}\text{O}$		-		1,05	(15)
Hercynita ($\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$)		-	1,6	0,99	(16)
Ferrito di- cálcico ($2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$)	Sítio A	440	-1,6	0,05	(17)
	Sítio B	518	1	0,20	
Olivinas ($\text{Fe}_{1-x}\text{Ca}_x$) ₂ SiO_4	x = 0	-	2,79	1,10	(18)
	x=,15	-	2,71	1,09	
	x=,30	-	2,74	1,08	
	x=,40	-	2,24	1,07	
	x=,50	-	2,15	1,08	
	x=,65	-	2,23	1,10	
	x>,65	-	2,23	1,11	

Tabela 10

tes substâncias: magnetita, wüstita com alto grau de redução, fayalita e hercynita. Os parâmetros constam na tabela 12.

Substância		Parâmetros				
		H (kOe)	ΔEQ (mm/s)	δ/Fe (mm/s)	Γ (mm/s)	Área (%)
Magnetita (Fe_3O_4)	Sítio A	460	0,03	0,67	0,43	48,5
	Sítio B	492	0,04	0,27	0,33	29,7
X			2,39	0,68	0,35	3,0
Wüstita				1,07	0,43	18,4

Tabela 11: Parâmetros obtidos para MPR a $900^\circ C$ $X^2=1,53$.

Substância		Parâmetros				
		H (kOe)	ΔEQ (mm/s)	δ/Fe (mm/s)	Γ (mm/s)	Área (%)
Magnetita (Fe_3O_4)	Sítio A	457	0,02	0,67	0,47	48,7
	Sítio B	489	0,04	0,29	0,33	28,7
Fayalita ($2FeO.SiO_2$)			2,88	1,12	0,42	8,0
Hercynita ($FeO.Al_2O_3$)			1,84	0,90	0,39	3,3
Wüstita				1,05	0,45	11,4

Tabela 12: Parâmetros da mistura MBlA, $X^2=1,10$.

O espectro da mistura MBlB (figura A3) foi ajustado com 16 picos, sendo que 12 deles correspondendo a magnetita, 2 correspondendo a fayalita e os 2 restantes a uma substância que não foi possível identificar. Pela comparação da curva teórica e da curva experimental observa-se a possível existência de mais um

sexteto, com o qual não foi possível ajustar-se o espectro. Isto também, pode ser comprovado observando-se a largura de linha (Γ) substância desconhecida que é muito grande. Os parâmetros encontram-se na tabela 13.

Substância		Parâmetros				
		H (kOe)	ΔEQ (mm/s)	δ/Fe (mm/s)	Γ (mm/s)	Área (%)
Magnetita (Fe_3O_4)	Sítio A	455	0,00	0,69	0,58	32,5
	Sítio B	492	0,09	0,29	0,55	39,4
Fayalita			2,81	1,16	0,33	17,3
X			1,78	0,65	1,25	10,8

Tabela 13: Parâmetros obtidos para MB1B, $\chi^2=1,31$.

Para a mistura MB1C obteve-se um espectro com 28 picos, no qual foram identificadas as seguintes substâncias: magnetita, fayalita, hercynita, ferrito dicálcico. Neste espectro, também, ocorre a possível existência de mais um sexteto conforme observa-se na figura A4, pela comparação da curva experimental e a teórica. Os dados para as interações hiperfinas obtidas encontram-se na tabela 14.

Na mistura MB2A foi constatada a presença de ferrito dicálcico, wüstita e outra substância. Pode-se supor, no entanto, que ocorram duas wüstitas com diferentes graus de redução. O espectro (figura A5) obtido para esta mistura apresentou um χ^2 muito alto, 3.07, no entanto, a curva teórica parece bem ajustada à curva experimental. Os dados obtidos constam na tabela 15.

Para a mistura MB2B foi identificada apenas magnetita e

Substância		Parâmetros				
		H (kOe)	ΔEQ (mm/s)	δ/Fe (mm/s)	Γ (mm/s)	Área (%)
Ferrito di- cálcico	Sítio A	423	-1,85	0,1	0,24	2,3
	Sítio B	503	1,04	0,29	0,23	6,2
Magnetita	Sítio A	455	0,04	0,63	0,46	28,3
	Sítio B	495	0,05	0,32	0,56	35,4
Fayalita			2,82	1,05	0,39	14,2
Hercynita			1,60	0,79	0,91	13,7

Tabela 14: Parâmetros obtidos para a mistura MB1C,
 $\chi^2=1.98$.

Substância		Parâmetros				
		H (kOe)	ΔEQ (mm/s)	δ/Fe (mm/s)	Γ (mm/s)	Área (%)
Ferrito di- cálcico	Sítio A	430	-1,41	0,17	0,5	33,8
	Sítio B	505	1,01	0,34	0,4	40,8
X			0,56	1,08	0,4	10,2
Wüstita			0,64	0,89	0,4	15,2

Tabela 15: Parâmetros obtidos para a mistura MB2A,
 $\chi^2=3.07$.

wüstita esta, provavelmente, em 2 graus de redução, já que aparecem no espectro (figura A6) um singleto e um duplete, correspondendo a wüstitas com maior e menor grau de redução, respectivamente, conforme a bibliografia. Os parâmetros hiperfinos obtidos constam na tabela 16.

Substância		Parâmetros				
		H (kOe)	ΔEQ (mm/s)	δ/Fe (mm/s)	Γ (mm/s)	Área (%)
Magnetita (Fe_3O_4)	Sítio A	451	-0,05	0,65	0,62	35,3
	Sítio B	484	0,00	0,28	0,33	19,4
Wüstita			0,68	0,91	0,57	31,7
Wüstita				1,04	0,82	13,6

Tabela 16: Parâmetros obtidos para a mistura MB2B,
 $\chi^2=1.05$.

O espectro obtido para a mistura MB2C, representa um exemplo em que as condições experimentais não foram boas.

O χ^2 resultante do ajuste deste espectro é bom, 1.08, no entanto, devido a grande quantidade de wüstita os outros componentes encontram-se mascarados, conforme observa-se as intensidades dos picos na figura A7. Pela análise dos parâmetros resultantes (tabela 17), supôs-se a existência de outra substância, provavelmente ferrito dicálcico que havia sido identificado por difratometria de raios-X. Tentou-se um ajuste com os parâmetros desta substância (figura A8), o valor do χ^2 melhorou, mas os parâmetros finais obtidos continuavam ruins, conforme observa-se na tabela 18. A solução, para este caso, seria obter-se um espectro com um número de contagens mais elevado através de um tempo maior de exposição da amostra ou utilizando uma fonte com maior intensidade.

Já o espectro da mistura MB2D, apesar de possuir um χ^2 alto, 3.76, apresenta um bom ajuste da curva teórica à experimental, (figura A9). Foi constatada a presença de magnetita, wüstita e outra substância. Os parâmetros obtidos constam na tabela 19.

Substância		Parâmetros				
		H (kOe)	ΔEQ (mm/s)	δ/Fe (mm/s)	Γ (mm/s)	Área (%)
Magnetita (Fe_3O_4)	Sítio A	450	-0,08	0,65	1,32	
	Sítio B	490	0,32	0,28	0,50	
Wüstita			0,64	0,9	0,63	

Tabela 17: Parâmetros obtidos para a mistura MB2C, $\chi^2=1.08$.

Para as 3 misturas ternárias MT1, MT2, MT3, identificou-se, apenas magnetita e olivinas cálcico-ferrosas com diferentes valores para x , conforme observa-se nas tabelas 20, 21, 22. Pela comparação das curvas teórica e experimental dos espectros, (figuras A10, A11, A12) pressupõe-se a possível existência de outras substâncias.

Substância		Parâmetros				
		H (kOe)	ΔEQ (mm/s)	δ/Fe (mm/s)	Γ (mm/s)	Área (%)
Ferrito di-cálcico	Sítio A	383	0,17	0,36	2,80	
	Sítio B	512	0,80	0,33	0,08	
Magnetita	Sítio A	459	-0,18	0,62	0,48	
	Sítio B	490	0,39	0,25	0,57	
Wüstita			0,65	0,92	0,64	

Tabela 18: Parâmetros obtidos para a mistura MB2C, $\chi^2=1.01$.

Substância		Parâmetros				
		H (kOe)	ΔEQ (mm/s)	δ/Fe (mm/s)	Γ (mm/s)	Área (%)
Magnetita (Fe_3O_4)	Sítio A	451	0,01	0,66	0,49	57,5
	Sítio B	483	0,02	0,27	0,34	33,5
X			0,92	-0,03	0,26	3,7
Wüstita				1,04	0,79	5,2

Tabela 19: Parâmetros obtidos para a mistura MB2D,
 $\chi^2=3.76$.

Substância		Parâmetros				
		H (kOe)	ΔEQ (mm/s)	δ/Fe (mm/s)	Γ (mm/s)	Área (%)
Magnetita (Fe_3O_4)	Sítio A	446	0,10	0,68	0,77	49,0
	Sítio B	482	0,05	0,30	0,38	24,2
Olivina ($x=0.35$)			2,43	1,13	0,72	26,8

Tabela 20: Parâmetros obtidos para a mistura MT1,
 $\chi^2=1.92$.

Substância		Parâmetros				
		H (kOe)	ΔEQ (mm/s)	δ/Fe (mm/s)	Γ (mm/s)	Área (%)
Magnetita	Sítio A	453	0,05	0,67	0,59	43,9
	Sítio B	486	0,03	0,29	0,36	23,6
Olivina ($x=0.35$)			2,23	1,13	0,63	32,5

Tabela 21: Parâmetros para a mistura MT2,
 $\chi^2 = 1.23$.

Substância		Parâmetros				
		H (kOe)	ΔEQ (mm/s)	δ/Fe (mm/s)	Γ (mm/s)	Área (%)
Magnetita (Fe_3O_4)	Sítio A	452	0,03	0,64	0,63	49,5
	Sítio B	486	0,06	0,30	0,40	25,8
Olivina			2,20	1,09	0,67	24,7

Tabela 22: Parâmetros obtidos para a mistura MT3,
 $\chi^2=1,07$.

4.4 - Discussão.

A primeira parte desta seção discutiremos as duas técnicas empregadas para a identificação dos compostos que se formariam nas misturas ensaiadas.

Para uma melhor visualização do que se obteve com as duas técnicas, construiu-se a tabela 23, na qual constam as análises por difratometria de raios-X, somente, daquelas misturas que foram analisadas por espectroscopia Mössbauer, isto é, aquelas que continham minério de ferro pré-reduzido.

Nas misturas MBl, foi encontrada a fase hercynita ($FeO \cdot Al_2O_3$) naquelas misturas com teor mais elevado de cinza de carvão, MBlA e MBlC, resultado de um correspondente aumento no teor de Al_2O_3 . Este composto também foi encontrado por Schlebusch (1), na análise dos anéis retirados do forno rotativo.

Nas misturas ternárias foram identificadas, adicionalmente, as olivinas as quais podiam ser previstas através dos diagramas de fase utilizados na determinação das proporções destas misturas.

Não se pode dizer que uma ou outra técnica seja a me

Amostra	Espectroscopia Mössbauer	Difratometria de raios-X	
MPR (1050°C)	Magnetita Wüstita X=?	Quartzo CaO	Wüstita Magnetita
MB1A (900°C)	Magnetita Fayalita Wüstita Hercynita	Quartzo Wüstita Hematita	Magnetita Fayalita
MB1B (950°C)	Magnetita Fayalita X=?	Quartzo Magnetita	Fayalita Anortita
MB1C (1000°C)	Magnetita Fayalita Hercynita Ferrito dicálcico	Quartzo Mulita Hematita	Magnetita Fayalita Portlandita
MB2A (1000°C)	Ferrito dicálcico Wüstita X=?	Quartzo CaO Portlandita Calcita	Ferrito dicálcico Anortita Wüstita Hematita
MB2B (1100°C)	Magnetita Wüstita Wüstita	CaO Portlandita Calcita	Hematita Magnetita Wüstita
MB2C (1100°C)	Magnetita Wüstita	Quartzo CaO Wüstita Hematita	Magnetita Ferrito dicálcico
MB2D (1100°C)	Magnetita Wüstita X=?	CaO Portlandita Wüstita	Hematita Magnetita
MT1 (1100°C)	Magnetita Olivina (x=0,35)	Magnetita Anortita	Gehlenita
MT2 (1050°C)	Magnetita Olivina (x>0,65)	Quartzo CaO Portlandita Gehlenita	Anortita Wüstita Hematita Magnetita
MT3 (1070°C)	Magnetita Olivina (x=0,65)	Quartzo CaO Portlandita Hematita	Magnetita Gehlenita Mulita

Tabela 23

lhor, na verdade elas se complementam. A espectroscopia Mössbauer foi capaz de identificar compostos que não havia sido por difratometria de raios-X devido a não cristalinidade ou por se encontrarem em quantidades muito pequenas. No entanto esta técnica apresenta desvantagens na medida em que é seletiva para compostos de Ferro, e, ainda, é pouco utilizada comparada com difratometria de raios-X, o que resultou na não identificação de muitas das substâncias encontradas. Apresenta, também, problemas na resolução de espectros complexos, como era o caso. Estes, porém, podem ser resolvidos aplicando-se as soluções mencionadas na seção anterior (seção 4.3).

Os resultados obtidos pelas medidas de resistência à compressão das diversas misturas mostraram que aquelas mais influentes no processo de sinterização são as misturas de minério de ferro pré-reduzido e cinza de carvão, MB1, e de minério de ferro pré-reduzido e calcáreo calcinado, MB2, conforme pode-se observar na figura 24.

Nesta figura observa-se que a mistura MB1B, correspondente a razão em peso da fayalita, é a que inicia a aglomerar em temperatura mais baixa e isto pode ser um indício de que esta fase é a responsável pelo início de sinterização. Esta mistura foi analisada por microscópio de aquecimento, determinando-se como ponto de amolecimento uma temperatura entre 1160°C e 1200°C (figura 25). Observa-se, todavia, que para temperaturas inferiores já obteve-se um valor de resistência à compressão bastante elevado.

A mistura MB2A, a qual possui a maior percentagem de CaO , situando-se na região: óxido de cálcio - ferrito dicálcico, no diagrama FeO-CaO , apresenta a maior derivada da função em re-

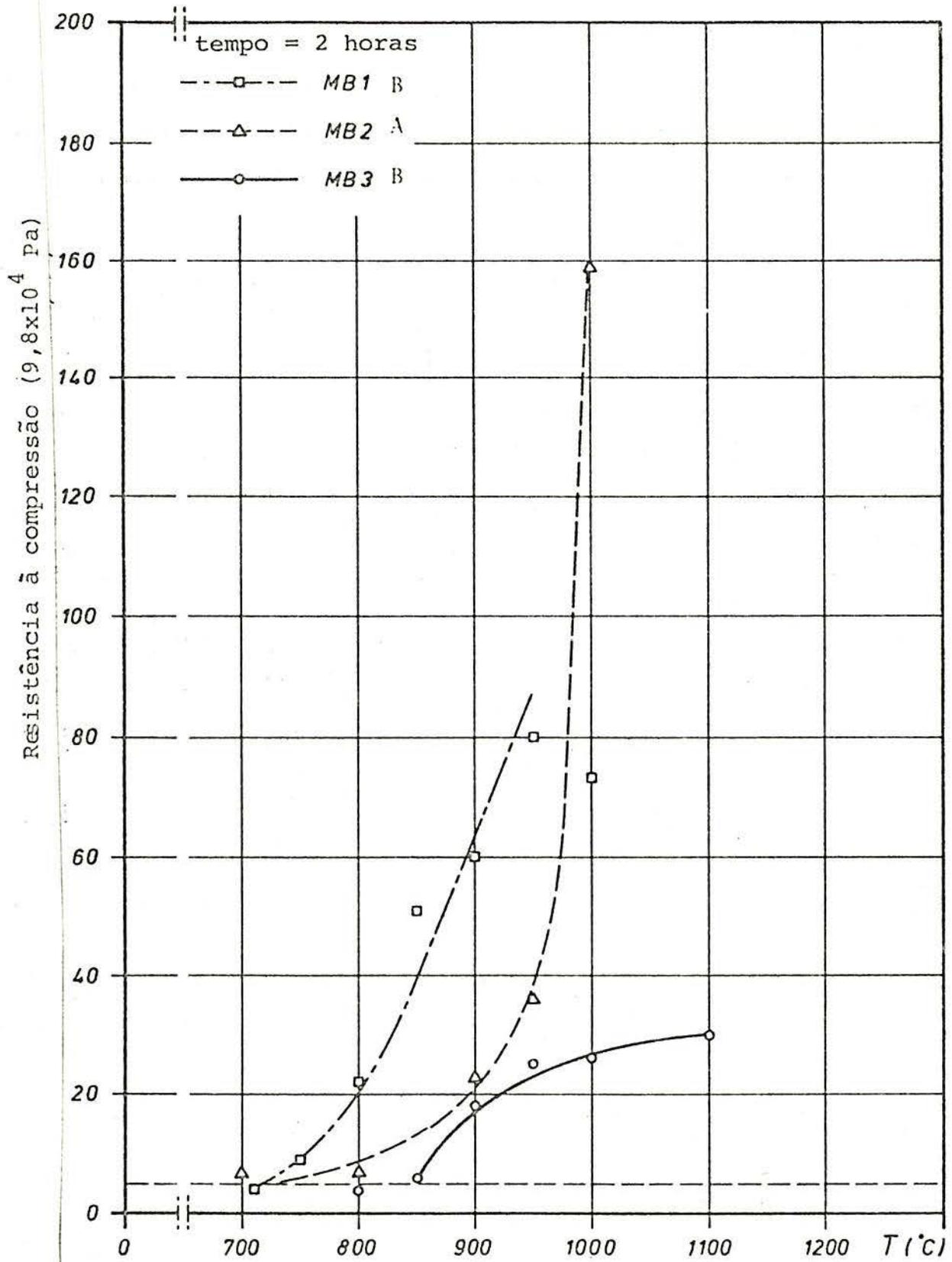


Figura 24: Gráfico comparativo das misturas binárias.

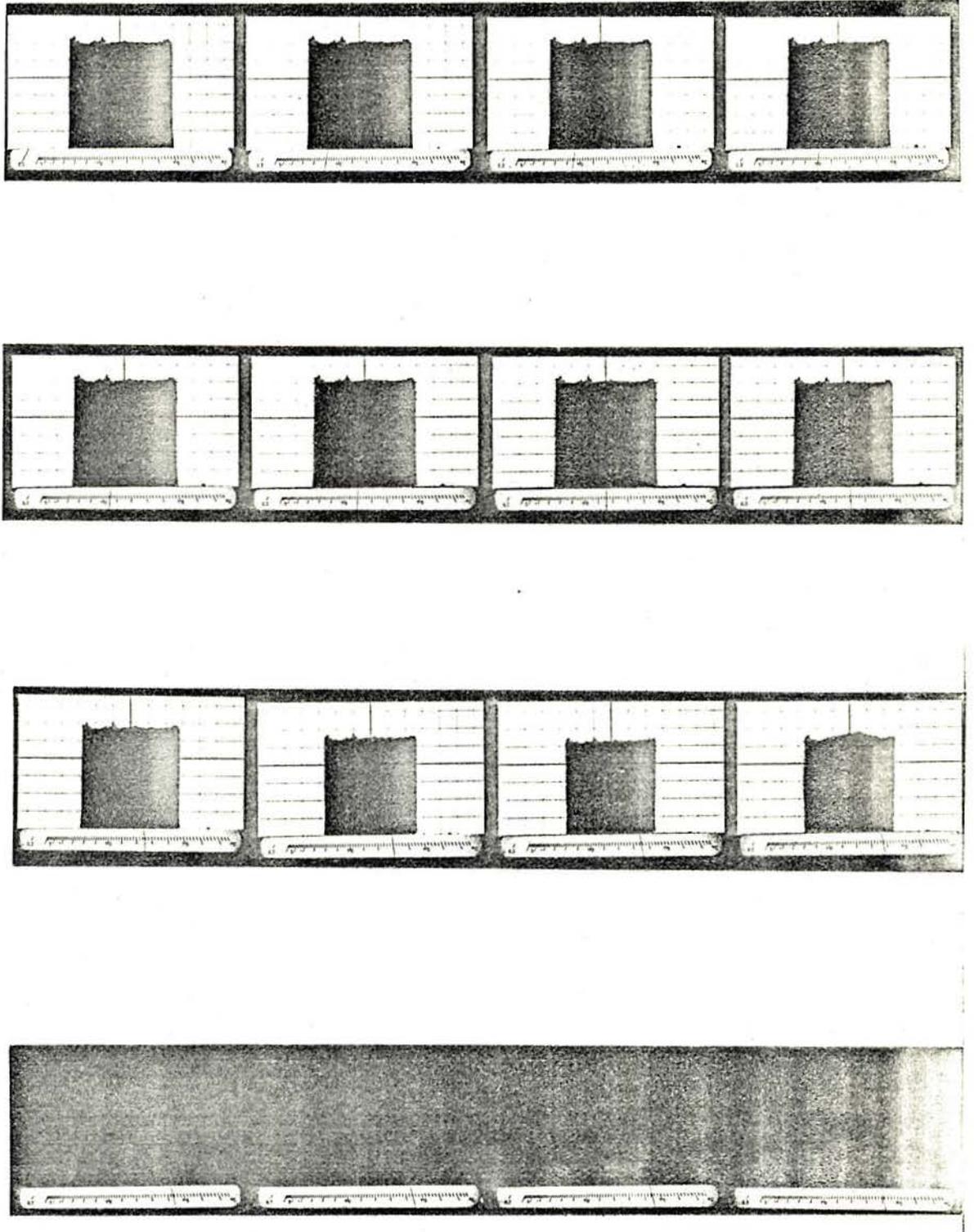


Figura 25: Mistura MB1B ensaiada em microscópio de aquecimento.

lação a temperatura, logo a reação de formação de ferrito dicálcico é um composto com Fe_2O_3 e deveria, então, formar-se no forno onde o minério de ferro apresentasse um baixo grau de redução conforme Schlebusch (1).

A análise por difratometria de raios-X identificou nas misturas ternárias apenas anortita e gehlenita; por outro lado a espectroscopia Mössbauer identificou a formação de olivinas cálcico-ferrosas. Estes resultados confirmam o que já fora apontado por Baldwin (19) que não ocorre formação de fayalita em presença de CaO.

5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES.

As reações entre as misturas de minério de ferro pré-reduzido e cinza de carvão, por um lado, e minério de ferro pré-reduzido e calcário calcinado, por outro, são as que mais contribuem para o processo de sinterização.

A formação de fayalita parece ser o passo inicial em direção a formação de aglomerados já que na temperatura de funcionamento do forno atinge-se o ponto de amolecimento, da mistura que a produz, e nesta temperatura espera-se um desenvolvimento bastante grande do processo de sinterização.

Comparando-se as 3 misturas binárias comprova-se a influência do FeO no processo de sinterização. Nos ensaios deste trabalho, utilizou-se um minério de ferro pré-reduzido com um valor baixo de FeO . Para trabalhos posteriores poderiam ser usados minérios de ferro pré-reduzidos com teores mais elevados de FeO e assim o aparecimento de neoformações contendo FeO poderiam ser mais facilmente constatadas.

Como outras sugestões para futuros trabalhos citaria: o estudo destas misturas utilizando derivatografia (20); continuar a análise por espectroscopia Mössbauer adotando, porém, as soluções mencionadas anteriormente; fazer experiências a cerca do problema de adesão das misturas em diversos tipos de tijolos refratários utilizando a espectroscopia Mössbauer com geometria de espalhamento a qual pode analisar as camadas formadas, e utilizar também a técnica de Microsonda.

APÊNDICE

ESPECTROS MÖSSBAUER OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS

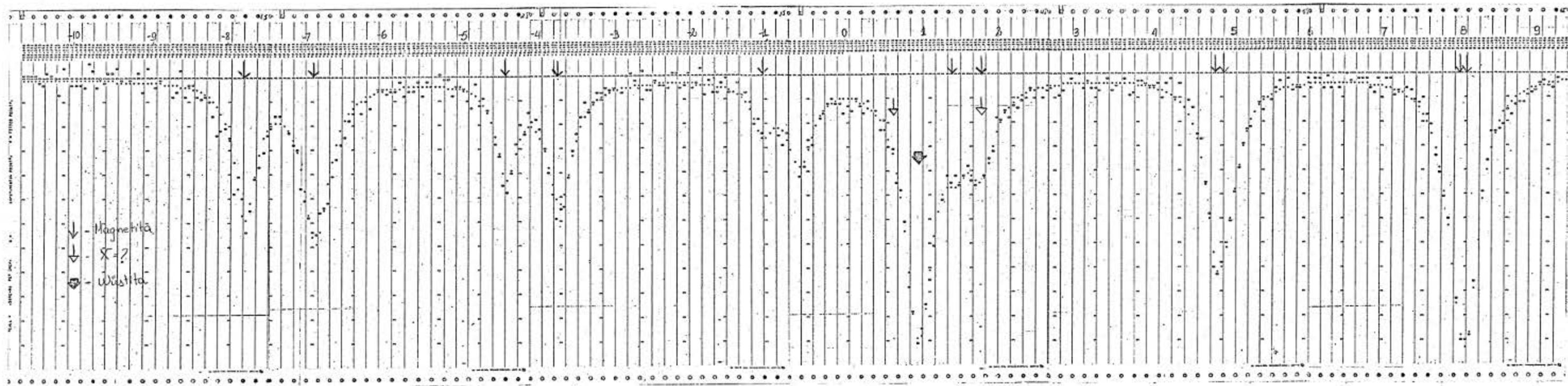
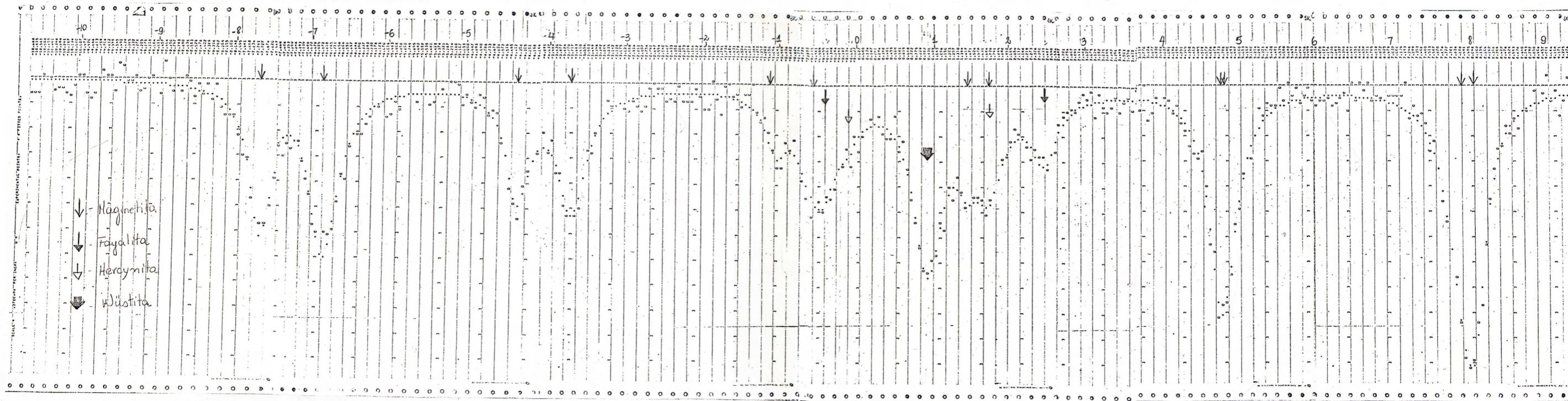


Figura A1: Espectro Mössbauer do minério de ferro pré-reduzido.



ESCOLA DE ENGENHARIA
PÚBLICA

Figura A2: Espectro Mössbauer da mistura MBLA.

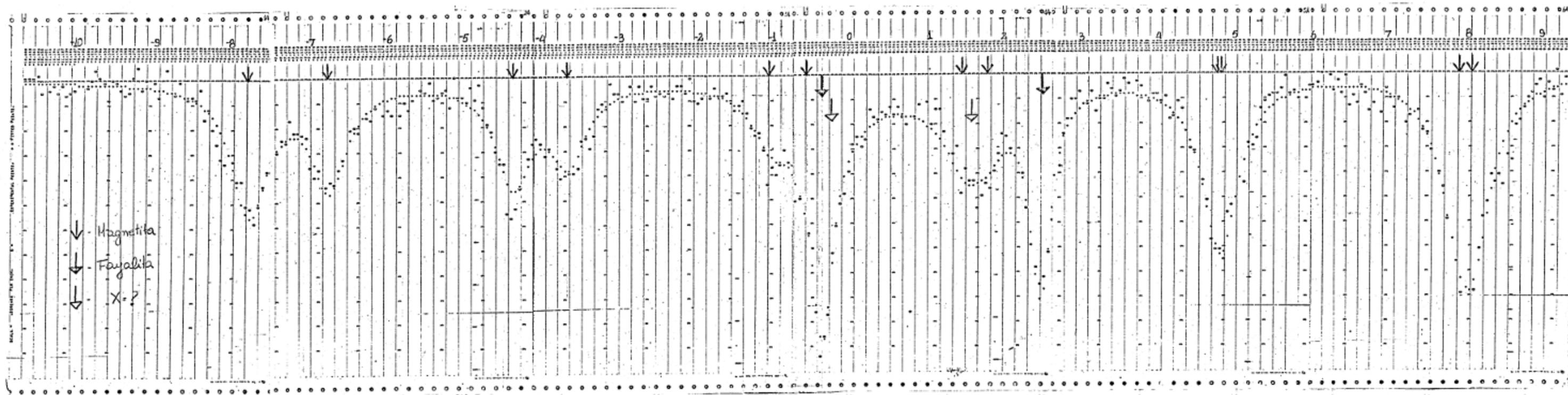


Figura A3: Espectro Mössbauer da mistura MB1B.

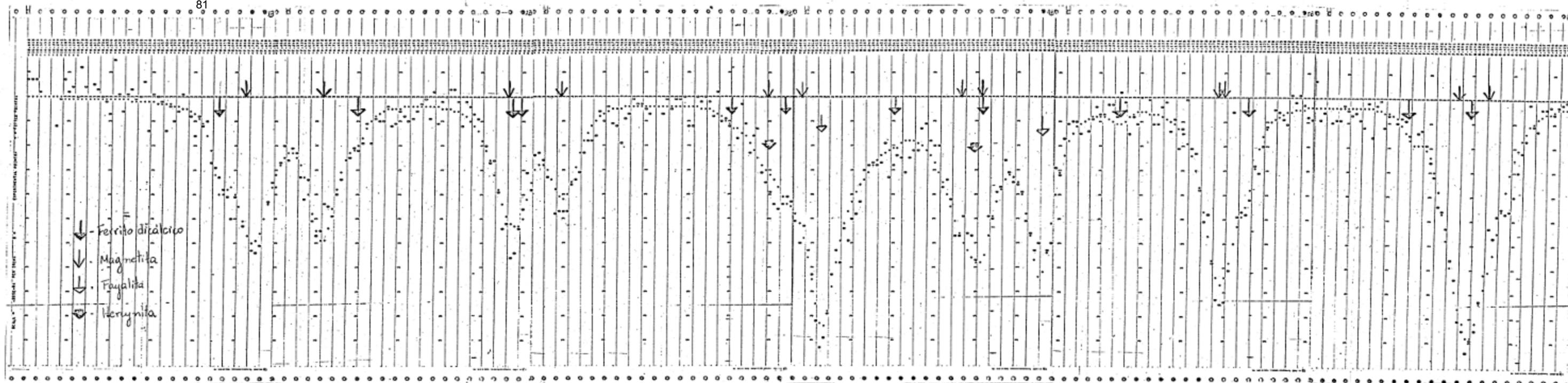


Figura A4: Espectro Mössbauer da mistura MBIC.

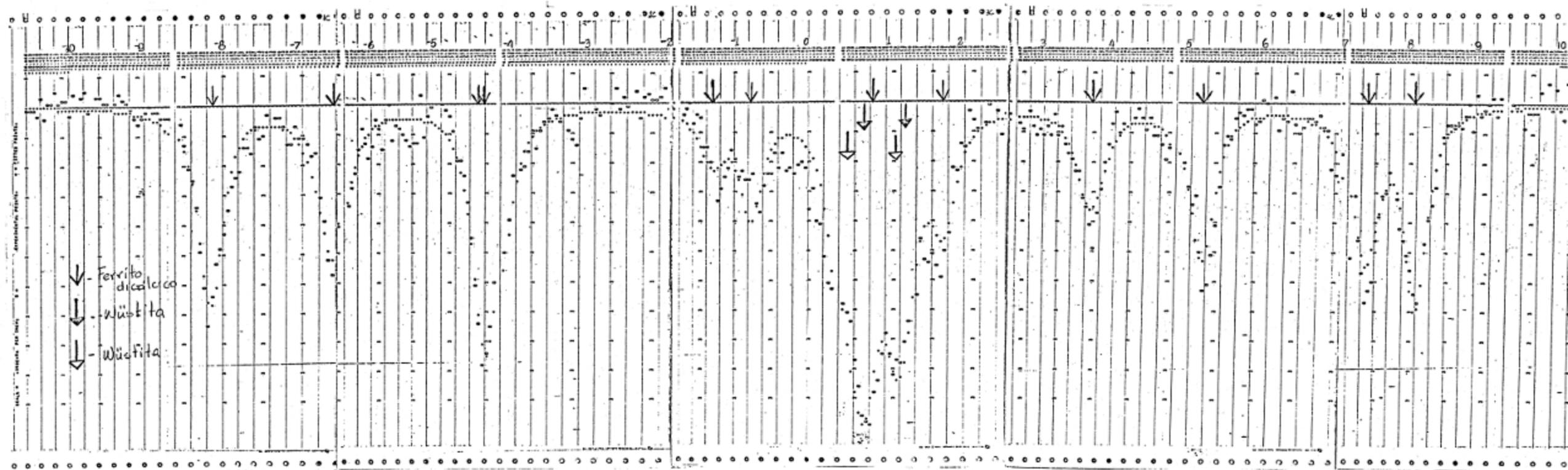


Figura A5: Espectro Mössbauer da mistura MB2A.

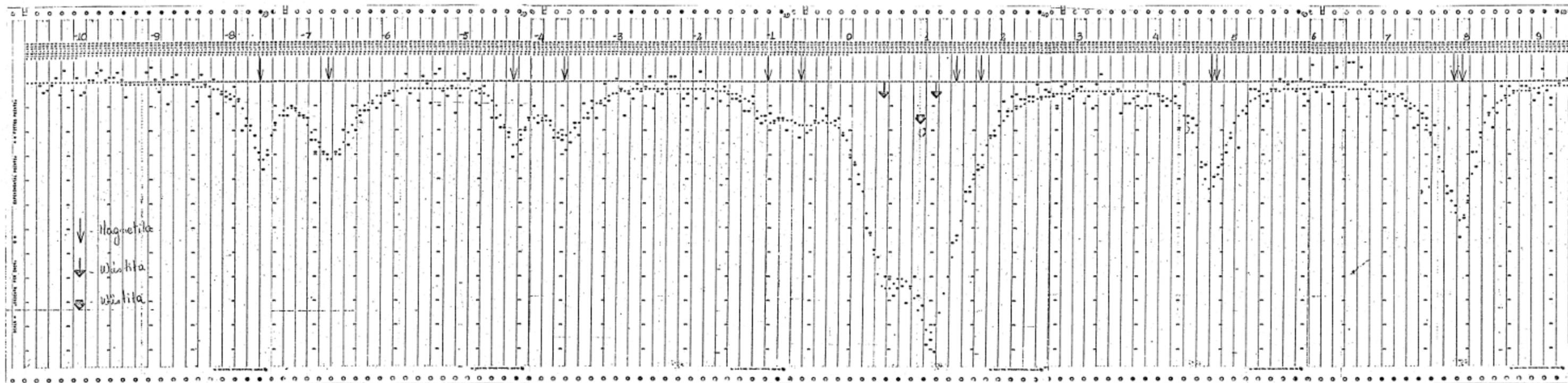


Figura A6: Espectro Mössbauer da mistura MB2B.

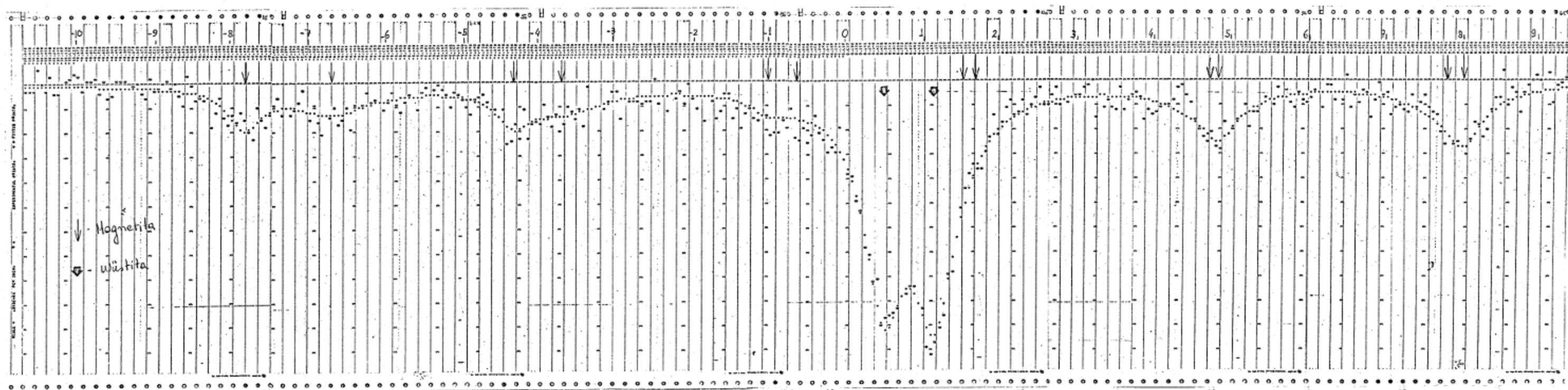


Figura A7: Espectro Mössbauer da mistura MB2C.

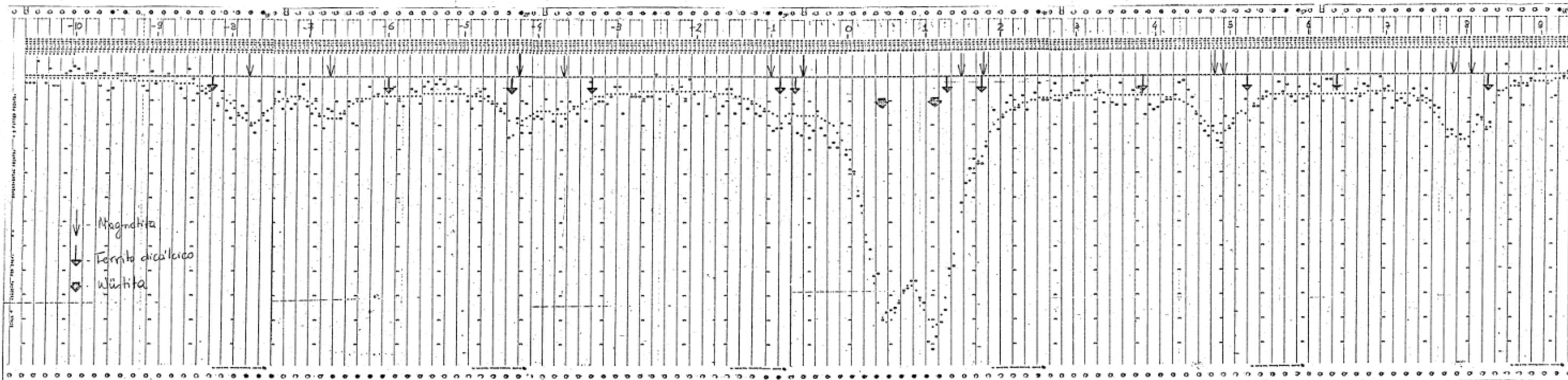


Figura A8: Espectro Mössbauer da mistura MB2C.

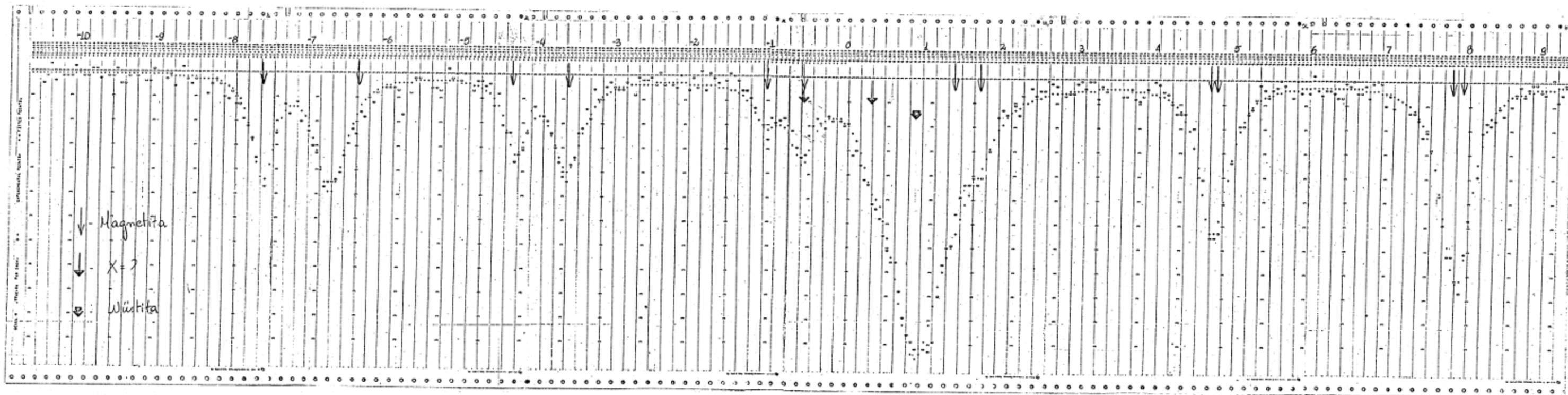


Figura A9: Espectro Mössbauer da mistura MB2D.

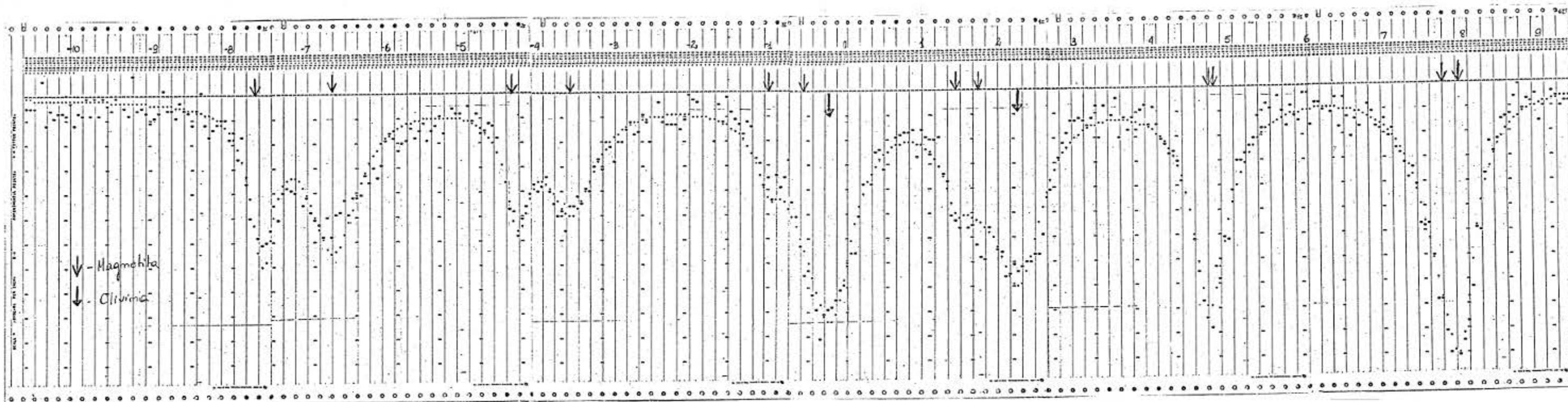


Figura A10: Espectro Mössbauer da mistura MTL.

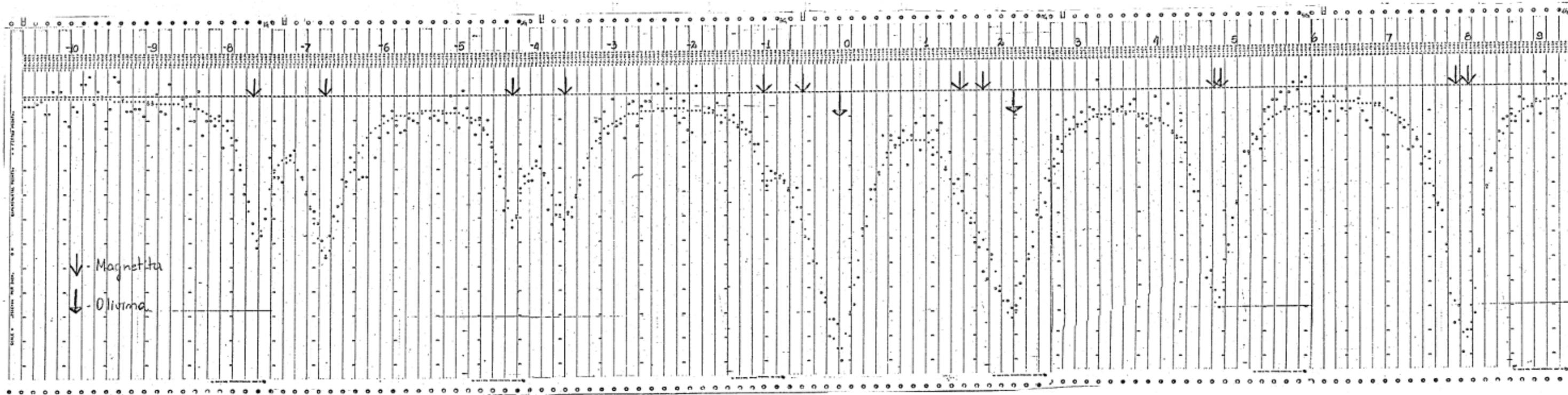
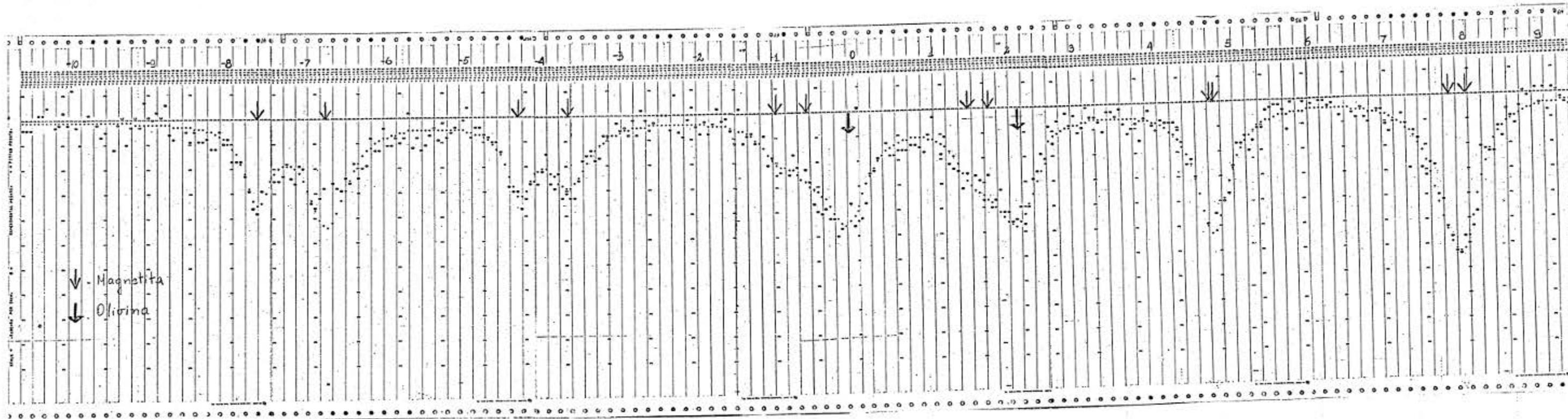


Figura A11: Espectro Mössbauer da mistura MT2.



ESCOLA DE ENGENHARIA

Figura A12: Espectro Mössbauer da mistura MT3.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- (1) SCHLEBUSCH, D. Tese de Doutorado. Universidade Técnica Aachen, Rep. Fed. Alemanha, 1978.
- (2) SCHLEBUSCH, D. SL/RN Kiln Operator's Congress. Frankfurt/M., Rep. Fed. Alemanha, 4-6/10/78.
- (3) TAYLOR, "Phase Diagrams - materials Science and Technology", vol. , 1970, Allen M. Alper.
- (4) SINGER, F., SINGER, S.S. "Industrial Ceramics", 1963, Chapman & Hall LTD, London.
- (5) JOHNSON, D.L., CUTTER, I.B. "Phase Diagrams - Materials Science and Technology". 1970, Allen M. Alper.
- (6) KINGERY, W. D. "Introduction to Ceramics". John Wiley & Sons, Inc. New York, 1967.
- (7) VAN VLACK, L.H. "Propriedades dos materiais cerâmicos". Tradução Cid Silveira e Shiro Yuki Oniki, São Paulo, Edgard Blücher, Ed. da Universidade de São Paulo. 1973.
- (8) SILVA, M.T. Tese de Mestrado. Instituto de Física, UFRGS, 1977.
- (9) FRANK, E. Ciência e Investigación. 27 (1971) 307.
- (10) LEVIN, E.M. ROBBINS, C.R. e MEMURDIE, H.F. "Phase Diagrams for Ceramists". 1964. American Ceramic Society.
- (11) FRANK, E. HINRICHS, R. MÜLLER, C.S. "Mançfit: Programa versátil de ajuste por mínimos quadrados para espectros Mössbauer para uso no sistema B-6700 da UFRGS com cartões perfurados ou via terminal remoto". Relatório Interno, Instituto de Física, UFRGS, 1978.

- (12) MEISEL, W. "The 5th International Conference on Mössbauer Spectroscopy". Bratislava, Czechoslovakia, September, B-7, 1973.
- (13) RON, M. HILLMAN, P. SHECHTER, H.J. Applied Physics. 37, 8, 3043 (1966).
- (14) SHIRANE, G. COX, D.E. Physical Review, 125, 1158 (1962).
- (15) LE CORRE, C. Tese de Doutorado. Universidade de Nancy I. (França) (1973).
- (16) ROSSITER, M.J. J. Phys. Chem. Solids. 26. 775-779 (1965).
- (17) GRANT, R.W. J. Chem. Phys. 51, 1156 (1969)
- (18) HRYNKIEWICZ, A.Z. et al. Phys. Stat. Sol. (a), 16, 235. (1973).
- (19) BALDWIN, B.G. J. Iron Steel Inst. July, 312 (1964).
- (20) PAULIK F. y EDEY, L. Manual de Teoria e Manipulação do Derivatôgrafo. Hungria, 1969.