

4 Apresentação e discussão dos resultados

4.1 Análise microestrutural

As seguintes variáveis foram consideradas para a análise microestrutural :

- temperatura : 1000, 1200, 1300 e 1350°C;
- tempo de reação: 5 a 45min;
- localização no briquete auto-redutor : região periférica e central;
- aspecto visual do briquete após os testes de redução;
- atmosfera de 100% de N₂= 2,5 L min⁻¹

Em temperaturas mais baixas, 1000°C, observou-se a presença de *whiskers* de ferro, uma morfologia filamentar, nas regiões centrais dos briquetes, conforme a figura 4.1, em tempos de 20 e 45min de reação. Nas regiões periféricas foram observadas microestruturas com morfologia tipicamente sinterizada, conforme ilustrado na figura 4.2, mesmo para diferentes tempos de redução. Ao recolher os briquetes após a redução, observou-se um inchamento pronunciado, principalmente para maiores tempos de redução, entre 30 e 45min. Este comportamento sugeriu que o crescimento de *whiskers* foi mais intenso após 30 minutos de reação.

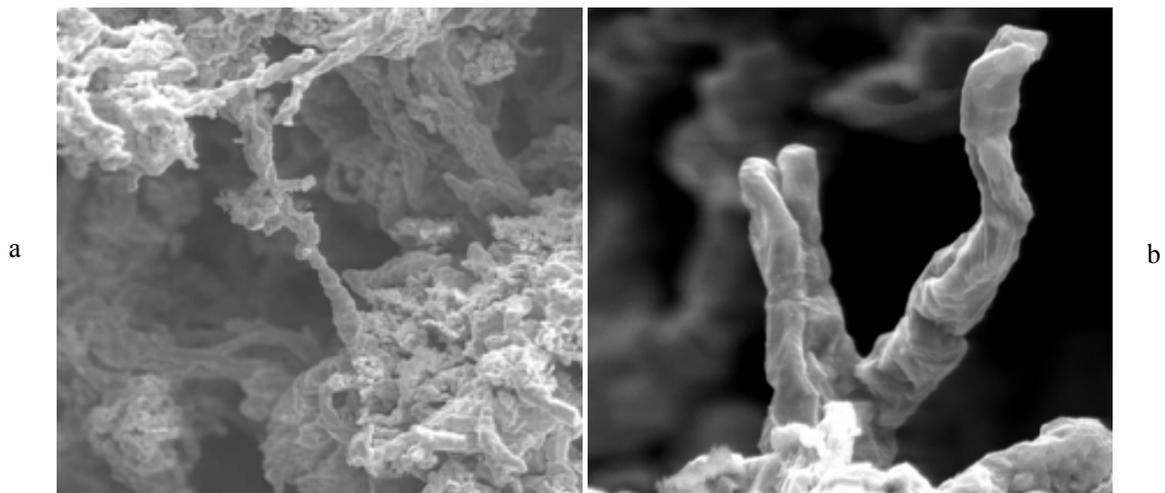


Figura 4.1 - *Whiskers* de ferro, 1000°C; N₂; 2000X; (a) 20 e (b) 45min. MEV, elétrons secundários.

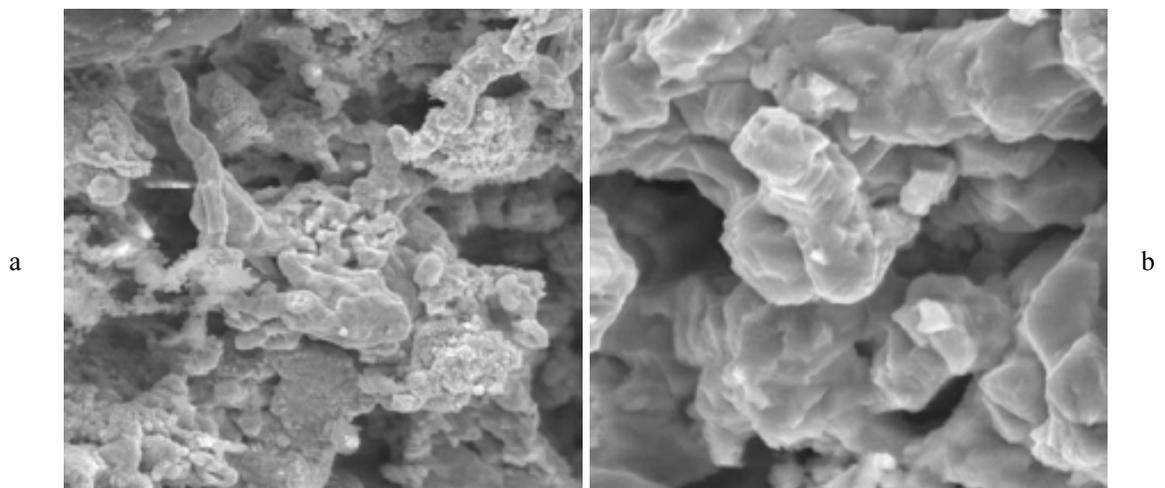


Figura 4.2 - Microestrutura gerada na região periférica do briquete. Morfologia tipicamente sinterizada, N₂;1000°C; (a) 20min; 2000X e (b) 45min; 3000X. MEV, elétrons secundários.

O surgimento do ferro metálico, oriundo da reação entre óxido de ferro e o carbono do briquete auto-redutor, ocorreu simultaneamente em várias regiões da amostra, na forma de partículas, como pode ser observado através da figura 4.3. A comprovação da formação das partículas de ferro foi obtida através da análise de EDS nos produtos de reação gerados. Na figura 4.3, são mostradas seções transversais da camada externa dos briquetes auto-redutores obtidos em ensaios realizados em duas temperaturas diferentes, 1200 e 1350°C. O tempo de reação nessas temperaturas, foi de 5 min. Através da figura 4.3a, observou-se que houve o surgimento de ferro ao longo de toda seção do produto de reação, no ensaio em que ocorreu a temperatura de 1200°C. Na temperatura de 1350°C (figura 4.3b) houve um favorecimento para o coalescimento dessas partículas.

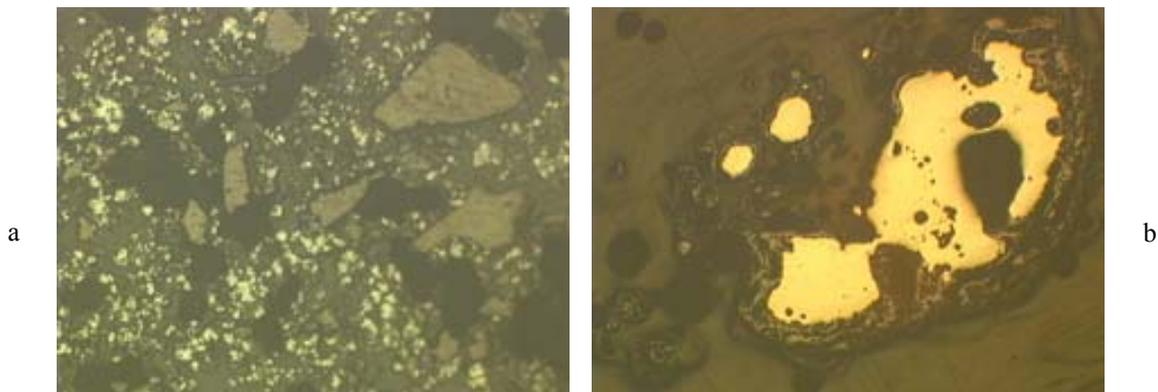


Figura 4.3 – Microscopia ótica: (a) partículas de ferro metálico na região periférica do briquete; 1200°C; N₂; 100X; 5min; (b) seção reta da camada externa; 1350°C; N₂; 25X; 5min.

Através da realização de análise de EDS no ponto 1 da figura 4.4, pode-se certificar que as partículas relatadas nas figuras 4.3a e 4.4 são formadas por ferro metálico, oriundo da reação dos óxidos de ferro. Na figura 4.4. é mostrado o produto de reação na parte periférica, obtido após o ensaio realizado a uma temperatura de 1200°C e 5min de reação. A fase metálica formada possui a forma de minúsculos glóbulos. Realizou-se a análise de EDS para averiguação da composição das partículas. Este difratograma é mostrado na figura 4.5. Esta técnica acusa a presença do elemento químico em um determinado local, não fornecendo informações se ele está combinado na forma de algum composto.

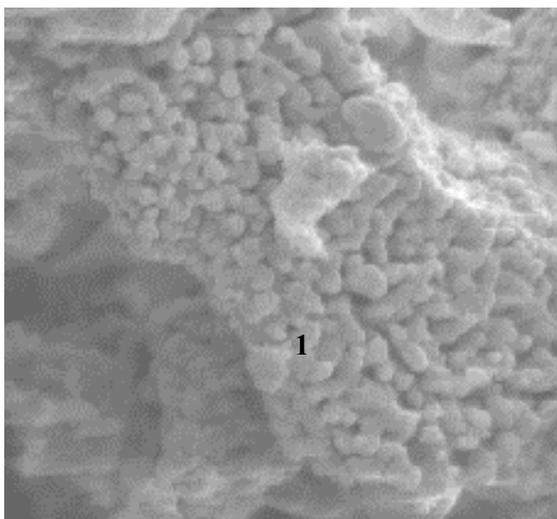


Figura 4.4 - Agregado de partículas de ferro metálico. Região periférica do briquete. 1200°C; N₂; 5min; 2000X. MEV : elétrons secundários.

Através do EDS mostrado na figura 4.5 observou-se que esta partícula possui um elevado pico de ferro, e também foi registrada a presença de cálcio. A

partir das informações obtidas, deduziu-se que estas partículas são compostas por grande quantidade de ferro metálico.

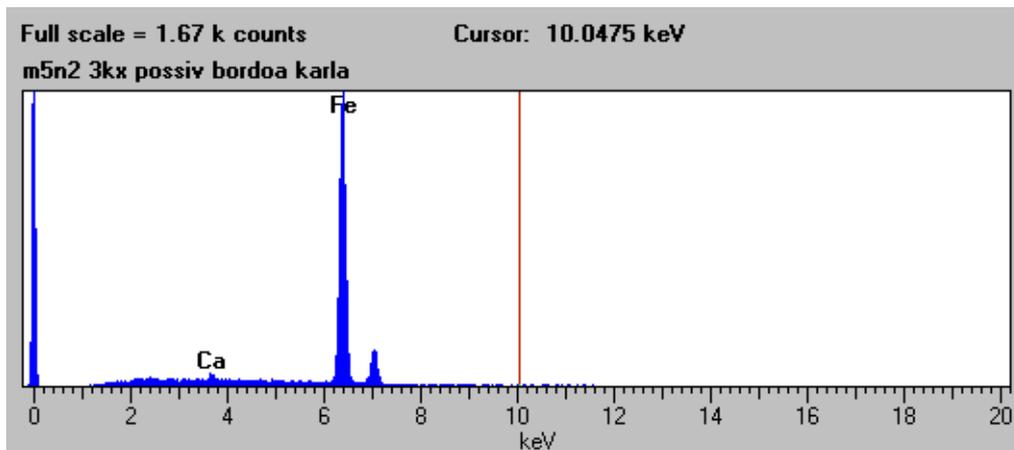


Figura 4.5 - EDS realizado na partícula metálica, região assinalada da amostra na figura 4.4, 1200°C; 5min.

Na figura 4.6 é mostrado a mesma seção transversal da amostra indicada na figura 4.3b, porém com um aumento maior e análise obtida através do microscópio eletrônico de varredura (MEV). Pode ser visto com clareza a seção de corte da capa sinterizada do briquete e que esta apresenta uma camada metalizada bem densa e compacta.

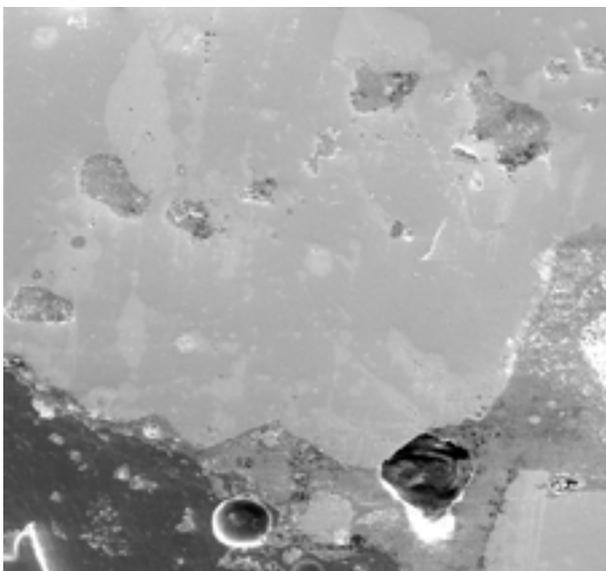


Figura 4.6 - Seção transversal da camada de briquete; 1350°C; N₂; 5min; 100X; seção da camada da figura 4.3 b. MEV, elétrons secundários.

Um outro tipo de microestrutura bastante característica foi observada nos produtos de reação, na região central dos aglomerados, oriundos dos briquete auto-redutores ensaiados a 1200°C, para maiores tempos de reação em atmosfera

de N_2 . A figura 4.7 refere-se a esta morfologia observada na região central dos briquetes., caracterizada por vários glóbulos formados entre os grãos.

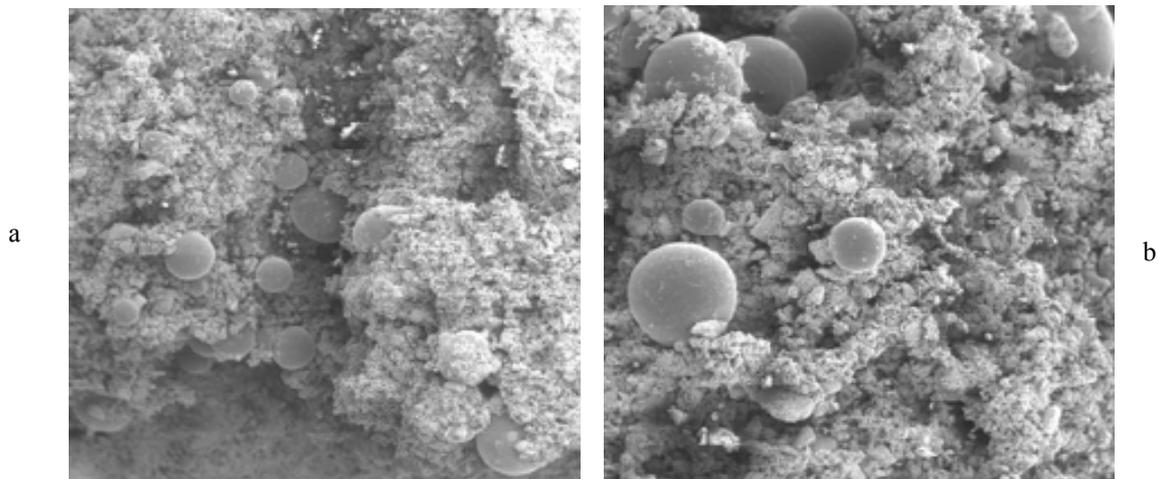


Figura 4.7 - Morfologia na região central do briquete, ensaiado a $1200^{\circ}C$; 45min; N_2 ; (a) 10X e (b) 20X. MEV: elétrons secundários.

As microestruturas mostradas nas figuras 4.7 e 4.8, encontradas nas regiões centrais dos briquetes apresentam uma forma esférica bem caracterizada. E por outro lado, a figura 4.8b, encontrada da região periférica possui a forma de camada sinterizada, porém menos compacta que a da figura 4.6, gerada em temperatura mais elevada ($1350^{\circ}C$). Estas morfologias (figuras 4.7 e 4.8) foram obtidas dos testes de redução a $1200^{\circ}C$ e 45min de reação em atmosfera de N_2 . Ao realizar a análise de EDS no ponto 1 da figura 4.8a, observou-se que esta partícula esférica possui ferro, silício, cálcio e oxigênio, conforme o difratograma mostrado na figura 4.9.

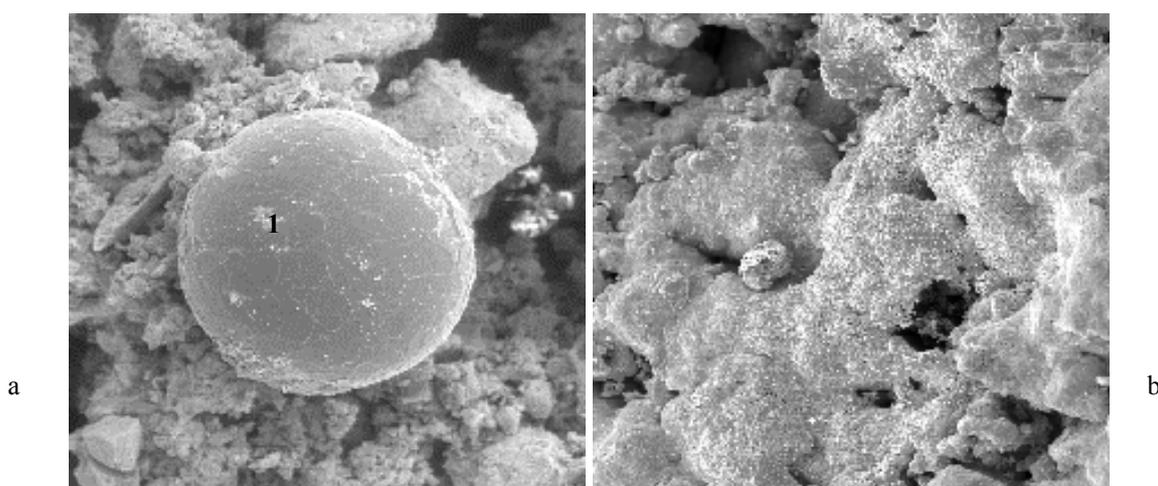


Figura 4.8 - (a) Morfologia na região central, (b) Morfologia na região periférica do briquete, ensaiados a $1200^{\circ}C$; 45min; N_2 ; 100X. MEV, elétrons secundários.

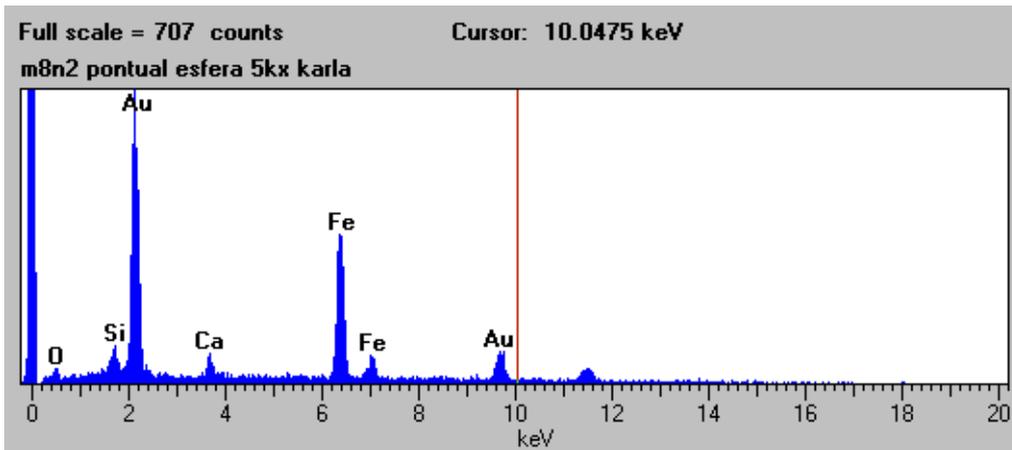


Figura 4.9 - EDS, no ponto 1 da figura 4.8, 1200°C; 45min; N₂.

Na figura 4.10, o glóbulo de ferro metálico registrado encontra-se em um ambiente envolto por filamentos e alguns destes parecem estar em processo de absorção pela superfície do glóbulo, o que sugere que os glóbulos estavam num processo de crescimento por absorção dos filamentos que o circundavam. A partir do EDS no ponto 1 da figura 4.10, como mostra o difratograma da figura 4.12, observa-se os seguintes detalhes: além do pico de ferro, aparecem picos de cálcio, silício e oxigênio, semelhantes ao difratograma mostrado anteriormente.

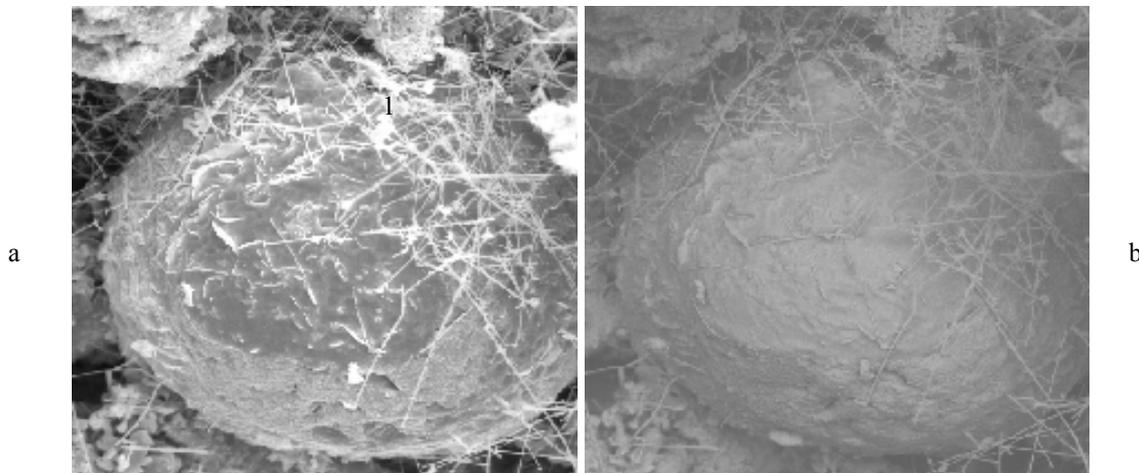


Figura 4.10 - Microestrutura de um glóbulo de ferro absorvendo os filamentos, 1200°C; 45min; N₂; 1000X. MEV : (a) elétrons secundários; (b) elétrons retroespalhados.

A figura 4.10 sugere que um processo de absorção, de fase sólida, estava ocorrendo, em fase líquida, a imagem registrando o mecanismo após solidificação. A figura 4.11 mostra a mesma microestrutura da figura 4.10, porém com um aumento menor, mostrando a presença de grande quantidade de filamentos.

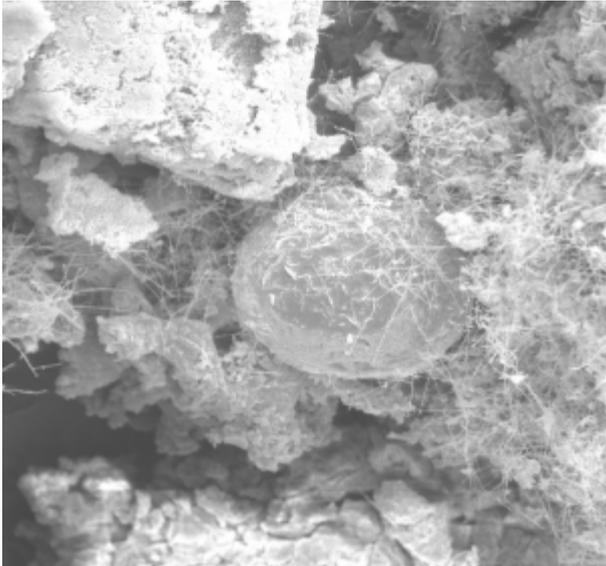


Figura 4.11 - Microestrutura de um glóbulo de ferro envolto por filamentos de ferro; 1200°C; 45min; N₂; 390X. MEV, elétrons secundários.

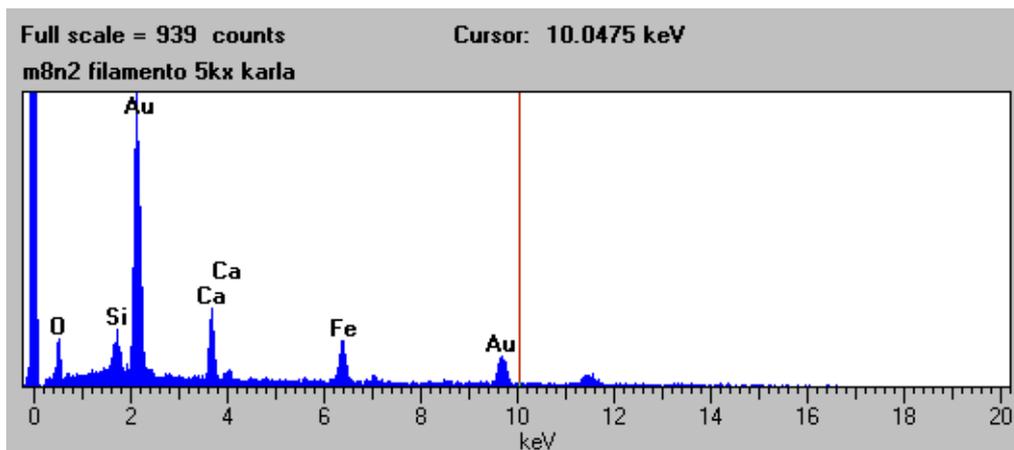


Figura 4.12 - EDS, no ponto 1 mostrado na figura 4.10, 1200°C; 45min ; N₂.

A figura 4.13, mostra o aspecto externo de um glóbulo, através de análise no MEV. Podem ser observados, de forma nítida, os detalhes de ligações entre as camadas.

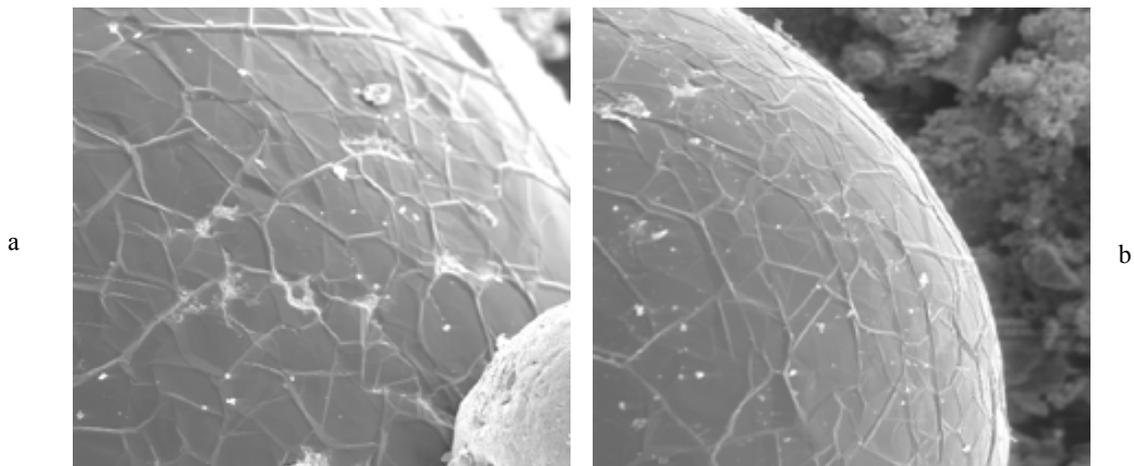


Figura 4.13 - Aspecto externo dos glóbulos de ferro da região central do briquete; 1200°C; 45min; N₂; (a) 300X e (b) 100X. MEV, elétrons secundários.

Na figura 4.14, procurou-se evidenciar o fenômeno da absorção de um glóbulo menor por um maior. Pode-se observar que o glóbulo menor, agregado ao maior, ainda apresenta seu formato arredondado, permitindo concluir que este registro corresponde ao início de um outro fenômeno de absorção, durante o crescimento da fase metálica.

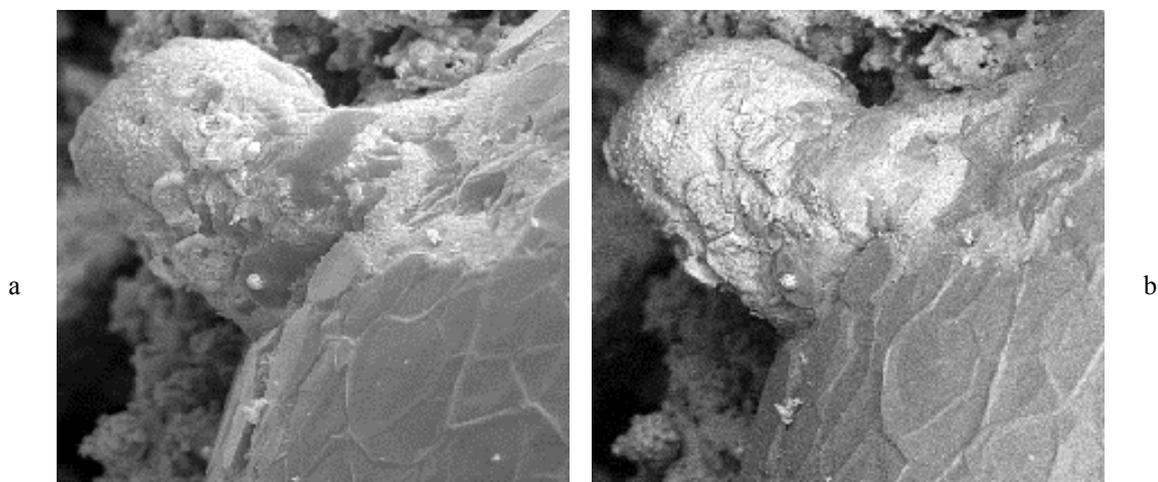


Figura 4.14 - Microestrutura de um glóbulo de ferro. Fenômeno de absorção de um glóbulo menor por outro maior. Região central do briquete; 1200°C; 45min; N₂; 6250X. MEV : (a) elétrons secundários ; (b) elétrons retroespalhados.

A figura 4.15 ilustra o início de um processo de crescimento análogo ao da figura anterior. Pode ser visto com clareza nesta figura o formato arredondado do glóbulo grudado a um outro maior.

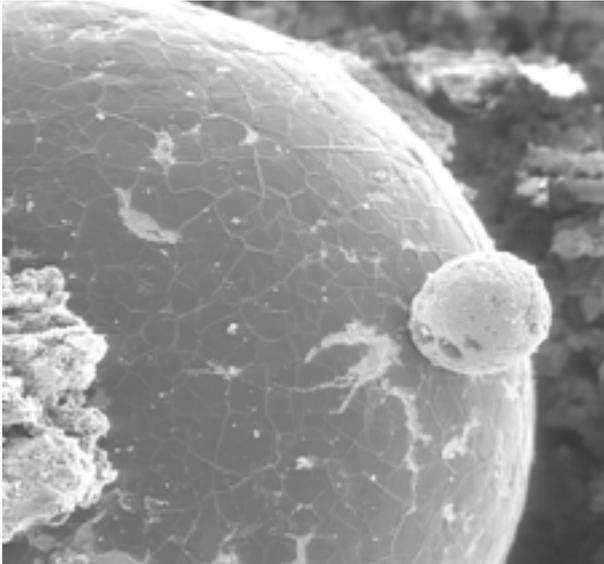


Figura 4.15 - Microestrutura de um glóbulo de ferro. Região central do briquete, 1200°C; 45min; N₂; 100X. MEV, elétrons secundários.

A figura 4.16a obtida através de análise no MEV, mostra que a estrutura externa dos glóbulos de ferro está em forma de camadas, onde vários planos podem ser vistos empilhados, fortalecendo a hipótese de crescimento através de absorção. Da mesma forma pode ser observado que a microestrutura da figura 4.16b, é formada por um conjunto de vários glóbulos minúsculos, ainda em processo final de absorção, resultando em um glóbulo quase formado, sugerindo que este mecanismo foi preponderante.

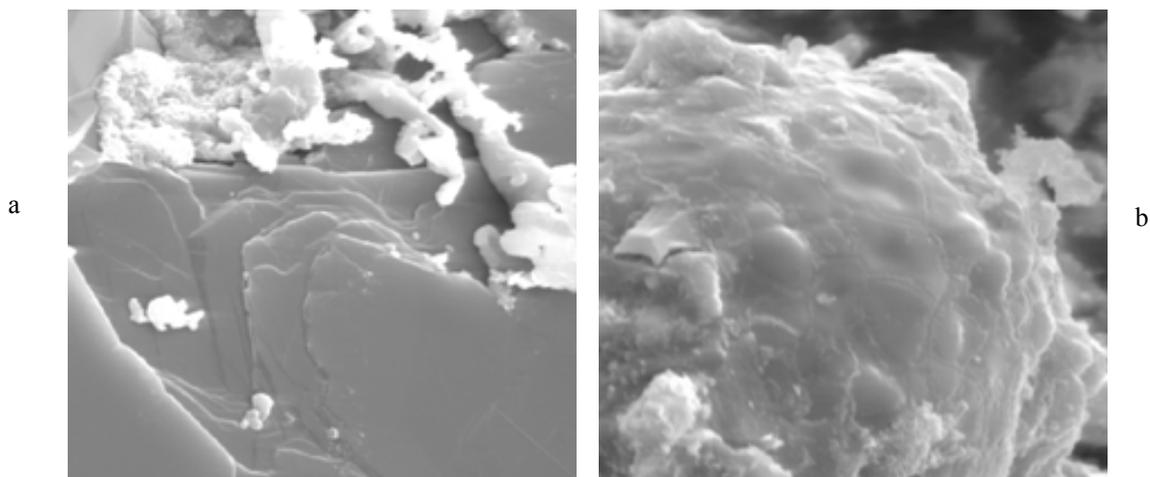


Figura 4.16 - (a) Estrutura externa do glóbulo de ferro em forma de camadas. (b) Microestrutura de um agregado de pequenos glóbulos, ambos para briquete ensaiado a 1200°C; N₂; 45min; (a) 3000X e (b) 5000X. MEV, elétrons secundários.

Nas figuras 4.17 e 4.18, são mostradas microestruturas obtidas através de análise no MEV, realizadas em glóbulos de ferro, obtidos em ensaios de redução

a 1200, 1300 e 1350°C. Nessas figuras são mostrados veios de grafita, confirmando que ocorreu uma carbonetação de ferro metálico, previamente ao processo de formação desses glóbulos.

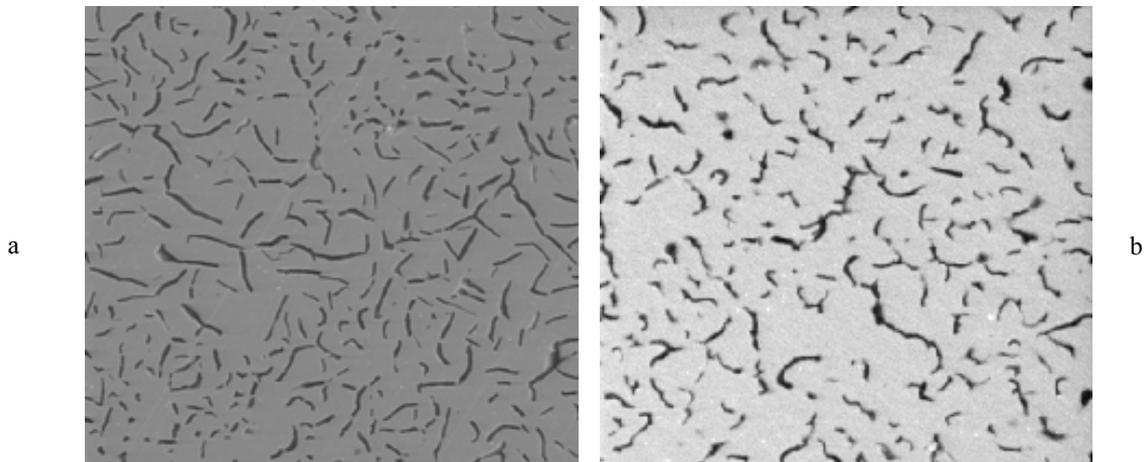


Figura 4.17 - Microestrutura de veios de grafita. (a) 1200°C; N₂; 45 min; 500X; (b) 1350°C; N₂; 10min; 1500X. MEV, elétrons secundários.

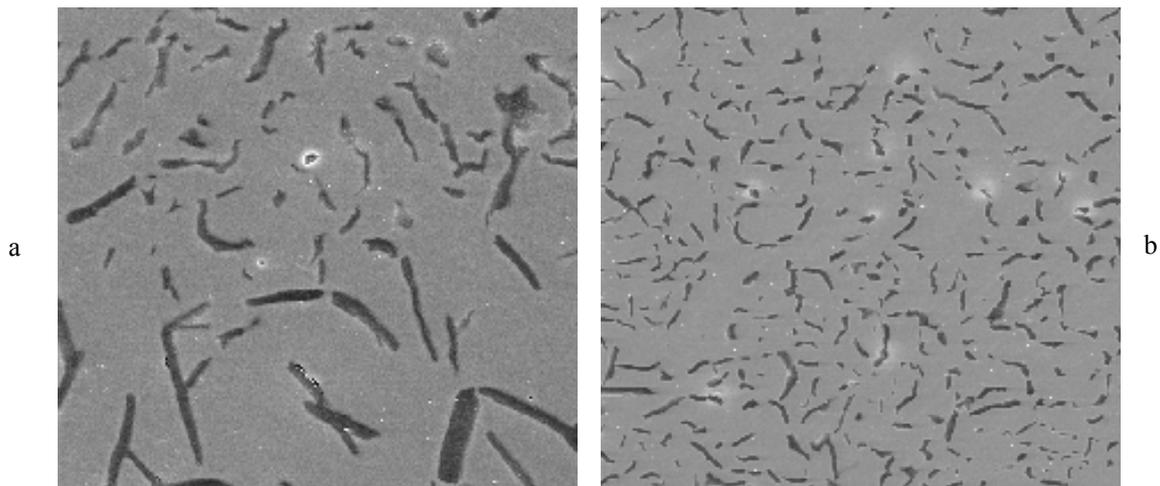


Figura 4.18 - Microestruturas de veios de grafita para testes de 45min. (a) 1300°C; N₂; 1500X; (b) 1350°C; N₂; 500X. MEV, elétrons secundários.

Nas figuras de 4.19 a 4.26, são apresentadas microestruturas obtidas em microscopia ótica, em amostras de testes de redução a 1200, 1300 e 1350°C, respectivamente, realizados em atmosfera de N₂. Estas microestruturas referem-se a morfologia na forma de glóbulos. Nessas esferas metálicas foram observadas microestruturas dendríticas que sugerem a ocorrência de fusão na região central dos briquetes. IGUCHI e MENG, 2001, afirmaram que a formação de uma fusão incipiente nas pelotas auto-redutoras pode ocorrer devido a intrínseca mistura

entre o óxido de ferro e o redutor, ocasionando uma rápida reação de redução por conta da diferença de temperatura existente entre o centro da pelota e a camada mais externa da pelota em reação.

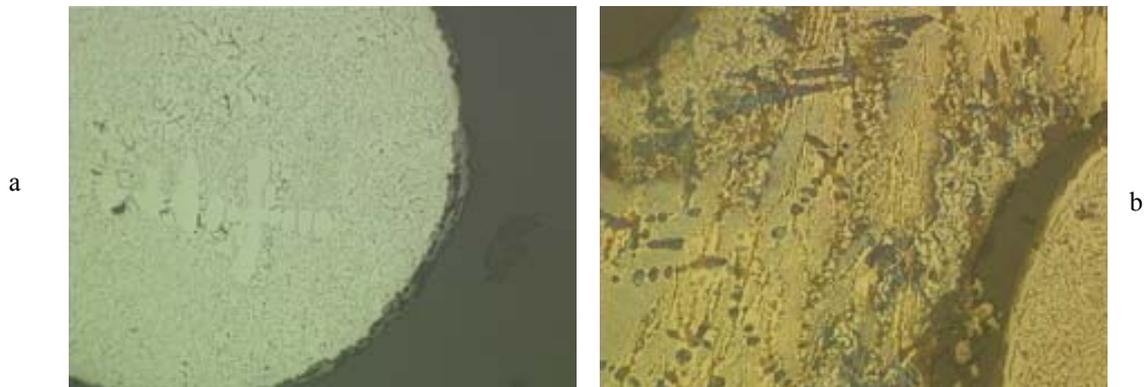


Figura 4.19 - Microscopia ótica : (a) amostra sem ataque químico; (b) amostra com ataque químico de nital 2%. Evidências de microestruturas dentríticas e bruta de fusão; 1200°C; N₂; 45min ; 100X.

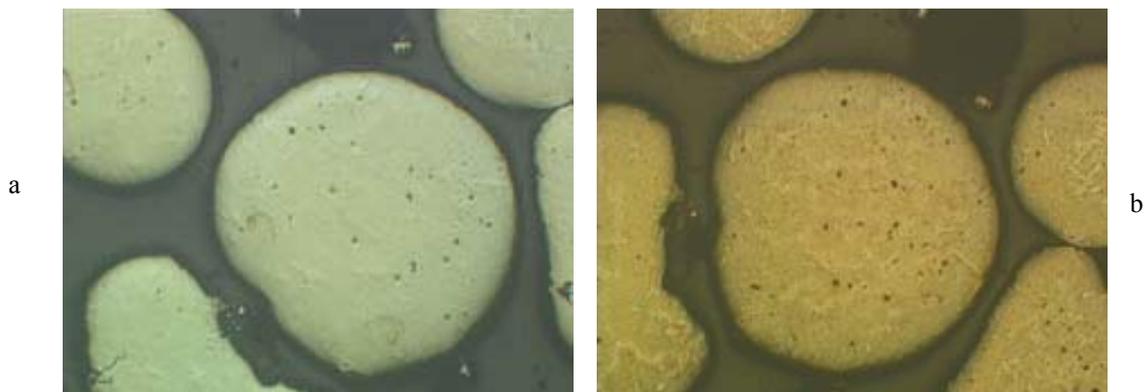


Figura 4.20 - Microscopia ótica : (a) amostra sem ataque químico; (b) amostra com ataque químico de nital 2%. Evidências de microestruturas dentríticas; 1300°C; N₂; 45min e 25X.



Figura 4.21 - Microscopia ótica. Ataque químico de nital 2%. Microestrutura dentrítica; 1300°C; N₂; 45min e 100X.

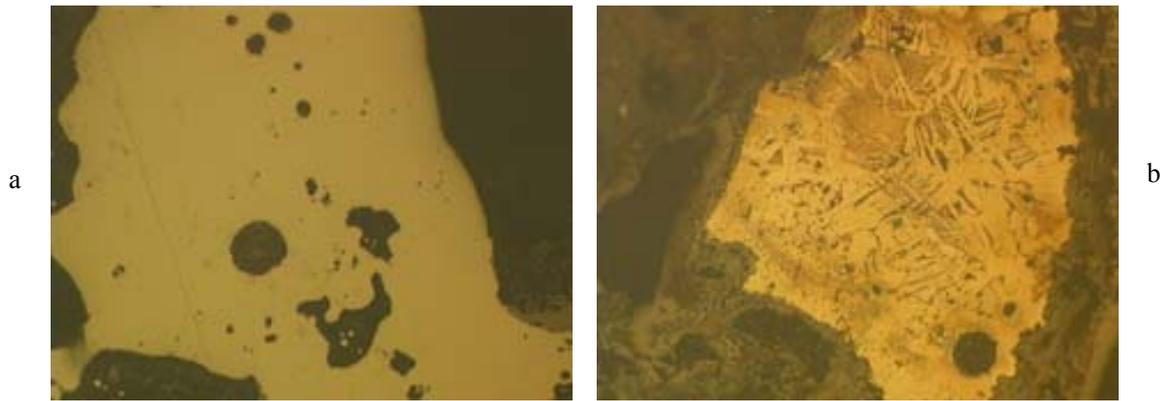


Figura 4.22 - Microscopia ótica: (a) amostra sem ataque; (b) amostra com ataque de nital 2%, 1350°C, 5min, 100X, microestrutura de uma seção transversal da camada externa do briquete.



Figura 4.23 - Microscopia ótica : (a) amostra sem ataque químico; (b) amostra com ataque químico de nital 2%. Microestruturas dendríticas na superfície dos glóbulos; 1350°C; N₂; 10min e 25X.

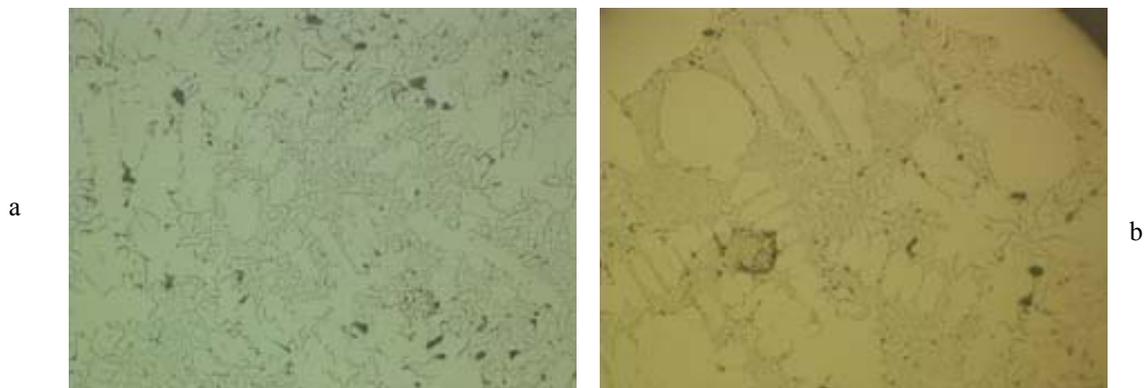


Figura 4.24 - Microscopia ótica : (a) amostra sem ataque químico; (b) amostra com ataque químico de nital 2%. Microestruturas dendríticas na superfície dos glóbulos; 1350°C; N₂; 10min e 100X.

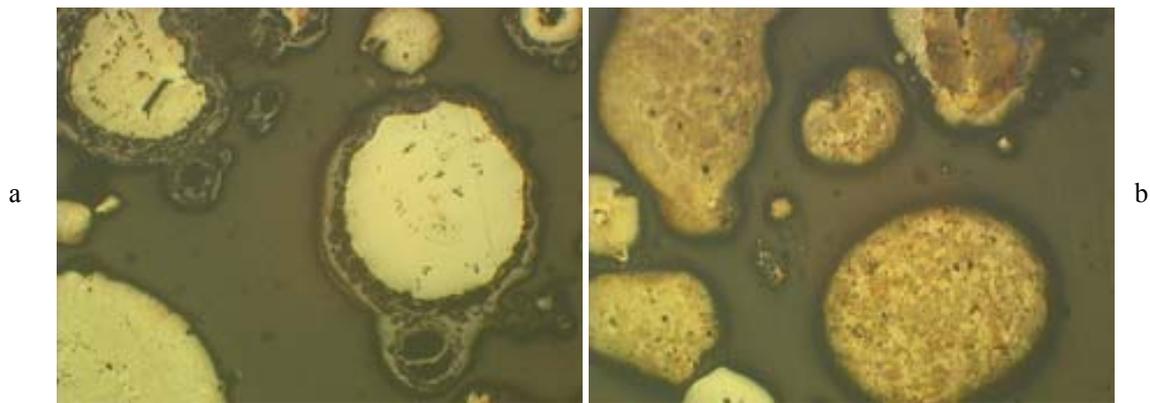


Figura 4.25 - Microscopia ótica : (a) amostra sem ataque químico; (b) amostra com ataque químico de nital 2%. Microestruturas dentriticas na superfície dos glóbulos; 1350°C; N₂; 45min e 25X.

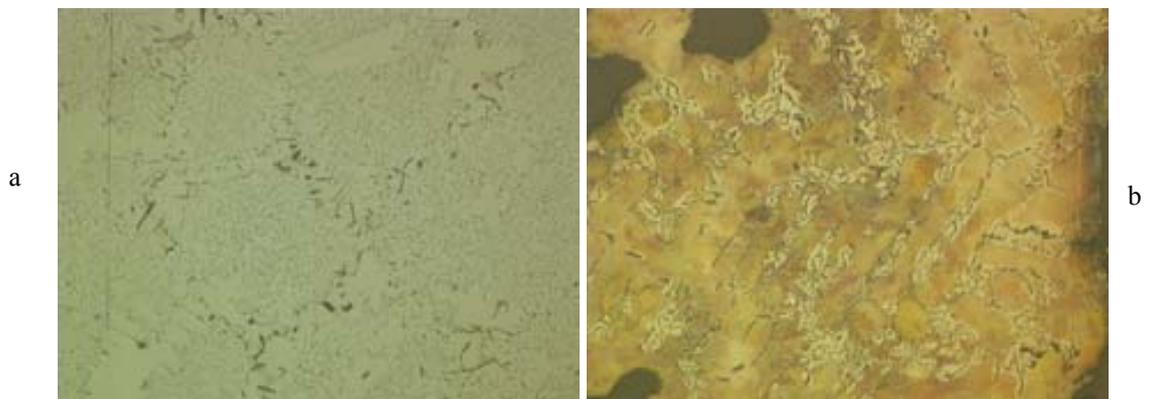


Figura 4.26 - Microscopia ótica : (a) amostra sem ataque químico; (b) amostra com ataque químico de nital 2%. Microestruturas brutas de fusão; 1350°C; N₂; 45min e 100X.

4.2 Percentagem de carbono nas fases ferrosas

As figuras 4.27 e 4.28, descrevem a evolução do percentual de carbono na região periférica dos briquetes. Estas análises foram realizadas através de um LECO, modelo CS444. Foi observado, na figura 4.27, também o efeito do tipo de atmosfera. Com CO foi obtido um percentual um maior que com N₂, nas mesmas condições experimentais (1300°C, 45min), mostrando o efeito carburante do CO, confirmando o esperado. Na figura 4.28 é ilustrada a variação do teor de carbono com o tempo, em atmosfera de CO, na camada metalizada dos briquetes. Esta figura mostra uma evolução bem nítida do teor de carbono na camada metalizada externa, atingindo o teor de 1,3% para os tempos mais longos de redução (45min).

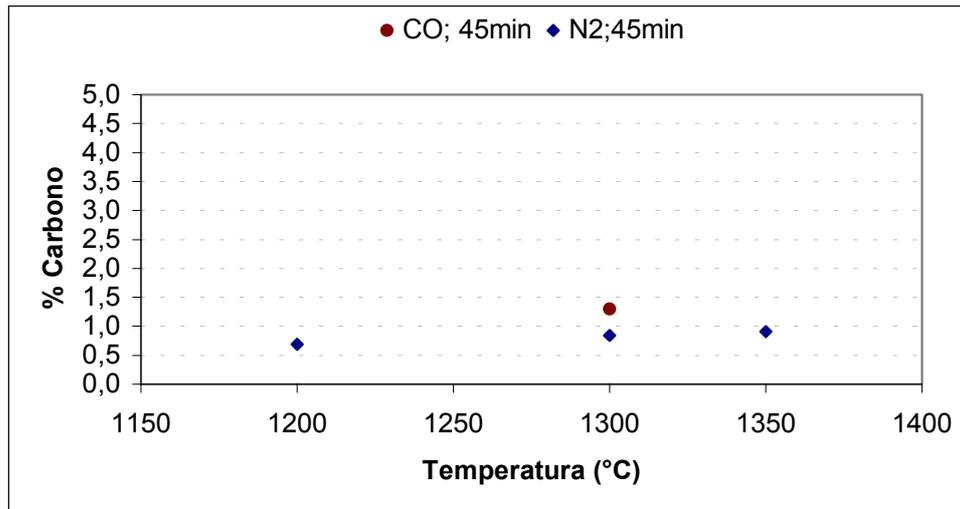


Figura 4.27 – Variação com a temperatura do percentual de carbono da camada metalizada externa dos briquetes. Efeitos de N₂ e CO.

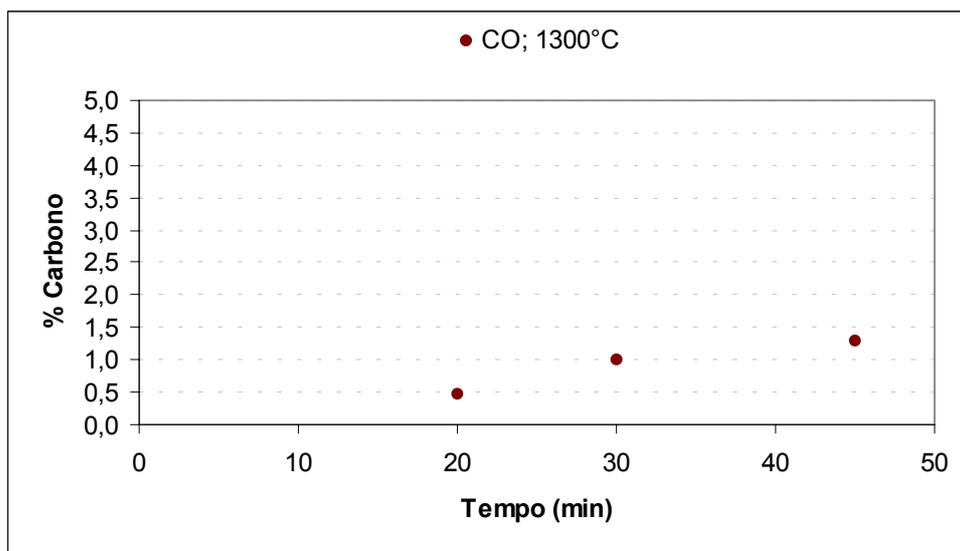


Figura 4.28 - Variação com o tempo do percentual de carbono da camada metalizada externa dos briquetes em atmosfera de CO.

As figuras 4.29 e 4.30 ilustram a evolução do percentual de carbono dos glóbulos encontrados nas regiões centrais dos briquetes, determinados também através de análise no LECO. Pela análise das figuras 4.29 e 4.30, observa-se que o teor de carbono nos glóbulos aumentou tanto com a temperatura como com o tempo, tendo sido observado um teor de carbono mais elevado em atmosfera de CO (4,6%), entretanto em relação ao N₂ e dentro das margens de precisão do sistema de análise pode se dizer que não foi possível detectar uma diferença significativa entre as atmosferas de CO e N₂. Também foi observado que o

percentual de carbono não sofreu grandes mudanças com o aumento de tempo e temperatura em atmosfera de N_2 , conforme mostrado na figura 4.29.

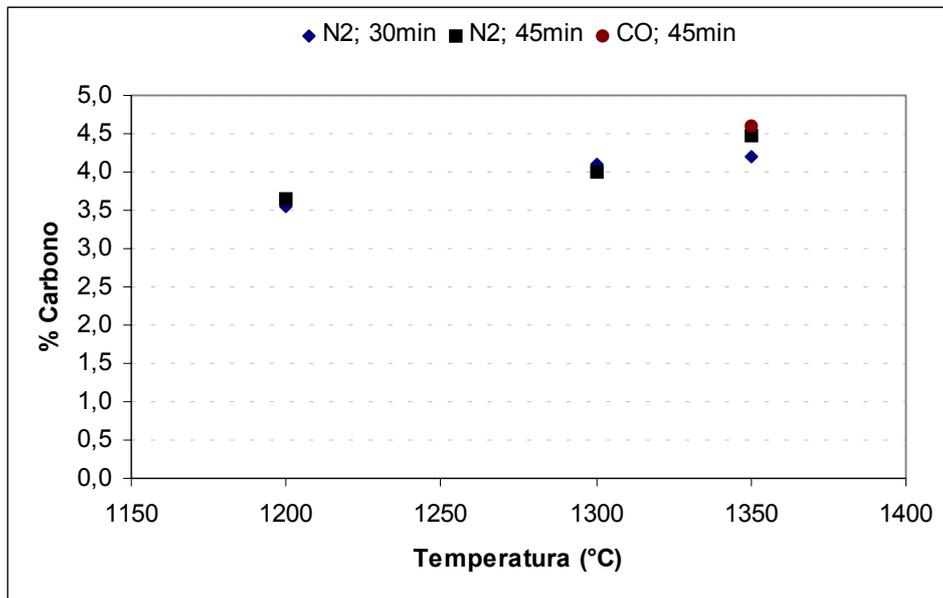


Figura 4.29 - Variação com a temperatura do percentual de carbono nos glóbulos de ferro. Efeitos do N_2 e CO.

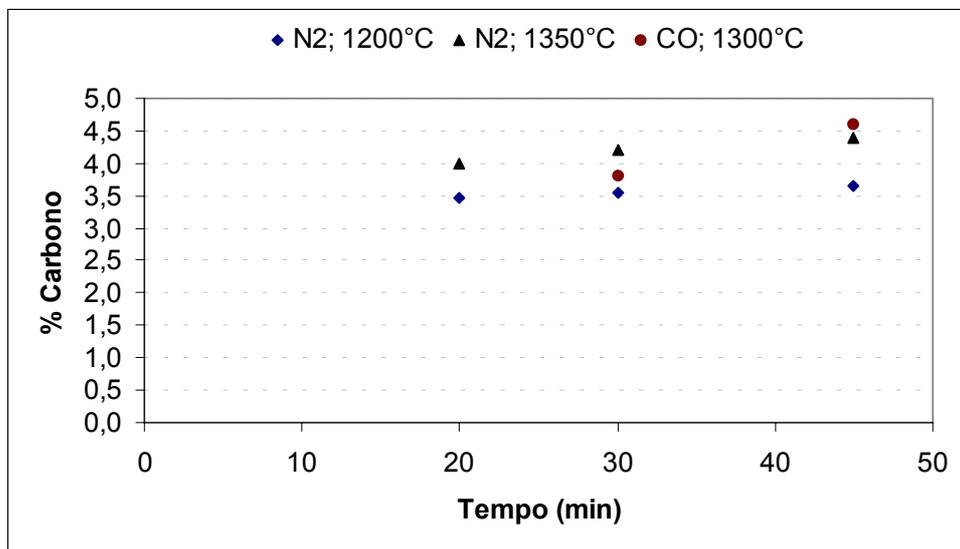


Figura 4.30 - Variação com o tempo do percentual de carbono nos glóbulos. Efeitos do N_2 e CO.

A partir das microestruturas apresentadas anteriormente e das curvas de percentual de carbono, pode se afirmar que na temperatura de 1200°C dois tipos de morfologia se apresentaram: uma camada periférica constituída de ferro metálico, sinterizada e glóbulos de ferro metálico nas regiões centrais dos

aglomerados. Até a temperatura de 1350°C, tais morfologias se repetiram, com a única diferença de ter se formado uma camada sinterizada mais compacta. A partir da figura 4.7, foram apresentadas as morfologias dos glóbulos de ferro metálico e suas estruturas externa e interna. Inclusive nas figuras 4.19, 4.20, 4.21 e 4.23 a 4.25, observou-se a presença de dendritas e estruturas típicas de fusão, e nas figuras 4.17 e 4.18, de veios de grafita, o que confirma ter ocorrido fusão previamente a formação destes glóbulos. Tal fato, com base nas análises de carbono, se deve ao alto teor de carbono destes glóbulos, conforme mostrado nas figuras 4.29 e 4.30, os quais atingiram o valor médio de 4,3%, para temperaturas acima de 1200°C e tempos superiores a 30min, bem superior ao encontrado nas camadas periféricas. Para temperatura de 1200°C pode-se concluir que uma fase líquida se formou coexistindo com a fase metálica sólida, uma vez que o teor médio de 3,6% de carbono indica ter se formado uma estrutura hipoeutética, conforme pode ser verificado no diagrama Fe-C (figura 2.1, página 24).

Através das figuras 4.31 e 4.32, fica evidenciado a significativa diferença do teor de carbono, entre a camada periférica e os glóbulos da região central dos briquetes. O maior teor de carbono na camada periférica foi de 1,3%, obtido em experimentos a 1300°C em atmosfera de CO e 45min, enquanto que nos glóbulos, para as mesmas condições experimentais, foi de 4,6%.

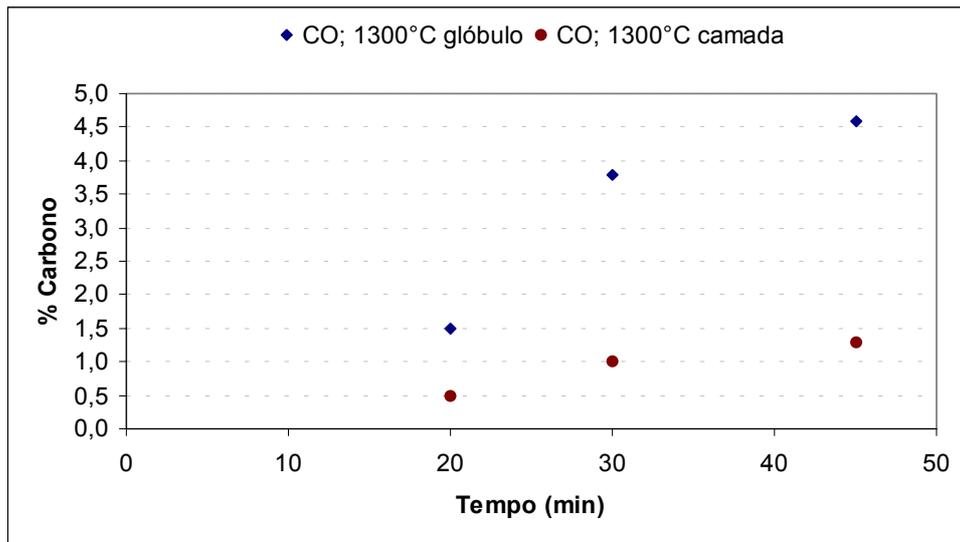


Figura 4.31 - Variação com o tempo do percentual de carbono na camada e nos glóbulos em atmosfera de CO.

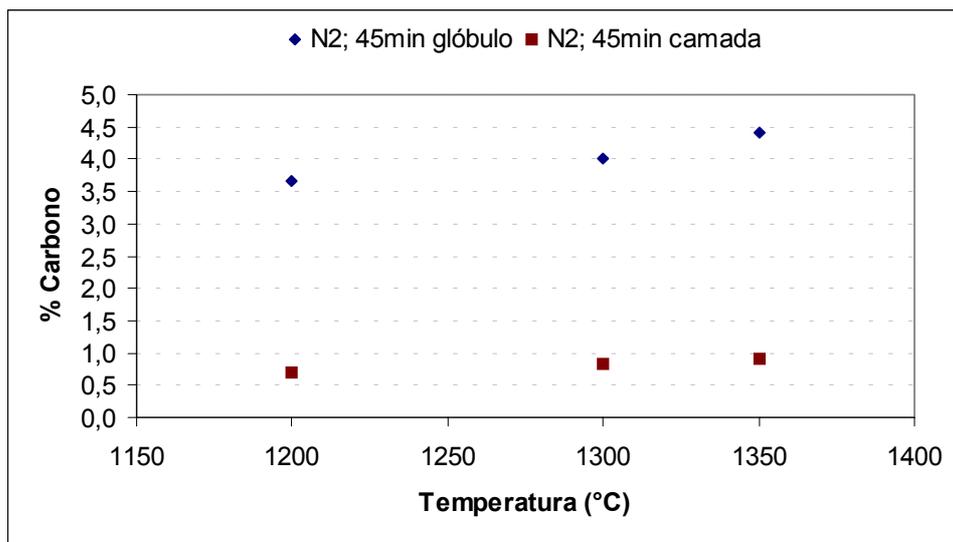


Figura 4.32 – Variação com a temperatura do percentual de carbono na camada e nos glóbulos dos briquetes, em atmosfera de N₂.

4.3 Gradientes de temperatura nos briquetes entre o centro e a periferia

Para melhor entendimento da ocorrência de fase líquida na região central dos briquetes, foram medidos os gradientes de temperatura entre a superfície do briquete e o seu centro, conforme mostrado na figura abaixo.

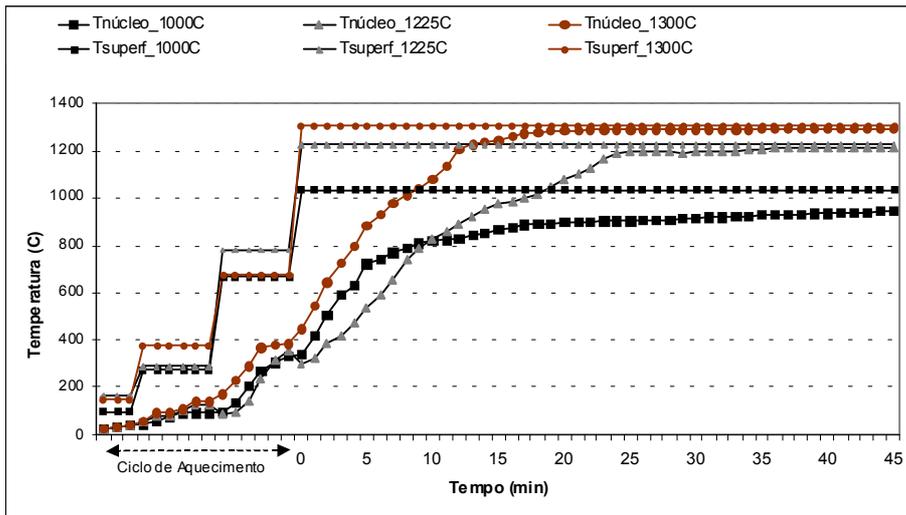


Figura 4.33 - Gradiente de temperatura no briquete entre o centro e a periferia

Tais gradientes mostram que a superfície fica mais tempo exposta às altas temperaturas e que as regiões centrais, embora em temperaturas mais baixas para mesmos tempos de experimentos, se encontram em condições mais propícias de carbonetação, por se encontrarem completamente envolvidas pela fase carbonosa. Embora o exame do diagrama Fe-C não descarte a possibilidade de presença incipiente de fase líquida metálica na superfície metálica, a grande percentagem de metal líquido certamente ocorreu nas regiões centrais, função dos teores de carbono medidos nessas duas zonas do aglomerado

Quanto ao aspecto dos briquetes após a redução os seguintes pontos foram observados:

- a 1000°C em atmosfera de N_2 , houve inchamento pronunciado e conseqüente degradação dos aglomerados, para todos os tempos de reação. Porém um inchamento mais intenso ocorreu para 30 e 45min de reação. Nos testes a 1200°C ocorreu um inchamento moderado até 20min e, a partir de 30min, formação de partículas globulares de ferro da ordem de 3mm de diâmetro;
- a partir de 1300°C, em atmosferas de N_2 , CO e CO_2 , ocorreu contração do aglomerado, resultando em uma camada externa bem densa e compacta. Em atmosfera de CO além da contração, foi verificado a existência de uma camada externa de aspecto bastante brilhoso.

Análises químicas para Fe, nos glóbulos recolhidos de um briquete reduzido a 1300°C, durante 30min de reação em atmosfera de N₂, foram também realizadas. Um teor médio resultante de 73,70% de ferro metálico foi verificado para o glóbulo e de 75,9% para o briquete como um todo (93,4% de grau de metalização).