PROPRIEDADES DAS ESCÓRIAS

Condutividade Térmica e Elétrica:

A sílica fundida é um fraco condutor elétrico, mas com a adição de fluxos, como CaO, ou mais especialmente, FeO ou MnO, a condutividade elétrica da escória é aumentada e é geralmente consideravelmente mais alta do que a dos óxidos puros. Esta alta condutividade pode ser explicada pela formação de íons, sendo a sílica um solvente ionizante. Valores de condutividade podem ser usados para medir quando uma escória se encontra ionizada. Para silicatos de Fe e Mn a condutividade é muito grande para ser explicada somente pela condução iônica, e por isso é preciso assumir que ela é parcialmente eletrônica. A condutividade elétrica das escórias depende não somente do número de íons presentes, mas também da mobilidade destes íons, a qual é função do tamanho do íon e da viscosidade da escória em que eles se movem. A condutividade será então maior no estado líquido e aumentará com a temperatura.

A condutividade térmica das escórias é geralmente muito baixa, mas como a maior parte do calor transferido através da escória líquida é devida à convecção, as perdas de calor são bem maiores do que seria de esperar dos dados de condutividade térmica.

Viscosidade das Escórias:

A viscosidade das escórias depende principalmente de dois fatores: composição e temperatura. Quando a temperatura aumenta, a viscosidade, η, de uma escória de uma certa composição, decresce de uma forma exponencial (Figura 66 e Figura 67), de acordo com:

$$\eta = A.\exp(En /RT)$$

"A" é uma constante, e En, é a energia de ativação de fluxo viscoso da escória, a qual depende da composição. O decréscimo da viscosidade da sílica fundida com o aumento da temperatura é pequeno, indicando que a energia de ativação para um fluxo viscoso é grande. O valor desta energia de ativação decresce rapidamente com a adição de um fluxo, como por exemplo, um óxido básico, que como já foi visto, quebrará as ligações entre os tetraedros de sílica. Desde que é suficiente quebrar um pequeno número de ligações para causar um decréscimo drástico no tamanho da partícula cristalina da sílica, e consequentemente, sua viscosidade, com uma primeira adição de fluxo da sílica (máx. 15%), terá efeito proporcional mais rápido no decréscimo da energia de ativação, como é mostrado qualitativamente na Figura 65. Os efeitos são maiores, quanto maior as forças de ligação entre cátions e ânions do fluxo, ou seja, quanto mais iônicas são as ligações, menor o tamanho dos íons que se formam.

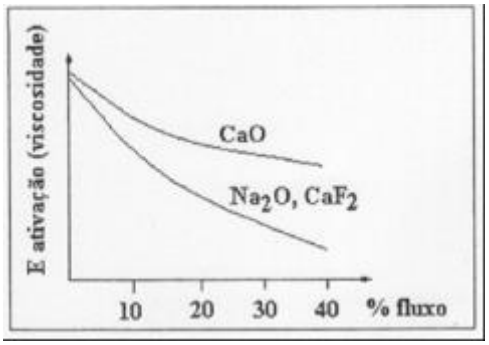


Figura 65 - Variação da energia de ativação com o % de fluxo

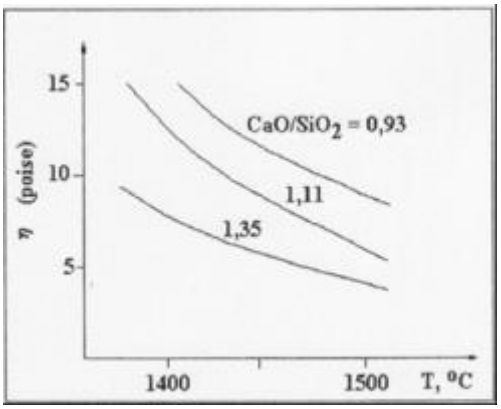


Figura 66 - Viscosidade de escórias ácidas de alto forno

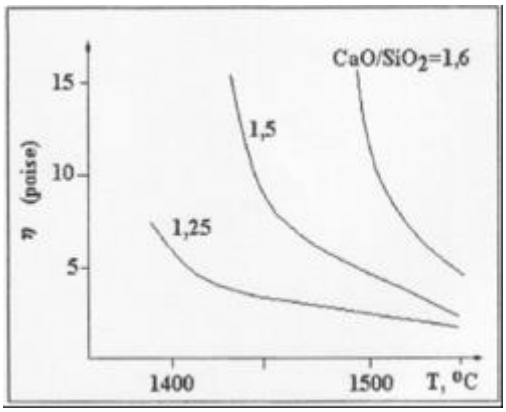


Figura 67 - Viscosidade de escórias básicas de alto forno

Isto explica porque o óxido de sódio e fluoreto de cálcio, por exemplo, são fluxos energéticos para a sílica e escórias ácidas.

Do mesmo modo que óxidos básicos são usados como fluxos em escórias ácidas, sílica serve como fluxo para escórias básicas. Na Figura 66 e na Figura 67, podemos ver como a viscosidade das escórias de altos fornos, ácidas e básicas, de diferentes composições, variam com a temperatura. Estes dois diagramas mostram o decréscimo exponencial da viscosidade com a T. Pode-se notar também que as escórias básicas, apesar de terem pontos de fusão mais altos, têm viscosidades que decrescem rapidamente com a temperatura. A energia de ativação para fluxos viscosos, destas escórias, são muito menores do que escórias ácidas.

A viscosidade mais baixa é obtida com o índice de basicidade, i = (%CaO)/(%SiO2), igual a 1,35. Escórias com esta composição têm ponto de fusão mais baixo do que escórias de outra composição, como é mostrado num diagrama de fase binária CaO-SiO2.

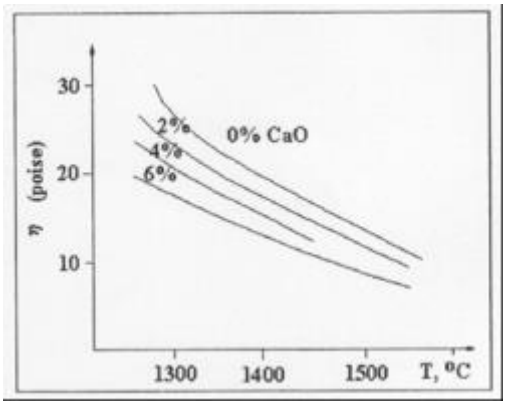


Figura 68 - Escória (ácida): 44%SiO2, 12% Al2O3, 41% CaO, 3% MgO

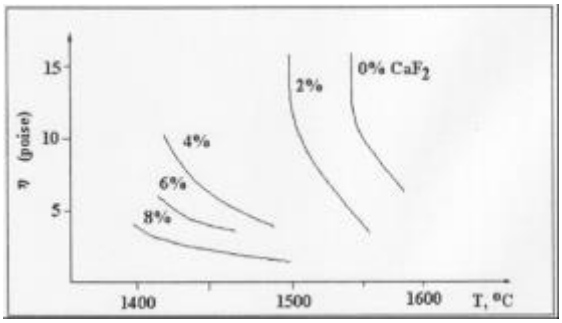


Figura 69 - Escória (básica): 32% SiO2, 13% Al2O3, 52% CaO, 3% MgO

Fluoreto de cálcio CaF2, ou fluorspato, serve como fluxo para escórias ácidas e básicas, mas estes efeitos são muito mais pronunciados para escórias básicas do que para escórias ácidas (Figura 68 e Figura 69). A influência do CaF2 é assumida como sendo baseada no efeito do íon F- na quebra do reticulado e no baixo ponto de fusão do CaF2 não dissociado.

Alumina exerce a função de quebrador do reticulado em escórias ácidas e de formador de reticulado para escórias básicas.

No último caso, o alumínio tem um número de coordenação de 4, e o tetraedro de alumina toma o lugar dos de sílica. A adição de alumina, portanto, aumenta a viscosidade da escória básica e diminui a de uma ácida. Ela tem menos defeito em escórias fracamente ácidas, como pode ser deduzido das curvas de viscosidade da Figura 71.

Na prática industrial, quando a viscosidade de uma escória diminui com o aumento da temperatura, ela (Figura 70) é chamada de escória longa. As escórias curtas, ao contrário, são aquelas em que a viscosidade diminui rapidamente com a temperatura.

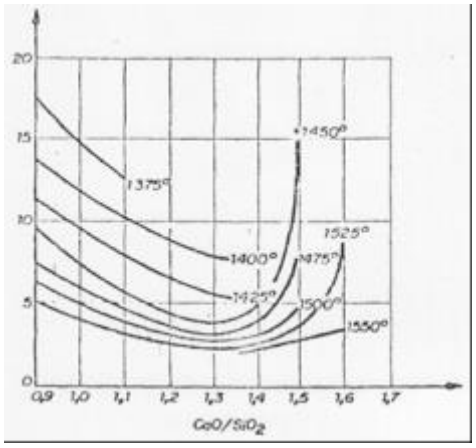


Figura 70 - Viscosidade (poise) das escórias em função da basicidade

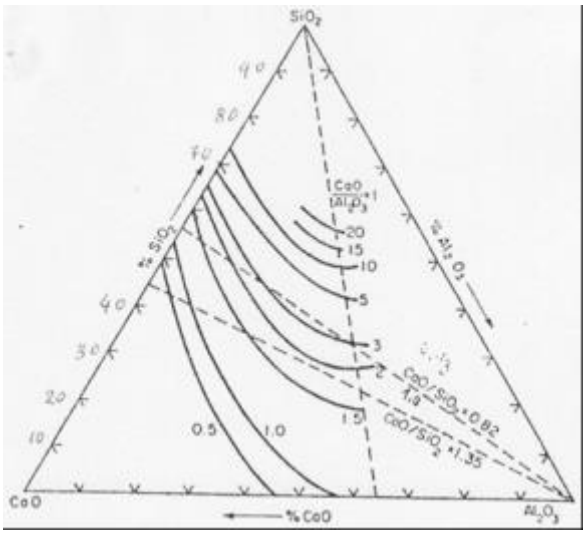


Figura 71 - Viscosidade das escórias CaO-SiO2-Al2O3- a 600oC (Viscosidade em poises);

Escórias ácidas são longas e escórias básicas são curtas.

Basicidade das Escórias

De acordo com a teoria de Brönsted, um ácido é um composto capaz de doar um ou mais prótons, isto é, H+ em soluções aquosas, enquanto que uma base pode receber estes prótons. Em escórias, nas quais a maioria dos constituintes são óxidos, um ácido pode receber um ou mais íons O2-, para formar um íon complexo, enquanto que base é uma fonte de ânions O2-.

Base = Ácido + O(2-)

Exemplos de ácidos, são os óxidos P2O5, SiO2, CO2, SO3, etc.

(SiO2) + 2(O2-) → (SiO4)4-

Bases que suprem íons O2-, estão no primeiro grupo de óxidos na Tabela 3 (CaO, Na2O, MnO, etc.).

$$CaO \rightarrow Ca(2+) + O2(2-)$$

Finalmente, os óxidos anfóteros se comportam como bases na presença de um ácido, ou ácidos na presença de uma base.

$$A12O3 \rightarrow 2Al(3+) + 3O(2-)$$

$$A12O3 + O(2-) \rightarrow A12O4(2-) \text{ (ou } 2AlO2-)$$

Uma escória neutra é a que contém íon O2- suficientes para garantir que cada tetraedro de um óxido ácido fique independente, em relação ao resto. Em sistemas binários CaO.SiO2, a neutralidade é conseguida com a composição 2CaO.SiO2, isto é, com uma escória que contém 33,3% em móis de SiO2. Se a percentagem de SiO2 for menor, igual ou maior do que 33,3%, a escória será básica, neutra ou ácida.

Existem várias escalas para medir a basicidade de uma escória. De acordo com a teoria iônica, a basicidade é expressa como sendo o excesso de íons O2- /100p de escória.

Esta escala iônica de basicidade não é usada industrialmente, onde o índice de basicidade geralmente é dado pela relação entre a soma das percentagens em peso de óxidos básicos e a soma das percentagens de óxidos ácidos. Para uma escória binária CaO-SiO2 teremos:

$$n_{O^{-2}} = n_{CaO} + n_{MgO} + n_{FeO} + n_{MnO} - n_{SiO_2} - n_{B_2O_3} - n_{Fe_2O_3}$$

Esta escala iônica de basicidade não é usada industrialmente, onde o índice de basicidade geralmente é dado pela relação entre a soma das percentagens em peso de óxidos básicos e a soma das percentagens de óxidos ácidos. Para uma escória binária CaO-SiO_2 teremos:

$$i = \frac{\%_{peso} CaO}{\%_{peso} SiO_2}$$

Numa escória complexa, o índice de basicidade leva em conta as diferenças de potência entre os óxidos básicos.

Por exemplo, numa escória composta de CaO, MgO, SiO_2, P_2O_5, a qual é usada na desfosforação de aço, a magnesita é uma base mais fraca do que a cal e neste caso, a taxa é dada por:

$$i = \frac{\%_{peso} CaO + \frac{2}{3}\%_{peso} MgO}{\%_{peso} SiO_2 + \%_{peso} P_2O_5}$$

Em escórias com composição próxima à neutra, como geralmente ocorre com as escórias metalúrgicas, os óxidos anfóteros não são incluídos quando do cálculo da basicidade.

O poder de oxidação ou redução de uma escória refere-se à capacidade de participar da transferência de Oxigênio para o banho metálico. No fabrico de aço, o banho metálico contém ferro como componente principal e outros elementos mais ou menos nobres do que o ferro. O 1o. grupo se oxidará menos facilmente que o ferro, durante o refino de ferro gusa e, conseqüentemente, eles somente serão encontrados na fase metálica. Os elementos que são mais fáceis de oxidar do que o ferro serão encontrados em grande escala na escória, como óxidos. Entretanto estes óxidos podem ser tão estáveis que eles não são capazes de suprir de oxigênio o banho metálico, e a capacidade de oxidação da escória depende então da atividade de óxido de

ferro que está presente na escória. O equilíbrio entre oxigênio dissolvido no metal e óxido de ferro na escória, pode ser escrito como:

$$(FeO)_{esc} = (Fe)_m + (O)_m$$

Na fabricação de um aço de baixa liga, a atividade do ferro é assumida igual a um, e a constante do equilíbrio entre o oxigênio no metal e o óxido de ferro, na escória, será igual a:

$$k = \frac{a(O)_m}{a(FeO)_{esc}}$$

A atividade do oxigênio na fase metálica é então proporcional à atividade do FeO na escória, e a constante de equilíbrio é igual a atividade que teria o oxigênio no aço se estivessem em equilíbrio com o FeO puro.

Atividade dos componentes da escória

Várias teorias existem que pretendem explicar o comportamento termodinâmico dos componentes das escórias. Nenhuma teoria representa a realidade completamente. Por esta razão as atividades dos componentes das escórias devem ser determinadas experimentalmente por métodos baseados no equilíbrio entre metal, escória e atmosfera.

As teorias mais importantes que tratam de prever as atividades dos componentes das escórias são a teoria iônica e a teoria molecular.

Teoria Iônica

Nas diversas teorias iônicas supõe-se que as escórias são soluções totalmente dissociadas em íons. Em uma delas, (Teoria de Temkin) se supõe que tem-se uma mistura de duas soluções ideais, uma de cátions e uma de ânions. A atividade de um cátion será, pois, dada pela sua fração atômica na solução de todos os cátions:

$$a_{i^+} = N_{i^+} = \frac{n_{i^+}}{\sum n_{i^+}} \qquad (106)$$

e a de um ânion seria a fração atômica correspondente no conjunto de ânions da escória:

$$a_{j^-} = N_{j^-} = \frac{n_{j^-}}{\sum n_{j^-}} \qquad (107)$$

Considera-se então, que a atividade de um componente ij seja igual a:

$$a_{ij} = N_i . N_j \qquad (108)$$

Supõe-se que esta relação valha sempre, independente da concentração do componente ij.

Os íons que se supõe que existem nas escórias são: Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, SiO_4^{4-}, PO_4^{3-}, $A1_2O_4^{2-}$, $Fe_2O_5^{4-}$, O^{2-}. A fração atômica do íon O^{2-} será calculada por: $n_{O^{2-}} / \sum n_{i^-}$, em que:

$$n_{O^{2-}} = n_{CaO} + n_{MgO} + n_{FeO} + n_{MnO} + \ldots - 2n_{SiO_2} - 3n_{P_2O_5} - n_{Al_2O_3} \qquad (109)$$

A aplicação desta teoria supõe que se sabe todas as espécies de íons que se formarão, o que pode não corresponder à realidade, principalmente quando as escórias são ácidas e portanto os íons silicatos se polimerizam formando íons mais complexos além de SiO44-, tais como: Si2O76-, Si3O108-, etc. Neste caso, a aplicação desta teoria se torna difícil.

Teoria Molecular

Esta teoria proposta por Schenck em 1934 supõe que a escória é formada por moléculas e todas possuem comportamento ideal. Os óxidos simples (CaO, FeO, MgO, Al2O3, MnO, Fe2O3, SiO2, etc.) podem se associar formando moléculas mais complicadas como: CaAl2O4 Ca4P2O9, ou permanecem como moléculas não combinadas. As diversas espécies de um mesmo óxido, portanto, devem permanecer em equilíbrio entre si. Para determinar a atividade de todos os componentes, é necessário determinar, pois, sua fração molar.

Resultados Experimentais

Como se vê, as teorias existentes sobre a estrutura das escórias e seu comportamento termodinâmico são ainda imperfeitas, nem sempre fornecendo dados de atividade confiáveis. Por isso mesmo, muito esforço tem sido feito para determinar experimentalmente dados de atividade dos componentes.

Na Figura 72 e na Figura 73 temos dados da atividade de oxido de ferro em escórias de pseudo-ternário FeO-SiO2.(CaO + MgO) a temperatura de 1600°C que foram obtidos experimentalmente.

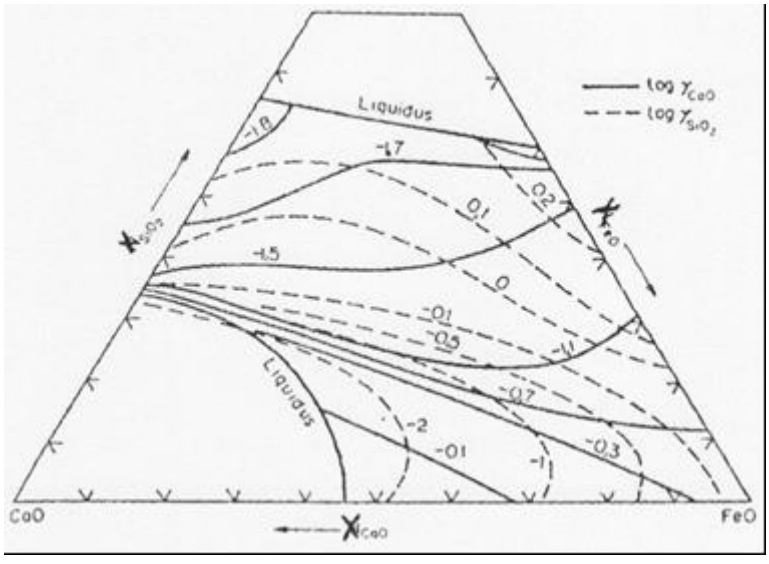


Figura 72 - Valores do coeficiente de atividade para SiO2 e CaO em escórias SiO2-FeO-CaO a 1600 ºC

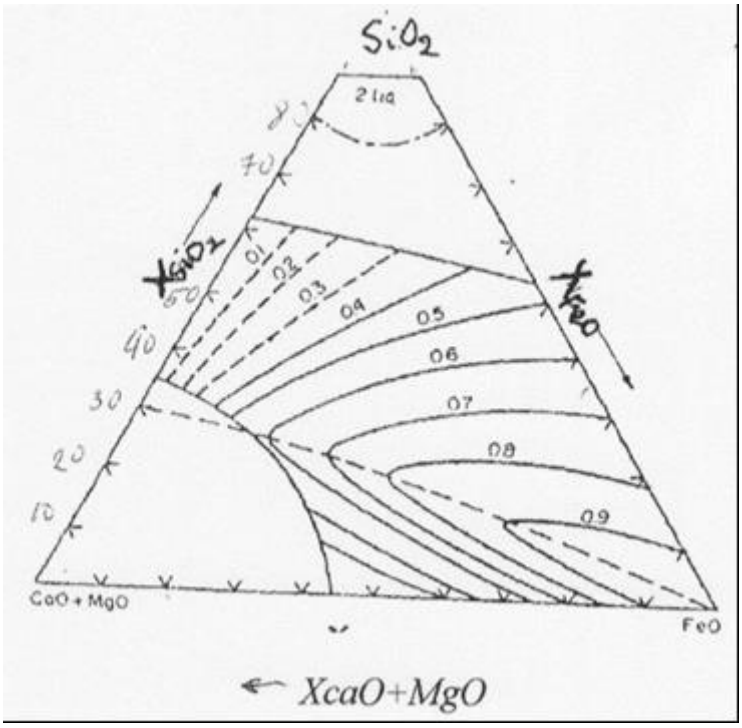


Figura 73 - Valores de atividade para FeO em escórias de FeO-CaO-SiO2 a 1600 ºC