

**Escola Politécnica da Universidade de São Paulo**

**Departamento de Engenharia Metalúrgica e de  
Materiais**

**Trabalho de Formatura :**

**Fusão-Redução de misturas de Óxidos**

**Formando : Ricardo Santana Maltez**

**Orientador : Prof. Marcelo Breda Mourão**



## **Agradecimentos**

- Ao meu orientador, Professor Doutor Marcelo Breda Mourão pela orientação e interesse pelo presente trabalho.
- Aos técnicos dos laboratórios do departamento de Metalurgia e Materiais da EPUSP : Márcia, Danilo e Paulo.
- Aos prezados colegas Natan Finger e Fernando N. Azambuja pelos constantes auxílios na área de informática.
- Aos meus pais e à minha namorada por todo apoio e incentivo.

## **Resumo**

O presente trabalho é uma continuação dos estudos de reações entre óxidos de ferro e carbono dissolvido em ferro líquido. Os resultados apresentados neste trabalho são de velocidades de reação de pelotas de misturas de óxidos. Foram utilizadas misturas de óxidos de silício e ferro e também de cálcio e ferro, e a faixa de temperatura empregada foi entre 1430 e 1460°C. Os tempos de reação foram medidos através da técnica de aumento de pressão interna de um reator a volume constante. As pelotas foram caracterizadas por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e difração de raio-X. Foi constatada uma diferença entre os valores de velocidades absolutas de reação entre os dois tipos de misturas empregadas nos experimentos de fusão-redução.

**Palavras-chave :** misturas de óxidos, velocidades de reação, fusão-redução

## Índice de Figuras

<i>Figura 1: Diagrama de Fases CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>(9)</sup></i>	7
<i>Figura 2: Diagrama de Fases SiO<sub>2</sub>-FeO<sup>(9)</sup></i>	7
<i>Figura 3: Fluxograma da Fabricação das Pelotas</i>	9
<i>Figura 4: Vista Frontal do Forno de Indução</i>	11
<i>Figura 5: Vista da Aparelhagem Utilizada</i>	12
<i>Figura 6: Esquema em Corte do Forno de Indução</i>	12
<i>Figura 7: Microscopia Óptica (Cal+Hematita) - Aumento 100x</i>	14
<i>Figura 8: Microscopia Óptica (Cal+Hematita) - Aumento 250x</i>	14
<i>Figura 9: M.E.V. (Cal + Hematita) - 100x - Elétrons Secundários</i>	15
<i>Figura 10: Mapeamento (comparação) dos elementos Ca e Fe na amostra (100x)</i>	16
<i>Figura 11: M.E.V. (Cal+Hematita) - 100x - Elétrons Retro-Espalhados</i>	17
<i>Figura 12: M.E.V. (Cal+Hematita) - 500x - Elétrons Secundários</i>	17
<i>Figura 13: M.E.V. (Cal+Hematita) - 500x - Elétrons Retro-Espalhados</i>	18
<i>Figura 14: Mapeamento (comparação) dos elementos Ca e Fe na amostra (500x)</i>	19
<i>Figura 15: Esboço da Análise de Raio X da Pelota com Mistura Hematita+Cal</i>	20
<i>Figura 16: Microscopia Óptica - 100x - FeO+Silica</i>	21
<i>Figura 17: Microscopia Óptica - 250x - FeO+Silica</i>	21
<i>Figura 18: Microscopia Óptica - 100x - FeO+Silica</i>	22
<i>Figura 19: Microscopia Óptica - 250x - FeO+Silica</i>	22
<i>Figura 20: M.E.V. - Silica+FeO - 100x - Elétrons Secundários</i>	23
<i>Figura 21: M.E.V. - Silica+FeO - 100x - Elétrons Retro-Espalhados</i>	23
<i>Figura 22: Mapeamento - Silica+FeO - 100x - Silicio</i>	24
<i>Figura 23: Mapeamento - Silica+FeO - 100x - Ferro</i>	24
<i>Figura 24: M.E.V. - Silica+FeO - 500x - Elétrons Secundários</i>	25
<i>Figura 25: M.E.V. - Silica+FeO - 500x - Elétrons Retro-Espalhados</i>	25
<i>Figura 26: Mapeamento - Silica+FeO - 500x - Silicio</i>	26
<i>Figura 27: Mapeamento - Silica+FeO - 500x - Ferro</i>	26
<i>Figura 28: M.E.V. - Silica+FeO - 500x - Elétrons Retro-Espalhados</i>	27
<i>Figura 29: Mapeamento - Silica+FeO - 500x - Ferro</i>	27
<i>Figura 30: Mapeamento - Silica+FeO - 500x - Silicio</i>	28
<i>Figura 31: Esboço do Raio X da Pelota de Mistura Silica+FeO</i>	29
<i>Figura 32: Etapas de Reação entre Pelota e Banho</i>	31
<i>Figura 33: Coleta de Dados de Pressão para Pelota nº1</i>	33
<i>Figura 34: Coleta de Dados de Pressão para Pelota nº2</i>	33
<i>Figura 35: Coleta de Dados de Pressão para Pelota nº3</i>	34
<i>Figura 36: Coleta de Dados de Pressão para Pelota nº4</i>	34

## Índice de Tabelas

<i>Tabela 1: Composição e Redutibilidade de Óxidos Combinados</i>	8
<i>Tabela 2: Experimento Prévio - Cálculo de Velocidades de Reação para Pelotas de Óxidos Combinados</i>	30
<i>Tabela 3: Tempos de Reação para os Novos Experimentos</i>	32
<i>Tabela 4: Velocidades Absolutas de Redução das Pelotas</i>	35

## **Sumário**

<b>1 - Introdução</b>	<b>4</b>
<b>2 - Revisão Teórica</b>	<b>6</b>
<b>3 - Materiais e Métodos</b>	<b>8</b>
<b>3.1 - Matéria-prima</b>	<b>8</b>
<b>3.2 - Fabricação das pelotas</b>	<b>9</b>
<b>3.3 - Experimentos de fusão-redução - Equipamento e Metodologia</b>	<b>10</b>
<b>4 - Resultados e Discussão</b>	<b>12</b>
<b>4.1 - Caracterização das Pelotas</b>	<b>12</b>
4. 1. 1 - Pelotas de CaO + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13
4. 1. 2 - Pelotas de FeO + SiO <sub>2</sub>	20
4. 1. 3 - Observações	28
<b>4.2 - Resultados e Discussão Preliminares<sup>(7)</sup></b>	<b>29</b>
<b>4.3 - Novos Resultados e Discussão</b>	<b>31</b>
<b>5 - Conclusões</b>	<b>35</b>
<b>6 - Sugestões para continuação do trabalho</b>	<b>36</b>
<b>7 - Referências Bibliográficas</b>	<b>36</b>

## 1 - Introdução

É cada vez maior o interesse no estudo de novos processos de produção de ferro primário. O presente trabalho é uma continuação dos estudos de processos de fusão-redução, sendo inteiramente desenvolvido na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

O objetivo deste trabalho é estudar a redução de pelotas de óxidos combinados por carbono dissolvido em ferro líquido. São importantes neste processo as reações do tipo sólido-líquido, diferindo, por exemplo de um alto-forno, onde a redução do minério de ferro se dá por mistura gasosa.

Os trabalhos encontrados na literatura tratam especificamente de óxidos de ferro puros, sem quaisquer misturas. Tais trabalhos são baseados em medidas de velocidade de reação, através do método de aumento de pressão interna do reator utilizado em função do tempo. Este aumento de pressão se dá devido à evolução de monóxido de carbono, que é produto da reação entre o óxido de ferro e o banho líquido.

Dancy<sup>(1)</sup> estudou a cinética de redução de óxidos de ferro por carbono dissolvido em ferro líquido entre 1700 e 2000K. Utilizando um cadrinho em rotação para conter o banho, e utilizando o método de aumento de pressão interna do reator, observou que a redução de FeO(wustita) é mais rápida que a redução de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(magnetita).

Mac Rae<sup>(2)</sup> estudou a cinética e mecanismo do mesmo tipo de reação, sem utilizar cadrinho rotativo, entre 1200 e 1500°C, também com o método de aumento de pressão interna do reator. Verificou que acima de 1400°C existe um aumento de velocidade com a pressão, ao passo que a 1240°C, há uma diminuição.

Lloyd et al<sup>(3)</sup> também obtiveram resultados importantes nesta linha de pesquisa. Utilizando o mesmo método de aumento de pressão, e dispondendo de equipamentos fotográficos, foram medidas velocidades de reação a 1600°C e foi proposto um mecanismo de reação. Para teores de carbono inferiores a 0,2% em peso, o controle cinético da reação é por difusão de carbono, ao passo que

para teores superiores, há um controle misto de reação, ou seja, difusão de carbono e reação química(decomposição do FeO).

Krishna Murthy e Elliot<sup>(4)</sup> determinaram velocidades para reações anteriormente mencionadas, utilizando não somente o método do aumento da pressão interna do reator, mas também através de medidas de vazão do gás gerado. Além do emprego de equipamentos fotográficos, foi utilizado um equipamento de raio-X, para visualização do processo. Foi observado que o tempo de reação depende do peso da pelota e não do tipo de óxido de ferro(wustita ou hematita). Observaram ainda que um pré-aquecimento nas pelotas não influencia o tempo de redução, entretanto, que pelotas parcialmente reduzidas reagiam mais rapidamente.

Sato et al <sup>(5)</sup> partiram para a redução de briquetes de óxido de ferro. Foram estudados 3 óxidos de ferro: hematita, wustita e magnetita. Foram realizados experimentos entre 1320 e 1620°C e o tempo de reação foi considerado desde o primeiro contato entre o briquete e o banho, até a última emissão de gás CO.

Rodrigues e Mourão<sup>(6)</sup> partiram para o estudo da fusão-redução de pelotas de minérios de ferro brasileiros, entre 1720 e 1973K, utilizando a mesma técnica do aumento de pressão interna no reator. Foram empregados os minérios Cauê e Carajás, e também hematita pura PA para comparação. Observaram que as pelotas de minério Cauê reagiam mais rapidamente que as demais e que se dividia em várias partículas quando entrava em contato com o banho. O minério Carajás reagia mais lentamente, e os valores para a hematita pura foram intermediários.

Maltez, Mourão e Rodrigues<sup>(7)</sup> deram prosseguimento aos estudos de fusão-redução, analisando novos parâmetros, como densidade da pelota e mistura de óxidos na pelotização. Este trabalho é o ponto de partida para o presente trabalho, e ainda será por muitas vezes citado.

Conforme mencionado, serão estudadas reduções de óxidos combinados. A primeira fase do trabalho consiste na preparação e caracterização das pelotas e preparação do experimento de redução. Após caracterização das pelotas,

serão efetuados ensaios de fusão-redução, para que seja possível tirar algumas conclusões sobre o efeito desses compostos no processo.

## 2 - Revisão Teórica

É importante estudar o mecanismo de formação das fases desejadas, além de mecanismos de sinterização e queima, e outros pontos importantes para a posterior redução, principalmente pelo fato deste trabalho estar ligado com pelotas.

A formação de cálcio-ferritos e fayalita ocorre através de reações no estado sólido, as quais ocorrem por mecanismos de difusão durante o processo de aquecimento da mistura. Essa formação é observada, por exemplo, no processo de sinterização para redução em alto forno.<sup>(8)</sup>

A queima é uma etapa importante na fabricação da maioria dos produtos cerâmicos. Sua finalidade é aglomerar as partículas formando uma massa coerente pela sinterização. As operações de sinterização trazem alterações bastante significativas ao produto cerâmico, como redução na área específica total, redução no volume aparente total e aumento na resistência mecânica. Embora não seja o objetivo principal do processo, podem ocorrer transformações de fase. Durante a sinterização, as partículas se unem em contato mais íntimo, o que reduz a porosidade, com os poros sendo ocupados por materiais sólidos.<sup>(4)</sup>

No caso de uma mistura de óxidos, esse contato íntimo em altas temperaturas dá origem às reações no estado sólido. Em particular serão de grande importância as seguintes reações :

**1. óxido de ferro + óxido de cálcio → cálcio-ferritos**

**2. óxido de ferro + óxido de silício → fayalita**

A formação dos cálcio-ferritos é favorecida pelas baixas temperaturas, entre 500°C e 700°C, e por atmosferas predominantemente oxidantes<sup>(10)</sup>. Já a formação da fayalita é favorecida em elevadas temperaturas, em condições redutoras<sup>(10)</sup>. A interação entre óxidos de silício e cálcio, apesar de ser de

extrema importância, não será levada em conta neste estudo, pois não há contato entre os mesmos.

A partir dos diagramas de fase abaixo, pode-se traçar um procedimento para obtenção das fases:

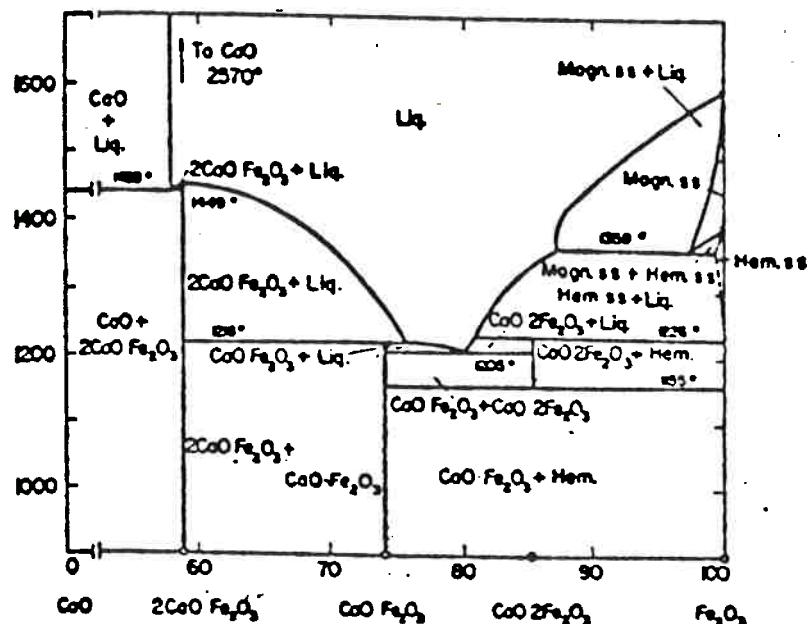


Figura 1: Diagrama de Fases CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>(9)</sup>

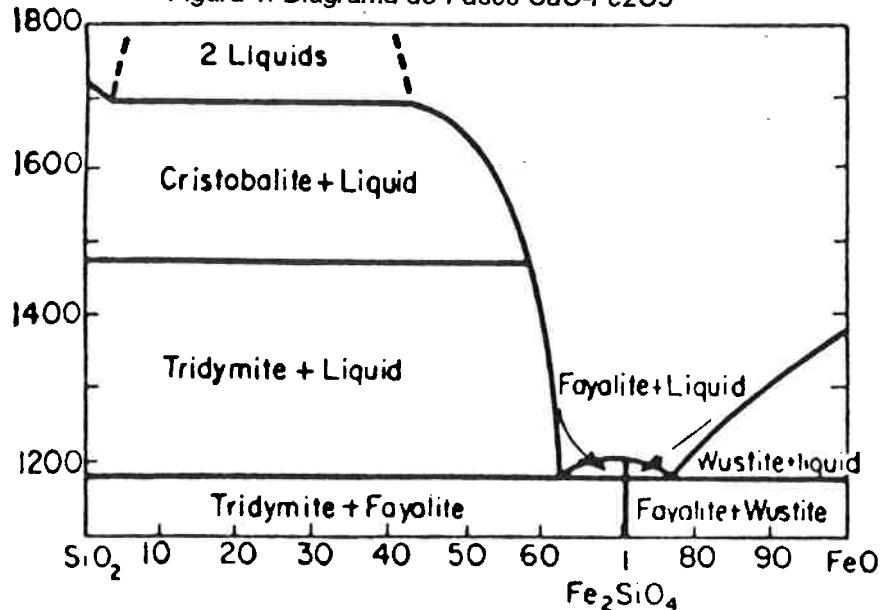


Figura 2: Diagrama de Fases SiO<sub>2</sub>-FeO<sup>(9)</sup>

A tabela abaixo mostra a composição química e algumas propriedades de redutibilidade de cálcio-ferritos e fayalita. São resultados de estudos realizados em sinter para alto-forno<sup>(10)</sup>, mostrando as redutibilidades dos cálcio-ferritos e da fayalita sob atmosferas gasosas.

Composto	% Fe	% O	% Ca	% Si	% RI (1)	% RI (2)
$\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	51,76	29,66	18,58	-	40,1	74
$\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$	59,49	29,83	10,68	-	58,4	90
$2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	41,00	29,00	30,00	-	28,5	55
$2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$	54,90	31,37	-	13,73	1,0	17

Tabela 1: Composição e Redutibilidade de Óxidos Combinados

RI (1) : redutibilidade do constituinte mineralógico em ensaio realizado a 850°C, utilizando-se somente CO, durante 40 minutos. (% de redução).

RI (2) : redutibilidade do constituinte mineralógico em ensaio realizado a 900°C, utilizando-se somente H<sub>2</sub> como gás redutor, durante 30 minutos (% de redução)

A idéia inicial era obter fayalita ( SiO<sub>2</sub>.2FeO ) e Calcio Diferrito (CaO.2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), pois este último possui alta redutibilidade, portanto entrou-se com as composições dos mesmos no diagrama de fases.

### 3 - Materiais e Métodos

#### 3.1 - Matéria-prima

Em termos de matéria-prima empregada, pode-se efetuar a seguinte separação : pelotas e banho.

A caracterização do banho utilizado nos experimentos de fusão-redução não foi realizada neste trabalho. A única informação relevante foi a saturação do banho de ferro líquido por carbono.

Já em termos de pelotas, é de fundamental importância a caracterização de cada composto empregado para pelotização. A matéria-prima utilizada para a pelotização foi a seguinte:

- **Hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) pura P. A.** : composto de elevada pureza, de coloração alaranjada, empregado na pelotização de misturas hematita/cal.

- **Óxido de Cálcio (CaO)** : composto previamente colocado em estufa por cerca de duas horas para evitar a presença de água.
- **Óxido Ferroso (FeO)** : foi obtido a partir de pelotas de trabalhos anteriores, devidamente moídas e com caracterização do material particulado por difração de raio-X. Esse composto foi empregado na pelotização de misturas FeO/sílica.
- **Óxido de Silício (SiO<sub>2</sub>)P.A.**: composto de elevada pureza.
- **CMC** : aglomerante orgânico utilizado quando a pelotização estava difícil de ser efetuada, em particular no caso de misturas FeO/sílica, provavelmente devido à granulometria grossa das partículas de FeO. A proporção nas adições é de cerca de 0,5% em peso, e a presença deste composto não representa um grave problema, pois na etapa posterior de sinterização, haverá evaporação do mesmo.

### 3.2 - Fabricação das pelotas

Nesta etapa do trabalho, pode-se fazer a seguinte divisão : pelotização e sinterização das pelotas.

#### A) Pelotização

Todas as pelotas foram feitas via pelotização manual. O fluxograma abaixo mostra a seqüência do processo :

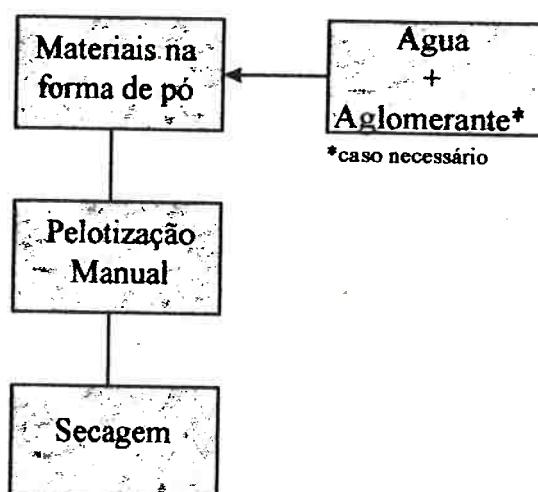


Figura 3: Fluxograma da Fabricação das Pelotas

As adições de água foram entre 10 e 15 % em peso da mistura, e o aglomerante somente foi adicionado quando necessário. A secagem sobre jornal por um mínimo de vinte e quatro horas teve o propósito de retirada do excesso de água.

No caso da mistura para obtenção da fayalita, é importante mencionar os enormes esforços preliminares realizados sem sucesso. Anteriormente foram feitas tentativas misturando-se hematita com ferro puro e sílica, e adotando atmosfera redutora, bem como a tentativa de se obter primeiramente o FeO via hematita. Nenhuma dessas tentativas foi bem sucedida.

### B) Sinterização das Pelotas

Nesta etapa, todas as pelotas foram submetidas a temperaturas altas pré-determinadas, por tempos variáveis, com os seguintes propósitos :

- Obter melhor resistência mecânica
- Sinterizar as pelotas, obtendo ligações mais fortes entre as partículas
- Obter as fases desejadas por reações no estado sólido

As temperaturas para essas sinterizações variaram entre 900° e 1250°C, dependendo do caso. Cada uma delas será melhor explicada posteriormente, na abordagem sobre caracterização das pelotas. Os fornos utilizados foram ora tipo poço, ora tipo mufla. Para levar as pelotas ao forno, foram preparados tijolos refratários, sílico-aluminosos, contendo diversas cavidades, obtidas com a utilização de uma broca, de modo a caber uma única pelota estavelmente.

### **3.3 - Experimentos de fusão-redução - Equipamento e Metodologia**

O equipamento utilizado foi inteiramente montado no departamento de metalurgia e materiais da EPUSP.<sup>(1,2)</sup> O objetivo dos experimentos é a medida de tempos de reação de pelotas de cálcio-ferritos e de fayalita em ligas ferro-carbono líquidas.

Basicamente, trata-se de um tubo de sílica vedado nas duas extremidades por tampas de latão. O aquecimento é feito através de uma bobina de indução, a qual é acoplada a um gerador de corrente alternada. Na parte

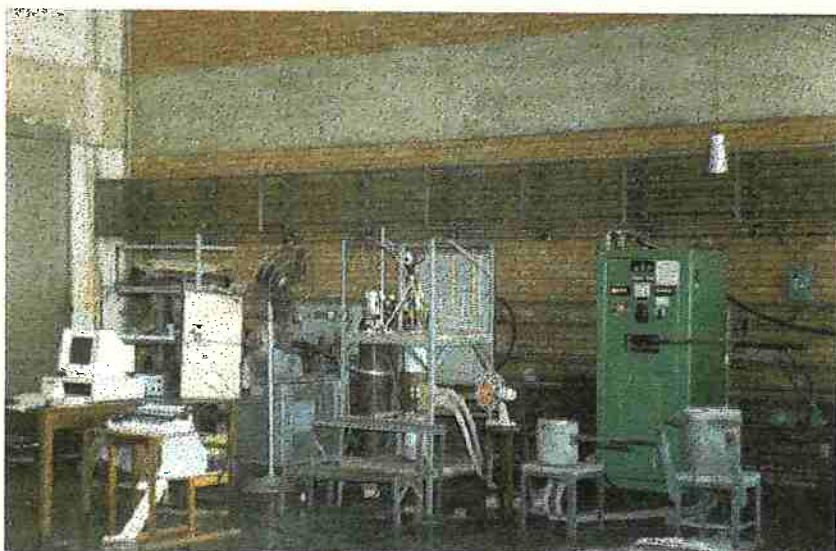
interna do tubo, é colocado um suceptor de grafita na altura da bobina, o qual é aquecido por indução magnética. O cadinho de trabalho, contendo o banho de ferro líquido com carbono dissolvido é introduzido dentro do suceptor. As pelotas são carregadas pela parte superior do equipamento, e a sua reação com o banho é visível por intermédio de um visor. Os dados de tempo de reação são medidos através de um transdutor de pressão conectado a um microcomputador. O transdutor mede a variação de pressão interna do reator. As medidas de temperatura são efetuadas através de termopares e pirômetro ótico, garantindo a precisão das mesmas. Trata-se de um equipamento muito potente, atingindo altas temperaturas em tempos bastante baixos. Já foram feitos outros experimentos em temperaturas até da ordem de 2000°C.

Acoplada ao sistema se encontra uma torre de resfriamento, para resfriamento da água de refrigeração tanto do gerador de frequência como da bobina. Além disso, foi acoplado um sistema injetor de argônio no interior do suceptor, de modo a se ter um controle de atmosfera.

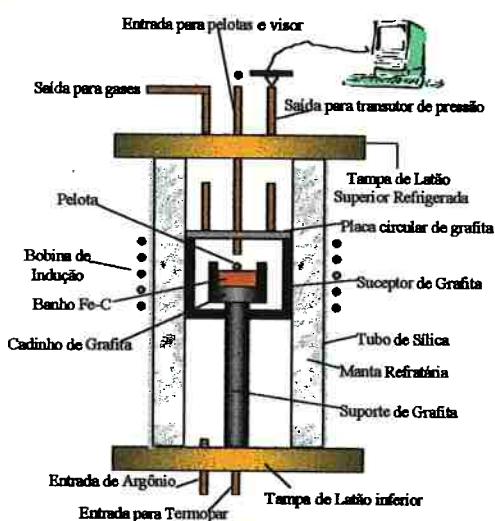
A figura abaixo ilustra bem o equipamento utilizado. Em seguida, têm-se fotografias do equipamento localizado no departamento de metalurgia e materiais da EPUSP.



Figura 4: Vista Frontal do Forno de Indução



*Figura 5: Vista da Aparelhagem Utilizada*



*Figura 6: Esquema em Corte do Forno de Indução*

## 4 - Resultados e Discussão

### 4.1 - Caracterização das Pelotas

Após a sinterização de todas as pelotas, foi necessária uma caracterização de uma pelota de cada lote, para que se tivesse certeza das fases formadas a partir das misturas iniciais. Essa caracterização consistiu das seguintes etapas:

- Microscopia Ótica

As pelotas foram cortadas pela metade e embutidas em resina, pois o embutimento em baquelite se torna praticamente impossível nestes casos. Em seguida, seguiu-se o processo tradicional de lixamento e polimento da amostra. Para efetuar o polimento, foi depositada sobre a superfície da amostra uma camada de cola, para não danificar as politrizes. Em seguida, foi-se diretamente ao microscópio ótico, sem quaisquer ataques.

- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nesta etapa, utilizou-se as mesmas amostras anteriormente observadas no microscópio ótico. A preparação das amostras, entretanto, necessitou de cuidados especiais. O fato de a amostra da pelota não ser condutora exige que seja depositada uma camada de ouro em sua superfície, para que seja possível a análise no MEV.

Foram feitas três diferentes análises das amostras no MEV. Em primeiro lugar, análise por feixe de elétrons secundários, onde se observa com grande detalhe o relevo da estrutura. Em seguida, tem-se a análise por feixe de elétrons retroespalhados, onde são bem identificadas as fases presentes na amostra. Por fim, tem-se a análise por microsonda, onde é possível para uma determinada área se observar a presença de um dado elemento, também chamado de mapa. Nos presentes estudos, foram feitos mapas para o ferro, o cálcio e o silício, não sendo possível este tipo de análise para elementos químicos como o oxigênio, devido ao seu baixo número atômico, o que seria muito elucidativo.

- Difração de Raio-X

Foram realizadas difrações de raio-X, com radiação Cu-K $\alpha$  no laboratório de caracterização tecnológica (LCT), no departamento de engenharia de minas da EPUSP. Com a utilização de um software denominado APD, com um banco de dados conveniente, é bastante simples identificar as fases presentes na amostra.

#### 4. 1. 1 - Pelotas de CaO + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

##### A) Microscopia Ótica

Foram tiradas diversas fotos da microestrutura da pelota. A olho nu, já se suspeitava que ocorreria transformação de fase, e que esta era bastante uniforme, por toda a pelota, da superfície ao núcleo. As fotos coloridas tiradas evidenciam esta transformação de fase. O resultado desta transformação será melhor discutido quando for apresentado o difratograma da amostra. A seguir, temos uma série de fotografias dessa amostra. Foram utilizados dois diferentes aumentos: 100X e 250X, não sendo disponíveis maiores aumentos no equipamento empregado para fotos.



Figura 7: Microscopia Óptica (Cal+Hematita) - Aumento 100x

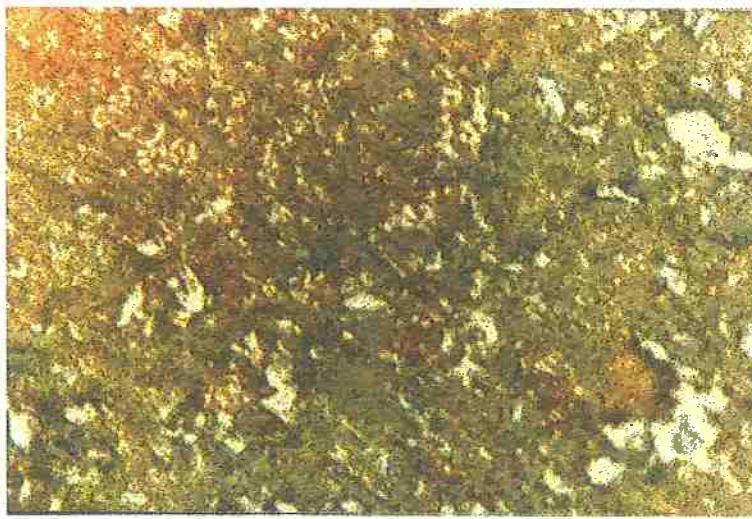


Figura 8: Microscopia Óptica (Cal+Hematita) - Aumento 250x

## B) Microscopia Eletrônica de Varredura

Esta segunda análise foi extremamente importante na caracterização das pelotas, particularmente no caso dos cálcio-ferritos, principalmente ao se observar os mapeamentos dos elementos químicos cálcio e ferro, consistindo em mais uma prova da transformação de fase. É possível notar que para uma dada região há presença de Ca e Fe, havendo portanto transformação para uma fase que contenha os dois elementos. A seguir, tem-se uma série de fotos tiradas no MEV, em dois aumentos diferentes, com os três tipos de análise anteriormente mencionadas.

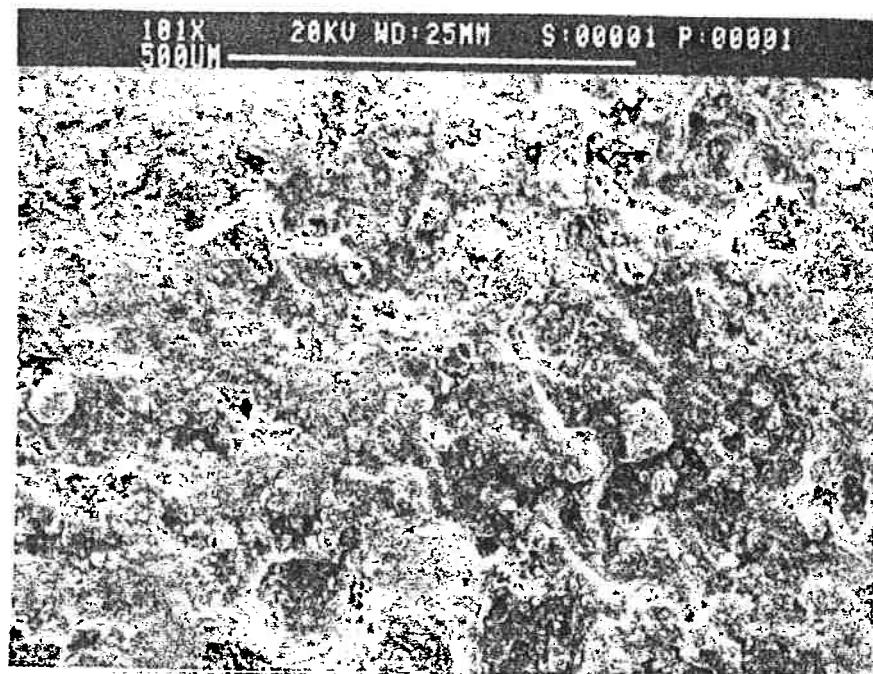


Figura 9: M.E.V. ( Cal + Hematita ) - 100x - Elétrons Secundários

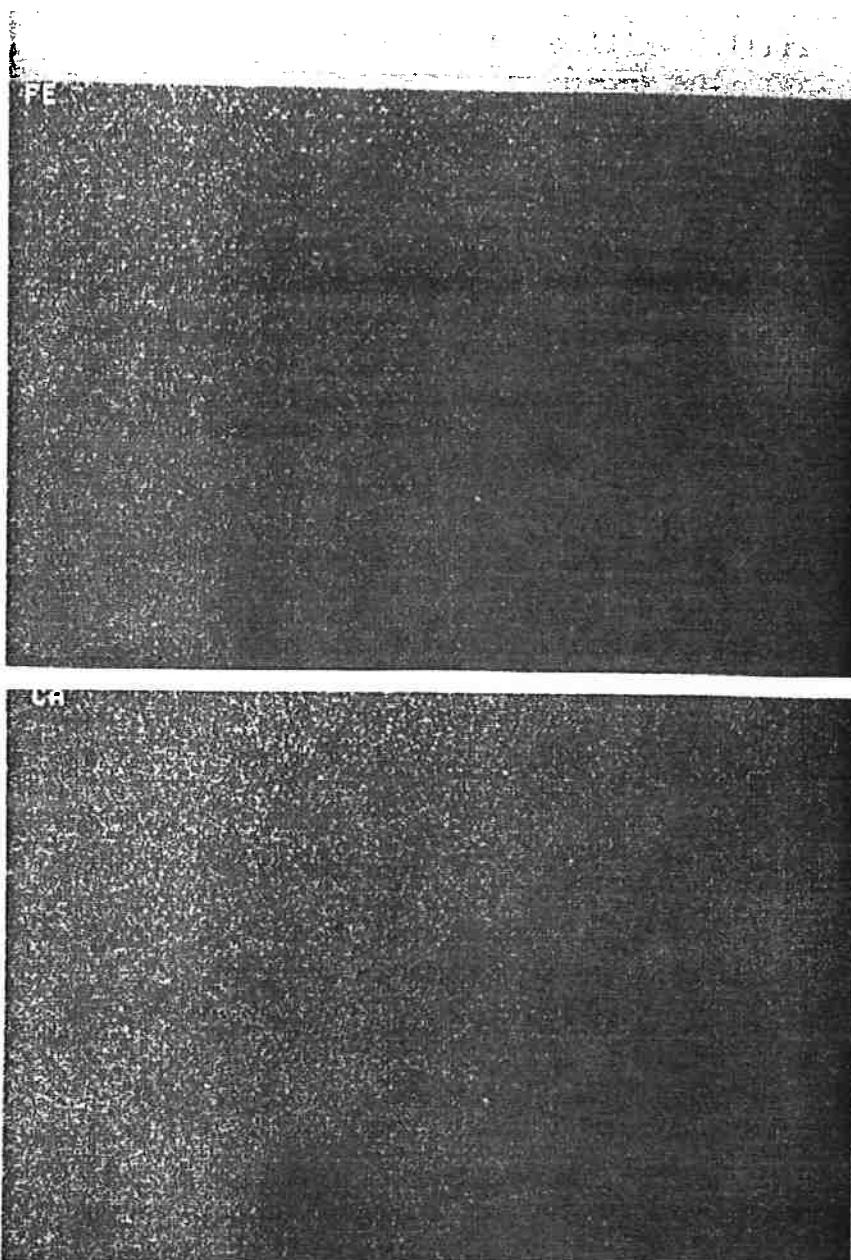


Figura 10: Mapeamento (comparação) dos elementos Ca e Fe na amostra (100x)

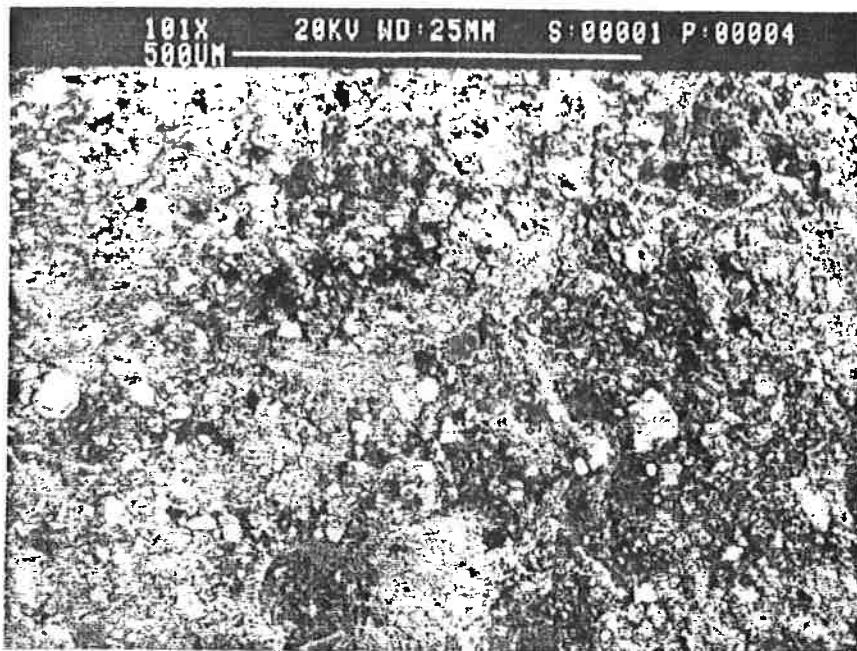


Figura 11: M.E.V. (Cal+Hematita) - 100x - Elétrons Retro-Espalhados

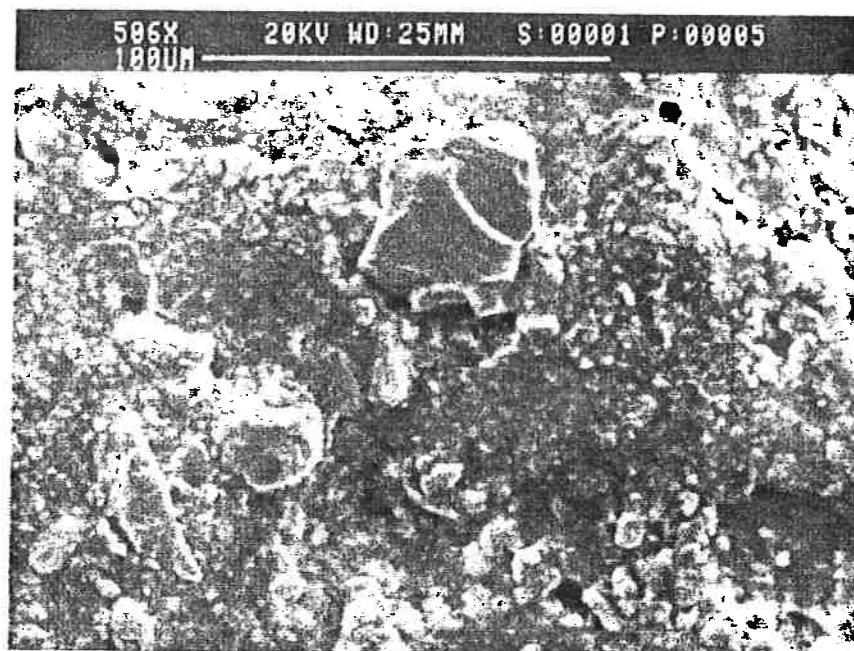


Figura 12: M.E.V. (Cal+Hematita ) - 500x - Elétrons Secundários

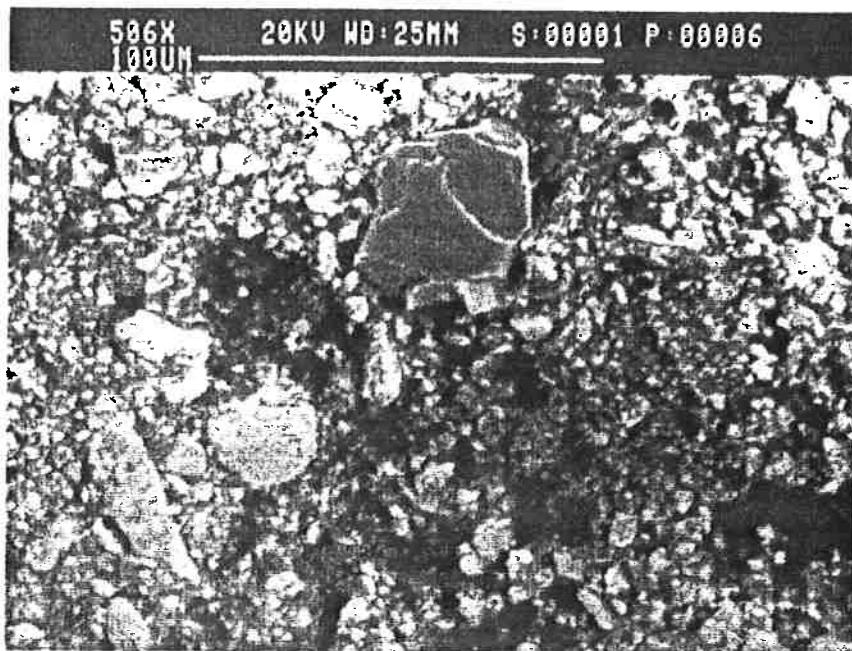


Figura 13: M.E.V. (Cal+Hematita) - 500x - Elétrons Retro-Espalhados

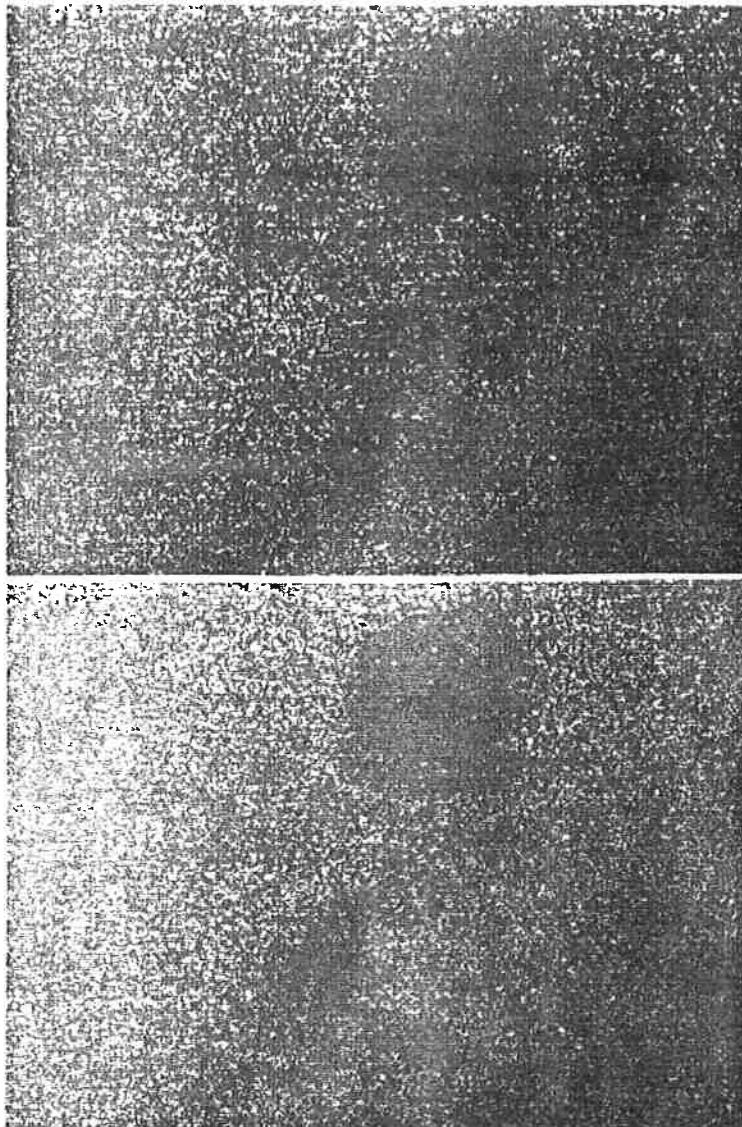


Figura 14: Mapeamento (comparação) dos elementos Ca e Fe na amostra (500x)

### C) Difração de Raio-X

Nesta etapa do trabalho, buscou-se identificar se as pelotas calcinadas sofreram ou não transformação de fase, por reação no estado sólido. Neste primeiro caso, o objetivo era a obtenção de cálcio-ferritos. Conforme descrito anteriormente, a pelota selecionada para a análise em microscopia ótica foi cortada ao meio. A segunda metade dessa pelota serviu como amostra para a difração de raio-X. Essa pequena amostra foi devidamente moída manualmente, de forma a atingir granulometrias adequadas, e foi desta forma preparada a

amostra para a análise no difratômetro, por prensagem do pó em um tipo especial de disco metálico.

A análise apresentou o seguinte resultado :

### Difratograma CaO - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

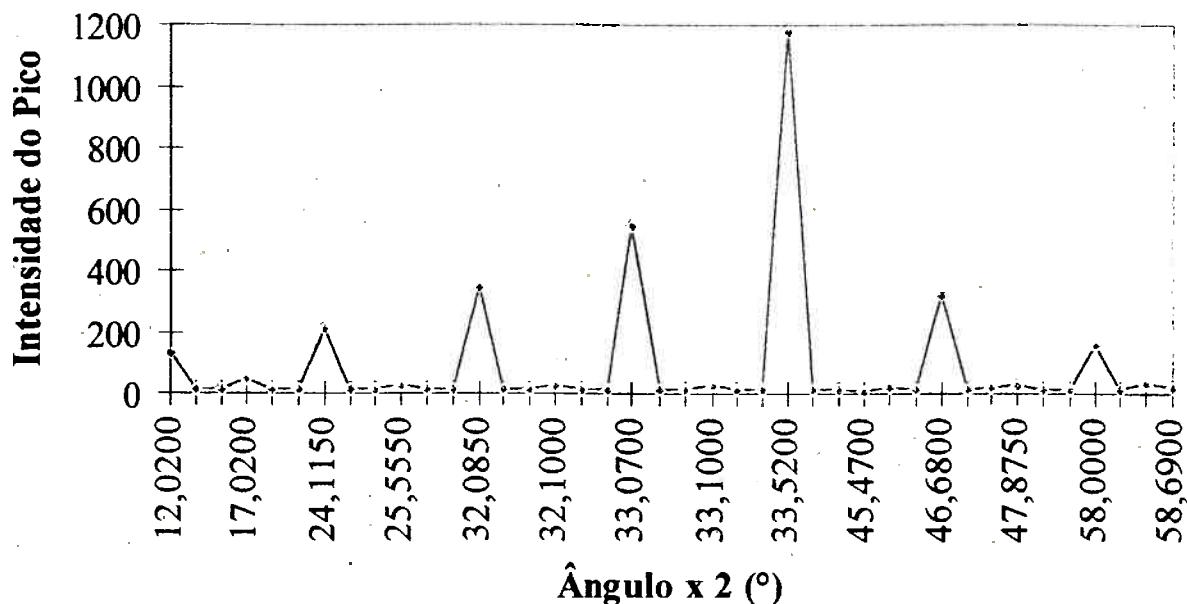


Figura 15: Esboço da Análise de Raio X da Pelota com Mistura Hematita+Cal

Após análise em computador, verificou-se a presença de dois óxidos combinados :



Isto está bem indicado no difratograma acima, e portanto conclui a parte de caracterização para este primeira etapa. Estas pelotas foram calcinadas a 1100°C por cerca de uma hora, com resfriamento lento dentro do forno.

#### 4. 1. 2 - Pelotas de FeO + SiO<sub>2</sub>

##### A) Microscopia Ótica

Foram tiradas diversas fotos, da mesma forma que o caso anterior. As micrografias mostraram indícios apenas de início de transformações. Pôde-se observar ainda regiões de sílica, com formato bastante destacado e ainda uma

outra região contínua, que é o FeO. Entretanto, existem regiões onde se nota que alguma transformação ocorreu, até com uma suave mudança de coloração. A análise a olho nu, após corte para embutimento e preparação, permitiu observar que na região mais central da pelota houve mudança de coloração. As fotomicrografias abaixo ilustram o que foi descrito:



Figura 16: Microscopia Óptica - 100x - FeO+Silica



Figura 17: Microscopia Óptica - 250x - FeO+Silica



Figura 18: Microscopia Óptica - 100x - FeO+Silica

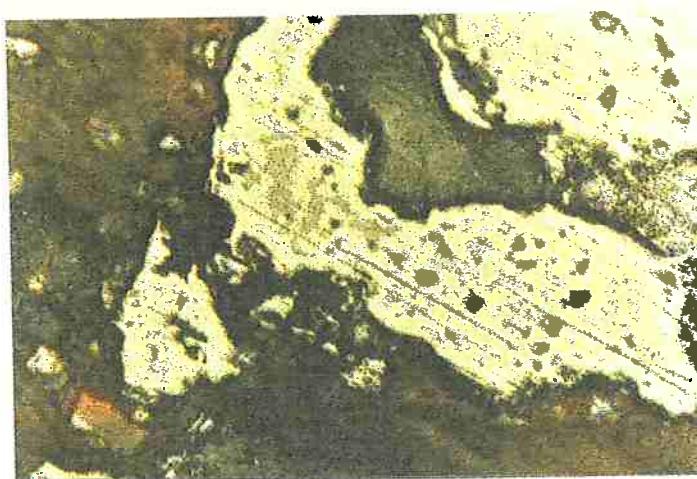


Figura 19: Microscopia Óptica - 250x - FeO+Silica

#### B) Microscopia Eletrônica de Varredura

Esta análise no MEV, realizada após o primeiro caso, confirmou o que havia sido observado em microscopia ótica, ou seja, com início de transformação de fase. Ao se fazer o mapeamento de ferro e silício, foram observadas poucas regiões de presença de ambos, ao contrário do caso de cálcio e ferro, onde a presença era praticamente simultânea na amostra. A seguir temos uma série de fotografia tiradas no MEV, ilustrando bem o caso:

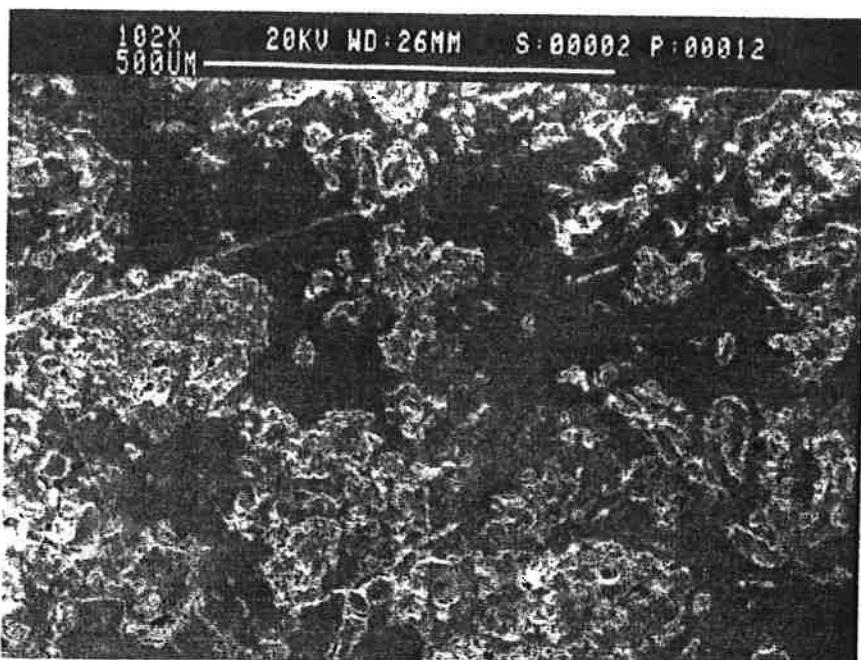


Figura 20: M.E.V. - Sílica+FeO - 100x - Elétrons Secundários

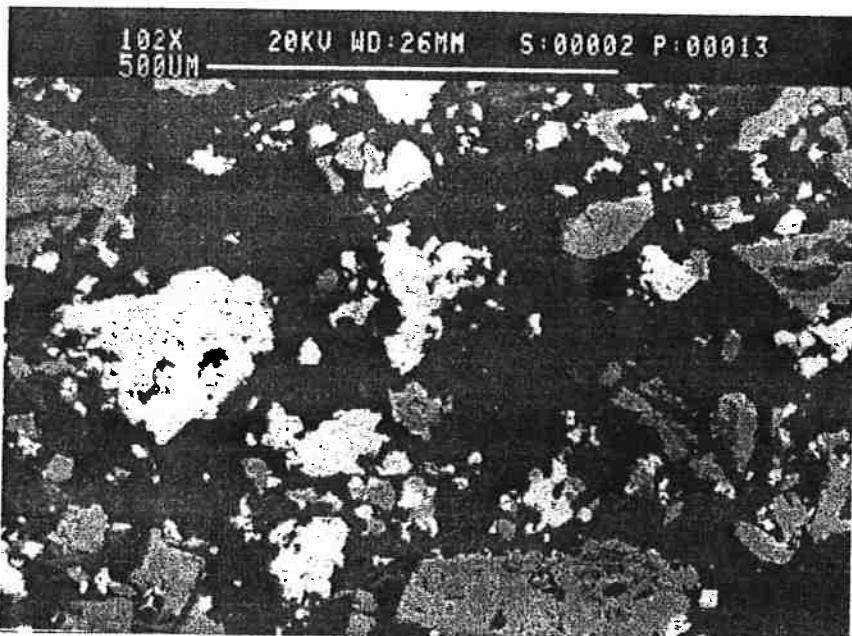
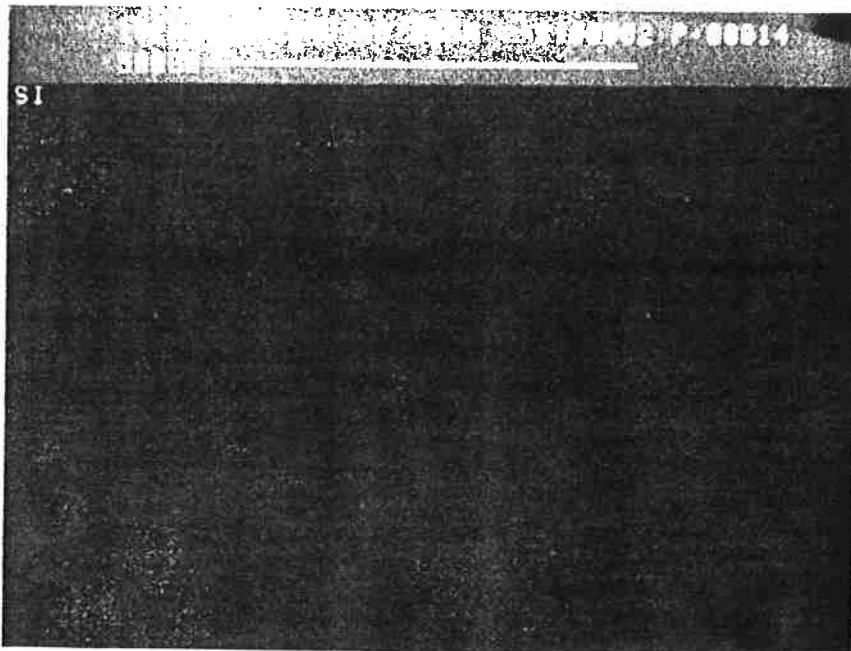
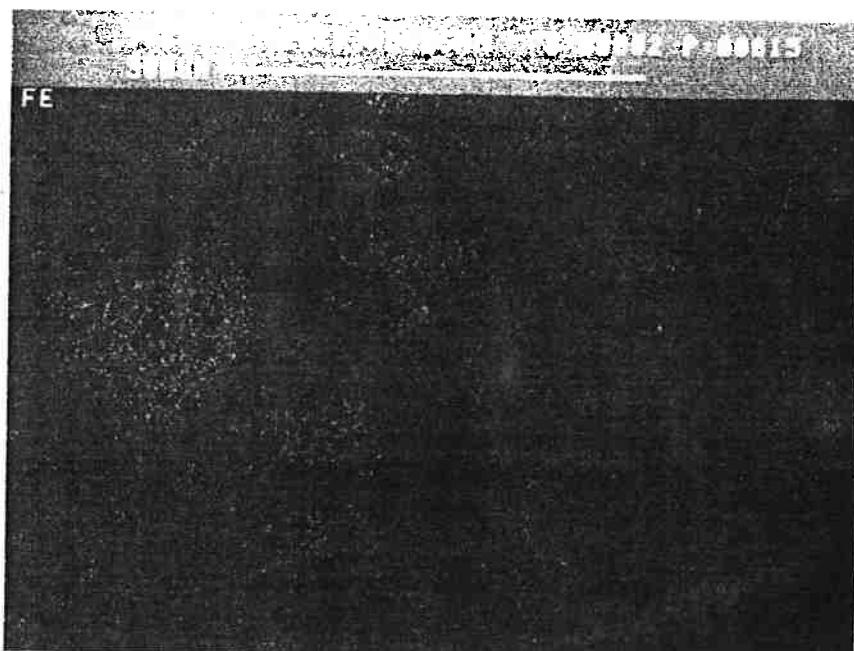


Figura 21: M.E.V. - Sílica+FeO - 100x - Elétrons Retro-Espalhados



*Figura 22: Mapeamento - Sílica+FeO - 100x - Silício*



*Figura 23: Mapeamento - Sílica+FeO - 100x - Ferro*

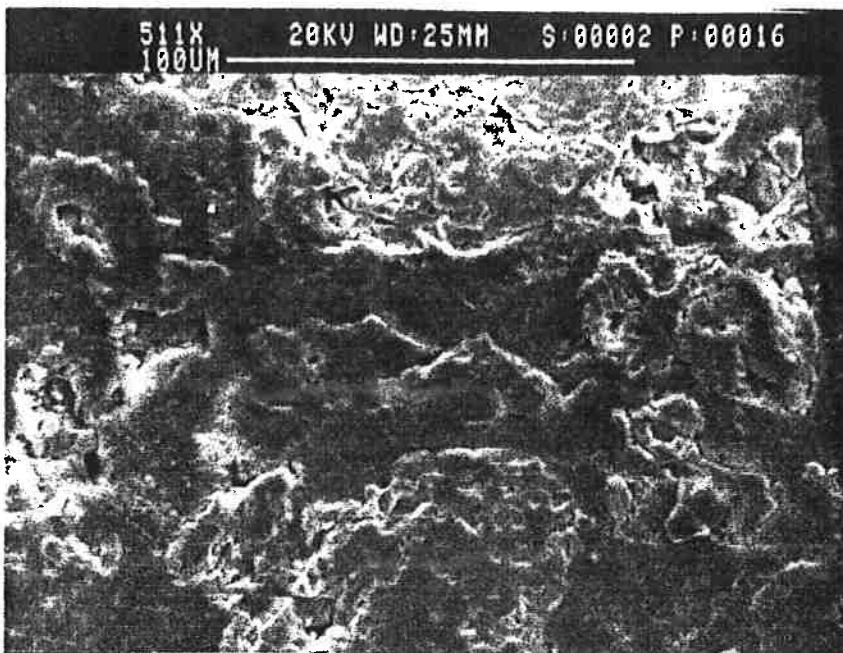


Figura 24: M.E.V. - Sílica+FeO - 500x - Elétrons Secundários

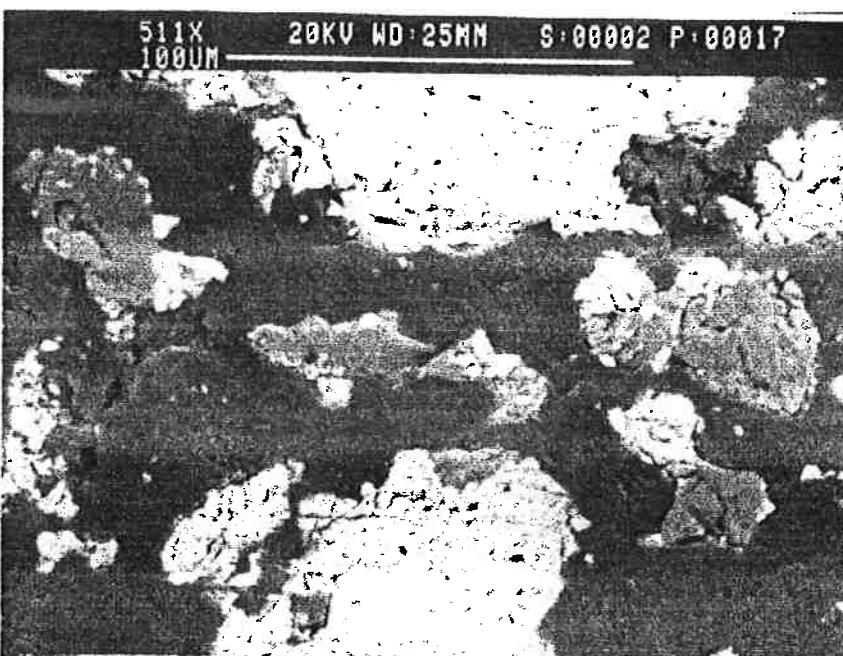


Figura 25: M.E.V. - Sílica+FeO - 500x - Elétrons Retro-Espalhados

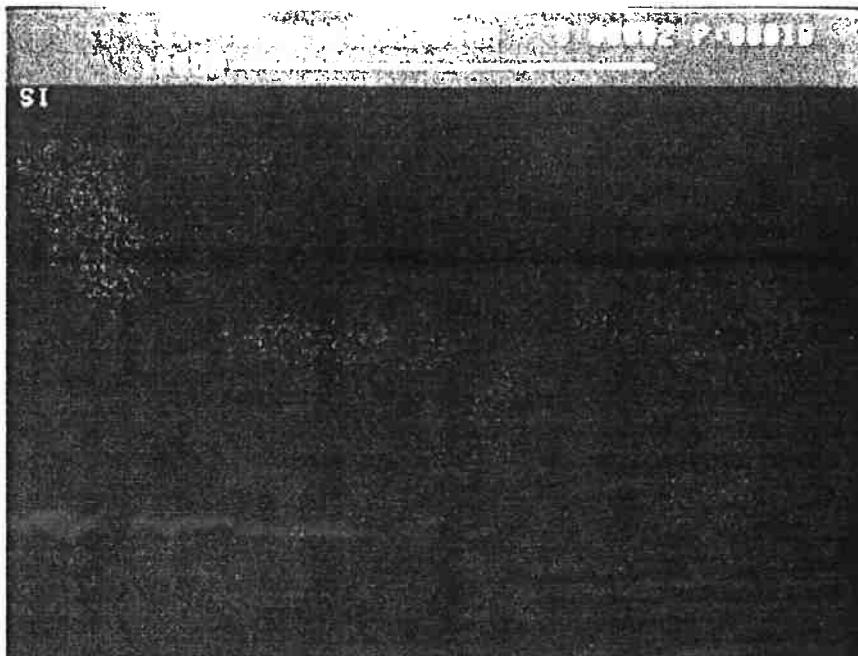


Figura 26: Mapeamento - Sílica+FeO - 500x - Silício

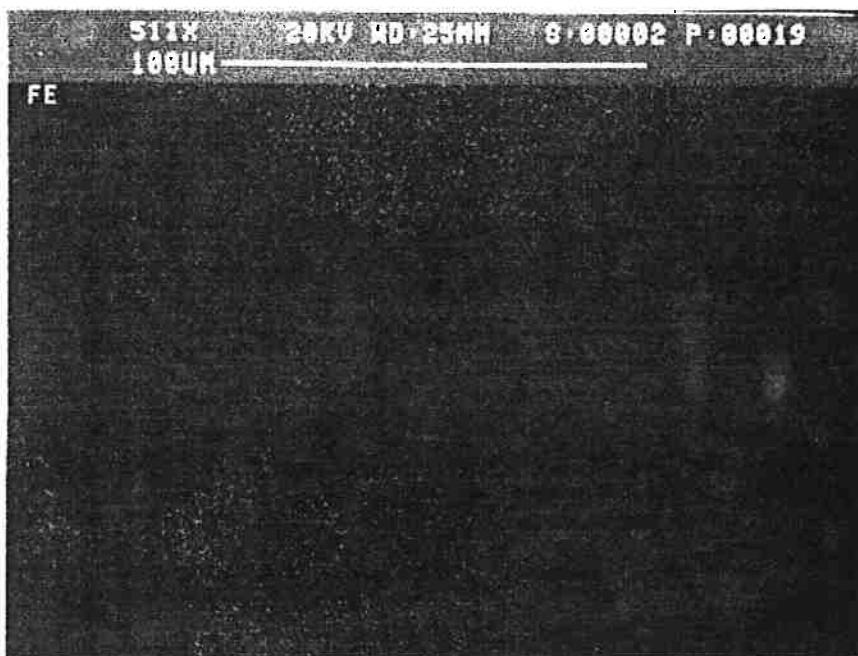


Figura 27: Mapeamento - Sílica+FeO - 500x - Ferro

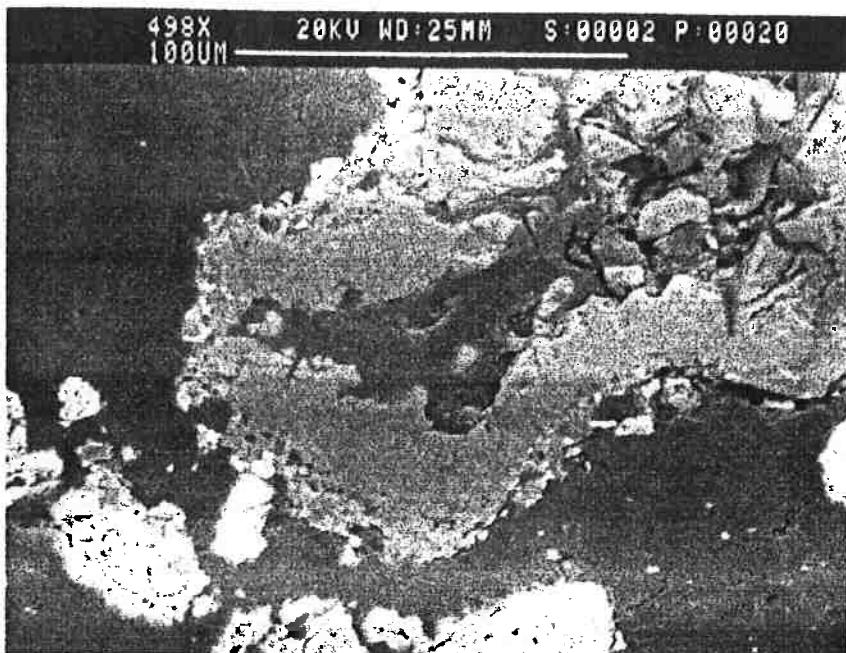


Figura 28: M.E.V. - Sílica+FeO - 500x - Elétrons Retro-Espalhados

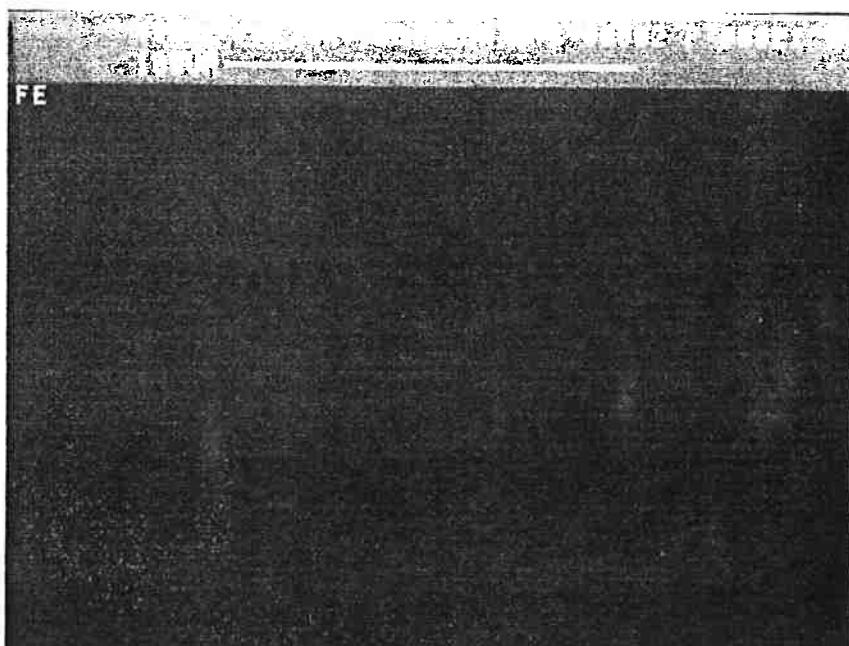


Figura 29: Mapeamento - Sílica+FeO - 500x - Ferro

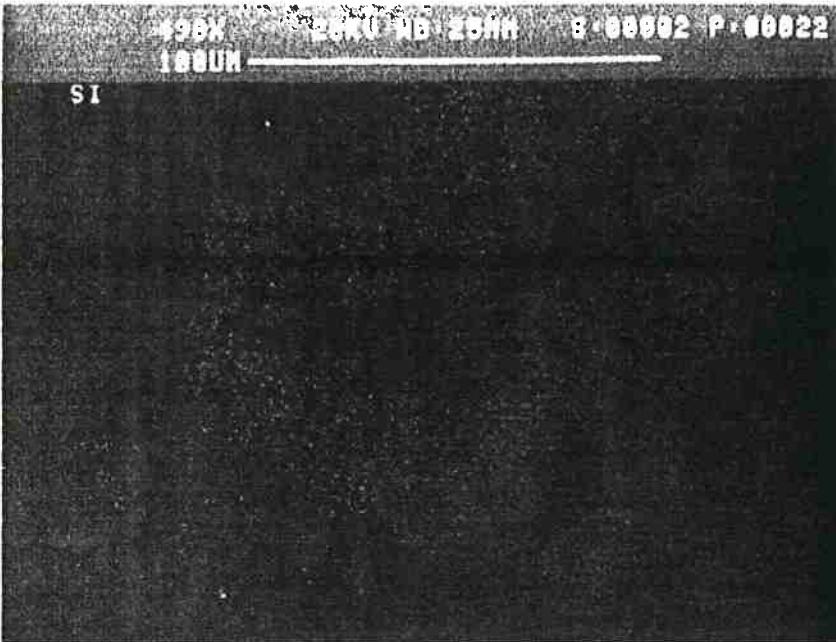


Figura 30: Mapeamento - Sílica+FeO - 500x - Silício

### C) Difração de raio-X

Essa análise mostrou realmente que a transformação na pelota não foi total. Muitas regiões de magnetita e hematita foram formadas, mas foram observados picos menores de fayalita ( $Fe_2SiO_4$ ). A oxidação do óxido ferroso se deveu a não utilização de uma atmosfera inerte, e a transformação não ocorreu mais intensamente provavelmente por tempo insuficiente dentro do forno. As pelotas foram calcinadas a **1250°C** por cerca de uma hora, resfriadas lentamente dentro do forno. Ao haver a oxidação do óxido ferroso a magnetita ou hematita não há mais transformação para fayalita.

#### 4. 1. 3 - Observações

A) Quando foram calcinadas as pelotas da mistura nº2, FeO +  $SiO_2$ , a 1250°C, foram também testadas pelotas da mistura nº1, CaO +  $Fe_2O_3$ . Após retirada do tijolo contendo as pelotas de dentro do forno, observou-se que as pelotas testadas da mistura nº1 haviam fundido. Esse foi mais um motivo para acreditar-se na formação de cálcio-ferritos, que fundem a temperaturas da ordem de 1200°C.

B) A análise de raio-X para uma pelota da mistura nº2 calcinada a 1100°C forneceu resultado importante, ou seja, sem qualquer transformação, apenas presença de FeO e sílica.

### Difratograma - FeO-SiO<sub>2</sub>

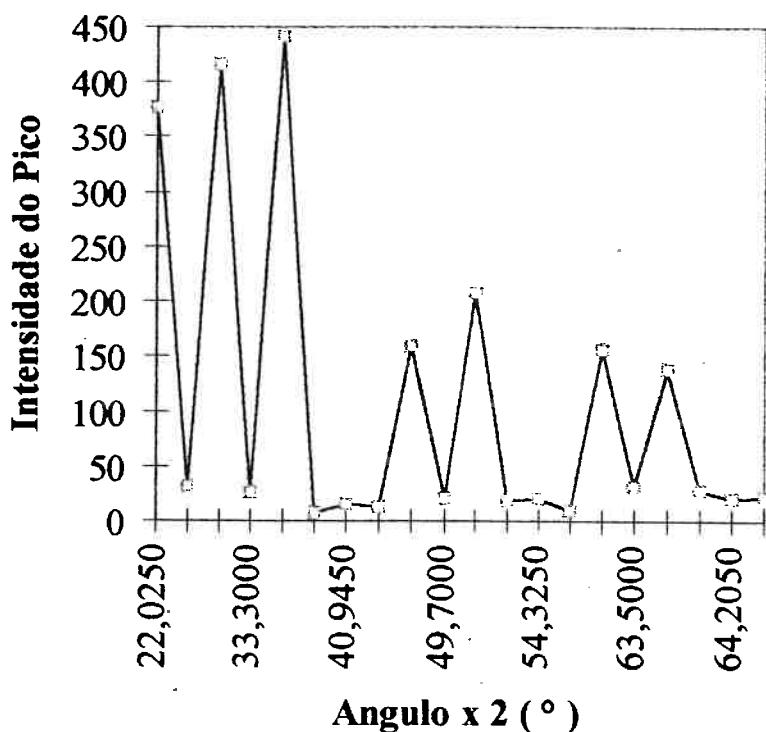


Figura 31: Esboço do Raio X da Pelota de Mistura Sílica+FeO

#### 4.2 - Resultados e Discussão Preliminares<sup>(7)</sup>

A grande maioria dos experimentos anteriores consistiram na fusão-redução de pelotas de óxidos de ferro puros ou minérios comerciais. Foram realizados experimentos de fusão-redução no mesmo equipamento empregado no presente trabalho e a análise de dados foi também a mesma.

Entretanto, foram realizados mais recentemente<sup>(7)</sup> alguns experimentos utilizando pelotas de misturas de óxidos. Nestas pelotas, sinterizadas a 1000°C por uma hora, notou-se a presença de cálcio-ferrito quando a mistura foi hematita-cal. Entretanto, nas pelotas de mistura hematita-sílica, as únicas fases presentes foram a hematita e a sílica, não havendo portanto reação durante a

sinterização. Essa caracterização foi feita através de difração de raio-X e a não formação de compostos no segundo caso se deveu ao fato de a sinterização ter sido feita ao ar, ou seja, em condições desfavoráveis para a interação hematita-sílica.

Esses primeiros dados coletados fizeram parte de um estudo da cinética de reações entre óxidos de ferro e ligas ferro-carbono líquidas. Através da coleta de tempos de reação, foi feita uma extensa discussão a respeito do cálculo de velocidades de reação, mecanismos de reação, etapa de controle da cinética da reação, cálculo de energia de ativação, entre outros aspectos.

Os experimentos realizados com as misturas apenas confirmaram as conclusões tiradas previamente, apenas com óxidos de ferro. Os dados obtidos podem ser observados na tabela abaixo, todos a 1823K :

	Pelotas Puras	CaO.Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> .Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO.Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> .Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Massa (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contido)(g)</b>	3,47	3,25(1,91)	3,28(1,71)	5,95(3,49)	5,55(2,90)
<b>velocidade baseada na área do cadiño</b>	1,61	1,01	1,02	1,08	0,83
<b>velocidade baseada na área da pelota</b>	3,08	1,49	1,92	1,07	1,10

Tabela 2: Experimento Prévio - Cálculo de Velocidades de Reação para Pelotas de Óxidos Combinados

Vale a pena explicar como foram calculadas as velocidades de reação. Foram feitos dois cálculos diferentes, onde no primeiro, a área do cadiño empregado como área efetiva de reação. No segundo caso foi considerada a área da pelota como área efetiva de reação. Essas considerações são importantes, pois no estudo da cinética de reações heterogêneas, a definição da velocidade de reação é dada por :

$$V_i = \frac{1}{A} \cdot \left( \frac{\partial N_i}{\partial t} \right) \left( \frac{\text{mol i}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right)$$

A reação global pode ser representada pela figura abaixo :

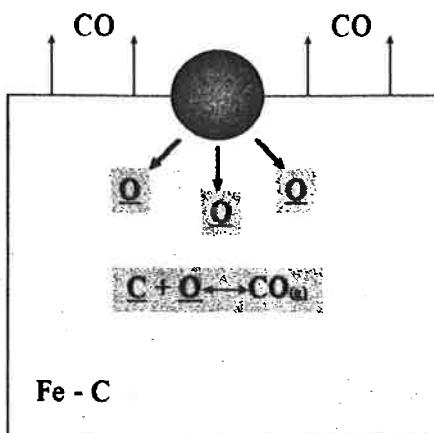


Figura 32: Etapas de Reação entre Pelota e Banho

Pode-se observar três etapas da reação na figura. A primeira sendo a transferência de oxigênio da pelota para o banho, em seguida a reação química entre carbono e oxigênio dissolvidos e por fim a transferência de monóxido de carbono, produto da reação, do banho para a fase gasosa.

Foi concluído que para o arranjo experimental empregado, que é o mesmo empregado no presente trabalho, que a etapa de maior peso na cinética global de reação é a transferência de oxigênio da pelota para o banho, ou seja, as características da pelota influem na velocidade de reação. Isto foi confirmado na análise dos resultados da tabela acima, onde se pode notar diferenças significantes entre as velocidades de reação entre as pelotas pura e misturadas, ou seja, em pelotas misturadas existe uma dificuldade maior de transferência do oxigênio para o banho.

Ao saber desta diminuição de valores de velocidade de reação, restou então uma questão a ser respondida. Como comparar os dados de fusão redução entre as pelotas com mistura hematita-cal e hematita-sílica? Este foi o ponto de partida para o presente trabalho, com o objetivo de comparar a redução de pelotas contendo cálcio-ferritos, com pelotas contendo fayalita. Se a idéia fosse apenas ver a influência das misturas não poderíamos ter a transformação de fase, o que de fato ocorreu. A grande dificuldade então seria a obtenção da fayalita.

#### **4.3 - Novos Resultados e Discussão**

Os novos resultados obtidos no presente trabalho foram os seguintes:

nº	Pelota	Massa ( g )	Temperatura ( °C )	Tempo ( s )
1	CaO + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,72	1430	69
2	CaO + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,2	1430	35
3	SiO <sub>2</sub> + FeO	3,16	1440	100
4	SiO <sub>2</sub> + FeO	2,23	1460	120

Tabela 3: Tempos de Reação para os Novos Experimentos

Foram feitas as seguintes observações durante o ensaio:

- ⇒ a segunda pelota de óxidos combinados reage mais lentamente que a primeira quando introduzida imediatamente após a mesma. Acredita-se que haja formação de uma camada de escória sobre o banho Fe-C líquido.
- ⇒ Os tempos de reação para as pelotas de composição CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são menores, e na primeira experiência deve ser levado em conta o fato do cadiño não estar limpo o suficiente. Logo, a segunda fusão-redução (pelota2) não foi realizada imediatamente após a primeira. A verificação de fato da maior lentidão na segunda pelota foi feita para estas pelotas em experimentos prévios.
- ⇒ Na primeira reação, verificou-se que o banho metálico estava "sujo", dificultando o contato entre a pelota e o mesmo, deixando portanto a reação mais lenta.
- ⇒ As reações de número 3 e 4 iniciaram-se rapidamente e depois praticamente atingiram um patamar, onde a reação continuou, mas de forma muito lenta.

Todos os resultados podem ser observados nos gráficos abaixo.

### Fusão Redução - Pelota 1 ( Calcio - Ferrito )

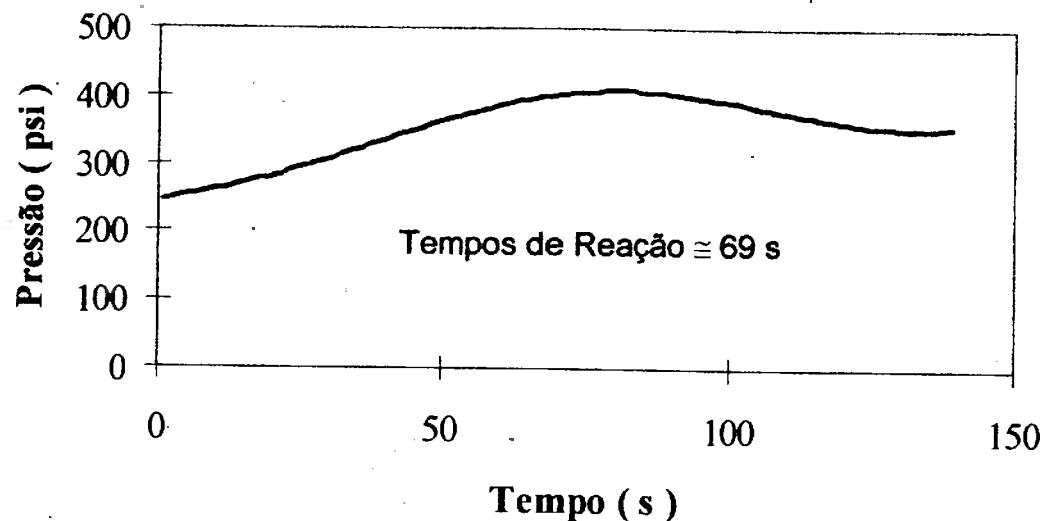


Figura 33: Coleta de Dados de Pressão para Pelota nº1

### Fusão Redução - Pelota 2 ( Calcio - Ferrito )

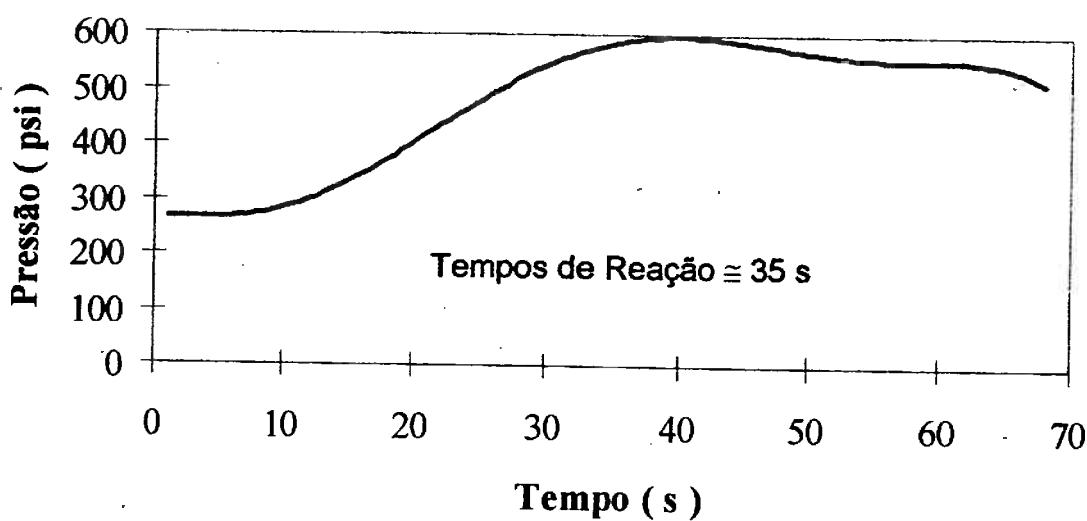


Figura 34: Coleta de Dados de Pressão para Pelota nº2

### Fusão Redução - Pelota 3 ( Fayalita )

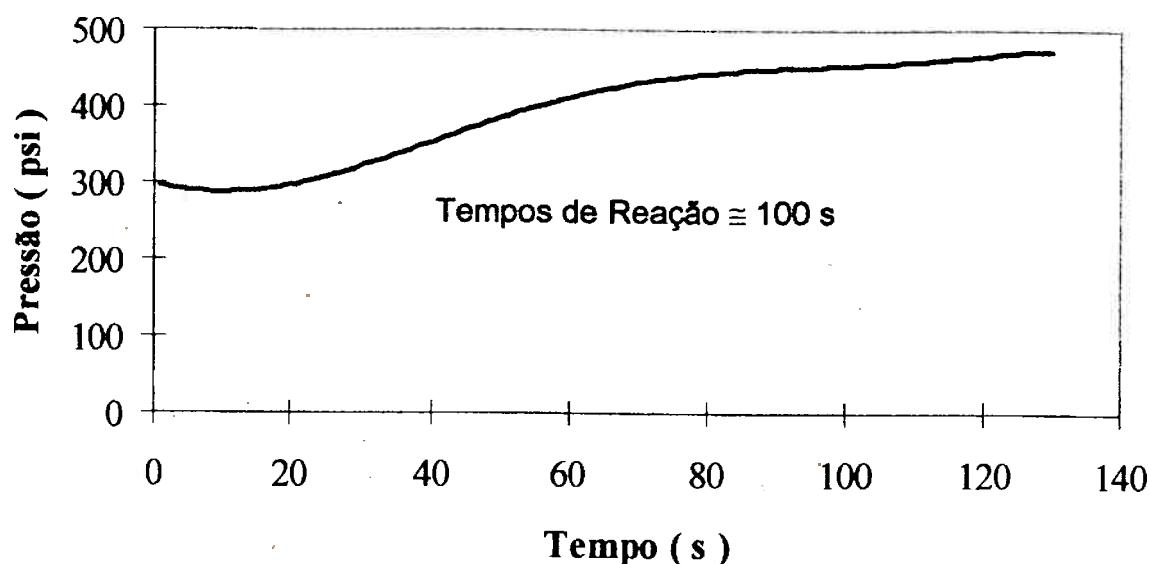


Figura 35: Coleta de Dados de Pressão para Pelota nº3

### Fusão Redução - Pelota 4 ( Fayalita )

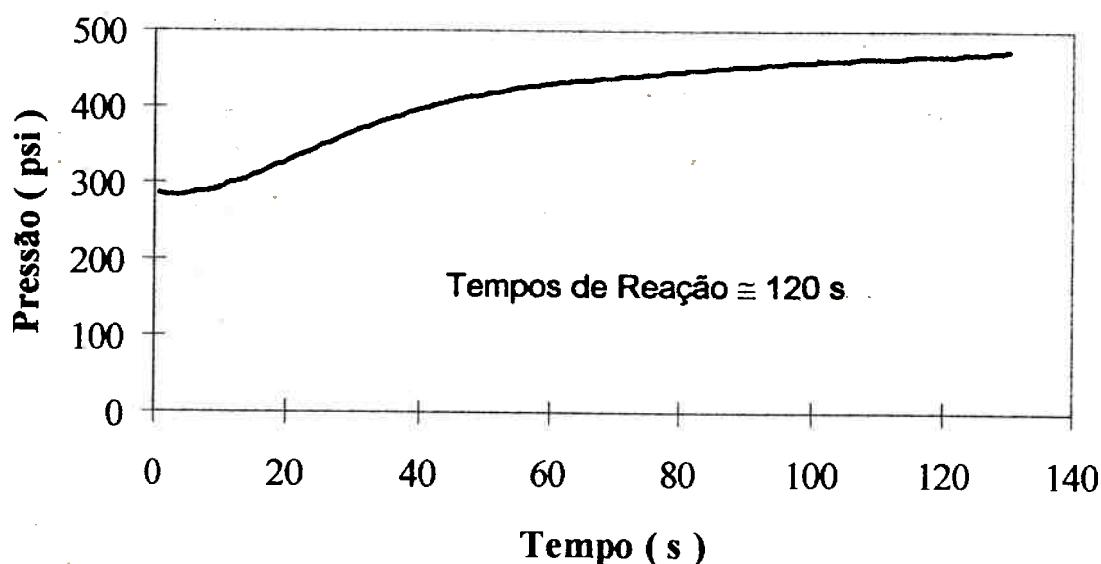


Figura 36: Coleta de Dados de Pressão para Pelota nº4

A grande questão então é o cálculo de velocidade de reação para estas pelotas. Existem muitos modelos para este cálculo, sendo que dois deles já foram empregados em trabalhos anteriores<sup>7</sup>. É necessário considerar a área de

reação. Esta área pode ser a área do cadinho, a área total da pelota, a área submersa da pelota, entre outras.

Neste trabalho, como o objetivo é analisar e comparar a fusão-redução de dois tipos de mistura, serão calculadas as velocidades absolutas de reação, ou seja, mols de oxigênio por segundo de reação, considerando-se apenas o oxigênio ligado ao ferro.

A seguir tem-se uma tabela com os valores de velocidade de reação calculados:

Pelota nº	Massa ( g )	% de Oxigênio ligado ao Fe	Velocidade ( mols O / s )
1	2,72	19,9	$1,88 \times 10^{-4}$
2	3,20	19,9	$1,12 \times 10^{-3}$
3	3,16	15,7	$3,10 \times 10^{-4}$
4	2,23	15,7	$1,83 \times 10^{-4}$

Tabela 4: Velocidades Absolutas de Redução das Pelotas

Foi considerada mistura 50% monocalcio ferrito e 50% dicalcio ferrito para o cálculo das velocidades de reação. Note que com o banho em condições ideais a velocidade de redução das pelotas de Calcio Ferritos é superior ao caso das pelotas de mistura Silica + Wustita.

Vale lembrar que não foi possível obter fayalita na sinterização das pelotas, entretanto foi feita para este trabalho a hipótese de que a pelota ao chegar ao banho a mais de 1400°C dará origem a um líquido com a mesma composição da fayalita, portanto a comparação entre os dois casos é bastante pertinente.

## 5 - Conclusões

Não foi possível obter fayalita durante a sinterização das pelotas após várias tentativas. A explicação para este fato é provavelmente a condição oxidante na qual efetuou-se a sinterização, resultando até na presença de hematita e magnetita nas pelotas.

Não foi possível obter o composto calcio diferrito. Isto ocorreu devido ao fato de não ter sido efetuado resfriamento rápido, pois este composto é intável a temperatura ambiente. Formaram-se entretanto dois outros calcio ferritos e as pelotas sinterizadas mostraram micro estrutura bastante homogênea.

Foram confirmados dados de velocidade de reação absoluta menores que os dados para óxidos de ferro puro, o que já havia sido discutido anteriormente<sup>(7)</sup>.

Na fusão-redução das pelotas de misturas Cal + Hematita, foram constatadas velocidades de reação absolutas maiores que as velocidades para pelotas de mistura Sílica + Wustita. A formação de escória parece ser mais crítica neste segundo caso.

## **6 - Sugestões para continuação do trabalho**

Como sugestões para o trabalho poderiam ser realizadas outras formas de aglomeração dos óxidos, o que poderia trazer maior homogeneidade a mistura. Além disso é extremamente importante determinar a formula ideal para a obtenção da fayalita no estado sólido, provavelmente garantindo uma atmosfera não oxidante.

## **7 - Referências Bibliográficas**

- (1) Dancy, T. E.; "The kinetics of the reduction of iron oxids above 1400°C"  
JISI, setembro de 1951, pp. 17-23
- (2) Mac Rae, D.; "Kinetics and Mechanisms of the reduction of solid iron oxides in iron carbon melt from 1200 to 1500°C"  
Journal of Metals, dezembro de 1965, pp. 1391 - 1395
- (3) Lloyd, G. W., Young, D. R. e Baker, L. A.; " Reaction of iron oxide with iron carbon melts"  
Ironmaking and Steelmaking, 1975 nº 1, pp. 49-55
- (4) Krishna Murthy, G. G. e Elliott, J. F.; "Fundamental processes in bath smelting: reactions of iron oxides with Fe-C melts"  
Ironmaking and Steelmaking, 1994 nº 5, pp. 373-379
- (5) Sato, A. et al; " Melting rate of iron oxide pellets into iron melt"

- Transactions ISIJ, vol. 21, 1981, pp. 879-886
- (6) Mourão, M. B.; Rodrigues, C. A.; "Redução de minérios de ferro brasileiros por carbono dissolvido em ferro líquido", 49º Congresso Anual - ABM, São Paulo, 1994, Anais, pp 413-422;
- (7) Maltez, R. S.; Mourão, M. B.; Rodrigues, C. A. - "Cinética de reações entre óxidos de ferro e ligas ferro-carbono líquidas", XXVI Seminário de Redução e Matérias Primas Siderúrgicas, Belo Horizonte, 1995, Anais, pp 455-468;
- (8) Van Vlack, Lawrence H. - Propriedades dos materiais cerâmicos, editora Edgard Blücher, 1973.
- (9) Levin, E. M. et al; Phase Diagrams for Ceramists - American Ceramics Society - vol. I, 1964, pp.49 - 59
- (10) Perez, F. A.; "Estudo sobre a redutibilidade de aglomerados de minério de ferro básicos sinterizados" - Dissertação de mestrado, P.U.C. - R.J. - março de 1989

## **Anexos**

le: PMT-M-FE.DI

4-Jun-1996 10:03

T - LAB. CARACTERIZACAO TECNOLOGICA

ESCOLA POLITECICA DA USP

Sample identification: PMT-MOURAO-FeO

Data measured at: 4-Jun-1996 6:11:00

Diffractometer type: PW1710 BASED

Tube anode: Cu

Generator tension [kV]: 40

Generator current [mA]: 40

Wavelength Alpha1 []: 1.54060

Wavelength Alpha2 []: 1.54439

Intensity ratio (alpha2/alpha1): 0.500

Divergence slit: 1/2

Receiving slit: 0.2

Spinner: ON

Monochromator used: YES

Start angle [ 2 ]: 2.500

End angle [ 2 ]: 80.000

Step size [ 2 ]: 0.020

Maximum intensity: 823.6900

Time per step [s]: 1.000

Type of scan: STEP

Minimum peak tip width: 0.05

Maximum peak tip width: 1.00

Peak base width: 2.00

Minimum significance: 0.75

Number of peaks: 23

Angle [ 2 ]	d-value 1 []	d-value 2 []	Peak width [ 2 ]	Peak int [counts]	Back. int [counts]	Rel. int [%]	Signif.
2.640	33.4385	33.5208	0.480	123	166	15.0	2.10
9.410	9.3910	9.4141	0.120	28	74	3.4	1.30
3.295	4.8454	4.8573	0.160	18	29	2.2	0.95
1.175	3.6785	3.6876	0.240	12	19	1.4	1.16
0.035	2.9728	2.9801	0.200	66	22	8.0	1.94
3.125	2.7840	2.7909	0.480	13	21	1.6	1.46
3.175	2.6983	2.7049	0.160	53	20	6.5	1.38
5.475	2.5284	2.5346	0.100	250	19	30.3	0.80
5.280	2.4741	2.4802	0.100	471	19	57.2	2.31
5.375	2.4679	2.4740	0.060	412	19	50.0	1.60
3.135	2.1429	2.1482	0.140	824	14	100.0	8.38
3.090	2.0976	2.1027	0.280	61	13	7.4	2.14
1.500	2.0343	2.0393	0.400	11	12	1.3	1.00
3.315	1.8464	1.8509	0.480	5	10	0.6	1.03
3.545	1.7101	1.7143	0.320	14	11	1.7	0.87
3.115	1.6934	1.6976	0.240	18	11	2.2	1.63
3.135	1.6109	1.6148	0.280	46	12	5.6	2.07
3.155	1.5142	1.5180	0.160	392	12	47.6	4.95
3.320	1.5106	1.5143	0.100	282	12	34.3	0.77
3.705	1.4805	1.4841	0.160	74	12	9.0	1.03
3.035	1.4529	1.4565	0.240	11	12	1.3	0.90

file: PMT-M-FE.DI

4-Jun-1996 10:03

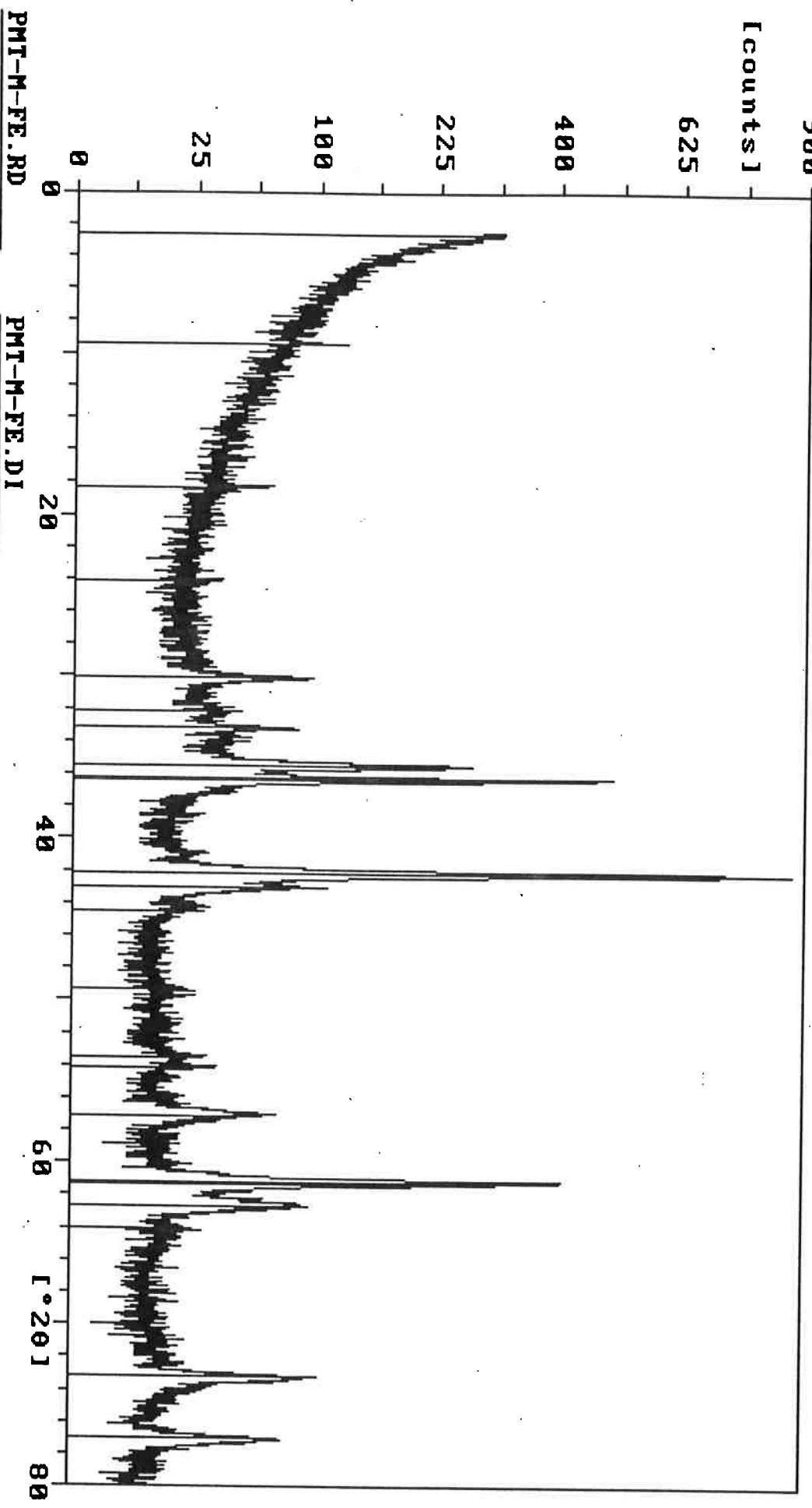
=====  
CT - LAB. CARACTERIZACAO TECNOLOGICA

ESCOLA POLITECICA DA USP

Angle [ 2 ]	d-value 1 [ ]	d-value 2 [ ]	Peak width [ 2 ]	Peak int [counts]	Back. int [counts]	Rel. int [%]	Signif.
13.195	1.2920	1.2952	0.160	85	14	10.3	2.77
17.025	1.2371	1.2401	0.280	62	9	7.6	3.49

Sample identification PMT-MOURAO-FeO

4-Jun-1996 10:03



PMT-M-FE.RD

PMT-M-FE.DI

e: PMT-RCF1.DI

24-Jul-1996 10:57

- LAB. CARACTERIZACAO TECNOLOGICA

ESCOLA POLITECICA DA USP

Sample identification: PMT-RICARDO-CAFE1  
Data measured at: 24-Jul-1996 5:22:00

Diffractometer type: PW1710 BASED

Tube anode: Cu

Generator tension [kV]: 40

Generator current [mA]: 40

Wavelength Alpha1 []: 1.54060

Wavelength Alpha2 []: 1.54439

Intensity ratio (alpha2/alpha1): 0.500

Divergence slit: 1/2

Receiving slit: 0.2

Spinner: ON

Monochromator used: YES

Start angle [ 2 ]: 2.500

End angle [ 2 ]: 80.000

Step size [ 2 ]: 0.020

Maximum intensity: 1183.360

Time per step [s]: 1.000

Type of scan: STEP

Minimum peak tip width: 0.05

Maximum peak tip width: 1.00

Peak base width: 2.00

Minimum significance: 0.75

Number of peaks: 56

Angle [ 2 ]	d-value 1 [ ]	d-value 2 [ ]	Peak width [ 2 ]	Peak int [counts]	Back. int [counts]	Rel. int [%]	Signif.
2.020	7.3571	7.3752	0.080	132	35	11.2	0.91
7.020	5.2054	5.2182	0.140	45	21	3.8	2.05
3.000	4.9241	4.9362	0.240	16	20	1.4	1.48
9.285	4.5988	4.6101	0.140	29	18	2.5	1.68
2.825	3.8929	3.9025	0.080	102	15	8.6	1.34
2.925	3.8762	3.8857	0.080	104	15	8.8	1.71
4.115	3.6875	3.6966	0.140	210	14	17.8	5.11
5.555	3.4829	3.4915	0.160	23	14	1.9	0.96
5.720	3.3336	3.3418	0.080	17	14	1.4	1.01
9.330	3.0427	3.0501	0.240	41	13	3.5	2.14
0.260	2.9512	2.9585	0.320	10	12	0.9	1.34
0.840	2.8970	2.9042	0.160	18	12	1.5	0.98
1.370	2.8493	2.8563	0.160	28	12	2.4	0.97
2.085	2.7874	2.7943	0.200	346	12	29.2	13.69
3.070	2.7066	2.7133	0.120	543	12	45.9	4.44
3.520	2.6713	2.6779	0.160	1183	12	100.0	12.23
4.390	2.6057	2.6121	0.240	102	12	8.6	4.81
5.565	2.5222	2.5284	0.180	250	11	21.1	10.53
5.245	2.4765	2.4825	0.240	23	11	1.9	1.13
5.700	2.4468	2.4528	0.240	20	11	1.7	0.99
3.295	2.3485	2.3542	0.160	23	10	1.9	0.92

le: PMT-RCF1.DI

24-Jul-1996 10:57

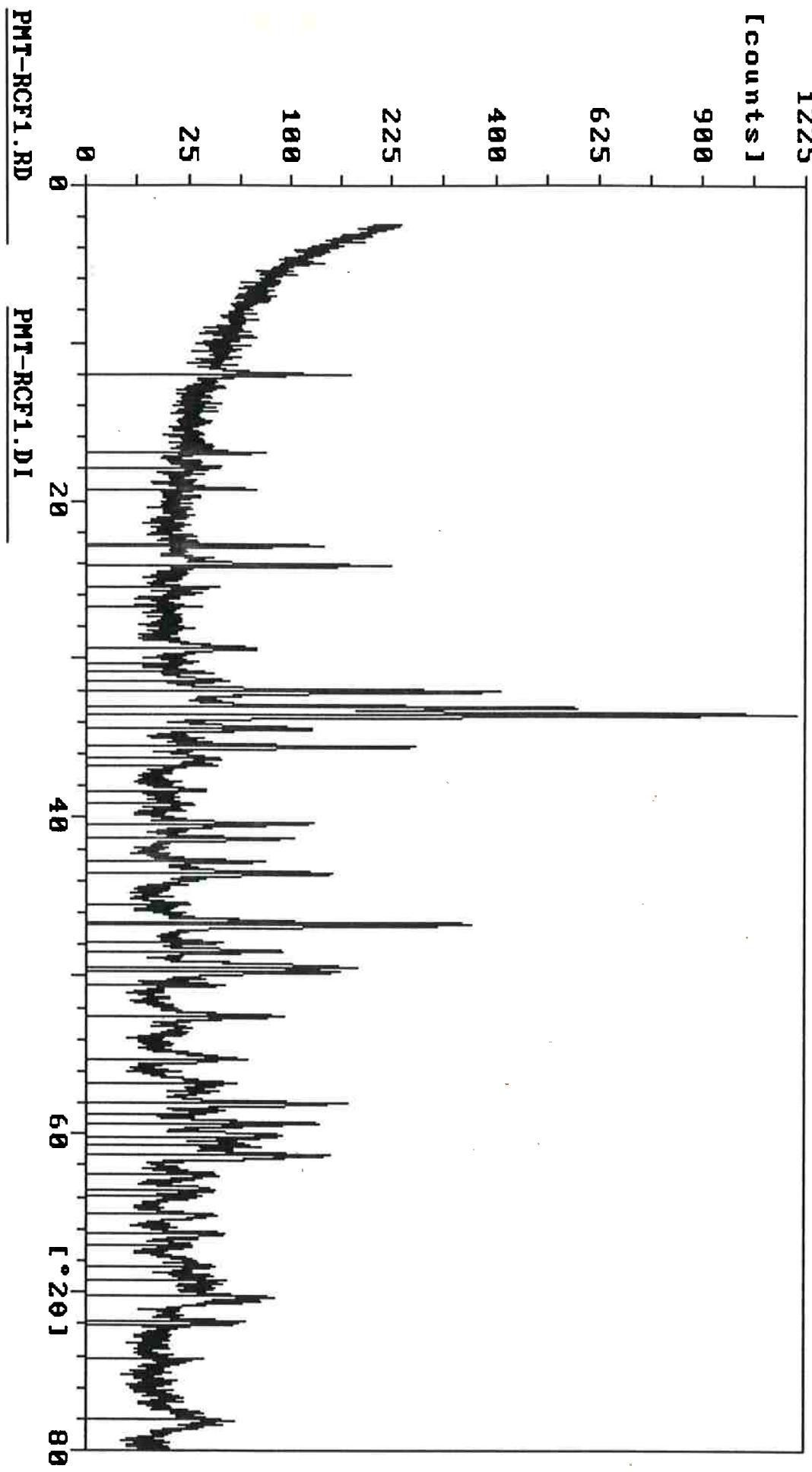
## I - LAB. CARACTERIZACAO TECNOLOGICA

ESCOLA POLITECICA DA USP

Angle [ ° ]	d-value 1 [ ]	d-value 2 [ ]	Peak width [ ° ]	Peak int [counts]	Back. int [counts]	Rel. int [%]	Signif.
9.140	2.2997	2.3053	0.280	14	10	1.2	1.84
0.410	2.2303	2.2358	0.200	86	10	7.3	4.45
1.355	2.1815	2.1869	0.240	81	10	6.8	5.79
2.820	2.1102	2.1154	0.160	62	10	5.3	1.73
3.535	2.0772	2.0823	0.240	130	9	11.0	6.20
5.470	1.9932	1.9981	0.200	8	9	0.7	0.76
6.680	1.9443	1.9491	0.120	320	9	27.1	2.56
6.810	1.9392	1.9440	0.120	292	9	24.7	1.42
7.875	1.8985	1.9032	0.160	24	9	2.0	3.08
8.455	1.8771	1.8817	0.240	69	9	5.8	4.70
9.445	1.8418	1.8464	0.240	146	9	12.4	3.06
9.745	1.8314	1.8359	0.120	135	9	11.4	5.14
0.530	1.8048	1.8092	0.120	27	9	2.3	0.85
2.505	1.7415	1.7458	0.240	66	9	5.5	3.81
5.260	1.6610	1.6651	0.280	45	9	3.8	3.02
6.720	1.6217	1.6256	0.160	41	9	3.5	1.07
8.000	1.5889	1.5928	0.100	156	9	13.2	1.20
8.690	1.5718	1.5757	0.200	22	9	1.9	1.07
9.300	1.5571	1.5609	0.100	106	9	9.0	1.05
0.180	1.5364	1.5402	0.280	76	9	6.4	3.03
0.735	1.5237	1.5275	0.160	55	9	4.6	3.13
1.350	1.5099	1.5136	0.120	130	9	11.0	1.42
2.625	1.4822	1.4858	0.200	27	9	2.3	0.91
3.500	1.4639	1.4675	0.240	24	9	2.0	1.21
3.920	1.4552	1.4588	0.160	20	9	1.7	0.84
5.090	1.4319	1.4354	0.200	25	9	2.1	0.95
6.230	1.4100	1.4134	0.280	24	9	2.0	2.55
6.985	1.3959	1.3993	0.240	14	9	1.2	0.82
8.395	1.3705	1.3739	0.240	23	9	1.9	1.79
9.230	1.3560	1.3594	0.480	23	9	1.9	1.32
0.235	1.3391	1.3424	0.240	58	9	4.9	2.33
1.840	1.3130	1.3163	0.120	52	9	4.4	3.85
2.085	1.3092	1.3124	0.060	41	9	3.5	1.05
4.200	1.2770	1.2801	0.080	15	9	1.3	0.87
3.065	1.2232	1.2262	0.400	30	10	2.6	1.81

**Sample identification PMT-RICARDO-CAFE1**

24-Jul-1996 10:57



**PMT-RCF1.RD**

**PMT-RCF1.DI**

Sample identification: PMT-RICARDO-SiFe1  
 Data measured at: 12-Aug-1996 18:53:00

Diffractometer type: PW1710 BASED

Tube anode: Cu

Generator tension [kV]: 40

Generator current [mA]: 40

Wavelength Alpha1 []: 1.54060

Wavelength Alpha2 []: 1.54439

Intensity ratio (alpha2/alpha1): 0.500

Divergence slit: 1/2

Receiving slit: 0.2

Spinner: OFF

Monochromator used: YES

Start angle [ 2 ]: 2.500

End angle [ 2 ]: 80.000

Step size [ 2 ]: 0.020

Maximum intensity: 707.5600

Time per step [s]: 1.000

Type of scan: STEP

Minimum peak tip width: 0.05

Maximum peak tip width: 1.00

Peak base width: 2.00

Minimum significance: 0.50

Number of peaks: 39

ngle [ 2 ]	d-value 1 [ ]	d-value 2 [ ]	Peak width [ 2 ]	Peak int [counts]	Back. int [counts]	Rel. int [%]	Signif.
.820	10.0178	10.0425	0.060	18	42	2.5	0.51
.320	7.1786	7.1962	0.320	10	32	1.4	0.92
.990	4.2289	4.2393	0.240	56	34	7.9	0.64
.065	4.0253	4.0352	0.200	708	31	100.0	11.49
.395	3.6458	3.6548	0.120	96	26	13.6	1.19
.770	3.2099	3.2178	0.480	13	21	1.8	1.07
.670	3.1112	3.1188	0.080	49	20	6.9	0.72
.375	2.9403	2.9475	0.240	32	18	4.6	2.63
.555	2.8330	2.8400	0.160	59	17	8.4	1.26
.360	2.6837	2.6903	0.160	384	15	54.3	5.27
.470	2.6752	2.6817	0.080	331	15	46.8	0.76
.780	2.5076	2.5137	0.180	328	15	46.3	7.82
.245	2.4765	2.4825	0.280	130	15	18.4	4.05
.550	2.2768	2.2824	0.480	5	11	0.7	0.68
.535	2.2237	2.2292	0.080	10	10	1.4	0.68
.085	2.1952	2.2006	0.080	114	10	16.2	0.51
.770	2.1125	2.1177	0.240	19	10	2.7	0.72
.465	2.0804	2.0855	0.280	19	10	2.7	1.82
.805	2.0212	2.0262	0.200	18	10	2.6	0.59
.065	1.9293	1.9340	0.160	34	10	4.8	0.63
.715	1.8677	1.8723	0.240	35	10	4.9	1.87
.640	1.8351	1.8396	0.100	132	10	18.7	1.17
.755	1.8311	1.8356	0.080	149	10	21.0	0.54

le: PMTRSIFE.DI

13-Aug-1996 10:22

COLA POLITECNICA DA USP

LABORAT. CARACTERIZACAO TECNOLOGICA

Angle [ 2 ]	d-value 1 [ ]	d-value 2 [ ]	Peak width [ 2 ]	Peak int [counts]	Back. int [counts]	Rel. int [%]	Signif.
4.265	1.6891	1.6932	0.100	196	12	27.7	1.45
7.250	1.6079	1.6118	0.240	50	12	7.1	0.98
7.820	1.5934	1.5973	0.200	45	12	6.3	1.62
0.295	1.5338	1.5375	0.480	13	12	1.8	1.71
2.640	1.4819	1.4855	0.120	149	12	21.0	1.56
4.070	1.4522	1.4558	0.060	72	12	10.2	0.58
4.310	1.4474	1.4509	0.080	102	12	14.4	0.51
5.190	1.4299	1.4334	0.400	20	12	2.9	1.51
5.820	1.3990	1.4024	0.240	8	12	1.1	0.55
3.620	1.3666	1.3699	0.480	12	12	1.7	1.47
9.865	1.3452	1.3486	0.320	18	12	2.6	0.81
1.260	1.3223	1.3255	0.080	5	12	0.7	0.56
2.135	1.3084	1.3116	0.160	42	12	6.0	0.86
3.840	1.2823	1.2855	0.400	5	12	0.7	0.54
5.610	1.2567	1.2597	0.160	28	12	4.0	0.79
7.980	1.2243	1.2273	0.280	15	14	2.1	1.21

[Sample identification PMT-RICARDO-SiFe1

13-Aug-1996 10:22

[counts]

625

400

225

100

25

0

PMTRSIFE.RD

PMTRSIFE.DI

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

80

0

20

40

60

e: PMT-R-SF.DI

6-Sep-1996 10:23

ESOLA POLITECNICA DA USP

LABORAT. CARACTERIZACAO TECNOLOGICA

Sample identification: PMT-RICARDO-SiFe2

Data measured at: 6-Sep-1996 5:37:00

Diffractometer type: PW1710 BASED

Tube anode: Cu

Generator tension [kV]: 40

Generator current [mA]: 40

Wavelength Alpha1 []: 1.54060

Wavelength Alpha2 []: 1.54439

Intensity ratio (alpha2/alpha1): 0.500

Divergence slit: 1/2

Receiving slit: 0.2

Spinner: ON

Monochromator used: YES

Start angle [ 2 ]: 2.500

End angle [ 2 ]: 80.000

Step size [ 2 ]: 0.020

Maximum intensity: 441.0000

Time per step [s]: 1.000

Type of scan: STEP

Minimum peak tip width: 0.05

Maximum peak tip width: 1.00

Peak base width: 2.00

Minimum significance: 0.50

Number of peaks: 36

angle [ 2 ]	d-value 1 [ ]	d-value 2 [ ]	Peak width [ 2 ]	Peak int [counts]	Back. int [counts]	Rel. int [%]	Signif.
.370	13.8643	13.8984	0.320	5	62	1.2	0.57
.025	4.0325	4.0424	0.260	376	59	85.3	18.24
.255	3.6666	3.6756	0.060	98	52	22.2	0.59
.890	3.1964	3.2043	0.200	10	41	2.3	0.59
.400	3.1401	3.1479	0.240	28	40	6.4	1.87
.205	2.9565	2.9637	0.060	98	35	22.2	0.51
.390	2.8475	2.8545	0.280	32	31	7.4	2.78
.255	2.6920	2.6986	0.180	416	28	94.4	13.31
.690	2.5137	2.5199	0.200	441	23	100.0	10.36
.120	2.4847	2.4908	0.280	90	22	20.5	3.42
.170	2.4169	2.4229	0.320	6	20	1.4	0.63
.390	2.2857	2.2913	0.240	7	17	1.5	0.82
.945	2.2024	2.2078	0.100	104	16	23.6	1.66
.600	2.1206	2.1258	0.240	12	16	2.6	0.58
.275	2.0890	2.0942	0.160	52	15	11.8	1.30
.870	2.0184	2.0234	0.200	10	15	2.3	0.72
.030	1.9306	1.9354	0.320	19	15	4.4	1.21
.585	1.8724	1.8770	0.120	27	15	6.1	1.36
.545	1.8384	1.8429	0.140	159	15	36.0	3.54
.140	1.6927	1.6968	0.100	207	16	47.0	1.29
.325	1.6873	1.6915	0.100	106	16	24.1	0.74

e: PMT-R-SF.DI

6-Sep-1996 10:23

COLA POLITECNICA DA USP

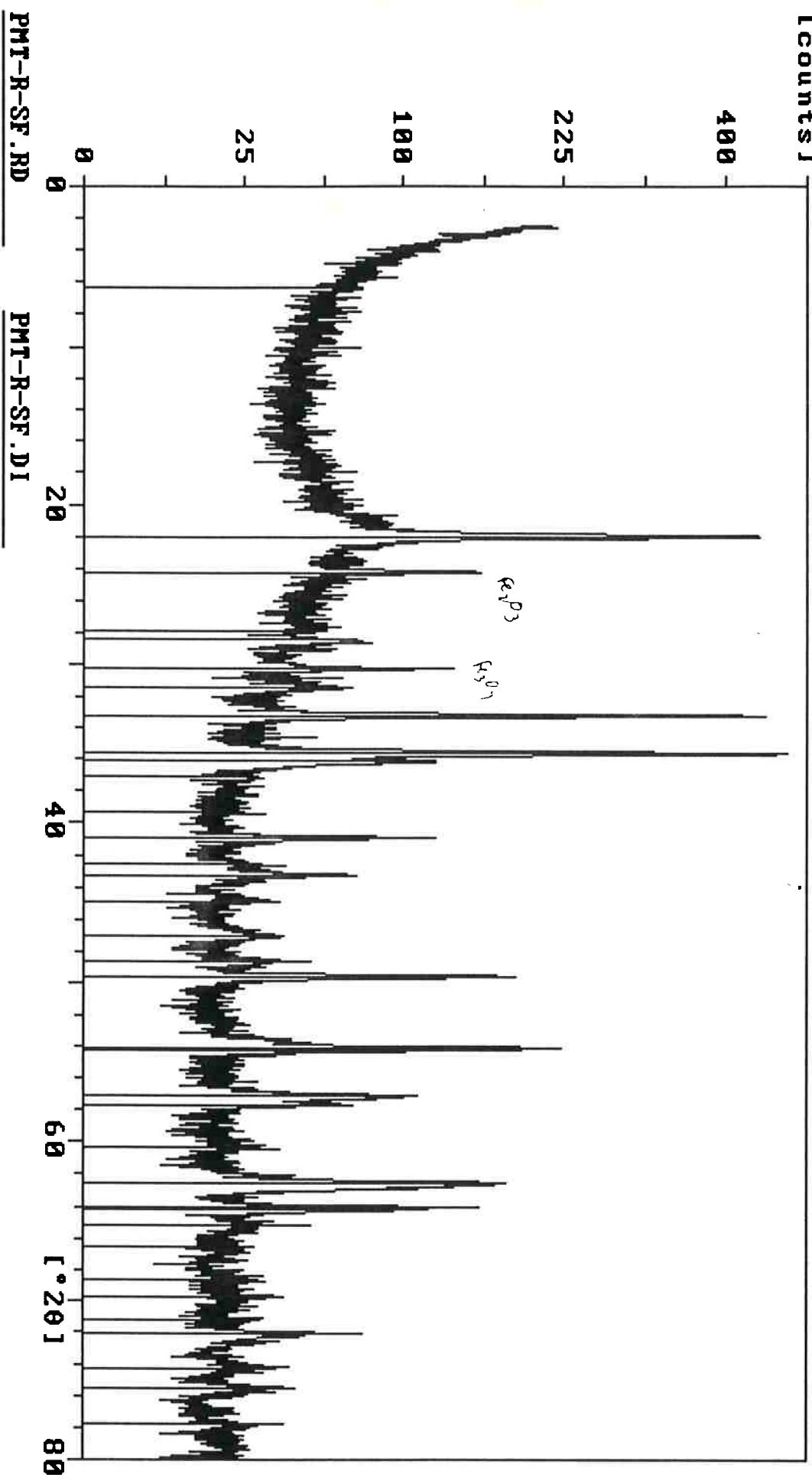
LABORAT. CARACTERIZACAO TECNOLOGICA

angle [ 2 ]	d-value 1 [ ]	d-value 2 [ ]	Peak width [ 2 ]	Peak int [counts]	Back. int [counts]	Rel. int [%]	Signif.
.110	1.6115	1.6155	0.280	76	14	17.2	4.64
.710	1.5962	1.6001	0.200	46	14	10.5	1.53
.400	1.5314	1.5351	0.320	9	14	2.0	0.71
.540	1.4840	1.4876	0.120	156	14	35.4	1.01
.055	1.4525	1.4561	0.080	137	14	31.0	0.68
.205	1.4495	1.4530	0.120	100	14	22.7	0.80
.220	1.4293	1.4329	0.120	22	14	5.0	0.53
.550	1.4040	1.4074	0.960	5	14	1.2	1.08
.565	1.3675	1.3709	0.400	10	13	2.2	0.86
.675	1.3484	1.3518	0.160	20	13	4.6	0.93
.240	1.3226	1.3259	0.240	9	13	2.0	0.54
.055	1.3096	1.3129	0.060	48	12	10.8	0.78
.250	1.2763	1.2794	0.200	16	12	3.6	0.66
.505	1.2581	1.2612	0.120	28	12	6.4	0.54
.790	1.2268	1.2298	0.320	12	14	2.6	0.71

Sample identification PMT-RICARDO-Sife2

$\mu_2 \psi_3$      $\mu_3 \psi_3$   
 $\bar{\mu}_2 \bar{\psi}_3$      $\bar{\mu}_3 \bar{\psi}_3$

6-Sep-1996 10:23



Sample identification PMT-RICARDO-SiFe2

6-Sep-1996 10:23

