# UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

# ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

Bruno Vidal de Almeida

Refratários magnesianos de panela de aciaria: redução da oxidação inicial, formação da fase espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e resistência ao dano por choque térmico.

Lorena

2016

# BRUNO VIDAL DE ALMEIDA

# Refratários magnesianos de panela de aciaria: redução da oxidação inicial, formação da fase espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e resistência ao dano por choque térmico.

Tese de doutorado apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Materiais Convencionais e Avançados.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Vernilli Júnior Co-Coorientador: Prof. Dr. Richard. C. Bradt

Versão reimpressa e corrigida.

Lorena 2016 AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado da Escola de Engenharia de Lorena, com os dados fornecidos pelo autor.

Almeida, Bruno Vidal Refratários magnesianos de panela de aciaria: redução da oxidação inicial, formação da fase espinélio MgAl204 e resistência ao dano por choque térmico. / Bruno Vidal Almeida; orientador Dr. Fernando Vernilli; co-orientador Dr. Richar C. Bradt - ed. reimp., corr. - Lorena, 2016. 227 p. Tese (Doutorado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais na Área de Materiais Convencionais e Avançados) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2016 Orientador: Dr. Fernando Vernilli 1. Choque térmico. 2. Coating. 3. Mgal2o4. . I. Título. II. Vernilli, Dr. Fernando, orient. III. Bradt, Dr. Richar C. , co-orient.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à gentileza do solo fértil e à robustez e força da árvore antiga, aos meus pais: Janete Vidal de Almeida e Valdir Pereira de Almeida.

"... porque em verdade vos digo, se você tiver a fé que uma semente de mostarda possui você poderá dizer para esta montanha: "mova daqui para lá", e ela irá se mover; e para você nada mais será impossível.".

Jesus Cristo, em Mateus 17:20, Bíblia Sagrada.

### AGRADECIMENTOS

À Divindade que em tudo habita.

Aos meus pais, Janete Vidal de Almeida e Valdir Pereira de Almeida, e aos meus irmãos, Evely, Gustavo e Dener, por sempre estarmos juntos e unidos, principalmente ao longo destes últimos dez anos, período do meu ciclo de formação acadêmica e pessoal.

Aos meus familiares, por seus belos exemplos de vida e amizade.

Aos meus amigos e orientadores acadêmicos, Prof. Dr. Fernando Vernilli e Prof. Dr. Richard C. Bradt, por todos os valorosos ensinamentos, os quais não podem ser encontrados em livros.

Aos funcionários e amigos da Escola de Engenharia de Lorena, EEL-USP, e da Universidade do Alabama, UA, pela constante disponibilidade em ajudar.

Aos amigos do Instituto Nacional de Pesquisa (INPE) e da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá (FEG UNESP), pela colaboração técnica oferecida ao decorrer desta tese.

Ao CNPq e a CAPES pela concessão do suporte financeiro desta tese de doutorado.

Aos amigos da República Hospício e da República Pesquisa pela amizade perene. À Aymee Romero dos Santos, pela amizade, força e amor.

Aos amigos do nosso grupo de pesquisa: Dr. Sidney Nascimento Silva, Msc. Elton Silva Neves, Msc. Sara de Carvalho, Msc. José Milton, Msc. Mateus Martini, Msc. Christian Gauss, Msc. Lucas Ramos, Msc. Luiz Fernando Briet, Eng. Luis Gustavo Borges, Eng. Mariana Batista, e aos demais amigos pelas preciosas contribuições.

Aos amigos dos grupos O Despertar do Gigante e Projeto Criança Feliz, por todo crescimento pessoal que me proporcionaram durante minha passagem na EEL-USP.

À Cidade de Lorena, pela receptividade e amizade das pessoas que aqui fazem sua história.

#### RESUMO

ALMEIDA, B. V. **Refratários magnesianos de panela de aciaria: redução da oxidação inicial, formação da fase espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e resistência ao dano por choque térmico. 2016. 227 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2016.** 

A campanha dos refratários magnesianos aplicados como revestimento de trabalho de panelas de aciaria depende da soma de diversos fatores como resistência à corrosão, resistência à oxidação do carbono, estabilidade termomecânica, entre outros. A concepção microestrutural do refratário pode influenciar de forma benéfica ou deletéria no desempenho do refratário in situ. Nesta tese de doutorado os refratários magnesianos comerciais de panela de aciaria foram estudados sob três diferentes aspectos: redução da oxidação prematura do carbono, formação da fase espinélio de alumina e magnésio e resistência ao choque térmico e ao dano por choque térmico. Para reduzir a oxidação precoce do carbono foi desenvolvido um *coating* cerâmico que atua como uma eficiente barreira física, reduzindo o contato do oxigênio da atmosfera de aquecimento com o carbono presente no refratário. Como resultado reduz-se a oxidação prematura do carbono e eleva-se a vida útil do revestimento. A formação da fase espinélio de magnésia e alumina também influencia o desempenho termomecânico destes refratários, principalmente devido ao incremento volumétrico decorrente de sua formação. Nesta tese foram estudados os mecanismos de formação desta fase in situ, demonstrando experimentalmente o caminho preferencial que leva à formação desta fase mineralógica. O comportamento termomecânico dos refratários magnesianos foi determinado em função da resistência ao choque térmico (parâmetros R, R''') e quanto à resistência ao dano por choque térmico (parâmetro R'''' e Rst). Estes parâmetros foram correlacionados com as respectivas características microestruturais destes refratários. Os resultados apresentados por esta tese de doutorado compõe uma importante ferramenta técnica para as indústrias produtoras de aço e de refratários por fornecer subsídio técnico e científico para fundamentar alterações em refratários já existentes e colaborar com o desenvolvimento de novos refratários de engenharia com elevado desempenho e maior vida útil.

Palavras chaves: choque térmico, *coating* e MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

# ABSTRACT

ALMEIDA, B. V. Periclase based refractory of steel ladle: reduction of oxidation, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel formation and termal shock properties. 2016. 227 p. Thesis (Doctor of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2016.

The campaign of magnesium based refractories of steel ladles depends on the sum of many factors, such as corrosion resistance, carbon oxidation resistance, thermomechanical stability, among others. The microstructural conception of the refractory can influence the performance in situ in a beneficially or deleterious way. In this doctoral thesis, the commercial magnesium refractory of steel ladles were studied under three different aspects: reducing the premature oxidation of carbon present into the refractory matrix, formation of the spinel MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and the resistance to thermal shock and thermal shock damage. To reduce the premature oxidation of carbon, it was developed a ceramic coating that acts as an effective physical barrier, reducing the contact of the atmosphere's oxygen with the carbon in the refractory. As a result, the premature oxidation of carbon was reduced and the refractory system's lifespan increased. The formation of the MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel also influences the thermomechanical performance of these refractories, mainly due to increase of volume due to its formation. In this thesis were studied the mechanisms of formation of this phase in situ, experimentally showing the mechanism that leads to the formation of this mineral phase. The thermomechanical behavior of refractories MgO-C, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-C and MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-C was determined according to the thermal shock resistance (R, R'" parameters) and the resistance to thermal shock damage (R'" and Rst parameters). Those parameters were correlated with their respective microstructural characteristics of refractories. The results presented in this doctoral thesis make up an important technical tool for steelworks and refractory industries by providing technical and scientific aid to support changes in existing refractories and collaborate with the development of new refractory engineering with higher performance and longer life.

Key-words: termal shock, coating e MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

# SUMÁRIO

| INTRODUÇÃO   | 15  |
|--|-----|
| OBJETIVO E JUSTIFICATIVAS  | 17  |
| CAPÍTULO 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA                                      | 18  |
| 1.1. INTRODUÇÃO  | 18  |
| 1.2. Produção de aço em uma aciaria Linz-Donawitz (LD)                 | 24  |
| 1.3. Ciclos de panela de aciaria                                       | 25  |
| 1.3.1. Montagem do revestimento refratário                             | 26  |
| 1.3.2. Etapa de aquecimento do revestimento refratário de panelas _    | 27  |
| 1.3.3. Preparação e inspeção da panela                                 | 28  |
| 1.3.4. Resfriamento e demolição do revestimento refratário da panela   | n29 |
| 1.4. Revestimentos refratários de panelas de aciaria                   | 30  |
| 1.5. Matérias primas dos refratários à base de carbono (MC, MAC e AMC) | 32  |
| 1.6. Fase ligante dos refratários MC, AMC e MAC                        | 35  |
| 1.7. Refratário aplicado na de linha de escória em panelas de aciaria  | 37  |
| 1.8. Refratários aplicados na linha de metal em panelas de aciaria     | 39  |
| 1.9. Agentes Antioxidantes   | 40  |
| CAPÍTULO 2. <i>COATING</i> CERÂMICO                                    | 43  |
| 2.1 INTRODUÇÃO   | 43  |
| 2.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA  | 45  |
| 2.2.1 Oxidação do carbono presente na matriz dos refratários           | 45  |
| 2.2.2 Seleção da Fase Ligante do <i>Coating</i>                        | 50  |
| 2.2.3 Mecanismo da ligação fosfórica                                   | 52  |
| 2.2.4 Seleção da Carga Refratária do <i>Coating</i>                    | 55  |
| 2.2.4.1.Argila caulinítica   | 55  |

| 2.2.4.2. Seleção da carga refratária: Agalmatolito                              | 56 |
|---|----|
| 2.2.5 Seleção dos aditivos funcionais   | 56 |
| 2.3 MATERIAIS E MÉTODOS   | 58 |
| 2.3.1. Materiais  | 58 |
| 2.3.2. Métodos  | 58 |
| 2.3.2.1.Estudo de evolução de fases no sistema                                  | 59 |
| 2.3.2.2.Avaliação de transformações termicamente ativadas                       | 60 |
| 2.3.2.3.Teste de estabilidade térmica da carga refratária                       | 60 |
| 2.3.2.4. Avaliação do custo e disponibilidade das cargas refratárias            | 61 |
| 2.3.2.5.Desenvolvimento da fase ligante e da composição final do <i>coating</i> | 61 |
| 2.4 RESULTADO E DISCUSSÃO   | 64 |
| 2.4.1. Análise de evolução das fases mineralógicas por DRX                      | 64 |
| 2.4.2. Análises térmicas  | 72 |
| 2.4.3. Análise estabilidade térmica das cargas refratárias                      | 74 |
| 2.4.4. Avaliação de custo e de disponibilidade das matérias primas              | 75 |
| 2.4.5. Definição da solução ácida   | 76 |
| 2.4.6. Determinação da quantidade de solução ácida                              | 79 |
| 2.4.7. Ajuste do tempo de armazenamento do <i>coating</i>                       | 85 |
| 2.5 CONCLUSÃO   | 88 |
| CAPÍTULO 3: ESTUDO DA FORMAÇÃO DA FASE MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>         | 89 |
| 3.1. INTRODUÇÃO   | 89 |
| 3.2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA  | 91 |
| 3.2.1. Mecanismos de Formação da fase espinélio de alumina e magnésia           | 91 |
| 3.2.2. Estrutura cristalina do espinélio  | 93 |
| 3.2.3. Reações de formação da fase MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>             | 96 |
| 3.2.4. Variação de volume durante à formação da fase espinélio                  | 99 |
|   |    |

| 3.3. MATERIAIS E MÉTODOS  | 102 |
|---|-----|
| 3.3.1. Mecanismo de formação da fase MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>   | 102 |
| <b>3.3.2.</b> Estudo da formação <i>in situ</i> do espinélio MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> em refratários de MAC | 108 |
| 3.4. RESULTADO E DISCUSSÃO  | 110 |
| 3.4.1. Mecanismo de formação da fase MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>   | 110 |
| 3.4.2.Simulação da formação de espinélio MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> in situ                                   | 116 |
| 3.5. CONCLUSÃO  | 121 |
| CAPÍTULO 4: PROPRIEDADES TERMOMECÂNICAS   | 122 |
| 4.1. INTRODUÇÃO   | 122 |
| 4.2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA  | 125 |
| 4.2.1. Geração de tensões em função de gradientes térmicos  | 126 |
| 4.2.2. Distribuição de temperaturas   | 128 |
| 4.2.3. Resistência ao dano por tensões térmicas   | 129 |
| 4.3.3.1. Parâmetros de resistência ao choque térmico  | 130 |
| 4.3.3.2.Parâmetros de resistência ao dano por choque térmico  | 133 |
| 4.2.4. Fatores que afetam a resistência ao choque térmico   | 135 |
| 4.3. MATERIAIS E MÉTODOS  | 137 |
| 4.4. RESULTADO E DISCUSSÃO  | 146 |
| 4.4.1.Caracterização dos refratários dos refratários  | 146 |
| 4.4.1.1.Análise de composição química   | 146 |
| 4.4.1.2.Análise de Massa Específica Real (MER) por Picnometria de Hélio   | 147 |
| 4.4.1.3.Análise da distribuição poros   | 148 |
| 4.4.1.4.Análise Térmica (TG/DSC)  | 153 |
| 4.4.1.5.Evolução das fases mineralógica   | 162 |
| 4.4.1.6.Análise de dilatometria   | 184 |
| 4.4.1.7.Análise microestrutural   | 186 |

| 4.4.1.8.Propriedades mecânicas    | 198 |  |
|-----------------------------------|-----|--|
| 4.4.1.9.Resistência termomecânica | 199 |  |
| 4.5. CONCLUSÃO                    | 215 |  |
| CONCLUSÃO GERAL                   | 217 |  |
| SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS   | 218 |  |
| REFÊRENCIAS                       | 219 |  |

# INTRODUÇÃO

O desenvolvimento e a inovação na área de materiais refratários se tornaram alvo constante de investimento em pesquisa e desenvolvimento (P&D) tanto pelo setor industrial quanto pelo setor acadêmico devido a atual crítica necessidade de reduzir o consumo de insumos e a geração de resíduos em processos produtivos, bem como reduzir os custos operacionais. Dentro da área dos materiais cerâmicos, os maiores esforços concentram-se nos refratários utilizados pela indústria siderúrgica, pois este setor é responsável pelo consumo de aproximadamente 70% do total de refratários produzidos mundialmente (LEE; MOORE, 1998; GARBERS-CRAIG, 2008).

Para se atingir um nível de desenvolvimento industrial de baixo impacto ambiental e que seja capaz de atender a crescente demanda de consumo da população é necessário que haja maiores investimentos no desenvolvimento científico e tecnológico de processos industriais. Desta forma é possível simultaneamente elevar a eficiência de processos e reduzir a geração de resíduos. Entretanto, o custo de implementação e de manutenção de grupos de pesquisa no Brasil é extremamente elevado e poucas empresas exercem este tipo de atividade. Dentro deste contexto, a possibilidade de cooperação científica e tecnológica entre empresas e grupos de pesquisa acadêmicos se revela fundamental, como afirmado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq (RAPINI, 2007).

As principais universidades do estado de São Paulo, como a USP, UNESP, UNICAMP, dentre outras, possuem excelentes centros de pesquisa que podem direcionar parte de seus esforços para solucionar problemas que afligem a sociedade nos dias de hoje. O grupo de pesquisa do Prof. Dr. Fernando Vernilli, EEL-USP, pratica este tipo de atividade de desenvolvimento cooperativo acadêmico/industrial há mais de 20 anos e possui um apreciável histórico de soluções tecnológicas ao sistema produtivo, que geram benefícios econômicos, sociais e ambientais.

Esta tese de doutorado direto foi planejada com a finalidade de gerar subsídio técnico/científico necessário para ajudar a elevar o tempo de vida útil de revestimento refratário magnesiano de panela de aciaria, utilizado para o refino secundário de aço. O aumento da campanha refratária foi estudado sobre três abordagens distintas: redução da

oxidação precoce do carbono na etapa de pré-aquecimento das panelas, determinação do mecanismo de formação do espinélio MA e estudo das propriedades termomecânicas dos refratários de linha de metal e de escória de três diferentes fornecedores que atuam no mercado nacional. Para facilitar a organização do conteúdo deste trabalho, esta tese foi organizada em quatro capítulos: Capítulo 1: Revisão bibliográfica, Capítulo 2: Coating cerâmico, Capítulo 3: Estudo da formação da fase espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> no estado sólido e Capítulo 4: Propriedades termomecânicas.

Os estudos de formação da fase espinélio de alumina e magnésio e os estudos sobre a influência das propriedades microestruturais dos refratários de panela sobre a resistência ao dano por choque térmico foram desenvolvidos em parceria com o coorientador acadêmico desta tese, o Prof. Dr. Richard C. Bradt, da Universidade do Alabama.

Por meio do desenvolvimento desta tese de doutorado foi gerado um material original e inédito especificamente desenvolvido para contribuir com o desenvolvimento técnico/científico do parque industrial brasileiro, especificamente do setor siderúrgico e de produção de refratários do Brasil, visando o aumento de desempenho juntamente com a redução do impacto ambiental associado a esta atividade industrial.

O gasto energético envolvido com o desenvolvimento desta tese de doutorado foi registrado e sua compensação ambiental foi realizada por meio de plantio de árvores nativas na Floresta Nacional de Lorena, FLONA, em parceria com o Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade (ICMBio) e com a Secretaria Municipal de Desenvolvimento e Meio Ambiente da Cidade de Lorena – SP, por meio do Grupo O Despertar do Gigante.

## **OBJETIVO E JUSTIFICATIVAS**

Para reduzir o consumo específico do revestimento refratário magnesiano aplicado em panelas de aciaria é necessário o desenvolvimento de pesquisas científicas que forneçam suporte técnico e científico para subsidiar alterações em refratários já existentes e para subsidiar o desenvolvimento de novos refratários de engenharia com elevado desempenho. Esta tese de doutorado foi desenvolvida com a finalidade de compreender e correlacionar os fatores microestrurais inerentes ao sistema refratário de trabalho de panelas de aciaria, que impactam diretamente sobre a durabilidade em serviço.

Nesta tese foi avaliado o desempenho de revestimentos refratários de panelas de aciaria de linha de escória de magnésia-carbono (MgO-C, MC), e os de linha de metal de alumina-magnésia-carbono (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-C, AMC) e de magnésia-alumina-carbono (MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C, MAC) de três fornecedores que atuam no Brasil (empresas A, B e C) frente à oxidação, formação de fases expansivas (espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) e resistência ao dano por choque térmico. O efeito combinado destes fatores possui forte impacto sobre a vida útil do revestimento refratário de panelas de aciaria. Alguns fenômenos deletérios começam a atuar precocemente na etapa de pré-aquecimento das panelas, devido à oxidação do carbono decorrente do processo de aquecimento, e se desenvolvem ao longo da campanha do revestimento do equipamento, prejudicando a durabilidade destes refratários.

Em síntese, esta tese de doutorado foi desenvolvida para atender os seguintes objetivos específicos:

a) Desenvolvimento de um novo *coating* cerâmico para proteção contra oxidação precoce do carbono do revestimento refratário, que mantenha a proteção até 1200 °C.

 b) Estudo dos fatores envolvidos com a formação da fase espinélio de alumina e magnésio, e

c) Estudo comparativo sobre o desempenho termomecânico de revestimentos refratários magnesianos comerciais atualmente utilizados em panelas de aciaria no Brasil;

# CAPÍTULO 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

# 1.1. INTRODUÇÃO

O aço é considerado um dos insumos de maior importância econômica ao desenvolvimento e à manutenção dos mercados internacionais. Desde que a revolução industrial se instaurou em meados do século XIX, o domínio do conhecimento e dos recursos naturais necessários para a produção de aço em larga escala tem sido um fator fundamental ao fortalecimento e a hegemonia de economias. A produção de aço também é um dos fatores responsáveis pelo surgimento e desenvolvimento de novas economias no mercado mundial.

A participação chinesa no mercado siderúrgico mundial foi um importante marco de mudanças da filosofia de produção de aço dos tradicionais complexos siderúrgicos existentes. O aço produzido pela China chegou ao mercado com elevada competitividade econômica (devido aos seus *questionáveis baixos custos de produção*) mudando assim as dinâmicas de equilíbrio do setor siderúrgico (LAVORATO, 2010).

Para manter a competitividade, os produtores tradicionais foram obrigados a investir na modernização dos seus métodos de produção com o objetivo de reduzir o preço do produto final. Grande parte dos esforços de investimento em pesquisa, desenvolvimento e inovação foram direcionadas para reduzir os custos associados com matérias-primas, insumos, gastos energéticos, campanhas de fornos (refratária e mecânica), geração de resíduos, reutilização de resíduos, dentre outras medidas.

O revestimento refratário possui um papel fundamental nos equipamentos envolvidos com a produção de aço. Este material de engenharia pode ser classificado como habilitador de diversos processos industriais (LEE; MOORE, 1998). A corrosão e o consumo do revestimento refratário são inevitáveis, porém podem ser atenuados. Para elevar o desempenho os refratários devem possuir estabilidade química e física ideais ao processo no qual estão inseridos, desta forma é possível elevar a campanha e favorecer a limpidez do metal em processamento.

Inevitavelmente, todo volume de refratário consumido migra para a mistura metal/escória líquidos. As partículas de refratário podem ser solubilizadas na escória de

processo ou ainda podem gerar inclusões de partículas sólidas no aço produzido, reduzindo a qualidade do produto final obtido (JUSTUS et al., 2005; SILVA et al., 2005).

Desde 1980 as panelas de aciaria tem sido alvo de constantes estudos visando melhorar o desempenho da campanha de seu revestimento refratário, com a finalidade de reduzir os custos associados com a manutenção deste equipamento e aumentar sua disponibilidade à aciaria (QUINTELA et al., 2001; AKSEL et al., 2004; AUVRAY; GAULT; HUGER, 2007).

Anteriormente a este período, as panelas de aciarias não possuíam grande notoriedade, pois eram usadas majoritariamente como vasos de transporte do metal líquido na aciaria. Com a crescente demanda do mercado consumidor por novos tipos de aço com elevado desempenho, principalmente os aços com baixo teor de carbono, houve a inserção de novos processos no refino secundário para produzir os aços especiais. Assim, as panelas de aciaria passaram a ser utilizadas como um importante reator móvel na metalurgia do aço, tornando este equipamento indispensável à produção do aço de alta qualidade (FERREIRA, 2000).

Com o início da utilização da panela nas novas rotas de produção de aço houve um aumento significativo do tempo de residência do aço líquido no interior das panelas de aciaria, fato que gerou dois tipos de problemas imediatos: aumento do consumo específico do refratário e perda de carga térmica do banho líquido (RESENDE et al., 2000).

Para solucionar o problema das baixas temperaturas do aço no final do ciclo da aciaria devido às perdas térmicas, houve um aumento médio de 50 °C na temperatura de vazamento do aço pelo conversor LD (KASAI, 1994; RESENDE et al., 2000).

O aumento do tempo de residência e o aumento da temperatura do aço líquido trouxe um novo quadro de exigências físico-químicas ao revestimento refratário. O revestimento passou a sofrer ataques mais agressivos pela escória e metal líquidos e também passou a sofrer ciclagens térmicas mais intensas, além das próprias solicitações mecânicas inerentes ao processo de produção do aço.

Atualmente o conjunto refratário que possui melhor desempenho para ser aplicado no revestimento de trabalho das panelas de aciaria é composto por dois refratários: magnésia-carbono, MgO-C (MC), aplicado como revestimento de trabalho da linha de escória; e alumina-magnésia-carbono, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-C (AMC), ou magnésia-alumina-carbono, MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C (MAC), aplicados no revestimento de trabalho da linha de metal.

Existe ainda uma camada refratária de segurança localizada entre a carcaça metálica e o revestimento de trabalho, composto por refratários aluminosos ( $Al_2O_3$ -SiO<sub>2</sub>). Este equipamento possui em média 3,5 m de altura, na parte interna possui diâmetro superior de 2,5 m e diâmetro inferior de 2,0 m com formato de tronco cônico invertido, Figura 1.





Fonte: Adaptado de (MARTINI, 2011).

A resistência mecânica do revestimento refratário é intimamente dependente da integridade estrutural do conjunto refratário (bom ajuste dos tijolos no interior da panela) e da integridade microestrutural do próprio tijolo refratário. Os processos de fratura em refratários, assim como na grande classe dos materiais cerâmicos são de natureza frágil. Quando ocorrem processos de nucleação e crescimento de trinca a fratura propriamente dita pode ocorrer de forma catastrófica, podendo ocasionar graves acidentes na linha de produção.

Numa aciaria do porte da Usina Presidente Vargas da CSN, Volta Redonda – RJ, as panelas de aciaria transportam em média 220 toneladas de metal líquido a uma temperatura à cerca de 1550 °C. Se durante o ciclo de produção de aço houver falhas no revestimento refratário, como o surgimento de trincas que permitam a infiltração de metal líquido, haverá o rompimento da carcaça metálica seguida do vazamento do metal líquido contido no interior da panela para o ambiente da aciaria, gerando acidentes com elevado grau de risco, Figura 2.

O acidente mostrado na Figura 3 aconteceu durante o período de acompanhamento técnico dos ciclos de panela de aciaria pelo autor desta tese, em uma aciaria brasileira. Durante o recebimento do metal líquido ocorreu uma falha catastrófica do revestimento do fundo da panela, e assim o metal líquido atingiu a carcaça metálica da panela levando ao colapso deste sistema de contenção. Todo o metal líquido que havia sido transferido para a panela vazou na área do conversor LD, gerando um momento de grande tensão no local. Após o vazamento do metal líquido a área foi interditada por quatro dias, gerando um grande prejuízo econômico pelas perdas materiais e principalmente devido ao lucro cessante. Por sorte, não houve vítimas humanas neste acidente.

Figura 2 – Ilustração de acidentes em panelas de aciaria ocorridos durante o ciclo de produção de aço.



Fonte: Próprio autor.

**Figura 3** – Falha catastrófica do revestimento refratário de uma panela de aciaria durante o recebimento de metal líquido no conversor LD.



### Fonte: Próprio autor

No final da campanha refratária de uma panela de aciaria é realizada a demolição total do revestimento refratário e então é reperfilado um novo revestimento refratário, sendo necessário para uma panela com capacidade de 22 ton de aço aproximadamente 90 toneladas de refratários. A quantidade de sucata refratária gerada neste processo varia em função do perfil de desgaste do revestimento e da espessura de segurança adotada pela siderúrgica. Em média gera-se cerca de 40 toneladas de resíduo refratário acumulado por panela demolida (somando reparos parciais e totais). Uma aciaria de usina integrada de grande porte possui cerca de 20 panelas operando no ciclo produtivo e pode chegar a gerar cerca de 6.400 toneladas de sucata refratária de panela de aciaria por ano, valor que representa 58% de sua produção de sucata total por ano.

Para que a panela após o reperfilamento possa entrar no ciclo é realizada uma etapa de pré-aquecimento do revestimento refratário antes de retornar a panela ao ciclo produtivo com a finalidade de atenuar a perda de carga térmica do metal líquido e reduzir o surgimento de tensões termomecânicas no revestimento refratário. Tradicionalmente o aquecimento é realizado por queimadores a gás que atuam por radiação/condução ou por aquecimento simultâneo de convecção/radiação/condução de calor, sendo que este último é o método mais eficiente e moderno de aquecimento, popularmente chamado de "aquecimento convectivo" (ALMEIDA et al., 2013).

Operacionalmente nas siderúrgicas brasileiras, as panelas são aquecidas a uma taxa que varia de 100 a 250 °C/h da temperatura ambiente até aproximadamente 1100 °C. Ao chegar nesta temperatura o revestimento é mantido em isotérma de 6 a 10 horas, dependendo da prática operacional que a aciaria adota e também em função das recomendações técnicas fornecidas pelos fabricantes destes refratários.

Uma série de variáveis intrínsecas e extrínsecas aos refratários influencia a qualidade final do aquecimento atingido (FERREIRA, 2000). Como fatores intrínsecos ao revestimento refratário podemos citar o desenho composicional do refratário, a qualidade das matérias primas, a homogeneidade da dispersão dos elementos constituintes, a coesão entre agregados e a matriz refratária, presença e quantidade de microtrincas e de trincas (resultantes do método de produção dos refratários), quantidade presente de espinélio, entre outros (VERNILLI et al., 2012). Este conjunto de elementos varia largamente em função da empresa que produz o refratário.

Quanto as variáveis extrínsecas, a natureza do método de aquecimento adotado (radiação ou convecção) possui elevada responsabilidade sobre a condição mecânica residual do revestimento, bem como as práticas operacionais adotadas pela aciaria durante a etapa de aquecimento (ALMEIDA et al., 2013).

O método de aquecimento, por exemplo, deve ser idealmente capaz de aquecer todo o revestimento refratário de forma homogênea, com a mesma taxa de aquecimento desde o topo até o fundo da panela, fazendo com que as isotermas de face quente caminhem uniformemente no sentido da carcaça metálica, gerando um perfil de aquecimento preferencialmente uniforme.

Os objetivos da etapa de aquecimento do revestimento podem ser resumidos sob os seguintes aspectos: a) fornecer carga térmica suficiente para aquecer todo conjunto do revestimento refratário da panela, para evitar futuros decaimentos anômalos da temperatura de processamento do aço líquido; b) aquecer de forma homogênea todo o revestimento refratário, para reduzir o surgimento de tensões termomecânicas críticas, e c) realizar o aquecimento da válvula de vazamento do metal líquido e da sede do *plug* de argônio.

Se uma panela com um perfil térmico heterogêneo (resultante de um ciclo de aquecimento inadequado) entrar em operação e receber o metal líquido do conversor LD, haverá o surgimento de elevadas tensões termomecânicas que podem propiciar a nucleação de microtrincas e/ou o crescimento de trincas já existentes, reduzindo assim a resistência mecânica original do revestimento refratário de forma precoce, prejudicando a campanha do equipamento.

Em contrapartida, durante o aquecimento dos revestimentos refratários novos de panelas de aciaria ocorre a oxidação precoce do carbono presente na matriz destes refratários (KOH et al., 2001; FAGHIHI-SANI; YAMAGUCHI, 2002; ASLANOLU, 2011). Para prevenir a oxidação precoce do carbono é necessário que haja à formação de uma barreira, que reduza o acesso do oxigênio presente na atmosfera de aquecimento ao carbono presente na matriz refratária.

## 1.2. Produção de aço em uma aciaria Linz-Donawitz (LD)

O ciclo de produção de aço em uma aciaria Linz-Donawitz (LD), Figura 4, pode ser dividido em três etapas básicas:

a) Refino Primário: nesta etapa ocorre o refino do ferro-gusa. O conversor LD é carregado com sucata metálica sólida e recebe o ferro gusa líquido, oriundo do alto-forno via carro-torpedo ou panela de gusa. O conversor injeta oxigênio com alta velocidade no banho, forçando a oxidação de elementos como o carbono, silício, manganês e fósforo. No final do sopro, o aço é vazado em panelas e segue para o refino secundário;

b) Refino Secundário: resume-se no ajuste fino de composição química do aço líquido, ocorrendo geralmente em atmosfera redutora com acerto de temperatura. O refino secundário é composto: forno panela (FP), que realiza aquecimento por meio de energia elétrica, desgaseificador a vácuo (RH), que elimina elementos indesejáveis como o hidrogênio, nitrogênio e carbono, e estação de borbulhamento de argônio (EB), que produz aços mais elaborados do que os produzidos pela rota direta. Ao final do refino secundário o aço segue para o lingotamento;

c) Lingotamento do aço: é a etapa de solidificação do aço líquido. Esta solidificação pode ser realizada de duas formas distintas: pelo lingotamento convencional e pelo lingotamento contínuo.



**Figura 4** – Processo de produção de aço em aciarias LD, com detalhamento dos equipamentos envolvidos em cada etapa deste processo.

Fonte: (CHRIST, 2001).

A panela de aciaria é um equipamento que possui elevada importância no ciclo de produção do aço, após o vazamento do conversor LD todas as etapas subsequentes são realizadas por intermédio da panela de aciaria. As panelas são usadas como reatores versáteis, onde são realizadas as operações de homogeneização, desoxidação, dessulfuração, além de ajustes químicos e térmicos no metal líquido (KASAI, 1994; RESENDE et al., 2000; CHRIST, 2001).

### **1.3.** Ciclos de panela de aciaria

A descrição do ciclo das panelas de aciaria foi baseada no acompanhamento técnico realizado pelo autor desta tese nos processos de aciaria de três usinas siderúrgicas brasileiras: Usina Presidente Vargas, UPV-CSN, em Volta Redonda – RJ, Usina Thyssenkrupp CSA em Itaguaí, RJ e na Usina Gerdau Açominas em Ouro Branco – MG. Cada período de acompanhamento levou cerca de quinze dias e foram viabilizados pela empresa de aquecimento de fornos Thermojet do Brasil e pela Fundação de Apoio à Ciência, Tecnologia e Educação, FACTE, por intermédio do Prof. Dr. Fernando Vernilli.

Este período de acompanhamento técnico foi realizado com a finalidade de compreender o complexo cenário de produção de aço em aciaria de usina integrada e também para identificar os principais tipos de problemas que ocorrem nos sistemas refratários de panelas de aciaria.

O ciclo de panelas de aciaria é composto por uma sequência de operações que podem ser agrupadas em duas etapas principais: a) tempos de panela com aço líquido e b) tempos de panela sem aço líquido (BRUCH, 2012). O período de tempo sem aço pode ser subdividido em: a) tempo de manutenção mecânica e refratária; b) tempo de aquecimento, e c) tempo de espera para o vazamento do metal líquido. Os tempos de vazamento e de lingotamento podem ser considerados como tempos mistos entre panela cheia e panela vazia. A Figura 5 representa um fluxograma esquemático das zonas no ciclo de produção de aço em uma aciaria LD.



Figura 5 – Representação esquemática das possíveis rotas de produção de aço em uma aciaria LD.

Fonte: (LOPES, 2007).

# 1.3.1. Montagem do revestimento refratário

A montagem dos revestimentos refratários de segurança e de trabalho é uma etapa que deve ser realizada com muito critério e exige a presença de profissionais com grande experiência neste tipo de serviço. O revestimento refratário é montado a partir da soleira (base da panela) até a região da borda superior da panela (topo).

Os tijolos possuem diversos formatos com variados ângulos de cunha, a fim de se obter uma estrutura coesa. Um elevado grau de coesão entre os tijolos é necessário para evitar penetração de escória e metal líquidos pelas juntas dos refratários. Em algumas aciarias é usada uma massa refratária entre as juntas dos blocos para reduzir a possibilidade de existir caminhos preferenciais de penetração do metal líquido. A Figura 6 mostra o reperfilamento de um revestimento refratário de trabalho de uma panela de aciaria.



Figura 6 – Etapa de montagem do revestimento refratário de trabalho de uma panela de aciaria.

Fonte: adaptado de (MARTINI, 2011).

#### 1.3.2. Etapa de aquecimento do revestimento refratário de panelas

O aquecimento do revestimento refratário de panelas de aciaria é uma etapa fundamental que ajuda a elevar a eficiência do ciclo de produção de aço. A utilização de panelas com revestimento refratário e com elevado encharque térmico ajuda a reduzir o retorno de aço para reaquecimento. O retorno de aço geralmente ocorre quando o aço líquido atinge temperaturas insuficientes para ocorrer o lingotamento. Em casos extremos pode chegar a ocorrer solidificação do metal no interior da panela, resultando na demolição completa do revestimento refratário e o sucateamento de carga metálica.

Além disso, o aquecimento também é responsável por atenuar a ocorrência de choque térmico proveniente da diferença de temperatura entre a carga líquida, metal e escória, com o material refratário. Quando o metal líquido (~1600 °C) é vertido na panela ocorre um choque térmico imediato de aproximadamente 500 °C. Se o processo de aquecimento prévio da panela for insuficiente ou heterogêneo será criado um estado complexo e heterogêneo de tensões térmicas, podendo gerar uma massiva nucleação e crescimento de trincas no revestimento refratário, fato que poderá comprometer a sua integridade estrutural.

Habitualmente, existem algumas situações nas quais é necessário realizar o aquecimento do revestimento refratário nas aciarias: a) após a montagem inicial da panela;

`b) após reparo parcial (como por exemplo, o reparo da linha de escória ou do bico de vazamento), e c) perda da capacidade de ciclo térmico. Esta última ocorre quando uma panela que já está operando no ciclo de produção ultrapassa o tempo limite de espera entre o último lingotamento ocorrido e o próximo recebimento de metal líquido do conversor. Geralmente este intervalo de tempo de tolerância oscila de 60 a 90 minutos, dependendo da aciaria.

Algumas aciarias adotam o uso de tabelas com tempos de aquecimento determinados em função da condição operacional da panela, sendo que sua concepção é baseada em dados empíricos. A Tabela 1 mostra as condições adotadas em uma siderúrgica brasileira.

Tabela 1 – Tempo médio de aquecimento de acordo com a situação da panela.

| Condição Operacional                                | Tempo de Aquecimento |
|---|----------------------|
| Após reparo geral (todo o revestimento refratário)  | 18 horas             |
| Após reparo parcial (apenas refratário de trabalho) | 16 horas             |
| Após reparo localizado (linha de escória)           | 10 horas             |
| Perda de ciclo ( $90 < t < 150 \text{ min}$ )       | 2 horas              |
| Perda de ciclo (150 < t < 330 min)                  | 3 horas              |
| Perda de ciclo (t $>$ 330 min)                      | 8 horas              |

\*t = tempo de espera da panela vazia no processo, sem aço líquido.

Fonte: adaptado de (MARTINI, 2011).

# 1.3.3. Preparação e inspeção da panela

A inspeção da panela e de seus componentes como válvula gaveta e outros é a última etapa na qual é possível detectar irregularidades no sistema que podem comprometer a segurança operacional do ciclo produtivo, Figura 7. Geralmente, a preparação e inspeção dos componentes da panela são realizadas em triplicata por equipes diferentes. A última avaliação é feita pelo grupo com maior experiência, a seta branca na Figura 7 mostra a posição de uns dos operadores do grupo de inspeção da panela.

A integridade do revestimento refratário de trabalho, do *plug* de argônio e do mecanismo da válvula gaveta é avaliada nesta etapa de inspeção. Nas panelas que já estão em operação, além das inspeções citadas, é retirado o metal e a escória remanescente da corrida anterior de aço. Se alguma anomalia for identificada a panela imediatamente é retirada do ciclo de produção e direcionada a área de reparos. No final desta etapa de inspeção e preparação a panela está liberada para o ciclo de produção do aço.

**Figura 7** – Operação de inspeção e preparação da panela de aço de uma aciaria sendo realizada por um dos membros do grupo especializado.



Fonte: Próprio autor.

# 1.3.4. Resfriamento e demolição do revestimento refratário da panela

As panelas são direcionadas ao resfriamento quando é necessário realizar reparo parcial, localizado ou geral do revestimento refratário ou ainda quando é necessário efetuar manutenção mecânica na panela. Geralmente as panelas chegam para a área de resfriamento com temperaturas por volta de 1200 °C e devem ser resfriadas até temperaturas inferiores a 40 °C, dependendo da norma de segurança vigente na aciaria.

As panelas que vão passar apenas por reparo parcial ou localizado devem ser resfriadas lentamente ao ar. As panelas que passarão por reparo geral podem sofrer resfriamentos rápidos com ventiladores. Nos casos de reparo total é associado o uso de névoa de água aos ventiladores para reduzir o tempo total gasto com o processo de resfriamento.

Em aciarias com bom desempenho, a campanha refratária de uma panela geralmente oscila de 100 a 120 ciclos de produção de aço. As panelas em operação com mais de 100 ciclos concluídos são colocadas em posições de alerta e por critério de segurança não percorrem ciclos de produção de aço de alto fator de ataque ao revestimento refratário, como as rotas forno panela (FP) e desgaseificador à vácuo (RH). As panelas com vida superior a 100 ciclos são mantidas para rotas diretas e para rota estação de borbulhamento (EB). Geralmente o tempo envolvido com o resfriamento/demolição/refratamento é de aproximadamente 72 horas.

# 1.4. Revestimentos refratários de panelas de aciaria

As solicitações de trabalho dos refratários de panela de aciaria ocorrem em elevadas temperaturas e geram um complexo estado de solicitações, como por exemplo: tensões mecânicas e termomecânicas, erosão e corrosão por gases quentes e por materiais líquidos (metal e escória) (RESENDE et al., 2000; ANDREEV; HARMUTH, 2003).

Estes refratários são expostos a grandes gradientes térmicos que ocorrem em função das seguintes etapas operacionais: a) aquecimento inicial de panelas com revestimentos novos (aquecimento controlado de temperatura ambiente até 1100 °C); b) durante o recebimento do aço líquido ( $\Delta T \sim 500$  °C); c) no vazamento do metal líquido no molde do distribuidor ( $\Delta T \sim 800$  °C), e d) durante reparos parciais para manutenção mecânica ou para reparos do revestimento da linha de escória ( $\Delta T \sim 800$  °C).

A evolução dos revestimentos refratários de panelas de aciaria é relatada em meados de 1950 quando se iniciou o uso de refratários dolomíticos ligados por piche, aplicados em fornos básicos de oxigênio (BOF) e também para panelas de aciaria. As campanhas destes revestimentos refratários foram substancialmente prolongadas quando houve o início do uso de cargas de finos de magnésia (KASAI, 1994). Em 1970 os refratários de magnésia-crômia queimados e impregnados se tornaram os refratários padrões para a zona de impacto dos fornos, dando início ao uso de refratários magnesianos no BOF. Em 1980, houve o desenvolvimento dos refratários magnesianos ligados por

grafite, contendo alto teor de carbono. Posteriormente houve a adição de antioxidantes para prevenir a oxidação prematura do carbono (EWAIS, 2004; SCHACHT, 2004).

Em 1990 houve o início do uso de grãos mistos dos tipos eletrofundidos e sinterizados de magnésia com maiores tamanhos relativos de cristalitos, junto com o uso de fontes de magnésia de maior pureza. Estas alterações promoveram melhorias no desempenho destes refratários, principalmente quanto à resistência a corrosão (KASAI, 1994).

Existem dois grupos principais de revestimentos utilizados atualmente como refratários de panelas de aciaria: os magnesianos e os dolomíticos. Os revestimentos dolomíticos são usados majoritariamente em aciarias elétricas. Já os revestimentos magnesianos são majoritariamente aplicados nas aciarias de usinas integradas.

Nesta presente tese foram avaliados os refratários magnesianos aplicados na linha de metal e na linha de escória de panelas de aciaria de usinas integradas. Os refratários da linha de escória são da classe MgO-C (MC) e os refratários da linha de metal são da classe Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-C (AMC) e da classe MgO- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C (MAC). A Tabela 2 mostra a composição química típica destes refratários (QUINTELA et al., 2001).

| Composição química segundo o fabricante (% em p |                                |           |                  |         |  |  |
|---|--------------------------------|-----------|------------------|---------|--|--|
| Refratário                                      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO       | SiO <sub>2</sub> | C total |  |  |
| AMC   | 70,0-80,0                      | 11,0-20,0 | 2,50             | 7,50    |  |  |

80,0

80,0 - 95,0

Tabela 2 - Composições típicas dos refratários AMC e MC.

10,0

\_

MAC

MC

Fonte: adaptado de (QUINTELA et al., 2001; SAHIN; AKSEL, 2012).

Estas três subclasses de refratários possuem em sua matriz um elevado teor de grafite (carbono), o qual é responsável por elevar a condutividade térmica da matriz e por reduzir a molhabilidade do refratário pela escória. O grafite também é responsável por promover resistência mecânica a estes refratários, uma vez que compõe a fase continua que mantem o sistema unido (matriz e agregados). A integridade física do refratário é diretamente proporcional à preservação da fase ligante (YURKOV et al., 1997; EWAIS, 2004; ROCHA et al., 2010).

**TiO<sub>2</sub>** 1,80

\_

10

5, 0 - 20, 0

A presença do carbono é benéfica em diversos aspectos aos sistemas de revestimento refratário dos equipamentos de aciarias, principalmente no conversor LD e na panela de aciaria. O carbono reduz a molhabilidade entre a escória de processo e o revestimento refratário, que por sua vez reduz o grau de infiltração e de corrosão deste revestimento (EWAIS, 2004). O carbono também promove um aumento na resistência ao dano por choque térmico, pois simultaneamente eleva a condutividade térmica e diminui a expansividade térmica (YAMAGUCHI, 1986; FAGHIHI-SANI; YAMAGUCHI, 2002).

A presença de carbono no refratário reduz substancialmente o grau de infiltração de escórias de processos, sendo capaz de reduzir a infiltração em até uma ordem de grandeza (KOH et al., 2001; EWAIS, 2004; SCHACHT, 2004; GOKCE et al., 2008).

Um dos fatores decisivos e que limitam a aplicabilidade de refratários que contêm carbono é a velocidade da oxidação deste componente, fato que torna inviável sua utilização em diversas situações, como pode ser visto no Capítulo 2 desta tese.

Geralmente nesta classe de refratários o carbono é o componente majoritário que compõe a matriz, desta forma a perda do carbono resulta na inevitável perda de coesão na matriz do refratário fragilizando-o. Devido à estas características, seu uso é restringido a locais onde o ambiente é redutor com baixas pressões parciais de oxigênio, como por exemplo: conversores, fornos a arco elétrico e panelas de aciaria (EWAIS, 2004; SADRNEZHAAD; BAGHERI; MAHSHID, 2011).

# 1.5. Matérias primas dos refratários à base de carbono (MC, MAC e AMC)

O processo de produção dos refratários MC, AMC e MAC segue a tradicional rota de produção de refratários baseados em carbono. A seleção das matérias-primas é fundamental para obter produtos refratários de elevado desempenho. A presença de impurezas na matéria-prima pode ocasionar prejuízos quanto à funcionalidade do revestimento em serviço, pois estas impurezas podem resultar na formação de fases de baixo ponto de fusão que reduzem a refratariedade do revestimento, comprometendo a resistência à corrosão dos refratários. Estas impurezas podem ser elementos com elevada atividade química e/ou óxidos de baixa estabilidade térmica, que facilitam a penetração de metais líquidos e de escórias de processo (FRASSON; PILEGGI; PANDOLFELLI, 2005).

Nestes refratários as impurezas não estão presentes de forma aleatória. Parte destas impurezas podem ser previstas no diagrama pseudo ternário composto pela cálcia, magnésia e sílica. O óxido de cálcio, CaO, e a sílica, SiO<sub>2</sub>, são as duas principais impurezas associadas à magnésia. A relação massa/massa CaO/SiO<sub>2</sub> é fundamental para determinar quais fases estarão presentes no equilíbrio neste sistema. Esta taxa correlaciona à formação de fases sólidas juntamente com o desenvolvimento de fases líquidas. No tijolo refratário, geralmente estas fases de equilíbrio estão situadas nos pontos triplos entre os agregados de MgO e nos contornos destes agregados (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1953; CUNHA-DUNCAN; BRADT, 2004).

Nas matérias primas dos refratários MC, MAC e AMC quando a razão mássica CaO/SiO<sub>2</sub> (dada em peso) for maior que 2,80, ocorre a presença das fases silicato tricálcico, 3CaO.SiO<sub>2</sub>, em equilíbrio com cálcia livre, CaO. A cálcia livre é indesejável neste sistema, pois possui elevada tendência de hidratar, Figura 8 e Figura 9, por outro lado ocorre formação de fase líquida apenas em temperaturas superiores a 1850 °C, não oferecendo danos à refratariedade do sistema, tendo em vista que a temperatura do processo de aciaria ocorre por volta de 1550 °C (YURKOV et al., 1997; CUNHA-DUNCAN; BRADT, 2004).

Figura 8 – Diagrama de fase pseudo-ternário sílica-cálcia-alumina, composição dada em porcentagem em peso.



Fonte: Adaptado de (LEVIN; ROBBINS; MURDIE, 1964).



**Figura 9** – Diagrama de fase pseudo-quaternário do sistema magnésia-alumina-cálcia-sílica, corte na composição fixa de magnésia de 10% em peso.

Fonte: adaptado de (LEVIN; ROBBINS; MURDIE, 1964).

Quando a relação CaO/SiO<sub>2</sub> é menor que 2,80, mas superior a 1,87, a fase ligante do refratário possuirá as fases silicato tricálcico e dicálcico,  $3CaO.SiO_2$  e  $2CaO.SiO_2$ , respectivamente. Esta combinação reduz a temperatura de formação de líquido para  $1790^{\circ}$ C, que ainda é uma temperatura com considerável margem de segurança operacional para panelas de aciaria (CUNHA-DUNCAN; BRADT, 2004).

Quando esta relação se encontra entre 1,40 e 1,87, coexistirão no equilíbrio as fases silicato dicálcico, 2CaO.SiO<sub>2</sub>, e mervinita, 3CaO.MgO.2SiO<sub>2</sub>, ambas presentes na fase ligante do refratário. Frente ao aquecimento, os primeiros líquidos se formarão próximos à isoterma de 1575 °C, temperatura muito próxima à temperatura média de processo, gerando uma condição de risco ao sistema refratário (LEE; MOORE, 1998).

Se a relação CaO/SiO<sub>2</sub> estiver entre 0,93 e 1,40, coexistirão no equilíbrio as fases mervinita e monticelita, CaO.MgO.SiO<sub>2</sub>. Caso a razão fique abaixo de 0,93 ocorrerá à formação das fases monticelita e forsterita, Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, com temperatura de formação de líquido inferior à 1500 °C, ligeiramente inferior à temperatura de processo, habilitando assim a coexistência de fase líquida nos contornos dos agregados do refratário (CUNHA-DUNCAN; BRADT, 2004).
Nos refratários MAC e AMC o teor de sílica livre no sistema também pode ser danoso à refratariedade do sistema. O teor de sílica livre neste sistema reduz a refratariedade do refratário. Na ausência de sílica livre no sistema, a fase de menor refratariedade possível possui ponto de fusão de 1850 °C, superior a temperatura de processo. Desta forma, é possível afirmar que a presença de sílica livre neste sistema reduz a refratariedade do produto final.

Estas relações ilustram a importância da etapa de seleção e classificação da matéria prima e principalmente mostram a importância das fases mineralógicas presentes nesse sistema. As fases presentes possuem impacto direto sobre a refratariedade do sistema, e consequentemente na vida útil deste revestimento (YURKOV et al., 1997). A formação de fase liquida no refratário abaixo da temperatura de processo é altamente indesejável, pois a além de reduzir imediatamente a refratariedade, favorece a cinética das reações de degradação do refratário (reações no estado líquido, ao invés de reações no estado sólido). (YURKOV et al., 1997).

## 1.6. Fase ligante dos refratários MC, AMC e MAC

Derivados do petróleo como alcatrões e piches são os materiais tradicionalmente utilizados como fontes de carbono para a fase ligante em refratários. Porém devido aos danos à saúde resultante da manipulação de produtos como alcatrão, o uso destes materiais foi substancialmente reduzido. Atualmente as resinas fenólicas das classes *novalack* e *resol*® são as principais alternativas à fase ligante. As resinas fenólicas podem ser manipuladas de forma que possam sofrer pirólise durante os tratamentos térmicos dos refratários, fazendo com que o produto final obtido possua alta concentração de carbono elementar (EWAIS, 2004; BAG; ADAK; SARKAR, 2012).

Para viabilizar as condições desejadas de pirólise e de carbonização as resinas fenólicas podem ser encontradas na forma de soluções, sólidos granulados. Essas resinas sintéticas possuem métodos de produção e processamento menos agressivos ambientalmente, quando comparadas ao piche. Além disso, podem ser produzidas por métodos de mistura a frio, reduzindo consideravelmente o consumo de energia.

Os produtos feitos com resinas sintéticas podem ser processados a verde e não apresentam fases plásticas quando aquecidos (em contraste aos derivados de piche). Em adição, o teor final de carbono obtido é superior ao dos derivados de piche, melhorando algumas propriedades do refratário, como condutividade térmica e a resistência e corrosão por metal e escórias líquidos (BATEMAN et al., 2001).

O tempo de cura das resinas fenólicas é relativamente curto quando comparado aos refratários ligados por piche e também adquirem propriedades mecânicas em temperaturas inferiores. Desta forma é possível reduzir o tempo e o custo total de produção do refratário. O controle do pH em soluções fenólicas e o uso de catalisadores ditam o tempo efetivo de pega química da resina fenólica (DAMHOF; BREKELMANS; GEERS, 2008).

O processo de pirólise do piche ocorre entre as temperaturas de 300 a 600°C. Nesta etapa ocorre a liberação dos constituintes voláteis e ocorre à formação de um empacotamento anisotrópico com estrutura cristalina hexagonal do carbono. As estruturas formadas são facilmente grafitizadas (EWAIS, 2004). Em contraste, a pirólise da resina fenólica gera uma estrutura fortemente ligada, reduzindo a clivagem e o deslizamento da estrutura do carbono. Porém esta estrutura resultante é sensível à oxidação devido a sua elevada superfície específica (SADRNEZHAAD; BAGHERI; MAHSHID, 2011).

O uso das resinas fenólicas traz alguns inconvenientes ao processo produtivo. O primeiro problema é a geração de voláteis (água, hidrogênio, etileno, fenol, cresol e xilol) durante a carbonização do refratário entre as temperaturas de 350-650°C, que causam poluição e fortes odores. O segundo problema é que a estrutura gerada possui alta densidade e possui uma quantidade insuficiente de células abertas, deixando a estrutura passível de destruição durante a liberação dos voláteis durante a queima. Se a pressão de vapor gerada localmente for maior do que o limite de resistência do carbono, a matriz do refratário será danificada. O terceiro problema é quanto à resistência ao *spalling* estrutural, que é menor do que a estrutura gerada a partir do piche (EWAIS, 2004).

### 1.7. Refratário aplicado na de linha de escória em panelas de aciaria

Tradicionalmente são produzidos três tipos de refratários de magnésia carbono: a) refratários com agregados sinterizados de magnésia; b) refratários com agregados eletrofundidos, e c) refratários com grãos de magnésia dos tipos sinterizada e eletrofundida. Os refratários de magnésia-carbono também podem ser classificados em função do teor de carbono. Os que possuem menos de 2% em peso de C são classificados como refratários queimados que contêm carbono, os refratários que possuem entre 2 e 7% em peso de C são chamados de refratários de magnésia ligados por carbono e os com mais de 7% em peso de C são chamados de refratários de magnésia-carbono ligados por carbono (EWAIS, 2004). Estes refratários ligados por carbono são majoritariamente utilizados na panela de aciaria, etapa de refino secundário (BATEMAN et al., 2001; EWAIS, 2004).

Ambas as qualidades possuem adições de agentes antioxidantes na forma de pó. Tais como: Al, Si, AlSi, Mg, AlMg, B<sub>4</sub>C, entre outros. Os refratários de magnésia ligados por carbono impregnados por piche são produzidos pela mistura da magnésia com piche entre 100 e 200°C. A mistura é prensada e tratada termicamente entre 250 e 350 °C para adquirir resistência mecânica. Pode haver adição de grafite ao piche para melhorar a fase ligante. O enxofre pode ser utilizado como agente de desidrogenação com a finalidade de elevar a concentração de carbono livre (YAMAGUCHI, 1986; FAGHIHI-SANI; YAMAGUCHI, 2002).

Já os refratários ligados por resina fenólica são produzidos em temperaturas inferiores a 100 °C. É utilizado como agente ligante a resina fenólica líquida ou por soluções fenólicas *novalack* que em seguida são aquecidos de 120-200°C (EWAIS, 2004; AUVRAY; GAULT; HUGER, 2007). Os tijolos refratários de MgO-C apresentam composição química típica que varia entre 80 e 90% de MgO e entre 10 e 20% de C, em massa, cujas propriedades físicas típicas estão apresentadas na Tabela 3. Os tijolos são compostos de grãos (50 - 500µm) e agregados de magnésia (1 – 7 mm) e também flocos de grafite (50 – 500 µm em comprimento) ligados a piche ou resina (ZHANG; LEE, 2001; JANSSON; BRABIE; JÖNSSON, 2006; CINTRA et al., 2008).

| Propriedades físicas   | Valor       |  |  |
|--|-------------|--|--|
| Massa Específica Aparente (g/cm <sup>3</sup> )                         | 2,9 - 3,7   |  |  |
| Massa Aparente após coqueificação a 1400 °C x 5 h (g/cm <sup>3</sup> ) | 2,0 - 3,0   |  |  |
| Porosidade Aparente (%)  | 2,0 - 6,0   |  |  |
| Porosidade Aparente após coqueificação a 1400 °C x 5 h (%)             | 6,0 - 10,0  |  |  |
| Resistência a Compressão a Temperatura Ambiente (MPa)                  | 35,0-70,0   |  |  |
| Resistência a Flexão a quente a 1400 °C x 30 minutos (MPa)             | Mínimo 14,0 |  |  |

Tabela 3 – Propriedades dos tijolos de MgO-C aplicados na linha de escória em panela de aço

Fonte: Adaptado de (KOH et al., 2001; CINTRA et al., 2010; MUÑOZ; MARTINEZ, 2012).

Os refratários MC apresentam excelentes propriedades de resistência ao dano por choque térmico. Quando os níveis de grafite são maiores que 10% a resistência ao dano por choque térmico possui maior expressividade, desde que o carbono forme uma matriz contínua em todo o refratário (KAPTAY et al., 2004). A presença de grafite nos refratários de magnésia-carbono gera mudanças na expansão térmica observada nestes refratários, sendo que quanto maior for a quantidade de carbono menor será a expansão térmica observada.

A matriz de carbono possui a habilidade de absorver parte da expansão gerada pelos agregados de magnésia, reduzindo a expansão térmica total observada no volume do refratário. Esta redução na expansão térmica é benéfica quanto à redução da geração de tensões termomecânicas. Outro ponto relevante da matriz de carbono é seu efeito no fenômeno de propagação de trincas (SALVINI; INNOCENTINI; PANDOLFELLI, 2002; SALVINI; PANDOLFELLI; BRADT, 2012).

Devido às falhas nas ligações existentes entre os agregados de magnésia com a matriz de carbono (incoerência entre matriz e agregados), as trincas formadas encontram elevada dificuldade em se propagar, ocorrendo assim um bloqueio temporário da propagação de uma fração das trincas formadas. Em adição, a presença de carbono reduz o módulo elástico devido ao aumento proporcional da separação de partículas.

### 1.8. Refratários aplicados na linha de metal em panelas de aciaria

O desenvolvimento dos refratários de magnésia/alumina/carbono (MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C, MAC) e de alumina-magnésia-carbono (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-C, AMC) para linha de metal de panelas de aciarias foi um importante marco de avanço tecnológico na área dos refratários de uso siderúrgico, fato observado no final da década de 80.

Esta classe de refratários, quando comparada aos seus refratários antecessores de alta alumina e dolomíticos, possui maior estabilidade termodinâmica e química, além de possuir excelentes propriedades mecânicas e térmicas, atendendo as atuais solicitações de operação das panelas de aciaria de maneira satisfatória (RESENDE et al., 2000; TRIPATHI; GHOSH, 2010).

Uma das principais características destes refratários é a expansão residual que ocorre durante toda a vida útil do revestimento. Esta expansão se deve à formação da fase espinélio de alumina e magnésia (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) em resposta a reação que ocorre *in situ* entre o MgO e o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> devido às elevadas temperaturas de operação na produção de aço (SARPOOLAKY; AHARI; LEE, 2002; AUVRAY; GAULT; HUGER, 2007).

A formação deste composto é acompanhada de uma expansão volumétrica de cerca de 8 % e gera uma expansão linear de aproximadamente 2,6 %. Esta grande expansão volumétrica pode ser atribuída à diferença de densidade entre os reagentes e o produto da reação (MgO – 3,60 g/cm<sup>3</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 3,98 g/cm<sup>3</sup> e MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – 3,60 g/cm<sup>3</sup>) (ALMEIDA et al., 2015).

A expansão volumétrica ajuda a reduzir a porosidade do revestimento refratário resultando em uma menor penetração de escória e de metal líquido no revestimento refratário, além de gerar um estado de tensão de compressão localizado no refratário, que atua como barreira à propagação de trincas (CINTRA et al., 2010; BRAULIO et al., 2011). O mecanismo de formação da fase espinélio está descrito no Capítulo 3 desta tese.

Nos refratários MAC e AMC quando o teor de carbono é maior que 6 % em peso na matriz do refratário, ocorre uma elevação das propriedades termomecânicas e da resistência à corrosão do refratário (RESENDE et al., 2000). A presença do carbono também é eficaz para elevar a condutividade térmica e a refratariedade, reduzir o coeficiente de expansão térmica e reduzir a molhabilidade do refratário pela mistura metal/escória líquidos. Além disso, este teor de grafite é ideal para garantir a difusão dos íons responsáveis pela formação da fase espinélio,  $Al^{+3} e Mg^{+2}$ .

Assim como os tijolos de MC, os tijolos de AMC são resinados e fabricados com agregados de alumina e magnésia eletrofundidas e sinterizadas conformados em matriz de grafite ou ligados a piche ou por resinas. Os tijolos AMC apresentam as seguintes características típicas físicas e químicas, Tabela 4:

Tabela 4 – Propriedades típicas dos tijolos de AMC aplicados na linha de metal em panela de aço

| Propriedades físicas |  |            |       |  |  |  |  |
|----------------------|--|------------|-------|--|--|--|--|
|                      | Massa Específica Aparente (g/cm <sup>3</sup> )             | 3,0 - 3,1  |       |  |  |  |  |
|                      | Porosidade Aparente (%)                                    | 6,0 - 9,0  |       |  |  |  |  |
|                      | Resistência a Compressão a Temperatura Ambiente (MPa)      | 80,0-135,0 |       |  |  |  |  |
|                      | Resistência a Flexão a quente a 1400 °C x 30 minutos (MPa) | 7,0 - 13,0 |       |  |  |  |  |
| Fonte:               | Adaptado de (RESENDE et al., 2000; AUVRAY; GAU             | LT; HUGER, | 2007; |  |  |  |  |
| CAMP                 | POS et al., 2012).   |            |       |  |  |  |  |

### **1.9.** Agentes Antioxidantes

Os refratários de MgO-C aplicados nas linhas de escórias de panelas de aciaria e em conversores apresentam melhor resistência à corrosão por escórias do que os refratários aplicados na linha de metal. Em contrapartida, apresentam maior taxa de oxidação por possuírem teores mais elevados de carbono. Para elevar à resistência à degradação dos refratários MC, AMC e MAC é realizada a adição de elementos antioxidantes em sua composição, durante a etapa de fabricação dos refratários (NEMATI, 2003; HASHEMI; NEMATI; FAGHIHI-SANI, 2006; BAVAND-VANDCHALI et al., 2009).

Os antioxidantes são elementos de sacrifícios adicionados à massa refratária com o papel de oxidar primeiro do que a matriz e os agregados do refratário (NEMATI, 2003). O uso de pó metálico e de suas ligas eleva a resistência mecânica e a resistência contra a oxidação dos refratários com carbono (HASHEMI; NEMATI; FAGHIHI-SANI, 2006). A seleção apropriada de antioxidantes (tipo e quantidade) irá depender de diversos

parâmetros, incluindo a composição do refratário, condições de tratamento térmico, características da atmosfera (de aquecimento e de operação), composição da escória e dos níveis de tensões termomecânicas desenvolvidas durante o processo (CAMPOS et al., 2012).

Para inibir a oxidação prematura do carbono tradicionalmente é realizada a adição de Al metálico, liga de Al-Si, liga de Al-Mg ou carbetos. Quando solicitados em trabalho, alguns destes antioxidantes formam CO gasoso e vapor de magnésio que penetram pelos poros do refratário e ajudam a formar uma densa camada de espinélio na zona de reação do refratário, reduzindo o ataque efetivo de escória ao refratário, como demonstrado pela Equação 1, Equação 2, Equação 3 e Equação 4 (EWAIS, 2004; GOKCE et al., 2008). O espinélio formado ajuda a reduzir à infiltração de escória e desta forma previne a oxidação dos demais componentes do refratário. Cada tipo de agente antioxidante gera diferentes efeitos sobre o desempenho final do refratário em operação.

$$4Al_{(s)} + 3O_{2(g)} \rightarrow 2Al_2O_{3(s)}$$
 Equação 1

$$4Al_{(s)} + 3C_{(s)} \rightarrow Al_4C_{3(s)}$$
 Equação 2

$$Al_4C_{3(s)} + 6CO_{(g)} \rightarrow 2Al_2O_{3(s)} + 9C_{(s)}$$
 Equação 3

$$Al_2O_{3(s)} + MgO_{(g)} \rightarrow MgAl_2O_{4(s)}$$
 Equação 4

O boro possui grande eficiência como barreira contra escórias e contra processos de oxidação nos refratários MgO-C. A literatura reporta que a adição destes componentes elevaram o módulo de ruptura a quente e elevaram a resistência contra a oxidação e contra a corrosão por escória (CAMPOS et al., 2012). Entretanto, se a adição destes antioxidantes for excessiva haverá prejuízos no desempenho destes refratários devido à redução da resistência mecânica a quente. Desta forma, é necessário determinar caso a caso a concentração ideal dos antioxidantes, pois este ponto varia em função da composição e das matérias primas utilizadas (SADRNEZHAAD; BAGHERI; MAHSHID, 2011).

O Al e o Si metálicos também reagem com os gases CO e/ou o  $N_2$ , gerando produtos que ocasionam expansão volumétrica. Segundo Ewais (2004) o alumínio metálico pode reagir com o  $O_{2(g)}$  formando alumina como produto final. O carbono formado também se deposita na porosidade aberta e ajuda a inibir a oxidação do carbono da matriz.

No início da oxidação do alumínio ocorre à formação de uma camada fina de alumina. Quando a temperatura do refratário atinge a temperatura de fusão do alumínio (~660°C) ocorre à formação de uma fina camada de alumínio líquido que reage com o carbono da matriz formando carbeto de alumínio. Em temperaturas superiores a 1100°C ocorre uma dissociação do carbeto de alumínio, formando alumina. Caso haja magnésia na região onde a alumina foi formada, poderá ocorrer à formação da fase espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> via reação no estado sólido (GOKCE et al., 2008; SADRNEZHAAD; BAGHERI; MAHSHID, 2011; CAMPOS et al., 2012).

Nemat et al (2006) estudou o efeito da adição de três tipos de antioxidantes nos refratários MC: alumínio, silício e a liga ferrosilício. Seus resultados mostraram que as amostras com antioxidantes possuíam maior resistência à ruptura a frio do que as amostras sem antioxidante. O alumínio é um antioxidante mais efetivo do que o silício e o ferrosilício em baixas temperaturas (T < 650 °C), porém a decomposição das fases que contém alumínio em elevadas temperaturas reduzem este efeito. Já os aditivos ferrosilício e silício se mostraram antioxidantes mais efetivos em elevadas temperaturas (NEMATI, 2003; HASHEMI; NEMATI; FAGHIHI-SANI, 2006).

# CAPÍTULO 2. COATING CERÂMICO

# 2.1 INTRODUÇÃO

A oxidação do carbono presente na matriz dos refratários de trabalho de panela de aciaria ocorre em temperaturas superiores a 500°C, que acarreta o aumento da porosidade, em função da perda de carbono da matriz, resultando na redução da resistência do refratário às solicitações químicas e físicas que ocorrem durante o ciclo de produção de aço (ASLANOLU, 2011).

A fim de amenizar este problema, o uso dos agentes antioxidantes tem sido alvo de constantes estudos para elevar à resistência à oxidação dos refratários que contêm carbono (YAMAGUCHI, 1986; BATEMAN et al., 2001; FAGHIHI-SANI; YAMAGUCHI, 2002; CAMPOS et al., 2012). Entretanto, o uso de agentes antioxidantes não é eficaz para proteger o refratário durante a etapa de aquecimento inicial e desta forma é observada uma elevada oxidação da interface dos refratários novos na etapa de pré-aquecimento de revestimentos refratários de MC, AMC e MAC. Esta oxidação pode ser classificada como precoce ou prematura, uma vez que a vida útil do revestimento é reduzida antes mesmo deste entrar em operação.

A tendência do carbono presente na matriz dos refratários oxidar e formar  $CO_{(g)}$  e  $CO_{2(g)}$  é um grande problema que limita o uso do carbono em altas temperaturas em diversas aplicações (LU; CHUNG, 2002). Segundo dados empíricos de uma aciaria de Minas Gerais, um aquecimento convencional de uma panela de aciaria nova por um período de 12 horas, geralmente é observada uma camada oxidada de aproximadamente 6 mm de espessura.

A cada ciclo de produção de aço ocorre o desgaste de aproximadamente 1 mm do revestimento refratário, desta forma após a etapa de aquecimento são perdidas aproximadamente seis corridas de aço, reduzindo sua expectativa de vida útil em 5% (em boas aciarias a campanha média de revestimento de panela é de aproximadamente 120 corridas). Ao entrar em operação, após o aquecimento, surgirão duas classes de problemas: a) desgaste quase instantânea da camada oxidada do revestimento refratário; e b) contaminação da primeira corrida de aço pelos elementos constituintes do refratário (ASLANOLU, 2011).

A soma destes dois eventos pode vir a gerar inclusões de partículas de óxidos refratários no aço. Estas inclusões prejudicam as propriedades mecânicas finais do aço e podem vir a atuar como agentes nucleadores de trincas, gerando falhas nas subsequentes etapas de laminação ou de estampagem.

Neste contexto, a proteção da interface do revestimento refratário durante a etapa de aquecimento de panelas com revestimentos novos torna-se fundamental. A proteção da área superficial do revestimento exposta à oxidação durante o aquecimento pode ser promovida por meio do uso de tintas cerâmicas para elevadas temperaturas (*coatings*), as quais formam uma barreira física semipermeável, reduzindo assim o contato do oxigênio da atmosfera de aquecimento com a superfície do refratário.

Os atuais *coatings* comerciais possuem limitações técnicas que inviabilizam sua aplicação em panelas de aciaria devido a perda do efeito de proteção em temperaturas superiores a 800 °C, expondo a superfície do revestimento refratário à oxidação durante a etapa de pré-aquecimento que ocorre até temperaturas próximas a 1100 °C. Desta forma, se faz necessário o desenvolvimento de um novo *coating* que possua bom desempenho em todo o intervalo de temperatura de pré-aquecimento utilizados nas panelas.

# 2.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.2.1 Oxidação do carbono presente na matriz dos refratários

Estruturalmente, a oxidação do grafite ocorre pela perda de átomos de carbono das regiões imperfeitas no plano basal, presentes nas laterais ou nas arestas do cristal. A perda de carbono das regiões perfeitas do plano basal é extremamente lenta, porém esta cinética pode ser alterada devido à presença de defeitos pontuais. A oxidação pode ocorrer por dois mecanismos: recessão das arestas e expansão do ataque do plano basal. Além destes mecanismos, também pode ser observada a remoção sucessiva de mono camadas da superfície do carbono (SILVA et al., 2005).

Alguns estudos têm sido desenvolvidos para avaliar a oxidação dos refratários de MgO-C em função das seguintes variáveis: pressão parcial e da acessibilidade do oxigênio à matriz de carbono; porosidade aberta; pureza do carbono, cristalinidade do carbono; fluxos de gases; efeitos da reatividade da matriz de carbono sobre a oxidação direta do carbono (FAGHIHI-SANI; YAMAGUCHI, 2002; HASHEMI; NEMATI; FAGHIHI-SANI, 2006).

Hashemi et al. (2006) estudaram a influência do teor de grafite (5 - 20 % peso) e da quantidade de resina fenólica utilizada sobre a porosidade, densidade e oxidação direta do refratário MgO-C. Seus testes de oxidação foram realizados nas temperaturas de 900, 1100 e 1300 °C em um forno tubular associado com uma balança termogravimétrica que registrava as variações de massa em intervalos regulares de tempo.

Seus resultados mostraram que a taxa de perda de carbono cresce em função da quantidade de carbono presente no refratário, e que para todas as composições analisadas a taxa de oxidação decai com o passar do tempo, a primeira em função do maior volume de carbono e a segunda devido à dificuldade do gás oxigênio difundir no volume interno do refratário, Figura 10. Este comportamento de decaimento da oxidação acontece após ter ocorrido à oxidação do carbono presente na camada superficial das amostras, que oxida mais facilmente por estar em contato direto com o oxigênio gasoso (HASHEMI; NEMATI; FAGHIHI-SANI, 2006).

**Figura 10** – Curva de oxidação do refratário de MgO-C com vários teores de grafite em função do tempo de tratamento a 1100 °C.



Fonte: adaptado de (HASHEMI; NEMATI; FAGHIHI-SANI, 2006).

O mecanismo de oxidação e de perda de carbono nos refratários de MgO-C geralmente é classificado em duas categorias: a) oxidação direta e b) oxidação indireta (FAGHIHI-SANI; YAMAGUCHI, 2002). Na oxidação direta o carbono é consumido pelo oxigênio gasoso. Esta etapa de oxidação é chamada de "oxidação por fase gasosa", Equação 5. A oxidação indireta se refere à reação de redução de um óxido pelo carbono, ambos inicialmente sólidos, chamada de "oxidação por fase sólida", como ocorre com o MgO, Equação 6.

$$2C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow 2CO_{(g)}$$
 Equação 5  
 $C_{(s)} + MgO_{(s)} \rightarrow CO_{(g)} + Mg_{(g)}$  Equação 6

A Figura 11 descreve a estabilidade termodinâmica do MgO na presença de carbono. Esta figura mostra que a reação descrita pela Equação 6 se torna significativa em temperaturas superiores a 1400 °C, abaixo desta temperatura a oxidação direta do carbono é o mecanismo de degradação predominante (FAGHIHI-SANI; YAMAGUCHI, 2002).



**Figura 11** – Estabilidade termodinâmica do MgO em atmosfera redutora, para diversas pressões parciais de oxigênio.

Fonte: adaptado de (FAGHIHI-SANI; YAMAGUCHI, 2002).

A oxidação direta pode ser classificada em três etapas:

a) Oxidação da camada superficial externa: Ocorre devido ao contado direto entre o refratário e o oxigênio gasoso. Nesta etapa a taxa de oxidação depende da velocidade de renovação da interface sólido/gás, sendo que esta velocidade depende da velocidade de arraste do gás atmosférico.

b) Oxidação da região próxima da camada superficial: Depende da porosidade aberta do refratário e das trincas superficiais, bem como da velocidade que o oxigênio consegue se infiltrar por esta porosidade.

c) Oxidação da porção interna do refratário: É a etapa mais lenta, a velocidade da oxidação depende da difusividade do oxigênio no interior do refratário, que é influenciada pela porosidade aberta e pelo grau de coesão entre a matriz e os agregados do refratário.

O processo de oxidação total é limitado pela lenta taxa de difusão de oxigênio para a interface de reação, através da camada descarbonatada. A porosidade desta camada determina a velocidade de difusão dos gases reagentes e dos gases produzidos durante a reação. O teor de grafite presente no refratário também é um fator importante, pois quanto menos grafite estiver disponível para a oxidação, mais rapidamente a frente de reação irá avançar (COQ et al., 1990). Segundo Aslanolu (2011) pode-se proteger o carbono presente na matriz dos refratários realizando alguns tratamentos superficiais na face quente do revestimento refratário. As seguintes técnicas podem ser utilizadas: a) deposição de TiB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>, SiC por tratamento por vapor; b) aplicação de uma fina dispersão de boro. Entretanto, são métodos caros e de difícil implantação em processos siderúrgicos, pois exigiriam mudanças na logística do processo produtivo.

O uso de antioxidantes na formulação do refratário previne a oxidação do carbono em temperaturas superiores a 1400 °C, porém não oferece uma proteção efetiva, principalmente à superfície do refratário em baixas temperaturas (400 – 900 °C). Uma forma de prevenir a oxidação do carbono é aplicando uma cobertura cerâmica (*coating*), formando uma interface entre o refratário e a atmosfera oxidante (ASLANOLU, 2011).

Um bom *coating* deve prevenir a difusão do oxigênio presente na atmosfera de aquecimento para o interior do material refratário, formando uma barreira física efetiva. O *coating* deve possuir boa aderência ao substrato e, preferencialmente, deve possuir expansão térmica ligeiramente menor do que o refratário. Desta forma, quando o sistema for aquecido o *coating* ficará em um estado de tração. Se o *coating* ficar em um estado de tração, ocorrerá a nucleação de trincas causando perda de coesividade do *coating* com o substrato. A variação de expansão térmica necessita ser avaliada e compreendida caso a caso (SANTOS, 1997; ALMEIDA et al., 2013).

A aplicação de *coatings* cerâmicos não é uma novidade na siderurgia. Nos canais de corrida de alto forno pode ocorrer o mesmo problema observado nas panelas de aciaria: oxidação do carbono do revestimento durante o aquecimento inicial. Assim como nas panelas de aciaria o uso do aquecimento convectivo em substituição ao aquecimento por chama radiante, trazem grandes vantagens econômicas ao processo. Uma das maiores vantagens observadas é o aumento da disponibilidade do canal de corrida ao processo produtivo. Entretanto, a oxidação do revestimento refratário torna-se mais pronunciada gerando a necessidade do uso de um *coating* cerâmico (ALMEIDA et al., 2013).

O *coating* cerâmico utilizado nos canais de corrida traz grandes melhorias às campanhas refratárias dos canais de corrida. A Figura 12 mostra a camada de descarbonatação de corpos de prova de concreto refratário, com e sem *coating* cerâmico, submetidos a temperaturas de 700 a 1000°C durante 24 horas, evidenciando a redução na oxidação do carbono com a aplicação do *coating* (ALMEIDA et al., 2013).

**Figura 12** – Profundidade de descarbonatação de corpos de prova de concreto refratário: a) sem "*coating*" cerâmico e b) com "*coating*" cerâmico



Fonte: (ALMEIDA et al., 2013).

Aslanolu (2011) desenvolveu um *coating* para refratários MgO-C, que possui o *design* de uma tinta antioxidante, sendo composto por uma solução líquida e uma carga refratária. Aslanolu (2011) utilizou como carga refratária uma mistura de 55% em peso de fritas de vidro de boro silicato, alumina e zircônia, ambas com tamanho de partícula inferior a 10 µm. O produto desenvolvido apresentou boa proteção contra a oxidação em temperaturas superiores a 750 °C, porém em temperaturas inferiores a perda de carbono foi muito próxima ao material exposto à oxidação sem proteção do *coating*. A Figura 13 mostra o desempenho comparativo no range de 300 a 1400 °C com uma taxa de aquecimento de aproximadamente 4 °C/min.

**Figura 13**– Perda de massa do refratário MgO-C com a aplicação do *coating* cerâmico (A) e sem a aplicação do *coating* cerâmico (B), tratados de temperatura ambiente até 1400 °C em 120 min. Curva .



Fonte: Adaptado de (ASLANOLU, 2011).

Segundo o autor, a amostra protegida com o *coating* apresentou uma perda de massa 46,15% inferior do que o material oxidado sem a proteção, sendo que não foram encontrados relatos do uso industrial deste material. Entretanto, sua aplicabilidade torna-se inviável para diversas aplicações devido à sua elevada temperatura de formação de vidro (750 °C), expondo a matriz do refratário à oxidação da mesma forma.

Santos (1997) desenvolveu um *coating* cerâmico para aplicação em refratários de  $Al_2O_3$ -SiC-C a base de fosfossilicato de sódio e argilo-minerais para aplicações em temperaturas inferiores a 700 °C. O *coating* desenvolvido foi constituído por um fundente a base de silicato de sódio e uma carga mineral de agalmatolito, que é um argilo mineral formado basicamente por pirofilita. Santos (1997) utilizou três aditivos: hidróxido de potássio, que reduz a temperatura de fusão do vidro; fosfato de cálcio, que reduz o inchaço característico do silicato de sódio; e sílica coloidal, que atua como um agente tixotrópico.

Este produto possui elevado desempenho contra oxidação nos refratários Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-C e MgO-C nas temperaturas até 700 °C. Porém possui baixa eficiência em temperaturas superiores, pois o vidro do coating formado tende a fluir para fundo da panela em temperaturas maiores que 700 °C, expondo o revestimento à oxidação. Os próximos itens desta revisão bibliográfica referem-se ao desenvolvimento do *coating* para refratários magnesianos de panelas de aciaria.

## 2.2.2 Seleção da Fase Ligante do Coating

A fase ligante do *coating* é responsável por selar a superfície do substrato formando uma efetiva barreira física entre o oxigênio e o revestimento refratário. Sua funcionalidade depende de sua reatividade, estabilidade térmica, transformações de fase e expansividade térmica. A fase ligante deve gerar um *coating* com eficiência de proteção à oxidação do carbono em todo o range de temperatura da etapa de aquecimento das panelas de aciaria (aproximadamente de 500 a 1200 °C).

A funcionalidade do *coating* depende essencialmente das características da fase vítrea que será formada durante o aquecimento *in situ*, que por sua vez dará origem a matriz do *coating* (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1953). Comercialmente existem alguns agentes ligantes que podem ser aplicados como formadores de fase vítrea em

*coatings*: silicatos de sódio, sulfato de alumínio, sulfato e cloreto de magnésio, aluminato de cálcio, boratos e os à base de ácido fosfórico (MORELLI, 1987).

Os vidrados à base de sílica apresentam boa compatibilidade em relação à expansividade térmica e possuem um baixo coeficiente de difusividade de oxigênio. Entretanto, por possuírem elevadas temperaturas de transição vítrea e de fusão, estes materiais apresentam elevadas viscosidades nas temperaturas de interesse de inicio de proteção do *coating* (à partir de 500 °C), fato que reduziria sua capacidade de recobrimento sobre o substrato, inviabilizando sua utilização.

Os vidros à base de boro são excelentes matrizes para *coating*, porem para aplicações em baixas temperaturas (inferiores a 1000 °C). Acima desta temperatura o boro se torna instável e volátil, impossibilitando o seu uso para panelas de aciaria em que o *coating* deve ser no mínimo estável até 1200 °C (SANTOS, 1997).

Os ligantes fosfatados são de elevado interesse para o campo dos refratários devido à sua elevada temperatura de decomposição (acima de 1700 °C). Em temperaturas inferiores, as fases amorfas e cristalinas decorrentes do mecanismo da ligação fosfórica garantem um bom desempenho do material (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1953).

Dentre os principais ligantes fosfatados, destacam-se o fosfato de alumínio, Al(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, o fosfato de sódio, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, e o fosfato de magnésio, Mg.(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Estes agentes ligantes são aplicados em refratários silico-aluminosos, aluminosos, de sílica, carbeto de silício, zircônia, entre outros (LU; CHUNG, 2002).

Para o desenvolvimento do *coating* foi escolhido como fase ligante à base de de ortofosfato de alumínio, pois este composto atende às solicitações de desempenho para a proteção do carbono em um largo range de temperatura, além de ter apresentado bom desempenho em testes preliminares.

Durante o aquecimento da panela ocorrem dois fenômenos simultâneos: secagem da massa refratária isolante, localizada entre a carcaça metálica e o revestimento de segurança, e aquecimento do revestimento de trabalho e de segurança. Dessa forma o *coating* deve ser capaz de cumprir duas funções antagônicas: ser permeável a saída de vapores de água e de voláteis, resultantes da decomposição da resina fenólica, até cerca de 400 °C; e formar uma barreira física com baixa permeabilidade ao oxigênio a partir de 500°C, com desempenho ótimo até 1200 °C.

A decomposição do vidro de monofosfato de alumínio inicia-se por volta de 1500°C, formando P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O *pick-up* de fósforo que migrará do coating para o banho líquido será próximo a 4 ppb, não comprometendo a limpidez do aço, como será mostrado no item 2.3. Estes compostos possuem afinidade química com a escória de aciaria e desta forma tende migrar para a escória de processo, garantindo a limpidez do aço (MORELLI, 1987). Com esta série de reações de formação de vidros estáveis em função do aumento de temperatura, a utilização desta solução ácida é ideal para o desenvolvimento do *coating* para panelas de aciaria. Este composto atende o critério de permeabilidade parcial por volta de 400 °C e possui selamento suficiente para barrar o oxigênio gasoso em temperaturas superiores a 600 °C, reduzindo o grau de oxidação do carbono da matriz do refratário.

### 2.2.3 Mecanismo da ligação fosfórica

A ligação fosfórica tem caráter essencialmente inorgânico e se deve à formação de compostos fosfatados podendo ocorrer através dos seguintes mecanismos: i) reação química de um material silicoso com ácido fosfórico; ii) reação química de um óxido metálico com ácido fosfórico; iii) adição direta (*in situ*) (MORELLI, 1987). Kingery et al (1953) sugeriram que:

"óxidos de alumínio, zircônia, e silicatos podem reagir quimicamente com ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ), formando um material ligado, refratário, estável, que endurece desenvolvendo resistência mecânica com a secagem e aumento de temperatura, e permanece plástico a baixas temperaturas (ambiente) quando à composição refratária estiver inserido um plastificante"

Segundo Morelli (1987) o efeito ligante da reação química entre alumina e ácido fosfórico se deve à formação de monofosfato de alumínio, Equação 7. Esse produto com o tempo e aquecimento sofre diversas transformações, gerando novas fases até se decompor em  $P_2O_5$  e  $Al_2O_3$ , em temperaturas superiores a 1500 °C. A Tabela 5 mostra a nomenclatura dos fosfatos. Lyons *et al* (1962) propuseram o seguinte caminho de reação e de transformações desta fase ligante , Equações 7 a 13:

| Equação 7  | (T <sub>amb</sub> ) | $Al_2O_3 + 6 H_3PO_4 \rightarrow 2Al.(H_2PO_4)_3 + 3H_2O$  |
|------------|---------------------|--|
| Equação 8  | (T <sub>amb</sub> ) | $2Al.(H_2PO_4)_3 + x. H_2O \rightarrow AlPO_4.x H_2O + 2H_3PO_4$   |
| Equação 9  | (257 °C)            | $2\mathrm{Al.}(\mathrm{H}_{2}\mathrm{PO}_{4})_{3}  \mathrm{Al}_{2.}(\mathrm{H}_{2}\mathrm{P}_{2}\mathrm{O}_{7})_{3} + 3\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}$ |
| Equação 10 | (500 °C)            | $(n/2)Al_{2.}(H_2P_2O_7)_3 \rightarrow Al.(PO_3)_{3n} + (3/2.n) H_2O$  |
| Equação 11 | (1093 – 1299 °C)    | Al(PO <sub>3</sub> ) <sub>3n</sub> $\rightarrow$ vidro de metafosfato  |
| Equação 12 | (1299 – 1499 °C)    | Al.(PO <sub>3</sub> ) <sub>3n</sub> $\rightarrow$ nAlPO <sub>4</sub> + nP <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  |
| Equação 13 | (1760 °C)           | $2\text{AlPO}_4  \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$   |

Tabela 5 – Nomenclatura dos grupos de ligações fosfóricas.

| Fórmula            | Nomenclatura                                       |  |  |  |  |  |  |
|--------------------|--|--|--|--|--|--|--|
| $PO_{4}^{-3}$      | Grupo ortofosfato                                  |  |  |  |  |  |  |
| $P_2 O_7^{-4}$     | Grupo pirofosfato                                  |  |  |  |  |  |  |
| $PO_3^-$           | Grupo metafosfato                                  |  |  |  |  |  |  |
| $M_x(HPO_4)_y$     | M-fosfato; normal M- fosfato; di(básico) M-fosfato |  |  |  |  |  |  |
| $M_x(H_2PO_4)_y$   | M-dihidrogenio fosfato; mono (básico) M-fosfato    |  |  |  |  |  |  |
| $M_x H_y (PO_4)_z$ | Ácido fosfórico; fosfato hidrogenado               |  |  |  |  |  |  |

Fonte: Adaptado de (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1953).

Devido ao baixo número de publicações a respeito deste tema, atualmente ainda não existe um consenso sobre a natureza da ligação fosfórica. Kingery (1953) propôs que o desenvolvimento de resistência da ligação fosfórica se deve à formação de fosfato ácido, Al.(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Esta fase reativa possui uma estrutura amorfa e é capaz de desenvolver fortes ligações em baixas temperaturas. Porém, quando esta fase se cristaliza perde gradualmente a resistência mecânica adquirida.

Em seu trabalho, Morelli (1987) relatou que o monofosfato de alumínio pode não estar apenas na forma de um sal único, pois também podem ocorrer uma série de formas

alotrópicas como o AlPO<sub>4</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.3P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, entre outros. Estas complexas fases amorfas e cristalinas não ocorrem somente em baixas temperaturas, mas em todos os intervalos até que ocorra a decomposição em  $P_2O_5$  e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (EISAZADEH; KASSIM; NUR, 2010, 2013).

A reatividade do ácido fosfórico com os óxidos de alumínio varia em função da fonte de íons de alumínio utilizada. A reação é favorecida com o aumento da instabilidade do íon e do compromisso do aspecto textural como área específica, rugosidade e porosidade de cada partícula ou agregado. A soma destas variáveis facilita a reação com o ácido (EISAZADEH; KASSIM; NUR, 2013). A Tabela 6 mostra a classificação da facilidade de ocorrer à reação de formação de vidro em função da fonte de alumínio utilizada.

**Tabela 6** – Classificação da reatividade química do ácido fosfórico em função da fonte de íons de  $Al^{+3}$ .

| Reatividade | Fonte de Alumínio  |  |  |  |  |
|-------------|--|--|--|--|--|
| +++++       | Íon de alumínio (Al <sup>+3</sup> )                              |  |  |  |  |
| ++++        | Hidróxido de alumínio (Al(OH) <sub>3</sub> )                     |  |  |  |  |
| +++         | Alumina calcinada (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - $\Upsilon$ ) |  |  |  |  |
| +++         | Alumina calcinada (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - $\alpha$ )   |  |  |  |  |
| ++          | Alumina tabular (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - $\alpha$ )     |  |  |  |  |
| +           | Alumina eletrofundida  |  |  |  |  |

Fonte: Adaptado de (MORELLI, 1987).

A literatura reporta que o ácido fosfórico geralmente é encontrado na forma de soluções aquosas e usados em percentuais de 5 – 7 % em peso, com o objetivo de formar fases ligantes fosfatadas (CARROLL; STARKEY, 1971). Outro ponto importante das ligações fosfóricas com óxidos de alumínio é a baixa expansividade térmica apresentada pelo composto formado. As fases formadas apresentam valores de expansividade inferiores aos refratários MgO-C e MgO- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C, fazendo com que o *coating* formado trabalhe sobre regime de tração, o que previne o surgimento de trincas no *coating*.

### 2.2.4 Seleção da Carga Refratária do Coating

No *coating* cerâmico a carga refratária cumpre o papel de formar a estrutura e de prover resistência mecânica ao *coating* em elevadas temperaturas. A elevada estabilidade térmica da carga refratária ajuda a evitar o escoamento do revestimento formado em altas temperaturas. Neste trabalho foi avaliado o desempenho de uma carga refratária plástica (argila caulinítica) e uma carga refratária não plástica (agalmatolito), escolhidas por apresentarem melhores relações refratariedade/disponibilidade/custo.

### 2.2.4.1. Argila caulinítica

O grupo de argilominerais da caulinita é composto pela haloisita, diquita, caulinita e nacrita (ZATTA, 2010). As argilas cauliníticas são portadoras das fases caulinita  $(Al_2Si_2O_5(OH)_4)$  e haloisita  $(Al_2Si_2O_5(OH)_4.nH_2O)$ , que formam um argilomineral dioctaedral que possui alta inércia química e comportamento plástico. Este composto possui lamelas com folha octaédrica com tamanho médio de 0,5 µm (com uma estrutura semelhante à gibbsita) e possui uma folha tetraédrica formada pela estrutura da sílica. Este argilo mineral possui ponto de fusão em torno de 1700 °C (ZATTA, 2010).

Os argilominerais do grupo da caulinita possuem alta passividade química. Não sofrem mudanças significativas contra ataques ácidos, mesmo em altas concentrações de ácido e em elevadas temperaturas. A desidroxilação da caulinita e da haloisita ocorre por meio de um processo endotérmico em 573 °C, gerando as fases metacaulinita e metahaloisita representadas pela fórmula mínima  $Al_2Si_2O_7$ , Equação 14. Se houver alumina disponível, a metacaulinita e a metahaloisita propiciarão o início da formação da fase mulita,  $Al_6Si_2O_{13}$ , em temperaturas superiores a 1200°C.

$$Al_2Si_2O_5(OH)_{4(s)} \xrightarrow{573 \circ C} Al_2O_3 2SiO_{2(s)} + 2H_2O_{(g)}$$
 Equação 14

# 2.2.4.2. Seleção da carga refratária: Agalmatolito

O agalmatolito é uma rocha metamórfica resultante da lixiviação da rocha riolito. É constituído principalmente por dois filossilicatos de alumínio – pirofilita  $(Al_2O_3.4SiO_2.4H_2O)$  e muscovita  $(K_2O.3Al_2O_3.6SiO_2.2H_2O)$ , associados minerais como a sericita (um tipo de muscovita), quartzo, cianita, andaluzita, diásporo e feldspato (CASTRO, 2009). Estruturalmente a pirofilita é composta por duas camadas tetraédricas ligadas por íons de alumínio em coordenação octaédrica.

O seus principais atributos são baixa abrasividade, estabilidade ao ataque por ácidos, alta homogeneidade, baixo custo, elevado ponto de fusão (1700 °C), baixa retração na calcinação e elevada resistência ao choque térmico. Além disso, o agalmatolito não apresenta comportamento plástico (SANTOS, 1997). Em função de sua coloração, o agalmatolito pode ser classificado em diferentes tipos: i) branco: constituído por pirofilita e óxido de manganês dentrítico; ii) esverdeado: possui muscovita, pirofilita, diásporo, turmalina, rutilo, caulinita e quartzo; iii) ciza: alto teor de turmalina; iv) branco a cinza: constituído essencialmente por muscovita (SANTOS, 1997).

O agalmatolito no Brasil é beneficiado por lavagem, classificação, secagem, remoção de contaminantes coloridos (Fe, Mn, Ti) e de abrasivos, seguidos de britagem e moagem. Este material é largamente aplicado em tintas devido a sua alvura e a sua morfologia lamelar. Esta morfologia lamelar gera um acabamento superficial mais uniforme, boa cobertura com baixa espessura e com alta densificação (CASTRO, 2009).

# 2.2.5 Seleção dos aditivos funcionais

O endurecimento prematuro de suspensões aluminosas com ácido fosfórico se deve à formação de compostos hidratados e insolúveis em baixas temperaturas. A variscita (AlPO<sub>4</sub>.xH<sub>2</sub>O) é um dos principais compostos hidratados e insolúveis com formação a temperatura ambiente. Esse endurecimento precoce também pode ocorrer devido à reação do monofosfato de alumínio, Al.(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, com íons K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>+2</sup>, Mg<sup>+2</sup>, além do Fe<sup>+3</sup> disponíveis no meio formando precipitados hidratados insolúveis, que retiram água do meio e endurecem a suspensão (MORELLI, 1987; CHEN; HE; SHANG, 2003). Para evitar o endurecimento prematuro das suspensões contendo ácido fosfórico é sugerido o uso de agentes sequestrantes e complexantes, como o ácido cítrico, oxálico, bórico, carboxílico, glucônico, tartárico; acetilacetona, E.D.T.A., dextrina e outros (TRICOT et al., 2008; EISAZADEH; KASSIM; NUR, 2013).

Nos estudos desenvolvidos por Morelli (1987) foi avaliado o efeito dos seguintes agentes sequestrantes: argila caulinítica, bentonita, hidroxietilcelulose, ácido oxálico e ácido bórico. Suas composições feitas com adições de argila e bentonita obtiveram resultados catastróficos quanto ao envelhecimento, as mesmas tornaram-se sólidas em até 10 dias. As amostras contendo o agente sequestrante ácido oxálico (2 % em peso) duraram mais de 64 dias (tempo total analisado) e ainda possuíam elevada trabalhabilidade remanescente.

A combinação de ácido oxálico com bentonita também apresentou bons resultados quanto ao tempo útil de estocagem. Quando o autor comparou o efeito dos agentes sequestrantes ácido bórico e ácido oxálico, nas quantidades de 2 a 5% em peso na mistura, observou que os dois compostos apresentam resultados similares quanto ao tempo de estocagem e que o efeito sequestrante oferecido por ambos foi similar. O efeito sequestrante ocorre devido à complexação de íons alcalinos e alcalinos terrosos, responsáveis pela formação de precipitados sólidos na suspensão do *coating*, reduzindo assim sua vida útil de estocagem. Também foi observado que não houve mudanças no comportamento da curva em função do aumento da concentração destes elementos. Assim o autor comprovou que o uso de 2 % em peso de ácido oxálico ou bórico é suficiente para complexar os íons livres disponíveis na suspensão.

Como o ácido oxálico possui um custo muito inferior ao ácido bórico, Morelli (1987) sugere o uso do ácido oxálico a fim de prevenir o endurecimento prematuro destas suspensões de ácido fosfórico. Assim para o desenvolvimento deste *coating* será adotado o uso de ácido oxálico devido ao seu bom desempenho associado ao seu baixo custo.

# 2.3 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.3.1. Materiais

Para a viabilização deste trabalho foram utilizadas matérias primas nacionais e os equipamentos utilizados encontram-se majoritariamente disponíveis no Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena.

As matérias primas utilizadas como carga refratária para a definição da formulação do *coating* foram: argila caulinítica CA (# 325) e argila caulinítica CB (# 250); da empresa LabSynth. O agalmatolito AA (# 325) e o agalmatolito AB (# 325) foram fornecidos pela empresa Matheus Leme. A fase ligante foi desenvolvida utilizando o ácido fosfórico (85,0%) e hidróxido de Alumínio (76,5%), ambos da empresa Labsynth Produtos para Laboratórios LTDA.

# 2.3.2. Métodos

Tipicamente os *coatings* cerâmicos são compostos de 50 a 60 % em peso de fase sólida e de 40 a 50 % em peso de fase líquida (MORELLI, 1987; SANTOS, 1997; ASLANOLU, 2011). Para o desenvolvimento do *coating* foram testadas dois tipos de carga refratária, sendo uma carga refratária plástica (argila caulinítica) e uma carga refratária não plástica (agalmatolito).

A Figura 14 mostra o fluxograma da sequência experimental utilizada para o desenvolvimento do *coating*. Esta sequência de testes foi desenvolvida com a finalidade de qualificar a melhor carga refratária para o *coating* cerâmico, portanto os resultados obtidos não desqualificam as cargas analisadas para outras aplicações.



Figura 14 - Fluxograma experimental das etapas de desenvolvimento do coating.

Fonte: Próprio autor.

# 2.3.2.1. Estudo de evolução de fases no sistema

A análise de fases presentes foi desenvolvida por meio da técnica de difratometria de raios-X (DRX). As análises foram conduzidas nas amostras na forma como-recebida e após os tratamentos térmicos. As amostras de carga refratária foram submetidas à tratamentos térmicos nas temperaturas de 600, 800 e 1000 °C durante 4 h ao ar. Foi aplicada uma taxa de aquecimento e de resfriamento de 10 °C/min em forno muflado INTI, localizado na EEL-USP. Os difratogramas foram gerados pelo equipamento Empyrean da PANalytical, com os seguintes parâmetros operacionais: tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, intervalo de leitura de 15 a 90°, passo angular de 0,01° e tempo de contagem de 30 s por ponto. As análises foram realizadas a temperatura ambiente sob radiação CU-K $\alpha$ . Os difratogramas foram indexados pelo programa *HighScorePlus* © da PANalytical. Não houve necessidade de cominuir as amostras, pois as mesmas possuem tamanho médio inferior à malha de 200 mesh.

### 2.3.2.2. Avaliação de transformações termicamente ativadas

A análise térmica simultânea de variação de massa e de fluxo de calor (TGA e DTA) foi realizada a fim de determinar fenômenos de desidratação, desidroxilação e transformações de fase nas cargas refratárias. As análises foram realizadas em um analisador termogravimétrico da marca Seteram Labsys TGA-DTA 1600,. Foram aplicadas taxas de aquecimento constante de 10 °C/min, com um fluxo de argônio de 20 mL.min<sup>-1</sup>, aquecidos de temperatura ambiente até 1200 °C. Os resultados obtidos foram associados com os resultados de DRX a fim de equacionar as transformações que ocorrem nestes materiais frente ao aquecimento térmico.

### 2.3.2.3. Teste de estabilidade térmica da carga refratária

Este ensaio foi desenvolvido para verificar a ocorrência de mudanças físicas nas cargas refratárias (como perda de estabilidade térmica ou formação de fase líquida) em função de tratamento térmico em elevada temperatura, devido à avaliação da alteração da fluidez do material. Para isto, foi desenvolvido um plano inclinado de alumina com uma calha para direcionar o escoamento das cargas refratárias. A pesar de que a temperatura de operação do *coating* não excederá 1200 °C o ensaio foi realizado em 1400 °C, a fim de avaliar uma condição mais severa do que a solicitação real.

Os planos inclinados foram produzidos na EEL-USP por colagem em três etapas: a) confecção do modelo em metal; b) confecção do molde em gesso, e c) conformação do plano inclinado de alumina, Figura 15. O molde de gesso foi conformado e posteriormente seco por 10h a temperatura ambiente, Figura 15. b). O plano inclinado de alumina foi conformado a partir de uma suspensão contendo 62,50 % de alumina, 0,62 % de dispersante e 500 ppm de MgO. Devido à baixa resistência mecânica do corpo verde as peças foram pré-sinterizadas a 1000 °C, para conferir resistência mecânica para o acabamento. Após o acabamento realizado com lixa número 180, as peças foram sinterizadas a 1500 °C por 4 h no forno elétrico INTI.

**Figura 15** – Fotos sequenciais dos passos para a confecção do plano inclinado com ângulo de  $45^{\circ}$  de alumina: a) modelo em metal, b) molde em gesso, e c) plano inclinado conformado.



Fonte: Próprio autor.

Os ensaios em plano inclinado foram conduzidos com uma massa de 3 g das argilas CA e CB e do agalmatolito AA e AB, moldados na forma de pastilha utilizando 9,2% em peso de carboxi metil celulose (CMC) e 7,5% de água. Este ensaio foi realizado no forno INTI a 1400 °C em um patamar isotérmico de 4h, com taxa de aquecimento e de resfriamento de 5 °C/min.

#### 2.3.2.4. Avaliação do custo e disponibilidade das cargas refratárias

Como o produto desenvolvido poderá ser comercializado, as matérias primas envolvidas em sua concepção precisam apresentar boa disponibilidade no mercado e baixo custo, além de possuir viabilidade técnica e econômica. Desta forma foi realizada uma pesquisa de preço entre os principais fornecedores de agalmatolito e de argila caulinítica na região sudeste do Brasil, com ênfase na região do Vale do Paraíba - SP.

#### 2.3.2.5. Desenvolvimento da fase ligante e da composição final do *coating*

A fase ligante (solução ácida) é obtida pela reação entre o ácido fosfórico e o hidróxido de alumínio. A Equação 15 mostra o equilíbrio químico que ocorre a temperatura ambiente:

Al.(OH)<sub>3(aq)</sub> + 3H<sub>3</sub>.PO<sub>4(aq)</sub> 
$$\rightarrow$$
 Al.(H<sub>2</sub>.PO<sub>4</sub>)<sub>3(aq)</sub> + 3H<sub>2</sub>.O<sub>(1)</sub> Equação 15

De acordo com a literatura, para aumentar a eficiência da interação entre a fase ligante e a carga refratária, é desejável que haja um excesso de ácido fosfórico para reagir parcialmente com a alumina presente na carga refratária. Desta forma é possível propiciar uma maior interação entre a matriz (fase ligante) e a fase dispersa (carga refratária) (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1953; MORELLI, 1987).

Para definir a quantidade mínima de excesso de ácido fosfórico presente na solução ácida, foram avaliadas três composições contendo: 5, 10 e 15 % de excesso de ácido fosfórico. A eficiência do ácido fosfórico foi avaliada por três aspectos: a) poder de cobertura a temperatura ambiente e após tratamento térmico a 800 °C, b) aspecto visual de poder de recobrimento e c) formação de fases presentes. As três composições do *coating* foram preparadas utilizando 50,5% de carga refratária agalmatolito AB (composto selecionado como carga refratária, item 2.4), 12,0% de solução ácida e 37,5% de água (% em peso). Esta composição do *coating* foi atingida tomando como base valores médios reportados na literatura (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1953; ASLANOLU, 2011) e principalmente segundo as observações experimentais preliminares.

A relação sólido/líquido foi ajustada para garantir uma elevada concentração de sólidos na suspensão obtida, porém mantendo o ponto de viscosidade similar à viscosidade do *coating* comercial utilizado como referencia de desempenho. Desta forma foi adotada uma faixa de viscosidade de 730 a 830 mPa.s, medida no reômetro rotativo Brookfield modelo LVDVIII+. O *coating* de referencia foi nomeado com o codinome *coating cr*. Este *coating cr* é um produto comercial e foi utilizado nesta pesquisa a título de comparação de desempenho. Devido aos direitos de propriedade intelectual, este produto de referencia foi nomeado de forma genérica para manter o anonimato.

A fim de avaliar a eficiência do produto, foi utilizado para os ensaios de oxidação um refratário comercial de linha de escória de MgO-C tipicamente aplicado em aciarias brasileiras, também referido de forma genérica. Inicialmente foram levantadas as curvas de oxidação deste refratário sem proteção em função do tempo nas temperaturas de 600, 800, 1000 °C, nos tempos de 20, 40, 100, 200, 250 e 300 minutos, em curvas contínuas. Para chegar ao patamar de temperatura do ensaio. Neste ensaio foi aplicada uma taxa de aquecimento de 10 °C / min, seguido de um patamar de homogeneização de 20 min na temperatura do ensaio a fim de homogeneizar o encharque térmico. Após o período de encharque térmico iniciou-se o tempo de contagem do patamar isotérmico.

Todas as curvas foram desenvolvidas no mesmo forno elétrico, que foi previamente aferido com um termopar de referencia. Para manter todas as amostras na região uniforme de temperatura foi utilizado um berço refratário com altura de 20 mm. A curva de oxidação em cada temperatura foi obtida de forma contínua em um único ensaio, com todas as amostras alocadas na região calibrada do forno. Previamente, as amostras do refratário MC foram usinadas em cubos com aresta de 50 mm utilizando um disco de corte diamantado da marca Diamantecno na máquina de corte modelo ISOMET100 da marca BUEHLER, lubrificado com água. Para provar a viabilidade de realizar o procedimento de corte usando agua como lubrificante, foi avaliada a formação de fases hidratadas (brucita) no refratário MgO-C por imersão em água por 30 dias com posterior análise de fases por DRX e foi comprovado que não houve formação de nenhuma fase hidratada neste refratário.

Para cada ponto de oxidação gerado foram utilizadas três amostras para cálculos estatísticos. Para evitar a oxidação das amostras durante o resfriamento, foi utilizado como sistema de resfriamento um dissecador com berço de manta cerâmica, associado a um sistema de vácuo. Após os testes de avaliação da oxidação das amostras de MgO-C, foram conduzidos os ensaios de avaliação da eficácia da proteção do *coating* em desenvolvimento. Para este teste, a suspensão portadora dos *coatings a, b e c* e do *coating* de referência *cr* foi realizada por pincelagem, de forma que toda a superfície das amostras fosse recoberta com uma mesma camada de revestimento.

Após a aplicação, as amostras foram secas a temperatura ambiente por 2 h, principalmente para facilitar o manuseio. Posteriormente as amostras foram tratadas a 110°C por 3 h. Este tempo foi estabelecido nos estudos preliminares de secagem até massa da amostra se tornar constante. Na sequência as amostras foram pesadas e encaminhadas aos ensaios de oxidação comparativa.

O ensaio de eficiência dos *coatings* foi realizado no forno muflado da marca INTI, localizado na EEL-USP. Tendo em vista que a oxidação do carbono se inicia a 500 °C e que em 800 °C este fenômeno já ocorre de forma pronunciada, para este ensaio foi escolhida a temperatura de 800 °C, principalmente por critérios de segurança operacional. O uso de temperaturas superiores não foi utilizado devido a perigosa exposição do operador ao calor, durante a retirada das amostras do interior do forno. Após o ensaio de oxidação as amostras passaram novamente pela etapa de pesagem, a fim de se estabelecer a curva de perda de massa em função da temperatura de tratamento térmico. A perda de massa foi calcula por variação de massa por área superficial da amostra [g/cm<sup>2</sup>].

# 2.4 RESULTADO E DISCUSSÃO

### 2.4.1. Análise de evolução das fases mineralógicas por DRX

As análises das fases presentes foram realizadas inicialmente com as matérias primas "*in natura*", ou seja, sem tratamento térmico. A identificação das fases presentes foi baseada nas análises químicas dos fornecedores destes materiais, Tabela 7.

| Carga           |           | 41.0  | SIO       | E <sub>2</sub> O | CaO  | M~0                            | VO        | TO   | No O     | ЪО    | DE |
|-----------------|-----------|-------|-----------|------------------|------|--------------------------------|-----------|------|----------|-------|----|
| Refratária      | $AI_2O_3$ | 5102  | $Fe_2O_3$ | CaO              | MgU  | <b>K</b> <sub>2</sub> <b>U</b> | $\Pi O_2$ |      | $P_2O_5$ | P.F.  |    |
| Argila CA       | 36,30     | 45,88 | 2,22      | 0,02             | 0,10 | 0,54                           | 1,65      | 0,02 | 0,04     | 13,23 |    |
| Argila CB       | 35,24     | 46,52 | 2,65      | 0,01             | 0,13 | 0,74                           | 1,61      | 0,02 | 0,04     | 13,04 |    |
| Agalmatolito AA | 38,00     | 43,00 | 2,30      | -                | -    | 3,90                           | 0,90      | 0,40 | -        | 11,00 |    |
| Agalmatolito AB | 36,0      | 64,0  | 0,30      | 0,10             | 0,15 | 2,00                           | -         | 0,35 | -        | 0,20  |    |
|                 |           |       |           |                  |      |                                |           |      |          |       |    |

Tabela 7 – Composição química das matérias primas, segundo os fornecedores (% em peso).

P.F.: Perda ao fogo.

Fonte: Labsynth LTDA ME, Matheus Leme LTDA ME.

A amostra da argila CA avaliada sem tratamento térmico, Figura 16, apresentou as fases dos argilominerais caulinita (Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>) e haloisita (Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>.n.H<sub>2</sub>O), além de sílica (SiO<sub>2</sub>) e óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), fases tipicamente encontradas em uma argila caulinítica. As fases caulinita e a haloisita são importantes fases do sistema binário sílica alumina, pois em elevadas temperaturas (T > 1000 °C) serão responsáveis pela nucleação e formação da fase refratária precursora da mulita (Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub>).

Figura 16 - Difratograma de raios X da argila CA, sem tratamento térmico.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 17 mostra a evolução de fases presentes em relação à temperatura de tratamento térmico aplicado (600, 800 e 1000 °C) na a argila CA. Os resultados de DRX após tratamento térmico nas temperaturas de 600, 800 e 1000 °C na argila CA, revelou que em 600 °C na argila CA ocorre à formação de metacaulim/metaaloisita (Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>), devido à desidroxilação térmica de parte da haloisita e da caulinita presente nesta argila. Entre 800 e 1000 °C houve um aumento da cristalinidade do silicato de alumínio. Foi detectada a presença de sílica livre em todas as temperaturas analisadas.





Fonte: Próprio autor.

Na amostra da argila CB analisada da forma como recebida (sem tratamento térmico), foi detectada a presença dos argilominerais caulinita  $(Al_2SiO_5(OH)_4)$  e haloisita  $(Al_2SiO_5(OH)_4.n.H_2O)$ , além de sílica livre. Nesta amostra não foi detectada a presença de óxido de ferro, em contradição aos valores apresentados pelo fornecedor na Tabela 7. As argilas CA e CB apresentaram os mesmos argilominerais nas amostras analisadas na condição sem tratamento térmico. A argila CB apresentou maior cristalinidade do que a argila CA, valor dado pela maior intensidade relativa (u. a.) apresentada pela haloisita, em torno de 15 % maior do que da mesma fase na argila CA, Figura 18.





Fonte: Próprio autor.

A Figura 19 mostra a evolução de fases presentes em relação à temperatura de tratamento térmico (600, 800 e 1000 °C) aplicado na argila CB. Entre a temperatura ambiente e 600 °C houve o início da formação de metacaulim ( $Al_2SiO_5$ ), referente à desidroxilação de parte da caulinita e da haloisita presentes nesta argila. Entre 600 e 800 °C houve a desidroxilação total da caulinita e da haloisita formando o pseudo espinélio ( $Al_2SiO_5$ ), em contraste com as fases presentes na argila CA nesta mesma temperatura. Entre 800 e 1000 °C houve o início da formação da fase refratária mulita ( $Al_6Si_2O_{13}$ ).



Figura 19 - Evolução de fases mineralógicas da argila CB, após tratamento térmico a 600, 800 e 1000 °C.

Fonte: Próprio autor.

O agalmatolito AA "*in natura*" analisado sem tratamento térmico, apresentou as fases pirofilita  $(Al_2Si_4O_{10}(OH)_2)$ , muscovita  $(KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2)$  e sílica, Figura 20, corroborando com os reportados pela literatura (NYONGESA et al., 2011).

Figura 20 - Difratograma de raios X do agalmatolito AA, sem tratamento térmico.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 21 mostra a evolução de fases presentes em relação à temperatura de tratamento térmico (600, 800 e 1000 °C) aplicado no agalmatolito AA. Entre a temperatura ambiente e 600 °C não houve nenhuma mudança de fase detectável por DRX. Entre 600 e 800 °C houve a desidroxilação de uma fração da muscovita presente, formando um silicato de alumínio e potássio chamado de caliofilita (KAlSiO<sub>4</sub>) . Nesta mesma faixa de temperatura houve a desidroxilação total da pirofilita levando à formação da silimanita (Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>) e de um silicato de alumínio (Al<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>). Entre as temperaturas de 800 e 1000 °C houve a desidroxilação final da muscovita formando um silicato de alumínio e potássio (KAl<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>11</sub>), além de ocorrer a formação de mulita (Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub>). A sílica livre foi detectada em todas as temperaturas analisadas.



Figura 21 - Evolução de fases mineralógicas do agalmatolito AA, após tratamento térmico a 600, 800 e 1000°C.



O agalmatolito AB, analisado sem tratamento térmico, apresentou as fases muscovita ( $KAl_2Si_3AlO_{10.}(OH)_2$ ), silimanita ( $Al_2SiO_5$ ), pirofilita ( $Al_2Si_4O_{10.}(OH)_2$ ) e sílica, Figura 22, de forma semelhante ao agalmatolito AA. Frente ao tratamento térmico o agalmatolito AB também apresentou um comportamento similar ao agalmatolito AA.

Figura 22 - Difratograma de raios X do agalmatolito AB, realizado na condição como recebido.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 23 mostra a evolução das fases presentes após o tratamento térmico (600, 800 e 1000 °C) aplicado no agalmatolito AB, revelaram que entre a temperatura ambiente e 600 °C houve a desidroxilação de uma parte da muscovita presente, formando um silicato de alumínio e potássio (KAlSiO<sub>4</sub>). Entre 600 e 800 °C não houve mudanças de fase detectáveis por DRX. Entre as temperaturas de 800 e 1000 °C houve a desidroxilação final da muscovita formando um silicato de alumínio e potássio (KAlSiO<sub>4</sub>). A sílica livre foi detectada em todas as temperaturas analisadas.

Os dois agalmatolitos analisados chegaram ao mesmo grupo de fases presentes em 1000 °C. Uma das poucas diferenças entre estes dois materiais foi à presença inicial de silimanita na amostra do agalmatolito AB analisada sem tratamento térmico. No agalmatolito AA esta fase foi formada entre 600 e 800 °C. Porém a presença inicial desta fase no agalmatolito AB não influenciou à formação de novas fases neste sistema, sendo que os dois materiais apresentaram o mesmo mecanismo de evolução de fase em função do aumento de temperatura.


Figura 23– Difratograma de raios X do agalmatolito AB, após tratamento térmico a 600, 800 e 1000 °C.

Fonte: Próprio autor.

# 2.4.2. Análises térmicas

Os resultados das análises térmicas TGA/DTA foram associados aos resultados de DRX, a fim de compreender as transformações que ocorreram nestas matérias primas frente ao aquecimento térmico.

A argila CA apresentou uma perda de massa de 14,53% frente ao aquecimento desde a temperatura ambiente até 1200 °C, Figura 24. A primeira variação de massa ocorreu majoritariamente em 573 °C, referente à desidroxilação da caulinita  $(Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O)$  formando metacaulinita  $(Al_2O.Si_2O_5)$  e vapor de água. Nesta etapa houve uma perda de massa de 10,67%, ponto 1 na Figura 24. Entre as temperaturas de 600 e 800 °C houve a perda de 1,24 %, ponto 2 na Figura 24. A seta no pico endotérmico em torno de 573 °C indica a temperatura pela possível de nucleação da fase espinélio  $(Al_2SiO_5)$  Equação 16. Nesta temperatura também ocorre a formaão de quartzo alfa e em 870 °C ocorre a formação de quartzo beta, ambos provenientes da sílica livre.





Fonte: Próprio autor.

$$Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O_{(s)} \xrightarrow{573 \ ^{\circ}C} Al_2O_3.2SiO_{2(s)} + 2H_2O_{(g)}$$
Equação 16

A argila CB apresentou uma variação total de 15,16 % em massa frente ao aquecimento desde temperatura ambiente até 1200 °C, Figura 25. As fases formadas por esta argila foram idênticas às fases formadas na argila CA, reportadas pela Equação 16.

Figura 25 - Análise térmica TG/DTA da argila CB.



Fonte: Próprio autor.

O agalmatolito AA sofreu uma variação total de massa de 10,66%, frente ao aquecimento desde temperatura ambiente até 1200 °C. Até 600 °C houve uma variação de 3,41% de massa, que pode ser associada à decomposição da muscovita e da pirofilita, ponto 1 na Figura 26. Porém, os compostos formados não foram detectados por DRX devido ao limite de detecção de fase desta técnica. Entre as temperaturas de 600 e 800 °C houve perda de massa de 6,00%, ponto 2 na Figura 26. Nesta faixa de temperatura houve a decomposição da muscovita





Fonte: Próprio autor.

O agalmatolito AB sofreu uma variação total de massa de 5,13%, frente ao aquecimento desde temperatura ambiente até 1200 °C. Até 600 °C houve uma variação de 1,73% de massa, que pode ser associada à decomposição da muscovita, ponto 1 na Figura 27. Entre as temperaturas de 600 e 800 °C houve uma perda de massa de 1,90%, ponto 2 na Figura 27. Nesta faixa de temperatura aconteceram reações de desidroxilação evidenciadas pela perda de massa, porém não puderam ser detectadas por DRX, pois a quantidade de fase formada foi inferior ao limite mínimo de detecção do DRX.

Entre as temperaturas de 800 e 1000°C a amostra apresentou uma perda de massa de 1,50%, devido à decomposição da pirofilita formando  $Al_2SiO_5$ . Devido à desidroxilação da muscovita houve à formação do silicato de alumínio e potássio (K $Al_3Si_3O_{11}$ ). Nesta faixa de temperatura houve a nucleação da fase refratária mulita ( $Al_6Si_4O_{13}$ ).





Fonte: Próprio Autor.

## 2.4.3. Análise estabilidade térmica das cargas refratárias

O teste de estabilidade térmica a 1400 °C (Figura 28) revelou que as cargas refratárias são estáveis nesta faixa de temperatura, não apresentando mudanças físicas e nem alterações em sua fluidez, Figura 29. O agalmatolito AB apresentou maior refratariedade do que o agalmatolito AA.

**Figura 28** – Avaliação comparativa de viscosidade em plano inclinado, a 1400 °C por 4 horas, do agalmatolito AA e AB e a das argila CA e CB.



Fonte: Próprio autor.

**Figura 29 -** Detalhe da avaliação comparativa de viscosidade/refratariedade em plano inclinado, a 1400 °C por 4 horas do agalmatolito AA e AB e a das argilas CA e CB.



Fonte: Próprio autor.

#### 2.4.4. Avaliação de custo e de disponibilidade das matérias primas

A Tabela 8 mostra o custo por tonelada das matérias primas. Todas as empresas possuem distribuidoras em São Paulo, o que reduz os custos associados com transporte.

| Produto             | Faixa Granulométrica (mesh) | Preço (R\$ / ton) |
|---------------------|-----------------------------|-------------------|
| Agalmatolito AA     | 400                         | 857,14*           |
| Agalmatolito AB     | 325                         | 509,00*           |
| Argila Caulinita CA | 325                         | 700,00*           |
| Argila Caulinita CB | 200                         | 676,00*           |

Tabela 8 – Cotação de preço das matérias primas utilizadas ao desenvolvimento do coating.

\*Cotações atualizadas em agosto de 2015. Fonte: Fornecedores das matérias primas.

Foi escolhido o agalmatolito AB # 325, devido à viabilidade técnica e econômica desta matéria prima, pois apresenta maior refratariedade e menor custo por tonelada. As argilas cauliníticas apresentaram preços similares nos diferentes fornecedores consultados. Os preços das argilas apresentados na Tabela 8 são da distribuidora que possuía o menor custo destes produtos, cotadas num raio de 200 km da cidade de Lorena, Vale do Paraíba – SP.

#### 2.4.5. Definição da solução ácida

Foram avaliadas três composições de soluções ácidas, com 5, 10 e 15 % de excesso de ácido fosfórico (quantidade em excesso em relação ao ponto estequiométrico), nomeadas de (i), (j) e (k), respectivamente. Figura 30. Para cada uma destas composições foram preparadas suspensões, com uma concentração de sólidos de 50,0 % massa/massa, contendo 12,0 % de solução ácida.

**Figura 30 -** *Coatings* formados com as suspensões contendo 5% (i), 10% (j) e 15% (k) de excesso de ácido fosfórico na solução ácida.



Fonte: Próprio autor.

A avaliação do poder de cobertura foi realizada em um plano inclinado de alumina com inclinações de 45° e 90°. Os planos inclinados receberam uma idêntica camada superficial da suspensão dos *coating i, j* e k. Após secagem de 10 min em temperatura ambiente, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico a 1100 °C, por 4 horas.

Foi escolhida a temperatura de 1100 °C por esta ser um típico patamar de encharque térmico das panelas de aciaria durante o ciclo de produção de aço, durante a etapa de préaquecimento do revestimento refratário. Nesta temperatura a oxidação do carbono já é claramente evidenciada, pois o início da oxidação do grafite presente no refratário MC ocorre por volta de 500 °C.

Os resultados mostraram que o poder de cobertura não depende da quantidade de excesso de ácido fosfórico presente na solução ácida, sendo que as três composições apresentaram excelente poder de cobertura tanto nas paredes a 45° e 90°. O poder de cobertura foi avaliado por inspeção visual quanto ao recobrimento do substrato, antes e após o tratamento térmico. As três composições avaliadas apresentaram o mesmo grau de poder de recobrimento, como indicado na Figura 31.

**Figura 31** – Planos inclinados de alumina utilizados como substrato para avaliação do poder de cobertura das suspensões de *coating* contendo 5% (i), 10% (j) e 15% (k) de excesso de ácido fosfórico na solução ácida.



Fonte: Próprio autor.

A fim de utilizar mais um critério para a seleção da solução ácida, foram realizados tratamentos térmicos a 600 e a 1000°C por 4 horas nas três suspensões dos *coatings*, para posterior análise de fases presentes por difratometria de raios X. Esta etapa teve como objetivo avaliar se a quantidade de excesso de ácido fosfórico influencia (acelerando ou retardando) à formação de fase destas suspensões de *coating*. Após o tratamento térmico os materiais foram cominuídos em almofariz cerâmico até que todo o pó gerado fosse totalmente passante na peneira de # 200. Os pós foram submetidos à identificação de fases via DRX.

Os resultados de DRX revelaram que a quantidade de solução ácida presente não altera a dinâmica de formação de fase do *coating* nas duas temperaturas analisadas, Figura 32 e Figura 33, 600 e 1000 °C, respectivamente.

Em função destes resultados, foi escolhida a solução ácida com 5% de excesso de ácido fosfórico. Esta suspensão possui propriedades idênticas às demais composições analisadas, porém possui a vantagem de possuir um menor custo e ainda reduz o teor final de fósforo presente no *coating*.



Figura 32 – Evolução de fase a 600 °C nas suspensões do *coating* com 5, 10 e 15 % de excesso de ácido fosfórico.

Fonte: Próprio autor.



Figura 33 - Evolução de fase a 1000 °C nas suspensões do *coating* com 5, 10 e 15 % de excesso de ácido fosfórico.

Fonte: Próprio autor.

## 2.4.6. Determinação da quantidade de solução ácida

Foram avaliadas três composições de *Coating*, desenvolvidas com base nos valores teóricos médios reportados pela literatura e principalmente com base nas observações experimentais dos comportamentos das misturas das soluções desta fase ligante desenvolvida (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1953; MORELLI, 1987; EISAZADEH; KASSIM; NUR, 2010).

A massa de agalmatolito foi fixada e a quantidade de solução ácida foi dada como uma fração da carga, sendo de: a) 10 %, b) 20 % e c) 30 % em peso de solução ácida, contendo 5 % de excesso de ácido fosfórico. A adição de água foi realizada para que todas as suspensões ficassem com a mesma viscosidade.

As suspensões foram produzidas com o agalmatolito AB com tamanho médio de partícula abaixo de # 325. As suspensões obtidas foram avaliadas quanto ao poder de recobrimento e quanto ao poder de proteção contra a perda de carbono. Os resultados obtidos foram comparados com os resultados do *coating* comercial utilizado em panelas de aciaria. A Tabela 9 mostra a composição final dos *coatings* estudados. O *coating* comercial foi nomeado como *coating* de referência (*cr*).

| Composição       | $C_{amon}(9/)$ | Solução Ácida | $\hat{\mathbf{A}}$ give $(0/1)$ | Viscosidade |
|------------------|----------------|---------------|---------------------------------|-------------|
|                  | Carga (70)     | (%)           | Agua (70)                       | (mPa.s)*    |
| Coating a        | 55,0           | 5,6           | 39,4                            | 800,0       |
| <i>Coating</i> b | 53,5           | 10,2          | 35,7                            | 780,0       |
| <i>Coating</i> c | 54,0           | 16,2          | 29,8                            | 820,0       |
| Referência cr*   | -              | -             | -                               | 730,0-830,0 |

Tabela 9 – Composições analisadas para a definição do *coating*.

\*cr: coating comercial usado como referência.

Fonte: Próprio autor.

A microestrutura do refratário MgO-C, utilizado para o desenvolvimento desta etapa do trabalho está mostrada na Figura 34. É possível observar que a matriz carbonácea e os agregados de MgO apresentam uma estrutura coesa e de baixa porosidade, propriedades necessárias para garantir o desempenho deste material em serviço.

Para manter esta estrutura coesa e para garantir a manutenção das propriedades do material, se faz necessário utilizar um *coating* protetor durante a etapa de aquecimento inicial de revestimentos refratários novos de panelas de aciarias.



**Figura 34** – Imagem em MEV da microestrutura do refratário MgO-C novo, mostrando a coesão entre a matriz de carbono e os agregados de MgO.

Fonte: Próprio autor.

A documentação fotográfica (Figura 35) das amostras tratadas ao ar em diferentes temperaturas (600, 800, 1000 e 1100 °C) por 250 minutos mostra que é possível observar visualmente a severidade da oxidação do carbono em função do aumento de temperatura.

**Figura 35** – Perfil comparativo da oxidação das amostras de MgO-C: (a) refratário novo, (b) oxidado a 600°C, (c) oxidado a 800°C, (d) oxidado a 1000°C e (e) oxidado a 1100°C. Todas as amostras foram oxidadas por 250 minutos, sem proteção.



Fonte: Próprio autor.

Para evidenciar a severidade da oxidação das amostras apresentadas na Figura 35, estas amostras foram fraturadas ao centro e as superfícies de fratura estão mostradas na Figura 36 e na Figura 37.

**Figura 36** - Perfil comparativo de um corte da seção transversal das amostras de MgO-C: (a) oxidado a  $600^{\circ}$ C, (b) oxidado a  $800^{\circ}$ C, (c) oxidado a  $1000^{\circ}$ C e (d) oxidado a  $1100^{\circ}$ C. Todas as amostras foram oxidadas por 250 minutos, sem proteção.



Fonte: Próprio autor.



**Figura 37** – Perfil comparativo de oxidação de um corte transversal entre uma amostra nova (esquerda) e uma oxidada por 250 minutos a 1100°C (direita).

Fonte: Próprio autor.

A Figura 38 mostra a oxidação do refratário MgO-C em função do tempo para as temperaturas de 600, 800, 1000 e 1100°C. As curvas de oxidação são dadas em função da perda de massa por área exposta dos cubos a oxidação [g/m<sup>2</sup>]. Nota-se claramente que a oxidação inicial, em todas as temperaturas analisadas é extremamente severa, ocasionando a perda quase instantânea do carbono presente na superfície do refratário.

Após aproximadamente 20 minutos, a perda de massa sofre um declínio devido ao início da oxidação do carbono contido no interior do volume das amostras. Esta etapa de oxidação depende da velocidade de difusão do oxigênio gasoso pela porosidade do refratário, sendo que esta difusão cresce rapidamente em função do aumento de temperatura.



Figura 38 - Curvas de oxidação do refratário MgO-C em função do tempo para diversas temperaturas.

Fonte: Próprio autor.

A Figura 39 mostra o resultado das curvas de oxidação realizada a 800 °C, mostrando o efeito protetor oferecido pelas composições dos *coatings a, b* e *c* em comparação com o *coating* de referencia *cr* e com uma amostra sem proteção. Nesta temperatura já ocorre uma oxidação acentuada do carbono presente na matriz, como indicado na Figura 38. Além disto, esta temperatura também foi escolhida para o ensaio devido aos critérios de segurança operacional.

**Figura 39** – Comparação do efeito de proteção das composições (*a*), (*b*) e (*c*) do *coating* em comparação a proteção contra a oxidação com o *coating* de referência (*cr*) e com uma amostra oxidada sem proteção (*f*) em função do tempo na temperatura de 800 °C.



Fonte: Próprio autor.

Os resultados apresentados pela curva de oxidação comparativa da Figura 39, mostrou que a amostra sem proteção e a protegida com o *coating* usado como referência sofreram uma elevada oxidação inicial do carbono presente na superfície do refratário. Este fato evidenciou que este referido *coating* possui baixa eficiência de proteção contra a oxidação inicial do carbono. Essa baixa eficiência pode estar associada com o tipo de fase vítrea utilizada por este produto, provavelmente à base de silicato de sódio. Os vidros de silicato de sódio possuem temperatura de transição vítrea entre 850 e 1000 °C (SANTOS, 1997). Provavelmente este *coating* de referência possui uma quantidade inadequada de agente fundente em sua composição. Além disso, este produto apresentou uma elevada perda de eficiência a partir de 100 minutos de oxidação, fato que pode estar associado ao aumento da fluidez da camada de *coating* em função do tempo de tratamento térmico.

As três composições avaliadas do *coating* apresentaram um bom efeito de proteção contra o primeiro estágio de oxidação majoritária do carbono. Estas composições apresentaram um comportamento linear em todo o intervalo analisado.

Dentre os três produtos avaliados, o *coating c* (Tabela 9) obteve melhor desempenho, fato associado a maior quantidade de fase vítrea presente. A oxidação final apresentada pelo *coating c* em 200 minutos foi semelhante à oxidação que o *coating* de referencia (*cr*) apresentou logo após a oxidação superficial do carbono, fato ocorrido em 20 minutos de ensaio. A composição *c* apresentou uma perda de carbono 73,36% inferior ao *coating* de referencia (*cr*) e apresentou uma oxidação 77,38% inferior a amostra sem proteção.

## 2.4.7. Ajuste do tempo de armazenamento do coating

O ajuste do tempo de armazenamento do *coating* desenvolvido (versão "*c*") foi inicialmente projetado para atingir o tempo de armazenamento de quarenta e cinco dias. Após o desenvolvimento dos ensaios, foi possível obter estabilização da suspensão do *Coating* por até 56 dias. Os aditivos selecionados para reduzir o tempo de formação de precipitados hidratados na suspensão do *coating* foram selecionados com base no estado da arte deste presente tema e por meio de ensaios preliminares (CHEN; HE; SHANG, 2003; SHEVCHUK; SILBERSCHMIDT, 2006; HAN, 2007; EISAZADEH; KASSIM; NUR, 2010; ASLANOLU, 2011).

Foram utilizados dois agentes estabilizantes: ácido oxálico e ácido bórico. Estes compostos possuem a habilidade de sequestrar íons livres das famílias alcalinos e alcalinos terrosos, os quais são majoritariamente responsáveis pela formação de precipitados hidratados na suspensão do *Coating*, reduzindo a trabalhabilidade e o tempo de estocagem do produto desenvolvido.

O ensaio foi desenvolvido simultaneamente em sete volumes de controle, sendo que todas foram preparadas com a composição do *Coating* "*c*": a) suspensão padrão sem adições, b) suspensões contendo 2, 4 e 6% em peso de ácido oxálico e c) suspensões contendo 2, 4 e 6% de ácido bórico. A viscosidade inicial destas suspensões foi ajustada para que todas possuíssem a mesma faixa de viscosidade, de 750 a 850 mPa.s.

As Figura 40, Figura 41 e Figura 42 mostram a evolução da viscosidade das suspensões do *coating* "*c*" em função do tempo para as composições contendo diferentes quantidades e tipos de agentes estabilizantes. É possível observar nestas figuras que a

composição do *coating* "*c*", a amostra padrão, sem adição de estabilizante possui estabilidade de sua suspensão por volta de 15 dias. Após este período a suspensão tornouse pastosa e perdeu sua trabalhabilidade. As composições trabalhadas com ácido bórico apresentaram viscosidade superior do que as composições que continham ácido oxálico, Figura 40, Figura 41, respectivamente. Em adição, o aumento do teor deste componente causa em efeito deletério na viscosidade ao longo do tempo, principalmente para tempos maiores que 35 dias.

As composições avaliadas que continham ácido oxálico apresentaram menor viscosidade em todo o período de tempo analisado. O teor deste composto (2, 4 e 6% em peso) não demonstrou promover melhorias adicionais à suspenção do *coating*. Tendo em vista este comportamento e objetivando o desenvolvimento de um produto de baixo custo, foi definido que o melhor agente antienvelhecimento para o *coating* desenvolvido é o ácido oxálico, com teor de 2% em peso, pois este foi capaz de garantir a trabalhabilidade do *Coating* em até 56 dias, Figura 42.





Fonte: Próprio autor.

**Figura 41** - Ajuste do tempo de armazenamento do *Coating* em função da quantidade e tipo de aditivo utilizado: 2, 4 e 6 % em peso de ácido oxálico em comparação com o padrão sem adição de estabilizante.



Fonte: Próprio autor.

**Figura 42** - Ajuste do tempo de armazenamento do *Coating* em função da quantidade e tipo de aditivo utilizado: 2 % em peso de ácido oxálico e de ácido bórico em comparação com o padrão sem adição de estabilizante.



Fonte: Próprio autor.

# 2.5 CONCLUSÃO

- Os estágios de oxidação apresentados pelo refratário MgO-C durante a etapa de aquecimento do revestimento refratário das panelas de aciaria se mostrou potencialmente danoso a campanha deste revestimento refratário, revelando a necessidade da utilização de uma eficiente barreira de proteção contra esta oxidação inicial.
- O *coating* desenvolvido mostrou grande desempenho quanto a efetiva proteção contra a oxidação do carbono do refratário MgO-C, inclusive revelando desempenho 73% superior ao produto comercial utilizado como comparação.
- Por meio da adição controlada de ácido oxálico (concentração de 2% em peso) foi possível elevar o tempo de armazenamento do *coating* por até 56 dias.
- O processo de patenteamento do produto desenvolvido foi iniciado juntamente com a agência USP de Inovação em outubro de 2014.

# 3.1. INTRODUÇÃO

O espinélio de alumínio e magnésio, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, é uma importante fase mineralógica existente no sistema pseudo-binário Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO. Esta fase possui importantes propriedades como elevada estabilidade química, elevada resistência à abrasão e elevado ponto de fusão, revelando seu potencial uso como componente de sistemas refratários. A fase MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> passou a adquirir notoriedade pela indústria siderúrgica após a redução do uso da fase espinélio de magnésia crômia, MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, o qual era usado como elemento constituinte de refratários para o refino secundário de aço, incluindo os refratários magnesianos de panelas de aciaria.

O espinélio MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> possui elevado desempenho termomecânico e apresenta boa estabilidade química para trabalhar em contato direto com a mistura metal/escória líquidos. Entretanto, seu uso passou a ser gradualmente reduzido devido ao potencial cancerígeno resultante da lixiviação dos resíduos dos refratários que continham esta fase (ANEZIRIS; HUBÁLKOVÁ; BARABÁS, 2007; MUSANTE et al., 2012). O íon Cr<sup>+3</sup> pode oxidar para Cr<sup>+6</sup>, que possui elevada solubilidade em água e possui grande potencial em desenvolvimento de câncer. Desta forma, o espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> surgiu como uma excelente opção aos refratários de panelas de aciaria. Este componente refratário não ocorre facilmente *in natura*, é necessária que sua síntese seja realizada por meio de processos industriais, os quais ocorrem em elevadas temperaturas e necessitam de longos tempos para ocorrer sua formação (CUNHA-DUNCAN; BRADT, 2004; ALMEIDA et al., 2015).

A literatura reporta diversos estudos sobre a funcionalidade e desempenho da fase MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> frente às solicitações físico-químicas dos processos de aciaria, entretanto existe pouca informação disponível sobre o caminho preferencial envolvido com a formação desta fase, principalmente na condição *in situ*. O conhecimento sobre as variáveis que influenciam a formação deste espinélio é fundamental tanto para melhorar o desempenho das composições de refratários já existentes, como se faz fundamental para o desenvolvimento de novos refratários de panela de aciaria.

O estudo da formação da fase espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> foi desenvolvido em parceria com o renomado cientista Prof. Dr. Richard C. Bradt, da Universidade do Alabama localizada em Tuscaloosa, EUA. As atividades experimentais foram realizadas durante o período de estágio no exterior do autor desta tese, viabilizada pelo Programa Doutorado Sanduíche no Exterior (PDSE) CAPES, processo 11799/13-7.

A síntese da fase MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> foi avaliada por meio de dois aspectos diferentes:

a) o primeiro estudo foi desenvolvido para compreender a influência do tamanho das partículas dos reagentes, da temperatura de processo e da composição estequiométrica do espinélio sobre a síntese desta fase. A quantificação da formação de espinélio foi realizada por meio do método de Rietveld, após a condução dos ensaios de difratometria de raios X.

b) a segunda abordagem foi desenvolvida para compreender como ocorre à formação do espinélio *in situ* em um refratário comercial convencional de linha de metal de panela de aciaria. O acompanhamento da evolução da fase MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> em agregados de alumina e de magnésia foi realizado em função do tempo de tratamento térmico no patamar isotérmico de 1500 °C. Esta temperatura foi escolhida por ser próxima a temperatura de trabalho do revestimento refratário durante o ciclo de produção de aço, propiciando a real condição de formação de espinélio *in situ*. A evolução da formação do MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> foi conduzida em amostras que continham simultaneamente agregados de alumina e de magnésia com tamanhos similares. Após a caracterização inicial via MEV/EDS e por DRX, a amostra foi submetida ao tratamento isotérmico em ambiente controlado (redutor) e posteriormente foi novamente preparada para ser reanalisada via MEV/EDS, até atingir doze horas de tratamento térmico, resultando diferentes condições de análise.

# 3.2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.2.1. Mecanismos de Formação da fase espinélio de alumina e magnésia

Os minerais contidos no grupo espinélio são compostos por óxidos duplos com organização cristalográfica contida no sistema cúbico. Os espinélios geralmente são indicados pela fórmula AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, onde "A" é um íon divalente que pode ser ocupado por elementos como Mg, Fe, Zn, Mn, Ni, Co, V e Cu. O componente "B" é um íon trivalente que pode ser ocupado pelos elementos Al, Fe e Cr. Para os sistemas refratários os principais espinélios são representados pelos seguintes compostos: FeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, incluindo suas soluções sólidas (GANESH et al., 2002; SAINZ et al., 2004; BAVAND-VANDCHALI et al., 2009; TRIPATHI; GHOSH, 2010; BRAULIO et al., 2011).

Dentre estes possíveis espinélios, os compostos  $MgAl_2O_4$  e  $MgCr_2O_4$  possuem elevado interesse pela indústria siderúrgica, devido às suas excelentes propriedades físicoquímicas, elevada refratariedade, elevada resistência mecânica e elevada estabilidade química (SCHACHT, 2004). O espinélio  $MgCr_2O_4$  foi utilizado pela indústria siderúrgica por décadas, pois além de atender as exigências e solicitações de trabalho do refino secundário do aço este composto é encontrado em minérios naturais, reduzindo os custos totais de produção do refratário.

Entre as décadas de 80 e 90 foi comprovado que durante a oxidação do revestimento refratário que ocorre no ciclo de produção de aço, pode ocorrer a oxidação dos íons  $Cr^{+3}$  da crômia ( $Cr_2O_3$ ) formando  $Cr^{+6}$ , o qual é potencialmente cancerígeno. À formação deste íon ocorre devido à reação da crômia com álcalis durante o processo de produção de aço, ou ainda pode ocorrer tardiamente nos aterros de descarte destes materiais devido aos processos de lixiviação (CUNHA-DUNCAN; BRADT, 2003).

Este íon é solúvel em água e pode vir a propiciar a contaminação do solo e de lençóis freáticos pelo íon  $Cr^{+6}$ . Quando este íon entra em contato com a pele humana é capaz de gerar graves alergias; quando ingerido pode levar ao desenvolvimento de câncer. Desta forma os refratários de magnésia com espinélio passaram a ser desenvolvidos e aplicados em equipamentos siderúrgicos em substituição ao seu refratário antecessor (CUNHA-DUNCAN; BRADT, 2003, 2004; AKSEL; WARREN; RILEY, 2004).

Atualmente, o MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> é utilizado como elemento constituinte de diversos materiais cerâmicos, sendo que sua maior aplicação concentra-se na área dos materiais cerâmicos refratários de refino secundário de aço. Dentre as principais aplicações do espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> podemos citar os revestimentos refratários de panela de aciaria, conversor LD, carro torpedo e região de transição de fornos rotativos para cimento (SCHACHT, 2004; LUZ et al., 2013). Dentre eles destacam-se os refratários de magnésia-alumina-carbono (MAC) e de alumina-magnésia-carbono (AMC), aplicados em revestimentos de trabalho de panelas de aciaria na linha de metal.

O MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ocorre com baixa frequência na natureza, diferentemente do espinélio de ferro e de cromo presentes na cromita. Desta forma, para viabilizar o uso industrial deste composto é necessário que ocorra a produção sintética deste material (CUNHA-DUNCAN; BRADT, 2003).

O espinélio MA é uma fase que exige elevadas temperaturas para ocorrer sua formação completa (acima de 1200 °C), resultando em um elevado custo de produção em função dos elevados gastos energéticos requeridos. Recentemente, houve o início da adição de alumina reativa nos refratários MgO-C para propiciar à formação de espinélio *in situ* na matriz deste refratário, com a finalidade de melhorar o desempenho dos refratários de linha de escória e de metal de panela de aciaria (BAVAND-VANDCHALI et al., 2009).

Similarmente à cromita, os refratários de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> têm demonstrado bom desempenho em termos de consumo específico para diversas aplicações, principalmente nos equipamentos do ciclo do refino secundário do aço. O consumo específico de materiais refratários é uma grandeza que pode ser determinada pela relação entre a quantidade de metal processada em toneladas pelo consumo do material refratário dado em milímetros ou em quilos (kg/ton ou mm/ton).

Nos refratários aplicados no revestimento de trabalho de panelas de aciaria (AMC e MAC) ocorre à formação majoritária do espinélio estequiométrico MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Este espinélio na composição estequiométrica possui a relação 71,67 % em peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 28,33 % em peso de MgO (CINTRA et al., 2008, 2010; BRAULIO et al., 2011).

A forma mais simples de se produzir industrialmente este composto ocorre por meio de uma rota similar ao processo de produção de alumina tabular (SCHACHT, 2004). Neste processo ocorre a adição de magnésia durante a produção de alumina, assim como também é possível realizar a produção de espinélio durante a produção de magnésia, por meio da adição de alumina reativa.

Outra forma de se produzir este composto é por meio da eletrofusão dos reagentes, alumina e magnésia, de forma individual com posterior mistura dos dois em elevadas temperaturas a fim de propiciar o estado reacional. A terceira forma de sintetizar espinélio possui elevado interesse por parte da indústria, pois possui menor custo de produção por utilizar o próprio calor do ambiente dos sistemas produtivos para formar o espinélio *in situ*, como ocorre nas panelas de aciaria (LEE; MOORE, 1998; SARPOOLAKY; AHARI; LEE, 2002; BAVAND-VANDCHALI et al., 2009).

A utilização do espinélio de alumina e magnésia na indústria de produção de ferro gusa, aço, não-ferrosos e vidro continua a crescer anualmente. Os investimentos em pesquisa e desenvolvimento aparecem como importante suporte ao setor de inovação na indústria dos refratários (LEE; MOORE, 1998).

## 3.2.2. Estrutura cristalina do espinélio

O espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> apresenta uma estrutura cúbica de face centrada representada pela combinação da estrutura da sal-gema e da blenda de zinco (ZnS). Esta estrutura é formada por um empacotamento cúbico de ânions de oxigênio, com metade dos interstícios octaédricos ocupados por cátions de alumínio e um oitavo dos interstícios tetraédricos ocupados por cátions de magnésio, Figura 43. Os cátions de magnésio e de alumínio podem ser substituídos por outros cátions com a mesma valência ou ainda cátions de outras valências podem ocupar os interstícios não ocupados, possibilitando assim à formação de uma infinidade de soluções sólidas com cátions invasores, provenientes das escórias ou metais líquidos (TRIPATHI; GHOSH, 2010; AKSEL; AKSOY, 2012; ALMEIDA et al., 2015).



Figura 43 – Estrutura cristalina do espinélio de alumínio e magnésio

Fonte: adaptado de (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1953).

Para ocorrer um espinélio normal, AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, como é o caso do MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, é necessário que os cátions divalentes ocupem os interstícios tetraédricos e que todos os cátions trivalentes ocupem as interstícios octaédricos. A estrutura do espinélio é constituída de oito unidades desta célula unitária cúbica de face centrada, resultando em 32 íons de oxigênio, 32 posições octaédricas, com todas as posições ocupadas pelo ânion, e 64 posições tetraédricas (CUNHA-DUNCAN; BRADT, 2004; BAVAND-VANDCHALI et al., 2009; TRIPATHI; GHOSH, 2010; GRASSET-BOURDEL et al., 2012).

O espinélio invertido possui uma estrutura cristalina diferente do espinélio normal, em sua estrutura os cátions ocupam posições intersticiais diferentes. Este composto pode ser escrito pela fórmula B(AB)O<sub>4</sub>. Nesta estrutura, metade dos cátions trivalentes ocupam posições intersticiais tetraédricas, enquanto que os cátions divalentes ocupam os interstícios octaédricos juntamente com a outra metade dos cátions trivalentes (CUNHA-DUNCAN; BRADT, 2004; SCHACHT, 2004). Em adição, estes dois espinélios possuem um grande número de interstícios livres, vacâncias de cátions, que podem causar certo grau de desordem na estrutura cristalina, gerando composições intermediárias entre o espinélio normal e o espinélio invertido (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1953). Em altas temperaturas (acima de aproximadamente 1200 °C) o espinélio estequiométrico passa a possuir uma elevada solubilidade tanto de magnésia quanto de alumina. O espinélio normal possui a proporção molar de 1:1 de alumina para magnésia, porém pode acomodar em sua estrutura as frações molares de alumina ou de magnésia bem superiores, podendo vir a formar o espinélio rico em magnésia ou rico em alumina, na forma de solução sólida, Figura 44.



Figura 44 – Diagrama de fase pseudo-binário alumina-magnésia.

Fonte: adaptado de (CALLISTER, 2000).

Esta habilidade do espinélio ajuda a explicar sua capacidade de alocar em sua estrutura uma elevada quantidade de impurezas na forma de solução sólida, sem que haja alterações significativas em seus parâmetros de rede (JUSTUS et al., 2005). Este fato é importante para os produtores de agregados e de refratários que contém espinélio, pois permite o uso de matérias primas naturais que contenham certo grau de impureza para sua fabricação, sem haver prejuízos ao desempenho final deste produto (CINTRA et al., 2010; BRAULIO et al., 2011).

Quando ocorre aquecimento da fase MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, por exemplo, de 1600 para 1700 °C ocorre um aumento de solubilidade de 1 % em peso de magnésia enquanto que ao mesmo

tempo ocorre um aumento de solubilidade de 4% em peso de alumina. Desta forma, em elevadas temperaturas existem maiores composições possíveis de espinélio rico em alumina do que rico em magnésia. O espinélio rico em alumina pode ser representado pela fórmula 1MgO.n Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, onde n é o número de moles possíveis de alumina (CUNHA-DUNCAN; BRADT, 2004; SCHACHT, 2004).

No espinélio rico em alumina ocorre a substituição dos íons Mg<sup>+2</sup> por Al<sup>+3</sup> nos interstícios tetraédricos. Simultaneamente, ocorre o surgimento de vacâncias de cátions nos interstícios octaédricos, acomodando assim o excesso de alumina na estrutura do cristal (LEE; MOORE, 1998; AKSEL; WARREN; RILEY, 2004; SCHACHT, 2004).

O raio iônico do  $Al^{+3}$  (0,053 nm) é aproximadamente 26,43% menor do que o raio iônico do  $Mg^{+2}$  (0,072 nm). Em função desta diferença ocorre o surgimento de vacâncias de cátions, os quais resultam numa redução do parâmetro de rede desta célula unitária e, consequentemente, ocorre uma redução do volume da célula cristalina. A Tabela 10 apresenta algumas propriedades térmicas e físicas do espinélio comparadas à magnésia e a alumina.

| Propriedades  | MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | MgO     | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|---|----------------------------------|---------|--------------------------------|
| Ponto de fusão (°C)                                   | 2.135                            | 2.852   | 2.054                          |
| Coeficiente Expansão Térmica (.10 <sup>-6</sup> / °C) |                                  |         |                                |
| 100 °C  | 5,6                              | 10 - 12 | 5,6                            |
| 500 °C  | 7,6                              | 11 – 13 | 7,3 - 8,0                      |
| 1000 °C   | 8,4                              | 13 – 15 | 8,7-9,3                        |
| 1500 °C   | 10,2                             | 15 - 19 | 9,3 – 9,9                      |
| Condutividade Térmica (W/mK)                          |                                  |         |                                |
| 25 °C   | 15,00                            | 40,00   | 38,00                          |
| 100 °C  | 13,00                            | 38,00   | 36,00                          |
| 500 °C  | 8,00                             | 16,00   | 11,00                          |
| 1000 °C   | 5,00                             | 7,00    | 7,00                           |
| Densidade teórica (g/cm <sup>3</sup> )                | 3,58                             | 3,65    | 3,99                           |

Tabela 10 – Propriedades físicas do espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4.</sub>

Fonte: adaptado de (CINTRA et al., 2008; BRAULIO et al., 2011)

# 3.2.3. Reações de formação da fase MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

O mecanismo de formação da fase MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> foi proposto pela teoria clássica do mecanismo de Wagner (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1953). Este modelo é baseado

na interdifusão no estado sólido de íons  $Mg^{+2}$  e  $Al^{+3}$ , os quais reagem na interface formando a fase desejada. Neste modelo é considerado que os íons de oxigênio permanecem em posições próximas às suas posições iniciais na rede cristalina devido à sua baixa mobilidade, enquanto que a camada de espinélio se forma entre as superfícies de alumina e de magnésia devido à interdifusão dos íons de alumínio e de magnésio na região da interface do agregado.

Braulio *et al* (2011) estudaram os mecanismos de formação da fase MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> baseados na teoria proposta por Wagner. Seus estudos postulam que o caminho de reação preferencial de formação de espinélio acontece com a migração de íons de magnésio,  $Mg^{+2}$ , para a estrutura da alumina formando na interface a fase MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Figura 45. Para manter a eletroneutralidade, três íons de Mg<sup>+2</sup> difundem para a alumina, enquanto que dois íons de Al<sup>+3</sup> difundem para a magnésia. Devido a este balanço de cargas, ocorre a reação descrita pela Equação 17 na interface do MgO, enquanto que a reação descrita pela Equação 18 ocorre na interface do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

$$4 \text{ MgO} + 2 \text{ Al}^{+3} \rightarrow \text{MgAl}_2\text{O}_4 + 3\text{Mg}^{+2}$$
 Equação 17

$$4 \operatorname{Al}_2\operatorname{O}_3 + 3 \operatorname{Mg}^{+2} \rightarrow 3 \operatorname{MgAl}_2\operatorname{O}_4 + 2 \operatorname{Al}^{+3}$$
 Equação 18

Em decorrência da maior solubilidade da camada Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, teoricamente a camada formada de espinélio na interface da alumina será três vezes maior do que a camada formada na interface da magnésia, conforme ilustrado na Figura 45, outros dois fatores contribuem para a maior formação de espinélio na alumina: maior solubilidade de alumina no espinélio e o transporte de MgO na forma de vapor (CINTRA et al., 2008; BRAULIO et al., 2011).

Considerando planar a interface MgO-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, haverá a difusão de dois íons Al<sup>+3</sup> para reagir com o MgO, com a presença de três íons de oxigênio para formar uma fórmula em peso de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (BRAULIO et al., 2011). Já na interface Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ocorre a difusão de 3 íons de Mg<sup>+2</sup> que reagem para formar três fórmulas em peso de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Desta forma, ocorre à formação de duas camadas de espinélio: uma do lado do agregado de alumina e outra do lado do agregado de magnésia. A espessura final obtida é o fator que diferencia estas duas camadas, sendo que a relação da espessura do lado da alumina para o lado da magnésia é de 3:1, respectivamente (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1953; BRAULIO et al., 2011).

| MgO                              | MgAl₂O₄            | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     |
|----------------------------------|--------------------|------------------------------------|
|                                  | 3 Mg <sup>+2</sup> |                                    |
| 4 MgO                            | 2 Al+3             | 4 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   |
| - 3 Mg <sup>+2</sup>             | •                  | - 2 Al <sup>+3</sup>               |
| + 2 Al <sup>+3</sup>             |                    | + 3 Mg <sup>+2</sup>               |
| MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> |                    | 3 MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> |

Figura 45 – Difusão dos íons de  $Mg^{+2}$  e  $Al^{+3}$  para à formação da fase  $MgAl_2O_4$ 

Fonte: adaptado de (BRAULIO et al., 2011).

Além do mecanismo de Wagner a literatura reporta outros fenômenos envolvidos com a formação da fase espinélio (CUNHA-DUNCAN; BRADT, 2004). A espessura final obtida das duas camadas de espinélio formada, nas duas interfaces, pode variar segundo alguns fatores. Além do mecanismo de Wagner, existe ainda a influência do transporte de vapor de magnésia pela porosidade da amostra para reagir com a alumina. Outro mecanismo que pode influenciar à formação desta fase é a presença de solução sólida de alumina ou de magnésia em elevadas temperaturas, sendo que estes efeitos ainda não foram totalmente esclarecidos (ALMEIDA et al., 2015).

Em contrapartida, a solubilidade de compostos também deve respeitar as regras de Hume-Rothery para reações substitucionais (CALLISTER, 2000), a saber: a) tamanho atômico: quanto maior for a diferença entre os tamanhos dos átomos do soluto e do solvente, menor é a faixa de soluções. Se os raios diferem mais de 15 %, a solubilidade é pequena; b) estrutura cristalina: o tipo de estrutura cristalina deve ser o mesmo; c) valência cristalina: o metal de maior valência (soluto) se dissolverá no metal de menor valência (solvente), e d) eletronegatividade: as eletronegatividades devem ser iguais.

Segundo a teoria de Hume-Rothery, à formação do espinélio deveria acontecer devido a migração de íons de alumínio,  $Al^{+3}$ , para a estrutura da magnésia por possuírem a mesma estrutura cristalina, desta forma haveria uma maior formação de espinélio na interface magnésia-espinélio. Outro fato que se soma a esta teoria é o tamanho do raio iônico do Mg<sup>+2</sup> e do Al<sup>+3</sup> que são 0,053 nm e 0,072 nm, respectivamente.

O raio iônico do Al<sup>+3</sup> é 26,39 % menor do que o raio iônico do Mg<sup>+2</sup>, assim teoricamente o íon de alumínio deve possuir maior mobilidade do que o de magnésio, principalmente por migrar para um composto com a mesma estrutura cristalina (MgO). A Tabela 11 mostra a estrutura cristalina dos elementos/compostos envolvidos com a formação da fase espinélio.

A obtenção de espinélio a partir da reação entre o óxido de magnésio com o óxido de alumínio pode resultar na formação de alguns espinélios intermediários dependendo dos tipos e da quantidade de impurezas presentes. Estes espinélios intermediários irão coexistir em solução sólida com o espinélio estequiométrico de alumina e magnésio. A reação do estado sólido de formação da fase espinélio ainda possui certo grau de controvérsia quanto os seus mecanismos de formação (CUNHA-DUNCAN; BRADT, 2004).

Tabela 11 - Estrutura cristalina dos elementos envolvidos com a formação do espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

| Componente                       | Estrutura | - |
|----------------------------------|-----------|---|
| MgO                              | CFC       | - |
| $Al_2O_3$                        | HC        |   |
| MgAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CFC       |   |

Fonte: adaptado de (CUNHA-DUNCAN; BRADT, 2004; BRAULIO et al., 2011).

#### 3.2.4. Variação de volume durante à formação da fase espinélio

A estrutura cristalina possui forte influência sobre o volume e/ou massa específica final de materiais sintetizados industrialmente. Além disso, a estrutura cristalina também influencia as mudanças que ocorrem durante as reações de transformação, como os rearranjos da rede cristalina em elevadas temperaturas. A eficiência do empacotamento iônico e da massa específica se correlaciona diretamente com a estrutura final do cristal obtido. A estrutura do espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> apresenta uma massa específica teórica de 3,56 g/cm<sup>3</sup>, ou 39,52 cm<sup>3</sup>/mol (SAHIN; AKSEL, 2012).

A formação de espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> à partir dos óxidos MgO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é acompanhada de um elevado aumento volumétrico, sendo até classificada por alguns autores como "aumento volumétrico extraordinário" (CUNHA-DUNCAN; BRADT, 2004). A magnésia possui um volume molar de 11,26 cm<sup>3</sup>/mol, enquanto que a alumina possui um volume molar de 25,55 cm<sup>3</sup>/mol. Já o espinélio, possui volume molar de 39,53 cm<sup>3</sup>/mol (ALMEIDA et al., 2015).

A soma do volume molar dos reagentes resulta no valor 36,81 cm<sup>3</sup>/mol, desta forma a síntese do espinélio propicia um aumento volumétrico de 2,71 cm<sup>3</sup>/mol, que representa um aumento total de volume de 7,35%, que equivale a um aumento linear de 2,45%. Algumas pesquisas publicadas reportam variações volumétricas de até 10% devido à formação de espinélio, sendo que esta alta variação volumétrica pode ser atribuída as expansões isotrópicas que podem ocorrer entre os reagentes durante a síntese deste composto (SARPOOLAKY; AHARI; LEE, 2002; CUNHA-DUNCAN; BRADT, 2004; TRIPATHI; GHOSH, 2010).

Esta expansão volumétrica extraordinária apresentada pela formação do MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> possui características benéficas e deletérias aos sistemas refratários (CUNHA-DUNCAN; BRADT, 2004). Se esta característica for levada em consideração durante o desenvolvimento de novos produtos refratários, é possível inserir/atribuir importantes características ao produto refratário.

Nos refratários magnesianos de panelas de aciaria ocorre à formação *in situ* programada de espinélio durante toda vida útil do revestimento. Esta formação ocorre em função da ativação térmica que ocorre em decorrência da redução da espessura útil do revestimento que resulta no avanço das isotermas de face quente da zona de trabalho. A formação *in situ* ajuda a elevar a vida útil destes revestimentos principalmente por reduzir a porosidade aberta do refratário, reduzindo assim a penetração de escória e consequentemente reduz-se a corrosão do revestimento.

Outro ponto positivo da formação *in situ* de espinélio ocorre em decorrência do aumento da tensão localizada na rede em função da expansão volumétrica que ocorre devido à síntese do espinélio. Esta expansão localizada produz um campo de tensões compressivas de forma localizada, que dificulta o crescimento de trincas (ZHAO; LU; FLECK, 2000) e ajuda a manter a coerência entre a matriz e os agregados do refratário (CUNHA-DUNCAN; BRADT, 2003, 2004). No entanto o volume formado deve ser controlado para não gerar tensões acima do limite de resistência do refratário.

Em elevadas temperaturas, a presença dessas microtrincas ajuda a reduzir o dano causado por subsequentes variações de temperatura no revestimento refratário, pois passam a atuar como "amortecedores" aos movimentos expansivos dos componentes do refratário, elevando assim a resistência ao dano por choque térmico (parâmetro R"") (BAVAND-VANDCHALI et al., 2009; TRIPATHI; GHOSH, 2010).

No presente trabalho foram contextualizadas as variáveis envolvidas com à formação da fase cristalina espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> no caso específico do revestimento refratário magnesiano de panelas de aciaria. O plano experimental deste capítulo desta tese de doutorado foi desenvolvido para gerar subsídio técnico para avaliar a contradição existente entre estas duas linhas filosóficas apresentadas: a) formação de espinélio segundo a teoria proposta por Wagner (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1953) e b) formação de espinélio segundo as regras de solubilidade de Hume-Rothery. Além disso, comprovar por meio de reação *in situ* o caminho preferencial de formação da fase de espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, gerando um importante material científico que servirá de subsídio técnico para grupos acadêmicos e industriais que trabalham com síntese de espinélio.

# 3.3. MATERIAIS E MÉTODOS

## 3.3.1. Mecanismo de formação da fase MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

As matérias primas utilizadas foram fornecidas pela empresa Reno Refractories, Birmingham – EUA. Como reagente foram utilizadas alumina eletrofundida e magnésia eletrofundida de elevada pureza (98% de pureza em ambos reagentes).

Nesta etapa foi avaliada à formação da fase espinélio de alumina e magnésio em função da estequiometria, do tamanho de partícula dos reagentes e da temperatura de tratamento térmico. A síntese das amostras e seus respectivos tratamentos térmicos foram desenvolvidos na Universidade do Alabama. Já a caracterização das amostras foi realizada na Escola de Engenharia de Lorena, EEL-USP.

#### **3.3.1.1.** Composição dos MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> analisados

Foram avaliados as seguintes composições: a) estequiométrico com 50% em mol de alumina e 50% em mol de magnésia, nomeado de grupo A; b) rico em alumina com 55% em mol de alumina e 45% em mol de magnésia, nomeado de grupo B; c) rico em alumina com 60% em mol de alumina e 40% em mol de magnésia, nomeado de grupo C, e d) rico em alumina com 65% em mol de alumina e 35% em mol de magnésia, nomeado de grupo D.

A Figura 46 mostra o fluxograma experimental utilizado para o desenvolvimento desta etapa do trabalho. Na Tabela 12 estão referenciadas as relações entre os tamanhos de partículas dos reagentes, temperatura de tratamento térmico e nomenclaturas das amostras. As temperaturas dos tratamentos térmicos foram definidas com base no diagrama de fases pseudo-binário alumina-magnésia. O plano experimental foi desenvolvido em triplicata para avaliar possíveis dispersões entre os resultados e também para avaliar a confiabilidade estatística dos resultados obtidos.

**Figura 46** – Fluxograma experimental do estudo de formação da fase  $MgAl_2O_4$  em função do tamanho de partícula, estequiometria e temperatura de tratamento térmico.



Fonte: Próprio autor.

| Faixa granulométrica           | Faixa granulométrica      | Temp. | Grupo | Grupo | Grupo | Grupo |
|--------------------------------|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO                       | (°C)  | Α     | В     | С     | D     |
|                                |                           | 1200  | A11   | B11   |       |       |
| $140 < \Phi < 74$              | $\Phi$ < 20 $\mu m$       | 1300  | A12   | B12   |       |       |
| $149 < \Psi < 74 \ \mu m$      |                           | 1400  | A13   | B13   | C13   |       |
| $(\mathbf{C}_{max})$           | (First)                   | 1500  | A14   | B14   | C14   |       |
| (Grossa)                       | (Fina)                    | 1600  | A15   | B15   | C15   | D15   |
|                                |                           | 1700  | A16   | B16   | C16   | D16   |
|                                |                           | 1200  | A51   | B51   |       |       |
| Φ < <b>2</b> 0                 | $\Phi$ < 20 $\mu m$       | 1300  | A52   | B52   |       |       |
| $\Psi < 20 \ \mu m$            |                           | 1400  | A53   | B53   | C53   |       |
| (Eino)                         | (Eine)                    | 1500  | A54   | B54   | C54   |       |
| (Filla)                        | (Filia)                   | 1600  | A55   | B55   | C55   | D55   |
|                                |                           | 1700  | A56   | B56   | C56   | D56   |
|                                |                           | 1200  | A91   | B91   |       |       |
| $\Phi < 20$ um                 | $140 < \Phi < 74$ um      | 1300  | A92   | B92   |       |       |
| $\Phi < 20 \ \mu \text{m}$     | $149 < \Phi < 74 \ \mu m$ | 1400  | A93   | B93   | C93   |       |
|                                | $(\mathbf{C}_{nonno})$    | 1500  | A94   | B94   | C94   |       |
| (Filla)                        | (Grossa)                  | 1600  | A95   | B95   | C95   | D95   |
|                                |                           | 1700  | A96   | B96   | C96   | D96   |

**Tabela 12**- Nomenclatura e temperaturas de tratamento térmico das amostras: a) Espinélio A, 50% mol de alumina e 50% em mol de magnésia, b) Espinélio B, 55% mol de alumina e 45% em mol de magnésia. c) Espinélio C, 60% mol de alumina e 40% em mol de magnésia. d) Espinélio D, 65% mol de alumina e 35% em mol de magnésia.

Fonte: Próprio autor.

# 3.3.1.2. Classificação e separação granulométrica

A classificação e separação granulométrica dos pós de alumina e de magnésia foram realizadas em torre granulométrica com o seguinte conjunto de peneiras: 100, 325, 400 e 635 mesh, com abertura de 149, 44, 37, 20 μm, respectivamente. Este grupo de peneira foi escolhido para evitar retenção superior a 45% em massa em uma mesma malha. Anteriormente a etapa de separação, as amostras de alumina e de magnésia foram secas em estufa a 120 °C durante 24 horas, para retirar possíveis traços de umidade, sendo que a variação de massa do sistema foi monitorada por pesagem com balança de precisão antes e após a secagem.

### **3.3.1.3.** Preparação e prensagem das amostras

Anteriormente a etapa de preparação e prensagem os pós precursores foram secos em estufa a 120 °C por 12 horas, a fim de evitar a presença de humidade nas mesmas. Após esta etapa de secagem, os precursores foram pesados em balança analítica com precisão na quarta casa decimal (0,0001 g). As relações mássicas utilizadas estão apresentadas na Tabela 13.

|              | Composição<br>(% mol)          |     | Composição                     |        |  |
|--------------|--------------------------------|-----|--------------------------------|--------|--|
| Nomenclatura |                                |     | (% em peso)                    |        |  |
|              | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO    |  |
| Espinélio A  | 50                             | 50  | 0,7167                         | 0,2833 |  |
| Espinélio B  | 55                             | 45  | 0,7556                         | 0,244  |  |
| Espinélio C  | 60                             | 40  | 0,7914                         | 0,2086 |  |
| Espinélio D  | 65                             | 35  | 0,8245                         | 0,1755 |  |

Tabela 13 – Relações mássicas dos pós precursores da fase MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Fonte: Próprio autor.

A preparação da mistura dos pós foi realizada em um almofariz de alumina. A mistura foi submetida homogeneização por cerca de 3 minutos, para garantir uma mistura final intima e homogênea entre os pós reagentes. Para elevar a resistência à verde das amostras foi utilizado como plastificante o Carboxi Metil Celulose (CMC) de alta viscosidade, da marca Brasmo S. A, em solução aquosa com concentração de 3% massa/massa.

As amostras foram conformadas por prensagem no formato de pastilhas com diâmetro de 10 mm e altura de 10 mm. A matriz metálica utilizada foi cordialmente cedida pela empresa Reno Refractories, Birmingham, Alabama – EUA. A compactação das amostras foi realizada por prensagem uniaxial de dupla ação, na prensa modelo GS25011 Atlas Manual 25T, marca Hydraulic Press, localizada na Universidade do Alabama.

O molde metálico foi previamente lubrificado com estereato para reduzir a fricção e o atrito entre a matriz e a mistura dos pós (AMORÓS, 2000). O preenchimento do pó no interior do molde foi realizado com auxílio de um funil polimérico. Para favorecer a uniformidade da prensagem, foi realizado o ajuste do pó no interior do molde por meio de pequenas vibrações do molde sobre uma superfície plana, realizada de forma manual. A prensagem das amostras foi realizada com uma pressão uniaxial de dupla ação de 200 MPa aplicada de forma constante durante quatro minutos. Após este tempo de prensagem a carga da máquina foi sutilmente aliviada, para evitar o surgimento de trincas e/ou o colapso das amostras.

#### 3.3.1.4. Tratamento Térmico

As temperaturas de tratamento térmico foram baseadas no diagrama de fase pseudo binário alumina-magnésia apresentado na Figura 44. O tratamento térmico foi realizado em forno tubular com controlador de temperatura automático modelo STT 1700C-6 Tube, da marca Sentro Tech.. O aquecimento foi realizado desde temperatura ambiente até a isoterma isotérmico de tratamento com uma taxa constante de aquecimento e de resfriamento de 10 °C/min, com isoterma de 140 min.

# 3.3.1.5. Análises de formação de fase por Difratometria de Raios X

Para este ensaio as amostras foram cominuídas até ser totalmente passante na malha 325 mesh, com abertura de 44  $\mu$ m. A cominuição inicial foi realizada no moinho de alta energia, modelo Mixer/Mill 8000M da marca Spex Sample Prep, que possui tambor e elemento moedor de carbeto de tungstênio, localizado na Escola de Engenharia de Lorena, EEL – USP.

O ensaio de DRX foi realizado utilizando a radiação monocromática CuK $\alpha$ , com voltagem no tubo de 40 kV, corrente no tubo de 30 mA, fenda soller de 0,2 mm, fenda divergente de <sup>1</sup>/<sub>4</sub>, fenda de recepção de 0,2 mm, fenda de espalhamento de <sup>1</sup>/<sub>2</sub>, ângulo inicial (2 $\theta$ ) de 10° e final de 90°, tempo de leitura de 70 segundos, com um passo angular de (2 $\theta$ ) de 0,01. O conjunto das fendas de espalhamento, divergência e recepção foram selecionados nesta configuração para garantir que o feixe de raio X incidisse dentro da área central de amostra em todo o intervalo angular analisado. Este conjunto de ajuste foi baseado em dados reportados pela literatura e por meio de ajustes experimentais (GOBBO, 2009).
Como resultado de DRX obtém-se um arquivo com extensão \*.XRDML, o qual é utilizado para a identificação das fases e para a análise quantitativa pelo Método de Rietveld no programa HighScore Plus, versão 3.0d, da empresa PANanalytical, localizado na EEL-USP. Posteriormente os resultados foram tratados no programa Origin®, versão 8.0.

O banco de dados de indexação das fases foi selecionado em função do melhor ajuste dos parâmetros de qualidade da técnica de Rietveld. Para tanto, foram avaliados os bancos dados COD 2013 e ICSD. Por apresentar menor dispersão dos parâmetros GOF e Rwp gerados pela análise Rietveld foi definida a realização deste ensaio com base no banco de dados COD 2013.

As análises quantitativas foram realizadas por meio do Método de Rietveld. Para esta análise é necessário realizar os seguintes refinamentos (GOBBO, 2009): a) variáveis globais de cada fase (zero, deslocamento e fator de escala); b) ajuste dos parâmetros de rede, e c) ajuste do perfil de pico (parâmetros u, v, w e assimetria de picos e orientação preferencial).

Para avaliar a qualidade das análises realizadas, os parâmetros Rwp, Rexp e GOF foram acompanhados. Segundo a literatura, a qualidade final desta análise pode ser mensurada pelos parâmetros Rwp e GOF. Para materiais monofásicos é desejável os valores de Rwp e GOF menores que cinco. Para materiais compósitos, como os refratários, é desejável que cada uma destas variáveis possua valor menor ou igual a 20 (GOBBO, 2009).

#### 3.3.2. Estudo da formação in situ do espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> em refratários de MAC

A formação *in situ* do espinélio  $MgAl_2O_4$  foi simulada experimentalmente em função do tempo de tratamento térmico à 1500 °C com isoterma de 60, 180, 360, 540 e 720 minutos, Figura 47. Para prevenir a oxidação do carbono, foi utilizada a proteção por imersão em moinha de coque em cadinho de alumina com tampa, gerando um ambiente com atmosfera redutora. Cada ensaio de tratamento térmico foi conduzido com duas amostras, sendo uma para a análise microestrutural e outra para análise de fases por DRX.

Figura 47 - Fluxograma experimental da análise de evolução da fase espinélio MA via MEV/EDS.



Fonte: Próprio autor.

# 3.3.2.1. Materiais

A simulação experimental de formação *in situ* do espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> foi desenvolvida em um refratário comercial de linha de metal de panela de aciaria de magnésia- alumina carbono (MAC). Este material refratário foi cordialmente cedido pela Companhia Siderúrgica Nacional, o qual é fabricado no Brasil e o fabricante será mantido em sigilo. Este refratário foi selecionado por possuir em sua estrutura agregados de alumina e de magnésia de diferentes qualidades e com dimensões similares, por apresentar boa homogeneidade de distribuição de agregados e ainda por não possuir a fase MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

em sua composição inicial. A análise da formação da fase espinélio MA foi avaliada em regiões da superfície do refratário que simultaneamente possuíam agregados de alumina e de magnésia, em um mesmo quadro de imagem via MEV (com ampliação mínima definida para 70 vezes).

## 3.3.2.2. Métodos

Para o ensaio de difratometria de raios X as amostras foram usinadas em formato cúbico com aresta de 25 mm em uma máquina de corte modelo ISOMET com disco de diamante da marca Diamantecno com espessura de 3 mm. Para o ensaio de MEV foi usinada uma amostra de 40 x 80 x 30 mm. Posteriormente, a superfície das amostras foi planificada com lixas de carbeto de silício de 100 e 1200  $\mu$ m a fim de retirar imperfeições superficiais decorrente do procedimento de corte da amostra.

Para análise via MEV/EDS, a amostras foram preparadas ceramográficamente com lixas abrasivas de SiC de 100 a 1200 µm. Posteriormente foi realizado o polimento com suspensão de diamante de 12 a 1 µm, para ser finalmente recoberta com uma camada de 9 nm de ouro, no equipamento Bal-Tec MED 020 Coating System (EEL-USP), com os seguintes parâmetros operacionais: corrente de 50 mA e tempo de deposição de 70 s. Após estas etapas, a microestrutura da amostra foi analisada via EDS/MEV, EEL-USP. Posteriormente a esta caracterização foi retirada a camada de ouro da amostra com mercúrio. Na sequência, a mesma amostra foi submetida ao próximo tratamento térmico com patamar à 1500 °C e sucessivamente a amostra foi sendo analisada via MEV/EDS e um novo tratamento térmico foi realizado até completar 720 minutos de isoterma. Após os tratamentos térmicos, as amostras foram cominuídas até possuírem tamanho de partícula inferior a 74 µm. A moagem foi realizada no moinho de alta energia com elemento moedor de carbeto de tungstênio, modelo MIL 8000 da marca SamplePrep, localizado na EEL-USP. Os pós obtidos foram analisados por DRX sob as seguintes condições: radiação Cu $k\alpha$ , tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, intervalo de leitura de 10 a 90°, passo angular de 0,01 e tempo de leitura de 70 segundos, no equipamento EMPYREAN da marca PANalytical, EEL-USP. Os resultados do DRX foram indexados no programa HighScore Plus 3.0, com o banco de dados COD 2013.

# 3.4. RESULTADO E DISCUSSÃO

# **3.4.1.** Mecanismo de formação da fase MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

A Figura 48 mostra a quantificação da formação da fase na amostra espinélio A estequiométrico em função da variação do tamanho de partícula dos reagentes e do aumento de temperatura. Ao se comparar as curvas MgO fino, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fino e a composição com ambos reagentes finos (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ MgO), fica evidente a formação preferencial de espinélio quando é utilizado como precursor a magnésia fina. A diferença de formação é pronunciada principalmente na temperatura de 1600 °C. Nestas temperaturas, a diferença de formação entre as curvas de quando só há um reagente fino MgO ou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, revelando que o MgO fino governa a reação por possui uma curva com perfil exponencial.

**Figura 48** – Formação de espinélio  $MgAl_2O_3$  estequiométrico em função do aumento de temperatura e da variação do tamanho de partículas dos reagentes. MgO: magnésia fina,  $Al_2O_3$ / MgO: ambos finos,  $Al_2O_3$ : alumina fina.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 49 mostra a formação do espinélio B (rico em alumina) que possui 55% em mol de alumina e 45% em mol de magnésia. Nesta figura a curva MgO representa a composição que possui alumina grossa e magnésia fina. A curva Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ MgO representa a composição com ambos reagentes finos e reativos. A composição Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> representa a composição que possui alumina grossa e magnésia reativa.

Esta condição experimental também demonstrou que ocorre formação comparativamente pronunciada de espinélio quando existe no sistema magnésia fina e reativa, nota-se que foi formado um teor relativamente inferior de espinélio nas três composições ricas em alumina. Nesta configuração, é possível observar que o caminho de migração dos íons para a formação de espinélio ocorre na interface das partículas de alumina, ou seja, ocorre migração preferencial dos íons de magnésia na direção das partículas de alumina, mesmo tendo excesso de alumina a reação foi mais pronunciada na presença de MgO fino.

**Figura 49 -** Formação do espinélio B rico em alumina em função do aumento de temperatura e da variação do tamanho de partículas dos reagentes: MgO: magnésia fina,  $Al_2O_3/MgO$ : ambos finos,  $Al_2O_3$ : alumina fina.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 50 mostra a formação do espinélio C rico em alumina, que possui 60% de alumina e 40% de magnésia. Nesta composição foi observado o mesmo comportamento das duas anteriores: formação preferencial de espinélio devido à presença de magnésia fina e reativa. Em todas as temperaturas analisadas ocorre uma maior formação de espinélio na composição que possui ambos reagentes finos e reativos ( $x < 20 \mu m$ ). A curva MgO mostra o mesmo efeito observado nas composições anteriores em que ocorre uma maior formação de espinélio quando a magnésia fina está presente no sistema. Na temperatura final de tratamento, 1700 °C, a diferença de espinélio formado chegou a 30%.

**Figura 50 -** Formação de espinélio C em função do aumento de temperatura e da variação do tamanho de partículas dos reagentes: MgO: magnésia fina, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ MgO: ambos finos, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: alumina fina.



Fonte: próprio autor.

A Figura 51 mostra diferença da formação do espinélio D rico em alumina, 65% em mol de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 35% em mol de MgO, em função da variação do tamanho de partículas dos reagentes e da temperatura de tratamento térmico. Neste sistema foi observado o mesmo comportamento das demais composições de espinélio analisadas, também houve formação preferencial de espinélio devido à presença de magnésia fina e reativa no sistema.

**Figura 51** - Formação de espinélio D estequiométrico em função do aumento de temperatura e da variação do tamanho de partículas dos reagentes: MgO: magnésia fina,  $Al_2O_3/MgO$ : ambos finos,  $Al_2O_3$ : alumina fina.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 52 mostra a influência da estequiometria e da temperatura de tratamento térmico sobre a formação de espinélio para amostras dos reagentes com distribuição de tamanho de partículas menor que 20 µm.

Ao se isolar o efeito da diferença do tamanho de partícula é possível avaliar a influencia da estequiometria do espinélio e da temperatura de tratamento térmico sobre à formação da fase desejada. Neste sistema foi possível comprovar que existe uma maior facilidade de se formar o espinélio estequiométrico do que as demais composições ricas em alumina. Em todas as temperaturas analisadas ocorre maior formação de espinélio na amostra, que a mistura de óxidos na estequiometria da fase MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

**Figura 52** – Formação comparativa de espinélio para misturas com mesmo tamanho de partícula em função da composição do espinélio e do aumento de temperatura.



Fonte: Próprio autor.

A literatura reporta que a estequiometria do espinélio controla o processo de síntese devido à sua influência sobre o teor de sítios de vacância de oxigênio (V<sub>0</sub>) presentes no sistema, o qual possui elevada influência sobre a cinética reacional do referido processo difusional, principalmente nas composições de espinélio ricos em magnésia. As composições ricas em alumina possuem baixa densidade de vacâncias de oxigênio e desta forma apresentam maior dificuldade de formar o espinélio (PING; AZAD; DUNG, 2001; CUNHA-DUNCAN; BRADT, 2004; SCHACHT, 2004). Entretanto, o processo de formação de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> é governado pela migração de íons de Mg<sup>+2</sup> para a estrutura da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> devido a influência do número de vacâncias de cátions de sua estrutura hexagonal compacta (HC). A estrutura da alumina possui vacâncias de cátions, as quais não são encontradas na estrutura do MgO.

O deslocamento dos picos apresentados na Figura 53 pode ser correlacionado com o aumento do teor de íons de alumínio presente na forma de solução sólida, na estrutura do espinélio MA, segundo a teoria de composições de soluções sólidas proposta por Vegard (DENTON; ASHCROFT, 1991; VERNILLI et al., 2007). O espinélio estequiométrico, composto por alumina grossa e magnésia fina, tratados a 1700 °C por 120 minutos, apresentou o pico de maior intensidade na mesma posição em que aparece o pico de maior intensidade da ficha catalográfica de referência 96-900-2045, no ângulo 2θ de 36,846°. O desvio angular entre o valor teórico e o valor medido foi de 0, 30 % (medido no eixo 2θ).





Fonte: Próprio autor.

Segundo Vernilli *et. al* (2007) é possível correlacionar o deslocamento dos picos previstos para difratogramas de fases cristalinas em função da presença de íons dopantes ou em função da presença de solução sólida, por meio da aplicação da Lei Vegard. Esta lei mostra que é possível comprovar a formação de solução sólida em uma dada fase cristalina em função do deslocamento do pico de maior intensidade característico para posições imediatamente próximas à posição angular original do pico (DENTON; ASHCROFT, 1991; VERNILLI et al., 2007).

Em estrutura estequiométrica normal os íons de magnésio ocupam posições tetraédricas da estrutura cúbica do CFC dos ânions de oxigênio do espinélio, que possui parâmetro de rede de 0,808 nm (a = b = c). Nos casos não-estequiométricos, o excesso dos íons  $Al^{+3}$  ocupam os interstícios tetraédricos da estrutura do espinélio, substituindo os íons  $Mg^{+2}$  (JUN et al., 2003; ZAWRAH, 2004). Esta substituição causa um decaimento proporcional à entrada de íons de alumínio na rede (SCHACHT, 2004). Para manter a eletroneutralizade da estrutura do espinélio, simultaneamente a entrada dos íons  $Al^{+3}$  ocorre a geração de vacâncias nos interstícios octaédricos de  $Mg^{+2}$ , promovendo a compensação de cargas nesta estrutura (SCHACHT, 2004; ZAWRAH, 2004).

A substituição dos íons de magnésio por íons de alumínio acarreta na formação de vacâncias nos interstícios dos cátions, anteriormente presentes na célula unitária, de forma a manter a eletroneutralidade deste sistema. Por exemplo, ao entrarem dois íons de alumínio na rede é necessário o surgimento de três vacâncias de íons de magnésio, para atingir a neutralidade entre as cargas presentes (SCHACHT, 2004).

Em contrapartida, à formação do espinélio rico em magnésia leva gera de vacâncias de sítios de oxigênio, levando a formação de uma estrutura ânion-deficiente (Zawrha, 2004; Zhang, 2004). Neste caso, ocorre o aumento do parâmetro de rede em função do aumento do teor de MgO (SCHACHT, 2004).

# **3.4.2.** Simulação da formação de espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> *in situ*

A Figura 54 mostra a microestrutura da amostra do refratário na forma como recebida. Nesta figura a letra "M" representa os agregados de magnésia e a letra "A" representa a alumina. É possível notar que neste setor da amostra estão presentes pelo menos cinco agregados de magnésia na parte superior da figura e está presente um grande agregado de alumina, localizado na parte inferior da figura.

**Figura 54** – Análise microestrutural do refratário na forma como recebido. Na figura a letra M representa a magnésia e a letra A representa a alumina.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 55 mostra a simulação da evolução da formação *"in situ"* da fase espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Na composição desta figura é possível observar nos quadros de evolução de fase em função do aumento do tempo de tratamento isotérmico, sendo eles: a) sem tratamento térmico (forma como recebido), b) após tratamento isotérmico a 1500 °C / 180 minutos, c) após tratamento isotérmico a 1500 °C / 360 minutos, e d) após tratamento isotérmico a 1500 °C / 540 minutos. Nesta simulação de formação de espinélio é possível observar um comportamento similar aos resultados apresentados no 4.4.1, deste presente capítulo.

**Figura 55** – Mapeamento por EDS/MEV da amostra do refratário em função da temperatura de tratamento térmico: a) sem tratamento, b) 1500 °C / 180 min, c) 1500 °C / 360 min, d) 1500 °C / 540 min. A letra "A" representa a alumina, "M" a magnésia e "E" o espinélio.

a) Sem tratamento térmico:



b) Após tratamento isotérmico à 1500 °C / 180 min:



c) Após tratamento isotérmico à 1500 °C / 360 min:



d) Após tratamento isotérmico à 1500 °C / 540 min:



Fonte: Próprio autor.

A cinética preferencial de formação da fase espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ocorre devido à difusão preferencial de íons de magnésia para a interface dos agregados de alumina. Nos quadros de evolução desta fase apresentados na Figura 55 é possível observar que ocorre migração dos íons de magnésia, levando à formação do espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> no involucro do agregado de alumina, enquanto que a presença de alumina na região do agregado de magnésia não foi observada em nenhum dos tratamentos realizados, revelando a dificuldade de se formar espinélio nos agregados de magnésia. No caso específico deste refratário, a presença da fase espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> foi detectada nos tratamentos a 1500 °C em tempos superiores a 180 minutos de isoterma.

A Figura 56 apresenta outra região analisada desta mesma amostra supracitada. Nesta imagem a letra "A" indica a posição de um agregado de alumina enquanto que a letra "M" indica a posição de um agregado de magnésia.



Figura 56 - Análise microestrutural do refratário na forma como recebido. Na figura a letra M representa a Magnésia e a letra A representa a Alumina.

Fonte: Próprio autor.

Nas imagens da Figura 57 é possível observar o mesmo comportamento do par "alumina x magnésia" apresentada anteriormente, confirmando o mesmo mecanismo de difusão discutido em que há difusão preferencial de íons de magnésio na direção dos agregados de alumina. Esta figura apresenta o seguinte esquema de evolução de fase: a) sem tratamento térmico (forma como recebido), b) após tratamento isotérmico a 1500 °C / 180 minutos, c) após tratamento isotérmico a 1500 °C / 360 minutos.

**Figura 57** - Mapeamento por EDS/MEV da amostra do refratário em função da temperatura de tratamento térmico: a) sem tratamento, b) 1500 °C / 180 min, c) 1500 °C / 360 min. A letra "A" representa a alumina, "M" a magnésia e "E" o espinélio.

a) Sem tratamento térmico:



b) Após tratamento isotérmico à 1500 °C / 180 minutos



c) Após tratamento isotérmico à 1500 °C / 360 minutos:



Fonte: Próprio autor.

A Figura 58 mostra os resultados da análise quantitativa da evolução das fases presentes na amostra em função do tempo de tratamento térmico à 1500 °C. Na Tabela 14 encontram-se os valores dos parâmetros de qualidade experimental desta análise por Rietveld. Nota-se que para este refratário ocorre a saturação da formação da fase espinélio por volta de 29% em massa. Este fenômeno ocorre devido à dificuldade que os íons de magnésia possuem para ultrapassar a própria camada de espinélio formada no invólucro dos agregados de alumina. (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1953; CUNHA-

DUNCAN; BRADT, 2004). A formação de forsterita se deve a presença de silício metálico (agente antioxidante) nesta amostra (Tabela 18).



**Figura 58** – Quantificação da evolução de fase na amostra em função do tempo de tratamento térmico a 1500°C.

Fonte: Próprio autor.

**Tabela 14** – Parâmetros de qualidade experimental da quantificação das fases da amostra MAC\_A1 apresentados na Figura 58.

| Tempo (h) | Rp   | Rexp | Rw    | GOF  |
|-----------|------|------|-------|------|
| 3         | 7,08 | 3,78 | 9,34  | 6,10 |
| 6         | 8,02 | 3,75 | 10,32 | 7,58 |
| 9         | 6,01 | 3,90 | 7,85  | 4,05 |
| 12        | 7,97 | 3,79 | 9,95  | 6,90 |

# 3.5. CONCLUSÃO

As duas abordagens distintas utilizadas para a condução do estudo da formação da fase espinélio de alumina e magnésia conduziram ao mesmo resultado em comum, validando experimentalmente os resultados obtidos. Os dois grupos de resultados demonstraram que à formação do espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ocorre de forma preferencial na interface dos agregados ou aglomerados concentrados de alumina.

O estudo da formação do espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em função do tamanho de partícula, composição estequiométrica e temperatura revelou que o tamanho de partícula dos reagentes possui um forte impacto sobre à formação da fase desejada. A elevada área superficial das composições que continham magnésia e alumina reativa ( $\Phi$ < 20 µm) ocorre uma formação acentuada de espinélio. Ao se comparar as composições que possuíam alumina grossa junto e magnésia fina foi possível verificar que a presença de magnésia fina como reagente infere em uma maior formação de espinélio do que nos casos em que havia somente alumina fina como reagente. As diferentes composições estequiométricas analisadas (estequiométrico e as composições ricas em alumina) demonstraram que à formação de espinélio para estas condições ocorre de forma similar.

Os resultados da segunda abordagem experimental da simulação da formação *in situ* de espinélio também revelaram que à formação de espinélio ocorre de forma preferencial nos invólucros dos agregados de alumina, devido à maior migração de íons de Mg<sup>+2</sup> na direção da interface de alumina. Nos agregados de magnésia, mesmo para longos tratamentos térmicos (720 minutos) não apresentou à formação do desejado composto. Estes resultados comprovam experimentalmente o postulado de formação da fase espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> proposta por Wagner (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1953).

Com base nestes resultados apresentados pode-se afirmar que é possível melhorar o desempenho de refratários magnesianos de panela de aciaria por meio da adição de magnésia fina e reativa na composição da matriz do refratário, com a finalidade de promover uma formação contínua e homogênea de espinélio ao longo da campanha do revestimento, melhorando a resistência ao dano por choque térmico e sua resistência ao complexo ambiente corrosivo de panela de aciaria.

# **CAPÍTULO 4: PROPRIEDADES TERMOMECÂNICAS**

# 4.1. INTRODUÇÃO

O processo de fratura em revestimentos refratários de panela de aciaria é um problema que causa prejuízos diversos ao setor produtivo e ao meio ambiente. Processos que possuem sistema refratário com elevado consumo específico apresentam elevado custo operacional e maior probabilidade de sofrerem falhas/fraturas catastróficas do revestimento levando ao surgimento de graves acidentes operacionais, além de gerar continuamente milhares de toneladas de resíduos por ano. Este tema de pesquisa é difícil de ser desenvolvido principalmente devido à natureza dos materiais refratários, os quais podem ser classificados como materiais compósitos de elevada complexidade. Entretanto, este tema de pesquisa possui importância estratégica para se atingir desenvolvimento com maior sustentabilidade no Brasil.

Por muitos anos o setor siderúrgico não atuou de forma eficaz sobre solução destes problemas, primordialmente devido ao elevado lucro associado ao processo de produção de aço. Entretanto, devido às mudanças no cenário econômico mundial e também devido à proximidade de escassez de recursos minerais naturais, o setor produtivo passou a investir no prolongamento de campanhas refratárias, bem como o desenvolvimento de rotas de reutilização dos resíduos refratários gerados.

Além dos problemas gerados para as aciarias, ainda existe outro grande problema ambiental no qual o consumo excessivo de materiais refratários está inserido e que afeta todo o ecossistema: a exigência constante e massiva de extração de matérias primas naturais. A mineração inevitavelmente resulta em maior ou menor grau em tragédias ambientais do porte da catástrofe ocorrida em novembro de 2015, decorrente do rompimento da barragem de resíduos de mineração da empresa Samarco, no norte de Minas Gerais, fato de culminou na extinção e esterilização da vida em mais de 800 km de extensão do Rio Doce, o qual provia vida a uma área de aproximadamente 87 mil km<sup>2</sup>, área quase do tamanho de Portugal. O refino secundário de aço ocorre majoritariamente por intermédio da panela de aciaria. Seu revestimento refratário (AMC ou MAC na linha de metal e MC na linha de escória) atua em contato direto com um complexo cenário de reações químicas resultantes da interação entre a mistura metal/escória líquidos (com temperaturas superiores a 1500°C) e gases aquecidos que propiciam fenômenos de corrosão, dissolução e erosão de forma dinâmica do revestimento. Em adição, este sistema ainda sofre intensas e constantes ciclagens térmicas. As somas destes fatores resultam no cenário no qual o revestimento refratário de panela de aciaria atua.

O desenvolvimento de fraturas devido aos fenômenos termomecânicos também possui uma posição de destaque no cenário das panelas de aciaria. Nestes equipamentos as tensões térmicas podem surgir precocemente durante o aquecimento inicial de panelas de aciaria com sistemas refratários novos e/ou durante as etapas seguintes do processo produtivo.

A microestrutura do refratário exerce um papel fundamental sobre o desempenho termomecânico em trabalho do revestimento, podendo atuar de forma benéfica ou deletéria à campanha do revestimento. Em casos extremos, as tensões térmicas podem causar trincas com potencial de resultar em falhas catastróficas do revestimento, gerando acidentes de elevado grau de periculosidade. Em casos mais brandos, as tensões térmicas podem resultar no surgimento de microtrincas, as quais podem vir a serem fechadas por tensões compressivas que surgem no refratário. A própria expansão térmica do sistema em elevadas temperaturas, ou ainda devido à formação de fases cristalinas expansivas, como a fase espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> podem ajudar a fechar estas trincas. As microtrincas possuem um papel fundamental na microestrutura do refratário, pois atuam como barreira à propagação de outras trincas na microestrutura, melhorando o desempenho do revestimento frente à ciclagem térmica.

Neste capítulo os principais refratários atualmente utilizados em panelas de aciaria brasileiras foram criteriosamente caracterizados microestruturalmente e posteriormente submetidos a ensaios de resistência ao choque térmico e quanto ao dano por choque térmico. Foram avaliados materiais refratários comerciais aplicados em linha de metal dos tipos AMC e MAC e de linha de escória, do tipo MC, produzidos por três empresas. O nome das empresas foi referido de forma genérica, uma vez que esta pesquisa foi desenvolvida de forma independente pela Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo.

O resultado desta investigação científica apresenta as correlações (ou compromissos existentes) entre as características microestruturais de refratários comerciais aplicados em panelas de aciaria de usinas siderúrgicas brasileiras com o próprio desempenho termomecânico destes refratários.

Deve-se lembrar que em processos industriais é desejável (de forma ideal) que o revestimento refratário e o sistema mecânico do equipamento tenham campanhas com a maior similaridade possível, pois desta forma reduz-se o número total de paradas de manutenção do sistema, elevando a disponibilidade da panela ao ciclo produtivo e reduzindo o lucro cessante desta atividade industrial. Este desenvolvimento tecnológico torna-se possível por meio do desenvolvimento de pesquisas científicas aplicadas a resolução destes problemas.

# 4.2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A susceptibilidade de materiais cerâmicos à tensões térmicas é uma questão conhecida há muito tempo. Em 1838 as equações que descrevem as tensões térmicas em função da temperatura para um corpo cerâmico foram desenvolvidas por Duhamel. O primeiro tratamento de análise quantitativo foi desenvolvido por Winkelmann e Schott em 1894. Em 1902 Hovestadt e Everhart propuseram uma solução ao resfriamento rápido de corpos cerâmicos. Em 1926, Norton propôs que as tensões térmicas de cisalhamento deveriam ser consideradas como tensões térmicas de tração (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1953).

Nos anos 60 do século passado, várias técnicas foram desenvolvidas para medir a resistência ao dano por choque térmico de materiais cerâmicos, porém não obtiveram sucesso do ponto de vista quantitativo. Na década de 70 Hasselman propôs um modelo que solucionou o *gap* existente até aquele momento. Desde então seus modelos têm sido aplicados a problemas de tensões térmicas em associação a teoria qualitativa.

As tensões térmicas se originam da expansão não uniforme de diversas partes de um corpo, sobre condições em que a livre expansão de cada porção elementar do corpo não pode ser atingida. Assim a resistência a tensões térmica de corpos cerâmicos é um fenômeno que surge em função de múltiplas influências. Mesmo sendo uma área da ciência desenvolvida há quase dois séculos, atualmente não existem muitos grupos de pesquisa acadêmicos que atuam nesta linha. Entretanto, diversos grupos de pesquisas privados atuam com este tema, mas não divulgam informações.

O conhecimento sobre as propriedades termomecânicas dos refratários é fundamental para a seleção de revestimentos refratários. Porém, na prática ainda se observa uma grande distância entre os centros de pesquisa com a indústria brasileira e desta forma muitos processos industriais acabam sendo ajustados com base na experiência de área dos operadores, em alguns casos por tentativa e erro, reduzindo a velocidade de modernização de filosofias produtivas existentes.

#### 4.2.1. Geração de tensões em função de gradientes térmicos

Se um corpo cerâmico isotrópico, homogêneo e sem restrição de expansão volumétrica for aquecido de uma temperatura inicial  $t_o$  até uma nova temperatura uniforme  $t_1$ , nenhuma tensão térmica será observada. Sob estas condições a expansão linear observada pode ser descrita pela Equação 19.

$$\Delta l = \propto (T_1 - T)$$
Equação 19

Onde:  $\Delta l$  é a expansão térmica linear,  $\alpha$  é o coeficiente de expansão térmico linear,  $T_l$  é a temperatura final e  $T_0$  é a temperatura inicial.

Se o corpo cerâmico não for homogêneo e isotrópico, como ocorre em materiais refratários, às tensões termomecânicas irão surgir devido à diferença de expansão que ocorre entre os cristais/agregados e/ou entre as fases presentes. A magnitude da tensão irá depender da diferença de temperatura, das propriedades elásticas e dos coeficientes de expansão dos componentes. Em casos extremos as tensões resultantes das variações térmicas, podem fragilizar ou fraturar o corpo cerâmico (WEI; LIN, 2000; PETTERSSON; JOHNSSON; SHEN, 2002; DAMHOF, 2010; HOU et al., 2012).

Geralmente as tensões térmicas surgem em um material quando ocorre mudança de temperatura sobre condições em que a livre expansão de cada elemento de volume não pode ocorrer. Em materiais refratários, um dos fatores que leva a restrição da livre expansão de cada elemento de volume é a própria concepção microestrutural do material.

Os refratários são compostos heterogêneos formados por agregados, pela matriz e por poros. Cada porção do material possui uma organização microestrutural característica definida pela distribuição e concentração dos agregados, pela efetividade de cobertura da matriz nos agregados e pela porosidade aberta e fechada. Dessa forma mesmo que um corpo cerâmico possa expandir sem restrições (não engastado) sempre haverá a geração de microtensões térmicas em determinadas regiões da microestrutura. Estas tensões surgem no material devido às heterogeneidades microestruturais e diferenças de expansão térmica entre os agregados e a matriz inerentes a esta classe de material.

Existem casos em que a livre expansão dos elementos de volume pode separar estas frações de volume, reduzindo a coesividade entre a matriz e os agregados e elevando o estado de tensão do material (YURKOV et al., 1997). As mudanças do gradiente de temperatura do material gera simultaneamente um perfil de distribuição de tensão com formado parabólico ao longo da espessura do refratário (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1953). Durante o resfriamento a temperatura do centro do material é maior do que a temperatura na superfície resultando na geração de uma tensão superficial de tração, enquanto que no centro do corpo o regime de tensão é predominantemente de compressão. Durante o aquecimento as tensões que ocorrem são o inverso do resfriamento.

Os materiais cerâmicos são mais suscetíveis à fratura por tração do que por compressão, desta forma um material em aquecimento tem maior chance de nuclear trinca no centro de seu volume. Por outro lado, durante o resfriamento haverá nucleação preferencial e crescimento de trincas pela superfície do material (CUNHA-DUNCAN; BRADT, 2003). A distribuição de temperatura e de tensão para um corpo sendo aquecido e resfriado está representado pela Figura 59.

Figura 59 – Distribuição de temperatura e de tensão térmica para (a) resfriamento e (b) aquecimento.



Fonte: Adaptado de (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1953).

Nestas configurações de tensão também aparece uma tensão de cisalhamento que possui valor igual à metade da diferença entre as tensões. Esta tensão de cisalhamento é igual durante o aquecimento e durante o resfriamento (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1953; SCHMITT et al., 2002; ANDREEV; HARMUTH, 2003; GRASSET-BOURDEL et al., 2012).

#### 4.2.2. Distribuição de temperaturas

Para calcular as tensões térmicas é necessário conhecer qual o estado da distribuição de temperatura. Existem duas possibilidades de distribuição: estado estacionário e estado transiente (HASSELMAN, 1985; SELIMOVIC et al., 2005; DAMHOF; BREKELMANS; GEERS, 2009a). No estado estacionário a distribuição de temperatura é determinada pelo fluxo de calor, pela geometria e pela condutividade térmica do corpo. Para corpos com geometrias simples a distribuição da temperatura pode ser obtida pela Equação 20:

$$q = -kA\frac{dT}{dx}$$
 Equação 20

Onde: q é o fluxo de calor, k é a constante de condutividade térmica, A área superficial e o termo dT/dx é o gradiente de temperatura.

No estado transiente, a temperatura varia em cada ponto em função do tempo. O gradiente de temperatura depende da condutividade térmica (k) e da capacidade térmica por unidade de volume ( $\rho_{cp}$ ), Equação 21:

$$\frac{dT}{d\theta} = \frac{k}{\rho_{c_p}} \left( \frac{\varphi^2 t}{\varphi x^2} + \frac{\varphi^2 t}{\varphi y^2} + \frac{\varphi^2 t}{\varphi z^2} \right)$$
 Equação 21

Onde:  $dT/d\Theta$  é o fluxo de calor, k é a condutividade térmica,  $\rho c_p$  é a capacidade térmica por volume e o termo  $\left(\frac{\varphi^2 t}{\varphi x^2} + \frac{\varphi^2 t}{\varphi y^2} + \frac{\varphi^2 t}{\varphi z^2}\right)$ , se refere a contribuição no fluxo de calor das direções x, y e z, respectivamente.

A aplicação desta equação é restrita as situações em que  $\rho_{cp}$  e k sejam termos que independem da temperatura. Se o termo  $\rho_{cp}$  não for constante, não é possível chegar a uma solução analítica, nestes casos é necessário utilizar métodos numéricos (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1953).

Segundo Kingery *et. al* (1953) existem algumas hipóteses que podem ser assumidas como condição de contorno para a solução destes problemas. Há soluções para três tipos de situação: i) a superfície muda imediatamente para a nova temperatura aplicada, ii) a temperatura da superfície muda a uma taxa constante e iii) o coeficiente de transferência térmica é independente da temperatura. Até hoje, ainda não existem soluções analíticas para casos em que o resfriamento acontece puramente por radiação (SALVINI; PANDOLFELLI; BRADT, 2012).

#### 4.2.3. Resistência ao dano por tensões térmicas

A resistência ao dano por choque térmico é uma propriedade que quantifica a dificuldade ou a facilidade que um corpo cerâmico possui para sofrer danos ou fraturas em função a determinadas variações de temperatura. O estado de tensão térmica é uma situação complexa definida por uma somatória de diversos fatores, como nível e distribuição de tensão no volume do material. Esta propriedade também depende das características do próprio material como: homogeneidade, porosidade, ductilidade e presença de trincas pré-existentes. Em decorrência destas dependências, não é possível gerar um fator de resistência ao dano por choque térmico genérico, é necessário avalia-lo caso a caso, de forma particular.

Um método usualmente aplicado para avaliar a resistência ao dano por choque térmico de materiais cerâmicos envolve o resfriamento rápido de amostras de altas temperaturas usando água, óleo ou ar como refrigerante. Uma grande variedade de informações pode ser retirada após os testes de choque térmico. Se um material inicialmente possuir uma elevada resistência e sofrer uma pequena variação de temperatura haverá uma pequena queda da resistência do material. Porém se o material possuir uma elevada resistência, mas sofrer uma elevada variação de temperatura haverá uma queda catastrófica na resistência do material. Esta é uma típica resposta de um material cerâmico (AKSEL et al., 2004; CEYLANTEKIN; AKSEL, 2012; SAHIN; AKSEL, 2012).

De acordo com a norma C1171-91 da ASTM, os testes de resfriamento rápido (*quench tests*) devem ser repetidos até a amostra atingir um nível de tensão necessário para causar danos definitivos ou perda de massa, indicando que houve variação na resistência mecânica do material (HASSELMAN, 1969, 1985; AKSEL; RILEY, 2003).

Desta forma, existem duas formas usuais para avaliar o comportamento termomecânico de refratários: a) resistência a tensões térmicas, e b) resistência ao dano por choque térmico. A primeira determina a mínima energia térmica necessária para haver a nucleação de trincas. A segunda expressa o grau de possibilidade de haver *danos futuros* em decorrência de choque térmico.

A resistência de materiais refratários industriais ao fenômeno de choque térmico expressa em termos de sua resistência inicial à nucleação e propagação de trincas, parâmetros R e R''', enquanto que a resistência ao dano por choque térmico pode ser avaliada com segurança pelos parâmetros R'''' e Rst (CUNHA-DUNCAN; BRADT, 2003; CINTRA et al., 2008; SALVINI; PANDOLFELLI; BRADT, 2012; LUZ et al., 2013; BENAVIDEZ et al., 2015).

Em casos ideias, é desejável que o material possua altos valores dos parâmetros R e R'', indicando que o mesmo possui elevada resistência ao processo de nucleação de trincas e que também necessita de uma maior quantidade de energia para ocorrer o fenomeno de crescimento de trinca na zona de fratura (BENAVIDEZ et al., 2015). Entretanto, os efeitos da  $\sigma_F$  e do E possuem efeitos antagonicos nestes dois parâmetros, como será descutido à seguir. O procedimento experimental adotado para determinar os parâmetros R e R''' foram baseados na teoria clássica de choque térmico (HASSELMAN, 1969, 1985; CUNHA-DUNCAN; BRADT, 2003). A teoria classica de choque térmico recomenda o uso o do ensaio de ciclo unitário de choque termico para um dado material com diferentes intensidades de variação de temperatura, com posterior medida de variação da resistência à compressão do material a fim de determinar a intensidade do  $\Delta$ T necessário para propiciar uma queda acentuada na resistência do material (KINGERY, 1955). Segundo este mesmo autor, este esquema experimental revela boa confiabilidade para aplicações com fins comparativos.

# 4.3.3.1. Parâmetros de resistência ao choque térmico

O parâmetro de resistência à tensões térmica (ou resistência ao choque térmico) é indicado para avaliar o comportamento de materiais danificados ou sem danos, expressando a tendência que as trincas possuem de se desenvolver gerando quedas na

resistência mecânica do material. A queda na resistência mecânica indica que houve a iniciação da fratura, causada neste caso por tensões térmicas, representada pelos parâmetros *R*, *R'*, *R''* e *R'''* (HASSELMAN, 1978, 1985).

O parâmetro R é aplicável em casos de mudanças instantâneas de temperatura de superfície em condições com elevada transferência de calor. R' é aplicável em situações com baixo módulo de Biot ( $\beta < 2$ ) em condições de baixa transferência de calor. O parâmetro R'' e R''' são aplicáveis em condições de taxas constantes de aquecimento e de resfriamento, sendo que estes parâmetros possuem confiabilidade comprovada pela literatura (HASSELMAN; ZIEGLER, 1978; AKSEL; WARREN; RILEY, 2004).

Para aperfeiçoar estes parâmetros seria necessário trabalhar com materiais de elevados valores de resistência mecânica e condutividade térmica e que também possuam a baixos valores de expansividade térmica e baixo módulo de Young. Porém estas alterações são perigosas ao desempenho do material em serviço. A elevação do nível de resistência retardaria o início da nucleação de trincas, porém quando houvesse a nucleação de trinca sua propagação seria rápida e catastrófica.

Em materiais idealmente elásticos, o choque térmico pode ser calculado por imersão de um corpo pré-aquecido em um banho de água ou ao ar, forçando o resfriamento rápido da superfície, segundo a norma alemã DIN: 51 068. A tensão de fratura é atingida quando ocorre uma dada variação de temperatura crítica ( $\Delta T_c$ ) no material. A variação de temperatura capaz de levar o material à fratura pode ser definida pela Equação 22 (HASSELMAN, 1969, 1978).

$$\Delta T_c = \frac{\sigma_f (1 - \nu)}{E\alpha}$$
 Equação 22

Onde: *E* é o módulo elástico,  $\Delta T_c$  é a variação de temperatura crítica,  $\alpha$  é o coeficiente de expansão térmico, v é o coeficiente de Poisson, associados a um estado de tensão biaxial.

O fator de resistência ao choque térmico (R) revela a habilidade que um material possui para resistir a tensões térmicas, sendo este um termo definido pelo conjunto das propriedades mecânicas e físicas do material (QUINTELA et al., 2001; AKSEL et al., 2002). Esta grandeza mede a resistência que o material possui para ocorrer a nucleação de novas trincas em sua estrutura. Desta forma, é possível determinar o valor de tensão

termomecânica necessária para iniciar a fratura, incluindo a energia necessária para haver a nucleação e propagação de trinca, sendo que se assume a propagação de trinca como instável, rápida e completa (UNDERWOOD et al., 1984; KOLHE; HUI; ZEHNDER, 1998).

No caso de uma placa infinita feita com um material com coeficiente de condutividade térmica, o parâmetro R se relaciona com a mudança instantânea de temperatura ( $\Delta T_c$ ) requerida para criar uma tensão igual ou superior ao limite de resistência do material, levando o material a fraturar, Equação 23.

$$R = \frac{\sigma_f (1 - \nu)}{E\alpha}$$
 Equação 23

A presença de microtrincas, que surgem devido a diferenças de expansão térmica entre os componentes constituintes do refratário, influencia a resistência ao choque térmico de forma benéfica (até um dado volume de trincas que varia para cada tipo de material) (SALVINI; INNOCENTINI; PANDOLFELLI, 2002; AKSEL et al., 2004; SALVINI; PANDOLFELLI; BRADT, 2012).

As microtrincas permitem a acomodação das tensões térmicas, reduzindo o nível das tensões geradas. Isto acontece devido à redução do módulo elástico e a elevação da resistência à ruptura dos materiais durante o processo inicial de propagação de trincas (QUINTELA et al., 2001; POSARAC et al., 2008, 2009; DIMITRIJEVIC et al., 2009).

As variáveis R,  $R' \in R''$ , indicam as condições necessárias para que ocorra falha mecânica por nucleação de trincas, trazendo uma referencia da energia necessária para ocorrer o processo de crescimento de trincas no elemento. O parâmetro R''' indica a resistência do material ao crescimento da trinca. Quanto maior for o valor destes parâmetros, maior será a resistência do material à nucleação de trincas. No caso hipotético de uma placa infinita simetricamente aquecida ou resfriada sob uma constante taxa de transferência de calor, as variáveis R', R'' e R''' podem ser definidas pelas Equações 24, 25 e 26, respectivamente:

$$R' = \frac{\sigma_f(1-\nu)}{E\alpha}$$
 Equação 24

$$R'' = \frac{\sigma_f (1 - \nu)A}{E\alpha}$$
 Equação 25

$$R^{\prime\prime\prime} = \frac{E}{\sigma_f^2 (1 - \nu)}$$
 Equação 26

Onde:  $\sigma_f$  é a resistência do material, *E* é o módulo de Young,  $\alpha$  coeficiente de expansão térmico linear, *v* coeficiente de Poisson, *A* é o termo de redução da tensão que varia em função do módulo de Biot.

#### 4.3.3.2. Parâmetros de resistência ao dano por choque térmico

Os fenômenos de fratura de materiais refratários industriais tornam-se um problema crítico quando ocorrem durante os ciclos de produção de aço. Nestes casos de fratura do revestimento refratário "*in situ*" gera-se a possibilidade de ocorrer graves acidentes. Em panelas de aciaria de grande porte pode vir a ocorrer o vazamento de 220 toneladas de metal líquido na área da aciaria entre os demais equipamentos em operação (como linhas de gás natural pressurizada), oferecendo grande risco aos trabalhadores do local e até para as vizinhanças deste local.

A fratura do revestimento refratário é um dos dois modos mais comuns de ruptura do revestimento, o outro intenso mecanismo que leva o revestimento à ruptura é o ataque químico promovido pelo ambiente de reação do interior da panela, durante as reações de refino do aço (CUNHA-DUNCAN; BRADT, 2003; MARTINI, 2011; VERNILLI et al., 2012). A resistência de um material cerâmico à fratura pode ser medida em termos de sua resistência à flexão três pontos, a qual é chamada de módulo de ruptura (MOR) (CUNHA-DUNCAN; BRADT, 2003). A Equação 27 define esta variável.

$$\sigma_f (MOR) = \frac{3.P.L}{2.b.h^2}$$
 Equação 27

Onde  $\sigma_f$  é a resistência à flexão em três pontos, L é a distância entre os apoios, b é a largura do corpo de prova, h é a altura do corpo de prova e P a carga na fratura.

Esta equação pode ser aplicada em situações em que a curva força-deslocamento é completamente linear elástica até o ponto de ruptura (MATSUDA; TAKAHASHI, 2010). Os resultados obtidos nesta tese cumpriram este requisito técnico, principalmente pela geometria do corpo de prova utilizado, pela baixa velocidade de avanço do ensaio (8  $\mu$ m/min) e devido ao entalhe Chevron utilizado nas amostras. Para os casos de curvas carga-deslocamento lineares a grandeza  $\sigma_f$  (*MOR*) pode ser convertida à terminologia da mecânica da fratura por meio da equação de Griffith, que resultam na medida de tenacidade à fratura (K<sub>IC</sub>), Equação 28.

$$K_{IC} = \frac{3.P.L.C^{1/2}}{2.b.h^2} x f\left\{\frac{c}{h}\right\}$$
 Equação 28

Onde  $K_{IC}$  é a tenacidade à fratura, C é o tamanho crítico da trinca (entalhe) e f{c/h} relaciona o comprimento da trinca e a espessura do corpo de prova.

Segundo dados reportados pela literatura os valores típicos de tenacidade à fratura de materiais refratários encontram-se normalmente no intervalo de 0,2 a 2,5 MPa.m<sup>1/2</sup> (HASSELMAN, 1969; E228, 2000; CUNHA-DUNCAN; BRADT, 2003). Ao contrario dos parâmetros R, R' e R''', os parâmetros de resistência ao dano por choque térmico  $(R'''' e R_{st})$  trazem informações relativas sobre a resistência residual do material em função do grau de dano causado em decorrência da variação crítica de temperatura (HASSELMAN, 1969; CUNHA-DUNCAN; BRADT, 2003; LUZ et al., 2013).

Para realizar estudos em situações que possuem severas variações de temperatura, onde a principal solicitação do material é minimizar a propagação de trincas, são utilizados os parâmetros R'''' e  $R_{st}$  (HASSELMAN, 1969). Em um material cerâmico as trincas possuem energia para se propagar até que a energia elástica armazenada se torne menor do que o valor da energia de fratura de superfície do material  $\Upsilon_{wof}$  (SALVINI; INNOCENTINI; PANDOLFELLI, 2002). Os parâmetros R'''' e Rst são definidos pela Equação 29 e Equação 30, respectivamente.

$$R'''' = \frac{E. \, \Upsilon wof}{\sigma_f^2 \, (1 - \nu)}$$
Equação 29  
$$R_{st} = \left[\frac{\Upsilon_{wof}}{E\alpha^2}\right]^{1/2}$$
Equação 30

Onde *Ywof* é o trabalho de fratura do material. Os parâmetros R'''' [m] e  $R_{st}$  [°C.m<sup>1/2</sup> trazem informações sobre a resistência a propagação de trinca em um material que possui trincas pré-existentes, para materiais similares (MARENOVIC et al., 2008).

O R'''' pode ser aplicado para materiais com diferentes valores de  $Y_{wof}$ , seus resultados podem ser interpretados em termos do tipo de fratura predominante. Esta variável é classificada como resistência ao dano por choque térmico para materiais com elevada resistência mecânica e/ou com trincas curtas. O parâmetro *Rst* mede a estabilidade do refratário com trincas, por meio de propagação quase-estática de trincas.

Para aplicações práticas, dificilmente as propriedades R''' e Rst poderão ser maximizadas, pois seria necessário aumentar o módulo de Young e a energia de superfície, gerando prejuízo nos parâmetros R, R' e R'''. A maximização destas propriedades depende das solicitações operacionais do revestimento refratário em trabalho, nos casos em que nucleação de trincas não gera problemas é possível maximizar as propriedades R'''' e Rst.

A avaliação da resistência ao dano por choque térmico é intimamente dependente da determinação da energia total do trabalho de fratura ( $\Upsilon_{wof}$ ) do refratário, dada em J/m<sup>2</sup>. Esta grandeza foi desenvolvida de forma independente por Nakayama e por Tattersall (QUINTELA et al., 2001). A energia total do trabalho de fratura é determinada por ensaio de flexão em três pontos, em uma máquina com elevada rigidez, em amostras com entalhe Chevron em "V". A área sob a curva carga-deslocamento representa a energia necessária para ocorrer o processo de fratura por completo (SALVINI; PANDOLFELLI; BRADT, 2012). A energia total do trabalho de fratura é obtida pelo quociente da energia necessária para o processo de fratura ( $\int Pdu$ ) pela área planar das duas superfícies (A) novas formadas após a fratura, Equação 31.

$$Y_{wof} = \frac{\int P du}{2A}$$
 Equação 31

#### 4.2.4. Fatores que afetam a resistência ao choque térmico

Os materiais refratários possuem tolerância a certos níveis de tensões térmicas sem ocorrer nenhuma mudança microestrutural até que seja atingido um valor crítico de tensão. Este valor crítico de variação de temperatura é denominado  $\Delta T_c$  (DAMHOF;

BREKELMANS; GEERS, 2009b, 2011). Se o mesmo material for submetido a uma variação de temperatura superior a  $\Delta T_c$  a tensão de superfície gerada será igual ou superior ao limite de resistência do material e desta forma haverá o desenvolvimento de trincas (LU; FLECK, 1998).

Em materiais cerâmicos com elevada resistência mecânica, uma grande quantidade de energia elástica estará disponível no momento inicial da fratura e desta forma haverá um rápido crescimento das trincas (AWAJI; CHOI, 2012a, 2012b). Materiais cerâmicos com menor resistência mecânica, e que tenha sofrido choque térmico, apresentam uma propagação mais estável de trincas em resposta a variação da tensão com o tempo (WEI; LIN, 2000).

Nestes materiais de menor resistência a presença de poros e de microtrincas reduzem o nível de tensão necessária para ocorrer à fratura (HOU et al., 2012). Ao invés de sofrer fratura catastrófica como nos materiais de elevada resistência devido ao rápido crescimento de trincas, nestes materiais as trincas conseguem apenas caminhar curtas distancia, pois seu movimento é travado pela interação das microtrincas entre si e com os poros. Assim o material fica com uma resistência mecânica residual que permite que possa continuar em uso. No geral os materiais refratários possuem baixa resistência à nucleação de trincas, mas possuem uma boa resistência ao dano por choque térmico (UNDERWOOD et al., 1984; KOLHE; HUI; ZEHNDER, 1998).

O requerimento básico para um material atingir a máxima resistência ao choque térmico é maximizar o parâmetros de resistência ao choque térmico e otimizar a relação  $\Upsilon_{\text{wof final}}/\Upsilon_{i \text{ inicial}}$ , ou seja, é desejável que o valor da energia do trabalho de fratura após os ensaios de choque térmico seja próximo ao valor inicial do material (AKSEL et al., 2004). Os parâmetros de resistência ao choque térmico e ao dano por choque térmico (R''' e R'''') e a relação entre  $\Upsilon_{\text{wof}}/\Upsilon_{i}$  são os melhores indicadores sobre a resistência a propagação de trincas e podem ser usados para prever ou comparar desempenhos de refratários, após os ensaios de choque térmico (YURKOV et al., 1997; CUNHA-DUNCAN; BRADT, 2003)

A literatura reporta que para os refratários MC e AMC a quantidade, distribuição e o tamanho das partículas de espinélio presentes no refratário alteram de maneira decisiva o comportamento frente ao choque térmico, bem como à formação distribuída e continua desta fase no interior do volume do refratário (HASSELMAN, 1969, 1985; AKSEL et al., 2004; HOU et al., 2012).

# 4.3. MATERIAIS E MÉTODOS

# 4.3.1. Materiais

Os refratários utilizados foram cordialmente cedidos pela Companhia Siderúrgica Nacional, CSN, localizada em Volta Redonda - RJ. Todos os refratários utilizados partiram de um mesmo lote. Todos os processos envolvidos, desde a coleta das amostras na aciaria da CSN, transporte, usinagem das amostras e execução dos ensaios foram acompanhadas/realizadas pelo autor desta tese.

A Tabela 15 mostra as nomenclaturas e as legendas adotadas para identificação dos materiais utilizados nesta etapa da pesquisa. A Tabela 16 mostra a composição química dos refratários analisados, segundo as informações contidas na ficha de dados técnicos (FDT) destes materiais, fornecida pelos fabricantes. Deve-se salientar que algumas dessas composições não estão normatizadas em 100% e que também não apresentam os teores de impurezas contidas nestes refratários, os dados são apresentados pelos fabricantes de forma relativamente genérica. A Tabela 17 mostra algumas propriedades físicas destes refratários, também contidas nas fichas de dados técnicos (FDT) fornecidas pelos seus respectivos fabricantes.

| Refratário                             | Zona da panela   | Legenda |
|--|------------------|---------|
| MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -C  | Linha de Metal   | MAC     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - MgO-C | Linha de Metal   | AMC_1   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - MgO-C | Linha de Metal   | AMC_2   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - MgO-C | Linha de Metal   | AMC_3   |
| MgO-C                                  | Linha de Escória | MC_1    |
| MgO-C                                  | Linha de Escória | MC_2    |

Tabela 15 – Nomenclatura das amostras dos refratários de panela de aciaria de linha de metal e de escória.

Fonte: Próprio autor.

| Amostra | MgO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | CaO  | SiO <sub>2</sub> | С    |
|---------|-------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------|------------------|------|
| MAC     | 70,70 | 24,60                          | -                              | -                | -    | -                | 7,20 |
| AMC_1   | 7,50  | 83,00                          | 0,20                           | 0,90             | 0,20 | 1,30             | 7,00 |
| AMC_2   | 8,00  | 86,00                          | 0,50                           | 2,50             | 0,40 | 2,20             | 7,00 |
| AMC_3   | 10,00 | 79,00                          | -                              | -                | -    | -                | 5,00 |
| MC_1    | 96,00 | -                              | -                              | -                | -    | -                | 11,5 |
| MC_2    | 88,00 | -                              | -                              | -                | -    | -                | 9,00 |

Tabela 16 – Análise da composição química dos refratários, composição dada em percentual em massa.

Fonte: Ficha de dados técnicos fornecido pelos fabricantes.

| Propriedades Mecânicas                           | MAC    | AMC_1   | AMC_2   | AMC_3   | MC_1  | MC_2  |
|--|--------|---------|---------|---------|-------|-------|
| Massa Específica Aparente (g/cm <sup>3</sup> )   | 2,90   | 3,28    | 3,19    | 3,33    | 3,05  | 3,08  |
| Porosidade Aparente (% em volume)                | 9,80   | 5,00    | 5,00    | 6,80    | 4,20  | 5,00  |
| Resistência à compressão T <sub>amb</sub> .(MPa) | 80,00  | 90,00   | 85,00   | -       | 47,00 | 38,00 |
| Resistência à flexão a quente (MPa)              | 13,90* | 40,00** | 35,00** | 34,00** |       |       |
| Condutividade Térmica à 500 °C (W/mK)            | -      | 5,70    | 3,75    | -       | -     |       |
| Condutividade Térmica à 750 °C (W/mK)            | -      | 5,05    | 3,50    | -       | -     |       |
| Condutividade Térmica à 1000 °C (W/mK)           | -      | 4,95    | 3,25    | -       | -     |       |

 Tabela 17 - Propriedades físicas dos refratários utilizados.

\*Ensaio realizado no patamar de 1400 °C por 40 minutos, \*\* Ensaio realizado no patamar de 1000°C por 40 minutos.

Fonte: Ficha de dados técnicos fornecido pelos fabricantes dos refratários

#### 4.3.2. Métodos

#### 4.3.2.1. Caracterização dos refratários

#### 4.3.2.1.1. Análise da composição química

A análise química das amostras foi realizada no equipamento modelo Axios mAx, marca PANalytical, localizado na Escola de Engenharia de Lorena, EEL-USP. Para esta análise, as amostras foram previamente cominuídas em moinho de alta energia com elemento moedor de carbeto de tungstênio, modelo Mill 8000 da marca Sample Prep. As amostras foram cominuídas até possuírem tamanho de partícula inferior a 45 µm (malha de 325 mesh). Posteriormente, foram conformadas pastilhas contendo 8 g de amostra e 2 g de aglomerante. Para prover maior resistência mecânica à pastilha, foi adicionada uma camada de dois mm de espessura de ácido bórico. A prensagem foi realizada em uma prensa hidráulica de bancada, da marca SPEX. Foi utilizada uma pressão de aproximadamente 100 MPa. Foram realizadas medidas analíticas semiquantitativas, com varredura dos elementos com número atômico do flúor ao uranio. Os dados foram tratados no programa de análise Super Q®, da PANalytical.

# 4.3.2.1.2. Análise de Massa Específica Real (MER) por picnometria de Hélio

A Massa Específica Real (MER) foi determinada por Picnometria de Hélio no equipamento modelo Ultrapyc 1200, da marca Quantachrome, localizado no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), em Cachoeira Paulista – SP. Para este ensaio as amostras foram cominuídas em moinho de alta energia com elemento moedor de carbeto de tungstênio, modelo Mill 8000 da marca Sample Prep. As amostras foram cominuídas até possuírem tamanho de partícula inferior a 45 µm (malha de 325 mesh). Posteriormente a cominuição as amostras foram sucessivamente quarteadas a fim de elevar seu o grau de aleatoriedade. Para cada dado gerado foram utilizadas dez amostras com alíquotas de cerca de 10 g cada uma, este mesmo grupo de amostras foi utilizado para os ensaios de DRX, FRX e TG/DTA.

#### 4.3.2.1.3. Porosimetria de Mercúrio

O ensaio de porosimetria foi utilizado para complementar a análise de porosidade dos refratários estudados, principalmente por fornecer a distribuição do tamanho de poros. Por meio desta técnica é possível determinar a densidade aparente, o volume de poros, a distribuição do tamanho de poros e a área específica do material. As amostras dos refratários novos foram usinadas com disco de diamantado da marca Diamantecno em cubos com 8 mm de aresta. Durante o ensaio a amostra foi alocada dentro de um cadinho de platina posicionado no suporte de amostra (penetrômetro). Esta câmara é preenchida com mercúrio pressurizado a 0,01 atm (MATA, 1998).

# 4.3.2.1.4. Análise Térmica por Termogravimetria (TG) associado à Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises simultâneas de Termogravimetria/Calorimetria Exploratória Diferencial (TG/DSC) foram realizadas no equipamento modelo STA 449 F3A Jupter ®, marca NETZSCH, com programa de captação de dados Proteus, versão 6.1. Os ensaios foram realizados em cadinho de platina com fluxo de ar de 50 ml/min, com uma taxa de aquecimento de 30 °C/min na faixa de temperatura de 25 a 1200 °C. As amostras estavam na forma de pó ( $\Phi < 45 \mu m$ ), sendo as mesmas amostras utilizadas para DRX e FRX. O equipamento utilizado encontra-se no INPE de Cachoeira Paulista, SP.

#### 4.3.2.1.5. Análise de dilatometria

As medidas de dilatometria foram realizadas para acompanhar a variação linear dos refratários de panela de aciaria (linha de metal e de escória) frente ao aquecimento térmico e para determinar os coeficientes de expansão térmica linear  $\alpha$  (°C<sup>-1</sup>) destes refratários, seguindo as diretrizes da norma ASTM E 228-11. Foram usinadas amostras em forma de prismas com seção quadrada com aresta de 4 mm e 15 mm de comprimento do material na forma como recebido, mantendo o comprimento prisma paralelo à direção longitudinal do

refratário. As medidas foram realizadas em um dilatômetro da marca Linseis, modelo L75 Platinum instalado na EEL-USP. A taxa de aquecimento utilizada foi de  $10^{\circ}$ C / min. O resfriamento não foi controlado, este obedeceu a inercia do forno (MARINO; O., 1998; CRUCIBLE et al., 2007). Os ensaios foram realizados em fluxo de argônio e a correção de dilatação do sistema foi realizada com um padrão de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, seguindo as diretrizes normativas da ASTM E228-11.

#### 4.3.2.1.6. Análise de composição mineralógica por Difratometria de raios X

A determinação da composição mineralógica das amostras foi realizada no equipamento modelo EMPYREAN, da marca PANalytical. Este ensaio A fim de realizar análise qualitativa e quantitativa, foi utilizado o passo angular de 0,01° com tempo de contagem de 80 segundos, tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, intervalo angular de leitura de 10 a 90 °C. As análises foram realizadas a temperatura ambiente sob radiação Cu-Kα com filtro de níquel e detector PIXcel 3D. A indexação das fases mineralógicas foi realizada no programa High Score Plus da marca PANalytical, utilizando o banco de dados COD 2013. A quantificação das fases foi realizada neste mesmo programa utilizando o método de Rietveld.

A caracterização mineralógica das amostras foi realizada nas amostras na condição como recebida e em função da temperatura de tratamento térmico. As amostras foram submetidas a tratamento térmico em forno muflado nas temperaturas de 600, 800, 1000, 1200, 1400 e 1500 °C com tratamento isoterma de 240 minutos, a fim de acompanhar a evolução das fases neste sistema. Para prevenir a oxidação do carbono nestes refratários, as amostras foram cobertas com moinha de coque durante o tratamento térmico realizado em cadinhos de alumina com tampa, produzidos na EEL-USP.

## 4.3.2.1.7. Análise microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura

Para a análise microestrutural as amostras foram usinadas em formato retangular com área de análise de 50 x 70 mm. Para facilitar a preparação ceramográfica a altura da amostra foi fixada em 50 mm. A superfície de análise das amostras foram lixadas e polidas com suspensão de diamante de 15, 9, 6 e µm, respectivamente. Posteriormente, as amostras foram recobertas com um filme de 10 nm de ouro no equipamento Bal-Tec MED 020 *Coating* System (EEL-USP), com os seguintes parâmetros operacionais: corrente de 50 mA e tempo de deposição de 70 s. As microestruturas foram observadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo LEO 1450VP, associado com uma sonda *Energy dispersive X-Ray Detector* (EDS). Este equipamento utiliza um filamento de tungstênio convencional e opera com uma tensão de 20 keV e corrente de 2,58 mA. Este equipamento encontra-se localizado na EEL-USP. Observação: A preparação ceramográfica das amostras do refratário AMC\_3 para análise via MEV foi comparativamente mais difícil, pois a fase ligante deste refratário se desfaz facilmente, causando o surgimento de microcavidades no material.

# 4.3.2.2. Determinação dos parâmetros físicos

#### 4.3.2.2.1. Determinação da energia de fratura

A energia de fratura das amostras refratárias foi obtida em corpos de prova prismáticos, previamente entalhados (entalhe tipo Chevron). As amostras foram usinas em formato de barra (40 x 40 x 160 mm). Posteriormente, as superfícies das amostras foram ceramográficamente preparadas com lixas de 200, 400, 800 e 1000 µm de carbeto de silício, a fim de corrigir as superfícies de corte e promover uma maior homogeneidade superficial da amostra nas faces em que seriam ensaiadas mecanicamente. O entalhe Chevron foi realizado na máquina fresadora modelo First, da empresa Ferramentaria e Usinagem, em Lorena - SP. O corte foi realizado com um disco de corte diamantado da marca Strues de 1 mm de espessura.

O ensaio de determinação da energia de fratura foi realizado na máquina EMIC DL2000, com célula de carga de 5 kN e taxa de carregamento de 7 µm/min. A fim de propiciar a propagação estável da trinca para a determinação da energia do trabalho de fratura (Ywof). Por meio do valor do cálculo da integral  $\int P_M d\delta$  (área sob a curva carga-deslocamento) é possível obter o trabalho de fratura do material ensaiado. O ensaio foi realizado seguindo as diretrizes normativas da ASTM C133-94.
### 4.3.2.2.2. Módulo de elasticidade

O módulo de elasticidade dos materiais refratários utilizados nesta tese foi determinado por meio da técnica de ressonância de barras. Esta técnica consiste na aplicação de vibração mecânica por meio de um transdutor piezoelétrico. O sinal propagado é detectado por um transdutor (microfone) posicionado na face oposta à fonte do sinal, sendo ambos possuem a mesma centralização. Os picos de ressonância são registrados por meio de interface gráfica e os dados são convertidos nos valores de módulo elástico. O ensaio foi realizado no equipamento *Sonelastic*, localizado na EEL-USP. Foi utilizada a faixa de varredura de 1 a 32 kHz e tempo de aquisição de dados de 0,68 s. O ensaio foi realizado obedecendo as diretrizes da norma ASTM C1198-91.

# 4.3.2.2.3. Determinação da resistência ao choque térmico

A resistência à compressão das amostras foi determinada seguindo as diretrizes da norma C133-94 da ASTM. As amostras foram usinadas em cubos com aresta de 50 mm. Os cortes foram feitos seguindo a direção longitudinal do refratário e perpendicular à face de trabalho, assim com recomendado pela norma ASTM C1171-05. Posteriormente, as superfícies de análise foram preparadas ceramográficamente por meio de polimento nas lixas 200, 400 e 600 mesh de carbeto de silício, a fim de corrigir irregularidades superficiais decorrentes do procedimento de corte. Para prevenir a oxidação do carbono da matriz das amostras refratárias analisadas foi utilizado um recobrimento superficial com o *coating* desenvolvido no Capítulo 2 desta tese de doutorado.

Após a secagem à temperatura ambiente, as amostras recobertas com o *coating* foram submetidas a tratamento térmico a 600 °C, com taxa de aquecimento e de resfriamento de 10 °C/min com isoterma de 240 minutos, para promover à formação da camada vítrea protetora e para promover a cura da resina fenólica dos refratários analisados. A eficácia da proteção das amostras por meio da aplicação do *coating* foi avaliada pelo acompanhamento da variação de massa em um grupo de amostras de controle, composto por dez amostras. Este acompanhamento revelou que não houve perda de massa superior a 4,70 % com desvio padrão de  $\pm$  0.86 % em massa.

Para determinar a curva de decaimento da resistência à compressão das amostras em função da temperatura de choque térmico (RCRACT) foram aplicadas variações de temperatura ( $\Delta$ T) de 400, 600, 800 e 1000 °C. O ensaio foi realizado no forno muflado INTI da EEL-USP. Após o forno atingir o patamar desejado (acrescido de 30 °C devido à temperatura média da cidade de Lorena, SP) as amostras eram inseridas no interior da câmara do forno.

O ensaio de choque térmico foi realizado com rapidez para evitar o decaimento acentuado da temperatura interna do forno. As amostras eram mantidas na isoterma desejada por 40 minutos para ocorrer a homogeneização da temperatura do forno. Na sequência, as amostras eram retiradas do forno para sofrer choque térmico forçado ao ar. Após os ensaios de choque térmico de ciclo único, finalmente foram conduzidos os ensaios de resistência à compressão retida, realizado na Máquina de Ensaios Universal Hidráulica, marca MOHR & FEDERHAFF, MANNHEIN GERMANY, localizado na Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, FEG – UNESP. O equipamento foi operado com velocidade de 1 kgf/mm<sup>2</sup>.s. Para cada ponto obtido foram utilizadas no mínimo cinco amostras. O calculo da resistência à compressão (S) foi determinado pela Equação 32:

$$S = \frac{W}{A}$$
 Equação 32

Onde: *S* é a resistência a compressão a frio (MPa), *W* é a carga máxima indicada pela máquina no momento da fratura (N) e *A* é a área ( $mm^2$ ) perpendicular a aplicação da carga.

#### 4.3.2.2.4. Resistência ao dano por choque térmico

Os ensaios de resistência ao dano por choque térmico foram desenvolvidos com a finalidade de correlacionar as propriedades termomecânicas dos refratários aplicados em panela de aciaria com suas respectivas características microestruturais. As amostras foram usinadas com disco diamantado com formato prismático com dimensões de 40 x 40 x 150 mm. A preparação superficial das amostras após o corte de usinagem foi o mesmo descrito no item 4.3.2.2.1, seguindo as referências normativas da ASTM C133-94. Cada resultado gerado foi baseado com a média de no mínimo quatro corpos de prova, com resultados apresentados com suas respectivas dispersões.

Os refratários comerciais MC, MAC e AMC, definidos na Tabela 15, aplicados na linha de escória e na linha de metal de panela de aciaria foram avaliados e classificados frente à resistência ao dano por choque térmico em função do número de ciclos de choque térmico aplicado (zero, três e seis ciclos) com uma variação de temperatura crítica ( $\Delta T_c$ ) de 800 °C. Este valor de variação de temperatura crítica ( $\Delta T_c$ ) foi escolhido em função dos resultados prévios obtidos pelo levantamento da curva de Hasselman destes materiais refratários. O decaimento das propriedades mecânicas apresentadas pelos refratários analisados em função da temperatura de choque térmico aplicado revelou que um  $\Delta T_c$  de 800 °C é suficiente para promover um elevado nível de tensão térmica nestes materiais. Além disso, nos processos de aciaria, frequentemente os refratários de panela de aciaria são expostos a variações de temperatura críticas que podem chegar ao valor de 800 °C, como descrito na revisão bibliográfica deste capítulo.

Para obter esta variação de temperatura, o forno muflado INTI (EEL-USP) foi mantido em um patamar isotérmico de 830°C. As amostras foram inseridas no forno nesta temperatura e mantidas por 40 minutos e então eram retiradas e submetidas a resfriamento rápido ao ar (temperatura ambiente média de 30 °C), resultando em um  $\Delta T_c$  de 800 °C. Este procedimento de ciclo de choque térmico foi repetido até atingir o número de ciclos de choque térmico desejados (3 a 6 ciclos). Para prevenir a oxidação das amostras refratárias durante o procedimento de choque térmico, foi adotada a prática de recobrimento superficial dos refratários analisados com uma camada do *coating* desenvolvido no Capítulo 2.. O procedimento adotado foi o mesmo descrito no item 4.4.2 desta tese. A proteção promovida pelo *coating* foi também monitorada via variação de massa das amostras e também por inspeção visual da camada de *coating* formada.

Após o ensaio de choque térmico as amostras foram mantidas em estufa a 110 °C para prevenir a hidratação das amostras. Posteriormente as amostras foram conduzidas à usinagem para a confecção do entelhe tipo Chevron (UNDERWOOD et al., 1984; KOLHE; HUI; ZEHNDER, 1998; CUNHA-DUNCAN; BRADT, 2003; SALVINI; PANDOLFELLI; BRADT, 2012). Após a usinagem cautelosa dos entalhes, as amostras foram submetidas ao ensaio de flexão em três pontos, segundo a norma C133-94 da ASTM, realizado a máquina de ensaios universais EMIC (EEL-USP), com uma célula de carga de 5 kN, com velocidade de avanço constante de 8 μm, para promover a abertura estável da trinca. Foram utilizados roletes com diâmetro de 5 mm, e a distância entre eles de 120 mm.

# 4.4. RESULTADO E DISCUSSÃO

# 4.4.1. Caracterização dos refratários dos refratários

## 4.4.1.1. Análise de composição química

A Tabela 18 mostra os resultados da análise química dos refratários de linha metal (MAC, AMC\_1, AMC\_2 e AMC\_3) e a Tabela 19 mostra a composição química elementar dos refratários aplicados em linha de escória (MC\_1 e MC\_2).

**Tabela 18** – Análise de composição química dos refratários de linha de metal panela de aciaria via fluorescência de raios X (FRX), dados apresentados como porcentagem em peso.

| Amostra | С    | MgO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | CaO  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> | SO <sub>3</sub> |
|---------|------|------|--------------------------------|------------------|------|--------------------------------|------------------|------------------|-----------------|
| MAC     | 7,86 | 72,9 | 14,75                          | 1,95             | 0,73 | 0,49                           | 0,07             | 0,23             | 1,02            |
| AMC_1   | 9,48 | 8,34 | 77,71                          | 1,33             | 0,63 | 0,35                           | 0,29             | 0,97             | 0,9             |
| AMC_2   | 9,49 | 7,58 | 78,78                          | 1,04             | 0,57 | 0,35                           | 0,26             | 0,85             | 1,08            |
| AMC_3   | 7,84 | 9,32 | 75,41                          | 2,15             | 0,44 | 0,53                           | 0,2              | 1,46             | 2,65            |

Fonte: Próprio autor.

**Tabela 19** - Análise de composição química dos refratários de linha de escória panela de aciaria via fluorescência de raios X (FRX), dados apresentados como porcentagem em peso.

| Amostra | С     | MgO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | CaO  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | <b>K</b> <sub>2</sub> <b>O</b> | TiO <sub>2</sub> | SO <sub>3</sub> |
|---------|-------|-------|--------------------------------|------------------|------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-----------------|
| MC_1    | 13,42 | 80,09 | 2,68                           | 1,01             | 0,88 | 0,61                           | 0,15                           | -                | 0,16            |
| MC_2    | 12,11 | 80,12 | 2,88                           | 2,95             | 0,51 | 0,36                           | 0,15                           | 0,10             | 0,82            |

Fonte: Próprio autor.

Os resultados da análise química do refratário MAC apresentou coerência com a Ficha de Dados Técnicos (FDT) de seu fabricante, entretanto em sua FDT aparecem apenas os seus elementos constituintes principais (C, MgO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Neste documento não foram citados seus constituintes minoritários e impurezas que somam cerca de 4,49 % em peso da composição do refratário. Os resultados dos refratários AMC\_1 e AMC\_2 foram bem similares aos resultados apresentados por suas respectivas FDTs.

O refratário AMC\_3 foi o refratário que apresentou maior teor de sílica em sua composição química (2,15% em peso) e também foi o refratário que apresentou maior teor de enxofre em sua composição. A presença de enxofre nesta amostra era perceptível durante diversas etapas deste trabalho, principalmente durante os procedimentos de tratamento térmico, quando se tornava perceptível o odor de enxofre. Entretanto, segundo dados fornecidos pelo setor de pesquisa e desenvolvimento do fornecedor, não há presença de enxofre na composição química deste refratário.

O refratário MC\_1, aplicado em linha de escória, apresentou seus resultados de composição química de forma coerente com a FDT de seu fabricante, entretanto na FDT não são apresentados os componentes minoritários deste refratário, os quais somam cerca de 4,50% em peso. O refratário MC\_2, aplicado em linha de escória, foi o refratário que apresentou maior disparidade entre os resultados da análise química por FRX em comparação com sua respectiva FDT. Este refratário apresentou um teor de carbono 3,00 % superior, de óxido de magnésio cerca de 14,00% inferior em peso. A somatória dos traços na FDT (dada de forma genérica na FDT) resulta na somatória de 3,00%, enquanto que nos resultados obtidos por FRX esta somatória chega a mais de 14,00% em peso, como apresentado na Tabela 18.

# 4.4.1.2. Análise de Massa Específica Real (MER) por Picnometria de Hélio

### Refratários de linha de metal

Os valores de Massa Específica Real (MER) dos refratários de linha de metal apresentaram valor médio de 3,55 g/cm<sup>3</sup> com desvio padrão entre estes valores de 0,11 g/cm<sup>3</sup>. O menor valor de MER encontrado foi do refratário MAC, como indicado na Tabela 20. Pode-se inferir que este refratário apresentou menor valor de MEA devido à sua própria natureza química. Este refratário possui como fase majoritária o MgO enquanto que seus similares possuem como fase majoritário Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o qual possui maior peso molar do que o MgO. Desta forma o menor valor de MER deste refratário pode ser atribuído ao seu menor teor de óxido de alumínio e maior teor de óxido de magnésio. O maior valor de MER encontrado foi no refratário AMC\_3.

| Refratário | MER (g/cm <sup>3</sup> ) | Desvio Padrão (g/cm <sup>3</sup> ) |
|------------|--------------------------|------------------------------------|
| MAC        | 3,42                     | 0,0018                             |
| AMC_1      | 3,55                     | 0,0012                             |
| AMC_2      | 3,53                     | 0,0007                             |
| AMC_3      | 3,70                     | 0,0007                             |

Tabela 20 - Análise da Massa Específica Real por Picnometria de Hélio

# Refratários de linha de escória

Os valores encontrados de Massa Específica Real (MER) foram coerentes com os resultados de FRX e de análise de porosidade obtidos pelo Método de Archimedes. Como esperado, o refratário MC\_1 apresentou menor MER do que o seu refratário similar MC\_2, uma vez que este último apresenta em sua composição química um elevado teor de alumina do que no refratário MC\_1, Tabela 21.

Tabela 21 - Análise da Massa Específica Real por Picnometria de Hélio

| Refratário | MER (g/cm <sup>3</sup> ) | Desvio Padrão (g/cm <sup>3</sup> ) |
|------------|--------------------------|------------------------------------|
| MC_1       | 3,24                     | 0,007                              |
| MC_2       | 3,31                     | 0,002                              |

Fonte: próprio autor.

## 4.4.1.3. Análise da distribuição poros

A Tabela 22 mostra a massa específica dos refratários de linha de metal juntamente com a porosidade aberta dos refratários de linha de metal.

**Tabela 22** – Valores medidos da massa específica e de porosidade total, aberta e fechada dos refratários de linha de metal na forma como recebido.

|       | ρ (g/cm <sup>3</sup> ) | Porosidade aberta (%) |
|-------|------------------------|-----------------------|
| MAC   | 3,52                   | 3,16                  |
| AMC_1 | 3,72                   | 2,73                  |
| AMC_2 | 3,70                   | 3,12                  |
| AMC_3 | 4,39                   | 7,29                  |

Os poros contidos no interior do volume de um dado material cerâmico podem ser classificados de acordo com sua dimensão média. Uma referencia normativa foi criada para este fim em 1960, proposta por Dubinin, que passou a ser adotada pela International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) em 1972 (MATA, 1998). Segundo esta referencia, os poros de um material podem ser classificados em três categorias: a) Microporo ( $\Phi < 20 \text{ Å}$ ), b) Mesoporo ( $20 < \Phi < 500 \text{ Å}$ ), e c) Macroporos ( $\Phi > 500 \text{ Å}$ ), onde *d* é o tamanho médio do poro.

A Figura 60 mostra a distribuição dos tamanhos dos poros do refratárioa MAC, na forma como recebido. Este refratário é composto majoritariamente por macroporos, com 50% de seus poros com tamanho inferior à 0,01  $\mu$ m e 90% de seus poros com tamanho inferior à 4, 91  $\mu$ m.

O refratário AMC\_1, na forma como recebido, apresenta uma complexa distribuição de tamanho de poros, composto majoritariamente por macroporos, com 50% de seus poros com tamanho inferior à 0,01  $\mu$ m e 90% de seus poros com tamanho inferior à 0,08  $\mu$ m, Figura 61. Um comportamento muito similar pode ser verificado na Figura 62, que mostra a distribuição da população de poros do refratário AMC\_2, sendo ambos produzidos pelo mesmo fabricante, que possui com 50% de seus poros com tamanho inferior à 0,02  $\mu$ m e 90% de seus poros com tamanho inferior à 0,13  $\mu$ m.

O refratário AMC\_3, analisado na forma como recebido, foi o refratário que apresentou a maior população de macroporos, com 50% de seus poros com tamanho inferior à 0,04 µm e 90% de seus poros com tamanho inferior à 89,08 µm, corroborando com os resultados de porosidade obtidos pelo Método de Archmedes. Em adição, este refratário também apresenta uma pequena população de microporos, Figura 63, as quais tendem a influenciar a resistência termomecanica deste refratário (YURKOV et al., 1997).



Figura 60 - Distribuição acumulada de tamanho de poros, amostra MAC.



Figura 61 - Distribuição acumulada de tamanho de poros, amostra AMC\_1.



Fonte: Próprio autor.



Figura 62 - Distribuição acumulada de tamanho de poros, amostra AMC\_2.





Fonte: Próprio autor.

### Refratários de linha de Escória

A Tabela 23 mostra a massa específica dos refratários de linha de escória juntamente com sua porosidade total, fechada e aberta. O refratário MC\_1, na forma como recebido, apresenta com 50% de seus poros com tamanho inferior à 0,02  $\mu$ m e 90% de seus poros com tamanho inferior à 0,43  $\mu$ m, Figura 64. O refratário similar, MC\_2 na forma como recebido, com 50% de seus poros com tamanho inferior à 0,01  $\mu$ m e 90% de seus poros com tamanho inferior à 0,01  $\mu$ m e 90% de seus poros com tamanho inferior à 0,15  $\mu$ m, Figura 65.

|      | ρ (g/cm <sup>3</sup> ) | Porosidade aberta (%) |
|------|------------------------|-----------------------|
| MC_1 | 3,57                   | 8,69                  |
| MC_2 | 3,74                   | 5,92                  |

Tabela 23 - Valores medidos da massa específica e de porosidade total, aberta e fechada dos refratários de linha de escória na forma como recebido.

Figura 64 - Distribuição de tamanho de poros determinada por porosimetria de mercúrio, amostra MC\_1.



Fonte: Próprio autor.

Figura 65 - Distribuição de tamanho de poros determinada por porosimetria de mercúrio, amostra MC\_2.



Fonte: Próprio autor.

## 4.4.1.4. Análise Térmica (TG/DSC)

Os resultados da análise simultânea TG/DTG e DSC/DDSC foram fundamentais para compreender a influência da temperatura sobre as transformações físicas e químicas que ocorrem nos refratários. As reações de cura da resina fenólica, decomposição do carbono presente na matriz e as formações de novas fases no sistema, podem ser determinadas por meio da combinação destas duas técnicas. Em adição, estes resultados serviram como base para a seleção das temperaturas para a realização dos ensaios de formação de fase nestes refratários, pois os picos endotérmicos das curvas de DSC indicam que houve absorção de energia pelo sistema referente à formação de uma nova fase cristalina. Como este ensaio foi realizado com atmosfera inerte, observa-se nos resultados uma baixa oxidação do carbono presente nas amostras.

A Figura 66 e a Figura 67 mostram os resultados das análises de TG/DTG e DSC/DDSC, respectivamente, da amostra MAC. Na temperatura de 100 °C observa-se um pequeno pico endotérmico, o qual pode ser associado a liberação de água adsorvida na amostra. Este mesmo fenômeno é observado nos demais resultados. A perda de massa deste refratário concentrou-se entre as temperaturas de 400 – 850 °C, e pode ser atribuída à perda de carbono da matriz devido à sua oxidação. A estabilidade do carbono na matriz é uma variável que depende do grau de cristalinidade apresentado pelo carbono, quanto maior for sua cristalinidade maior será a sua estabilidade térmica (SILVA, 1999).

Este refratário também apresenta uma pequena perda de massa (~0,40 % em peso) entre as temperaturas de 200 e 400 °C, a qual pode ser atribuída à cura de sua matriz fenólica (ANEZIRIS; HUBÁLKOVÁ; BARABÁS, 2007; BAVAND-VANDCHALI et al., 2009). Na Figura 67 observa-se a presença de picos exotérmicos nas temperaturas próximas a 650, 1100 e 1200 °C. O pico exotérmicos em 650 °C possui correlação com a o início da oxidação do grafite (carbono) presente na matriz do refratário, enquanto que os picos de 1100 e 1200 °C referem-se à temperatura de início de formação da fase espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, enquanto que em 1200 °C pode-se afirmar que houve à formação da referida fase, segundo dados da literatura (CUNHA-DUNCAN; BRADT, 2004; BRAULIO et al., 2011; AKSEL; AKSOY, 2012).



Figura 66 – Análise térmica da amostra MAC (como recebida) por TG/DTG.

Figura 67 - Análise térmica da amostra MAC (como recebida) por DSC/DDSC.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 68 e Figura 69 referem-se às análises térmicas da amostra do refratário AMC\_1, na forma como recebido. A perda de massa deste refratário, Figura 68, apresentou um decréscimo total de 2,5 % em peso, a qual pode ser atribuída à perda parcial de carbono do sistema frente ao aquecimento. Como pode ser observado de 300 a 400 °C o material apresenta um decréscimo acentuado de sua massa, a qual pode ser atribuída as transformações que ocorrem na resina fenólica presente em sua matriz.

Entre as temperaturas de 400 a 600 °C o material apresenta uma perda de carbono constante, a qual pode ser atribuída a oxidação do carbono presente em sua matriz. Acima desta faixa de temperatura a variação da massa segue de forma constante, até a temperatura final do ensaio. Na Figura 69 é possível observar à presença de picos endotérmicos (referentes à energia absorvida para transformação de fase) nas temperaturas de 250, 650, 800 e próximos a 1100 e 1150 °C.

A transformação indicada na temperatura de 250 °C pode ser atribuída às transformações da resina fenólica, as quais promovem a finalização da síntese desta matriz carbonácea "*in situ*" (BATEMAN et al., 2001; HASHEMI; NEMATI; FAGHIHI-SANI, 2006). Os picos endotérmicos nas temperaturas de 600 e 650 °C possuem correlação com a oxidação do carbono grafítico presente na matriz do refratário (ASLANOLU, 2011). Já picos endotérmicos os próximo a 1100 e 1150 °C, possuem correlação com o início da formação da fase espinélio MA (TRIPATHI; GHOSH, 2010).





Fonte: Próprio autor.



Figura 69 - Análise térmica da amostra AMC\_1 (como recebida) por DSC/DDSC.

Fonte: Próprio autor.

A Figura 70 e Figura 71 mostram os resultados de TG/DTG e DSC/DDSC, respectivamente, do refratário AMC\_2. Na Figura 70 é possível notar que após a estabilização da curva, T > 100 °C houve uma maior perda de massa entre as temperaturas de 400 e 700 °C, acima deste intervalo o processo de oxidação se manteve constante, tendendo a linearização. Na Figura 71, observa-se grupos de picos exotérmicos nas posições de 650, 700 e 780 e 820 °C, os quais podem ser atribuídos à oxidação do carbono presente na matriz do refratário AMC\_2 (ROCHA et al., 2010). Os picos exotérmicos próximos a temperatura de 1050 °C, pode ser referente ao início da formação da fase espinélio MA, sendo que este fenômeno se intensifica em 1200 °C (CUNHA-DUNCAN; BRADT, 2004).



Figura 70 - Análise térmica da amostra AMC\_2 (como recebida) por TG/DTG.

Fonte: Próprio autor.

Figura 71 - Análise térmica da amostra AMC\_2 (como recebida) por DSC/DDSC.



A Figura 72 e Figura 73 apresentam os resultados referentes às transformações termicamente ativadas que ocorrem no refratário AMC\_3, na forma como recebido. Na Figura 72 é possível observar uma série de faixas de temperatura em que ocorre perda de massa neste sistema. Após a estabilização da curva (T > 100 °C) a perda de massa de massa do sistema manteve-se constante até cerca de 300 °C. A partir de 300 °C ocorre uma nova perda de massa até cerca de 400 °C, quando ocorre uma mudança da inclinação da curva a qual se mantem até cerca de 800 °C. Deve-se ressaltar que a maior perda de massa deste sistema ocorre entre 300 e 600 °C. Acima de 1000 °C observa-se um ganho de massa

no sistema de 0,2% em peso, o qual pode ser atribuído à oxidação dos agentes antioxidantes metálicos, presentes na composição deste refratário (GOKCE et al., 2008).



Figura 72 - Análise térmica da amostra AMC\_ 3 (como recebida) por TG/DTG

Fonte: Próprio autor.

Figura 73 - Análise térmica da amostra AMC\_3 (como recebida) por DSC/DDSC.



Fonte: Próprio autor.

No refratário AMC\_3 é possível identificar diversos picos endotérmicos em temperaturas inferiores a 600 °C. Estas transformações não podem ser atribuídas à formação de novas fases neste sistema refratário (LEE; MOORE, 1998). Estes picos endotérmicos possuem correlação direta com as transformações do próprio sistema de ligação deste refratário devido à formação de sua fase ligante resinada à base de carbono,

como será descrito no item 4.4.1.5 deste capítulo. O intenso pico próximo a 650 °C e os picos de menor intensidade entre 700 e 800 °C, podem ser atribuídos à oxidação da matriz carbonácea deste refratário. O pico exotérmicos em 1100 °C pode ter referencia com o início da formação da fase espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, pronunciada em 1200 °C, apresentando o mesmo comportamento dos seus refratários similares.

## Refratários de linha de escória

A Figura 74 e Figura 75 referem-se às análises térmicas TG/DTG e DSC/DDSC, respectivamente, da amostra MC\_1. Na Figura 74 também é possível observar que houve estabilização da curva após a temperatura de 100 °C, assim como observado nas demais curvas, devido ao equilíbrio do sistema do equipamento utilizado. Esta amostra apresentou uma maior perda de massa entre as temperaturas de 400 e 600 °C, devido a oxidação do carbono da matriz. Acima de 600 °C é possível observar uma tendência de linearização da curva, entretanto a perda de carbono continua a ocorrer com o aumento da temperatura. Na Figura 75 observa-se a presença de pequenos picos endotérmicos na faixa de 400 a 800 °C. O pico endotérmico perto de 1000 e 1050 °C, podem possuir correlação com a oxidação dos agentes antioxidantes presentes na composição deste refratário (GOKCE et al., 2008).





Fonte: Próprio autor.



Figura 75 - Análise térmica da amostra MC\_1 (como recebida) por DSC/DDSC.

Fonte: Próprio autor.

A Figura 76 e Figura 77 mostram as transformações termicamente ativadas da amostra MC\_2, na forma como recebida. A curva também apresentou estabilidade após 100 °C, como observado nas outras análises. A perda de massa deste refratário se intensificou em temperaturas superiores a 300 °C e manteve-se com acentuado grau de oxidação até 500 °C, quando ocorre uma mudança na inclinação de sua curva. A taxa de oxidação manteve-se constante entre as temperaturas de 600 e 950 °C, com pode ser observado na Figura 77. Em temperaturas superiores a 1000 °C foi observado um ganho de massa de 0,20 % em peso pela amostra. Este ganho de massa pode estar associado com a oxidação dos agentes antioxidantes presentes no refratário MC\_2, como também indicado pelos picos exotérmicos nas mesmas temperaturas da Figura 77, corroborando com os resultados da literatura (NEMATI, 2003).



Figura 76 - Análise térmica da amostra MC\_2 (como recebida) por TG/DTG.

Fonte: Próprio autor.

Figura 77 - Análise térmica da amostra MC\_2 (como recebida) por DSC/DDSC.



Fonte: Próprio autor.

## 4.4.1.5. Evolução das fases mineralógica

#### Refratários de linha de metal

A identificação das fases mineralógicas presentes nos refratários analisados foi baseada nos resultados da composição química obtidos por FRX. A seleção das temperaturas nas quais foram realizados os tratamentos térmicos para avaliar a evolução de fase destes sistemas foi baseada nos resultados das análises térmicas destes refratários por meio do ensaio simultâneo TG/DTG//DSC/DDSC.

A análise quantitativa das fases foi realizada por meio do Método de Rietveld (GOBBO, 2009). Os parâmetros de qualidade das análises estão expressos em pelas variáveis *Goodness of Fitness* (GOF), Rp, Rwp e Rexp. Segundo a literatura, para sistemas monofásicos ou bifásicos é desejável que estas variáveis tenham valor inferior a 10 u.a.. Entretanto, para materiais policristalinos complexos são aceitáveis os valores de até 20 u.a. (GOBBO, 2009). Para o difratômetro EMPYREAN, o erro experimental associado ao Método de Rietveld é de cerca de 2% em peso (GOBBO, 2009)

A Figura 78 mostra os resultados da análise qualitativa das fases mineralógicas presentes no refratário MAC, na forma como recebido. Neste refratário foram identificadas as fases alumina (COD 96-900-7635), magnésia (COD 96-400-1315), alumínio metálico (COD 96-901-2429), carbono (COD 96-110-0004) e silício metálico (COD 96-450-7227). A Tabela 24 mostra a quantificação das fases presentes neste sistema na condição como recebido. Os resultados da quantificação foram baseados nos resultados obtidos por FRX. Os parâmetros de confiabilidade do experimento foram: GOF: 15,80, Rexp: 3,82, Rp: 12,09 e WRP: 15,22, revelando ajuste satisfatório do modelamento aplicado. Os resultados da quantificação apresentaram boa concordância com os resultados da análise de FRX realizado (Tabela 18).



Figura 78 – Análise qualitativa das fases mineralógicas presentes na amostra MAC como recebida.

**Tabela 24** – Análise quantitativa por Rietveld das fases mineralógicas presentes na amostra MAC como recebida, composição percentual dada em massa.

|     | С    | MgO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Si <sup>0</sup> | Al <sup>0</sup> |
|-----|------|-------|--------------------------------|-----------------|-----------------|
| MAC | 7,20 | 76,30 | 14,40                          | 1,40            | 0,70            |

Fonte: Próprio autor.

A Figura 79 mostra as fases mineralógicas formadas neste sistema após tratamento térmico a 1500 °C com isoterma de 240 minutos. As fases cristalinas identificadas possuem estabilidade térmica na temperatura de trabalho das panelas de aciaria e desta forma não comprometem o desempenho do refratário em serviço. Foram identificadas as fases espinélio MA (COD 96-900-3482), magnésia (COD 96-900-6807), carbono (COD 96-901-1578), alumina (COD 96-100-0033) e forsterita (96-901-0537). A formação da forsterita é decorrente da oxidação do silício metálico. A formação deste composto ajuda a reduzir a porosidade aberta do refratário, reduzindo a permeabilidade do oxigênio (GOKCE et al., 2008). Os parâmetros de qualidade desta amostra foram: GOF: 5,23, Rexp: 3,87, Rp: 6,89, Rp: 6,89, WRP: 8,86. Neste refratário foi identificada uma elevada formação de espinélio no tratamento realizada na isoterma de 1500 °C, como descrito na Tabela 25, corroborando com os resultados apresentados do Capítulo 3 desta tese.





**Tabela 25** - Análise quantitativa por Rietveld das fases mineralógicas presentes na amostra MAC após tratamento térmico a 1500 °C com isoterma de 240 min, composição percentual dada em massa.

|               | С     | MgO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | SiMg <sub>2</sub> O <sub>4</sub> |
|---------------|-------|-------|--------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| MAC (1500 °C) | 12,10 | 60,53 | 2,20                           | 19,76                            | 5,40                             |
|               |       |       |                                |                                  |                                  |

Fonte: Próprio autor.

A Figura 80 e a Tabela 26 mostram a evolução das fases presentes no refratário MAC em função da temperatura de tratamento térmico. A Figura 81 mostra a quantificação da evolução das fases presentes para cada uma destas temperaturas.



Figura 80 – Evolução das fases presentes no refratário MAC em função da temperatura de tratamento térmico.

Fonte: Próprio autor.

.

**Tabela 26** – Análise qualitativa das fases mineralógicas presentes na amostra MAC como recebida, e em função da temperatura de tratamento térmico.

| Temp./Fases      | С | MgO | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | Si <sup>0</sup> | Al <sup>0</sup> | MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | SiMg <sub>2</sub> O <sub>4</sub> |
|------------------|---|-----|--------------------------------|------------------|-----------------|-----------------|----------------------------------|----------------------------------|
| T <sub>amb</sub> | Х | Х   | Х                              | Х                | Х               | Х               |                                  |                                  |
| 600 °C           | Х | Х   | Х                              | Х                | Х               | Х               |                                  |                                  |
| 800 °C           | Х | Х   | Х                              | Х                | Х               | Х               |                                  |                                  |
| 1000 °C          | Х | Х   | Х                              |                  |                 |                 |                                  |                                  |
| 1200 °C          | Х | Х   | Х                              |                  |                 |                 |                                  |                                  |
| 1400 °C          | Х | Х   | Х                              |                  |                 |                 |                                  |                                  |
| 1500 °C          | Х | Х   | Х                              |                  |                 |                 | Х                                | Х                                |



Figura 81 – Quantificação das fases presentes no refratário MAC em função da temperatura de tratamento térmico.

Fonte: Próprio autor.

A Figura 82 mostra o resultado da identificação das fases mineralógicas da amostra AMC\_1 da forma como recebida. Este refratário de linha de metal é composto pelas fases alumina (COD 96-500-0093), carbono (COD 96-120-0019), magnésia (COD 96-900-6791), espinélio pré-formado (COD 96-900-2857) e silício metálico (COD 96-901-2919). A presença da fase espinélio pré-formado eleva a resistência mecânica do refratário, eleva a resistência ao dano por choque térmico e eleva a resistência à corrosão (AKSEL et al., 2002; CUNHA-DUNCAN; BRADT, 2004; SAINZ et al., 2004). O silício metálico é adicionado como elemento antioxidante para reduzir a oxidação precoce do carbono presente na matriz do (GOKCE et al., 2008).

Na Tabela 27 é apresentada a análise quantitativa das fases mineralógicas presentes na amostra AMC\_1 na forma como recebido. Os parâmetros de confiabilidade medidos foram: GOF 9,44, Rexp 4,36, Rp 4,36 e WRP 13,4. A Figura 83 mostra as fases mineralógicas presentes na amostra AMC\_1 após tratamento térmico a 1500 °C por 4 horas. Neste sistema foram identificadas as fases espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (COD 96-900-2404), alumina (COD 96-100-0033), carbono (COD 96-901-1578) e magnésia (COD 96-900-0506), a quantificação das fases está descrita na Tabela 28. Todas estas fases apresentam estabilidade térmica na temperatura de trabalho da panela de aciaria. Este refratário apresentou uma formação adicional de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de 27,90% em massa.

### Figura 82 - Espectro de DRX da amostra AMC\_1 como recebida.



## Fonte: Próprio autor.

**Tabela 27 -** Análise quantitativa por Rietveld das fases mineralógicas presentes na amostra AMC\_1 como recebida, composição percentual dada em massa.

|       | С    | MgO  | $Al_2O_3$ | MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | Si <sup>0</sup> |
|-------|------|------|-----------|----------------------------------|-----------------|
| AMC_1 | 9,10 | 9,70 | 79,00     | 1,90                             | 0,30            |

**Figura 83** - Análise qualitativa das fases mineralógicas presentes na amostra AMC\_1, após tratamento térmico a 1500 °C com isoterma de 240 minutos.



Fonte: Próprio autor.

|       | С     | MgO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> |
|-------|-------|------|--------------------------------|----------------------------------|
| AMC_1 | 10,50 | 1,90 | 57,80                          | 29,80                            |

**Tabela 28-** Análise quantitativa por Rietveld das fases mineralógicas presentes na amostra AMC\_1, após tratamento à 1500 °C com isoterma de 240 minutos, composição percentual dada em peso.

A Figura 84 mostra a evolução das fases presente neste sistema refratário em função da temperatura de tratamento térmico (de T ambiente até 1500 °C). As fases mineralógicas presentes neste sistema estão relacionadas na Tabela 29 e na Figura 85. É possível notar que o sistema deste refratário é altamente estável, pois o mesmo apresenta poucas mudanças de fase em função da temperatura de tratamento térmico. As únicas mudanças em sua composição são referentes à oxidação do silício metálico entre as temperaturas de 800 e 1000 °C, como previsto pela literatura (RESENDE et al., 2000; NEMATI, 2003) e devido ao aumento do teor de espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> presente em sua composição (CUNHA-DUNCAN; BRADT, 2004).

Figura 84 – Evolução de fase em função da temperatura de tratamento térmico da amostra AMC\_1



Fonte: Próprio autor.

| Temp./Fases      | С | MgO | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | Si <sup>0</sup> |
|------------------|---|-----|--------------------------------|----------------------------------|-----------------|
| T <sub>amb</sub> | Х | Х   | Х                              | Х                                | Х               |
| 600 °C           | Х | Х   | Х                              | Х                                | Х               |
| 800 °C           | Х | Х   | Х                              | Х                                |                 |
| 1000 °C          | Х | Х   | Х                              | Х                                |                 |
| 1200 °C          | Х | Х   | Х                              | X                                |                 |
| 1400 °C          | Х | Х   | Х                              | X X                              |                 |
| 1500 °C          | Х | Х   | Х                              | X                                |                 |
|                  |   |     |                                |                                  |                 |

**Tabela 29 -** Análise qualitativa das fases mineralógicas presentes na amostra AMC\_1 como recebida e em função da temperatura de tratamento térmico.

Figura 85 – Quantificação das fases presentes no refratário AMC\_1 em função da temperatura de tratamento térmico.



Fonte: Próprio autor.

O refratário AMC\_2 apresentou comportamento similar ao refratário AMC\_1, entretanto a maior diferença entre eles é a ausência de espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pré-formado na composição do refratário AMC\_2. Neste refratário foi detectada à formação desta fase apenas em temperaturas superiores a 1400 °C. Neste refratário também foi detectada a presença de alumínio metálico em temperaturas inferiores 1000 °C. Em temperaturas superiores este elemento sofre oxidação com a finalidade de atenuar a oxidação da matriz de carbono. A oxidação deste elemento também ajuda a favorecer à formação de espinélio *"in situ"* neste refratário (BAVAND-VANDCHALI et al., 2009; CINTRA et al., 2010; BRAULIO et al., 2011). Também foi identificada a fase rutilo (TiO<sub>2</sub>) que ajuda a elevar a estabilidade do carbono na matriz do refratário (MARTINI, 2011).

A Figura 86 mostra as fases mineralógicas presentes na amostra AMC\_2 na forma como recebida de forma qualitativa. A Tabela 30 mostra a quantificação destas fases presentes. Neste refratário foram identificadas as fases alumina (ficha 96-900-7499), magnésia (ficha 96-900-0506), carbono (ficha 96-901-2231), rutilo (ficha 96-200-2691) e alumínio metálico (ficha 96-901-2956), com os seguintes parâmetros de qualidade: Rexp 4,31, Rp 10,44, WRP 13,79 e GOF 10,20.





Fonte: Próprio autor.

**Tabela 30** - Análise quantitativa por Rietveld das fases mineralógicas presentes na amostra AMC\_2 como recebida, composição percentual dada em massa.

|       | С     | MgO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | Al <sup>0</sup> |
|-------|-------|------|--------------------------------|------------------|-----------------|
| AMC_2 | 10,60 | 9,00 | 79,20                          | 1,00             | 0,10            |
|       |       |      |                                |                  |                 |

Após o tratamento térmico realizado a 1500 °C com isoterma de 240 minutos foi detectada a redução relativa dos componentes alumina e magnésia devido à formação da fase espinélio de alumina e magnésia, como pode ser observado na Figura 87 e Tabela 31. Neste refratário o agente antioxidante alumínio metálico se mostrou estável em temperaturas inferiores a 800 °C, nos tratamentos realizados em temperaturas superiores este componente não pode ser detectado. A presença da fase espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi detectada nos tratamentos realizados a 1400 e 1500 °C, revelando uma cinética comparativamente lenta de formação, como pode ser observado na Figura 88 e na Tabela 32. A Figura 89 mostra a quantificação destas referidas fases mineralógicas.

Figura 87 – Análise qualitativa das fases mineralógicas presentes na amostra AMC\_2, após tratamento térmico a 1500 °C por 4 horas.



Fonte: Próprio autor.

**Tabela 31** - Análise quantitativa por Rietveld das fases mineralógicas presentes na amostra AMC\_2 após tratamento térmico a 1500 °C por 4 h, composição percentual dada em peso.

|       | С     | MgO  | $Al_2O_3$ | MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> |
|-------|-------|------|-----------|----------------------------------|
| AMC_2 | 10,80 | 1,50 | 66,40     | 21,30                            |



Figura 88 – Evolução das fases presentes no refratário AMC\_2 em função do tratamento térmico.

Fonte: Próprio autor.

| Temp./Fases                 | С | MgO | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sup>0</sup> | TiO <sub>2</sub> | MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> |
|-----------------------------|---|-----|--------------------------------|-----------------|------------------|----------------------------------|
| $\mathbf{T}_{\mathbf{amb}}$ | Х | Х   | Х                              | Х               | Х                |                                  |
| 600 °C                      | Х | Х   | Х                              | Х               | Х                |                                  |
| 800 °C                      | Х | Х   | Х                              | Х               | Х                |                                  |
| 1000 °C                     | Х | Х   | Х                              |                 | Х                |                                  |
| 1200 °C                     | Х | Х   | Х                              |                 | Х                |                                  |
| 1400 °C                     | Х | Х   | Х                              |                 |                  | Х                                |
| 1500 °C                     | Х | Х   | Х                              |                 |                  | Х                                |

**Tabela 32** - Análise qualitativa das fases mineralógicas presentes na amostra AMC\_2 como recebida e em função da temperatura de tratamento térmico.



Figura 89 – Quantificação das fases presentes no refratário AMC\_2 em função da temperatura de tratamento térmico.

Fonte: Próprio autor.

O refratário AMC\_3 apresentou em sua composição as mesmas fases mineralógicas que foram encontradas nos outros refratários similares, na forma como recebido. A Figura 90 mostra o difratograma experimental deste composto juntamente com a indicação das fases encontradas de forma qualitativa. A Tabela 33 mostra a análise quantitativa das fases juntamente com os parâmetros de avaliação da qualidade desta análise. Neste refratário foram encontradas as fases alumina (COD 96-100-0033), magnésia (COD 96-900—6792), alumínio metálico (COD 96-900-8461), carbono (COD 96-901-1578) e silício metálico (COD 96-901-3104), com os seguintes parâmetros de qualidade experimental: Rexp 4,06, Rp 13,22, WRP 17,55 e GOF 18,63, com boa concordância com os resultados de FRX.

A Figura 91 mostra as fases mineralógicas presentes na amostra AMC\_3 após tratamento térmico a 1500 °C por 240 minutos. Nesta temperatura coexistem em equilíbrio as fases alumina (COD 96-900-9672), espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (COD 96-900-5768), magnésia (COD 96-900-0493) e carbono (COD 96-901-1578), com os seguintes parâmetros de qualidade experimental: Rexp 3,85, Rp 10,84, WRP 13,97 e GOF 13,11. A quantificação destas fases encontra-se na Tabela 34.



Figura 90 - Análise qualitativa das fases mineralógicas presentes na amostra AMC\_3, como recebido.

Fonte: Próprio autor.

**Tabela 33** - Análise quantitativa por Rietveld das fases mineralógicas presentes na amostra AMC\_3 como recebida, composição percentual dada em peso.

|       | С     | MgO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Si <sup>0</sup> | Al <sup>0</sup> |
|-------|-------|-------|--------------------------------|-----------------|-----------------|
| AMC_3 | 10,30 | 10,20 | 76,90                          | 1,50            | 1,10            |

Figura 91 – Análise qualitativa das fases mineralógicas presentes na amostra AMC\_3, após tratamento térmico a 1500 °C por 240 minutos.



Fonte: Próprio autor.

|       | С     | MgO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|-------|-------|------|--------------------------------|----------------------------------|
| AMC_3 | 10,40 | 2,30 | 58,60                          | 28,70                            |

**Tabela 34 -** Análise quantitativa por Rietveld das fases mineralógicas presentes na amostra AMC\_3 após tratamento térmico a 1500 °C por 240 minutos, composição percentual dada em peso.

A Figura 92 mostra a evolução das fases mineralógicas presentes neste refratário. A Tabela 35 mostra a análise qualitativa das fases encontradas nestas referidas temperaturas de tratamento térmico. Este refratário apresentou formação de espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> em temperaturas superiores a 1400 °C. Os agentes antioxidantes apresentaram estabilidade térmica até as temperaturas normalmente citadas na literatura (GOKCE et al., 2008; CAMPOS et al., 2012). O alumínio metálico se mostrou estável até temperaturas inferiores a 800 °C, enquanto que o silício metálico apresentou estabilidade térmica até temperaturas próximas a 1000 °C. A quantificação destas fases encontra-se na Figura 93.

Figura 92 – Evolução das fases presentes no refratário AMC\_3 em função do tratamento térmico.



Fonte: Próprio autor.

| Temp./Fases                 | С | MgO | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Si <sup>0</sup> | Al <sup>0</sup> | MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> |
|-----------------------------|---|-----|--------------------------------|-----------------|-----------------|----------------------------------|
| $\mathbf{T}_{\mathbf{amb}}$ | Х | Х   | Х                              | Х               | Х               |                                  |
| 600 °C                      | Х | Х   | Х                              | Х               | Х               |                                  |
| 800 °C                      | Х | Х   | Х                              | Х               | Х               |                                  |
| 1000 °C                     | Х | Х   | Х                              |                 | Х               |                                  |
| 1200 °C                     | Х | Х   | Х                              |                 |                 |                                  |
| 1400 °C                     | Х | Х   | Х                              |                 |                 | Х                                |
| 1500 °C                     | Х | Х   | Х                              |                 |                 | Х                                |
|                             |   |     |                                |                 |                 |                                  |

**Tabela 35** – Análise qualitativa das fases mineralógicas presentes na amostra AMC\_3 como recebida e em função da temperatura de tratamento térmico.

Figura 93 - Quantificação das fases presentes no refratário AMC\_3 em função da temperatura de tratamento térmico.



Fonte: Próprio autor.

Este refratário apresentou formação da fase espinélio  $MgAl_2O_4$  em elevadas em temperaturas acima de 1400 °C. A formação desta fase pode propiciar um efeito deletério na estrutura do refratário quando ocorre de forma concentrada e não de forma gradual em função do aumento de temperatura. As panelas de aciaria operam em temperaturas por volta de 1550 °C e cria-se na interface de face quente do refratário (face do refratário em contato com o ambiente reacional) isotermas de face quente, as quais diminuem de intensidade com o aumento da distancia da face quente.

Nos refratários que apresentam formação tardia de espinélio (T > 1400 °C), ocorrerá formação preferencial desta fase nas isotermas de alta temperatura, paralelas à face quente. Esta concentração de espinélio é deletéria ao sistema refratário, pois resulta em dois tipos de problemas: i) expansão volumétrica acentuada da região das isotermas maiores que 1400 °C em decorrência da formação acentuada e concentrada de espinélio e ii) contração desbalanceada entre a fase espinélio com os agregados de magnésia e alumina durante os eventos de resfriamento da panela, gerando um nível de tensão no material capaz de causar a nucleação de microtrincas, as quais poderão contribuir com a redução da resistência mecânica à compressão e a tração, fragilizando o material.

#### Refratários de linha de escória

A Figura 94 mostra a identificação qualitativa das fases mineralógicas presentes na amostra MC\_1 de linha de escória de panelas de aciaria. A quantificação destas fases e os parâmetros de qualidade da análise encontram-se na Tabela 36. As fases encontradas neste refratário condizem com o padrão reportado pela literatura para esta classe de refratários (BAG; ADAK; SARKAR, 2012). Neste refratário foram identificadas as fases magnésia (COD 96-900-6796), carbono (COD 96-901-2231), como fases majoritárias. Neste refratário também foi detectada a presença dos agentes antioxidantes Al metálico (COD 96-901-2957) e Si<sup>0</sup> metálico (COD 96-410-4918).





Fonte: Próprio autor.

| ,    |       |       |                 |                 |
|------|-------|-------|-----------------|-----------------|
|      | С     | MgO   | Si <sup>0</sup> | Al <sup>0</sup> |
| MC_1 | 13,50 | 85,00 | 0,60            | 0,90            |

**Tabela 36**- Análise quantitativa por Rietveld das fases mineralógicas presentes na amostra MC\_1 como recebida, composição percentual dada em massa.

A Figura 95 mostra as fases presentes em equilíbrio neste refratário após tratamento térmico realizado em patamar isotérmico a 1500 °C, por 240 minutos em isoterma. A análise qualitativa mostrou que após ocorrer os processos de formação de fase neste sistema refratário ocorreu a redução do teor de magnésia e ocorreu formação das fases espinélio e forsterita, sendo estas fases possuem formação prevista pelo diagrama de fases deste sistema refratário. Como já discutido anteriormente, estas fases possuem refratariedade suficiente para trabalharem com segurança no ambiente da panela de aciaria, sem oferecer riscos ao processo de produção de aço. A Tabela 37 mostra a quantificação destas fases citadas, juntamente com os parâmetros de avaliação de qualidade de refino desenvolvido.



**Figura 95** – Análise qualitativa das fases mineralógicas presentes na amostra MC\_1, após tratamento térmico a 1500 °C por 240 minutos.

Fonte: Próprio autor.
| Tabela 37  | - Análise   | quantitativa | por Ri  | etveld d | as fases | mineralógicas   | presentes  | na  | amostra  | MC_ | l, após |
|------------|-------------|--------------|---------|----------|----------|-----------------|------------|-----|----------|-----|---------|
| tratamento | térmico a 1 | 1500 °C com  | isoterm | na de 24 | 0 minuto | s, composição j | percentual | dad | a em pes | ю.  |         |

|       | С     | MgO   | MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | $Mg_2SiO_4$ |
|-------|-------|-------|----------------------------------|-------------|
| MC_1  | 12,40 | 79,40 | 5,60                             | 2,60        |
| E D C |       |       |                                  |             |

A Figura 96 e Figura 97 e a Tabela 38 mostram a evolução das fases mineralógicas deste referido refratário. Até a temperatura de 800 °C o sistema permanece estável, sem apresentar alterações detectáveis pela técnica de DRX. Entre 800 °C e 1000 °C ocorre a oxidação do agente antioxidante alumínio metálico e acima de 1000 °C ocorre a oxidação do silício metálico. Em 1200 °C foi detectada a presença de sílica livre no sistema, a qual pode ser classificada como produto da oxidação do silício metálico presente na matriz, também detectada por FRX. Nas temperaturas de 1400 e 1500 °C foi detectada a presença da fase espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, resultante da reação entre a magnésia e a alumina, decorrente da oxidação do alumínio metálico. A presença da fase forsterita pode ser detectada após o tratamento térmico realizado à 1500 °C.

Figura 96 – Evolução das fases presentes no refratário MC\_1 em função da temperatura de tratamento térmico.



Fonte: Próprio autor.

| Temp./Fases                 | С | MgO | Si <sup>0</sup> | Al <sup>0</sup> | MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | SiMg <sub>2</sub> O <sub>4</sub> |
|-----------------------------|---|-----|-----------------|-----------------|----------------------------------|----------------------------------|
| $\mathbf{T}_{\mathbf{amb}}$ | Х | Х   | Х               | Х               |                                  |                                  |
| 600 °C                      | Х | Х   | Х               | Х               |                                  |                                  |
| 800 °C                      | Х | Х   | Х               | Х               |                                  |                                  |
| 1000 °C                     | Х | Х   | Х               |                 |                                  |                                  |
| 1200 °C                     | Х | Х   |                 |                 |                                  |                                  |
| 1400 °C                     | Х | Х   |                 |                 | Х                                |                                  |
| 1500 °C                     | Х | Х   |                 |                 | Х                                | Х                                |

**Tabela 38** - Análise qualitativa das fases mineralógicas presentes na amostra MC\_1 como recebida e em função da temperatura de tratamento térmico.

Figura 97 – Quantificação das fases presentes no refratário MC\_1 em função da temperatura de tratamento térmico.



Fonte: Próprio autor.

O refratário de linha de escória de aciaria MC\_2 apresentou grande similaridade de fases com o refratário MC\_1. A diferença principal entre estes dois refratários é quanto o teor de alumina livre. A ficha de dados técnicos do produtor deste refratário não reporta a presença de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> neste refratário. Entretanto, o refratário MC\_2 apresentou um teor de 3,88% em peso, determinado por FRX. A Figura 98 mostra os resultados da análise qualitativa deste refratário, enquanto que a Tabela 39 apresenta os resultados da análise quantitativa destas fases mineralógicas. Na forma como recebido, foram identificadas as

fases magnésia (COD 96-901-1174), carbono (COD 96-901-1578), silício metálico (COD 96-901-13107), alumínio metálico (COD 96-431-3218) e alumina (COD 96-900-9672), com os seguintes parâmetros de qualidade experimental: Rexp 3,80, Rp 11,45, WRP 15,13, GOF 15,86.

A Figura 99, Figura 100 e Figura 101 e a Tabela 41, mostram a evolução das fases mineralógicas presentes no refratário MC\_2 em função da temperatura de tratamento térmico. O refratário manteve-se estável até de 1000 °C, sem ocorrer mudanças de fase detectáveis. Entre 1000 e 1200 °C ocorreu à oxidação do Al metálico e houve o início do consumo da alumina presente na matriz para ocorrer à formação da fase espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Entre as temperaturas de 1400 e 1500 °C ocorreu à formação da fase forsterita. Nenhuma das fases detectadas neste sistema oferece risco à refratariedade deste produto.

Figura 98 - Espectro de DRX da amostra MC\_2 como recebida.



Fonte: Próprio autor.

**Tabela 39** - Análise quantitativa por Rietveld das fases mineralógicas presentes na amostra MC\_2 como recebida, composição percentual dada em massa.

|      | С     | MgO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Si <sup>0</sup> | Al <sup>0</sup> |
|------|-------|-------|--------------------------------|-----------------|-----------------|
| MC_2 | 14,20 | 81,40 | 3,0                            | 0,70            | 0,70            |





**Tabela 40** - Análise quantitativa por Rietveld das fases mineralógicas presentes na amostra MC\_2 após tratamento térmico a 1500 °C por 240 minutos, composição percentual dada em peso.

|      | С     | MgO   | MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | SiMg <sub>2</sub> O <sub>4</sub> |
|------|-------|-------|----------------------------------|----------------------------------|
| MC_2 | 10,80 | 79,80 | 5,80                             | 3,60                             |

Fonte: Próprio autor.

Figura 100 – Evolução das fases presentes no refratário MC\_2 em função do tratamento térmico.



| Temp./Fases      | С | MgO | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Si <sup>0</sup> | Al <sup>0</sup> | MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | SiMg <sub>2</sub> O <sub>4</sub> |
|------------------|---|-----|--------------------------------|-----------------|-----------------|----------------------------------|----------------------------------|
| T <sub>amb</sub> | Х | Х   | Х                              | Х               | Х               |                                  |                                  |
| 600 °C           | Х | Х   | Х                              | Х               | Х               |                                  |                                  |
| 800 °C           | Х | Х   | Х                              | Х               | Х               |                                  |                                  |
| 1000 °C          | Х | Х   | Х                              | Х               | Х               |                                  |                                  |
| 1200 °C          | Х | Х   | Х                              |                 |                 |                                  |                                  |
| 1400 °C          | Х | Х   | Х                              |                 |                 |                                  |                                  |
| 1500 °C          | Х | Х   | Х                              |                 |                 | Х                                | Х                                |

Tabela 41 – Evolução das fases presentes no refratário MC\_2 em função do tratamento térmico.

Figura 101 – Quantificação das fases presentes no refratário MC\_2 em função da temperatura de tratamento térmico.



Fonte: Próprio autor.

## 4.4.1.6. Análise de dilatometria

#### Refratários de linha de metal

A Figura 102 apresenta as curvas de variação linear, dada em porcentagem relativa, dos refratários magnesianos aplicados em panela de aciaria. O refratário MAC (linha preta) apresentou a maior viação linear total observada entre os refratários analisados. O total de sua variação linear chegou a 1,66 %. A inflexão em sua curva observada em 1100 °C pode ser atribuída à formação da fase espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Os refratários AMC\_1 e AMC\_2, ambos produzidos pela empresa B, apresentaram comportamento extremamente similar com variação linear total de 0,97 e 0,99 %. Ambos apresentaram uma inflexão da curva próxima a 450 °C, decorrente das reações de formação da matriz carbonácea, e próxima a 1050 °C, resultante da formação da fase espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.O refratário AMC\_3 apresentou uma variação linear de 1,40 % e apresentou uma inflexão de sua curva acentuada em 1100 °C, a qual pode ser atribuída à formação do espinélio MA "*in situ*" (ALMEIDA et al., 2015). A Tabela 42 mostra os coeficientes de expansão térmica linear dos refratários de linha de metal. Os refratários AMC\_1 e AMC\_2 apresentaram os valores mais baixos de  $\alpha$ , pois possuem teores elevados de carbono em sua matriz.



**Figura 102** – Curva de dilatação em função do aumento de temperatura dos refratários de panela de aciaria aplicados na linha de metal.

Fonte: Próprio autor.

| Refratário | α 300 (10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup> ) | $\alpha_{800} (10^{-6} \circ C^{-1})$ |
|------------|--|---------------------------------------|
| MAC        | 8,34 ±0,03                                 | $12,70\pm0,09$                        |
| AMC_1      | $6{,}64\pm0{,}02$                          | $9,37 \pm 0,09$                       |
| AMC_2      | $6{,}89 \pm 0{,}02$                        | $9{,}55\pm0.09$                       |
| AMC_3      | $6{,}19\pm0{,}03$                          | $13,20 \pm 0,02$                      |

Tabela 42 – Coeficientes de expansão térmica linear a 300 e 800 °C.

## Refratários de linha de escória

A Figura 103 mostra a variação linear das amostras MC\_1 e MC\_2 em função do aumento de temperatura. O refratário MC\_1 apresentou uma variação linear total de 1,44 %, enquanto que o refratário MC\_2 apresentou uma variação linear de 2,30 %. A inflexão na curva do refratário MC\_1 perto de 380 °C pode ser atribuída às reações de cura de sua matriz, a qual se pronuncia até temperaturas próximas a 450 °C. Nesta mesma curva, ocorre uma inflexão próxima à 1200 °C, devido o início da formação da fase espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, como demonstrado nos resultados de DRX. No refratário MC\_2, à formação da fase espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> inicia-se em temperaturas superiores a 1000 °C, como demonstrado nos resultados de DRX, na mesma temperatura em que sua curva de dilatação linear adquiriu uma inclinação mais acentuada, devido ao processo de formação de espinélio. A Tabela 43 mostra os coeficientes de expansão térmica linear ( $\alpha$ ) destes refratários. O menor valor de  $\alpha$  ocorre para o refratário MC\_1, devido o maior teor de carbono presente neste refratário.



Figura 103 - Curva de dilatação em função do aumento de temperatura dos refratários de panela de aciaria aplicados na linha de escória.

Fonte: Próprio autor.

Tabela 43 - Coeficientes de expansão térmica linear a 300 e 800 °C.

| Refratário | $\alpha_{300} (10^{-6} \circ C^{-1})$ | $\alpha_{800} (10^{-6} \circ C^{-1})$ |
|------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| MC_1       | $13{,}20\pm0{,}02$                    | $12,00 \pm 0,001$                     |
| MC_2       | $5{,}46 \pm 0{,}05$                   | $18,50 \pm 0,002$                     |

Fonte: Próprio autor.

# 4.4.1.7. Análise microestrutural

## Refratários da linha de metal

O refratário MAC possui em sua matriz agregados de alumina e de magnésia eletrofundidos e sinterizados, dispersos em uma matriz de carbono, como apresentado pela Figura 104 e pela Figura 105. Este refratário possui elevada coerência entre sua fase contínua (matriz) e sua fase dispersa (agregados), resultando em um refratário com elevada densificação, como pode ser observado pelos resultados de análise de porosidade deste refratário.



### Figura 104 – Microestrutura do refratário MAC como recebido.

Fonte: Próprio autor.

Figura 105 - Microestrutura do refratário MAC como recebido.



Fonte: Próprio autor.

Este refratário também possui em sua matriz adições de silício metálico e de alumínio metálico com a finalidade de reduzir a oxidação prematura do carbono presente na matriz deste refratário (NEMATI, 2003; GOKCE et al., 2008; SADRNEZHAAD; BAGHERI; MAHSHID, 2011), Figura 106.



Figura 106 – Microestrutura da amostra MAC com partículas de silício/alumínio metálico, como recebido.

Neste refratário foi identificada a presença de inclusões de impurezas contidas dentro do volume dos agregados de alumina eletrofundidos. Estas impurezas são compostas por CaO e SiO<sub>2</sub>, ambas provenientes das matérias primas utilizadas para a produção destes agregados. Foi observada uma maior concentração destas impurezas nos agregados eletrofundidos de alumina. Esta presença pronunciada de veios de contaminação nos agregados eletrofundidos pode ser decorrente do próprio processo de eletrofusão, utilizado para produzir estes agregados. É possível inferir que após a fusão da alumina no processo de eletrofusão ocorre segregação e concentração das impurezas no interior dos agregados formando veios concentrados de impurezas, principalmente nas regiões onde se encontram os últimos líquidos solidificados. Desta forma, ocorre a concentração destas impurezas nas regiões de contornos dos agregados eletrofundidos e dentro do interior do volume do próprio agregado, como indicado na Figura 107.



Figura 107 – Inclusão de CaO/SiO<sub>2</sub> nos agregados eletrofundidos do refratário AMC\_1, como recebido.

Fonte: Próprio autor.

O refratário AMC\_1, aplicado em linha de metal de panelas de aciaria, é composto majoritariamente por agregados de alumina eletrofundida, com baixa porosidade residual. Este refratário também possui agregados de magnésia sinterizados, finamente dispersos na sua coesa matriz de carbono, Figura 108.



Figura 108 – Microestrutura do refratário AMC\_1, como recebido.

Na microestrutura deste refratário foram identificadas partículas de TiO<sub>2</sub>, como indicado na Figura 109, em concordância com os dados apresentados pela Ficha de Dados Técnicos (FDT) fornecida pelo fabricante deste material. A literatura reporta o uso de rutilo com a finalidade de elevar a estabilidade do carbono presente na matriz do refratário (MUÑOZ; MARTINEZ, 2012). Majoritariamente, as partículas de titânia apareciam como inclusões nos agregados de alumina juntamente com inclusões de sílica, ambas provavelmente provenientes da matéria prima utilizada para produzir os agregados de alumina.





Fonte: Próprio autor.

O refratário AMC\_2, indicado para aplicação mista tanto para linha de metal quanto para linha de escória, é composto por agregados mistos de alumina e magnésia eletrofundidos e sinterizados, entretanto este refratário é majoritariamente composto por agregados de alumina. A fase ligante deste refratário possui elevada coesividade com a matriz, gerando um refratário de alta densificação. Em alguns agregados de alumina eletrofundida é possível identificar porosidade residual, proveniente do método de produção destes agregados. Foram identificados agregados de magnésia sinterizada finamente dispersa na matriz deste refratário, como indicado na Figura 110.



Figura 110 – Microestrutura do refratário AMC\_2 de panela de aciaria, como recebida.

Fonte: Próprio autor.

Em alguns agregados de alumina eletrofundida foi possível identificar a presença de impurezas contidas no interior do volume dos agregados e também nas regiões dos contornos dos agregados, como pode ser observado nos três agregados de alumina eletrofundida apresentados na Figura 111. Neste caso específico, foi detectada a presença de CaO/SiO<sub>2</sub> contida no interior destes agregados, detectada por EDS/MEV.





Fonte: Próprio autor.

Em elevadas temperaturas a presença das impurezas contidas no volume dos agregados de alumina eletrofundida tornam-se deletérias ao refratário em trabalho. Para verificar este efeito, foi realizado um tratamento térmico deste refratário em atmosfera controlada (cadinho de alumina com tampa e preenchido com moinha de coque) a 1500 °C com isoterma de 240 minutos. O refratário AMC\_2 apresentou o surgimento de trincas intragranulares que se nucleiam a em função da expansão volumétrica dos líquidos residuais resultantes formação das fases de baixo ponto de fusão, como indicado na Figura 112.





Fonte: Próprio autor.

Nos referidos agregados de alumina eletrofundida contaminados forma-se o sistema pseudo-ternário sílica-cálcia-alumina. Neste sistema é possível ocorrer à formação de fases

de baixo ponto de fusão em função do aumento da temperatura de trabalho do refratário, lembrando que a panela de aciaria trabalha com metal líquido com temperatura média de processo de 1500 °C. Desta forma é possível ocorrer à formação das seguintes fases líquidas no sistema: i) anortita, que possui ponto de fusão ~ 1300 °C (círculo azul na Figura 8); ii) gelenita, ponto de fusão ~ 1350 °C (ponto laranja na Figura 8) mervinita, ponto de fusão ~1400 °C (ponto preto na Figura 9); iii) cordierita, ponto de fusão ~1350 °C (ponto vermelho na Figura 9), e pseudo-wollastonita, ponto de fusão ~1400 °C (ponto roxo na Figura 9) (LEVIN; ROBBINS; MURDIE, 1964).

Em elevadas temperaturas, após ocorrer à formação de uma ou mais fases líquidas supracitadas, pronuncia-se geração de micro tensões de tração no interior do agregado, gerando forças trativas. Quando estas tensões superam o limite de resistência à fratura por tração do agregado, ocorrem os processos de nucleação/crescimento da trinca. A fragilização destes agregados é indesejável neste sistema, pois com a abertura de trincas no interior do refratário cria-se caminhos preferencias para ocorrer infiltração de escória/metal líquidos, acelerando os processos de corrosão e dissolução do refratário, reduzindo sua vida útil. Este mesmo fenômeno foi identificado nos demais refratários do tipo AMC\_1 e AMC\_2 que também utilizam em sua composição agregados eletrofundidos de alumina. Entretanto, o grau de dano no refratário depende também da quantidade de impurezas residuais encontradas nestes refratários.

Em uma fração dos agregados de alumina sinterizados também foi possível identificar inclusões de contaminação pela mistura CaO/SiO<sub>2</sub>. Entretanto, devido a natureza do processo de fabricação destes agregados, as impurezas encontram-se finamente dispersas no interior do volume dos agregados, em contraste com o que é observado nos agregados eletrofundidos, principalmente devido a diferença de temperatura do processo de eletrofusão (T > 2800°C) e de sinterização (1200 < T < 1600 °C). Esta dispersão das impurezas de forma não comunicante reduz o nível das microtensões pontuais resultantes da formação das fases líquidas. Pode se considerar que o mesmo nível de tensão é gerado nos dois tipos de agregados, entretanto nos agregados sinterizados as microtensões são geradas de forma dispersa, resultando em um menor nível de tensão pontual. Desta forma, não foi possível observar o surgimento de microtrincas por formação de fase líquida nos agregados sinterizados, como pode ser observado na Figura 111, que mostra a diferença da distribuição e concentração de impurezas nas duas qualidades dos agregados de alumina: eletrofundida e sinterizada.

O refratário AMC\_3, aplicado em linha de metal, é composto majoritariamente por agregados de eletrofundidos de alumina e possui uma fração minoritária de agregados sinterizados de alumina que apresentam porosidade residual. A magnésia encontra-se finamente dispersa na uma matriz de carbono deste refratário, como indicado na Figura 113. Sua matriz carbonácea possui baixa coesividade com a fase dispersa, fato que resulta em um refratário com MEA e elevada porosidade. Comparativamente pode-se afirmar que este refratário apresenta uma matriz de carbono distinta dos refratários MAC, AMC\_1 e AMC\_2.

Sua matriz apresenta baixa coesividade com os agregados e se desfragmenta (esboroa) com elevada facilidade. Desta forma é possível notar nas imagens apresentadas de sua microestrutura que existe uma diferença de relevo entre a superfície dos agregados e a superfície da fase ligante, formando uma espécie de degrau entre os agregados e a matriz, em resultado a desfragmentação da matriz de carbono durante a preparação ceramográfica, a qual foi realizada com extrema cautela. Os agregados de alumina eletrofundida deste refratário apresentaram comparativamente maior pureza do que os agregados desta mesma qualidade dos tipos MAC, AMC\_1 e AMC\_2.



Figura 113 - Microestrutura do refratário AMC\_ 3, da forma como recebido.

## Refratários de linha de escória

O refratário MC\_1, aplicado na linha de escória de panelas de aciaria, é composto majoritariamente por agregados de magnésia eletrofundida. Foram identificados agregados de magnésia sinterizada dispersos na fração fina da matriz de carbono deste refratário. Este material apresenta uma microestrutura coesa e com elevado grau de densificação, Figura 114.



Figura 114 – Microestrutura do refratário de linha de escória MC\_1, na forma como recebido.

Fonte: Próprio autor.

O refratário MC\_1 apresentou elevada porosidade residual contida em seus agregados de magnésia eletrofundida, como indicado na Figura 115. Este tipo de porosidade é indesejável, pois poderá vir a formar caminhos preferenciais para a atuação de mecanismos de corrosão e dissolução do refratário pela mistura escória/metal líquidos durante o ciclo de produção de aço (RESENDE et al., 2000; PÖTSCHKE; DEINET, 2005; MARTINI, 2011).



**Figura 115** – Microestrutura do refratário MC\_1, na forma como recebido, detalhe para a porosidade residual nos agregados de magnésia eletrofundida.

Fonte: Próprio autor.

Nos agregados de magnésia eletrofundida também foram identificados veios de inclusões residuais de CaO e SiO<sub>2</sub>, contidas no interior do volume dos agregados eletrofundidos, Figura 116.

**Figura 116** – Microestrutura do refrário MC\_1, na forma como recebido, detalhe para a infiltração de CaO/SiO<sub>2</sub> no agregado de magnésia eletrofundida.



O refratário MC\_2 possui uma microestrutura muito similar ao refratário MC\_1. Entretanto, este refratário possui uma maior concentração de agregados com maior tamanho médio do tipo magnésia eletrofundida. O grande diferencial entre estes refratários é a matriz de carbono. No refratário MC\_2 a matriz de carbono apresenta baixa aderência com a interface dos agregados, resultando em uma estrutura mais porosa e menos densa, Figura 117, enquanto que o refratário MC\_1 apresenta um elevado grau de aderência entre sua matriz e agregados. Além disso, neste refratário foram identificadas infiltrações de Sílica/Cálcia nos agregados eletrofundidos de magnésia, Figura 118.

Figura 117 – Microestrutura do refratário MC\_2, na forma como recebido.



Fonte: Próprio autor.

Figura 118 – Inflitração de CaO/SiO<sub>2</sub> no interior do agregado de magnésia eletrofundida. refratário MC\_2



## 4.4.1.8. Propriedades mecânicas

Na Tabela 44 e na Tabela 45 são apresentados os valores medidos experimentalmente de módulo de Young, módulo de ruptura (MOR) e a tenacidade à fratura, com seus respectivos desvios, para os refratários de linha de metal e de linha de escória, respectivamente.

| Refratário | Módulo de<br>Young (GPa) | Y <sub>wof</sub><br>(J/m <sup>2</sup> ) | Módulo de Ruptura –<br>MOR (MPa) | K <sub>IC</sub><br>(MPa.m <sup>1/2</sup> ) |
|------------|--------------------------|---|----------------------------------|--|
| MAC        | $61,\!90 \pm 0,\!40$     | $192,\!08 \pm 18,\!40$                  | $2,10 \pm 0,10$                  | $0,34 \pm 0,02$                            |
| AMC_1      | $71,\!40 \pm 0,\!40$     | $235,30 \pm 8,90$                       | $2,70\pm0,50$                    | $0,\!45\pm0,\!09$                          |
| AMC_2      | $73,\!70\pm0,\!50$       | $174,\!60 \pm 17,\!80$                  | $2,90 \pm 0,20$                  | $0,\!47\pm0,\!04$                          |
| AMC_3      | $38,50 \pm 0,30$         | $34,\!40 \pm 1,\!80$                    | 0,70 ±0,10                       | $0,\!11\pm0,\!01$                          |

Tabela 44 - Propriedades mecânicas iniciais dos refratários aplicados em linha de metal.

Fonte: Próprio autor.

Tabela 45 – Propriedades mecânicas iniciais dos refratários aplicados em linha de escória.

| Refratário | Módulo de<br>Young (GPa) | Υ <sub>wof</sub><br>(J/m <sup>2</sup> ) | Módulo de Ruptura –<br>MOR (MPa) | K <sub>IC</sub><br>(MPa.m <sup>1/2</sup> ) |
|------------|--------------------------|---|----------------------------------|--|
| MC_1       | $52{,}50\pm0{,}10$       | 125,20± 6,30                            | $1,90 \pm 0,01$                  | 0,31 ± 0,01                                |
| MC_2       | 52,80 ± 0,30             | 92,30 ± 2,80                            | $0,90 \pm 0,03$                  | $0,\!14 \pm 0,\!01$                        |

## 4.4.1.9. Resistência termomecânica

## Refratários de linha de metal: Parâmetros R e R'''

A Figura 119 mostra o comportamento dos refratários de linha de metal frente ao choque térmico com diferentes intensidades: 400, 600, 800 e 1000 °C, comparados aos seus valores iniciais de resistência sem choque térmico (condição como recebido). Os valores medidos de  $\sigma_F$  foram utilizados para efetuar os cálculos dos parâmetros R e R''', Equação 23 e Equação 26, respectivamente.

A curva de decaimento da resistência mecânica em função da intensidade da variação de temperatura de choque térmico foi apresentada em valores absolutos da resistência à compressão retida após choque térmico (RCACT), também conhecida por curva de Hasselmann.

Os refratários analisados apresentaram a seguinte ordem decrescente de resistência à compressão na condição como recebido:  $AMC_2 > MAC > AMC_1 > AMC_3$ . Após um  $\Delta T$  de 400 e 600 °C os refratários MAC,  $AMC_1$  e  $AMC_2$  apresentaram valores similares, sendo estes superiores ao valor medido para o refratário AMC\_3.

Para os valores de  $\Delta T$  de 800 e 1000 °C estes apresentaram a seguinte ordem decrescente de resistência: MAC > AMC\_1 > AMC\_2 > AMC\_3. O refratário AMC\_3 apresentou os menores valores de resistência em todo o intervalo analizado, desde a condição de partida até o  $\Delta T$  de 1000 °C, indicando desempenho mecanico inferior aos seus similares. Este comportamento é justificavel devido a somatória de suas caracteristicas microestruturais, como por exemplo a baixa aderência que existe entre a matriz e os agregados, como indicado pelas análises microestruturais por MEV.



**Figura 119 -** Resistência à compressão retida após choque térmico para os refratários de linha de metal em função da aplicação de diferentes variações de temperatura.

A Figura 120 mostra a evolução do parâmetro R (°C) medido para os refratários de linha de metal de panela de aciaria com diferentes intensidades de choque térmico. No item "b" da mesma figura pode ser observada a ampliação do refratário AMC\_1 sob a condição de  $\Delta$ T de 400 °C. Este ponto foi destacado para demonstrar que em todas as curvas geradas os resultados foram apresentados em função de seus valores médios juntamente com sua dispersão. Os valores médios encontrados para o parâmetro R destes refratários coincidem com os valores de refratários similares reportados na literatura (KINGERY, 1955).

Pode-se notar que a barra de erro desta medida é pequena quando comparada à escala da figura e desta forma não pode ser observada na curva. A propagação dos erros experimentais das variáveis independentes, necessárias para determinar os parâmetros de resistência ao choque térmico e ao dano por choque térmico, foi calculada segundo a teoria de propagação de erros para uma variável dependente de variáveis independentes (HAMBY, 1994). Todos os resultados gráficos estão apresentados em função dos valores médios com seus respectivos desvios experimentais.

**Figura 120** – Curva do parâmetro R dos refratários de linha de metal em função da variação de temperatura de choque térmico (a) e referência do erro experimental associado às medidas apresentadas (b).



Fonte: Próprio autor.

A Figura 121 mostra a curva do parâmetro R<sup>\*\*\*</sup> para os refratários comerciais de panela de aciaria para diferentes níveis de tensões térmicas. Pode-se notar um quase invertido ao comportamento demonstrado pela curva do parâmetro R. Isto se deve ao efeito das grandezas  $\sigma_F$  e E sobre os fenomenos de nucleação e crescimento de trincas. Enquanto os refratários AMC\_1 e AMC\_2 apresentam elevada resistência à nucleação de trincas (alto parâmetro R, de forma relativa), ao mesmo tempo estes necessitam de uma baixa energia para ocorrer o fenomeno de nucleação de trincas (baixo parâmetro R<sup>\*\*</sup>).



Figura 121 – Parâmetro R''': resistência à iniciação e propagação de trincas dos refratários de linha de metal.

Em aplicações industriais em que a nucleação de trincas deve ser evitada, deve-se buscar materiais com maiores valores do parâmetro R. Com base nos resultados apresentados pela Figura 120, pode-se afirmar que dentro os refratários de panela de aciaria o refratário AMC\_1 apresentou os maiores valores do parâmetro R ao longo de todas as variações de temperatura analizadas (com excessão à condição como recebido). Entretanto, este mesmo refratário apresentou valores comparativamente menores de energia elástica mínima necessária para ocorrer o processo de propagação de trincas, parâmetro R'''. Para esta variável o refratário AMC\_3 apresentou maiores valores para todo o intervalo analizado, Figura 121. Entretanto, como critério de seleção final deve-se considerar os demais aspectos microestruturais destes produtos.

O baixo valor de R<sup>'''</sup> pode ser atribuído à relação  $\sigma_F^2$  / E, que corresponde a energia elástica armazenada no instante em que é atingido o nível de tensão  $\sigma_F$ . O refratário AMC\_1 e AMC\_2 apresentaram elevados valores de resistência retida após a aplicação de choque térmico, Figura 119, em todos os níveis de  $\Delta T$  aplicados. Estes produtos (AMC\_1 e AMC\_2) tendem a armazenar um elevado nível de energia elástica devido à sua elevada resistência mecânica ( $\sigma_F$ ), elevada tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ), e comparativamente elevado módulo de Young.

Os materiais refratários já possuem em sua microestrutura um grande volume de trincas e microtrincas devido à sua complexa natureza microestrutural (BENAVIDEZ et al., 2015). As diferenças de expansividade térmica entre os elementos constintuintes do refratário e a presença de zonas de baixa coesividade entre matriz e agregados resultam em fontes adicionais de trincas. Entretanto, existem fenômenos benéficos ao sistema, como à formação de novas fases expansivas no sistema *in situ*, como ocorre com a fase espinélio MA. A contribuição da formação da fase espinélio sobre a elevação da resistência ao choque térmico dos refratários de magnésia pode ser atribuída à diferença entre os coeficientes de expansão térmica entre o MgO (~13,5 MK<sup>-1</sup>) e o espinélio (~7,6 MK<sup>-1</sup>) (AKSEL; WARREN; RILEY, 2004, 2004; CEYLANTEKIN; AKSEL, 2012).

A formação desta fase propicia um aumento dos níveis de tensão de forma pontual no interior do refratário, entretanto, de forma distribuída. Este fenômeno se intensifica nas isotermas de face quente próximas a 1400 °C, temperatura na qual todos os refratários de linha de metal analisados apresentaram espinélio em sua composição, conforme os resultados de DRX apresentados. A fase contínua do refratário também é fundamental para propiciar um aumento simultâneo dos parâmetros R e R'''. Quando a matriz possui elevada coerência com os agregados e ao mesmo tempo apresenta habilidade de acomodar tensões se deformando plasticamente (em baixos níveis), esta propicia a elevação da resistência à fratura do refratário e ao mesmo tempo eleva o nível de energia necessária para ocorrer o fenômeno de crescimento de trinca.

A quantidade e a distribuição de poros na microestrutura do material possuem forte influência sobre o comportamento termomecânico do refratário (YURKOV et al., 1997). O refratário AMC\_3 apresentou maior resistência ao processo de crescimento de trinca (R'''), por possuir uma distribuição de poros em que há uma elevada concentração de poros com maior tamanho médio, de 10 a 100 µm, enquanto que os demais refratários apresentação tamanho médio de poros entre 1 a 10 µm. Além disso, o refratário AMC\_3 apresentou os maiores valores de massa específica real (MER) e de massa específica aparente (MEA), associadas a uma alta porosidade (de forma comparativa), somatória de fatores que propiciaram sua maior resistência ao fenômeno de crescimento e propagação de trincas.

Outra grande diferença entre o refratário AMC\_3 para com seus similares se deve à natureza de sua fase ligante. Este refratário apresenta um elevado teor de enxofre em sua composição química (2,65 % em peso). Este valor pode ser um dado indicativo quanto a

composição de sua matriz carbonácea. Os refratários ligados por resina fenólica não apresentam em sua composição elevados valores de enxofre, entretanto, os refratários ligados por piche apresentam teor de enxofre remanescente.

Caso este refratário possua uma matriz carbonácea composta por uma mistura de resina fenólica e piche, pode-se afirmar que esta combinação propiciou geração de uma matriz de carbono com maior habilidade plástica que os demais refratários analisados, uma vez que está propriedade é atribuída as matrizes de carbono ligadas por piche (EWAIS, 2004). Entretanto, esta afirmação não confere com as características composicionais deste refratário contidas na ficha de dados técnicos do produto. Os refratários MAC, AMC\_1 e AMC\_2 possuem matrizes compostas integralmente por resina fenólica. Os refratários ligados por resina fenólica apresentam maiores valores de resistência à fratura por compressão (BENAVIDEZ et al., 2015). Este fato pode ser comprovado pelos valores medidos de resistência à compressão retida após choque térmico para estes referidos refratários, como apresentado pela Figura 119.

Em resumo, sob o aspecto de maior resistência à propagação de trincas o refratário AMC\_3 possui desempenho superior que seus similares, entretanto considerando as demais características microestruturais este refratário apresenta desempenho inferior aos seus similares, sendo que o refratário AMC\_1 apresenta um conjunto de propriedades que resultam em um melhor desempenho termomecânico para linha de metal, sob o ponto de vista da resistência ao choque térmico. Desta forma, é possível ranquear o desempenho destes refratários frente ao choque térmico da seguinte forma decrescente:  $AMC_1 > AMC_2 > MAC > AMC_3$ .

### Refratários de linha de metal: Parâmetros R''' e Rst

A Figura 122 mostra a curva de decaimento do módulo de ruptura (MOR) dos refratários de linha de metal para uma variação de temperatura crítica de 800 °C, em função do número de ciclos de choque térmico aplicados. Novamente os refratários AMC\_2 e AMC\_1 apresentaram maior resistência inicial. Entretanto, para as condições de três e seis ciclos de choque térmico a amostra MACapresentou resistência residual superior. O refratário AMC\_3 mostrou um comportamente praticamente linear, para todas as condições analisadas. Os resultados obtidos por este ensaio foram fundamentais para a

determinação dos parâmetros de resistência ao dano por choque térmico (R''' e Rst), os quais serão apresentados a seguir na Figura 123 e Figura 124.



**Figura 122** – Decaimento do módulo de ruptura (MOR) em função do número de choque térmico dos refratários de linha de metal para um  $\Delta T$  de 800 °C.

Fonte: Próprio autor.

A Figura 123 mostra o comportamento da resistência ao dano por choque térmico dos refratários de linha de metal. Para a condição como recebido os refratários MAC e AMC\_3 apresentaram ligeira superioridade quanto à resistência ao choque termico, porém nas amostras com três ciclos de choque térmico ocorre uma inversão entre o desempenho destes materiais. Nesta condição (três ciclos) os refratários AMC\_1 e 2 demonstram desempenho superior. Na condição com seis ciclos de choque térmico com  $\Delta$ Tc de 800 °C é obrservada a seguinte ordem decrescente de resistência ao dano por choque térmico: AMC\_2 > AMC\_1 > AMC\_3 > MAC.



**Figura 123 -** Parâmetro R'''' de resistência ao dano por choque dos refratários de linha de metal para  $\Delta$ Tc de 800 °C.

Fonte: Próprio autor.

A Figura 124 mostra o comportamento dos refratários de linha de metal frente à estabilidade de trincas (parâmetro Rst) para um  $\Delta$ Tc fixo de 800 °C, em função do número de ciclos de choque térmico. O refratário AMC\_1 mostrou maior estabilidade no crescimento de trincas para a condição como recebido, um e três ciclos de choque térmico. Para condição com seis ciclos de choque térmico o refratário AMC\_2 mostrou melhor desempenho. Os quatro refratários apresentaram comportamento similar, com estabilidade entre condição como recebida, decaimento acentuado para a condição com três ciclos e estabilidade do valor do parâmetro Rst entre três e seis ciclos de choque térmico. A estabilidade de trinca na condição mais severa pode ser apresentada da seguinte forma decrescente: MAC > AMC\_1 > AMC\_2 > AMC\_3. A Tabela 46 apresenta as propriedades termomecânicas destes refratários de forma resumida.



Figura 124 - Resistência ao dano por choque dos refratários de linha de metal, Parâmetro Rst para  $\Delta Tc$  de 800°C.

Fonte: Próprio autor.

Os resultados de análise de TG/DSC, DRX e análise de variação linear frente ao aquecimento térmico revelaram que o refratário AMC\_1 possui comparativamente uma formação de espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> *in situ* superior aos demais refratários. A expansão volumétrica decorrente da fase espinélio MA ajuda a elevar os níveis de tensão de compressão no interior do refratário, inclusive nas regiões localizadas nas zonas de fratura do refratário.

O refratário MAC também apresentou uma distribuição contínua de formação de espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a qual se iniciou em 1000 °C e se intensificou com o aumento de temperatura. Entretanto, os refratários AMC\_1 e AM\_2 apresentaram formação de espinélio tardia e em elevada temperatura (1400 °C). Desta forma, à formação de espinélio ocorre de forma localizada nas isotermas superiores a 1400 °C, localizadas na face quente do refratário. Este fenômeno propicia um tipo de falha clássica em refratários de panelas de aciaria, conhecido por termoclase estrutural (*spalling* estrutural).

A análise microestrutural destes refratários via MEV, após tratamento térmico a 1500 °C por 240 minutos revelou uma nova fonte de nucleação e de crescimento de trincas: inclusões de Ca/SiO<sub>2</sub> nos agregados de alumina eletrofundida. As imagens obtidas

por MEV mostraram de forma clara a influência deletéria da presença dos veios de contaminação no interior do volume dos agregados. A expansão térmica desta contaminação, decorrente da formação de fase vítrea, propicia a nucleação e propagação de trincas intragranulares, as quais reduzem a resistência à corrosão do refratário e reduz a resistência mecânica destes refratários. Este fenômeno foi observado em todos os refratários de linha de metal analisados, com exceção do refratário AMC\_3, o qual possui agregados eletrofundidos de alumina de elevada pureza.

A Tabela 46 mostra de forma comparativa e resumida o desempenho dos refratários de panela de aciaria. O revestimento de linha de metal que apesentou melhor desempenho termomecânico dentre os refratários analisados foi o AMC\_1, seguido do refratário AMC\_2. Estes dois refratários apresentaram maior resistência mecânica de partida e também apresentaram boa resistência mecânica residual frente ao choque térmico, elevada resistência nucleação e propagação de trincas e apresentaram boa resistência ao dano por choque térmico, revelando possuir elevada estabilidade na região da zona de fratura.

O refratário MAC apresentou elevada estabilidade em seu comportamento, apresentando uma baixa variação média de suas propriedades mecânicas frente ao choque térmico. Entretanto, este refratário apresentou baixa resistência ao dano por choque térmico. O refratário AMC\_3 apresentou elevada resistência ao crescimento de trincas (R'''). Isto se deve majoritariamente ao seu perfil de poros, composto por microporos e mesoporos, que atuam como efetivas barreiras à propagação de trincas por elevarem a energia necessária para ocorrer o fenômeno de crescimento e propagação de trincas. Entretanto, este refratário apresentou desempenho comparativo inferior ao demais refratários analisados.

| -     | 2              | -         | -   |              |         |                               |
|-------|----------------|-----------|---|--------------|---------|-------------------------------|
|       | RCACT<br>(MPa) | R<br>(°C) | R'''<br>(x10 <sup>-2</sup> Pa <sup>-1</sup> ) | MOR<br>(MPa) | R"" (m) | Rst<br>(°C.m <sup>1/2</sup> ) |
| MAC   | +++            | ++        | ++  | ++           | +       | ++                            |
| AMC_1 | +++            | +++       | ++  | +++          | ++      | +++                           |
| AMC_2 | +++            | ++        | ++  | +++          | +++     | ++                            |
| AMC_3 | +              | +         | +++   | +            | +       | +                             |

**Tabela 46** – Resumo comparativo das propriedades termomecânicas dos refratários de linha de metal. Legenda da classificação: +++ bom, ++ regular, + baixo desempenho.

Com base na análise conjunta dos ensaios realizados, pode-se afirmar que estes refratários apresentam a seguinte ordem decrescente de desempenho: AMC\_1 > AMC\_2 > MAC > AMC\_3. A classificação e seleção de materiais refratários industriais é uma complexa atividade que exige uma análise holística do material, exige uma análise detalhada do material desde suas matérias primas até os processos de fabricação utilizados (LEE; MOORE, 1998; MUÑOZ; MARTINEZ, 2012). O desempenho destes materiais é uma variável que depende da interação de diversas variáveis independentes, como qualidade de matéria prima, características microestruturais, evolução mineralógica, distribuição de poros, dentre outros.

### Refratários de Linha de Escória: Parâmetros R e R'''

Os refratários de linha de escória de panelas de aciaria, MC\_1 e MC\_2, passaram pela mesma rotina de ensaios de avaliação da resistência ao choque térmico que os refratários de linha de metal passaram. Estes refratários também foram avaliados quanto a resistência à compressão retida após choque térmico para diferentes níveis de  $\Delta T$ , a fim de determinar o parâmetro R e R''' para estas condições experimentais.

A Figura 125 mostra a resistência à compressão retida após choque térmico (RCRACT) para diferentes intensidades de  $\Delta T$ . O refratário MC\_1 apresentou valores superiores de resistência retida para todos os  $\Delta T$  aplicados (400, 600, 800 e 1000 °C), inclusive na condição como recebido. O refratário MC\_1 também apresentou valores comparativamente superiores de tenacidade à fratura, de módulo de ruptura e de energia de fratura ( $\Upsilon_{wof}$ ). Ambos refratários apresentaram módulo de Young similares.

**Figura 125 -** Resistência à compressão retida após choque térmico, refratários de linha de escória em função da aplicação de diferentes variações de temperatura.



Fonte: Próprio autor.

O melhor desempenho mecânico apresentado pelo refratário MC\_1 possui forte correlação com suas características microestruturais. Este refratário possui um teor mais elevado de carbono do que o refratário MC\_2 e desta forma apresenta coeficiente de condutividade térmica superior do que o refratário MC\_2, na condição como recebido. Estes dois refratários apresentaram microestruturas similares, como pode ser observado nos resultados de MEV. Ambos refratários apresentaram uma microestrutura coesa, com bom grau de aderência entre os agregados e a matriz de carbono. Os dois refratários também são compostos majoritariamente por agregados eletrofundidos, os quais possuem porosidade residual acentuada (mais pronunciada no refratário MC\_1) e veios de contaminação de cálcia e sílica (de forma mais pronunciada no refratário MC\_2).

A composição mineralógica destes dois refratários também é similar, entretanto o refratário MC\_2 apresentou sílica livre na condição como recebido (a qual pode vir a formar fase líquida de baixo ponto de fusão) e apresentou formação de espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em temperaturas superiores a 1000 °C, enquanto que o refratário MC\_1 apresentou formação de espinélio apenas em temperaturas superiores a 1400 °C. Assim como nos refratários de linha de metal, é desejável que ocorra uma formação de espinélio de forma gradual, como ocorreu com o refratário MC\_2, ao invés de uma formação tardia em elevadas temperaturas. No refratário MC\_1 ocorreu à formação de espinélio em

temperaturas superiores a 1400 °C, fato que favorece a fratura por termoclase estrutural (spalling) *in situ*. A Figura 126 mostra a evolução de resistência à nucleação de trincas (parâmetro R) e a Figura 127 mostra a evolução da resistência ao crescimento de novas trincas na zona de fratura (parâmetro R''') para os refratários de linha de metal.

Figura 126 - Parâmetro R dos refratários de linha de escória em função da variação de temperatura de choque térmico.



Fonte: Próprio autor.

**Figura 127 - R**esistência à propagação de trincas dos refratários de linha de escória, Parâmetro R''', em função da variação de temperatura de choque térmico.



Fonte: Próprio autor.

O refratário MC\_1 apresentou maior resistência ao surgimento de novas trincas para todas as intensidades de  $\Delta$ T aplicadas, com exceção da condição como recebido. Este comportamento indica que este refratário possui elevada estabilidade mecânica, a qual é decorrente de uma elevada estabilidade microestrutural. Entretanto, o refratário MC\_2 apresentou comparativamente valores elevados de resistência ao crescimento de trincas, em todo o intervalo medido. Este comportamento também é resultado da relação do quociente  $E/\sigma_F^2$ . Como os dois refratários possuem módulo de Young similares, a grande diferença entre os valores de R<sup>\*\*\*</sup> observados pode ser atribuída ao nível máximo de tensão crítica tolerada pelo material.

A resistência ao crescimento de trincas é favorecida quando o material tolera menores níveis de tensão no momento da fratura. Outra característica importante do refratário MC\_2 é quanto ao seu perfil de distribuição de poros. O refratário MC\_1 possui uma população principal de poros localizada entre 1,0 e 10  $\mu$ m, enquanto que o refratário MC\_2 possui três populações principais: 0,001 – 0,1, 0,1 – 1,0 e de 1,0 até 10  $\mu$ m. Pode-se inferir que o grupo de poros na faixa de tamanho de 0,001 – 0,1  $\mu$ m ajudam a elevar a energia necessária para ocorrer a nucleação de trincas, elevando a resistência do material na zona de fratura.

Outra vantagem do refratário MC\_2 é quanto à evolução de suas fases cristalinas. Neste refratário ocorreu o início da formação da fase espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> em temperaturas superiores a 1000 °C, enquanto que no refratário MC\_1 este fenômeno ocorreu de forma tardia em temperaturas superiores a 1400 °C. À formação de espinélio ajuda e elevar o nível de tensão compressiva no volume do refratário de forma pontual (apenas nas regiões em que ocorre à formação desta fase). À formação desta fase expansiva ajuda a elevar o valor da energia mínima necessária para ocorrer o fenômeno de crescimento de trinca, formando barreiras de campos compressivos na zona de fratura, propiciando o fechamento de algumas trincas e inibindo o crescimento de outras de maiores tamanhos.

Considerando todos os fatores analisados pode-se inferir que os dois refratários possuem bom desempenho para serem aplicados como revestimento refratário de panela de aciaria. Entretanto, como o refratário MC\_2 apresentou elevados valores do parâmetro R<sup>"</sup> para o intervalo analisado, indicando que o material possui elevada estabilidade estrutural por necessitar de maiores níveis de energia para ocorrer o fenômeno de crescimento de trinca.

## Refratários de linha de escória: Parâmetros R''' e Rst

A Figura 128 mostra o perfil de decaimento do módulo de ruptura (MOR) dos refratários MC\_1 e MC\_2 para diferentes ciclos de choque sob uma variação crítica de temperatura de 800 °C. O refratário MC\_1 apresentou resistência residual superior ao MC\_2 para as quatro condições analisadas (zero, um, três e seis ciclos de choque térmico). Estes resultados corroboram com os resultados da caracterização inicial destes refratários em que o refratário MC\_1 apresenta maior energia de fratura ( $\Upsilon_{wof}$ ), maior módulo de ruptura (MOR) e maior tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ) do que o refratário MC\_2.



Figura 128 - Decaimento do módulo de ruptura (MOR) em função do número de choque térmico dos refratários de linha de escória.

#### Fonte: Próprio autor.

A Figura 129 apresenta a evolução do parâmetro de resistência ao choque térmico (R'''') para os refratários de linha de escória. O refratário MC\_2 apresentou maior resistência todas as condições analisadas, entretanto os dois refratários apresentaram boa homogeneidade em seus respectivos níveis de resistência ao dano por choque térmico, demonstrando boa estabilidade microestrutural.



**Figura 129** – Resistência ao dano por choque térmico dos refratários de linha de escória, Parâmetro R<sup>2</sup>, para um  $\Delta$ Tc de 800 °C.

O perfil de porosidade do refratário MC\_2 possui forte influência sobre o parâmetro R<sup></sup>. Em seu perfil de distribuição de tamanhos de poros, foi identificada a presença de uma população de poros de 0,001 a 0,10 µm, que atuam como barreiras ao movimento de microtrincas, elevando a energia potencial requerida para ocorrer movimentação efetiva de trincas.

A evolução da porosidade deste refratário também revelou que o mesmo possui boa estabilidade quanto à geração de poros em função ao aumento de temperatura. Este refratário apresentou um menor teor de porosidade aberta em elevadas temperaturas. Os poros deste material exercem um papel importante quanto à resistência ao crescimento de novas trincas, pois as mesmas atuam como barreiras para as trincas, principalmente os poros dos tipos microporos e mesoporos (YURKOV et al., 1997).

A Figura 130 mostra a evolução da estabilidade da zona da trinca dos refratários MC\_1 e MC\_2 para diferentes quantidades de ciclos de choque térmico, para uma variação crítica de temperatura de 800 °C. O refratário MC\_2 apresentou maior estabilidade de trinca na condição como recebido e para um ciclo de choque térmico. Já o refratário MC\_1 apresentou maior estabilidade da propagação de trincas para três e seis ciclos de choque térmico. Na Tabela 47 encontram-se listados e classificados de forma comparativa as propriedades termomecânicas dos refratários de linha de escória de panela de aciaria.


**Figura 130 - -** Estabilidade de trincas frente ao dano por choque dos refratários de linha de escória, Parâmetro Rst, para um  $\Delta$ Tc de 800 °C.

Fonte: Próprio autor.

**Tabela 47** – Resumo comparativo das propriedades termomecânicas dos refratários de linha de metal. Legenda da classificação: +++ bom, ++ regular, + baixo desempenho.

|      | RCACT<br>(MPa) | R<br>(°C) | R'''<br>(x10 <sup>-2</sup> Pa <sup>-1</sup> ) | MOR<br>(MPa) | R''''<br>(m) | Rst<br>(°C.m <sup>1/2</sup> ) |
|------|----------------|-----------|---|--------------|--------------|-------------------------------|
| MC_1 | +++            | +++       | +   | +++          | +            | +++                           |
| MC_2 | ++             | +         | +++   | +            | +++          | ++                            |

Fonte: Próprio autor.

## 4.5. CONCLUSÃO

A microestrutura destes refratários exerce um papel fundamental no desempenho final destes refratários. A maior estabilidade do refratário AMC\_1 nos ensaios de resistência ao choque térmico e ao dano por choque térmico possui origem em seu desenho microestrutural. Este refratário possui comparativamente elevado teor de carbono, fato ajuda a elevar a resistência termomecânica do refratário por aumentar a condutividade térmica do refratário, reduzindo assim inclinação do gradiente térmico existente entre a face quente e face fria do refratário, reduzindo assim a intensidade das tensões térmicas no refratário. Além disso, este refratário é o único que possui o espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> préformado em sua composição. A presença de espinélio pré-formado inicialmente promove um aumento na resistência à corrosão e dissolução do refratário. Entretanto, a existência de espinélio pré-formado não influencia diretamente a resistência a tensões térmicas do refratário. A supressão das trincas por meio da formação de campos compressivos é decorrente da formação de espinélio *in situ*.

O AMC\_1 apresentou boa resistência à nucleação e propagação de trincas e também apresentou elevado desempenho frente ao dano por choque térmico, resultando em um refratário com uma boa combinação de propriedades microestruturais que por sua vez resultam em um bom desempenho termomecânico.

Nos refratários de linha de escória o MC\_1 apresentou bom desempenho quanto à resistência ao choque térmico (parâmetro R) enquanto que o refratário MC\_2 apresentou boa resistência à propagação de trincas. Quando avaliados quanto ao dano por choque térmico (R'''') o refratário MC\_2 apresentou maior resistência todas as condições analisadas, entretanto os dois refratários apresentaram boa homogeneidade em seus respectivos níveis de resistência ao dano por choque térmico, demonstrando boa estabilidade microestrutural.

Estes dois refratários apresentaram desempenho termomecânico similar, porém o refratário MC\_1 apresentou desempenho um pouco superior do que o refratário MC\_2. Entretanto, pode-se afirmar que ambos refratários possuem bom desempenho termomecânico em decorrência de suas características microestruturais, como elevada coerência entre matriz e agregados, elevada pureza dos agregados, bom perfil de distribuição de poros e boas propriedades mecânicas. A maior vantagem do refratário MC\_2 é seu perfil gradual de formação de espinélio, o qual previne o fenômeno de termoclase estrutural. Já o refratário MC\_1 apresenta como vantagem sua elevada resistência à nucleação de trincas, elevado módulo de ruptura (MOR) e elevada estabilidade de trincas (Rst), além de apresentar elevadas propriedades mecânicas na condição como recebido.

## **CONCLUSÃO GERAL**

• O *coating* cerâmico desenvolvido é constituído de uma fase ligante vítrea a base de ortofosfato de alumínio, que quando aquecido forma o vidro de monofosfato de alumínio; e por uma carga refratária mineral, o agalmatolito. Além destes constituintes foi utilizado o ácido oxálico como aditivo. O produto desenvolvido possui desempenho 73% superior ao produto comercial utilizado como comparação e apresenta estabilidade de armazenamento de até 56 dias.

• A formação da fase MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> revlou que o tamanho de partícula possui forte influência sobre a cinética de formação da fase desejada. Também foi possível observar que existe um caminho preferencial de formação da fase, que ocorre devido à maior facilidade difusional dos íons Mg<sup>+2</sup> na direção das partículas de alumina. Desta forma obtém-se uma maior camada de espinélio na interface Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO.Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> do que na interface MgO.Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – MgO. Os resultados da segunda abordagem experimental comprovou o mesmo comportamento de formação. A formação de espinélio MA ocorre preferencialmente nos agregados de alumina, enquanto que praticamente não pode ser observada nas imagens de mapeamento MEV/EDS à formação de espinélio nos agregados de magnésia, mesmo para longos tempos de tratamento térmico.

 A resistência termomecânica dos refratários de linha de metal e de linha de escória revelaram possuir elevada dependencia das propriedades microestruturais destes refratários, e desta forma é possível obter propriedades otimizadas em função da escolha das melhores combinações microestruturais a fim de se obter um melhor desempenho termomecânico, resultando em um refratário de elevado desempenho e com potencial de possuir maior vida útil.

## SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- 1. Realizar testes de desempenho industrial do *coating*
- Sintetizar um tijolo MAC com elevado teor de magnésia sinterizada reativa na matriz para posterior estudo de desempenho de formação de espinélio em comparação com um tijolo do mesmo tipo convencional.
- Correlacionar o desempenho termomecânico dos refratários com sua resistência à corrosão com a mistura metal/escória líquidos por meio de ensaios de corrosão estático e dinâmico.

## REFÊRENCIAS

AKSEL, C.; AKSOY, T. Improvements on the thermal shock behaviour of MgO-spinel composite refractories by incorporation of zircon-3 mol% Y 2O 3. Ceramics International, v. 38, n. 5, p. 3673–3681, 2012.

AKSEL, C.; RAND, B.; RILEY, F. L.; WARREN, P. D. Mechanical properties of magnesia-spinel composites. Journal of the European Ceramic Society, v. 22, p. 745–754, 2002.

AKSEL, C.; RAND, B.; RILEY, F. L.; WARREN, P. D. Thermal shock behaviour of magnesia-spinel composites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 9, p. 2839–2845, 2004.

AKSEL, C.; RILEY, F. L. Young's modulus measurements of magnesia-spinel composites using load-deflection curves, sonic modulus, strain gauges and Rayleigh waves. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, n. 16, p. 3089–3096, 2003.

AKSEL, C.; WARREN, P. D.; RILEY, F. L. Fracture behaviour of magnesia and magnesia-spinel composites before and after thermal shock. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 8, p. 2407–2416, 2004.

ALMEIDA, B. V.; SILVA, S. N.; LOPES, J. M. G.; PASSOS, R. L.; LONGO, E.; VERNILLI, F. Implementation of convective heating in Companhia Siderúrgica Nacional blast furnace runners. **Applied Thermal Engineering**, v. 51, n. 1-2, p. 1351–1358, 2013.

ALMEIDA, B. V.; VERNILLI, F.; CUNHA-DUNCAN, F. N.; BRADT, R. C. The effect of stoichiometry on the MgAl2O3 spinel expansion. In: Biennial Worldwide Congress UNITECR 14., Vienna, Austria. **Anais**... Vienna, Austria: 2015.

AMORÓS, J. L. A Operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial parte I: o preenchimento das cavidades do molde. **Cerâmica Industrial**, v. 5, n.3, p. 23–28, 2000.

ANDREEV, K.; HARMUTH, H. FEM simulation of the thermo-mechanical behaviour and failure of refractories - A case study. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 143-144, n. 1, p. 72–77, 2003.

ANEZIRIS, C. G.; HUBÁLKOVÁ, J.; BARABÁS, R. Microstructure evaluation of MgO-C refractories with TiO2- and Al-additions. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 1, p. 73–78, 2007.

ASLANOLU, Z. Performance of a ceramic frit anti-oxidation coating on a MgO-C refractory brick. **Ceramics International**, v. 37, n. 8, p. 3419–3423, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E228-11. Standard Test Method for Linear Thermal Expansion of Solid Materials With a Push-Rod Dilatometer. West Conshohocken, 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM C133-94. Standard Test Methods for Cold Crushing Strength and Modulus of Rupture of Refractories. West Conshohocken, 1994.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM C1198-91. Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio for Advanced Ceramics by Sonic Resonance. West Conshohocken, 2001.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM C1171-05. Standard Test Method for Quantitatively Measuring the Effect of Thermal Shock and Thermal Cycling on Refractories. West Conshohocken, 2011.

AUVRAY, J. M.; GAULT, C.; HUGER, M. Evolution of elastic properties and microstructural changes versus temperature in bonding phases of alumina and alumina-magnesia refractory castables. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 12, p. 3489–3496, 2007.

AWAJI, H.; CHOI, S. M. Thermal shock tests and thermal shock parameters for ceramics, A Review. **Journal of the Korean Ceramic Society**, v. 49, n. 4, p. 385–396, 2012a.

AWAJI, H.; CHOI, S. M. Thermal shock tests and thermal shock parameters for ceramics. **Journal of the Korean Ceramic Society**, v. 49, n. 4, p. 385–396, 2012b.

BAG, M.; ADAK, S.; SARKAR, R. Nano carbon containing MgO-C refractory: Effect of graphite content. **Ceramics International**, v. 38, n. 6, p. 4909–4914, 2012.

BATEMAN, S. a.; CAULFIELD, M. J.; MUNTON, J. R.; SOLOMON, D. H. Control of reactivity of novolac resins: The use of 3,4-dihydro-2H-pyran as a labile protecting group. **Polymer**, v. 42, n. 15, p. 6339–6345, 2001.

BAVAND-VANDCHALI, M.; SARPOOLAKY, H.; GOLESTANI-FARD, F.; REZAIE, H. R. Atmosphere and carbon effects on microstructure and phase analysis of in situ spinel formation in MgO-C refractories matrix. **Ceramics International**, v. 35, n. 2, p. 861–868, 2009.

BENAVIDEZ, E. R.; BRANDALEZE, E.; LAGORIO, Y. S.; GASS, S. E.; GLADYS, A.; MARTINEZ, T. Thermal and mechanical properties of commercial MgO-C bricks. **Revista Matéria**, v. 20, n. 3, p. 571–579, 2015.

BRAULIO, M. a L.; RIGAUD, M.; BUHR, A.; PARR, C.; PANDOLFELLI, V. C. Spinelcontaining alumina-based refractory castables. **Ceramics International**, v. 37, n. 6, p. 1705–1724, 2011.

BRUCH, R. Estudo das perdas térmicas de panelas entre o vazamento no forno elétrico à arco e o transporte para o forno-panela. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

CALLISTER, W. D. Materials science and engineering: an introduction. New York: John Wiley, 2000.

CAMPOS, K. S.; LENZ E SILVA, G. F. B.; NUNES, E. H. M.; VASCONCELOS, W. L. The influence of B4C and MgB2 additions on the behavior of MgO–C bricks. **Ceramics International**, v. 38, n. 7, p. 5661–5667, 2012.

CARROLL, D.; STARKEY, H. C. Reactivity of clay minerals with acids and alkalies. **Clays and Clay Minerals**, v. 19, p. 321–333, 1971.

CASTRO, C. D. Estudo da influência das propriedades de diferentes cargas minerais no poder de cobertura de um filme de tinta. 2009. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

CEYLANTEKIN, R.; AKSEL, C. Improvements on the mechanical properties and thermal shock behaviours of MgO-spinel composite refractories by ZrO 2 incorporation. **Ceramics International**, v. 38, n. 2, p. 995–1002, 2012.

CHEN, D.; HE, L.; SHANG, S. Study on aluminum phosphate binder and related Al2O3-SiC ceramic coating. **Materials Science and Engineering A**, v. 348, n. 1-2, p. 29–34, 2003.

CHRIST, F. da S. **Melhorias no aquecimento de panelas de aço de uma aciaria elétrica**. 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

CINTRA, G. B.; BRAULIO, M. a. L.; BITTENCOURT, L. R. M.; PANDOLFELLI, V. C. Tamanho de grão do MgO e seus efeitos na resistência ao choque térmico de concretos refratários espinelizados in-situ. **Cerâmica**, v. 56, n. 337, p. 15–22, 2010.

CINTRA, G. B.; BRAULIO, M. A. L.; BRITO, M. A. M.; BITTENCOURT, L. R. M.; PANDOLFELLI, V. C. Espinelização in-situ e seu efeito na resistência ao choque térmico de concretos refratários. **Cerâmica**, v. 54, n. 331, p. 287–295, 2008.

COQ, X. Le; JEANNOT, F.; DUPRE, B.; GLEITZER, C.; I, U. D. N.; CEDEX, V.; SCHEIDT, F.; TASSOT, P. Oxidation by Refractories of Dolomite-Carbon. Journal of the European Ceramic Society, v. 6, p. 243–251, 1990.

CRUCIBLE, G. P.; CRUCIBLE, F.; ABRASIVE, R.; WHEEL, G.; CALIPERS, M.; APPARATUS, M. Standard Test Method for Linear Thermal Expansion of Glaze Frits and Ceramic Whiteware Materials by the Interferometric Method. **ASTM Standards**, v. 95, n. Reapproved, p. 6–9, 2007.

CUNHA-DUNCAN, F. N.; BRADT, R. C. Fratura de refratários. **Cerâmica**, v. 49, n. 312, p. 199–215, 2003.

CUNHA-DUNCAN, F. N.; BRADT, R. C. Synthesis of Magnesium Aluminate Spinels from Bauxites and Magnesias. Journal of the American Ceramic Society, v. 85, n. 12, p. 2995–3003, 2004.

DAMHOF, F. Numerical-experimental analysis of thermal shock damage in refractory materials. Eindhoven, The Netherlands: Universiteitsdrukkerjj TU Eindhoven of Technology Library, 2010.

DAMHOF, F.; BREKELMANS, W. a M.; GEERS, M. G. D. Non-local modeling of thermal shock damage in refractory materials. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 75, n. 16, p. 4706–4720, 2008.

DAMHOF, F.; BREKELMANS, W. a M.; GEERS, M. G. D. Experimental analysis of the evolution of thermal shock damage using transit time measurement of ultrasonic waves. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, n. 8, p. 1309–1322, 2009a.

DAMHOF, F.; BREKELMANS, W. a M.; GEERS, M. G. D. Experimental analysis of the evolution of thermal shock damage using transit time measurement of ultrasonic waves. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, n. 8, p. 1309–1322, 2009b.

DAMHOF, F.; BREKELMANS, W. a M.; GEERS, M. G. D. Non-local modelling of cyclic thermal shock damage including parameter estimation. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 78, n. 9, p. 1846–1861, 2011.

DENTON, a. R.; ASHCROFT, N. W. Vegards law. **Physical Review A**, v. 43, n. 6, p. 3161–3164, 1991.

DIMITRIJEVIC, M.; POSARAC, M.; MAJSTOROVIC, J.; VOLKOV-HUSOVIC, T.; MATOVIC, B. Behavior of silicon carbide/cordierite composite material after cyclic thermal shock. **Ceramics International**, v. 35, n. 3, p. 1077–1081, 2009.

EISAZADEH, A.; KASSIM, K. A.; NUR, H. Physicochemical characteristics of phosphoric acid stabilized bentonite. **Electronic Journal of Geotechnical Engineering**, v. 15 D, p. 1–10, 2010.

EISAZADEH, A.; KASSIM, K. A.; NUR, H. Morphology and BET surface area of phosphoric acid stabilized tropical soils. **Engineering Geology**, v. 154, p. 36–41, 2013.

EWAIS, E. M. M. Carbon Based Refractories. Journal of the Ceramic Society of Japan, v. 112, n. 1310, p. 517–532, 2004.

FAGHIHI-SANI, M. A.; YAMAGUCHI, A. Oxidation kinetics of MgO-C refractory bricks. **Ceramics International**, v. 28, n. 8, p. 835–839, 2002.

FERREIRA, N. F. **Controle da temperatura do aço líquido em uma aciaria elétrica**. 2000. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.

FRASSON, S. C.; PILEGGI, R. G.; PANDOLFELLI, V. C. Refratários avançados no sistema Al2O3-MgO-C visando o aumento da campanha em panelas siderúrgicas. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v. 1, n. 4, p. 26–29, 2005.

GANESH, I.; BHATTACHARJEE, S.; SAHA, B. P.; JOHNSON, R.; RAJESHWARI, K.; SENGUPTA, R.; RAMANA RAO, M. V.; MAHAJAN, Y. R. An efficient MgAl2O4 spinel additive for improved slag erosion and penetration resistance of high-Al2O3 and MgO-C refractories. **Ceramics International**, v. 28, n. 3, p. 245–253, 2002.

GARBERS-CRAIG, A. M. Presidential address : How cool are refractory materials ? The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, v. 108, p. 1–16, 2008.

GOBBO, L. de A. Aplicação da difração de raios x e método de rietveld no estudo do cimento portland. 2009. Tese (Doutorado em Mineralurgia), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

GOKCE, a. S.; GURCAN, C.; OZGEN, S.; AYDIN, S. The effect of antioxidants on the oxidation behaviour of magnesia-carbon refractory bricks. **Ceramics International**, v. 34, n. 2, p. 323–330, 2008.

GRASSET-BOURDEL, R.; ALZINA, a.; HUGER, M.; GRUBER, D.; HARMUTH, H.; CHOTARD, T. Influence of thermal damage occurrence at microstructural scale on the thermomechanical behaviour of magnesia-spinel refractories. Journal of the European Ceramic Society, v. 32, n. 5, p. 989–999, 2012.

HAMBY, D. M. A review of techniques for parameter sensitivity analysis of environmental models. **Environmental monitoring and assessment**, v. 32, n. 2, p. 135–154, 1994.

HAN, J. C. Thermal shock resistance of ceramic coatings. Acta Materialia, v. 55, n. 10, p. 3573–3581, 2007.

HASHEMI, B.; NEMATI, Z. a.; FAGHIHI-SANI, M. a. Effects of resin and graphite content on density and oxidation behavior of MgO-C refractory bricks. **Ceramics International**, v. 32, n. 3, p. 313–319, 2006.

HASSELMAN, D. P. . Thermal stress resistance of engineering ceramics. Materials Science and Engineering, v. 71, p. 251–264, 1985.

HASSELMAN, D. P. H. Unified Theory of Thermal Shock Fracture Initiation and Crack Propagation in Brittle Ceramics. Journal of the American Ceramic Society, v. 52, n. 11, p. 600–604, 1969.

HASSELMAN, D. P. H. Figures-of-merit for the thermal stress resistance of high-temperature brittle materials: a reviem. **Ceramurgia International**, v. 4, n. 4, p. 147–150, 1978.

HASSELMAN, D. P. H.; ZIEGLER, G. On the effect of crack growth on the scatter of strength of brittle materials. **Ceramurgia International**, v. 4, n. 1, p. 38–39, 1978.

HOU, H. L.; WU, X. F.; YAN, P.; SONG, F.; LI, J.; JIANG, C. P. Crack patterns corresponding to the residual strength plateau of ceramics subjected to thermal shock. Acta Mechanica Sinica/Lixue Xuebao, v. 28, n. 3, p. 670–674, 2012.

JANSSON, S.; BRABIE, V.; JÖNSSON, P. Magnesia–carbon refractory dissolution in Al killed low carbon steel. **Ironmaking & Steelmaking**, v. 33, n. 5, p. 389–397, 2006.

JUN, Z.; XING, A.; CHUANZHEN, H.; JIANHUA, Z.; JIANXIN, D. An analysis of unsteady thermal stresses in a functionally gradient ceramic plate with symmetrical structure. **Ceramics International**, v. 29, n. 3, p. 279–285, 2003.

JUSTUS, S. M.; NASCIMENTO SILVA, S.; VERNILLI, F.; MAZINE, A.; TOLEDO, R. G.; ANDRADE, R. M.; MARQUES, O. R.; LONGO, E.; BALDO, J. B.; VARELA, J. A. Post mortem study of Al2O3/SiC/C/MgAl 2O4 ceramic lining used in torpedo cars. **Ceramics International**, v. 31, n. 7, p. 897–904, 2005.

KAPTAY, G.; MATSUSHITA, T.; MUKAI, K.; OHUCHI, T. On different modifications of the capillary model of penetration of inert liquid metals into porous refractories and their connection to the pore size distribution of the refractories. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 35, n. 3, p. 471–486, 2004.

KASAI, K. Recent advances in refractories technology for steelmaking. **Nippon Steel Technical Report**, v. 61, p. 83 – 89, 1994.

KINGERY, W. D. Factor affecting thermal stress resistance of ceramic materials. Journal of the American Ceramic Society, v. 38, n. 1, p. 3 – 15, 1955.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. Introduction to ceramics. 2. ed. Massachusetts: S, John Wiley & Sons, INC, 1953.

KOH, Y.; KWON, O.; HONG, S.; KIM, H.; LEE, S. Improvement in oxidation resistance of carbon by formation of a protective SiO 2 layer on the surface. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, p. 2407–2412, 2001.

KOLHE, R.; HUI, C.; ZEHNDER, A. T. Effects of finite notch width on the fracture of chevron-notched specimens. **International Journal of Fracture**, v. 94, p. 189–198, 1998.

LAVORATO, M. V. L. Estimativas para a elasticidade-preço da demanda por produtos siderúrgicos no brasil. 2010. Dissertação (Mestrado em Finanças e Economia Empresarial), Fundação Getúlio Vargas, Rio de Janeiro, 2010.

LEVIN, E. M.; ROBBINS, C. R.; MURDIE, H. F. M. **Phase diagrams for ceramists**. Ohio: The American Ceramic Society, INC, 1964.

LOPES, H. L. P. **Modelo para previsão da condição térmica de panelas de aciaria**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

LU, T. J.; FLECK, N. a. The thermal shock resistance of solids. Acta Materialia, v. 46, n. 13, p. 4755–4768, 1998.

LU, W.; CHUNG, D. D. L. Oxidation protection of carbon materials by acid phosphate impregnation. **Carbon**, v. 40, n. 8, p. 1249–1254, 2002.

LUZ, A. P.; SANTOS, T.; MEDEIROS, J.; PANDOLFELLI, V. C. Thermal shock damage evaluation of refractory castables via hot elastic modulus measurements. **Ceramics International**, v. 39, n. 6, p. 6189–6197, 2013.

MARENOVIC, S.; DIMITRIJEVIC, M.; HUSOVIC, T. V.; MATOVIC, B. Thermal shock damage characterization of refractory composites. **Ceramics International**, v. 34, n. 8, p. 1925–1929, 2008.

MARINO, L. F. B.; O., B. A. A expansão térmica de materiais cerâmicos parte II: efeito das condições de fabricação. **Cerâmica Internacional**, v. 3, p. 23–33, 1998.

MARTINI, M. Estudo post-mortem de revestimento refratário de alumina-magnésiacarbono e magnésia-carbono empregados em panela de aciaria. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Universidade de São Paulo, Lorena, 2011.

MATA, V. L. G. **Caracterização de meios porosos**. 1998. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade do Porto, Porto, 1998.

MATSUDA, S.; TAKAHASHI, M. Fracture strength distribution of porous ceramics under quasi-static load. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 77, n. 13, p. 2601–2609, 2010.

MORELLI, M. R. Ligação fosfórica em massas plásticas refratárias. 1987. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1987.

MUÑOZ, V.; MARTINEZ, a. G. T. Thermal Evolution of Al2O3-MgO-C Refractories. **Procedia Materials Science**, v. 1, p. 410–417, 2012.

MUSANTE, L.; MARTORELLO, L. F.; GALLIANO, P. G.; CAVALIERI, A. L.; TOMBA MARTINEZ, A. G. Mechanical behaviour of MgO-C refractory bricks evaluated by stress-strain curves. **Ceramics International**, v. 38, n. 5, p. 4035–4047, 2012.

NEMATI, Z. A. EFFECTS OF ALUMINUM , SILICON AND FERRO- SILICON ANTI-OXIDANTS IN MgO-C REFRACTORIES. **IJE Transactions B: Applications**, v. 16, p. 361–372, 2003.

NYONGESA, F. W.; RAHBAR, N.; OBWOYA, S. K.; ZIMBA, J.; ADUDA, B. O.; SOBOYEJO, W. O. An Investigation of Thermal Shock in Porous Clay Ceramics. **ISRN Mechanical Engineering**, v. 2011, p. 1–9, 2011.

PETTERSSON, P.; JOHNSSON, M.; SHEN, Z. Parameters for measuring the thermal shock of ceramic materials with an indentation-quench method. Journal of the European Ceramic Society, v. 22, n. 11, p. 1883–1889, 2002.

PING, L. R.; AZAD, A. M.; DUNG, T. W. Magnesium aluminate (MgAl2O4) spinel produced via self-heat-sustained (SHS) technique. **Materials Research Bulletin**, v. 36, n. 7-8, p. 1417–1430, 2001.

POSARAC, M.; DIMITRIJEVIC, M.; VOLKOV-HUSOVIC, T.; DEVECERSKI, a.; MATOVIC, B. Determination of thermal shock resistance of silicon carbide/cordierite composite material using nondestructive test methods. Journal of the European Ceramic Society, v. 28, n. 6, p. 1275–1278, 2008.

POSARAC, M.; DIMITRIJEVIC, M.; VOLKOV-HUSOVIC, T.; MAJSTOROVIC, J.; MATOVIC, B. The ultrasonic and image analysis method for non-destructive quantification of the thermal shock damage in refractory specimens. **Materials and Design**, v. 30, n. 8, p. 3338–3343, 2009.

PÖTSCHKE, J.; DEINET, T. Premature corrosion of refractories by steel and slag. **Stellmaking**, v. 1, p. 109–113, 2005.

QUINTELA, M. A.; MELO, T. M. F. De; LAGE, I. J.; PANDOLFELLI, V. C.; RODRIGUES, J. a. Evaluation of the thermal shock resistance of carbon-containing refractories. **Cerâmica**, v. 47, n. 304, p. 174–179, 2001.

RAPINI, M. S. O Diretório dos Grupos de Pesquisa do CNPq e a interação universidadeempresa no Brasil: uma proposta metodológica de investigação. **Revista de Economia Contemporânea**, v. 11, n. 1, p. 99–117, 2007.

RESENDE, W. .; STOLL, R. .; JUSTUS, S. .; ANDRADE, R. .; LONGO, E.; BALDO, J. .; LEITE, E. .; PASKOCIMAS, C. .; SOLEDADE, L. E. .; GOMES, J. .; VARELA, J. . Key features of alumina/magnesia/graphite refractories for steel ladle lining. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, n. 9, p. 1419–1427, 2000.

ROCHA, V. G.; MENÉNDEZ, R.; SANTAMARÍA, R.; BLANCO, C.; GRANDA, M. Oxidation behaviour of magnesia-carbon materials prepared with petroleum pitch as binder. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 88, n. 2, p. 207–212, 2010.

SADRNEZHAAD, S. K.; BAGHERI, N.; MAHSHID, S. Effect of Si antioxidant on the rate of oxidation of carbon in MgO-C refractory. **International Journal of Engineering**, **Transactions B: Applications**, v. 24, n. 4, p. 357–366, 2011.

SAHIN, B.; AKSEL, C. Developments on the mechanical properties of MgO-MgAl2O4 composite refractories by ZrSiO4-3mol% Y2O3 addition. Journal of the European Ceramic Society, v. 32, n. 1, p. 49–57, 2012.

SAINZ, M. a.; MAZZONI, a. D.; AGLIETTI, E. F.; CABALLERO, a. Thermochemical stability of spinel (MgO??Al2O3) under strong reducing conditions. **Materials Chemistry and Physics**, v. 86, n. 2-3, p. 399–408, 2004.

SALVINI, V. R.; INNOCENTINI, M. D. M.; PANDOLFELLI, V. C. Choque térmico em filtros cerâmicos do sistema Al 2 O 3 -SiC. **Cerâmica**, v. 48, n. 305, 2002.

SALVINI, V. R.; PANDOLFELLI, V. C.; BRADT, R. C. Extension of Hasselman's thermal shock theory for crack/microstructure interactions in refractories. **Ceramics International**, v. 38, n. 7, p. 5369–5375, 2012.

SANTOS, I. M. G. **Desenvolvimento de coating cerâmico para prevenção contra oxidação de carbono em alta temperatura**. 1997. 135 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1997.

SARPOOLAKY, H.; AHARI, K. G.; LEE, W. E. Influence of in situ phase formation on microstructural evolution and properties of castable refractories. **Ceramics International**, v. 28, n. 5, p. 487–493, 2002.

SCHACHT, C. A. Refractories handbook. [s.l.] CRC Press, 2004.

SCHMITT, N.; BURR, a.; BERTHAUD, Y.; POIRIER, J. Micromechanics applied to the thermal shock behavior of refractory ceramics. **Mechanics of Materials**, v. 34, n. 11, p. 725–747, 2002.

SELIMOVIC, A.; KEMM, M.; TORISSON, T.; ASSADI, M. Steady state and transient thermal stress analysis in planar solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 145, n. 2, p. 463–469, 2005.

SHEVCHUK, V. a.; SILBERSCHMIDT, V. V. Analysis of damage evolution in thick ceramic coatings. Materials Science and Engineering A, v. 426, n. 1-2, p. 121–127, 2006.

SILVA, S. N. **Deposição química de titânio em blocos refratários de carbono para prevenção de desgaste de cadinho de alto forno**. 1999. 164 f. Tese (Doutorado em Ciências), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1999.

SILVA, S. N.; VERNILLI, F.; JUSTUS, S. M.; MARQUES, O. R.; MAZINE, a.; BALDO, J. B.; LONGO, E.; VARELA, J. a. Wear mechanism for blast furnace hearth refractory lining. **Ironmaking & Steelmaking**, v. 32, n. 6, p. 459–467, 2005.

TRICOT, G.; COILLOT, D.; CRETON, E.; MONTAGNE, L. New insights into the thermal evolution of aluminophosphate solutions: A complementary XRD and solid state NMR study. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 6, p. 1135–1141, 2008.

TRIPATHI, H. S.; GHOSH, A. Spinelisation and properties of Al2O3-MgAl2O4-C refractory: Effect of MgO and Al2O3 reactants. **Ceramics International**, v. 36, n. 4, p. 1189–1192, 2010.

UNDERWOOD, J. H.; FREIMAN, S. W.; BARATTA, F. I.; ASTM COMMITTEE E-24 ON FRACTURE TESTING. Chevron-notched specimens, testing and stress analysis : a symposium. [s.l.]: ASTM, 1984.

VERNILLI, F.; CAMARGO VERNILLI, D.; FERREIRA, B.; SILVA, G. Characterization of a rare earth oxide obtained from xenotime mineral. **Materials Characterization**, v. 58, n. 1, p. 1–7, 2007.

VERNILLI, F.; DIAS, U. de S. J.; AMOEDO, A. C.; CARDILLO, E. J. T.; DALO, P. H.; LOPES, J. M. Estudo diagnóstico para prolongamento de campanha em revestimento refratário de fornos de cozimento de anodos. In: International Aluminum Congress 5., Anais...2012.

WEI, W. J.; LIN, Y. Mechanical and thermal shock properties of size graded MgO  $\pm$  PSZ refractory. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, p. 1159–1167, 2000.

YAMAGUCHI, A. Blackening of magnesia grains in MgO C refractory. **Ceramics** International, v. 12, n. 3, p. 127–132, 1986.

YURKOV, A. L.; SARKISYAN, T. A.; IVANOV, D. A.; BRADT, R. C. Final stages of sintering of ceramic materials: Effect of residual porosity and microstructure on mechanical characteristics of surface. **Ceramics International**, v. 23, n. 5, p. 389–399, 1997.

ZATTA, L. Caulinita e haloisita "in-natura" e ativadas com ácidos minerais como catalisadores heterogêneos para esterificação (m)etílica de ácidos graxos. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Paraná., Curitiba, 2010.

ZAWRAH, M. F. Investigation of lattice constant, sintering and properties of nano Mg-Al spinels. **Materials Science and Engineering A**, v. 382, n. 1-2, p. 362–370, 2004.

ZHANG, S.; LEE, W. E. Influence of additives on corrosion resistance and corroded microstructures of MgO-C refractories. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 13, p. 2393–2405, 2001.

ZHANG, S.; MARRIOTT, N. J.; LEE, W. E. Thermochemistry and microstructures of MgO-C refractories containing various antioxidants. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 8, p. 1037–1047, 2001.

ZHAO, L. G.; LU, T. J.; FLECK, N. a. Crack channelling and spalling in a plate due to thermal shock loading. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, v. 48, n. 5, p. 867–897, 2000.