UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

ELTON SILVA NEVES

Estudo da corrosão de refratários à base de Al_2O_3/SiC/C/$MgAl_2O_4$ incorporados por partículas de espinélio de alumínio e magnésio

LORENA

2011

ELTON SILVA NEVES

Estudo da corrosão de refratários à base de Al_2O_3/SiC/C/$MgAl_2O_4$ incorporados por partículas de espinélio alumínio magnésio

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para o título de Mestre em Ciência de Materiais na área de Ciência de Materiais Metálicos, Poliméricos e Cerâmicos

Orientador: Prof. Dr. Fernando Vernilli Jr.

Edição reimpressa e corrigida

Lorena - SP

Maio, 2011

AUTORIZO A REPRODUÇÃO 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 pela Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais
USP/EEL

Neves, Elton Silva
Estudo da corrosão de refratários à base de Al_2O_3/SiC/C/$MgAl_2O_4$ incorporados por partículas de espinélio de alumínio e magnésio / Elton Silva Neves. – ed. reimpr., corr. -2011
56 p.: il.

Dissertação (Mestre em Ciências – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, 2011.
Orientador: Dr. Fernando Vernilli Jr.

1. Refratários 2. Espinélio 3. Carro torpedo I. Titulo.

CDU 666.3

DEDICATÓRIA

Aos meus queridos pais, Edilson e Ilma, que sempre me apoiaram e incentivaram em todas as etapas da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Fernando Vernilli Jr. que confiou no meu trabalhou e sempre me apoiou, tornando-se um grande companheiro, auxiliando-me na minha via acadêmica e profissional.

A todos os estagiários da FACTE – Fundação de Apoio à Ciência e Tecnologia- que trabalham no convênio com a CSN em Volta Redonda junto com o professor Vernilli, pois ajudaram na realização dos ensaios laboratóriais no centro de pesquisa da CSN e no Departamento de Engenharia de Materiais – Demar, em Lorena.

Ao Dr. Engº. Sidiney Nascimento Silva da empresa CSN pelo tempo disponível para tirar as dúvidas referentes ao trabalho acadêmico e profissional.

À Companhia Siderúrgica Nacional- CSN, principalmente ao gestor da área de refratários, Pedro Coutinho, pela oportunidade de realização do mestrado na EEL conciliando com o período de trabalho na CSN.

RESUMO

NEVES, E. S. **Estudo da corrosão de refratários à base de Al_2O_3/SiC/C/$MgAl_2O_4$ incorporados por partículas de espinélio de alumínio e magnésio.** 2011. 56 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2011.

Na última década, para atender à demanda de aço requerida pelo aquecimento da economia mundial, aliado ao aumento da produtividade dos altos fornos, as usinas siderúrgicas vêm enfrentando problemas de disponibilidade de equipamentos, principalmente para escoar a produção do gusa dos Altos Fornos para a Aciaria realizada por Carros Torpedo. Estudos sobre mecanismos de corrosão em refratários utilizados em carro torpedo mostraram que a presença de espinélio, $MgAl_2O_4$, melhora a resistência à erosão e à penetração de escória, em refratários de alta alumina. Considerando que a corrosão em refratários é governada pela área de interface com o metal/escória, a diminuição da porosidade dos refratários contribui para a diminuição desta área. Portanto, para que a resistência à corrosão do revestimento refratário seja melhorada, é necessário que os caminhos que conduzem à penetração do banho (gusa/escória), sejam preenchidos ao máximo, sem comprometer a microestrutura diante de possíveis variações volumétricas, resultantes de expansão térmica diferencial. O objetivo desse trabalho é avaliar o comportamento ao desgaste por corrosão gusa/escória em refratários formados a base de Al_2O_3/SiC/C/$MgAl_2O_4$ incorporados com espinélio de alumínio magnésio na porosidade aberta do material refratário. Para análise da formação e estabilidade química do espinélio, a partir das soluções mistas de nitratos de magnésio e alumínio foram utilizadas análises termogravimétrica, (TG), análise térmica diferencial, (DTA), difratometria de raios X, (DRX). Após as impregnações dos corpos de prova e ensaios de corrosão e escorificação, realizados em Forno Tamman foram utilizadas as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), porosimetria de mercúrio, difratometria de raios X, DRX, para avaliar os mecanismos de desgaste do refratário.

Palavras chaves: Refratários, Espinélio, Carro torpedo.

ABSTRACT

NEVES, E. S. **Corrosion study of the Al_2O_3/SiC/C/$MgAl_2O_4$ based refractory materiais incorporated by aluminium magnesium spinel** . 2011. 56 p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2011.

In the last decade to get the demand of steel required for the global economy warming, coupled with the increasing blast furnaces productivity, steel mills have had problems of equipment availability, mainly to transfer hot metal productionl from blast furnaces to Steelmaking by Torpedo Cars. Studies of corrosion mechanisms in refractory materials used in torpedo cars showed that the presence of spinel, $MgAl_2O_4$, improves the erosion resistance and slag penetration in high-alumina based refractories. Considering that the refractories corrosion is controlled by the interface with the hot metal or slag, the decrease of refractories porosity contributes to the reduction in this surface area. Therefore, the refractory lining corrosion resistance improved when the pathways lead to penetration of the bath (hot metal/slag) are filled up to the maximum, without jeopardizing the microstructure, avoiding volumetric changes by differential thermal expansion. The goal of this study is to evaluate the corrosion wear behavior by hot metal/slag of Al_2O_3/C/SiC/$MgAl_2O_4$ based materials incorporated with aluminum magnesium spinel into open porosity of this refractory materials. Thermal analysis (TG/DTA) and X-ray diffraction (XRD) were simultaneously study used the formation and chemical stability of spinel obtained from mixed solutions of b using magnesium and aluminum nitrates. After impregnation and corrosion tests Tammann furnace materials samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM), mercury porosimetry, X-ray diffraction (XRD) to evaluate the wear mechanisms of refractory.

Keywords: Refractories, Spinel, Torpedo Car.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxo de produção do aço.....17
Figura 2 – Desenho ilustrativo do revestimento refratário do carro torpedo.....18
Figura 3 - Desenho esquemático mostrando a mudança do alumínio e compostos de alumínio sob coexistência com C, CO e $N_{2(g)}$ durante aquecimento (JUSTUS, 2004).....21
Figura 4 - Estrutura cúbica do espinélio $MgAl_2O_4$ (Adaptado de Encyclopedia Britannica, 1998).....23
Figura 5 – Diagrama de fases do sistema MgO- Al_2O_3 (CALLISTER).....24
Figura 6 - Ilustração da elevada resistência à corrosão das partículas de céria, regiões mais claras. A matriz que as envolve é a escória solidificada, que corroeu o refratário à base de carbono (região escura), ao redor das partículas, arrastando -as. (VERNILLI,2003).....32
Figura 7 – Fluxograma com etapas do projeto.....34
Figura 8 – Desenho do revestimento refratário dos carros torpedos da CSN, utilizando refratários à base de Al_2O_3/SiC/C/$MgAl_2O_4$.....35
Figura 9 – “Ensaio de Finger Test”.....40
Figura 10 - Forno Tammann.....41
Figura 11 - Cadinhos usinados e preenchidos com escória pulverizada.....42
Figura 12 – Curva de TG e DTA da solução mista dos nitratos de alumínio e magnésio na estequiometria do espinélio.....43
Figura 13 – Difratometria de raios X das soluções mistas de nitrato de alumínio e magnésio após tratamento térmico nas temperaturas de 500º C a 1000ºC.....44
Figura 14 – Difratogramas de raios-X das amostras tratadas a 1000ºC para obtenção do espinélio pelo método convencional.....45
Figura 15 – Cristalinidade em função do aumento da temperatura.....45
Figura 16 – Difratogramas de raios-X das amostras de espinélio após o ensaio de

hidratação.....46

Figura 17 – Distribuição de tamanho de poros do corpo de prova após impregnação com espinélio, comparado com material sem impregnação.....47
Figura 18 - Corpos de prova após Ensaio de Finger Test a 1550ºC por 120 minutos. PC-Impregnado com cério, P-Padrão, sem impregnação, PE-Impregnado com espinélio.....48
Figura 19 – Seção dos corpos de prova após ensaio estático no forno Tammann. a)Impregnado com espinélio, b) Impregnado com cério, c) Sem impregnação.....50
Figura 20 - Imagem da micrografia (MEV) da amostra impregnada com espinélio ampliado 112x.....51
Figura 21 – Imagens de mapeamento por EDS da escória aderida à superfície do refratário impregnado com solução portadora de espinélio, após o ensaio estático de escorificação.....51
Figura 22 - Amostra impregnada com óxido de cério a) Imagem da micrografia (MEV) b) Análise elementar via EDS.....52
Figura 23 – Imagens de mapeamento por EDS da escória aderida à superfície do refratário impregnado com solução portadora de cério, após o ensaio estático de escorificação.....53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades do espinélio, periclásio e corindon. **25**

Tabela 2 – Coeficientes de expansão de produtos de reação em concretos ligados por cimento e com formação de espinélio **27**

Tabela 3 – Propriedades físico-químicas do tijolo refratário à base de Al_2O_3/SiC/C/$MgAl_2O_4$ **36**

Tabela 4 – Taxa de desgaste dos corpos de prova sem impregnação, impregnados com Espinélio e Cério. **49**

LISTA DE ABREVIATURAS

CSN	Companhia Siderúrgica Nacional
$MgAl_2O_4$	Espinélio
TG	Análise Termogravimétrica
DTA	Análise térmica diferencial
DRX	Difratometria de raios-X
Al_2O_3	Alumina
SiC	Carbeto de silício
C	Grafite
AlN	Nitreto de silício
MA	Espinélio de alumínio magnésio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 17

2 OBJETIVO DO TRABALHO 19

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 20

3.1 Matérias- Primas 20

3.2 Mecanismos de Desgaste 27

3.3 Sintese do Espinélio 32

4 MATERIAIS E MÉTODOS 34

4.1 Materiais 35

4.2 Métodos 36

4.2.1 Análise térmica 36

4.2.2 Síntese do espinélio 37

4.2.3 Determinação das fases formadas 38

4.2.4 Estudo da estabilização do espinélio 38

4.2.5 Preparação dos corpos de prova 38

4.2.6 Sinterização dos corpos de prova 38

4.2.7 Preparação das soluções 39

4.2.8 Impregnações via solução aquosa 39

4.2.9 Porosimetria de mercúrio 39

4.2.10 Ensaio de corrosão – “Finger Test” 40

4.2.11 Ensaio de ataque de escória pelo método estático 41

4.2.12 Análise microestrutural 42

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 43

5.1 Evolução da porosidade do material antes e após impregnação 47

5.2 Ensaio de corrosão – Finger Test 48

5.3 Ensaio de escorificação estático 49

5.4 Análises microestruturais 50

6 CONCLUSÃO.....54

REFERÊNCIAS 55

1 INTRODUÇÃO

Nas usinas siderúrgicas, a utilização de refratários é essencial para a produção de aço, que envolve equipamentos com temperaturas elevadas no qual pode estar em contato com material líquido ou não. Na Companhia Siderúrgica Nacional (CSN) são utilizados 22 carros torpedos revestidos com refratários no ciclo operacional, e com objetivo de escoar a produção dos Altos Fornos para a Aciaria. A Figura 1 ilustra esquematicamente o processo de produção do aço.

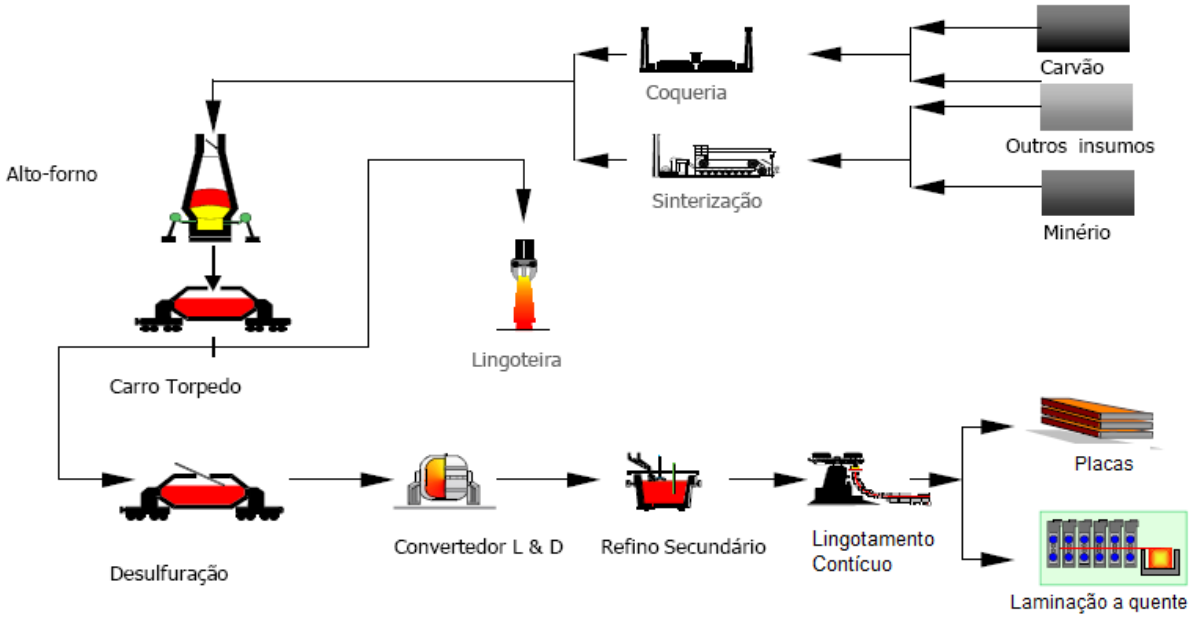


Figura 1 – Fluxo de produção do aço.

Os carros torpedos da CSN, com capacidade de 350 toneladas são revestidos com material refratário à base de Al_2O_3/SiC/C/$MgAl_2O_4$ que trabalha em contato direto com gusa e escória. A Figura 2 ilustra o revestimento refratário dos carros torpedo.

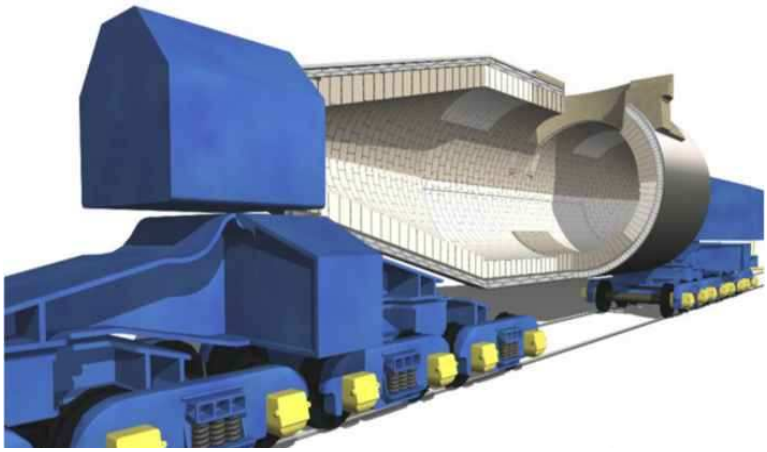


Figura 2 – Desenho ilustrativo do revestimento refratário do carro torpedo.

As diferentes cores no revestimento refratário ilustrado na Figura 2 representam refratários de diferentes características, a fim de obter um revestimento balanceado, estabelecido de modo a atender aos diferentes mecanismos de desgaste, conforme será descrito no decorrer da revisão bibliográfica.

O que se tem observado em estudos “Pós Morten” em revestimentos refratários de carros torpedo é que o desgaste ocorre de maneira desuniforme, ou seja, em pontos localizados. A técnica de aplicação de revestimento refratário balanceado já vem sendo adotadas pelas usinas siderúrgicas, diminuindo o número de intervenções para reparo e aumentando a disponibilidade do equipamento para escoamento da produção. No entanto, as regiões críticas do revestimento, linha de escória e zona de impacto, ainda carecem de materiais de alto desempenho, que viabilizem o aumento da campanha dos mesmos.

Considerando que a corrosão em refratários é governada pela área de interface com o metal/escória, a diminuição da porosidade dos refratários contribui para a diminuição desta área. Portanto, para que a resistência à corrosão do revestimento refratário seja melhorada, é necessário que os caminhos que conduzem a penetração do banho (metal/escória), sejam preenchidos ao máximo, sem comprometer a microestrutura, diante de possíveis variações volumétricas resultantes de expansão térmica diferencial.

Justus (2004) desenvolveu uma técnica de impregnação da porosidade aberta de material a base de Al_2O_3/SiC/C/$MgAl_2O_4$, através de solução portadora de cério, a qual resultou no aumento da resistência ao desgaste quando comparado ao refratário sem impregnação. No entanto, deve ser considerado que a céria possui resistência ao desgaste maior que os materiais que compõem os refratários e tem um alto custo.

O uso do espinélio como agente de impregnação nos poros abertos pode levar o refratário a adquirir maior resistência à corrosão e à penetração de escória, sem que seja necessário um alto custo no processo de fabricação dos refratários, aumentando consequentemente a sua vida útil dos mesmos, quando comparado ao material sem impregnação.

2 OBJETIVO DO TRABALHO

Avaliar o comportamento à corrosão por gusa e escória de refratários à base de Al_2O_3/SiC/C/$MgAl_2O_4$ incorporados com partículas de espinélio alumínio magnésio na porosidade aberta.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 MATÉRIAS-PRIMAS

O revestimento refratário com alto desempenho empregado em carro torpedo é constituído dos compostos Al_2O_3/SiC/C/$MgAl_2O_4$, ligados por resina fenólica.

A resina fenólica adicionada funciona como ligante primário. Geralmente utiliza-se resina tipo novalaca, sendo termo-rígida, endurecida durante a cura, que pode ser feita por aquecimento, proporcionando uma boa fonte adicional de carbono, desde que utilizada sob condições redutoras. Mesmo com essa fonte extra de carbono, o grafite adicionado à mistura continua sendo a principal fonte desse elemento.

A alumina (Al_2O_3) e espinélio de alumínio magnésio ($MgAl_2O_4$) são responsáveis pela excelente estabilidade térmica, colaborando para a resistência ao desgaste por fluxos de pré-tratamento de refino, gerados principalmente pela injeção de CaC_2, CaF_2, CaO na dessulfuração. O carbeto de silício (SiC) melhora à resistência à corrosão, crítica na altura da linha de escória. A adição de grafite (C) permite aumento da resistência ao “spalling”, já que esse constituinte aumenta a condutividade térmica do material, evitando os choques térmicos que causariam o “spalling”. O grafite adicionado, assim como o SiC, diminui a tendência à penetração de escória no refratário, melhorando o desempenho relacionado ao desgaste químico e físico desses materiais, pois possui uma menor molhabilidade pela escória. A principal desvantagem do C e SiC é a susceptibilidade à oxidação em ambientes contendo oxigênio, vapores d`agua, CO e atmosfera oxidantes acima de 500ºC e 900ºC, respectivamente.

Adicionando-se agentes metálicos, tais como Si, Fe-Si, Al (principalmente) e Al-Si, consegue-se uma minimização da perda de resistência à oxidação, devido à adição de carbono livre e SiC ao refratário. Esses agentes reagem

preferencialmente com oxigênio, evitando que esse atinja o carbono livre ou o carbeto de silício. A definição de qual agente antioxidante e sua concentração, são de vital importância para o desempenho, exercendo forte influência na cinética de corrosão do refratário (LUZ; PANDOLFELLI, 2007).

O Al adicionado ao refratário como antioxidante reage com $C_{(g)}$, $CO_{(g)}$ ou $N_{2(g)}$, passando para a formação de carbeto ou nitreto, até que oxida, mudando finalmente para Al_2O_3. Na prática, é observado que o AlN é produzido pela reação com o $N_{2(g)}$ (JUSTUS et. al. 2005). Além disso, é observada a formação de *whiskers* desse nitreto, os quais consistem em fibras de um simples cristal, que atuam como uma fase de reforço, como em um compósito. A formação do Al_4C_3 ocorre em temperaturas em torno de 1100ºC, sob atmosferas redutoras, quando o Al metálico está em contato com o carbono livre (LUZ; PANDOLFELLI, 2007). O processo de reação do Al para transformar-se em Al_2O_3, com o aumento de temperatura ou do período de aquecimento, pode ser expresso de acordo com a Figura 3.

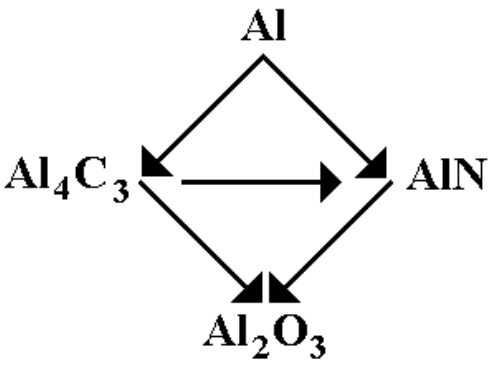


Figura 3 – Desenho esquemático mostrando a mudança do alumínio e compostos de alumínio sob coexistência com C, CO e N_2(g) durante aquecimento (JUSTUS, 2004).

A formação de novos compostos devido à reação entre alumínio com carbono, nitrogênio, oxigênio e o material refratário sólido resulta em um preenchimento parcial dos poros e redução da entrada dos gases para o interior do material, havendo assim a prevenção da oxidação do carbono e aumento da resistência do material (JUSTUS, 2004).

O desenvolvimento de materiais cerâmicos e refratários com a adição de $MgAl_2O_4$ começou por volta do início do século XX, porém o uso prático desses materiais não foi possível devido ao alto custo de produção. Refratários de $MgAl_2O_4$ foram primeiramente aplicados nas regiões de queima e transição de fornos rotativos para produção de cimento (GONSALVES, 1993).

Nas últimas décadas, a substituição dos refratários convencionais de Al_2O_3/SiC/C utilizados no revestimento de carros torpedo na indústria siderúrgica, por refratários contendo espinélio de alumínio magnésio (Al_2O_3/SiC/C/$MgAl_2O_4$) permitiu um aumento significativo na campanha destes equipamentos siderúrgicos. O maior custo dos refratários com espinélio é justificado pela menor número de paradas para reparo dos carros torpedo garantindo o escoamento da produção dos Altos Fornos (JUSTUS et al., 2005).

O espinélio de alumínio magnésio (MA) tem uma combinação de desejáveis propriedades: alto ponto de fusão (2135ºC), alta resistência contra ataque químico, boa resistência mecânica a temperatura ambiente e a elevadas temperaturas. Cerâmicas com espinélio poderiam ser largamente utilizados em diversos campos da engenharia. Todavia, materiais densos de composições estequiométricas com alta pureza são difíceis de fabricar diretamente da mistura de pós de Al_2O_3 e MgO via reações no estado sólido usando a técnica de sinterização convencional, visto que a reação acompanha uma expansão de volume de 5% durante densificação (LI et. al., 2001).

A fase $MgAl_2O_4$ não reage com o óxido de silício até 1737 ºC, com o CaO ou MgO até 2000 ºC e com a alumina, até 1927 ºC (GANESH, et. al. 2001). Portanto, a estabilidade do refratário é mantida, no que diz respeito às reações entre seus constituintes, pois as temperaturas de operação no carro torpedo ficam entre 1450 e 1500 ^{o}C.

O espinélio de alumínio magnésio tem sido extensivamente usado em refratários devido à sua alta resistência à corrosão e choque térmico. Espinélio é

uma mistura das estruturas de óxidos com formulação geral de RO-R'$_2$0$_3$ (onde R e R' são um largo range de elementos metálicos divalentes e trivalentes). A célula unitária do MA pode ser expressa como $Mg_8Al_{16}O_{32}$ em que 32 íons de oxigênio fazem uma estrutura cúbica compacta. Tal empacotamento fornece 64 tetraedros divalentes e 32 octaedros trivalentes- coordenadas de sítios catiônicos, no qual unicamente 24 são preenchidos podendo ser considerada como célula receptora capaz de receber um largo número de cátions divalentes e trivalentes em solução sólida (SARPOOLAKY; ZHANG; LEE, 2003). A Figura 4 ilustra a estrutura cúbica do espinélio.

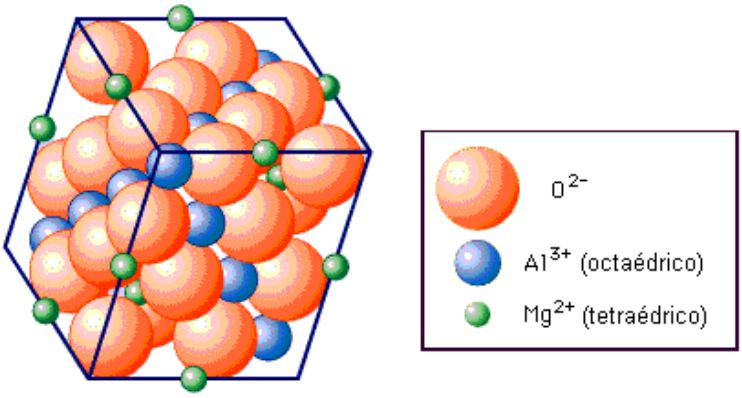


Figura 4 - Estrutura cúbica do espinélio $MgAl_2O_4$ (Adaptado de *Encyclopedia Britannica*, 1998).

De acordo com o diagrama de fase binário MgO-Al_2O_3, mostrado na Figura 5, MA estequiométrico abaixo de 1000ºC contém 28,2% em peso MgO e 71,8% em peso de Al_2O_3. Além disso, com o aumento da temperatura um largo range de MA não estequiométrico pode formar no sistema e a solubilidade da alumina no espinélio é maior do que o magnésio na mesma temperatura (SARPOOLAKY; ZHANG; LEE; 2003).

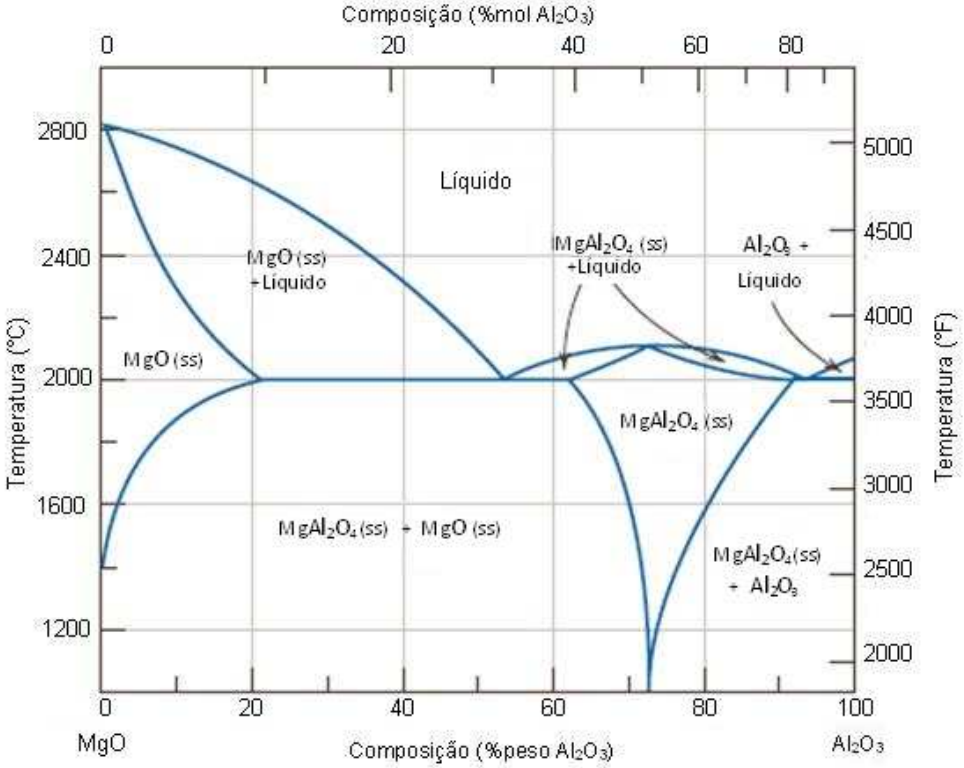


Figura 5 – Diagrama de fases do sistema MgO - Al_2O_3. (CALLISTER, 2007).

Comercialmente, o espinélio é classificado em três categorias: rico em magnésia, estequiométrico e rico em alumina. O tipo rico em magnésia é largamente utilizado em fornos de cimento, misturados com magnésia, o que permite a melhora da resistência ao dano por choque térmico como reflexo da produção de microtrincas dentro da matriz do refratário. O tipo estequiométrico é utilizado para várias aplicações, seguindo as rotas de aplicação dos tijolos de espinélio ricos em magnésia. O espinélio rico em alumina tem sido largamente estudado para ser aplicado em concretos à base de alumina, onde tem sido observada uma melhora da resistência à penetração de escória (FUJI et. al.,1991).

Espinélios ricos em alumina podem acomodar grandes níveis de íons divalentes da escória, formando grossas camadas complexas de espinélio na interface refratário/escória, comparados ao espinélio estequiométrico. A alumina do espinélio reage com o CaO da escória formando CA_6, fazendo com que a escória local, rica em sílica, aumente a viscosidade, diminuindo conseqüentemente, a

penetração na porosidade e contornos de grãos (SARPOOLAKY; ZHANG; LEE, 2003).

O ataque de escórias em refratários ocorre pela infiltração da mesma pela porosidade aberta e contornos de grãos, ocorrendo reações químicas de corrosão e até mesmo dissolução (penetração da escória pela porosidade aberta e contornos de grão) e corrosão (penetração e reações químicas de dissolução).

A fase cristalina, $MgAl_2O_4$, é formada pela reação entre Al_2O_3 e MgO em temperaturas entre 1100 ℃ e 1400 ℃, possui uma boa combinação de propriedades já citadas anteriormente, porém a cristalografia, a estequiometria e as propriedades típicas do espinélio $MgAl_2O_4$ podem variar de acordo com os métodos de preparação dos seus pós e agregados, ou de sua formação in “situ” (SCHNABEL et. al., 2010).

A incorporação do espinélio em refratários aluminosos pode ser realizada de duas formas distintas: através da adição de espinélio pré-formado como matéria prima durante a mistura do material ou através da espinelização “in situ” por meio da reação entre o periclásio (MgO) e o córindon (Al_2O_3), alumina reativa presente na matriz do refratário, onde essa reação ocorre em temperaturas elevadas. A Tabela 2 mostra uma comparação das propriedades dos compostos (SCHNABEL et.al, 2010).

Tabela 1 – Propriedades do espinélio, periclásio e corindum.

	Espinélio	**Periclásio**	**Coríndom**
	$MgAl_2O_4$	**MgO**	**Al_2O_3**
Massa Específica aparente(g/cm^3)	3,58	3,58	3,99
Condutividade térmica (W/m.K)	5,9	7,1	6,3
Coeficiente de expansão térmico $\Delta L/L.(K.10^{-6})$	7,6	13,5	8,8

(SCHNABEL et. al, 2010).

Para o uso de espinélio pré-formado em concretos aluminosos têm-se como vantagem a presença desta fase a temperaturas inferiores de sua obtenção e com a ausência de expansão decorrente da sua formação “in situ”. Porém é um processo de alto custo devido à elevada energia requerida para que ocorra o processo de pré-espinelização, além de não possuir um desempenho termomecânico tão eficiente quanto aquele gerado com a espinelização “in situ” (SAKO et. al., 2010).

Já o espinélio formado “in situ” tem como vantagem a geração de um espinélio finamente disperso por toda a matriz, além da densificação e tenacificação da matriz decorrente do caráter expansivo da reação de espinelização, aumentando a resistência à penetração de escória. No entanto, essa expansão pode causar microtrincamentos e resultar na deterioração das propriedades do material, caso não seja controlado (SAKO et. al., 2010).

Schnabel et. al. (2010) e colaboradores também estudaram as propriedades dos concretos aluminosos utilizados em panelas de aço com o objetivo de avaliar as vantagens e desvantagens da adição de espinélio pré-formado ou espinelizado em *in situ.* Os materiais com espinélios pré-formados apresentam superior resistência à corrosão, já que o balanço eletroquímico é alcançado pela criação de vacâncias nos sítios catiônicos-metálicos e sítios aniônicos - oxigênio. Devido a essas vacâncias na estrutura cristalina, a alumina rica em espinélio tem a capacidade de absorver FeO, MnO e álcalis, diminuindo a viscosidade da escória e reduzindo a infiltração. Isso reduz a frente de corrosão, reação sólido-líquido, e o risco de lascamento/spalling devido aos diferentes coeficientes de expansão térmica.

O uso de magnésia, um dos reagentes para formação do espinélio in situ, pode causar baixa fluidez do material e rápido tempo de pega devido à hidratação do magnésio. A reação de hidratação tem caráter expansivo levando à formação de trincas durante a secagem do material, que é muito crítico em peças pré-moldadas. Além disso, a reação de espinelização in situ tem caráter expansivo, que precisa ser controlado. Caso seja muito elevado, pode originar tensões mecânicas e “spalling”

do revestimento. A tabela abaixo mostras as reações de expansão dos concretos ligados com cimentos, para formação do espinélio. (SCHNABEL et. al., 2010).

Tabela 2 – Coeficientes de expansão de produtos de reação em concretos ligados com cimento e com formação de espinélio

Temperatura (ºC)	Reação	Variação linear permanente após 5 horas (%)	
		Volume	Linear
1100 – 1400	$MgO + Al_2O_3 \rightarrow MgAl_2O_4$	+7,9	+1,99
1100 – 1300	$CaO.Al_2O_3 + Al_2O_3 \rightarrow CaO.2Al_2O_3$	+13,6	+4,76
1400 – 1650	$CaO.Al_2O_3 + 4Al_2O_3 \rightarrow CaO.6Al_2O_3$	+3,01	+1,01

Para contrabalancear as expansões citadas nas reações acima, os fabricantes adicionam 0.5 a 1% de sílica fundida com o objetivo de formar uma fase líquida, para acomodar as tensões geradas e o material ter uma boa trabalhabilidade.

3.2 MECANISMOS DE DESGASTE

Estudos realizados por Nascimento Silva et al. (1993) sobre o ataque de escória em refratários de alta alumina usados em carros torpedo, evidenciaram o intenso desgaste desse revestimento através do consumo das fases, $Al_6Si_2O_{13}$ (mulita) e Al_2O_3, pelo ataque de escórias contendo componentes alcalinos. Além disso, durante a produção de gusa no Alto Forno também é formada a escória rica em cálcio e sílica, gerando o silicato de cálcio (pseudowolastonita), de ponto de fusão igual a 1544 ºC.

A escória rica em silicato de cálcio, principalmente pseudowolastonita ($CaSiO_3$), entrará em contato com a sílica e mulita, intrínsecas dos refratário, formando anortita, ($CaO.Al_2O_3Si_2O_8$), de ponto de fusão igual a 1553 ^oC, de acordo com a Equação 1.

$$3(CaSiO_3)_{(s)} + 3(Al_6Si_2O_{13})_{(s)} + SiO_2 \rightarrow 3(CaO.Al_2O_3Si_2O_8)_{(s)} \quad (1)$$

Novamente a escória rica em silicato de cálcio poderá reagir com o fluoreto de cálcio, proveniente do agente de dessulfuração, de acordo com a Equação 2.

$$9CaSiO_{3(s)} + CaF_{2(s)} \rightarrow Ca_{10}Si_3O_{15}F_{2(s)} + 6SiO_{2(s)} \qquad (2)$$

O composto produzido pela Equação 2 poderá reagir com a alumina, formando a fase guelenita, ($Ca_2Al_2SiO_7$), de ponto de fusão igual a 1593 ^oC, de acordo com a Equação 3.

$$Ca_{10}Si_3O_{15}F_{2(s)} + 3Al_2O_3 \rightarrow 3.(Ca_2Al_2SiO_7)_{(s)} + 3.CaO + CaF_2 \qquad (3)$$

O silicato de cálcio reage com a mulita produzindo a anortita ($CaAl_2Si_2O_8$). Esta nova fase poderá formar uma camada protetora, que melhorará o comportamento de resistência ao choque térmico, e subseqüentemente, elevará a resistência ao desgaste por escória. Entretanto, estas três fases formadas: pseudowolastonita, anortita e guelenita, todas de elevado ponto de fusão, quando em equilíbrio, apresentam um eutético de baixa temperatura, da ordem de 1265 ^oC.

Considerando que o revestimento refratário dos carros torpedo operam numa faixa de temperatura da ordem de 1500^oC, haverá a formação de fase líquida, a qual penetrará pela porosidade aberta do refratário. A solidificação deste líquido eutético promoverá tensões na matriz que causarão o lascamento dos tijolos refratários (SILVA, 1993).

Baixa concentração da fase mulita na microestrutura será desejada, uma vez que resultará em menor produção de alumino-silicatos de cálcio responsáveis pela formação da composição eutética citada acima, constituída por anortita-guelenita-pseudowolastonita. Esse menor teor de mulita se reflete em um menor desgaste pelo efeito de termoclase estrutural. Elevadas relações das fases periclásio/mulita geram alto consumo da mulita devido à sua reação com o periclásio (MgO), produzindo forsterita (Mg_2SiO_4) e alumina (Al_2O_3). Esta alumina precipitada,

altamente reativa, é capaz de se combinar com o excesso de periclásio, formando inicialmente aluminato de magnésio e, posteriormente, espinélio de magnésio e alumínio. Os efeitos combinados destas reações na microestrutura refratária promovem a produção de barreiras na porosidade aberta resultando na geração de mecanismos concorrentes de proteção (SILVA, 1993).

Um estudo *post mortem*, voltado aos refratários de Al_2O_3/SiC/C/$MgAl_2O_4$, livres de mulita, usados na CSN, mostrou que a escória rica em alumino-silicato de cálcio, contendo frações de elementos alcalinos intrínsecos das matérias-primas do Alto Forno, e oriundos das misturas dessulfurantes utilizadas (Borra de Alumínio – fonte de Alº), interage com a microestrutura refratária promovendo a oxidação do SiC pela ação do $Na_2O_{(l)}$, conduzindo à precipitação de $SiO_{2(s)}$.

O $Na_{2(g)}$, produzido nessa reação, não sai do sistema por volatilização, mas oxida rapidamente na atmosfera do carro torpedo, formando $Na_2O_{(s)}$, o qual é re-precipitado no banho, tornando-se líquido novamente. Gera-se um ciclo de oxidação do refratário e regeneração do agente oxidante, Na_2O (JUSTUS et al., 2005). As Equações 4, 5 e 6 mostram o mecanismo descrito:

$$SiC_{(s)} + Na_2O \rightarrow SiO_{(g)} + Na_{2(g)} + C \quad (4)$$

$$SiO_{(g)} + Na_2O \rightarrow SiO_{2(s)} + Na_{2(g)} \quad (5)$$

$$Na_{2(g)} + 1/2O_{2\,(g)} \rightarrow Na_2O \quad (6)$$

A porção de $Na_2O_{(l)}$ gerada no mecanismo de oxidação e a porção devido à recirculação alcalina são combinadas com o espinélio de magnésio e alumínio, até que a fase $NaMg_2Al_{15}O_{25}$ se forme. O elemento alcalino incorporado é retirado do ciclo de oxidação, resultando em uma proteção adicional do sistema, oferecida pelo espinélio, devido à captação do agente oxidante do refratário (JUSTUS et al., 2005).

Outros mecanismos de corrosão dos refratários de alumina-espinélio foram sugeridos por Matsumoto et al., (1991) e Kurata et al.,(1992).O CaO da escória

reage com a alumina do refratário (tanto a alumina livre quanto aquela em solução sólida com o espinélio, enriquecendo a escória no teor de alumina, até que haja precipitação de compostos com sistemas binários $CaO-Al_2O_3$, de fórmulas típica, $CaAl_4O_7$ e $CaAl_{12}O_{19}$, na região da face quente. Ao longo do refratário, na medida em que o CaO e o Al_2O_3 são consumidos com a formação das fases $CaAl_4O_7$ e $CaAl_{12}O_{19}$, o teor relativo de sílica na escória aumenta, elevando a sua viscosidade e ponto de fusão e, reduzindo a sua penetração no refratário. Esse mecanismo aumenta a vida útil dos tijolos refratários já que as reações devido à penetração da escória não ocorrerão na mesma intensidade. O espinélio reage com o MnO e FeO/Fe_2O_3 contidos na escória, formando espinélios complexos, de fórmula (Mg, Mn, Fe)O.(Fe, Al)$_2O_3$, que situam-se na interface escória-refratário, funcionando também como barreira à penetração da escória e aumentando a resistência à oxidação (KO, 2002).

A quantidade do complexo formado na interface é proporcional ao teor de MgO do espinélio. Assim, o maior teor de MgO resulta em uma maior resistência à penetração pela escoria. O MgO do espinélio dissolve na escória, até que haja precipitação de MgO, aumentando a viscosidade da escória e diminuindo a penetração (KO, 2002).

Por meio de estudo *post mortem* do revestimento refratário usado em carros torpedo da CSN, à base de $Al_2O_3/S_iC/C/MgAl_2O_4$, verificou-se que a porosidade aparente do material é aumentada (de 6% para 10%) com a volatilização do solvente e queima da resina fenólica (novalaca), empregada como sistema de ligação primária das matérias-primas (JUSTUS, 2004).

Através de análise da microestrutura refratária, evidenciou-se que os sítios de corrosão localizam-se de forma acentuada na fração fina do material (matriz), região onde as matérias-primas que compõem o refratário encontram-se com elevada área superficial quando comparadas à fração grossa (agregado). Deve-se ressaltar que é na matriz que se localiza a resina fenólica, sendo consequentemente a região onde serão criados os poros adicionais aos intrínsecos (a partir de 350 ^oC), durante o

aquecimento do Carro Torpedo para início da campanha do equipamento (JUSTUS, 2004).

Para que a resistência à corrosão do revestimento refratário seja melhorada, é necessário que os caminhos que conduzem à penetração do banho (gusa/escória), sejam preenchidos ao máximo, sem comprometer a microestrutura diante de possíveis variações volumétricas, resultantes de expansão térmica diferencial.

Justus desenvolveu um mecanismo de impregnação com uma solução precursora de óxido de cério capaz de ocupar parte da porosidade aberta da microestrutura do revestimento refratário à base de Al_2O_3/SiC/C/$MgAl_2O_4$, empregados em Carros Torpedo, resultando em aumento da resistência ao desgaste.

A presença dos depósitos de óxido de cério na matriz refratária, principalmente nas regiões adjacentes aos agregados de corundum, conduzem a escória, rica em alumino-silicatos de cálcio, a atuar de forma menos intensa sobre a superfície do agregado, pois as partículas de céria depositadas têm baixa molhabilidade com a escória. Dessa maneira, a dissolução do agregado de corundum pela escória é retardada, resultando em uma maior resistência ao desgaste do material, uma vez que a taxa de desgaste é proporcional ao consumo da matriz (fração fina), onde se localizam os principais sítios de corrosão da microestrutura refratária.

O desenvolvimento das diversas fases que evoluem na microestrutura refratária, a partir da interação dos depósitos de óxido de cério com a matriz, resulta na formação de barreiras à penetração da escória e reforço para propagação estável de trinca, levando o material a ter melhores propriedades mecânicas, além da maior resistência à corrosão (JUSTUS, 2004).

O uso do óxido de cério, apesar de muito viável no ponto de vista dos critérios relacionados ao desempenho do refratário, é limitado pelo seu alto custo. Além disso, segundo Vernilli et al.(2003), a resistência à corrosão dos agregados de céria formados após as impregnações é muito maior do que da matriz, o que pode ser verificado na Figura 6, que mostra uma partícula de céria sendo carregada pela escória. O desgaste da matriz em torno da partícula foi responsável pela perda de coesão com a matriz, mas essa se mostra aparentemente não atacada pela escória, já que o cristal se apresenta facetado, com superfície pontiaguda, (VERNILLI, 2003).

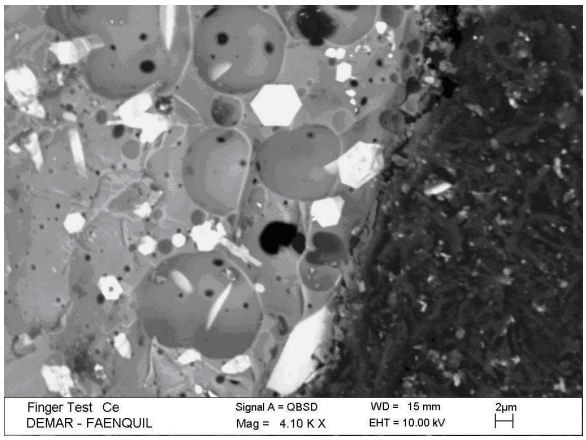


Figura 6 - Ilustração da elevada resistência à corrosão das partículas de céria, regiões mais claras. A matriz que as envolve é a escória solidificada, que corroeu o refratário à base de carbono (região escura) ao redor das partículas, arrastando-as. (VERNILLI, 2003)

O uso do espinélio como agente de impregnação pode levar o refratário a adquirir maior resistência à corrosão e à penetração de escória, sem que seja necessário um alto custo no processo de fabricação dos refratários, como no caso da impregnação do óxido de cério. Espera-se que o desgaste do espinélio incorporado seja mais compatível com o da matriz refratária, não sendo necessário um agente de impregnação superdimensionado, como a céria.

3.3 SINTESE DO ESPINÉLIO

Convencionalmente, $MgAl_2O_4$ é preparado pela mistura de pós de óxidos de magnésio (MgO) e óxido de alumínio (Al_2O_3) via reação no estado sólido usando técnicas de sinterização, porém é difícil de obter materiais densos de composição

estequiométrica com alta pureza, devido à ocorrência de expansão de 5% de volume durante a reação de espinelização.

A produção de espinélio a partir de uma solução mista de nitratos de alumínio e magnésio, utilizando carbonato de amônio como precipitantes, foi estudada por Li, 2001. Os precursores, compostos de cristais de amônia dawsonita hidratada ($NH_4Al(OH)_2CO_3H_2O$) e hidrotalcita ($Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16}4H_2O$]) transformaram em espinélio puro a 900 ºC (LI, 2001).

Alguns estudos relacionam a reatividade da alumina com a capacidade de formação de espinélio, quando misturada com MgO. Zhang & Li analisaram o efeito do polimorfismo da alumina na síntese e densificação do espinélio. Amostras de γ-Al_2O_3, ρ-Al_2O_3 e α-Al_2O_3 foram misturadas com MgO puro, em razão necessária para formação de espinélio estequiométrico. Os corpos de prova, obtidos por prensagem uniaxial, foram sinterizados em temperaturas de 800 ºC a 1600 ºC. Os experimentos mostraram que a γ-Al_2O_3 é a melhor para obtenção do espinélio, já que formou espinélio em temperaturas menores, atingindo ainda a maior densidade do corpo sinterizado. Essa forma da alumina tem estrutura cristalina similar à do espinélio, necessitando menor rearranjo cristalino para a sua formação. Os corpos de prova sinterizados com γ-Al_2O_3 atingiram maior granulometria, pois a nucleação dos primeiros grãos de espinélio ocorre em temperaturas menores, tendo esses mais tempo para crescer (ZHANG; LI, 2005).

É possível a produção de alumina a partir da decomposição do nitrato de alumínio. Temuujin et al. obtiveram em seu trabalho γ-Al_2O_3 a partir de 400 ºC, sendo a fase corundum (α-Al_2O_3) obtida a 1200 ºC. A incorporação de alumina na estrutura do refratário possibilitaria melhora da resistência à corrosão pela escória, já que uma menor área do refratário estará em contato com ela. Permite ainda uma melhora na resistência à penetração da escória, devido principalmente à precipitação das fases CaO-Al_2O_3, decorrente da dissolução da alumina pela escória. Essas fases precipitadas agem como barreira à penetração(TEMUUJIN, 2000).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 7 apresenta o fluxograma esquemático do procedimento experimental realizado neste projeto de mestrado.

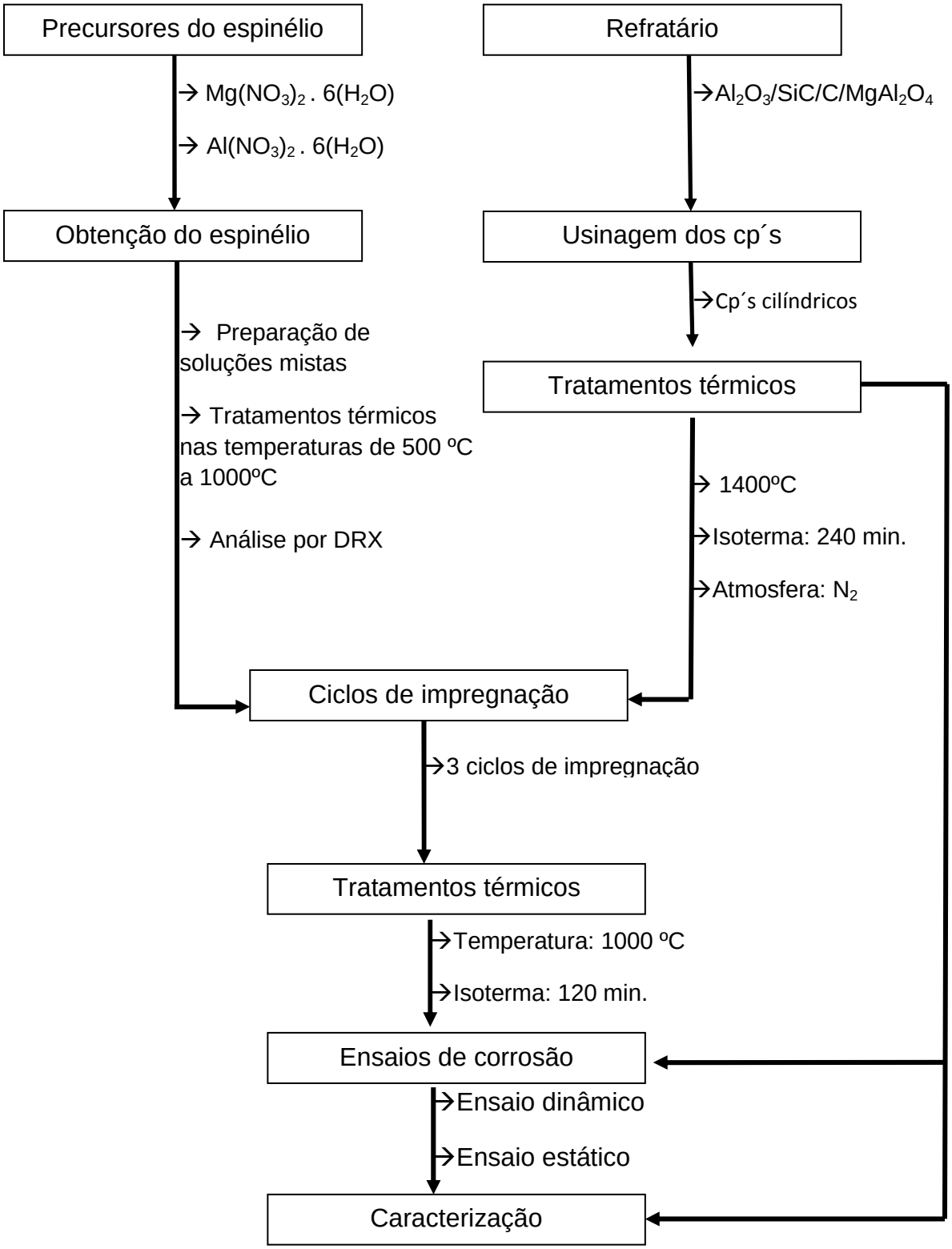


Figura 7 – Fluxograma com etapas do projeto

4.1 MATERIAIS

Os reagentes utilizados para a preparação das soluções foram o nitrato de magnésio hexahidratado P.A, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, e nitratos de alumínio nonahidratado P.A, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, adquiridos da empresa Vetec Química Fina LTDA-Brasil.

O material empregado nesse trabalho foi o refratário a base de Al_2O_3/SiC/C/$MgAl_2O_4$, utilizado na linha de escória e zona de impacto dos Carros Torpedo da Companhia Siderúrgica Nacional, CSN, conforme ilustrado na Figura 8, pela cor azul.

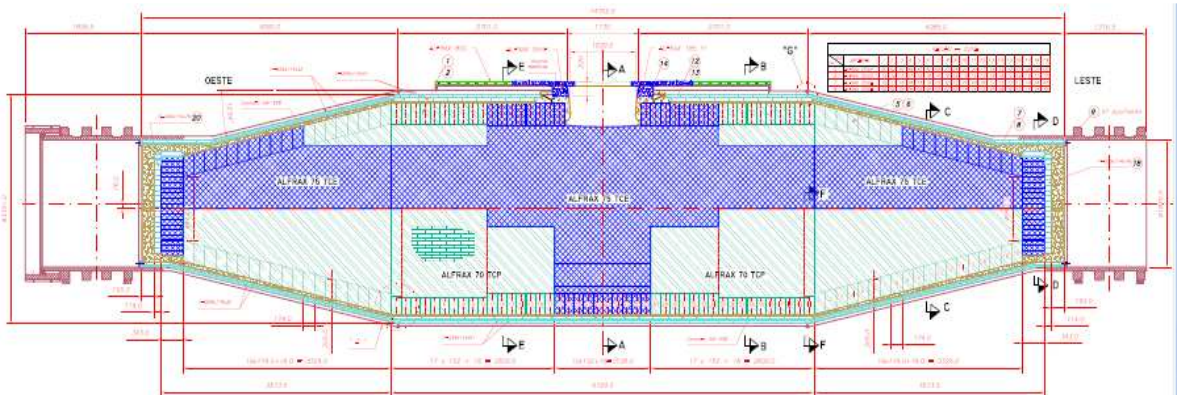


Figura 8 – Projeto do revestimento refratário dos carros torpedo da CSN, utilizando o tijolo à base de Al_2O_3/SiC/C/$MgAl_2O_4$.

O refratário Alfrax 75 TCE, fornecido pela empresa Saint-Gobain, é composto de Al_2O_3, SiC, C, $MgAl_2O_4$ e ligado por resina fenólica. Esse material apresenta excelente resistência à erosão, choque térmico e resistência ao ataque de escórias. As propriedades físico-químicas fornecidas pelo fabricante estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Propriedades físico-químicas do tijolo refratário Alfrax 75 TCE.

Propriedades Químicas	
SiC + C (%)	13,8
Al_2O_3 (%)	78,2
SiO_2 + Si (%)	1,0
MgO (%)	2,5
Propriedades Físicas	
Massa Específica Aparente a 110 ºC (g/cm^3)	3,04
Massa Específica Aparente a 1450 ºC (g/cm^3)	2,99
Porosidade Aparente a 110 ºC (%)	5,7
Porosidade Aparente a 1450 ºC (%)	12,7
Resistência Mec. à Compressão a 110 ºC (MPa)	58,5
Resistência Mec. à Compressão a 1450 ºC (MPa)	52,5
Resistência Mec. à Flexão 110ºC (MPa)	20,0
Resistência Mec. à Flexão 1450ºC (MPa)	11,0

Folha de Dados Técnicos – Saint Gobain.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 ANÁLISE TÉRMICA

Para verificar as temperaturas de decomposição térmica dos nitratos de alumínio nonahidratado e nitrato de magnésio hexahidratado foram realizadas análises termogravimétria e térmica diferencial, TG e DTA, até 1000 ºC, utilizando um equipamento Setaram Labsys TGA-DTA 1600, com uma taxa de aquecimento de 10 ºC/min.

4.2.2 SÍNTESE DO ESPINÉLIO

Com sais de nitrato de alumínio nonahidratado, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, e nitrato de magnésio hexahidratado, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, foram preparadas soluções aquosas saturadas na proporção molar Al^{3+}/Mg^{2+} de 2:1, de modo a obter, após decomposição térmica, o espinélio estequiométrico, de acordo com a equação 7.

$$2\,[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O] + [Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O] \rightarrow MgAl_2O_{4(s)} + 8NO_{x(g)} + 24H_2O_{(v)} \qquad (7)$$

A solução obtida foi transferida para um cadinho de alumina e mantida em estufa à 110 ºC até que houvesse a evaporação total da água de solução. Isso garantiu, ao final da secagem, a obtenção de uma mistura de nitratos sólidos semi-hidratados.

Em seguida, o cadinho foi levado ao forno elétrico a fim de promover a decomposição dos nitratos e a formação do espinélio. Primeiramente, o material foi mantido por 40 minutos a uma temperatura de 400 ºC, permitindo que ocorresse a decomposição dos nitratos em óxidos. Depois, o forno foi aquecido numa razão de 10 ℃/min até alcançar as temperaturas de tratamentos t érmicos desejadas, 500ºC, 600 ºC, 700 ºC, 800 ºC, 900 ºC e 1000 ºC. Em todas elas, o tempo da isoterma foi fixado em 120 minutos, após atingir a temperatura desejada.

A título de comparação, o espinélio alumínio-magnésio também foi preparado através do método convencional de reação no estado sólido entre os óxidos de alumínio e magnésio. Estes foram obtidos através da decomposição de seus nitratos de alumínio, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, e nitrato de magnésio, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, separados em forno muflado, em uma temperatura de 400 ºC. Os óxidos resultantes foram misturados na razão estequiométrica, de acordo com a reação ilustrada na equação 8, sendo em seguida prensado uniaxialmente à 100MPa, a fim de promover maior contato entre as partículas, facilitando assim o processo de difusão no estado sólido. As pastilhas obtidas foram tratadas termicamente em forno muflado em temperaturas de 900 ºC e 1000 ºC, com 120 minutos de isoterma.

$$Al_2O_{3(s)} + MgO_{(s)} \rightarrow MgAl_2O_{4(s)} \quad (8)$$

4.2.3 DETERMINAÇÃO DAS FASES FORMADAS

As análises de fases formadas nos tratamentos térmicos foram realizadas por difratometria de raios-X (DR-X). Os pós obtidos em cada ensaio foram separadamente moídos em almofariz de porcelana e peneirados na peneira de 270 Mesh. Estes foram analisados em difratômetro Shimadzu XRD-6000 utilizando radiação Cu-Kα1 à voltagem de 40kV e corrente 30mA. As amostras foram varridas de 5º à 75º com passo de 1º e tempo de leitura por passo de 1s.

4.2.4 ESTUDO DA ESTABILIZAÇÃO DO ESPINÉLIO

A fim de determinar a estabilidade química do espinélio produzido, os materiais obtidos após tratamento térmico entre 500ºC a 1000ºC foram mantidos em suspensão de água deionizada por 8000 min. Após o término deste período, o material foi separado da água por filtração e seco em estufa a 110ºC. As fases formadas foram caracterizadas por difratometria de raios-X, adotando o mesmo procedimento anteriormente descrito.

4.2.5 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Visando aos ensaios de caracterização e comportamento à corrosão em gusa e escória líquidos foram preparados corpos de provas cilíndricos do tijolo refratário Alfrax 75 TCE, utilizando serra copo diamantada, nas dimensões de 19 mm de diâmetro e 200 mm de comprimento.

4.2.6 SINTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Os corpos de prova cilíndricos retirados do tijolo Alfrax 75 TCE foram sinterizados na temperatura de 1400 ºC por 240 minutos de isoterma, em atmosfera

inerte, com o objetivo de promover a sinterização e evitar o esboroamento devido à formação de fases hidratáveis durante os ciclos de impregnação.

4.2.7 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES

As soluções aquosas da mistura de nitratos foram preparadas obedecendo à reação molar da equação 7, na relação mássica 1:1 entre a massa total de nitratos hidratados e a massa de água deionizada.

A fim de estabelecer uma base de comparação no comportamento à corrosão, também foram preparadas soluções aquosas de nitrato de cério numa concentração de 250 g/l do íon Ce^{3+}.

4.2.8 IMPREGNAÇÔES VIA SOLUÇÃO AQUOSA

As impregnações dos corpos de prova foram realizadas nas condições ambiente de temperatura e pressão, imergindo totalmente os corpos de prova na solução aquosa preparada, por 12 horas. Após as impregnações, os corpos de prova foram mantidos em estufa a 110 ºC, durante 60 minutos e posteriormente tratadas a 400 ºC em mufla, isoterma de 40 minutos, para ocorrer decomposição total dos nitratos. Ao final de três ciclos de impregnação, os corpos de provas foram tratados a 1000 ºC, em atmosfera redutora, para ocorrer a formação da fase espinélio. Os cadinhos utilizados para o ensaio de escorificação estático também foram impregnados de acordo com as condições descritas anteriormente.

4.2.9 POROSIMETRIA DE MERCÚRIO

A análise da evolução da distribuição de tamanho dos poros foi realizada através da técnica de porosimetria de mercúrio, comparando uma amostra do material Alfrax 75 TCE sem impregnação com uma amostra impregnada com espinélio.

4.2.10 ENSAIO DE CORROSÃO – *"Finger Test"*

Para avaliação do desempenho dos corpos de prova impregnados com espinélio foi realizado o ensaio dinâmico de corrosão em banho em gusa e escória denominado de "Finger Test", o qual simula as condições de operação do refratário no carro torpedo. Em um cadinho de grafite foi fundido ferro gusa e escória. Corpos de prova cilíndricos (semelhante a um dedo – por isso o nome "Finger Test"), foram posicionados em três suportes, que permitem a imersão parcial dos corpos de prova no banho metal-escória e realização de movimentos simultâneos de rotação e translação.

A Figura 09 ilustra esquematicamente o dispositivo responsável pelo movimento de rotação e translação do sistema do Ensaio de Finger Test. É possível acoplar três corpos de prova, ou seja, pode-se realizar o ensaio para comparar até três tipos de materiais diferentes ao mesmo tempo. Portanto, foi possível em um mesmo ensaio comparar corpos de prova não impregnados (P), impregnados com CeO_2 (PC) e impregnados com $MgAl_2O_4$ (PE).

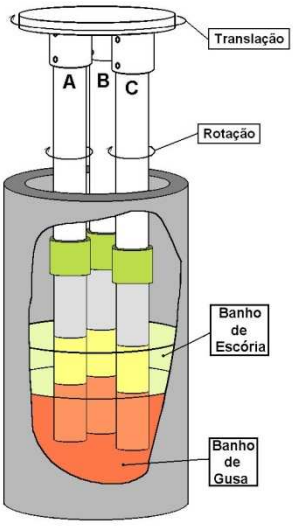


Figura 9 – Desenho esquemático do "Ensaio de Finger Test".

A Figura 10 apresenta a documentação fotográfica do dispositivo para acoplagem dos corpos de prova que realiza os movimento de rotação e translação.

Figura 10: Documentação fotográfica do ensaio de Finger Test no Forno Tammann.

Os parâmetros dos ensaios de Finger Test realizados foram: a) Temperatura do banho: 1550 ℃; b) Isoterma: 120 minutos; c) Massa de escória: 455,0 g; d) Massa de gusa: 2.544,0 g; e) Massa de sodalita: 5,0 g.

A sodalita, $Na_4(AlSiO_4)_3Cl$, foi utilizada com objetivo de acelerar o desgaste e diminuir o tempo de ensaio.

4.2.11 ENSAIO DE ATAQUE DE ESCÓRIA PELO MÉTODO ESTÁTICO

Este ensaio consiste em determinar a resistência ao ataque por escória em material refratário denso, a altas temperaturas, segundo a norma ABNT NBR 9641. Três cadinhos do material Alfrax 75 TCE foram usinados nas dimensões de 20 mm de diâmetro interno e 200 mm de comprimento, sendo um impregnado com espinélio, um com cério e outro sem impregnação (padrão). Foram adicionados 2/3 do volume com escória pulverizada e posicionados no interior de um cadinho de grafite. Entre os cadinhos foi colocado moinha de coque como medida de segurança para evitar a oxidação do carbono e carbeto de silício do refratário. O forno foi aquecido a 1500 ºC em atmosfera inerte, com argônio, e mantido nesta temperatura

por 120 minutos. A Figura 11 apresenta uma visão geral do posicionamento dos cadinhos.

Figura 11: Vista geral do posicionamento dos cadinhos para o ensaio estático de escorificação.

4.2.12 ANÁLISE MICROESTRUTURAL

Análises microestruturais foram realizadas utilizando-se um microscópico eletrônico de varredura – MEV, acoplado com EDS, para identificar e mapear a difusão de novos elementos, estranhos à microestrutura refratária que possam ser responsáveis pelo desgaste do revestimento, e localizar os sítios de corrosão. As amostras preparadas compreendendo corte, lixamento e polimento dos corpos de prova provenientes dos ensaios de escorificação estáticos, a fim de comprovar a presença e eficácia do espinélio, objeto da impregnação. Os cadinhos impregnados com espinélio, cério e o padrão (não-impregnado), foram cortados em seções transversais na interface da escória com o refratário. Em seguida essas seções foram lixadas e polidas conforme padrão recomendado, utilizando 3 lixas numeradas 74, 40 e 20 microns. Antes do polimento foi feito um ultrassom para a limpeza dos poros e a eliminação de qualquer vestígio provenientes das lixas. Posteriormente utilizou-se panos de 15, 9, 3 e 1 mícron para acabamento final . As observações foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura Marca Zeiss modelo DSM.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Através das análises térmica diferencial, DTA, e termogravimétrica, TG, da solução mista dos nitratos de alumínio e magnésio apresentados na Figura 11, pode-se observar que entre as temperaturas de 130 ºC e 400 ºC ocorreu perda de massa associada com alguns picos endotérmico. A 130 ºC é resultante da eliminação da água da solução simultaneamente a perda da água de cristalização dos nitratos, a 270 ºC ocorre a decomposição parcial dos nitratos e a 400 ºC ocorre a decomposição total dos nitratos. Acima de 400 ºC não é observada perda de massa, sinalizando a completa decomposição dos nitratos. A única transformação restante é a cristalização do material, que ocorre ao decorrer de uma grande faixa de temperatura, como pode ser observada nos difratogramas da Figura 13. Assim, não se observa picos na linha de fluxo de calor, apenas mudanças sutis na inclinação da curva.

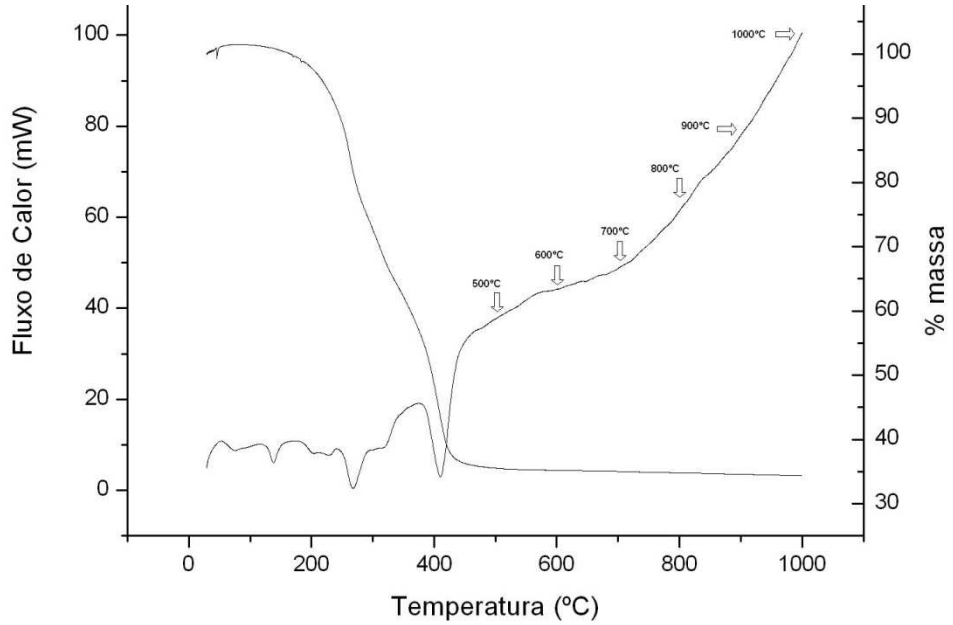


Figura 12 – Curva de TG e DTA da solução mista dos nitratos de alumínio e magnésio na estequiometria do espinélio.

Na Figura 13 são apresentados os difratogramas de raios-X do material resultante dos tratamentos térmicos da solução mista de nitratos de alumínio e magnésio na faixa de temperatura de 500 º C a 1000 º C.

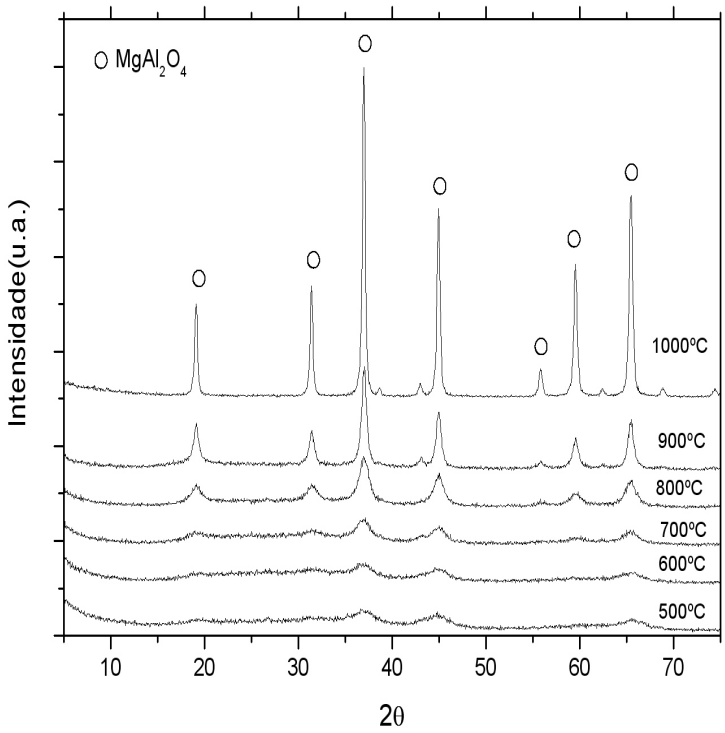


Figura 13 – Difratometria de raios X das soluções mistas de nitrato de alumínio e magnésio após tratamento térmico nas temperaturas de 500 ºC a 1000 ºC.

Observa-se na Figura 13, que os materiais tratados a 500 ºC apresentam bandas de difração nos planos cristalográficos da fase espinélio, sinalizando que durante o processo de decomposição dos nitratos os íons de Al^{3+} e Mg^{2+} se organizam nas posições atômicas da estrutura do espinélio, conforme ilustrado na Figura 2, fato este que diminui consideravelmente a energia necessária para formação da fase quando comparado com um processo de difusão no estado sólido, como por exemplo, a mistura física dos óxidos de Al_2O_3 e MgO. Como conseqüência do aumento das temperaturas de tratamento térmico tem–se o aumento da cristalinidade, evidenciado pelo aumento da intensidade e afinamento dos picos de difração.

As análises de difratometria de raios-X realizadas nas amostras de misturas de pós de Al_2O_3 e MgO tratadas termicamente nas temperaturas de 500 ºC a 1000 ºC mostrou que até 1000 ºC não a reação completa de formação de espinélio por difusão no estado sólido, ou seja, foi observada apenas a presença dos reagentes (Al_2O_3 e MgO), conforme evidenciado pelo difratograma apresentado na Figura 14.

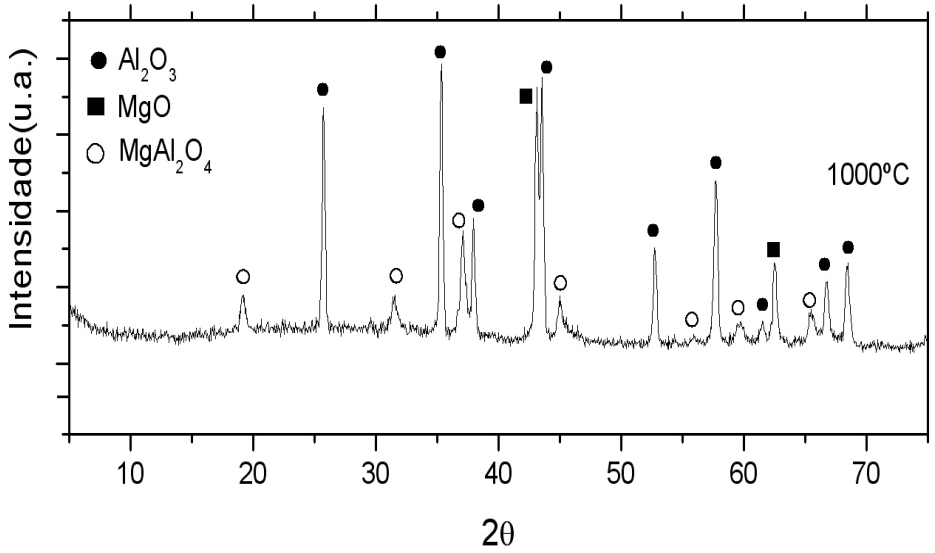


Figura 14 – Difratogramas de raios-X da amostra tratada a 1000 ºC para obtenção do espinélio pelo método convencional.

O grau de cristalinidade das amostras provenientes da solução mista dos nitratos de magnésio e alumínio tratadas termicamente entre as temperaturas de 500 ºC e 1000 ºC foi calculado através do software X'Pert HighScore Plus da Panalitycal. Este gráfico, Figura 15, evidencia que as amostras apresentam cristalinidade acima de 50% apenas quando tratadas em temperaturas superiores a 900 ℃.

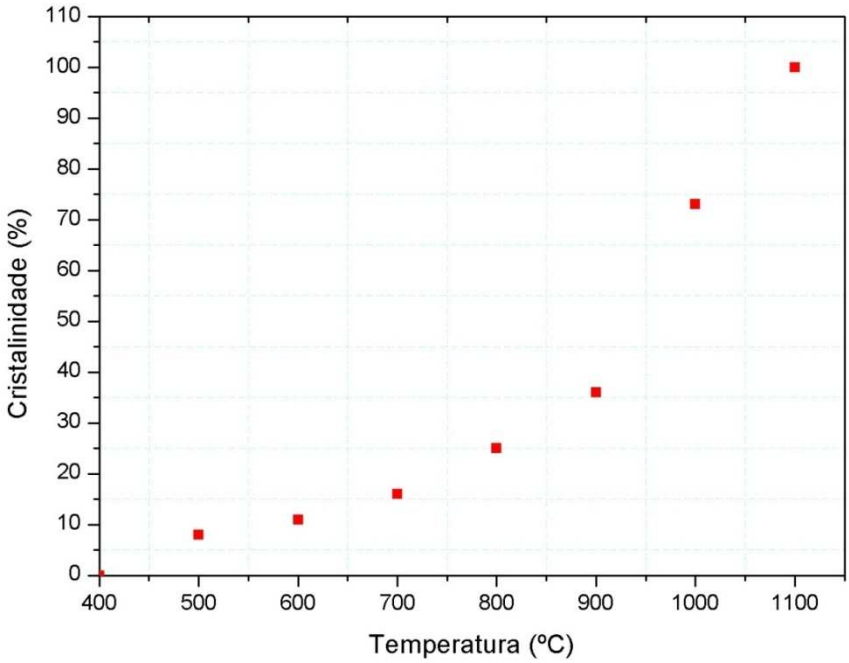


Figura 15 – Cristalinidade em função do aumento da temperatura.

Com o objetivo de avaliar a estabilidade química do espinélio formado a partir da decomposição do nitrato misto, os pós obtidos após tratamentos térmicos nas temperaturas de 500 ºC a 1000 ºC foram imersos em água deionizada por 8000 minutos e depois de transcorrido este período, foram secos a 110 ºC e analisados pela técnica de difratometria de raios-X como mostra a Figura 16.

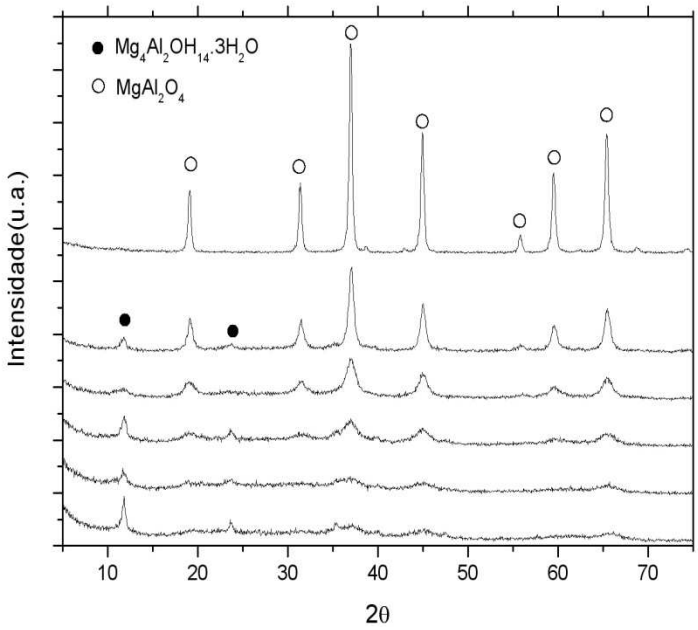


Figura 16 – Difratogramas de raios-X das amostras de espinélio após o ensaio de hidratação.

Após aproximadamente uma semana na presença de água deionizada, houve a formação da fase $Mg_4Al_2(OH)_{14}.3H_2O$ nas amostras tratadas de 500 ºC a 900 ºC, não sendo observada essa fase somente no material tratado a 1000 ℃. O baixo grau de cristalinidade das demais amostras, observado na Figura 15, mostra que o espinélio torna-se estável somente com cristalinidade superior a 70%. Este fato é determinante para definir o processo de impregnação de refratários, pois o material precisa ser tratado a temperatura de 1000 ºC após impregnações para tornar-se estável.

5.1 EVOLUÇÃO DA POROSIDADE DO MATERIAL ANTES E APÓS IMPREGNAÇÃO

A análise da distribuição de tamanhos dos poros através da porosimetria de mercúrio permitiu avaliar a alteração da porosidade do material impregnado com solução portadora de espinélio, após três ciclos, e tratado termicamente a 1000 ºC por 2 horas com o material somente sinterizado a 1400 ºC e não impregnado.

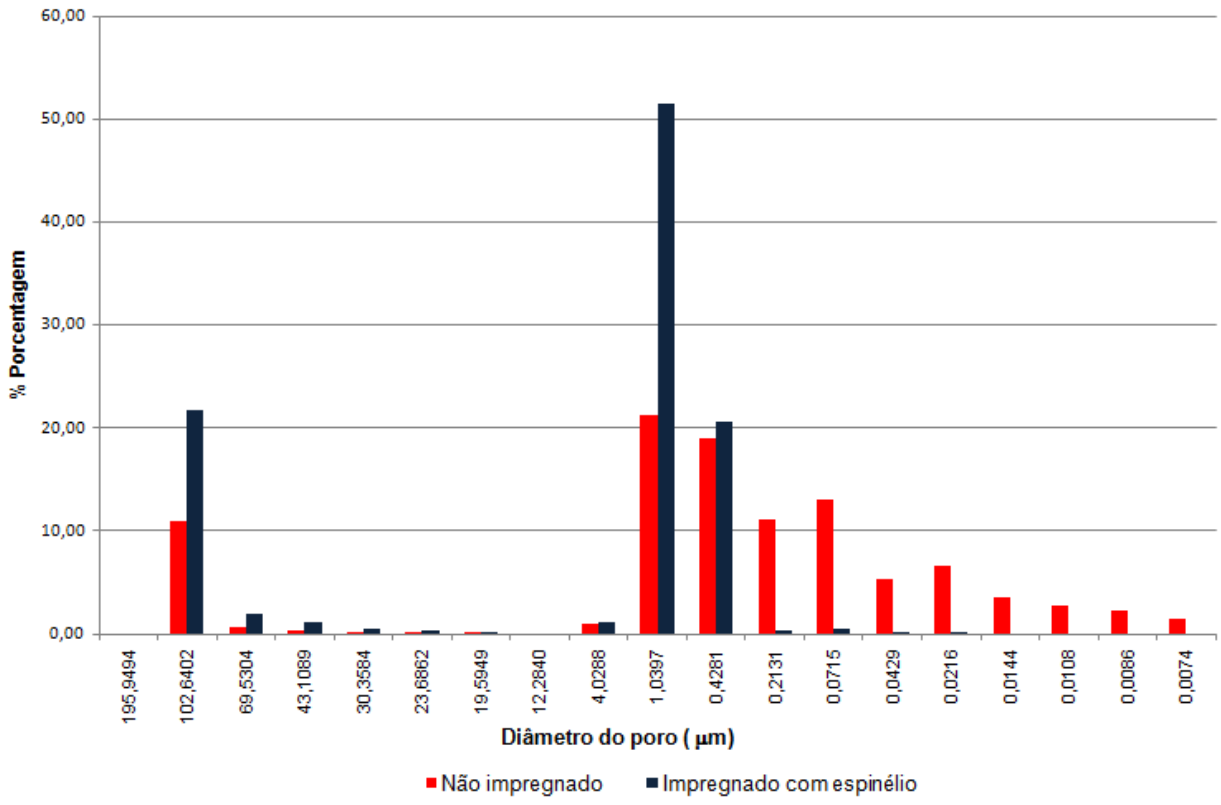


Figura 17 – Distribuição de tamanhos dos poros do corpo de prova após impregnação com espinélio comparado com material sem impregnação.

Na figura pode-se observar que a distribuição dos tamanhos dos poros é alterada após impregnação, ocorrendo uma significativa redução no volume de poros abaixo de 0,2131 µm, evidenciado a incorporação do espinélio através da porosidade aberta.

5.2 ENSAIO DE CORROSÃO – “FINGER TE*ST*”

Para avaliar a resistência à corrosão dos materiais impregnados foi realizado o ensaio de Finger Test, reproduzindo as condições operacionais dos refratários nos carros torpedo da CSN, envolvendo três diferentes corpos de prova: impregnado com solução portadora de espinélio, impregnado com solução portadora de cério e corpo de prova não impregnado. Na Figura 18 é apresentado o aspecto dos três corpos de prova submetidos ao banho de gusa e escória sob a temperatura de 1550ºC durante patamar de 120 minutos.

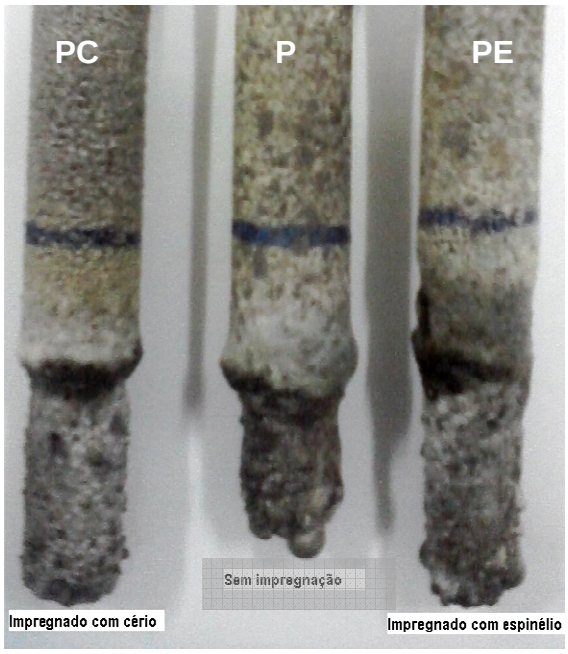


Figura 18: Corpos de prova após Ensaio de Finger Test a 1550ºC por 120 minutos. PC-Impregnado com cério, P-Padrão, sem impregnação, PE-Impregnado com espinélio.

Através de inspeção visual pode-se observar que os corpos de prova impregnados com solução portadora de espinélio e cério apresentaram desgastes similares. Por outro lado, o corpo de prova não impregnado apresentou o desgaste mais acentuado. Para obter o resultado com precisão, avaliou-se a taxa de desgaste dos corpos de prova através da medição do diâmetro inicial e diâmetro final, conforme Equação 9.

$$\Delta\phi = \left(\frac{\phi_0 - \phi_f}{\phi_0} \right) \times 100$$

Onde:

$\varnothing_0$: Diâmetro inicial da seção do corpo de prova (antes do ensaio)

$\varnothing_f$: Diâmetro final da seção do corpo de prova após desgaste (após o ensaio)

$\Delta\phi$: taxa de desgaste

Os resultados das taxas de desgaste, Tabela 4, indicam que o corpo de prova impregnado com a solução portadora de espinélio obteve maior resistência ao desgaste comparado aos materiais impregnado com cério e não impregnado. Esse resultado confirma os resultados de porosimetria de mercúrio no qual o corpo de prova impregnado com espinélio teve os poros abertos preenchidos pela cristalização do espinélio, minimizando assim a infiltração do gusa e escória e diminuindo a superfície de contato sólido-líquido, reduzindo a taxa de corrosão do refratário.

Tabela 4 – Taxa de desgaste dos corpos de prova sem impregnação e impregnados com Espinélio e Cério.

Corpos de prova	**Taxa de desgaste (%) Valor médio**
Sem impregnação – Padrão	24,55
Impregnado com solução portadora de espinélio - PE	17,42
Impregnado com solução portadora de cério - PC	20,51

5.3 ENSAIO DE ESCORIFICAÇÃO ESTÁTICO

Com o objetivo de avaliar microestruturalmente a interação da escória com o refratário foi realizado o ensaio de escorificação estático no forno Tammann. Nesses ensaios, cadinhos usinados com refratário Alfrax 75 TCE impregnados com Espinélio, Cério e não impregnados, foram submetidos à ação de escória de alto forno durante 2 horas a 1500ºC. A Figura 19 apresenta o aspecto das seções longitudinais dos cadinhos após os ensaios estáticos com ataque de escória.

a) **b)** **c)**

Figura 19 – Seção longitudinal dos corpos de prova após ensaio estático no forno Tammann. a)Impregnado com espinélio, b) Impregnado com cério, c) Sem impregnação .

Nas fotos pode se observar o desgaste acentuado causado pela escória no corpo de prova (sem impregnação), corroendo toda parede do cadinho. Já os corpos de prova impregnados com espinélio e cério tiveram um desgaste menos acentuado e similares.

5.4 ANÁLISES MICROESTRUTURAIS

Após os ensaios de escorificação estáticos foram retirados amostras da face quente dos cadinhos com objetivo de avaliar a interação do refratário com a escória. Através da técnica de microscopia eletrônica de varredura - MEV foi possível obter as imagens de composição no modo elétrons retro-espalhados (Back Scaterring Electron), análise qualitativa no modo EDS (Energy Dispersive Scanning) e mapeamento de raios-X dos elementos identificados pelo EDS.

As Figuras 20 e 21 apresentam as imagens da amostra refratária impregnada com solução portadora de espinélio. Pode-se observar os agregados de alumina e a presença de MgO e Al_2O_3, a partir da interface da escória, evidenciando o preenchimento do poro com o espinélio, promovendo a formação de uma barreira física e química resistente à penetração e dissolução pela escória.

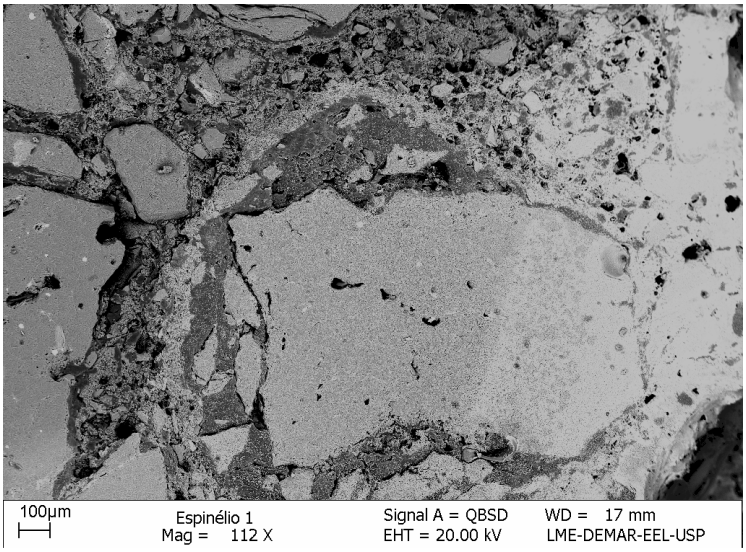


Figura 20 - Imagem da micrografia (MEV) da amostra impregnada com espinélio ampliado 112x.

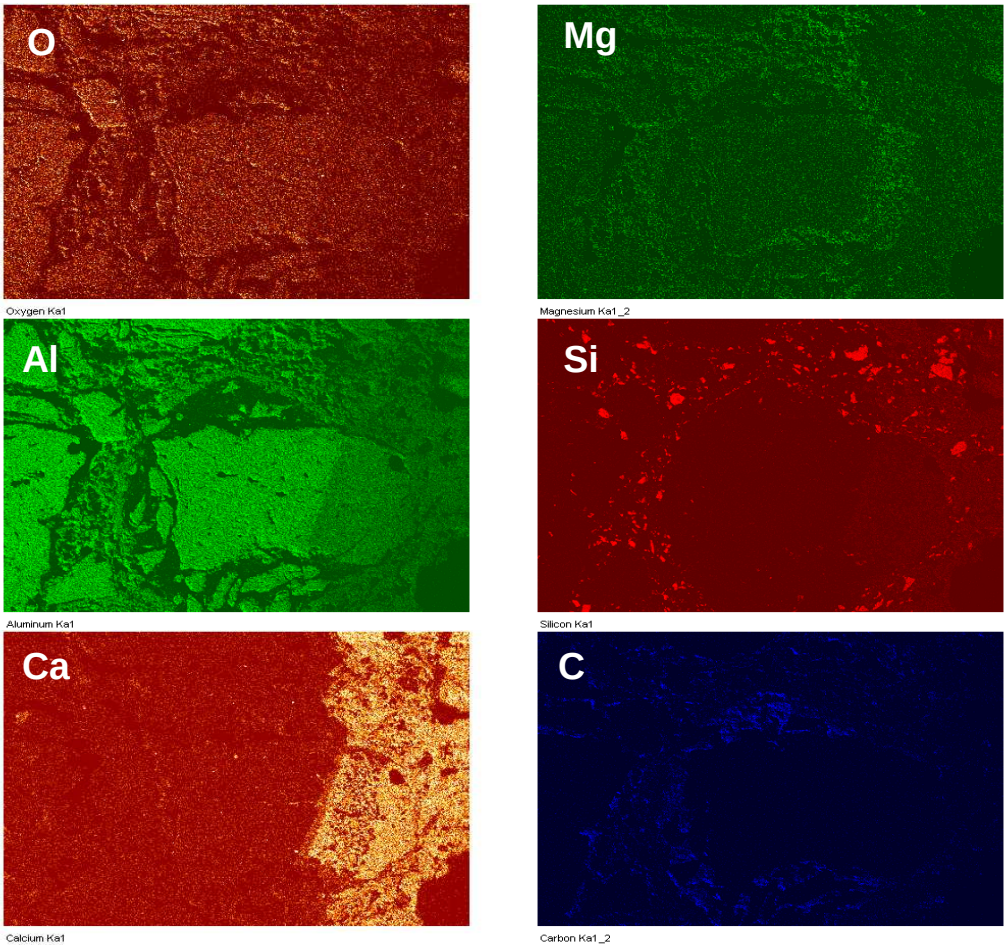
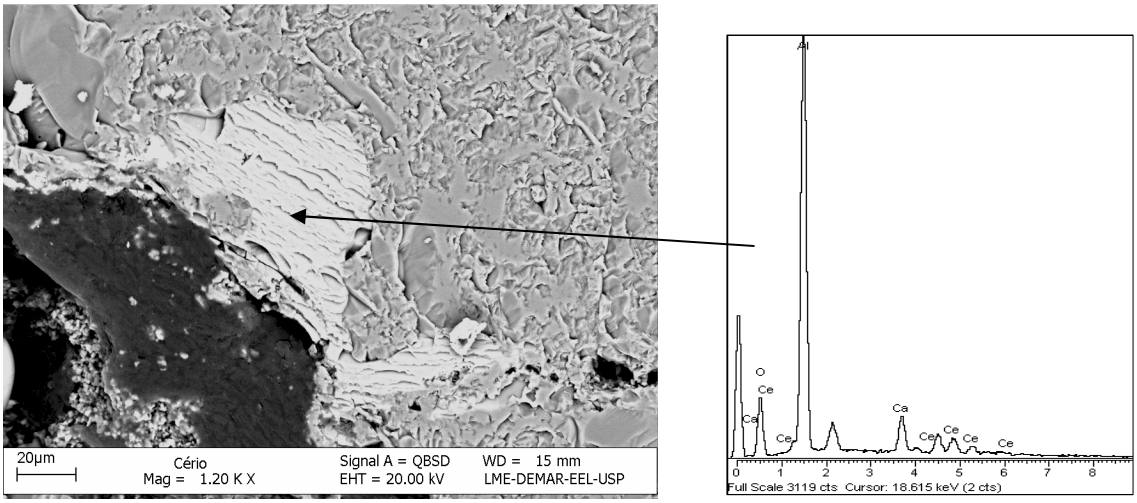


Figura 21 – Imagens de mapeamento por EDS da escória aderida na superfície do refratário impregnado com solução portadora de espinélio, após o ensaio estático de escorificação.

No mapeamento por EDS, apresentado na Figura 21 pode-se também observar o ataque da escória na interface do agregado de alumina e na matriz composta de carbono e espinélio.

A Figura 22 apresenta a microestrutura da amostra impregnada com óxido de cério, bem como a evidencia do preenchimento dos poros pela análise pontual de EDS.



a) b)

Figura 22 - Amostra impregnada com óxido de cério a) Imagem da micrografia (MEV) b) Análise elementar via EDS.

O mapeamento por EDS apresentado na Figura 22 mostra a impregnação da céria nos poros abertos do material, diminuindo a área de contato sólido-líquido e aumentando à resistência à corrosão do material, corroborando com os resultados obtidos por Justus (2004).

A Figura 23 ilustra o mapeamento por EDS realizado da amostra.

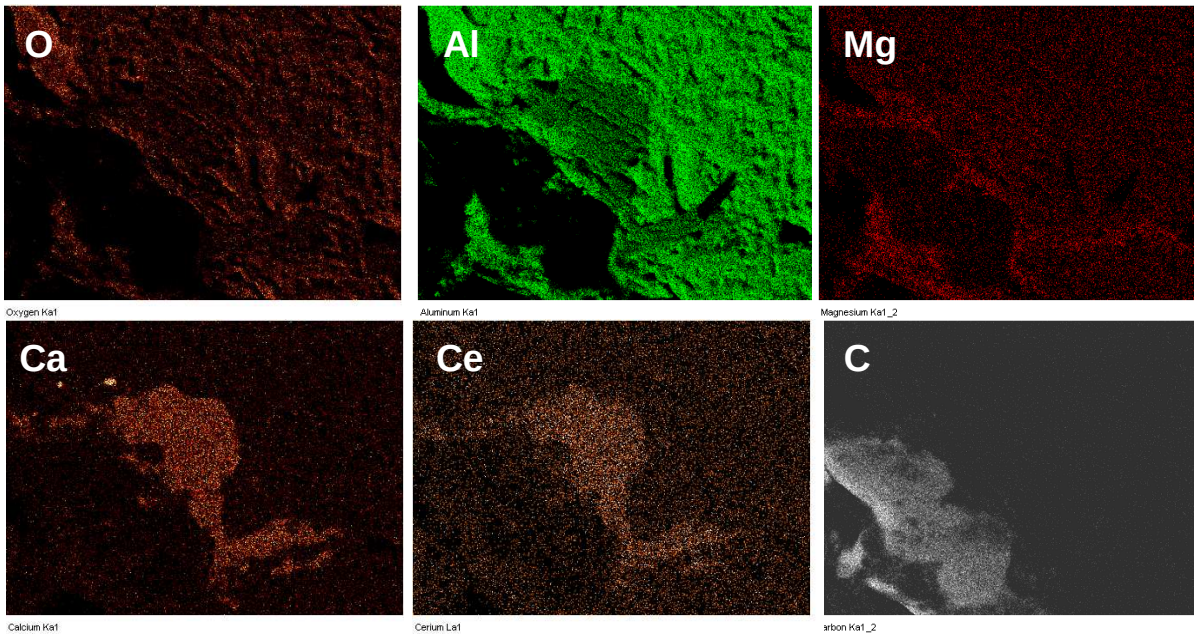


Figura 23 – Imagens de mapeamento por /Eds da escória aderida na superfície do refratário impregnado com solução portadora de cério, após o ensaio estático de escorificação.

A impregnação tende a preencher os poros vazios aumentando à resistência a corrosão, pois tende a diminuir a área de contato entre a superfície sólido líquido. Vernilli et. al (2003) apresentou em seu trabalho a alta resistência a corrosão que céria tem em relação a escória de modo que toda a matriz que envolve a partícula seja corroída e arraste a partícula.

Justus et. al (2005) mostrou que a técnica de impregnação do material ASCM com céria resulta em um aumento a resistência à corrosão em função do preenchimento dos poros abertos do material.

Os resultados do presente estudo compreendendo a impregnação com espinélio, com a grande vantagem de ser de mesma composição que o próprio material refratário e ser um material de menor custo quando comparado a céria.

6 CONCLUSÃO

Através dos resultados obtidos pode se concluir que ocorre a formação do espinélio $MgAl_2O_4$ em tratamentos térmicos acima de 500 ºC a partir de solução mista dos sais de magnésio e alumínio.

No entanto obtém-se cristalinidade do espinélio superior a 50% somente em tratamentos à temperaturas superiores a 900 ºC, por ser uma características termodinamicamente ativada a cristalização do espinélio e fortemente influenciada pela temperatura.

Além disso, o grau de cristalinidade altera significativamente a estabilidade do espinélio em relação a hidratação, pois foi observado que somente o material tratado a 1000 ºC, com cristalinidade em torno de 70%, não apresentou formação de fases hidratáveis quando na presença de água.

Desta forma pode-se conclui que existe uma forte relação entre temperatura de tratamento térmico, grau de cristalinidade e estabilidade do espinélio, o que pode impactar diretamente no desempenho do material.

Os resultados evidenciaram que é possível obter uma maior resistência a corrosão em materiais refratários resinados a base de Al_2O_3/SiC/C/$MgAl_2O_4$ utilizando a técnica de impregnação com solução precursora da fase espinélio $MgAl_2O_4$ comparado ao mesmo material somente sinterizado.

Apesar da inércia química da céria ser superior ao espinélio, os resultados de resistência a corrosão obtidos pela impregnação com o espinélio foram semelhantes aos resultados obtidos com a impregnação com céria, principalmente devido ao fato que mecanismos de desgaste são governados pela área de contato entre o meio e o refratário, haja visto que o espinélio é compatível com a composição básica do material refratário.

Em adição vale ressaltar que o espinélio possui um valor comercial significativamente menor quando comparada a terra rara (CeO_2).

REFERÊNCIAS

CALLISTER, W. **Ciência e engenharia de materiais uma introdução**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007. p319.

FUJI, et. al., Composition of Spinel Clinker for Teeming Ladle Casting Materials. In**:** **UNITECR 91 CONGRESS**, 2 ed. 1991, p.152-156.

GANESH I. et. al. An efficient $MgAl_2O_4$ spinel additive for improved slag erosion and penetration resistance of high-Al_2O_3 and MgO-C refractories. **Ceramics International,** v. 28, p. 245-253, 2002.

GONSALVES, G. E, et al. *Magnesia-Spinel Brick for Cement Rotary Kilns*, **American Ceramic Society Bulletin**, v. 72, n. 2, p.49-54, 1993.

HENDRAJAYA, R., et al., *Effects of Slag Compositions on the Oxidation Behavior of Silicon Carbide*. In: **UNITECR 97 CONGRESS**, New Orland, USA, 1997. p.871-877.

JUSTUS, S. M et. al. Post mortem study of Al_2O_3/SiC/C/$MgAl_2O_4$ ceramic lining used in torpedo cars. **Ceramic International,** v. 31, p. 897-904, 2005.

JUSTUS, S. M. **Estudos de prevenção da corrosão de refratários de Al_2O_3/SiC/C/$MgAl_2O_4$ empregados em carro torpedo.** 2004, 162 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

KURATA, K; MATSUI T; SAKAKI, S. Castable lining technique to bottom of teeming ladle. **Taikabutsu Oversea,** v.12, p. 29–39, 1992.

KO, Y. C. Role of spinel composition in the slag resistance of Al_2O_3-spinel and Al_2O_3-MgO castables. **Ceramics International** v. 28, p. 805-810, 2002.

LI, G. J., et al. A wet-chemical process yielding reactive magnesium aluminate spinel ($MgAl_2O_4$) powder. **Ceramic International** v. 27, p. 481- 489, 2001.

LUZ. A. P.; PANDOLFELLI, V. C. Review Article: Perfomance of the antioxidants in carbon containing refractories. **Cerâmica** v. 53, p. 334 – 344, 2007.

MATSUMOTO, O; ISOBE, T.; NISHITANI, T.; GENBA, T. **Alumina-spinel monolithic refractories**. US Patent 4 990 475, 1991.

SARPOOLAKY, H.; ZHANG S.; LEE, W. E.; Corrosion of high alumina and near stoichiometric spinels in iron-containing silicate slags. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, p. 293 – 300, 2003.

SAKO. E. Y. et. al. The impact of pre-formed and in situ spinel formation on the physical properties of cement-bonded high alumina refractory castable. **Ceramic International.** v. 36, p. 2079 – 2085, 2010.

SCHNABEL M. et. al. Spinel: In-Situ versus Preformed – Clearing the Myth. **Refractories Worldforum,** v.2, p. 87 -93, 2010.

SILVA, S. N, et al., Slag Attack in High Alumina Refractories Used in Torpedo Car. In: UNITECR 93 CONGRESS, São Paulo, Brazil, 1993. p.1365-1371.

TEMUUJIN, J. et al. Thermal formation of corundum from aluminium hydroxides prepared from various aluminium salts. **Indian Academy of Sciences. Bull Mater Sci**., v. 23, n. 4, p. 301-304, 2000.

VERNILLI, F. Jr, et al. Corrosion behavior in graphite refractories impregnates with ZrO_2 and CeO_2 carrying solutions. **ISIJ international,** v. 5, n. 12, p. 1871-1877, 2003.

ZHANG, Z; LI, N. Effect of polymorphism of Al_2O_3 on the synthesis of magnesium aluminate spinel. **Ceramics International.** v.31, p. 583-589, 2005.