

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

**DESENVOLVIMENTO DE MAGNÉSIA CÁUSTICA PARA
REVESTIMENTO DE AÇO ELÉTRICO**

FELIPE BENTO DE ALMEIDA

SÃO CARLOS -SP

2021

DESENVOLVIMENTO DE MAGNÉSIA CÁUSTICA PARA REVESTIMENTO DE AÇO ELÉTRICO

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, como requisito para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Victor Carlos Pandolfelli

São Carlos-SP

2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

Folha de aprovação

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, como requisito para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais, apresentado em 05/01/2021:

Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli, orientador
Universidade Federal de São Carlos

Paschoal Bonadia
RHI Magnesita

AGRADECIMENTO

Gostaria de agradecer aos membros da equipe de pesquisa e da equipe técnica e comercial da RHI Magnesita, no Brasil e no exterior, que foram muito solícitos em tudo que precisei no desenvolvimento do presente projeto. De forma especial, agradeço à minha supervisora e coorientadora, Tamara Mariana Guilherme Ribeiro, que me auxiliou durante todo o desenvolvimento do projeto, e a Gleiber Vinícius Assis Pereira, técnico de laboratório que me ajudou na coordenação e realização de todos os testes. Sem ambos, o projeto nunca teria sido concluído.

Agradeço ao meu orientador Victor Carlos Pandolfelli, que me ajudou a realizar a conversão do projeto industrial para o formato de um trabalho acadêmico, sempre atentando para os detalhes importantes para um trabalho de conclusão de curso e me ajudando e guiando nesse sentido.

Agradeço à coordenação de curso do DEMa UFSCar, que deu apoio e procurou informar e orientar da melhor maneira possível todos os alunos da engenharia de materiais nesta época de pandemia, transição para ensino EAD, e tantas incertezas.

Agradeço também a meus pais, familiares e amigos, que me apoiaram em tudo que precisei durante a elaboração deste trabalho.

Por fim, agradeço a Deus, que esteve sempre a meu lado e me deu forças para chegar até aqui.

RESUMO

Aços elétricos são ligas ferrosas com até 3,5% em massa de silício, e com concentrações de carbono na ordem de 20 ppm. São materiais com excelentes propriedades magnéticas, geralmente utilizados na fabricação de núcleos de transformadores, motores elétricos de pequeno e grande porte e medidores de energia. Durante seu processamento, o aço elétrico é laminado na forma de chapas. A seguir, o material é submetido a um tratamento térmico no qual o carbono em seu interior, inicialmente numa concentração de cerca de 0,2% em massa, é extraído. Também nessa etapa forma-se uma camada de sílica vítrea na superfície das chapas. A seguir, o material é revestido com uma suspensão de magnésia cáustica, sendo posteriormente enviado a um recozimento final, no qual a magnésia reage com a camada de sílica formada anteriormente, produzindo um filme de forsterita na superfície das chapas de aço. Esse filme desempenha uma série de funções importantes no produto final. Para que o filme de forsterita formado tenha as características adequadas à aplicação, a magnésia cáustica utilizada deve possuir uma série de propriedades em faixas específicas. No presente trabalho, verificou-se quais são as propriedades e as faixas de propriedades que uma magnésia cáustica deve possuir para ser utilizada nessa aplicação. Também buscou-se produzir uma magnésia cáustica que possuísse todas essas propriedades a partir de produtos da empresa de refratários RHI Magnesita. Além disso, buscou-se também fornecer o(s) produto(s) desenvolvido(s) para ser(em) testado(s) em fabricantes de aços elétricos, para verificar-se assim a possibilidade de se iniciar um fornecimento de material a esses fabricantes.

Palavras-chave: Aço elétrico. Aço silício. Revestimento. Óxido de Magnésio. Magnésia Cáustica.

ABSTRACT

Electric steels are ferrous alloys with up to 3.5 wt.% Silicon in its composition, and with carbon concentrations around 20 ppm. They are materials with excellent magnetic properties, generally used in the manufacture of transformer cores, small and large electric motors and electricity meters. During its processing, electric steel is rolled into slab shape. Then, the material is subjected to a heat treatment in which the carbon inside it, initially at concentrations around 0.2% by mass, is extracted. Also, in this stage, a vitreous silica layer is formed on the surface of the sheets. Then, the material is coated with a suspension of caustic magnesia, and sent to a final annealing, in which the magnesia reacts with the silica layer previously formed, producing a forsterite film on the surface of the steel sheets. This film performs several important functions in the final product. For the formed forsterite film to have the appropriate characteristics for the application, the caustic magnesia used must have a series of properties in specific ranges. In the present work, it was verified what are the properties and the ranges of properties that a caustic magnesia must have to be used in this application. We also sought to produce a caustic magnesia with all these properties from products of the refractory company RHI Magnesita. In addition, we tried to test the developed products in electric steel manufacturers, to verify the possibility of starting a supply of the material to these manufacturers.

Keywords: Electric Steel. Silicon Steel. Coating. Magnesium Oxide. Caustic Magnesia.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Curvas de magnetização de um material ferromagnético ideal e real	3
Figura 2 – Esquema de produção de aço elétrico	5
Figura 3 – Comportamento reológico tixotrópico de suspensões cerâmicas	10
Figura 4– Esquema do mecanismo anti-hidratação da sílica	16
Figura 5 – Esquema de geração de superfície durante a ruptura de um material ...	18
Figura 6 – Difusão por lacunas e por interstícios	20
Figura 7 – Início e momento intermediário do processo de difusão	21
Figura 8 – Ilustração do processo de sinterização	24
Figura 9 – Representação da retirada de elétrons do ferro por emissão de raios X e posterior transição de elétrons de camadas interiores do elemento, seguida por emissão de raios X característicos	34
Figura 10 – Esquema de detecção do equipamento Malvern	37
Figura 11 – Foto da suspensão em banho de gelo durante o teste de viscosidade	39
Figura 12 – Gráfico de reatividade do CARBFIN1	42
Figura 13 – Análise termogravimétrica do CARBFIN1	43
Figura 14 – Gráfico de reatividade da mistura 80% CARBFIN/ 20% CARBFIK	45
Figura 15 – Gráfico de reatividade do CARBFIN75	46
Figura 16 – Gráfico de variação de viscosidade de cada suspensão com o tempo	48
Figura 17 – Aspecto da suspensão ao final do teste para o CARBFIN75 e CARBFIN/CARBFIK	49

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Reações do carbono com hidrogênio e vapor d'água	6
Equação 2 – Reações do silício e ferro/silício com o vapor d'água, formando, respectivamente, sílica vítrea e faialita	6
Equação 3 – Oxidação do ferro	7
Equação 4 – Reação de formação da forsterita a partir de magnésia e sílica vítrea ..	8
Equação 5 – Equação da energia livre das interações de van der Waals	12
Equação 6 – Reação de hidratação da magnésia	14
Equação 7 – Reação de formação do ácido silicílico a partir da sílica aquosa	15
Equação 8 – Equação teórica para cálculo de energia superficial	18
Equação 9 – Fórmula do fluxo difusional em um regime estacionário de difusão ...	21
Equação 10 – Decomposição da magnesita em óxido de magnésio e dióxido de carbono	22
Equação 11 – Precipitação de brucita e sua calcinação para produção de MgO ..	23
Equação 12 – Equação de cálculo da energia de raios X para determinado elemento	34
Equação 13 – Equação de Planck	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparativo das composições químicas de diferentes magnésias utilizadas no revestimento de aços elétricos	26
Tabela 2 - Comparativo das propriedades físicas de diferentes magnésias utilizadas no revestimento de aços elétricos	28
Tabela 3 - Composição química de cada produto	40
Tabela 4 - Propriedades Físicas de cada produto	41
Tabela 5 - Atividade em ácido cítrico de cada produto	42
Tabela 6 - Viscosidade de suspensão das cáusticas em função do tempo	47

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA / REVISÃO DE LITERATURA.....	2
2.1	AÇOS ELÉTRICOS: PROPRIEDADES E PROCESSAMENTO.....	2
2.2	SUSPENSÕES CERÂMICAS.....	8
2.2.1	Produção de Suspensões Cerâmicas.....	9
2.2.2	Dispersantes.....	11
2.2.2.1	Dispersantes de Ação Eletrostática.....	12
2.2.2.2	Dispersantes de Ação Estérica.....	13
2.2.2.3	Dispersantes de Ação Eletroestérica.....	13
2.2.3	Anti-hidratantes.....	14
2.3	REATIVIDADE DE PÓS CERÂMICOS.....	17
2.3.1	Energia de Superfície.....	17
2.3.2	Difusão.....	19
2.3.3	Produção de Pós Reativos de MgO.....	22
2.4	PROPRIEDADES REQUERIDAS À MAGNÉSIA CÁUSTICA.....	25
2.4.1	Composição Química.....	25
2.4.2	Propriedades Físicas.....	27
2.4.2.1	Umidade/Grau de Hidratação e Perda ao Fogo.....	28
2.4.2.2	Atividade em Ácido Cítrico (CAA) e Distribuição de Tamanho de Partículas (DTP): Medidas da Reatividade do Material	29
2.4.2.3	Viscosidade de Suspensão.....	30
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
3.1	SELEÇÃO DAS CÁUSTICAS DA RHI MAGNESITA.....	31
3.2	TESTES REALIZADOS.....	33
3.2.1	Composição química.....	33
3.2.1.1	Fluorescência de Raios X (FRX)	33
3.2.1.2	Outros Tipos de Análise Química.....	35
3.2.2	Perda ao Fogo (PF)	36
3.2.3	Atividade em Ácido Cítrico (CAA)	36
3.2.4	Distribuição de Tamanho de Partículas (DTP)	37
3.2.5	Teste de Viscosidade.....	38
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
5	CONCLUSÕES.....	50
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	51
7	REFERÊNCIAS.....	52

1 INTRODUÇÃO

O aço elétrico, ou aço silício (em inglês, electrical steel, ou silicon steel) é uma liga ferrosa, com até 3,5% em massa de silício, e com quantidades de carbono da ordem de 20-200 ppm. É um material ferromagnético mole com ótimas propriedades eletromagnéticas, geralmente utilizado em núcleos de equipamentos para geração, distribuição e utilização de energia elétrica.

Durante seu processamento, o aço elétrico é geralmente moldado na forma de chapas, e passa por uma série de etapas de recozimento, até atingir as propriedades finais desejadas. Em uma dessas etapas, o material recebe um revestimento de magnésia cáustica, geralmente em suspensão, que, durante o recozimento final, reage com uma camada de sílica formada na superfície do aço em processos anteriores, produzindo um filme de forsterita, que deve revestir toda a chapa de aço. Esse filme desempenha uma série de funções importantes no produto final, tais como proteção contra corrosão e melhora de propriedades magnéticas, de modo que sua qualidade é crítica para a aplicação das chapas de aço.

Para se obter um filme de forsterita com adesão, espessura, resistência, e demais propriedades adequadas à aplicação, é necessário, entre outras coisas, utilizar-se uma magnésia cáustica com uma estreita faixa de propriedades.

O presente trabalho foi desenvolvido na empresa RHI Magnesita, líder global na produção de materiais refratários, na unidade localizada em Contagem, MG, e seus objetivos são:

- Entender quais propriedades de uma magnésia cáustica são críticas para se produzir um filme adequado de forsterita durante o processamento de um aço elétrico, e quais são as faixas necessárias/toleráveis para cada propriedade.
- Desenvolver uma magnésia cáustica adequada à aplicação a partir dos produtos da RHI Magnesita, uma vez que cáusticas para essa aplicação possuem valor agregado muito superior ao valor médio de venda de uma cáustica comum.

- Testar a magnésia cáustica desenvolvida no projeto em empresas produtoras de aço elétrico, procurando compará-la com o que já se é usado no mercado, e potencialmente iniciar um fornecimento desse material a alguma(s) dessa(s) empresa(s).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA / REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Aços Elétricos: Propriedades e Processamento

Os aços elétricos são ligas ferrosas com baixos teores de carbono, e até 3,5% em massa de silício. São materiais ferromagnéticos moles, ou seja, magnetizáveis com um baixo campo magnético, que retornam ao seu estado inicial com baixo magnetismo residual quando o campo é retirado (SILVEIRA, 2011). Essa classe de aços possui alta permeabilidade magnética, enquanto seu campo coercivo, que é o campo que deve ser aplicado para fazer o material retornar ao seu estado de magnetização inicial, é baixo.

A seguir são apresentadas duas curvas de magnetização (ou curvas de histerese) de materiais ferromagnéticos. À esquerda, temos um material ideal, sem magnetismo residual e que retorna ao seu estado inicial quando o campo magnético externo é removido sem a necessidade de aplicação de um campo coercivo. À direita, é mostrado o comportamento de um material real. Como é possível observar, quanto maior são o magnetismo residual e o campo coercivo, maior é a dificuldade e o gasto energético (representado pela área interna do gráfico) para se desmagnetizar o material.

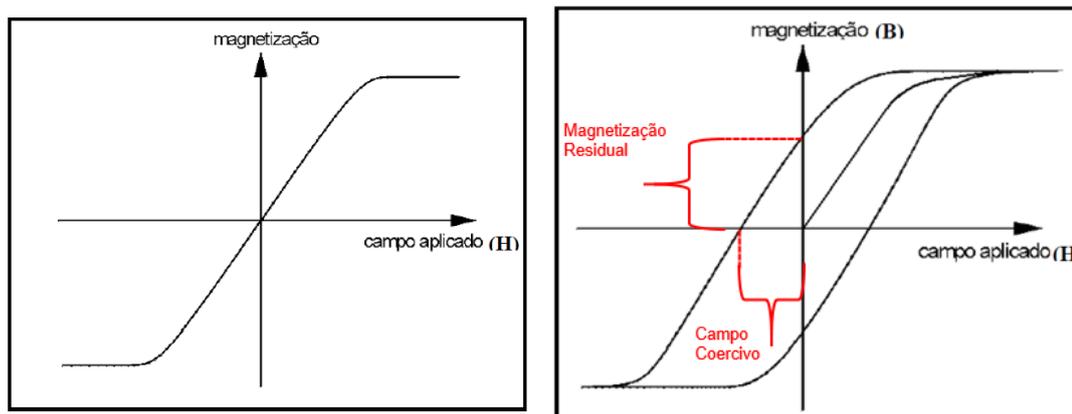


Figura 1: curvas de magnetização de um material ferromagnético ideal (à esquerda) e real (à direita). Fonte: [22], modificado.

Materiais com área interna do gráfico grande conservam melhor o magnetismo após a retirada do campo magnético externo, e são mais difíceis de se desmagnetizar. Geralmente, esses materiais são usados em aplicações que exigem a manutenção do campo magnético, como em ímãs permanentes. No caso dos aços elétricos, o comportamento gera uma curva com menor área interna, que torna possível magnetizar e desmagnetizar o material com um baixo campo externo, e gastando-se pouca energia no processo. Esses materiais são ideais para aplicações nas quais ele deve ser magnetizado e desmagnetizado repetidas vezes (SANTOS, 2008). Alguns exemplos dessas aplicações para as quais os aços elétricos são utilizados são em núcleos de equipamentos para geração, distribuição e utilização de energia elétrica (GIROTO, 2010).

Os principais fatores que influenciam nas propriedades magnéticas de um aço elétrico são a composição química e microestrutura das chapas. O tamanho de grão é um fator determinante nas perdas por histerese do aço e na permeabilidade magnética. Uma das fontes de perdas por histerese é a nucleação e aniquilamento dos domínios magnéticos nos contornos de grão. Portanto, as perdas por histerese são altas para grãos pequenos, onde existem mais contornos de grãos, e são mais baixas para grãos grandes. Por outro lado, as perdas por correntes parasíticas (ou correntes de Foucault) aumentam com o aumento do tamanho de grão, o que leva à necessidade de se obter um tamanho de grão ótimo.

A perda por histerese é menor para teores decrescentes de carbono (SANTOS, 2008). Altos teores de silício no material são responsáveis pelo aumento

da resistividade elétrica do aço, dificultando a condução de corrente elétrica, diminuindo assim as perdas por correntes parasíticas e facilitando o fluxo magnético. Desse modo, essa classe de aço não conduz energia elétrica, mas fluxo magnético, que circula no núcleo de equipamentos como geradores de energia, transformadores, motores elétricos etc. (GIROTO, 2010).

Os aços elétricos, de maneira geral, podem ser divididos em duas famílias (SILVEIRA, 2011):

- Aços elétricos de grão não-orientado (GNO): são aços elétricos sem textura induzida, utilizados em aplicações que exigem isotropia das propriedades magnéticas ao longo do plano da chapa. São usados principalmente em motores elétricos de pequeno e grande porte, reatores de lâmpadas e medidores de energia.
- Aços elétricos de grão orientado (GO): são aços elétricos produzidos de maneira a induzir textura cristalográfica do tipo $\{110\}\langle 001\rangle$, ou seja, quase a totalidade dos cristais que compõem a chapa têm seus planos $\{110\}$ paralelos à superfície da chapa, com a direção $\langle 001\rangle$ paralela à direção longitudinal da chapa. Sabe-se que a magnetização é mais fácil na direção $\langle 100\rangle$ e mais difícil na direção $\langle 111\rangle$ dos cristais de ferro α e que a textura cristalina tem, portanto, uma grande influência sobre as propriedades magnéticas destes materiais (SANTOS, 2008). Desse modo, ao induzir textura nas chapas conforme dito anteriormente, suas propriedades magnéticas se tornam anisotrópicas, sendo excelentes na direção longitudinal da chapa, mas inferiores nas demais direções. São principalmente utilizados em núcleos de transformadores, nos quais espera-se um excelente desempenho magnético das bobinas magnéticas no sentido circular da bobina, sem se preocupar com os demais sentidos.

A Figura 2 mostra um fluxograma com o processo geral de produção dos aços elétricos.

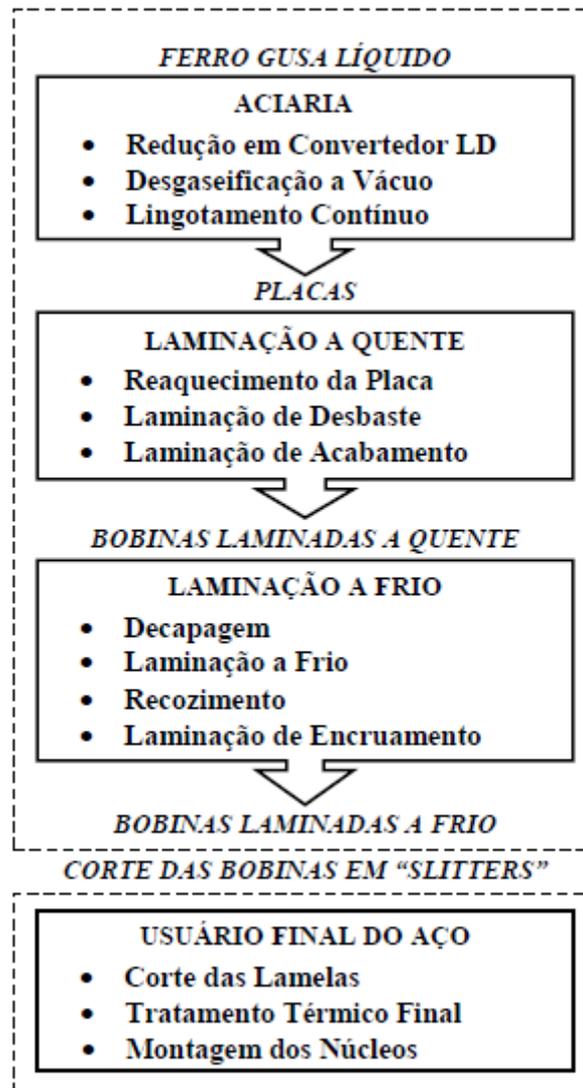


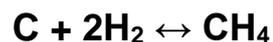
Figura 2: Esquema de produção de aço elétrico. Fonte: [22]

Inicialmente, é feito o ajuste da composição do aço elétrico ainda na aciaria, no processo de redução do ferro gusa, no qual oxigênio é injetado para reduzir-se a concentração de carbono no aço até cerca de 0,2% em massa. Nessa etapa também é adicionado o silício, até concentrações de 3-3,5% em massa, além de se efetuar processos de purificação no aço líquido, a fim de remover impurezas, como enxofre e nitrogênio. O material é então vertido numa esteira de lingotamento contínuo, onde se solidifica, e é moldado na forma de lingotes. Os lingotes são então levados para o processo de laminação à quente, no qual adquirem o formato de chapa. A seguir, é feita uma laminação à frio, visando encruar o material e reduzir o tamanho de seus grãos, preparando-o para o processo de recozimento que vem a seguir. Para os aços GO, a textura é induzida por uma combinação de

deformação a frio e recozimento controlados, com uma nova deformação de encruamento ao final (SANTOS, 2008).

Após a laminação, as chapas são enviadas para o primeiro recozimento pós-laminação, na etapa chamada descarbonetação. Nessa etapa, o produto é submetido a temperaturas entre 750-900 °C, em uma atmosfera de nitrogênio, hidrogênio e vapor d'água. O nitrogênio atua como gás inerte, carregando e diluindo os demais gases. O hidrogênio garante atmosfera redutora para as reações químicas. O vapor d'água atua como agente oxidante, sendo o responsável por oxidar e remover o carbono dentro das chapas de aço. Dependendo das condições, o hidrogênio também pode reagir com o carbono (GIROTO, 2010; SILVEIRA, 2011).

As reações responsáveis pela remoção do carbono nessa etapa são mostradas a seguir.



(1)

Fonte:[23]

Com as contínuas reações de remoção do carbono, este migra do interior para a superfície do material, e é extraído até atingir concentrações na ordem de 20 ppm.

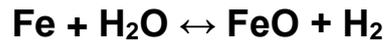
Juntamente com esse efeito, parte do silício no interior do produto também migra para a superfície e é oxidado. Dependendo da razão em massa H₂O/H₂ na atmosfera, o silício pode oxidar sozinho, formando uma camada de sílica vítrea que fica aderida na superfície das chapas, ou ferro e silício podem reagir juntos, formando uma camada cristalina de faialita, conforme mostrado a seguir (SILVEIRA, 2011).



(2)

Fonte:[23]

A formação de sílica vítrea costuma ocorrer a temperaturas entre 760-800 °C e com baixas razões de concentração em massa de H₂O/H₂ na atmosfera, geralmente de 0,17-0,25. Com temperaturas de até 840 °C e razões H₂O/H₂ entre 0,25-0,35 aproximadamente, a formação de faialita é predominante. Para razões H₂O/H₂ maiores que 0,4, o ferro pode chegar a oxidar sozinho, de acordo com a equação a seguir (SILVEIRA, 2011).



(3)

Fonte:[23]

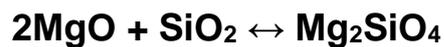
Nesse caso, um filme poroso de óxido de ferro é formado na superfície das chapas. Tanto a formação da camada de faialita quanto a de óxido de ferro são indesejadas, uma vez que prejudicam as propriedades magnéticas da peça. As condições de reação devem ser ajustadas, portanto, de modo a maximizar a reação de produção da camada de sílica vítrea, e minimizar as demais. Apesar disso, os produtores de aço elétrico geralmente utilizam condições de descarbonetação de 760-800 °C e razão H₂O/H₂ de 0,2-0,3, o que promove um processo mais rápido e econômico. É interessante ressaltar que, com a formação da camada de sílica vítrea, a remoção do carbono é reduzida até cessar, uma vez que a sílica é impermeável à migração do carbono para a superfície da chapa. A maior parte da descarbonetação ocorre, portanto, no início do recozimento, quando a camada de sílica vítrea ainda está em formação. Devido a esse fator, a formação de faialita em baixas quantidades pode ser desejável, uma vez que a camada de faialita é permeável à passagem do carbono e, portanto, diferente da sílica vítrea, não bloqueia a migração do elemento (GIROTO, 2010).

Após a descarbonetação, o material já com a camada de sílica vítrea formada na superfície recebe a aplicação de uma suspensão de óxido de magnésio, ou magnésia (MgO), geralmente numa proporção em massa próxima de 90% água e 10% de MgO, além de conter outros aditivos, como agentes de suspensão e anti-hidratantes. A magnésia deve ser em formato de pó, para garantir alta reatividade, e a suspensão deve ser preparada a baixas temperaturas, geralmente abaixo de 8 °C, para evitar a hidratação do material (SILVEIRA, 2011). Esses fatores serão

discutidos nas próximas seções.

Após a aplicação, as chapas vão para uma estufa para a secagem da suspensão (a temperaturas entre 200-300 °C), de modo a só restar a magnésia em pó uniformemente distribuída na superfície das chapas de aço ao final. Depois, o material é bobinado e encaminhado ao recozimento final, no qual a bobina é submetida a temperaturas na ordem de 1200 °C por tempo superior a 10 horas, podendo chegar a dois ou três dias.

As funções da magnésia incluem: manter as chapas da bobina separadas sem aderir umas às outras durante o recozimento final, uma vez que o material é bobinado; ajudar com a retirada de nitrogênio e enxofre de dentro do aço; e formar uma camada de forsterita por meio da reação no estado sólido com a camada de sílica vítrea, conforme indicado abaixo (SILVEIRA, 2011).



(4)

Fonte:[23]

As funções do filme de forsterita formado incluem: isolar eletricamente as camadas da bobina formada com as chapas de aço, garantindo assim um correto desempenho magnético; proteger contra oxidação e intemperismos externos; e melhorar as propriedades magnéticas do aço. Esse último fator é garantido pela diferença de coeficientes de expansão entre o aço ($15 \times 10^{-6}/\text{K}$) e a camada superficial de forsterita ($11 \times 10^{-6}/\text{K}$), que gera uma tensão no substrato, dificultando assim o fenômeno da magnetostrição, ou deformação física do material devido à aplicação de um campo magnético, que é responsável por perdas e ruídos magnéticos (SILVEIRA, 2011).

2.2 Suspensões Cerâmicas

Devido ao alto ponto de fusão dos materiais cerâmicos, exceto em algumas situações muito específicas, torna-se economicamente inviável processar esses materiais por um processo de fusão, como comumente se é feito com materiais

metálicos ou poliméricos. Desse modo, a grande maioria dos produtos cerâmicos é produzido a partir do processamento de pós cerâmicos, no qual o pó é conformado por algum processo no formato de produto desejado, e a seguir passa por um processo de queima a altas temperaturas para sinterizar as partículas que compõem o corpo à verde (nome dado ao produto antes da queima, que ainda possui baixa resistência mecânica, uma vez que as partículas cerâmicas ainda não estão consolidadas), transformando-o em um produto consolidado e com alta resistência mecânica. Dentre os diferentes métodos de se processar esses pós estão: prensagem (método a seco); produção de massa plástica para processos como moldagem plástica, extrusão, etc. (pequenas quantidades de água misturadas ao pó cerâmico); e produção de suspensões (grandes quantidades de água adicionadas ao pó cerâmico) (RODRIGUES; LEIVA, 2014).

A partir de uma suspensão cerâmica, pode-se desenvolver processos como colagem de barbotina, colagem de fita, ou, como no caso desse trabalho, deposição de filmes da suspensão cerâmica.

Esta seção tratará dos principais aspectos ligados à produção de suspensões cerâmicas.

2.2.1 Produção de Suspensões Cerâmicas

Ao realizar-se a mistura de pós cerâmicos com grandes quantidades de água (geralmente superiores a 70% em massa), produz-se uma suspensão cerâmica, também chamada de barbotina.

As suspensões cerâmicas em geral têm comportamento reológico tixotrópico (VITALI; GIORGINI, 2019). Isso significa que, aplicada uma taxa de cisalhamento na suspensão, sua viscosidade tende a se reduzir com o tempo até se estabilizar. Com a retirada dessa taxa de cisalhamento, a viscosidade da suspensão tende a retornar ao seu estado inicial. O comportamento é exemplificado na Figura 3.

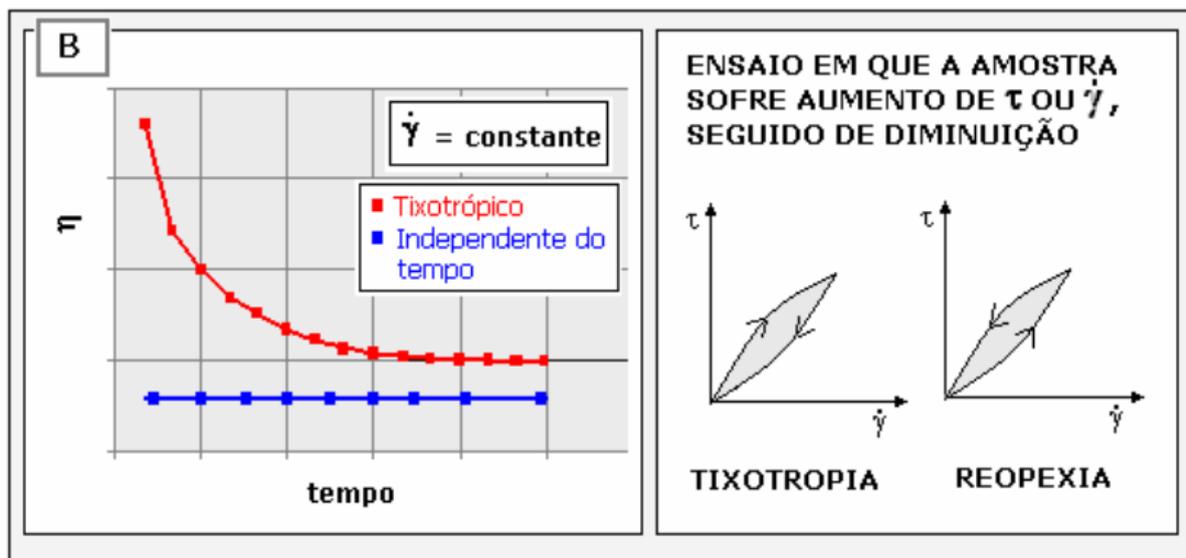


Figura 3: Comportamento reológico tixotrópico de suspensões cerâmicas. Fonte: [3]

A viscosidade e comportamento reológico de uma suspensão cerâmica são funções: da composição química do pó cerâmico utilizado; da razão água/pó cerâmico, havendo uma diminuição na viscosidade, e uma aproximação de um comportamento newtoniano (ou de viscosidade constante) para teores crescentes de água; do tamanho das partículas de pó cerâmico, sendo que partículas menores em geral produzem suspensões com viscosidades menores; e também da adição de outras substâncias, conforme será discutido a seguir (ARAÚJO; NASCIMENTO, 2007; VITALI; GIORGINI, 2019).

Na suspensão, é desejável que as partículas do pó cerâmico fiquem distribuídas da maneira mais uniforme possível no líquido, garantindo homogeneidade de propriedades ao produto final feito a partir dessa suspensão. Porém, alguns problemas podem aparecer ao se efetuar essa simples adição de pós cerâmicos à água.

Primeiramente, as partículas primárias do pó cerâmico podem aderir umas às outras em presença de água, formando aglomerados que levam tanto à uma piora na homogeneidade da barbotina e aumento de sua viscosidade quanto à decantação do material, que deixa de se manter disperso no líquido e vai para o fundo do recipiente, impedindo ou dificultando muito seu processamento, ou ainda também levando à heterogeneidade de propriedades no material final.

Além disso, dependendo da natureza do pó cerâmico utilizado, o material pode

sofrer hidratação ao entrar em contato com a água, produzindo um material hidratado, o que gera um aumento na viscosidade da suspensão, uma vez que se tem menos água líquida disponível, já que parte dela foi convertida em água de hidratação. Essa hidratação pode também gerar outros problemas, dependendo de cada processo.

Para resolver esses problemas, alguns compostos químicos são adicionados à barbotina em pequenas quantidades, sendo chamados de aditivos. Os aditivos destinados a resolver os problemas de aglomeração e hidratação do material são, respectivamente, dispersantes e anti-hidratantes. Cada uma dessas classes de aditivos será discutida a seguir. Vale a pena citar que existem outros tipos de aditivos, usados para resolver problemas específicos que uma determinada suspensão possa apresentar, tais como ligantes (para flocular o material e aumentar sua resistência à verde), lubrificantes, antiespumantes (em casos em que a produção da barbotina leva à formação indesejada de espumas), entre outros. Porém esses dois tipos aqui descritos são os mais importantes para o presente trabalho.

2.2.2 Dispersantes

Quando partículas de mesma constante dielétrica estão distribuídas em um meio de constante dielétrica distinto das partículas, uma força de van der Waals atrativa entre as duas partículas surge. Essa força se deve à presença de dipolos permanentes nas partículas, que se atraem mutuamente (Keesom interaction); ou à presença de dipolo permanente em uma das partículas, que induz um dipolo momentâneo na partícula vizinha, gerando atração (Debye interaction); ou ainda mesmo quando não existem dipolos permanentes, uma vez que dipolos momentâneos podem surgir nas partículas devido à distribuição momentânea de seus elétrons, induzindo dipolo em uma partícula vizinha e gerando atração (London interaction). Esta última interação é a responsável primária pela atração de van der Waals para a maioria das partículas, mesmo nos casos de materiais apolares (RADSICK, 2007).

Essa atração pode ser descrita a partir da equação de energia livre das interações de van der Waals (W) descrita a seguir.

$$W = \frac{-AR}{12D}$$

(5)

Fonte: [16]

“R” diz respeito ao diâmetro médio das partículas envolvidas, e “D” representa a distância de separação entre elas. “A” é a chamada constante de Hamaker, relacionada às propriedades dielétricas de um conjunto tipo de partículas/ meio em que elas estão inseridas. Por exemplo, o valor de “A” para a alumina em meio aquoso é de $400-670 \times 10^{-18} \text{J}$ (RADSICK, 2007).

Devido a esse fato, partículas cerâmicas em suspensão em meio aquoso tendem a se atrair e se aglomerar, gerando problemas com falta de homogeneidade, alta viscosidade da suspensão ou decantação dos aglomerados, que não permanecem em suspensão e dificultam/impedem o processamento da barbotina.

Para poder se aplicar uma suspensão cerâmica nos processos descritos anteriormente, deve-se impedir essa aglomeração e garantir que as partículas cerâmicas irão permanecer dispersas e em suspensão no líquido. Para isso, são incorporados aditivos em pequenas quantidades, chamados dispersantes.

Os dispersantes têm basicamente três tipos de atuação: eletrostática, estérica, e eletroestérica.

2.2.2.1 Dispersantes de Ação Eletrostática

As partículas cerâmicas em suspensão aquosa possuem um grande número de grupos hidroxil (OH) em sua superfície, devido à interação com a água. Também existirão na superfície da partícula cargas positivas e negativas, levando à uma carga total líquida da partícula. Para baixos pHs, cargas positivas costumam prevalecer, gerando uma carga total líquida positiva. Para pHs altos, a prevalência é de cargas negativas. Para um pH específico, conhecido como ponto isoelétrico, as cargas positivas e negativas se apresentam em mesma quantidade, gerando uma carga total zero na partícula.

A adição de sais que, em solução, liberem contra-íons (íons de carga oposta à das partículas da suspensão) faz com que esses contra-íons formem uma nuvem ao

redor das partículas com cargas positivas ou negativas, fazendo com que essas partículas aparentem ser eletricamente neutras a grandes distâncias de separação. A concentração desses contra-íons tende a diminuir conforme se afasta da superfície da partícula.

Ao se aproximar duas partículas rodeadas por nuvens de contra-íons, o número de contra-íons entre elas vai aumentar, levando a um aumento da energia livre do sistema. Esse aumento produz uma força repulsiva entre as partículas, que pode superar as forças atrativas de van der Waals. Adicionando-se mais sais (ou seja, mais contra-íons), o efeito de repulsão a longas distâncias pode ser convertido em repulsão a curtas distâncias, produzindo uma suspensão com baixa atração entre as partículas (RADSICK, 2007).

Esses sais são dispersantes de ação eletrostática, e garantem a manutenção das partículas em suspensão, sua homogeneidade e viscosidade adequada.

2.2.2.2 Dispersantes de Ação Estérica

Outra possibilidade é adicionar-se moléculas lineares grandes à suspensão, que se adsorvem e se ligam às cargas na superfície das partículas por meios físicos ou químicos. Essas moléculas lineares tendem a rodear a partícula. Quando duas partículas são aproximadas, a uma distância igual duas vezes o comprimento da molécula linear estendida, as moléculas na superfície de ambas as partículas começam a se contrair para reduzir sua energia livre. Qualquer redução na distância das partículas automaticamente aumentará a energia do sistema e criará uma força repulsiva entre as partículas, devido ao impedimento estérico. Novamente, tem-se uma suspensão com baixa atração entre as partículas. O comprimento de cadeia das moléculas usadas nessa aplicação é uma das variáveis que vão determinar a capacidade de repulsão do aditivo (RADSICK, 2007).

2.2.2.3 Dispersantes de Ação Eletroestérica

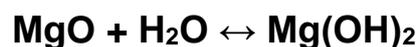
Dispersantes eletroestéricos combinam os dois mecanismos de dispersão relatados anteriormente, ao mesmo tempo formando uma nuvem de contra-íons na superfície da partícula e ocultando sua carga, como também sendo uma molécula linear grande que mantém outras partículas afastadas pelo efeito estérico. O mais comum

é usar-se esse tipo de dispersante.

2.2.3 Anti-hidratantes

Dependendo da composição química da partícula cerâmica da suspensão, o material pode sofrer diferentes reações com água, formando hidróxidos, moléculas hidratadas e outros tipos de substâncias. Como esse processo pode variar bastante dependendo da composição do pó cerâmico, a discussão aqui desenvolvida será feita sobre suspensões de MgO, uma vez que esse é o tipo de suspensão de interesse para este trabalho.

O óxido de magnésio tende a reagir com a água formando hidróxido de magnésio, ou brucita (Mg(OH)₂). A reação é descrita a seguir.



(6)

Fonte:[25]

Essa reação tende a ocorrer em suspensões de MgO, ou mesmo em massas e concretos refratários de MgO, que recebem a adição de água. A velocidade de reação e taxa de formação de brucita vão depender das quantidades relativas de água e MgO, da temperatura, do tempo em que o contato entre o material cerâmico e a água é mantido, e da reatividade do MgO (a reatividade de pós cerâmicos será melhor discutida na seção seguinte) (FINI et al., 2020; STEGER, 1974).

Essa hidratação pode levar ao trincamento de estruturas consolidadas de MgO, uma vez que ocorre uma expansão de cerca de 2,5 vezes no material, devido às diferenças de densidade entre o MgO (3,5 g/cm³) e o Mg(OH)₂ (2,4 g/cm³) (FINI et al., 2020). Além disso, ela pode levar à liberação da água estrutural da brucita quando o material é aquecido, o que pode ser problemático, dependendo do tipo de processamento e queima que são realizados com o produto.

Ao mesmo tempo, para algumas aplicações, tais como a produção de concretos refratários, um pouco de formação de brucita é desejado, para permitir a aderência e endurecimento (“pega”) do material. Ainda assim, hidratação excessiva se torna problemática, e essa reação deve, portanto, ser controlada (FINI et al., 2020).

Existem diversos modos de se controlar a hidratação de um pó de óxido de magnésio em suspensão. Uma delas é controlando-se a temperatura e tempo de contato da magnésia com a água. Essa opção é mais comumente utilizada para suspensões de MgO produzidas para a aplicação específica de revestimento de chapas de aço elétrico. Quanto maior a temperatura da suspensão, e maior o tempo de contato MgO-água, maior será o processo de hidratação, devido à maior cinética de reação. Para se evitar a hidratação de MgO usado em suspensões para revestimento de aços elétricos, a temperatura da suspensão deve ser mantida inferior a 25°C (WRIGHT; MURPHY, 1993) e o tempo de contato do particulado com a água deve ser de no máximo 10 minutos para uma magnésia altamente reativa, e 30 minutos para uma magnésia pouco reativa (STEGER, 1974).

Outra maneira de se evitar essa hidratação é adicionando substâncias à suspensão que atuem retardando/impedindo a reação de hidratação. Esses são os chamados anti-hidratantes.

Várias substâncias têm ação anti-hidratante nas suspensões de MgO, cada uma por um mecanismo diferente. Por exemplo, o lactato de alumínio age como agente quelante, levando à formação de camadas “hydrocalcite-like” ($[\text{Mg}_x\text{Al}_y(\text{OH})_{2x+2y}](\text{CO}_3)_{y/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$), que inibem a hidratação do MgO (FINI et al., 2020). Já o ácido cítrico age formando uma camada insolúvel de citrato de magnésio na superfície das partículas de MgO, inibindo assim a hidratação (SALOMÃO; PANDOLFELLI, 2011).

Uma vez que existem diversas substâncias com diversos mecanismos anti-hidratantes, foge do escopo do presente trabalho fazer uma revisão de todas as possibilidades. Por isso, será dado um foco para a sílica (SiO_2), uma vez que ela é o anti-hidratante mais comum utilizado em suspensões de MgO para revestimento de aço elétrico.

Em contato com MgO e água, em altos pHs (10-12), devido à presença da magnésia, a sílica tende a se dissolver e formar ácido silicílico ($\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq})$), de acordo com a reação apresentada a seguir.



(7)

Fonte:[25]

O ácido silícico, por sua vez, é atraído para uma pequena camada de brucita que começa a se formar na superfície das partículas de magnésia, formando uma camada amorfa de magnésia-sílica-hidrato (M-S-H) na superfície das partículas de MgO. Essa camada M-S-H tem baixa solubilidade em água em ambientes alcalinos, além de ser hidrofóbica, barrando assim o contato do MgO com a água, consequentemente evitando sua hidratação (SOUZA et al., 2014). A Figura 4 ilustra o processo descrito anteriormente.

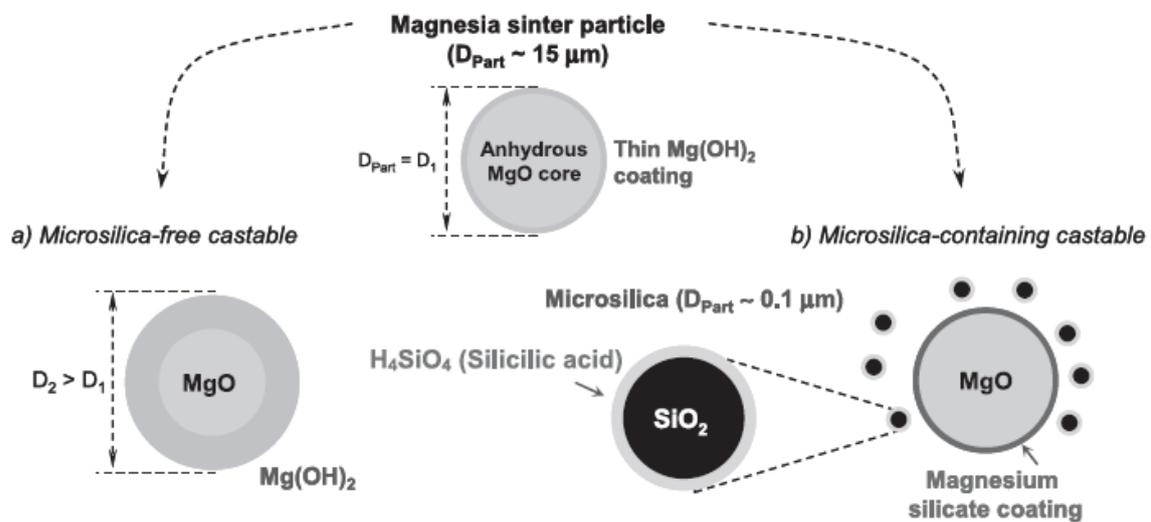


Figura 4: Esquema do Mecanismo Anti-Hidratação da sílica. Fonte: [25]

A sílica utilizada para essa aplicação em geral possui tamanho de partícula pequeno, aumentando sua reatividade, conforme será discutido na seção seguinte. As sílicas usadas podem ser sílica ativa (silica fume), sílica coloidal (suspensão aquosa de sílica amorfa com partículas da ordem de alguns nanômetros), microsilica (sílica com partículas inferiores a 0,1 µm), entre outras.

Em conjunto com a sílica, pode ser adicionado à suspensão também um reagente fosfatado, geralmente P_2O_5 (pentóxido de fósforo, ou anidro fosfórico). Esse reagente auxilia na dissolução da sílica e formação do ácido silícico, e, portanto, ajuda no processo de prevenção de hidratação. Isso é feito uma vez que a presença de sílica e anidro fosfórico em conjunto em suspensão a altos pHs leva à formação de ligações do tipo Si-O-P, mais fáceis de serem hidrolisadas se comparadas com as ligações Si-O da sílica pura. Uma vez que a hidrólise dos materiais é facilitada,

também fica mais fácil de se formar o ácido silicílico e de dar prosseguimento ao mecanismo anti-hidratante. Dessa forma, o mecanismo de prevenção de hidratação da sílica é melhorado pela adição do pentóxido de fósforo (SOUZA et al., 2014).

2.3 Reatividade de Pós Cerâmicos

A reatividade de um pó cerâmico, ou a sua tendência a reagir em determinados processos e reações físico-químicas, é função de vários fatores. O primeiro fator diz respeito à composição química do material, seu grau de pureza e interação com os demais reagentes. Em relação à composição química, cada reação deve ser estudada de maneira específica. Graus de pureza maiores em geral levam a reatividades maiores, exceto em casos particulares, como por exemplo usando aditivos que agem como catalisadores de reação. A interação do pó cerâmico com os demais reagentes pode ser descrita por fatores como grau de molhamento, para reagentes líquidos, grau de difusão para o interior do material, no caso de reagentes gasosos, ou grau de compatibilidade de interface, no caso de outro reagente sólido.

Em todos os casos, fixado um par pó cerâmico/reagente específico, a reatividade do material ainda é função do tamanho de partículas desse pó cerâmico.

Como no presente trabalho, tanto o material do pó cerâmico quanto o outro reagente já estão definidos (respectivamente, MgO e sílica vítrea formada sobre a chapa de aço), o foco será estudar como a reatividade desse pó de MgO varia com seu tamanho de partícula.

2.3.1 Energia de Superfície

Energia de superfície é a energia necessária para se criar uma unidade de área superficial em um sólido. Uma vez que os átomos da superfície de um sólido, ao contrário dos átomos de seu interior, não estão com o número de ligações completas, isso faz com que esses átomos possuam uma maior energia. Em cálculos teóricos, a diferença de energia entre os átomos do interior de um sólido e os átomos de sua superfície representa a energia de superfície, conforme mostrado pela equação a seguir (RUBAN; SKRIVER, 2002).

$$\gamma = \frac{1}{N_s} (E^{\text{surf}} - E^{\text{bulk}}) \quad (8)$$

Fonte: [19]

Como é possível observar, a energia superficial “ γ ” é dada pela diferença de energia de uma dada área de superfície (E^{surf}) e da energia de uma região equivalente no interior do material (E^{bulk}) dividida por “ N_s ”, que pode ser dado tanto em número de átomos quanto em área de superfície. A unidade de “ γ ” é, portanto, J/átomo ou J/m². Idealmente, desconsiderando perdas e dissipações, a energia gasta para romper as ligações químicas entre os átomos que compõem um sólido, por exemplo durante sua fratura, fica toda armazenada na nova superfície que foi gerada no sólido, em forma de energia de superfície.

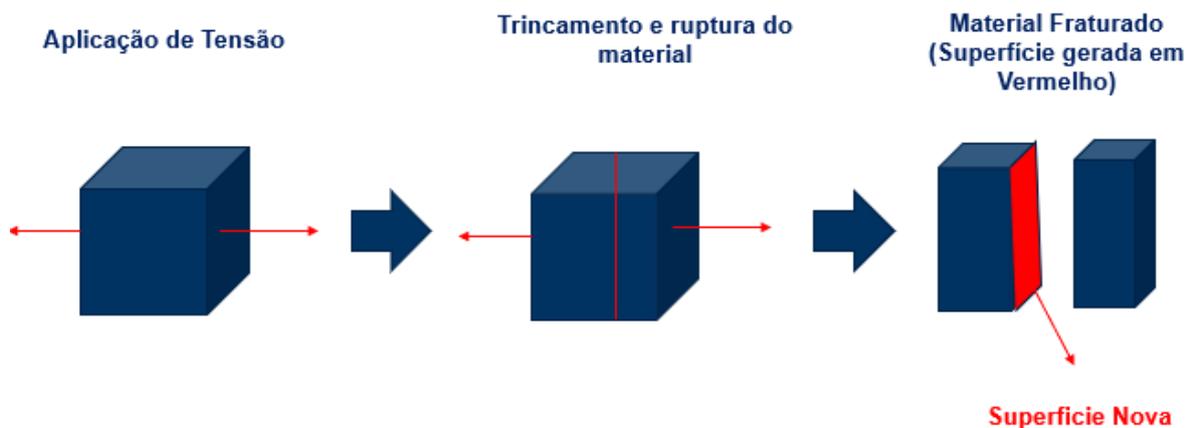


Figura 5: Esquema de geração de superfície durante a ruptura de um material

O método padrão para se medir energia superficial é por meio do teste de ângulo de contato. Utilizando-se dois líquidos diferentes, com tensões superficiais conhecidas, e medindo-se o ângulo de molhamento de cada líquido na superfície do sólido investigado, a sua energia de superfície pode ser calculada (ISO 19403-2, 2017).

A partir da discussão anterior, é possível tirar conclusões a respeito da reatividade de um determinado material em função de sua área superficial. Para uma mesma quantidade de material, quanto maior for a sua área superficial, maior será sua energia de superfície absoluta, já que esta é dada em função da área de superfície

do material. Portanto, tanto maior será a energia total de um material quanto maior for sua área superficial. Levando em consideração que os sistemas físico-químicos sempre tentam atingir o menor estado energético possível, materiais com área superficial elevada, e, portanto, com maior quantidade de energia de superfície tendem a ser mais instáveis termodinamicamente, e, por consequência, mais reativos.

É por essa razão que, em diversos processos industriais, certos materiais são moídos até se tornarem grânulos pequenos, agregados ou pós. A área superficial de um pó de determinado material pode chegar a ser milhões de vezes maior do que a de uma mesma quantidade de material em forma de um corpo sólido. Desse modo, o material em forma de pó é muito mais reativo que em forma de corpo sólido, garantindo uma maior velocidade de reação e taxa de conversão para processos físico-químicos.

Vale a pena explicar a relação entre área superficial e tamanho de partículas de um material em pó. Conforme é feita a moagem do material, o número de partículas aumenta, uma vez que uma partícula é fraturada em outras duas ou mais, como ilustrado na Figura 5. Por outro lado, uma vez que a quantidade total de material se mantém a mesma, o tamanho de cada partícula é reduzido, conforme a moagem é efetuada. Tem-se, portanto, que o aumento da área de superfície de um material tem relação inversa com o tamanho de partícula dele. Ou seja, quanto maior a área superficial de um determinado material/pó, menor é seu tamanho de partícula médio (DUBOIS et al., 2010).

2.3.2 Difusão

Outra maneira de se explicar a alta reatividade de pós com tamanho de partícula reduzido (pós finos) é pelo conceito de difusão.

A difusão é o transporte de matéria através de movimentos atômicos. Tais processos podem ocorrer no interior de um sólido, assim como de sua interação com um líquido, gás, ou outro sólido. A quase totalidade das reações químicas e boa parte dos processos físicos ocorrem por métodos difusionais (CALLISTER; RETHWISCH, 2012). Do ponto de vista atômico, a difusão é simplesmente a mudança de posição passo a passo de um átomo na rede cristalina de determinado sólido. Essa mudança pode ser feita por lacunas ou por interstícios. Na difusão por

lacunas, o átomo tende a se mover para uma lacuna da rede cristalina, que consiste em um defeito gerado pela falta de um átomo em determinada posição da rede cristalina. Já na difusão por interstícios, um átomo menor tende a se mover pelos espaços entre os átomos maiores que compõem a rede cristalina, espaços estes denominados interstícios. A Figura 6 mostra os dois mecanismos.

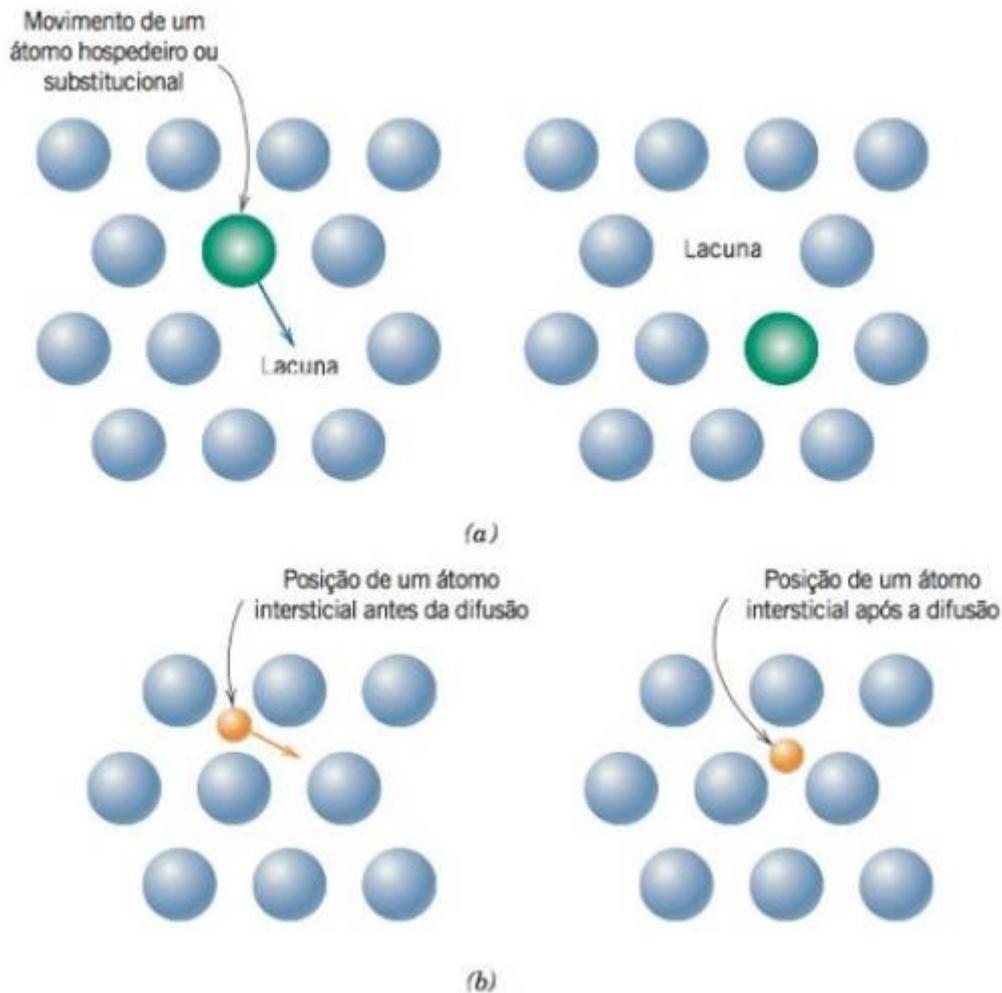


Figura 6: Difusão por lacunas (a) e por interstícios (b). Fonte: [6]

A difusão se baseia no transporte de átomos de uma região onde eles estão mais concentrados para uma região onde sua concentração é menor, até que as concentrações se igualem, formando-se então um novo composto, no caso de reações químicas, ou uma nova estrutura física, no caso de processos físicos. A figura 7 mostra como exemplo de processo de difusão a reação de dissolução entre cobre e níquel.

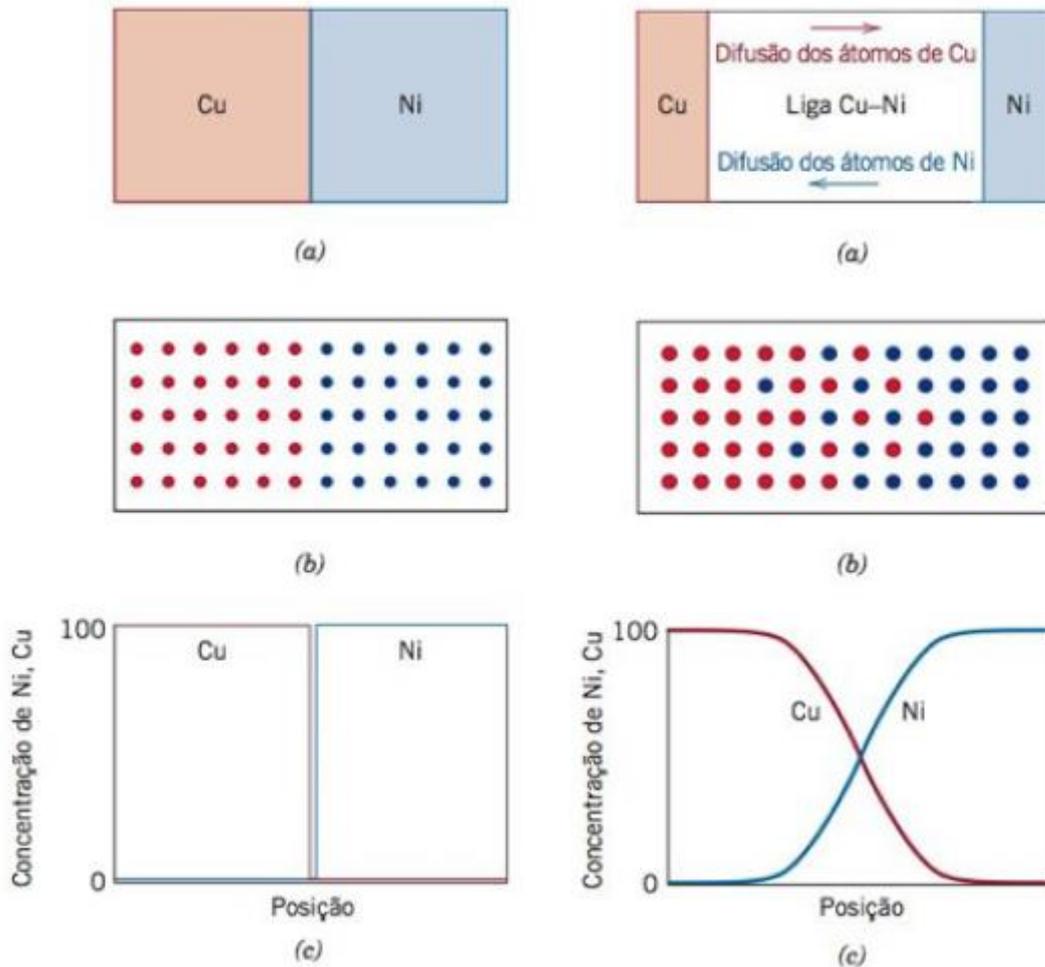


Figura 7: Início (esquerda) e momento intermediário (direita) do processo de difusão. Fonte: [6]

A difusão é um fenômeno dependente do tempo. Os principais fatores que afetam a velocidade e taxa de conversão em um processo difusional são: diferença de concentração entre os reagentes; temperatura e área de contato entre os reagentes. Considerando um regime estacionário de difusão, no qual a diferença de concentração dos reagentes é mantida constante (por exemplo, reabastecendo-se um reagente líquido, conforme ele é consumido), o fluxo difusional “J” pode ser expresso por (CALLISTER; RETHWISCH, 2012):

$$J = \frac{M}{At} \tag{9}$$

Fonte: [6]

“M” é a massa ou quantidade de átomos difundidos, “A” é a área transversal ao sentido de difusão, a partir da qual o fenômeno ocorre, e “t” é o tempo da difusão. Para um dado sistema estacionário, “J” é constante, se alterando apenas com a alteração da temperatura. Portanto, de acordo com a fórmula, quanto maior a área em que a difusão ocorre, maior e a quantidade de átomos difundidos para um mesmo tempo, ou menor o tempo necessário para se ocorrer a difusão de uma quantidade fixa de átomos. Isso implica em uma taxa de difusão maior.

Quanto maior a área superficial de um determinado pó, maior será a área de contato disponível entre o pó e o outro reagente para que o processo difusional ocorra, tornando tal processo mais rápido e eficiente. Dessa forma, novamente conclui-se que tanto mais reativo será o pó quanto maior for sua área superficial e menor for seu tamanho de partícula.

2.3.3 Produção de Pós Reativos de MgO

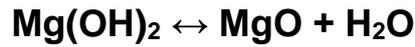
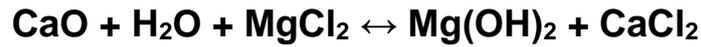
O óxido de magnésio (MgO) pode ser produzido a partir de diferentes métodos. O processo mais comum consiste na calcinação do carbonato de magnésio, ou magnesita (MgCO₃), minério extraído da natureza (ALMEIDA; RIBEIRO, 2020). A equação a seguir apresenta a reação.



(10)

Fonte: [1]

Outra rota utilizada comercialmente para a produção da magnésia é a partir de cloretos de magnésio (MgCl₂) presentes na água do mar ou em salmouras. Ao adicionar-se cal (CaO) à solução, ocorre a precipitação de brucita [Mg(OH)₂], que após passar por um processo de filtragem, secagem e calcinação, é convertida em MgO, conforme a equações a seguir (ALMEIDA; RIBEIRO, 2020).



(11)

Fonte:[1]

Tanto na produção de MgO a partir da magnesita quanto a partir da água do mar/salmoura, o material deve passar por um processo de calcinação, no qual é submetido a um aquecimento para haver a saída, respectivamente, de CO₂, no caso da magnesita, e água, no caso da brucita. No caso da magnesita, a reação de decomposição acontece acima de 600 °C (ATKINS; JONES; LAVERMAN, 2018), sendo a temperatura de calcinação entre 650-800 °C em geral. Já na decomposição da brucita, a temperatura necessária é entre 350-600 °C (SALOMÃO; PANDOLFELLI, 2008), geralmente usando-se a temperatura de 400 °C.

Moer o material base (magnesita ou brucita) em uma granulometria fina de pó acelera a reação de decomposição, pelos fatores discutidos nas subseções anteriores. Em geral, a brucita já é produzida em granulometria fina, dada a natureza do processo de produção, enquanto o minério de magnesita é extraído em blocos grandes da natureza, e precisa passar por um processo mais severo de moagem. Além disso, o tamanho de partícula em que esses materiais forem moídos influenciará no tamanho de partícula do pó de MgO formado ao final da reação.

Deve-se tomar cuidado com a temperatura e tempo de calcinação em ambos os casos. Isso se dá porque a decomposição dos materiais base pode ser acompanhada por um outro fenômeno durante a calcinação: a consolidação das partículas de pó, também chamada de sinterização. Embora esse fenômeno ocorra de maneira mais abrangente a temperaturas acima de 900 °C para materiais cerâmicos (CALLISTER; RETHWISCH, 2012), ele pode acontecer na calcinação, mesmo que de maneira mais branda, dependendo da temperatura do processo, especialmente no material que é produzido a partir do carbonato, já que a temperatura necessária para o processo de calcinação ocorrer é superior.

A sinterização é um fenômeno difusional físico, no qual os átomos das partículas cerâmicas tendem a se rearranjar, levando as partículas do pó a aderir umas às

outras e formarem um corpo inteiriço e consolidado, visando assim diminuir a área superficial do material, e por consequência, sua energia. O processo é mostrado na Figura 8.

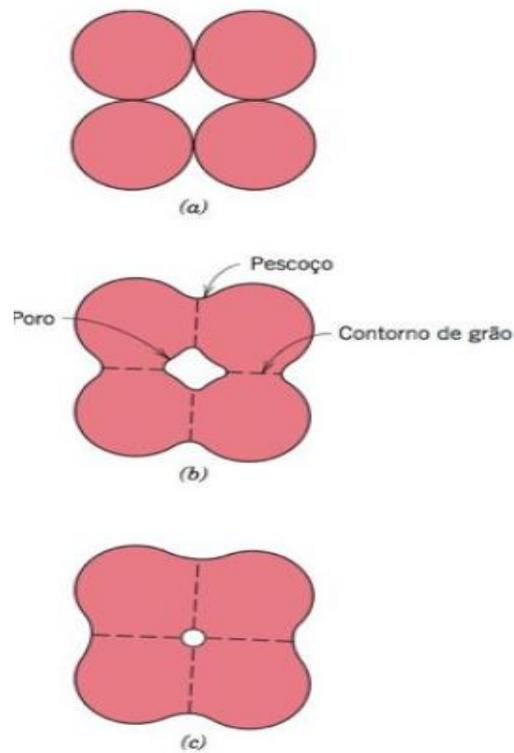


Figura 8: Ilustração do processo de sinterização ou consolidação de pós cerâmicos. Fonte: [6]

Note que a porosidade do material também é reduzida, uma vez que o poro nada mais é do que uma área superficial em contato com uma segunda fase: o ar (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

Esse processo é bem-vindo na consolidação de corpos cerâmicos conformados a partir de pós, sendo este o motivo de todos estes materiais serem queimados em altas temperatura. Neste caso, quanto maior a área superficial do pó a partir do qual será feita a sinterização, mais rápido será o processo, já que a força motriz para a sinterização é justamente a quantidade de energia superficial do material. O aumento da temperatura de queima também acelera o processo, já que favorece o processo de difusão.

Porém, no caso da calcinação, deve-se minimizar esse efeito, já que ele poderia levar a uma diminuição na área superficial e na reatividade do pó de MgO produzido, o que pode ser problemático, dependendo da aplicação do MgO em pó e do grau de consolidação. Magnésias queimadas/calcinadas a temperaturas maiores

tendem, portanto, a serem menos reativas que as calcinadas a temperaturas menores, uma vez que a maior temperatura leva a uma maior sinterização do pó de magnésia, levando-se em conta, é claro, que ambas partiram de um material base (magnesita ou brucita) com mesma área superficial.

2.4 Propriedades Requeridas à Magnésia Cáustica

Para poder ser usada na aplicação de revestimento de chapas de aço elétrico, uma magnésia precisa possuir uma estreita faixa de propriedades específicas. Tendo como base discussões passadas da RHI Magnesita a respeito do assunto, e baseando-se também nas especificações de magnésias de várias empresas já usadas para essa aplicação, e também em informações disponíveis na literatura, concluiu-se que as propriedades importantes para essa aplicação são: composição química; perda ao fogo (PF); umidade/grau de hidratação; atividade em ácido cítrico (CAA) e distribuição de tamanho de partículas (DTP); e viscosidade de suspensão. Cada propriedade será discutida nas subseções a seguir.

2.4.1 Composição Química

A presença de certos elementos na composição química da magnésia utilizada nessa aplicação pode ser danosa para a qualidade final do filme de forsterita. A Tabela 1 foi montada a partir das informações a respeito de composição química de produtos já utilizados nessa aplicação, respectivamente, da esquerda para a direita, de uma empresa russa; dois produtos de uma empresa americana; três produtos de uma empresa chinesa; e de uma empresa brasileira, para fim de comparação. Esses dados serviram de base para se buscar mais informações a respeito da ação de cada elemento químico na formação do filme de forsterita, e de sua restrição de concentração na magnésia. As informações obtidas são mostradas a seguir.

Tabela 1: Comparativo das composições químicas de diferentes magnésias utilizadas no revestimento de aços elétricos

Elemento (% em massa)	Rus	USA 1	USA 2	CHN 1	CHN 2	CHN 3	BRL
MgO	99 mínimo	98 mínimo	98 mínimo	98	98,5	99	99 mínimo
CaO	0,3 max	0,6 max	0,6 max	0,5	0,4	0,1	0,06-0,2
Na ₂ O	0,01 max	0,03 max	0,03 max	-	-	-	0,03 (Base: Na ₂ O + K ₂ O)
Fe ₂ O ₃	-	0,3 max	0,3 max	0,07	0,07	0,01	0,01 max
SiO ₂	-	0,5 max	0,5 max	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	-	0,2 max	0,015 max	-	-	-	-
SO ₄	0,4 max	0,5 max	0,15 max	0,3	0,2	0,1	0,08
B ₂ O ₃	0,09-0,22	0,16-0,29	0,24	-	-	-	0,25
Cl	0,02 max	0,03 max	0,01	0,03	0,03	0,01	0,01-0,02
F	-	0,03 max	0,01 max	-	-	-	0,01

- O cloro e o flúor são halogênios que, quando presentes em excesso, geram a decomposição do filme de forsterita, resultando em um filme de espessura pequena e não uniforme (YAKASHIRO et al., 1998). Suas concentrações em massa não devem exceder 0,02 e 0,01%, respectivamente.
- O sódio, potássio e boro atuam como fundentes, prejudicando as propriedades refratárias e uniformidade do filme de forsterita e, em casos extremos, podendo levar à sua fusão durante o recozimento final das chapas de aço (YAKASHIRO et. al., 1998). Suas concentrações máximas toleráveis, em formato de óxido, são de, respectivamente, 0,03%; 0,03% e 0,25% em massa.
- O óxido de cálcio, em contato com a água, durante a produção de

suspensão da magnésia, pode reagir com o CO₂ da atmosfera e produzir carbonato de cálcio. Durante o recozimento final, o carbonato de cálcio pode induzir uma reentrada de carbono no aço, prejudicando suas propriedades magnéticas. Sua concentração máxima tolerável é de 0,6% em massa (WU et al., 2014).

- Apesar das especificações de produtos indicarem uma concentração mínima em massa de MgO de 98,5-99% na magnésia a ser utilizada, relatos da literatura indicam que, com concentrações de MgO acima de 95% (ICHIDA; KOMATSUBARA; SHIMANAKA, 1981), ou de 98% (WU et al., 2014), já é possível de se utilizar uma magnésia cáustica (magnésia em pó reativa) no revestimento de aços elétricos. Após discussão com a equipe de pesquisa, decidiu-se adotar como parâmetro para o presente trabalho uma composição de ao menos 97,5% de MgO, e considerar uma composição abaixo de 96,5% de MgO como problemática.
- Outros elementos, como óxidos de ferro, alumínio, silício e enxofre não são considerados críticos para essa aplicação. Não existe uma especificação mínima para esses elementos. Ainda assim, altas concentrações (de maneira geral, maiores que 0,8-1,0% em massa) podem induzir alguns problemas, como mudança na coloração e/ou resistência mecânica do filme de forsterita, além de, por consequência, resultarem em uma cáustica com menor conteúdo de MgO. Por isso é importante buscar por magnésias com a menor concentração possível desses elementos.

2.4.2 Propriedades Físicas

Seguindo o padrão anteriormente apresentado, comparou-se também as propriedades físicas importantes para a aplicação aqui estudada dos produtos mencionados. A Tabela 2 apresenta os valores de cada produto. Uma discussão a respeito da influência e restrições de cada propriedade física é feita a seguir.

Tabela 2: Comparativo das propriedades físicas de diferentes magnésias utilizadas no revestimento de aços elétricos

Propriedade Física	Rus	USA 1	USA 2	CHN 1	CHN 2	CHN 3	BRL
Perda ao Fogo (% em massa)	2	-	2	1,5	1,4	1	3 max
Grau de Hidratação (% em massa)	-	-	-	4,5	2,5-3	1,5-2	3 max
Atividade em Ácido Cítrico CAA (segundos)	55-80	-	54	60-130	50-100	70-90	40-80
Distribuição de Tamanho de Partícula:							
(%) <75um	-	99,9	99,75	-	-	-	99,9
(%) <45um	-	99	99,5	98,5	99	99,9	99,5
D ₅₀	2,5-3,5 um	1,5 um	1 um	4-8 um	3 um	2 um	-
Viscosidade de Suspensão (cp)	65-120	-	-	30-100	50-100	80	20 mínimo

2.4.2.1 Umidade/Grau de Hidratação e Perda ao Fogo

Um alto grau de hidratação da cáustica pode levar à liberação da água estrutural na superfície da chapa de aço durante o recozimento final, o que pode causar corrosão e/ou oxidação do produto, prejudicando suas propriedades. Além disso, a perda ao fogo também é um indicativo da presença de carbonatos na composição da magnésia que, como discutido anteriormente, podem levar à recarbonatação e perda de propriedades magnéticas do aço. Por causa disso, ambos os valores não podem ser superiores a 3,0%, e idealmente, são inferiores a 2,0% (valores em massa) (WU et al., 2014).

2.4.2.2 Atividade em Ácido Cítrico (CAA) e Distribuição de Tamanho de Partículas (DTP): Medidas da Reatividade do Material

A magnésia cáustica (magnésia em pó reativa) utilizada nessa aplicação deve possuir uma reatividade específica para poder reagir de maneira adequada com o filme de sílica vítrea formado na superfície das chapas de aço, e produzir assim um filme de forsterita com as características esperadas. Por convenção, na aplicação de recobrimento de aços elétricos, a reatividade de uma magnésia em pó é medida utilizando-se dois fatores: atividade em ácido cítrico e distribuição de tamanho de partículas.

A atividade em ácido cítrico consiste em um ensaio para medir o tempo que uma dada quantidade de magnésia cáustica demora para neutralizar uma solução padronizada de ácido cítrico. Quanto maior for o tempo, menos reativa é a cáustica. O ensaio será detalhado em seção posterior.

Para a cáustica ser adequada à aplicação, deve-se realizar o teste com diferentes razões de reação do material. Na prática, isso significa usar quantidades em excesso de material durante o teste, de modo que, respectivamente, apenas 20%, 40%, 60% ou 70% em massa da cáustica adicionada reaja com a solução ácida. Para cada razão de reação, existe uma faixa de tempos de reação esperadas para que o material seja adequado à aplicação, conforme indicado a seguir.

- Para 20%, o tempo de reação esperado é de 25-40 segundos.
- Para 40%, o tempo de reação esperado é de 40-80 segundos.
- Para 60%, o tempo de reação esperado é de 60-150 segundos.
- Para 70%, o tempo de reação esperado é de 70-200 segundos.

Cáusticas com tempos de reação maiores que os indicados são pouco reativas, e podem formar um filme fino, quebradiço e de baixa aderência na chapa de aço. Cáusticas com tempos de reação inferiores são excessivamente reativas, e levam à formação de filmes não-uniformes, com baixa aderência à chapa de aço, e com a formação de incrustações de MgO não reagido.

Além disso, plotando-se os resultados de diferentes razões de reação em um gráfico do tipo $\text{Log}(\text{tempo de reação}) \times \text{razão de reação}$, caso os pontos se

aproximem de uma reta, é outro indicativo que o material é adequado a ser utilizado nessa aplicação. Caso o gráfico se afaste muito de uma reta, o material é inadequado à aplicação (ICHIDA; KOMATSUBARA; SHIMANAKA, 1981).

Já a distribuição de tamanho de partículas, como discutido anteriormente, é um indicativo direto da quantidade de área superficial, e portanto, de energia de superfície e reatividade do material. Por isso, analisar-se a DTP de determinado pó de magnésia é também uma maneira de se verificar sua adequada reatividade para a aplicação ou não. Além disso, conforme também já discutido, a DTP influencia no comportamento reológico da suspensão produzida com o material. Vale reforçar que “tamanho de partícula” aqui faz referência ao tamanho de agregados e partículas primárias do pó de magnésio, e não do tamanho de grãos (ou cristais) do mesmo.

Para ser adequada a essa aplicação específica, uma magnésia cáustica deve possuir 90% de suas partículas passantes em peneira padronizada mesh #325 (ou 90% de suas partículas inferiores a 45um) (SOPP; LEE;; HOWE., 1984) e 50% de suas partículas devem ser inferiores a 10um (YAKASHIRO et al., 1998). Além disso, tomou-se como base também a DTP dos produtos já utilizados nessa aplicação, a partir dos quais chegou-se a um valor de referência a ser usado em todo o trabalho de 99,9% passante em mesh 200 (99,9% das partículas inferiores a 75um) e 99% passante em mesh 325 (99% das partículas inferiores a 45um). Uma cáustica com DTP mais grosseira que a referência é pouco reativa, e uma cáustica com DTP mais fina será reativa em excesso, gerando os mesmos problemas já citados na parte de atividade em ácido cítrico.

2.4.2.3 Viscosidade de Suspensão

Algumas propriedades são exigidas da suspensão produzida a partir da magnésia cáustica para garantir a qualidade do filme final de forsterita. Entre elas estão:

- A suspensão deve ser uniforme e não sedimentar (dispersantes são usados para garantir essa propriedade, conforme já discutido).
- A suspensão deve possuir uma viscosidade o mais constante possível com o tempo. A variação de viscosidade da suspensão com o tempo não só atrapalha a sua correta aplicação às chapas de aço como também é um indicativo de hidratação. Conforme já discutido, essa hidratação é

indesejável, uma vez que gera a liberação de água a altas temperaturas, e pode levar a corrosão ou oxidação das chapas de aço. Para se evitar essa hidratação, são adicionados aditivos anti-hidratantes à suspensão, e esta é processada a temperaturas baixas em tempos de residência curtos.

- A suspensão deve possuir uma viscosidade mínima de 20 centipoise (cp), para poder ser corretamente aplicada e aderir à superfície das chapas sem escorrer, conforme indicações de empresas produtoras de aço elétrico. Na literatura, viscosidades entre 25-65 cp são indicadas como adequadas à aplicação (HOWE, 1988). Além disso, de acordo com as informações técnicas de produtos já utilizados na aplicação apresentadas anteriormente, observa-se viscosidades de suspensão variando de 20 a 120 cp para esses produtos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Seleção das Cáusticas da RHI Magnesita

Baseado nas propriedades já discutidas que uma magnésia cáustica precisaria ter para ser utilizada no revestimento de chapas de aço elétrico, uma série de fichas técnicas de cáusticas produzidas pela RHI Magnesita foram analisadas, visando buscar-se os materiais mais promissores à aplicação. De antemão, percebeu-se que a empresa não possuía um produto que atendesse a todas as exigências da aplicação. Após análise, três produtos foram selecionados como os mais promissores, e são apresentados a seguir.

- SEAP: magnésia cáustica produzida a partir de água do mar. As principais características do produto incluem 96,5% em massa de MgO, um teor baixo, embora ainda dentro dos limites especificados; perda ao fogo de 3,81% em massa, acima do limite de 3%; uma DTP de 98% < 45um, uma das mais finas encontradas, embora ainda não atinja o ideal de 99% < 45um; teores excessivos de Cl⁻, Na₂O, B₂O₃ e CaO, de respectivamente 0.15% , 0.11% , 0.09%, 1.81% em massa.
- SEAF: magnésia cáustica também produzida a partir de água do mar. As principais características do produto incluem 94% mínimo de MgO (valor

em massa), valor abaixo da quantidade mínima crítica assumida de 96,5%; perda ao fogo máxima em massa de 3%, dentro do limite tolerável; DTP de 90% < 75um, fino, porém ainda longe dos 99,9% < 75um e 99% < 45um da referência; teores excessivos de CaO e Cl⁻, de respectivamente 1,65% e 0,64% em massa nesse caso.

- CARBFIN: magnésia cáustica produzida a partir de carbonato mineral (MgCO₃). As principais características do produto incluem 98% em massa de MgO, um bom valor; perda ao fogo inferior a 3% em massa, dentro do limite; DTP de 97% < 45um, sendo um material bem fino, mas ainda mais grosso que a especificação de 99% < 45um; excesso de CaO em massa de 0,84%, enquanto o máximo tolerável é de 0,6%; e uma quantidade em massa de 0,4% de Fe₂O₃, que não é um elemento crítico, mas que nessa concentração já deve receber uma certa atenção.

Após discussão com a equipe técnica da empresa, chegou-se à conclusão de que os altos níveis de cloro, sódio, potássio e cálcio dos materiais produzidos a partir de água do mar eram devido à natureza de seus processos de produção. Também foi dito que seria possível fazer alterações nos processos para reduzir a quantidade desses elementos. Porém, uma vez que a aplicação possui uma baixa demanda em quantidade de cáustica, mesmo com um alto valor de produto, ficou decidido que fazer essas modificações no processo de produção dos materiais não seria economicamente viável para a empresa.

Por causa disso, as duas cáusticas produzidas a partir de água do mar foram descartadas para essa aplicação.

Por outro lado, a cáustica CARBFIN, produzida a partir de carbonatos minerais, se mostrou a mais promissora à aplicação, já que possuía apenas um leve excesso de CaO e era levemente mais grossa que a especificação. Decidiu-se então continuar a pesquisa com esse material. Outro produto, o CARBFIK, também foi sugerido pelo time técnico para ser investigado para essa aplicação. A composição química do produto é semelhante ao CARBFIN. A diferença principal é que o CARBFIK é briquetado e sinterizado, sendo mais grosseiro e, portanto, menos reativo. Neste caso deve-se moer obrigatoriamente o material para 99% < 45um para poder testá-

lo para essa aplicação. Esta moagem foi feita no centro de pesquisa da empresa, antes de se iniciar as investigações com esse material. Em ambos os produtos, foram realizados testes para verificar a conformidade com as propriedades anteriormente discutidas.

Além desses dois produtos puros, foram testadas misturas de CARBFIN E CARBFIK nas proporções em massa de, respectivamente, 80%/20%, 60%/40%, e 50%/50%, visando ajustar-se a reatividade até a desejada. Outra ação com o mesmo objetivo foi a produção de um CARBFIN com 99% < 75um apenas, ao invés de 99% < 45um. Esse produto foi chamado de CARBFIN75.

3.2 Testes Realizados

3.2.1 Composição química

Dois tipos de técnicas foram usados para se analisar a composição química de cada cáustica. Para elementos com concentrações superiores a 0,05% em massa, foi utilizada a técnica de fluorescência de raios X (FRX), com as análises sendo feitas no centro de pesquisa da RHI Magnesita em Contagem. Para elementos cuja concentração esperada era inferior a 0,5% em massa, como flúor e cloro, foram usadas técnicas específicas para cada elemento, uma vez que a capacidade de detecção da técnica FRX fica comprometida para concentrações tão baixas. Estes testes foram feitos no centro de pesquisa da RHI Magnesita de Leoben, na Áustria. Todas as técnicas serão discutidas a seguir.

3.2.1.1 Fluorescência de Raios X (FRX)

A análise por fluorescência de raios X é um método quali-quantitativo baseado na medida das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos químicos que constituem uma amostra. Os raios X emitidos por tubos de raios X ou por uma fonte radioativa excitam os elementos que constituem a amostra, os quais, por sua vez, emitem linhas espectrais com energias características de cada elemento e cujas intensidades estão relacionadas com a concentração do elemento na amostra. Quando um elemento de uma amostra é excitado, este tende a ejetar os elétrons do interior dos níveis atômicos, e como consequência disto, elétrons dos

níveis mais afastados realizam um salto quântico para preencher a vacância. A Figura 9 ilustra o processo.

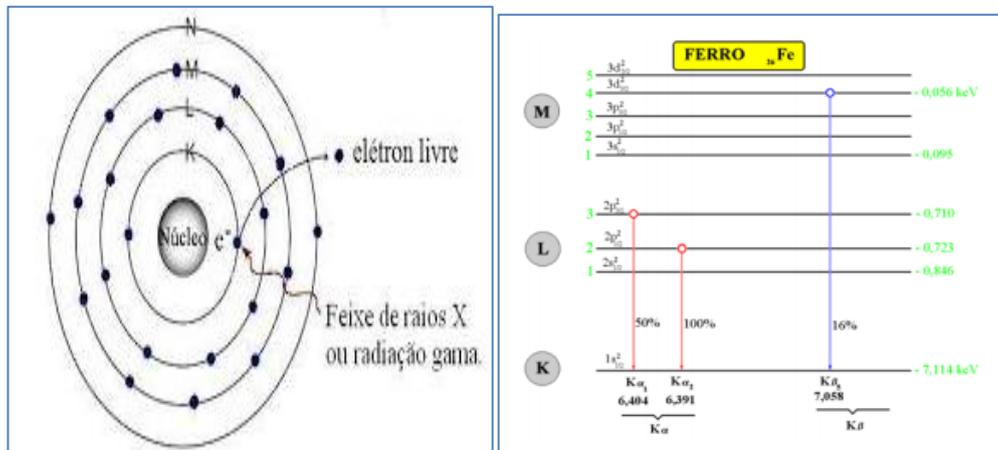


Figura 9: representação da retirada de elétrons do ferro por emissão de raios X (esquerda) e posterior transição de elétrons de camadas interiores do elemento, seguida por emissão de raios X característicos (direita). Fonte: [9]

Cada transição eletrônica constitui uma perda de energia para o elétron, e esta energia é emitida na forma de um fóton de raio X, de energia característica e bem definida para cada elemento (FILHO, 1999). É possível se calcular a energia de raio X para um dado elemento químico de acordo com a equação a seguir.

$$E = 13,65 \frac{(Z - b)^2}{n^2} \quad (12)$$

Fonte: [9]

“E” diz respeito à energia do fóton emitido de raio X. “Z” é o número atômico do elemento em questão. “b” é a constante de Moseley, cujos valores variam de acordo com a camada eletrônica de onde ocorre o salto eletrônico que gera a posterior emissão de raios X. Para as camadas K e L, “b” tem valor de respectivamente 1 e 7,4. Já “n” é o número quântico principal de cada nível eletrônico (n=1 para a camada K, n=2 para a L, etc).

A seguir, tem-se a equação de Planck.

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

(13)

A partir dela, é possível calcular o comprimento de onda “ λ ” do fóton de raio X a partir de sua energia “E”, uma vez que “h” e “c” são constantes (respectivamente, a constante de Planck e a velocidade da luz no vácuo). Desse modo, é possível determinar-se o comprimento de onda do raio X a ser emitido para cada nível eletrônico de cada elemento químico. Assim, ao detectar-se os diferentes comprimentos de raio X e suas intensidades em amostras excitadas, consegue-se determinar a presença e concentração de cada elemento nessas amostras (FILHO, 1999).

Os testes de fluorescência de raios X realizados no centro de pesquisa da RHI Magnesita em Contagem seguem a norma ABNT NBR ISO 12677.

3.2.1.2 Outros Tipos de Análise Química

Para o elemento flúor, a análise foi feita eletroquimicamente, usando-se um eletrodo com seletividade para íons. A seguir, é necessário separar-se o material analisado da matriz por destilação de vapor. O processo é detalhado na norma alemã DIN 51084.

Já o elemento cloro é determinado por análise titrimétrica. Nesse processo, uma solução de concentração conhecida é adicionada para reagir com um elemento específico de uma amostra (no caso o cloro), formando um novo composto. A solução é adicionada até que todo o elemento analisado da amostra seja consumido, o que é chamado de ponto final. A partir disso, sabe-se a concentração de solução adicionada, e consegue-se calcular a quantidade do elemento químico presente inicialmente na amostra. No caso do presente teste, foi usada uma solução de nitrato de prata (AgNO_3), e o equipamento utilizado para detectar-se o ponto final foi um Metrohm Tritando, responsável por acompanhar a formação de cloreto de prata (AgCl) até que o cloro tenha sido completamente consumido, quando a formação do composto então cessa.

3.2.2 Perda ao Fogo (PF)

No presente trabalho, a perda ao fogo foi medida por uma análise termogravimétrica (TGA), devido à disponibilidade do equipamento no centro de pesquisa da RHI Magnesita de Contagem, e também devido à necessidade de se acompanhar a perda de massa com a temperatura em algumas situações, a serem melhores discutidas na próxima seção. A análise consiste em aquecer uma amostra e acompanhar a variação de sua massa em função da variação da temperatura.

Para cada teste, cerca de 1g de material foi adicionado a um cadinho de alta alumina, que foi colocado em uma balança de precisão, já previamente tarada com o cadinho, acoplada a um analisador termogravimétrico LECO TGA-701 BR-01-PDL-I-004, ajustando-se o equipamento de acordo com procedimento interno da empresa, e variou-se a temperatura desde a temperatura ambiente até 1000 °C, e acompanhou-se a variação da massa do material com a temperatura.

3.2.3 Atividade em Ácido Cítrico (CAA)

Os testes de atividade em ácido cítrico foram realizados no centro de pesquisa e desenvolvimento da RHI Magnesita de Contagem, MG, conforme descrito no procedimento abaixo.

- Pipetou-se 100 ml de solução de ácido cítrico 0,4N, que foi transferida para um erlenmeyer de 250 ml.
 - Adicionou-se um bastão agitador magnético e cerca de 2ml de indicador 1% (em massa) fenolftaleína.
 - Levou-se o frasco de erlenmeyer ao banho maria a 30°C, até a solução atingir a temperatura do banho.
 - Retirou-se o erlenmeyer do banho maria, adicionou-se a quantidade especificada de cada amostra de MgO (ver a seguir), acionou-se um cronômetro, e aos 5 segundos tampou-se o erlenmeyer com uma rolha e ele foi agitado manualmente até 10 segundos.
 - Completados os 10 segundos, com um agitador mecânico, misturou-se o conteúdo do erlenmeyer e aguardou-se a mudança de cor da solução.
 - Quando a solução se tornou rosa, travou-se o cronômetro e anotou-se

o tempo.

Para cada produto, foram feitos ensaios usando 4g, 2g, 1,33g e 1,15g de MgO, o equivalente a uma razão de reação de, respectivamente, 20%, 40%, 60% e 70% em massa, para a solução de 100ml de ácido cítrico, conforme indicações de ICHIDA já discutidas.

3.2.4 Distribuição de Tamanho de Partículas (DTP)

Para se analisar a distribuição granulométrica de cada material, foi realizado um teste Malvern no centro de pesquisa da RHI Magnesita em Contagem.

A análise granulométrica realizada no equipamento Malvern utiliza a técnica de espalhamento de luz laser de baixo ângulo (LALLS - Low Angle Laser Light Scattering), conhecida genericamente por “espalhamento de luz”. No método de difração laser, as partículas grossas espalham o raio a menores ângulos e vice-versa. É empregado o laser (fonte de luz de comprimento de onda fixo, comumente $\lambda=0,63 \mu\text{m}$) e detectores para espalhamento da luz, que emitem mensagens para um computador que calcula e fornece os resultados. A Figura 10 ilustra o processo de difração laser ocorrido durante a análise do tamanho de partículas.

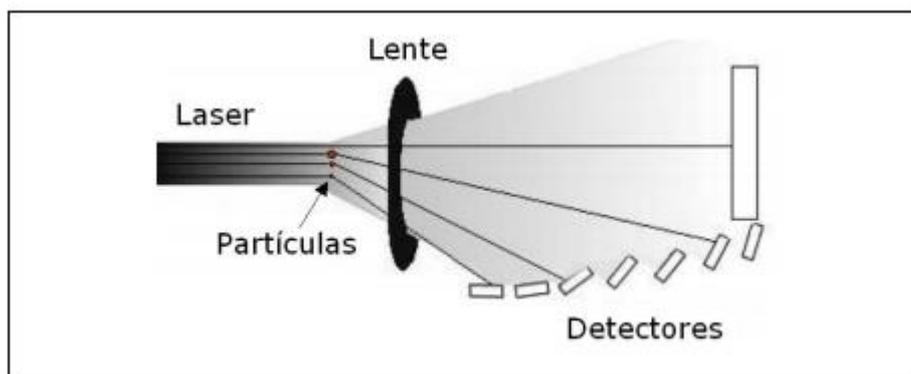


Figura 10: esquema de detecção do equipamento Malvern. Fonte: [11]

Dependendo da intensidade de luz difratada em cada ângulo, pode-se calcular também a quantidade de partículas de cada tamanho que estão presentes na suspensão, possibilitando assim obter-se a distribuição granulométrica do material.

A técnica permite realizar-se medidas em diversos meios: ar, suspensões, emulsões

e aerossóis. Possui amplitude de detecção de tamanhos de partículas entre 0,01 a 3500 μm , dependendo do equipamento, sendo a faixa de aplicação recomendada de 0,1 a 3000 μm . Como desvantagem, esta técnica possui dificuldade de aplicação para materiais com dimensões superiores a 2 mm, devido aos ângulos de espalhamento serem muito pequenos (FRANÇA; COUTO, 2007).

No caso específico do teste da RHI Magnesita, etanol P.A. é usado como meio de suspensão, sendo adicionadas 900-1000 ml do material para calibrar-se o equipamento (são feitas de duas a três calibrações antes do teste começar), e posteriormente outras 900 ml são adicionadas, e adiciona-se quantidades da cáustica a ser analisada até se obter um grau de obscuridade de 10%, indicado pelo equipamento Malvern. A análise é então realizada, e ao final o equipamento fornece a distribuição de tamanho de partículas do material.

3.2.5 Teste de Viscosidade

Preparou-se 500g de uma suspensão com a seguinte composição (porcentagens em massa):

- 50g (10%) de magnésia cáustica (foi produzida uma suspensão com cada produto estudado);
- 10g (2%) de sílica coloidal com as seguintes características: 99,4% SiO_2 ; 0,6% Na_2O ; Densidade: 1,3 Kg/L; pH: 9,4.
- 440g (88%) de água.

Essa composição de suspensão foi montada visando reproduzir o teste de viscosidade realizado em produtores de aço elétrico e assim verificar o desempenho da suspensão produzida. É importante ressaltar que outros aditivos também podem ser adicionados à suspensão, podendo variar em tipo e quantidade dependendo do fabricante de aço elétrico. Porém, uma vez que não se tinha informações específicas a respeito de outros aditivos, decidiu-se fazer a adição somente da sílica coloidal à suspensão, uma vez que esta é usada por praticamente todas as empresas.

A sílica coloidal tem papel triplo na suspensão de MgO , servindo como anti-hidratante, conforme já discutido; sendo relatada também como dispersante para pós cerâmicos (ANJOS et al., 2008); além de ajudar na aderência da suspensão à

camada de sílica vítrea nas chapas de aço, permitindo assim a produção de um filme de forsterita de qualidade e homogeneidade superiores (ROBINSON, 1957). O pentóxido de fósforo (P_2O_5) em geral é adicionado em conjunto com a sílica coloidal, em cerca de 0,28-0,30% em massa, visando melhorar o desempenho desta, conforme discutido anteriormente. Porém, devido à sua não disponibilidade no centro de pesquisas da RHI Magnesita de Contagem, e uma vez que o aditivo não é essencial, mas apenas age melhorando o desempenho da sílica, optou-se por não usar a substância na suspensão.

Os materiais foram misturados em um béquer, com a ajuda de um agitador mecânico, por 1 minuto. Após isso, mediu-se a viscosidade da suspensão produzida usando um viscosímetro Brookfield LVF, utilizando o spindle H-1, com taxa de cisalhamento de $3,5\text{ s}^{-1}$, e a 12 RPM. Foram feitas medições após 30 segundos, 1 minuto, 1:30 minutos, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9,10, 15 e 20 minutos. Durante todo o processo tanto de mistura quanto de medição de viscosidade, precauções foram tomadas para tentar manter-se a suspensão em temperatura abaixo de 8°C , semelhante ao que é feito nos testes industriais. Essa medida é adotada visando reduzir a hidratação da cáustica em suspensão. Para isso, a água utilizada para produzir a suspensão foi congelada, e somente foi descongelada no momento do teste. Além disso, após produzir-se a suspensão, ela foi colocada em um banho de gelo durante todo o teste de viscosidade, conforme a Figura 11.



Figura 11: foto da suspensão em banho de gelo durante o teste de viscosidade

Os testes de viscosidade foram os últimos a ser realizados. Por conta disso, eles

foram realizados somente com os três produtos mais promissores à aplicação, como será mostrado na seção seguinte.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir são apresentados os resultados de composição química, propriedades físicas e atividade em ácido cítrico, respectivamente nas tabelas 3, 4 e 5, dos testes do CARBFIN e do CARBFIK, das misturas com os dois materiais, e do CARBFIN75. Detectou-se que o produto inicialmente analisado CARBFIN1 havia sofrido hidratação devido ao seu longo tempo de estocagem. Por isso, solicitou-se a produção de uma nova amostra do mesmo material, o CARBFIN2, que foi analisado logo após sua produção, para evitar hidratação. O fato será detalhado a seguir.

Tabela 3: Composição química de cada produto

Produto (% em massa)	CARBFIK	CARBFIN 1	CARBFIN 2	80%CARBFIN/ 20%CARBFIK	60%CARBFIN/ 40%CARBFIK	50%CARBFIN/ 50%CARBFIK	CARBFIN75
SiO ₂	0,20	0,14	0,17	0,18	0,18	0,19	0,25
Al ₂ O ₃	0,21	0,16	0,39	0,35	0,32	0,30	0,11
Fe ₂ O ₃	0,48	0,47	0,38	0,40	0,42	0,43	0,38
CaO	0,90	0,84	0,83	0,84	0,86	0,87	0,89
Na ₂ O	Não detectado	Não detectado	Não detectado	Não detectado	Não detectado	Não detectado	Não detectado
K ₂ O	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	Não detectado
Cl	-	-	Não detectado	Não detectado	-	-	Não detectado
F	-	-	0,01	0,01	-	-	0,01
B ₂ O ₃	Não detectado	Não detectado	0,03	0,02	0,02	0,01	0,02
MgO	98,07	98,25	98,14	98,13	98,11	98,11	98,28

Tabela 4: Propriedades Físicas de cada produto

Produto	CARBFIK	CARBFIN 1	CARBFIN 2	80%CARBFIN/ 20%CARBFIK	60%CARBFIN/ 40%CARBFIK	50%CARBFIN/ 50%CARBFIK	CARBFIN75
PF (% em massa)	1,12	4,35	1,72	1,6	1,48	1,42	1,48
Umidade (% em massa)	0,12	0,65	0,48	0,41	0,34	0,30	0,28
DTP (um):							
D ₁₀	1,1	2,1	2,1	1,9	1,7	1,6	1,4
D ₂₅	2,9	6,9	6,1	5,4	4,8	4,5	4,1
D ₅₀	8,3	16,5	12,8	11,9	11,0	10,5	10,8
D ₇₅	21,5	28,2	23,7	23,3	22,8	22,6	23,7
D ₉₀	34,8	39,7	36,6	36,2	35,9	35,7	43,4
D ₉₈	51,6	54,8	55,9	55,0	54,2	53,8	70,5

Tabela 5: Atividade em ácido cítrico de cada produto

Quantidade MgO (g)	CARBFIK (segundos)	CARBFIN 1 (segundos)	CARBFIN 2 (segundos)	80%CARBFIN/ 20%CARBFIK (segundos)	60%CARBFIN/ 40%CARBFIK (segundos)	50%CARBFIN/ 50%CARBFIK (segundos)	CARBFIN75 (segundos)
1,15	>3600	115	75,6	200	>1800	>1800	106,56
1,33	>3600	83,8	59	82,5	260,8	1003,8	82,56
2	2065	51,5	33,2	44,3	65,2	88,7	47,5
4	598,5	25,2	14,1	24,3	27,3	33,9	23,33

Como é possível observar, o tempo de reação do CARBFIK no teste de CAA foi muito superior aos valores estabelecidos por ICHIDA, de modo que o material foi considerado inadequado para a aplicação. Por outro lado, os resultados de CAA do CARBFIN1 foram muito bons, todos respeitando os limites indicados por ICHIDA, bem como gerando um gráfico Log(Atividade) X (Razão de Reação) muito próximo a uma reta, conforme indicado pelo valor de R^2 próximo de 1 na Figura 12, mostrando uma adequação do CARBFIN à aplicação.

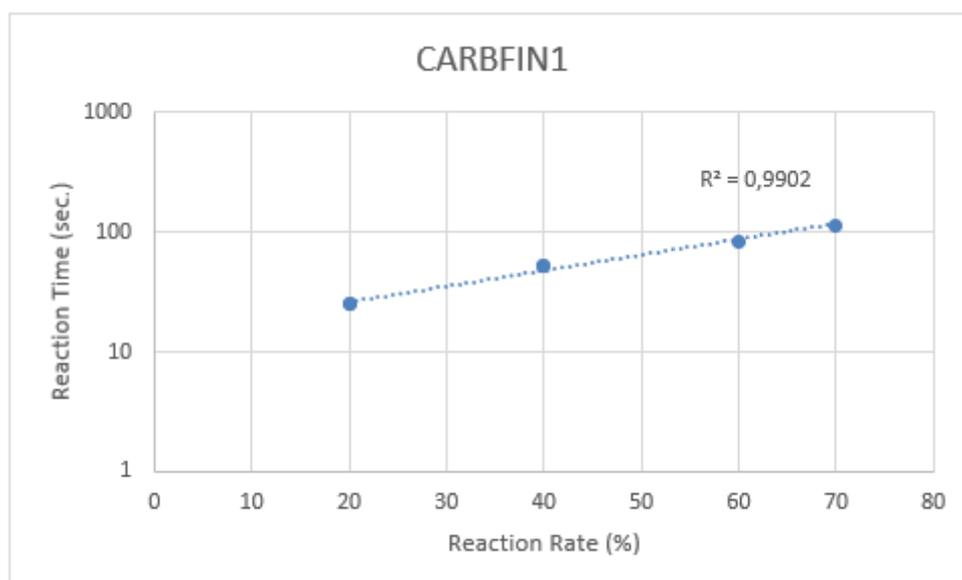


Figura 12: gráfico de reatividade do CARBFIN1

Porém, conforme já foi dito, o CARBFIN1 inicialmente apresentou uma perda ao

fogo em massa de 4,35%, acima do limite de 3,0% indicado na literatura, como é possível se observar. A figura 13 mostra o gráfico de análise termogravimétrica (TGA) da amostra.

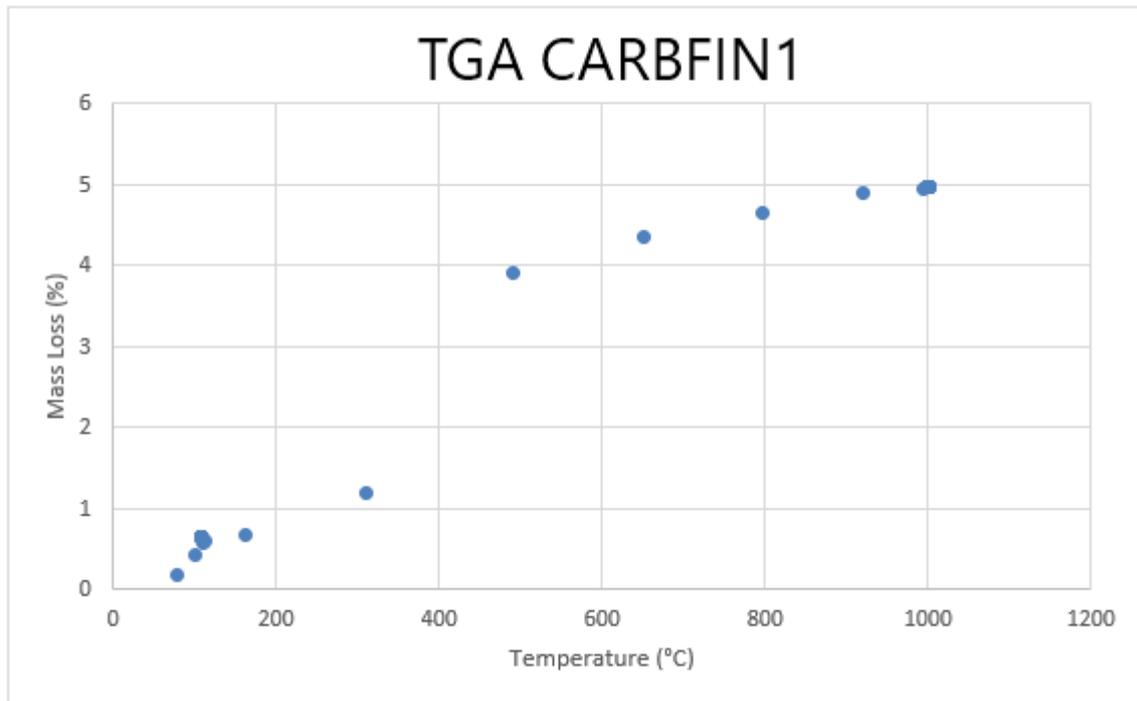


Figura 13: Análise termogravimétrica do CARBFIN1

A partir do gráfico, observa-se que aproximadamente 3% da perda ao fogo total do material ocorreu entre 350-600 °C, intervalo de temperatura em que ocorre a perda de água estrutural do MgO (SALOMÃO; PANDOLFELLI, 2008). Por causa disso, e uma vez que se trata de um material altamente fino e reativo, que havia sido armazenado no centro de pesquisa por um longo tempo, concluiu-se que o CARBFIN1 havia apresentado uma alta perda ao fogo porque o material havia hidratado.

Decidiu-se então solicitar o envio de uma nova amostra, chamada “CARBFIN2”, ao centro de produção, embalando o material assim que ele fosse produzido, e tomando todos os cuidados viáveis para que a amostra não hidratasse até chegar ao centro de pesquisa. Quando a amostra chegou, todos os testes foram refeitos. Pelos dados, observou-se que o novo material apresentou uma perda ao fogo bem menor que o anterior (1,73% em massa), dentro do limite ideal para a aplicação. O teste de CAA, por outro lado, mostrou tempos menores de reação para a nova

amostra, indicando uma maior reatividade dela. Neste caso, os tempos do CARBFIN2 ficaram menores do que os limites indicados por ICHIDA para quase todas as razões de reação, indicando um material excessivamente reativo, que também pode gerar problemas para o filme final de forsterita, conforme já discutido.

Os demais resultados se mostraram semelhantes ao CARBFIN1, o que é coerente, uma vez que se trata do mesmo material, estando esses resultados dentro do esperado, com ambos materiais apresentando um excesso de óxido de cálcio e uma quantidade relativamente alta de óxido de ferro.

Baseado no trabalho de SOPP, no qual o autor mistura uma cáustica altamente reativa com uma não reativa, ambas com pelo menos 90% do tamanho de partícula inferior a 45um , buscando melhorar as propriedades da cáustica resultante da mistura para revestir aços elétricos, decidiu-se misturar o CARBFIN2 com o CARBFIK, que havia demonstrado baixa reatividade nos primeiros testes. Três razões de mistura de CARBFIN/CARBFIK, de respectivamente 80%/20%, 60%/40%, e 50%/50%, em massa, foram escolhidas, baseado nos trabalhos de SOPP, e os testes foram repetidos.

Como se pode observar, as misturas de 60%/40% e 50%/50% não tiveram um resultado de CAA adequado às especificações. A mistura 80%/20%, por outro lado, obteve bons resultados de tempo de reação. Um problema que apareceu neste caso foi que o gráfico $\text{Log(Atividade)} \times (\text{Razão de Reação})$, plotado abaixo, obteve um R^2 mais distante de 1, o que indica um maior afastamento do formato de reta, comparado com o anterior. Isto é um indicativo que a adequação do material à aplicação estudada é inferior.

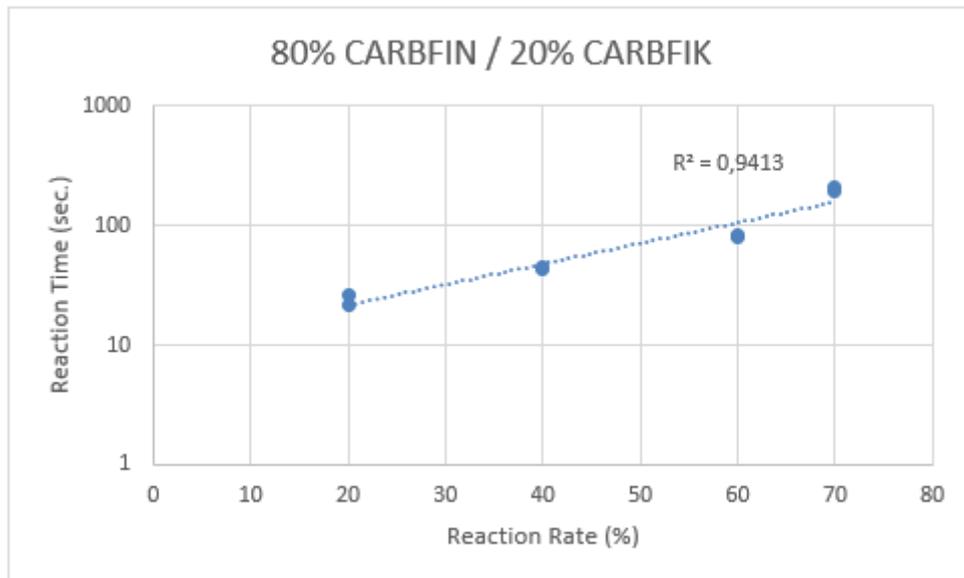


Figura 14: Gráfico de reatividade da mistura 80% CARBFIN/ 20% CARBFIK

A redução do valor de R^2 foi atribuída ao fato de se estar misturando dois pós de comportamentos muito diferentes, sendo um deles uma cáustica e o outro um síter moído. Ainda assim, acredita-se que, com uma melhor qualidade de mistura, que para este trabalho, foi realizada manualmente, o resultado pode se aproximar mais de uma reta. Além disso, pelos indicativos da literatura, esse fator não é crítico ao ponto de desqualificar o material para a aplicação.

O material feito pela mistura 80% CARBFIN/ 20% CARBFIK foi o material mais adequado que se conseguiu produzir até então. Em uma nova rodada de conversas com a equipe técnica da empresa, foi dito que moer o CARBFIK PARA < 45um e realizar a mistura 80% CARBFIN / 20% CARBFIK seria trabalhoso para a empresa, e aumentaria o custo do produto. Além disso, a empresa também não estava segura do ponto de vista técnico, em fazer a mistura e usar o material misturado. Por isso, decidiu-se não apresentar esse produto inicialmente e, apesar da reatividade ligeiramente excessiva do CARBFIN2 puro, pensou-se em apresentar somente esse produto para ser testado em um produtor de aço elétrico.

Uma sugestão dada para se reduzir a excessiva reatividade do material foi tentar realizar a produção de um material semelhante ao CARBFIN, mas moído mais grosseiro, com 99% do tamanho de partículas passante em mesh #200, menor que 75um, ao invés de #325, menor que 45um. Baseado nessa sugestão, solicitou-se a produção de uma amostra desse produto, aqui chamado de CARBFIN75 novamente

tomando cuidado para evitar hidratação, e repetindo-se os testes.

Os resultados mostraram composição química e perda ao fogo semelhantes aos materiais anteriores, o que novamente faz sentido, uma vez que se trata do mesmo material, apenas moído em uma granulometria maior, o que pode ser comprovado pelo resultado do teste Malvern. Os resultados do teste CAA mostraram tempos de reação adequados aos limites propostos por ICHIDA. Além disso, o gráfico de reatividade do material ficou bem próximo a uma reta, com R^2 próximo de 1, mostrando um grande potencial do produto ser utilizado nessa aplicação, conforme se vê a seguir.

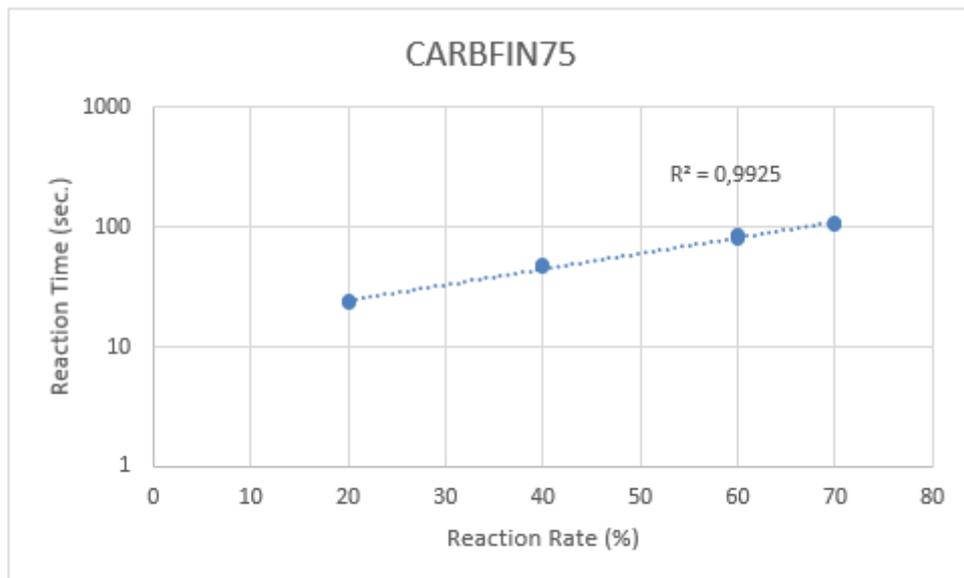


Figura 15: Gráfico de reatividade do CARBFIN75

Devido à sua reatividade adequada e maior facilidade de produção, o CARBFIN75 se mostrou mais adequado à aplicação que a mistura 80% CARBFIN/ 20% CARBFIK, e foi considerado pelo autor o mais adequado à aplicação que se conseguiu produzir com os produtos da RHI Magnesita.

Ao final, foram realizados testes de viscosidade com os três materiais mais promissores desenvolvidos até então: CARBFIN2 puro, 80% CARBFIN/ 20% CARBFIK, e CARBFIN75. O objetivo era verificar se, do ponto de vista reológico, o

CARBFIN75 também seria o mais adequado à aplicação. Os resultados são apresentados na tabela 6 e figura 16.

Tabela 6: Viscosidade de suspensão das cáusticas em função do tempo.

Tempo	Viscosidade (cp)		
	CARBFIN2	80%CARBFIN/20% CARBFIK	CARBFIN75
30s	165	162,5	152,5
1 min	165	157,5	152,5
1:30 min	157,5	172,5	152,5
2 min	160	160	150
3 min	165	167,5	157,5
4 min	157,5	157,5	170
5 min	162,5	165	167,5
6 min	155	160	160
7 min	157,5	160	155
8 min	157,5	157,5	155
9 min	157,5	155	157,5
10 min	155	157,5	152,5
15 min	150	165	152,5
20 min	155	197,5	162,5
21 min	-	202,5	-
22 min	-	212,5	-

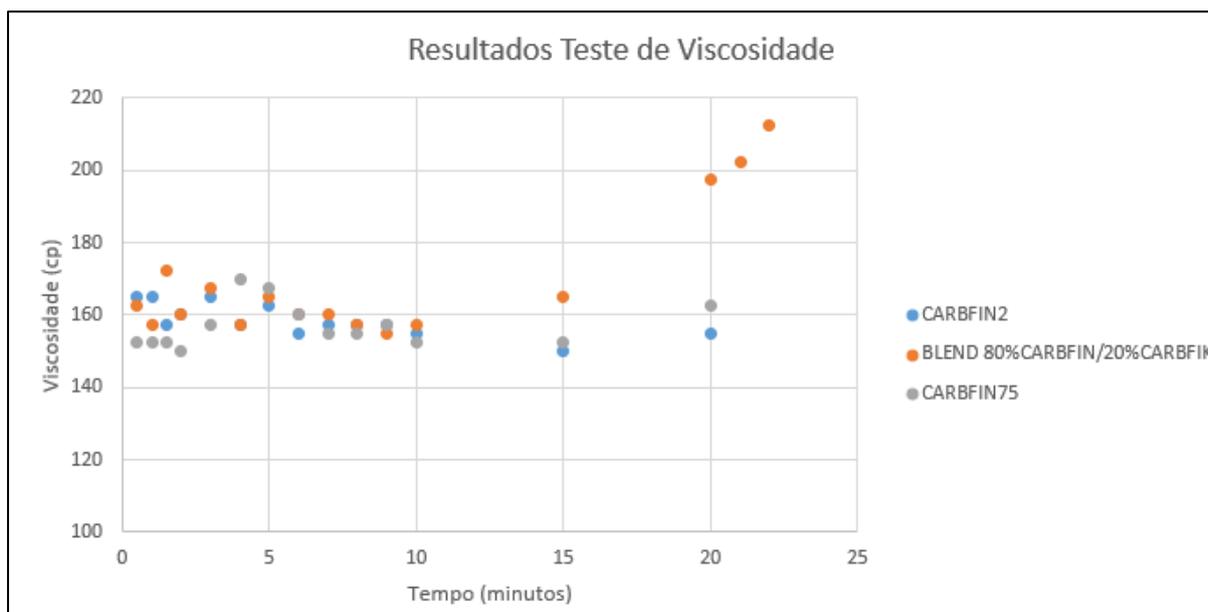


Figura 16: Gráfico de variação de viscosidade de cada suspensão com o tempo

Como é possível observar, no início dos testes ocorrem pequenas variações de viscosidade para todos os materiais, resultando em uma viscosidade aproximada de 160 ± 10 cp. O valor é consideravelmente alto quando comparado com as referências de produtos e literatura. Porém, uma vez que os produtores de aço elétrico geralmente realizam esse teste utilizando mais aditivos, acredita-se que a viscosidade de cada produto seria inferior caso este fosse testado pelo processo exato das indústrias. Além disso, em geral, a suspensão se torna problemática quando se obtém baixas viscosidades, inferiores a 20 cp, sendo que viscosidades ligeiramente altas, como no caso, não são problemáticas à aplicação.

Após os primeiros minutos, observa-se uma estabilização de viscosidade para o CARBFIN2 e CARBFIN75 em aproximadamente 155 cp. Já para a mistura 80%CARBFIN/20%CARBFIK, observou-se um súbito aumento de viscosidade após a primeira metade do teste, motivo pelo qual foram feitas medições em mais dois minutos nessa amostra (21 e 22 minutos). Outro fator observado foi a decantação do material em suspensão. Mesmo com a adição da sílica como agente de suspensão, todos os materiais haviam decantado ao final do teste. Porém, enquanto as decantações do CARBFIN2 e CARBFIN75 foram pequenas, com a maioria do material ainda em suspensão ao final do ensaio, a decantação da mistura CARBFIN/CARBFIK foi muito mais pronunciada. Acredita-se que essa decantação elevada do CARBFIN/CARBFIK foi a responsável pelo aumento acelerado de sua

viscosidade ao final do teste, uma vez que a quase totalidade das partículas cerâmicas estava concentrada no fundo do recipiente, onde o spindle que realizava as medições de viscosidade estava inserido, como é possível se observar na figura 17. Tanto o súbito aumento de viscosidade quanto a acelerada decantação do CARBFIN/CARBFIK foram fatores que levaram o material a ser considerado inadequado à aplicação do ponto de vista reológico.

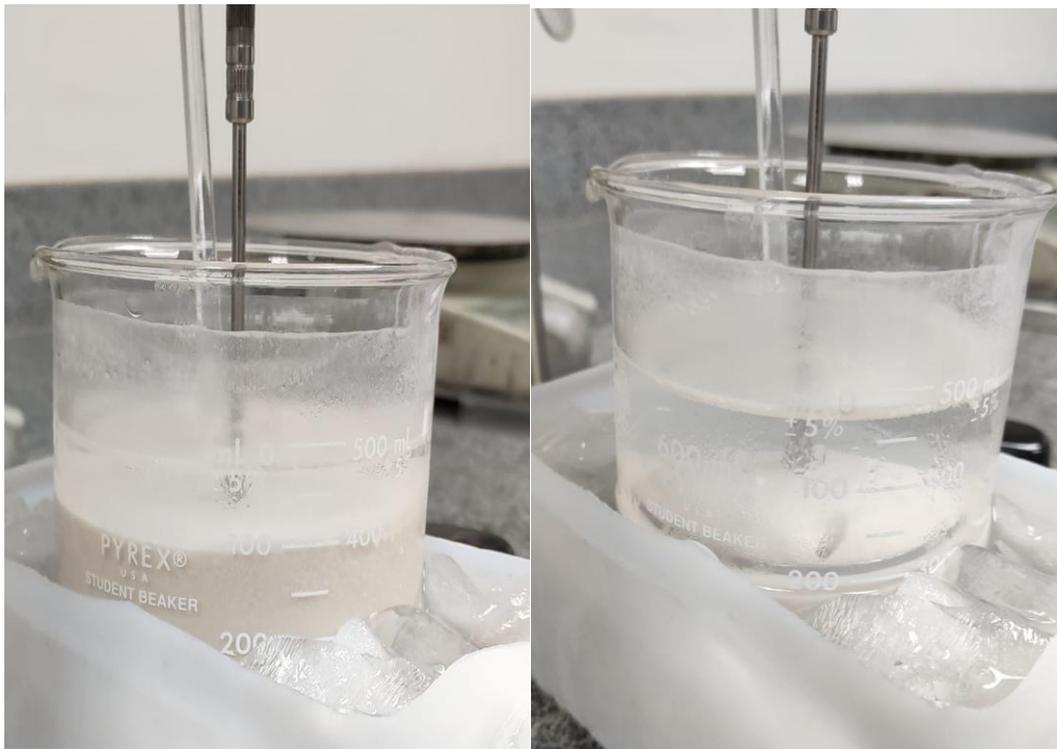


Figura 17: Aspecto da suspensão ao final do teste para o CARBFIN75 (esquerda) e CARBFIN/CARBFIK (direita)

A temperatura da suspensão foi de 7 °C para o CARBFIN75 e 8 °C para o CARBFIN2 E CARBFIN/CARBFIK no início do teste; e 9 °C para todas as amostras ao final. Essa foi a temperatura mais baixa que foi possível se manter com os recursos do centro de pesquisa, e reproduz de maneira razoável as temperaturas utilizadas nos testes dos produtores de aço elétrico.

Desse modo, conclui-se que, pelo aspecto reológico, a mistura CARBFIN/CARBFIK se mostrou pouco adequada à aplicação. O CARBFIN2 e CARBFIN75 apresentaram resultados semelhantes, os quais dadas as condições do teste

realizado, foram considerados bons do ponto de vista reológico. Uma vez que o CARBFIN75 já havia sido preferido em relação ao CARBFIN2, manteve-se a conclusão de que o CARBFIN75 é o material desenvolvido mais adequado à aplicação.

5 CONCLUSÕES

Conseguiu-se determinar as propriedades importantes para que uma magnésia cáustica possa ser utilizada no revestimento de aços elétricos, bem como as faixas em que cada uma dessas propriedades deve estar, através de revisão de literatura e comparação com produtos já utilizados para essa aplicação. As propriedades determinadas como críticas foram: composição química, com restrição para os elementos Na, K, Ca, Cl, F, B, e um teor mínimo em massa de MgO de 97,5%; perda ao fogo e grau de hidratação, ambos devendo ser inferiores a 3% em massa; atividade em ácido cítrico, conforme indicações de ICHIDA; viscosidade de suspensão, que deve ser superior a 20 cp, e deve se manter constante com o tempo; e distribuição de tamanho de partículas, que deve ser 99,9% inferior a 75um, e 99% inferior a 45um.

Além disso, fez-se um estudo com diversos produtos da RHI Magnesita, buscando um produto que atingisse as propriedades exigidas para essa aplicação. Os resultados finais mostraram que:

- O produto CARBFIN2 se mostrou excessivamente reativo, apesar de as demais propriedades estarem adequadas (com exceção de um excesso de CaO).
- O produto resultante da mistura de 80% CARBFIN e 20% de CARBFIK moído e peneirado menor que 45um (porcentagens em massa) se mostrou inadequado do ponto de vista reológico, uma vez que sua suspensão sofreu fortes variações de viscosidade e decantação. Além disso, o produto se mostrou trabalhoso de ser produzido, motivo pelo qual optou-se por não se apresentar esse material aos produtores de aço elétrico.
- O produto CARBFIN75 foi o mais adequado à aplicação, mostrando resultados semelhantes à mistura CARBFIN/CARBFIK, porém com bons

resultados reológicos e maior facilidade de ser produzido. Decidiu-se apresentar este produto inicialmente a produtores de aço elétrico.

A próxima etapa é apresentar o produto CARBFIN75 a empresas produtoras de aço elétrico, para realizar-se testes internos e aguardar o feedback a respeito do produto, potencialmente estabelecendo-se um fornecimento de material pela RHI Magnesita, caso o desempenho seja satisfatório.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros, o autor sugere que sejam feitos testes que não puderam ser feitos no presente trabalho, seja pela curta duração do projeto (apenas seis meses); ou pela alta demanda de testes e reduzido ritmo de trabalho no centro de pesquisa da RHI Magnesita em Contagem, em consequência da pandemia de coronavírus, o que dificultou a realização de mais testes no tempo determinado.

Uma sugestão seria realizar-se testes de aplicação das suspensões de MgO em chapas de aço elétrico, buscando desenvolver métodos para se avaliar a aderência da suspensão à chapa. Pode-se também realizar tratamento térmico nessas chapas recobertas de suspensão, tentando simular o processo industrial, e posteriormente procurar métodos para analisar-se a qualidade da camada de forsterita formada.

Outra sugestão seria realizar testes de viscosidade em diferentes temperaturas, buscando estudar o efeito da temperatura na aplicação da suspensão cerâmica; e também seria possível utilizar-se outros aditivos na suspensão, tentando-se simular de maneira mais fiel o processo industrial, ou ainda buscando por dispersantes e/ou anti-hidratantes com desempenho superior à sílica coloidal, e ver como o uso desses aditivos influencia as propriedades da suspensão.

Por fim, pode-se também fazer uma revisão sobre agentes mineralizadores, que consistem em substâncias que estimulam a reação entre a sílica e magnésia e a produção do filme de forsterita. Usando-se esses aditivos nas cáusticas, potencialmente se poderia reduzir as temperaturas e tempos elevados do recozimento final das chapas de aço, o que levaria a uma economia para os produtores de aço elétrico.

7 REFERÊNCIAS

- [1] ALMEIDA, F. B.; RIBEIRO, T. **CO2 Utilization Technologies Report**. Contagem.
- [2] ANJOS, R. D. et al. Workability and setting parameters evaluation of colloidal silica bonded refractory suspensions. **Ceramics International**, v. 34, p. 165–171, 2008.
- [3] ARAÚJO, D. G.; NASCIMENTO, C. R. **Propriedades Reológicas da Polpa de Bauxita – II. Avaliação do rotor tipo vane**. Rio de Janeiro XV Jornada de Iniciação Científica – CETEM, , 2007.
- [4] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR ISO 12677: Análise química de produtos refratários por fluorescência de raios X (XRF) — Método do corpo de prova fundido. 2014. 84p.
- [5] ATKINS, P.; JONES, L.; LAVERMAN, L. **Princípios da Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. 7 edição ed. [s.l.] Bookman, 2018.
- [6] CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. **Engenharia de Materiais para Todos**. 8 edição ed. Rio de Janeiro: LCT Ltda, 2012.
- [7] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. DIN-51084. Testing of oxidic raw and basic materials for ceramic, glass and glazes – Determination of fluorine content. 2008. 13 p.
- [8] DUBOIS, I. E. et al. **Correlation between particle size and surface area for chlorite and K-feldspar**. London Taylor & Francis Group, 2010.
- [9] FILHO, V. F. N. **TÉCNICAS ANALÍTICAS NUCLEARES DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (ED-XRF) E POR REFLEXÃO TOTAL (TXRF)**.
- [10] FINI, D. S. et al. Aluminum lactate role in improving hydration and drying behavior of MgO-bonded refractory castables. **Ceramics International**, v. 46, n. 10, p. 17093–17102, 2020.
- [11] FRANÇA, S. C. A.; COUTO, H. J. B. Análise microgranulométrica - Malvern e Sedigraph. In: **Tratamento de Minérios: práticas laboratoriais**. Rio de Janeiro: CETEM, 2007. p. 101–122.
- [12] GIROTO, ELLEN REGINA. **O efeito do potencial de oxigênio na oxidação subsuperficial e suas influências nas propriedades magnéticas de aços elétricos após o recozimento final**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2010.
- [13] HOWE, M. W. **Method for Improving Magnesium Oxide Coatings**. United States, 1988.
- [14] ICHIDA, T.; KOMATSUBARA, M.; SHIMANAKA, H. **METHOD OF FORMING A FORSTERITE INSULATING FILM ON THE SURFACE OF A GRAIN-ORIENTED SILICON STEEL SHEET**. Japan, 1981.
- [15] INTERNATIONAL STANDARDIZATION ORGANIZATION. ISO19403-2, Paints and varnishes — Wettability — Part 2: Determination of the surface free energy of solid surfaces by measuring the contact angle. 2017. 14 p.
- [16] RADSICK, T. C. **The Use of Functionalized Monoalkyl Phosphates and Phosphonates in the Colloidal Processing of Oxide Ceramic Powders**. [s.l.] UNIVERSITY OF CALIFORNIA, 2007.
- [17] ROBINSON, J. C. **Insulating Coating for Magnetic Sheet Material and Method of Making the Same**. United States, 1957.
- [18] RODRIGUES, J. A.; LEIVA, D. . **Engenharia de Materiais para Todos**. 2 edição ed. São Carlos: Edufscar, 2014.
- [19] RUBAN, A. V.; SKRIVER, H. L. Local equilibrium properties of metallic surface alloys. In: WOODRUFF, D. P. (Ed.). **The Chemical Physics of Solid Surfaces**. volume 10 ed. Denmark: Elsevier, 2002. p. 1–29.
- [20] SALOMÃO, R.; PANDOLFELLI, VICTOR CARLOS. Hidratação e desidratação de óxido de magnésio em concretos refratários. **Jornal Cerâmicas**, v. 54, p. 145–151, 2008.

- [21] SALOMÃO, R.; PANDOLFELLI, V. C. Citric acid as anti-hydration additive for magnesia containing refractory castables. **Ceramics International**, v. 37, n. 6, p. 1839–1842, 2011.
- [22] SANTOS, C. G. **Influência do Passe de Encruamento sobre as Propriedades Magnéticas de um Aço Elétrico Semiprocessado**. [s.l.] Universidade Federal de Minas Gerais, 2008.
- [23] SILVEIRA, C. C. **Influência da quantidade e morfologia de faialita e sílica nas características de um aço elétrico de grão orientado**. [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS, 2011.
- [24] SOPP; S. W.; LEE; L. S.; HOWE., M. W. **Magnesium Oxide Composition for Coating Silicon Steel**. United States, 1984.
- [25] SOUZA, T. M. et al. Phosphate chemical binder as an anti-hydration additive for Al₂O₃–MgO refractory castables. **Ceramics International**, v. 40, p. 1503–1512, 2014.
- [26] STEGER, J. F. **MAGNESIUM OXIDE STEEL COATING COMPOSITION AND PROCESS**. United States, 1974.
- [27] VITALI, S.; GIORGINI, L. Overview of the Rheological Behaviour of Ceramic Slurries. **FME Transactions**, v. 47, p. 42–47, 2019.
- [28] WRIGHT, W. S.; MURPHY, R. A. **Magnesium Oxide Coating for Electrical Steels and the Method of Coating**. United States, 1993.
- [29] WU, H. et al. Research progress of high quality silicon steel magnesium oxide. **Applied Mechanics and Materials**, v. 556–562, p. 181–184, 2014.
- [30] YAKASHIRO, K. et al. **Process for Producing Grain-Oriented Electrical Steel Sheet Having Excellent Glass Film and Magnetic Properties**. Japan, 1998.