

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

**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE CORROSÃO DE
CONCRETOS REFROTÁRIOS CONTENDO $ZnAl_2O_4$ VIA
SIMULAÇÕES TERMODINÂMICAS**

CAROLINE LOUISE CIPRIANO DE MAURO

SÃO CARLOS -SP
2021

**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE CORROSÃO DE
CONCRETOS REFRAATÓRIOS CONTENDO $ZnAl_2O_4$ VIA
SIMULAÇÕES TERMODINÂMICAS**

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: Ana Paula da Luz

São Carlos-SP
2021



ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO (TCC)

NOME: Caroline Louise Cipriano de Mauro

RA: 727369

TÍTULO: Avaliação do comportamento de corrosão de concretos refratários contendo ZnAl₂O₄ via simulações termodinâmicas

ORIENTADOR(A): Profa. Dra. Ana Paula da Luz

CO-ORIENTADOR(A):

DATA/HORÁRIO: 18/11/2021, 14h

BANCA – NOTAS:

	Monografia	Defesa
Profa. Dra. Ana Paula da Luz	9,0	10,0
Prof. Dr. Marcio Raymundo Morelli	9,0	10,0
Média	9,0	10,0

Certifico que a defesa de monografia de TCC realizou-se com a participação a distância dos membros Profa. Dra. Ana Paula da Luz e Prof. Dr. Marcio Raymundo Morelli e depois das arguições e deliberações realizadas, os participantes à distância estão de acordo com as informações redigidas nesta ata de defesa.

Ana Paula da Luz

Profa. Dra. Ana Paula da Luz

AGRADECIMENTO

Primeiramente queria agradecer a minha orientadora, Professora Ana Paula da Luz, a qual, mesmo que a distância, foi uma grande mentora sempre se atentando a todos os detalhes e que me ajudou também na organização do meu tempo e trabalho.

Também quero agradecer ao professor Marcio Raymundo Morelli, presente na banca avaliadora, por ser um dos primeiros professores que me fez perceber que a área de cerâmicas era tão interessante quanto a área de metais e assim abrindo minha mente para decidir fazer ênfase nas duas áreas.

Agradeço a minha família e amigos que me acompanharam durante todo o trajeto universitário me dando apoio em todos os momentos.

RESUMO

As cerâmicas refratárias possuem como principal característica a sua capacidade de suportar solicitações de caráter termo-químico-mecânico a elevadas temperaturas por longos períodos, o que permite que esses materiais sejam utilizados em diversos ramos industriais. No caso da siderurgia, os refratários assumem um papel essencial podendo atuar, por exemplo, como revestimentos internos de equipamentos, o que contribui para a viabilização deste processo produtivo. Porém, a escolha da composição e do tipo de refratário mais adequado ainda é um desafio, pois as condições agressivas onde se processa os metais (na presença de escórias, gases corrosivos, altas temperaturas, etc.) pode favorecer o desgaste e a redução do tempo de vida médio destes produtos cerâmicos. Neste contexto, o desenvolvimento de refratários que suportem essas condições sem que ocorra falhas prematuras é de grande interesse. Essas falhas podem ocorrer por dois motivos principais, (i) desgaste corrosivo, que ocorre através do ataque químico da escória, e (ii) expansões residuais indesejadas, devido a formação de novas fases *in situ* na microestrutura a altas temperaturas. Assim é necessário entender as transformações de fase que podem ocorrer nos refratários quando em contato com a escória e quando expostos as condições operacionais dos equipamentos industriais. Desta forma, esse trabalho possui como objetivo avaliar composições de concretos refratários aluminosos contendo espinélio $ZnAl_2O_4$ e na presença de SiO_2 nos teores 0-1%-peso no total da formulação, ou 0-2,7%-p em relação a matriz, que é a região do refratário mais reativa, identificar as possíveis fases previstas para serem formadas em altas temperaturas e as transformações envolvidas no contato deste refratário com a escória sintética. Para isso, foi utilizado o software FactSage para se fazer simulações termodinâmicas para prever o comportamento químico dos materiais estudados a 1500°C. A partir dos resultados obtidos verificou-se que a adição de sílica nas composições dos refratários estudados resultou na diminuição da corrosão e da penetração de escória nesses. Além disso os concretos AZMS e AMS os quais continham MgO em sua composição, foram os mais promissores por apresentarem uma menor dissolução na escória líquida e induzirem um aumento mais acentuado de viscosidade da escória resultante, ocasionando uma redução da corrosão e penetração do líquido.

Palavras-chave: Concretos refratários. Espinélio. Corrosão. Simulação termodinâmica.

RESUMO EM LÍNGUA ESTRANGEIRA

The main characteristic of refractory ceramics is the capacity to withstand thermo-chemical-mechanical stresses at high temperatures for long periods of time, which allows this material to be applied in a diverse industrial field. In the case of steel industry, refractories play an essential part being used, for example, as equipment's lining, that contributes for the viability of this production process. However, choosing the most suitable composition and kind of refractory is still a challenge, as the steel making process are done in aggressive conditions (in presence of slag, corrosive gas, high temperature, etc.) that can favor wear and the reducing of average service life of these ceramic products. In this context, development of refractories that can withstand these conditions without premature failure is of great interest. These failures can occur as result of two main problems, (i) corrosive wear by the chemical attack of the slag, (ii) unwanted residual expansions due to the in-situ formation of new phases in the microstructure at high temperatures. Thus, it is necessary to understand the phase transformations that may appear in the refractories when exposed to its working condition and in contact with the slag. Knowing that, the objective of this present work is to compare the compositions of aluminous refractory castables containing $ZnAl_2O_4$ spinel, and in the presence of 0-1% -weight of SiO_2 in the total formulation or 2,7%-weight of SiO_2 in the matrix which is the most reactive part of the refractory, identifying the possible phases that may be formed at high temperatures and the transformations involved in the contact of this refractory with the synthetic slag. To attain this data, it was performed thermodynamic simulations, using a software called FactSage, to predict the chemical behavior of the materials at 1500°C. With the results of these simulations it was verified that the addition of silica in the composition of the castables studied entailed in a reduction of the corrosion behavior and in the penetration of the slag. Furthermore, the AZMS and AMS materials, that contained MgO in their composition, presented the best results, since they had less dissolution of the refractory in the slag and had the highest resulting viscosity, entailing a reduction in corrosion and liquid penetration.

Keyword: Refractory castable. Spinel. Corrosion. Thermodynamic simulation.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Estrutura cristalina do espinélio (Sako e Pandolfelli 2014)	5
Figura 2 Diagrama de equilíbrio ZnO-Al ₂ O ₃ simulado utilizando o software FactSage® (CRCT, Canada).	8
Figura 3 Relações de equilíbrio entre as tensões superficiais e o ângulo de contato θ . Situação de não-molhamento em (a) e situação de molhamento em (b) (Keene 1995)	10
Figura 4 Índice de penetração de escória em função do teor de microsilica em concreto de alta alumina, após 3 horas de interação de 30g de escória com os materiais estudados à 1600°C (Yan, Li and Han 2008)	11
Figura 5 Índices de penetração e desgaste de concretos refratários contendo diferentes teores de espinélio in situ e pré-formado após o ataque de escória a 1500°C por 2 horas (E. Sako 2012)	14
Figura 6 Índices de corrosão e desgaste do concreto contendo espinélio (MgAl ₂ O ₄) contendo diferentes ligantes (CAC, alumina hidratável = HA ou alumina coloidal = AluCol) após 2 horas de contato com a escória à 1500°C. (E. Sako 2012).....	15
Figura 7 Seção transversal e índice de corrosão do concreto alumina-espinélio contendo 0 e 1%-p de microsilica após o ensaio de corrosão por 2h a 1500°C.....	16
Figura 8 Forma geral do ataque de corrosão em refratários com espinélios ricos em Al ₂ O ₃ . (Lee e Zhang 1999).....	17
Figura 9 Mistura proporcional entre escória (S) e refratário (R) (Luz and Pandolfelli 2011). 20	
Figura 10 Porcentagem em peso das fases formada (1) e da composição da escória (2) em função da taxa de reação A.Resultado obtido utilizando o método de Berjonneau (Berjonneau, Pringent and Poirier 2009)	21
Figura 11 Ilustração do procedimento de cálculo no modelo proposto por Luz et al (Luz , et al. 2011) onde considera-se a mudança na composição do líquido após o contato com o material refratário.....	22
Figura 12 Teores das fases (%-p) previstas para serem encontradas após a interação da escória com a matriz dos concretos avaliados na temperatura de 1500°C. Os refratários aqui apresentados não possuem sílica em sua composição.	29

Figura 13 Teores das fases (%-p) previstas para serem encontradas após a interação da escória com a matriz dos concretos avaliados na temperatura de 1500°C. Os refratários aqui apresentados possuem 2,7%-p de sílica em sua composição.....	31
Figura 14 Teores das fases (%-p) previstas na composição do líquido resultante da interação da escória com a matriz dos concretos avaliados na temperatura de 1500°C.Os refratários aqui apresentados não possuem sílica em sua composição,	33
Figura 15 Teores das fases (%-p) previstas na composição do líquido resultante da interação da escória com a matriz dos concretos avaliados na temperatura de 1500°C. Os refratários aqui apresentados possuem 2,7%-p de sílica em sua composição,	34
Figura 16 Viscosidade prevista para a escória resultante da interação com os refratários analisados na temperatura de 1500°C.	35

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 Composições dos concretos contendo espinélio a serem comparadas no trabalho...	24
Tabela 2 Composições dos concretos contendo espinélio considerando apenas componentes finos ($d < 212\mu\text{m}$). Os teores das matérias-primas forma normalizados (total = 100%-p)	24
Tabela 3 Composições químicas (em %p de óxidos) na matriz dos concretos avaliados neste trabalho.	25
Tabela 4 Composição química da escória sintética analisada.	26
Tabela 5 Fases previstas na simulação.....	28

SUMÁRIO

1	<u>INTRODUÇÃO</u>	<u>1</u>
2	<u>REVISÃO DE LITERATURA</u>	<u>3</u>
2.1	CONCRETOS REFRACTÁRIOS	3
2.1.1	CONCRETOS ESPINELIZADOS	4
2.1.2	ESPINÉLIOS $ZnAl_2O_4$ (ZA)	7
2.2	CORROSÃO	9
2.2.1	MECANISMOS DE CORROSÃO	9
2.2.1.1	Penetração da Escoria Líquida no Refratário	9
2.2.1.2	Dissolução dos Refratários na Escória	11
2.2.2	CORROSÃO DE CONCRETOS CONTENDO ESPINÉLIO POR ESCÓRIAS	13
2.3	SIMULAÇÕES TERMODINÂMICAS PARA PREVISÃO DO COMPORTAMENTO DE CORROSÃO	17
2.3.1	EQUILÍBRIO DE FASES BASEADO NA ENERGIA LIVRE DE GIBBS	18
2.3.2	PREVISÕES DO COMPORTAMENTO DE CORROSÃO DE CONCRETOS REFRACTÁRIOS A PARTIR DE SIMULAÇÕES TERMODINÂMICAS	19
3	<u>MATERIAIS E MÉTODOS</u>	<u>23</u>
4	<u>RESULTADOS E DISCUSSÕES</u>	<u>27</u>
4.1	FASES PRESENTES NOS CONCRETOS NA TEMPERATURA DE USO	27
4.2	AVALIAÇÃO DA CORROSÃO DOS CONCRETOS	27
4.2.1	FASES PREVISTAS APÓS AS REAÇÕES ENTRE CONCRETO-ESCÓRIA A 1500°C	28
4.2.2	FASES PREVISTAS NA COMPOSIÇÃO DA ESCÓRIA APÓS A INTERAÇÃO ESCÓRIA-REFRACTÁRIO	32
4.2.3	EVOLUÇÃO DA VISCOSIDADE DA ESCÓRIA APÓS A INTERAÇÃO COM OS REFRACTÁRIOS	34
5	<u>CONCLUSÕES/CONSIDERAÇÕES FINAIS</u>	<u>37</u>
6	<u>BIBLIOGRAFIA</u>	<u>39</u>

1 INTRODUÇÃO

Materiais refratários são cerâmicas especiais que suportam elevadas temperaturas e são aplicáveis principalmente como componentes estruturais e isolantes térmicos. Esses refratários podem ser produzidos de diferentes maneiras, sendo comercializados como peças pré-formadas (p.e., na forma de tijolos já conformados e queimados) ou como composições monolíticas (mistura de pós que podem ser preparadas e aplicadas diretamente pelo usuário, como no caso dos concretos). (Lee e Zhang 1999) Devido sua versatilidade de aplicação e boas propriedades em condições agressivas de uso, estes materiais são altamente utilizados na indústria siderúrgica, estando presente em praticamente todo seu maquinário na forma de revestimento.

Neste sentido, a indústria siderúrgica é a principal impulsionadora de avanços tecnológicos dos refratários, uma vez que essa indústria consome cerca de 70% da produção mundial dessas cerâmicas. Com a crescente demanda e competitividade do aço, as usinas buscam cada vez mais redução nos custos, o que pode ser conseguido através de melhorias nos refratários utilizados nos maquinários. Quando consegue-se aumentar o tempo de vida desses materiais, torna-se possível aos operadores a realização de manutenções programadas e mais espaçadas, evitando, assim, paradas no processo contínuo de produção do aço. Além disso, como os produtores de refratários são responsáveis por trocas e manutenções prematuras sem receber um valor por esse trabalho, os refrataristas estão sempre em busca de melhorar seus produtos. (Sako e Pandolfelli 2014)

Como os refratários utilizados nessa aplicação devem ser resistentes tanto às altas temperaturas quanto aos estresses mecânicos e aos ataques por líquidos (escória e metal líquido), para que ocorra avanços no desenvolvimento desses produtos é necessário se entender o ambiente de operação, as interações refratário-metal e refratário-escória e os ciclos operacionais de cada equipamento.

Para equipamentos onde a corrosão é a propriedade que contribui mais fortemente para definir o desgaste dessas cerâmicas (p.e. região da linha de escória de fornos painelas, sede de válvulas, etc.) é comum empregar composições que promovem a formação *in situ* de fases do tipo espinélio em sua microestrutura. Espinélio é o nome dado para os minerais AB_2O_4 de estrutura cúbica, sendo A e B um cátion bivalente e trivalente, respectivamente. (Sako e Pandolfelli 2014) Os ânions de oxigênio neste componente estão arrançados em uma estrutura cúbica de face centrada, na qual a célula unitária possui 32 ânions de oxigênio, 16

cátions octaédricos e 8 cátions tetraédricos. Os cátions A^{2+} ocupam as vacâncias tetraédricas, enquanto os cátions B^{3+} preenchem os interstícios octaédricos na estrutura normal. No entanto na estrutura de espinélio inverso, o A^{2+} e metade dos cátions B^{3+} ocupam as vacâncias octaédricas e o restante de B^{3+} estão nas posições tetraédricas. Essa estrutura complexa resulta em características interessantes, uma vez que a fase espinélio pode aprisionar íons Mn^{2+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} em sua estrutura por meio de soluções sólidas. Conseqüentemente, os refratários contendo a fase espinélio geralmente apresentam maior resistência à corrosão, devido a retirada desses íons da escória resultar em um líquido mais viscoso e rico em sílica, o que dificultará a infiltração desse líquido pelos poros do refratário. (M. A. Braulio 2008) (Li, et al. 2021) (Luz , et al. 2011) Além disso a reação de formação do espinélio na microestrutura do refratário é acompanhada de uma expansão volumétrica, que pode ter efeitos benéficos, se controlada, para algumas aplicações como em sede de válvulas. (E. Sako 2012) (M. A. Braulio 2008) (V. S. Pinto 2020)

O espinélio $ZnAl_2O_4$, apesar de pouco ter sido estudado sobre seu uso em refratários, é uma opção promissora para uso em equipamentos do processo siderúrgico, uma vez que ele apresenta alta refratariedade ($>1900^{\circ}C$), pode ser obtido em temperaturas inferiores a $1000^{\circ}C$ e é produzido a partir da reação de óxidos atóxicos e relativamente baratos.

Para verificar a possibilidade de substituição foi verificada a resistência à corrosão e penetração de escória de composições diferentes variando a quantidade de ZnO e SiO_2 (0-1% em peso, na formulação total ou 0-2,7% em peso na matriz, região mais reativa). Essa corrosão ocorre principalmente devido ao contato refratário-escória e é o principal motivo de falhas de peças na siderurgia.

Neste sentido, este trabalho propôs avaliar o comportamento de corrosão e resistência à penetração de escória de concretos aluminosos contendo ZnO e com diferentes teores de SiO_2 (0-1% em peso). Para isso, escolheu-se utilizar a ferramenta termodinâmica FactSage, a qual utiliza bancos de dados com informações de um amplo número de compostos, realizando cálculos de equilíbrio que nos permite prever as possíveis transformações que poderão ocorrer no contato refratário-escória em altas temperaturas. (Luz , et al. 2011)

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 CONCRETOS REFRAATÁRIOS

Materiais refratários são cerâmicas especiais, que possuem propriedades físicas e químicas que as tornam aplicáveis em equipamentos que operam em temperaturas elevadas, superiores a 538°C (ASTM C-71). Esses materiais são divididos em duas classes principais: conformados e monolíticos.

Concretos refratários são materiais pertencentes ao grupo de refratários monolíticos e são constituídos por agregados (partículas grosseiras), matriz (partículas finas), ligantes e aditivos químicos. (E. Sako 2012) Os agregados são partículas grosseira ($> 100\mu\text{m}$) que representam o “esqueleto” de concreto, sendo que eles correspondem a 60 a 85% da formulação total desses materiais. Quando quimicamente adequados, eles agem de forma a melhorar as propriedades finais do concreto, como a resistência a corrosão e ao choque térmico. (Braulio, et al. 2011) (FERNANDES 2015) A matriz consiste no conjunto de partículas finas ($< 100\mu\text{m}$) adicionadas para preencher os espaços vazios deixados pelos agregados, o que induz o aumento a densidade de empacotamento e resulta em melhores propriedades para a cerâmica final. Em geral é nessa região onde pode ocorrer a formação do espinélio *in situ*, sendo essa ocasionada por reações entre seus componentes à altas temperaturas. (Sako e Pandolfelli 2014)

Os ligantes são as matérias-primas responsáveis pela resistência mecânica a verde na composição refratária. Nos concretos os ligantes mais comuns são os cimentos de aluminato de cálcio (CAC), uma vez que eles passam por um processo de hidratação quando em contato com água e a precipitação de fases hidratadas na microestrutura resulta no desenvolvimento de uma elevada resistência mecânica sem necessitar de um grande tempo de cura, permitindo uma boa reprodutibilidade e fácil aplicação dos produtos refratários produzidos. (FERNANDES 2015)

Outro ligante utilizado são as aluminas hidratáveis, que são aluminas de transição geralmente originadas por meio da calcinação rápida da gibsita ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$). A característica ligante desse material está relacionada com a sua fácil reidratação em contato com a água. No aquecimento as fases hidratáveis perdem a água originando na sua forma estável, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, que à elevadas temperaturas influenciarão nas ligações cerâmicas. Algumas vantagens do seu uso são desse não necessitar de umidade adicional para desenvolver resistência mecânica e a independência do tempo de cura nas propriedades finais dos

concretos. Porém a sua secagem deve ser altamente controlada para se evitar riscos de explosão. Além disso, quando comparado ao CAC, necessitam de um tempo adicional para mistura e maiores teores de água e dispersantes. (Ismael, et al. 2007)

Os aditivos, por sua vez, possuem diversas funções sendo aditivos químicos os mais comuns nos concretos, já que esses atuam na dispersão das partículas e na redução do consumo de água. Há ainda outros aditivos comerciais que são utilizados nos concretos a fim de retardar ou acelerar o processo de cura. (E. Sako 2012)

Dentre as vantagens do uso de concreto em relação aos refratários conformados podemos apontar: (i) a sua capacidade de se moldar em geometrias complexas, (ii) a sua fácil e rápida instalação, requerendo menor custo com mão de obra especializada, (iii) produção de estruturas com a ausência de juntas, etc.. Estes motivos têm contribuído para que essa classe de materiais seja cada vez mais utilizada em diversos setores industriais. (FERNANDES 2015)

No caso do processo siderúrgico, os revestimentos refratários são expostos a condições severas, tanto pelo emprego de altas temperaturas (até 1700 °C), quanto pelo elevado tempo de residência do metal fundido e a presença de escórias agressivas. (Luz, Braulio and Pandolfelli 2015) Para estes materiais não falharem é necessária uma escolha de formulações compatíveis com a escória geradas e que, mesmo ao sofrer corrosão, estas transformações ocorram de maneira controlada e passível de identificação para que possíveis manutenções sejam realizadas. Uma alternativa reportada por alguns autores (Braulio, et al. 2011) (Sako, Milane, et al. 2010) de materiais que apresentam boa resistência ao dano por choque térmico e à corrosão são os concretos espinelizados.

2.1.1 Concretos Espinelizados

Espinélio é o nome dado para qualquer mineral que possui estrutura cúbica de face centrada (FCC) de forma molecular AB_2O_4 , onde A é um metal bivalente como magnésio, zinco e manganês, e B um metal trivalente como alumínio, ferro e cromo. Segundo Bi et al. (Bi, et al. 2003) a estrutura cristalina desta fase é arranjada de forma que cada célula unitária possua 32 ânions de oxigênio, 16 cátions octaedros e 8 cátions tetraédricos, sendo que A ocupa as vacâncias tetraédricas e B ocupa as vacâncias octaédricas. No entanto uma estrutura espinélio-inverso, A e metade de B ocupam as vacâncias octaédricas enquanto o restante de B ocupa as vacâncias tetraédricas. Essa estrutura complexa resulta em características relevantes

para a sua aplicação, uma vez que podem captar Mn^{2+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} presentes nas escórias sem sofrer alterações estruturais. (Sako e Pandolfelli 2014) (Li, et al. 2021)

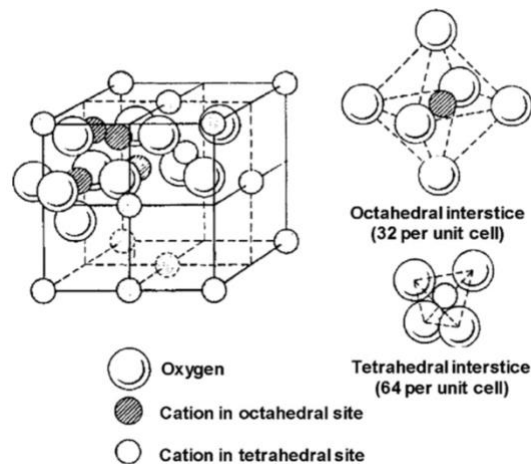


Figura 1 Estrutura cristalina do espinélio (Sako e Pandolfelli 2014)

Dentre os compostos desta fase destacam-se a magnésio-ferrita ($MgFe_2O_4$ magnetita ($FeFe_2O_4$), ferrocromita ($FeCr_2O_4$), hercynita ($FeAl_2O_4$), pirocromita ($MgCr_2O_4$) e o espinélio de magnésia-alumina ($MgAl_2O_4$), sendo esse último o mais comumente aplicado em concretos e sobre o qual encontra-se mais dados na literatura.

Os espinélios não possuem uma fonte natural conhecida portanto devem ser sinteticamente produzidos por sinterização ou por processo de fusão. (Braulio, et al. 2011)

A incorporação dos espinélios nos concretos refratários pode ser feita de duas maneiras distintas. A primeira delas é a espinelização *in situ*, onde os óxidos componentes da matriz reagem entre si e o espinélio assim é formado com o material já em uso a altas temperaturas. Essa rota tem se mostrado mais vantajosa por resultar em refratários com melhor resistência à corrosão e danos por choque térmico, superior homogeneidade microestrutural, maior eficiência energética e menores custos em sua produção. (Sako, Milane, et al. 2010) A segunda forma é a adição de um espinélio pré-formado como agregado ou na matriz do concreto. De acordo com Zhang e Lee (Lee e Zhang 1999), em ambas as formas ocorre uma melhoria na resistência a corrosão e à penetração da escória, no entanto existe um ponto ótimo de concentração desse espinélio para que isso ocorra, em torno de 20%-p de espinélio, uma vez que o aumento do teor de espinélio aumenta a resistência a corrosão, mas concentrações acima desse ponto ótimo leva a uma maior penetração da escória no material.

Os concretos espinelizados *in situ* possuem como característica uma expansão volumétrica devido a diferença de densidade do produto e dos reagentes iniciais. Assim caso se deseje formular esse tipo de material alguns cuidados são necessários para o controle da expansão, que caso isso não ocorra pode gerar tensões mecânicas no revestimento capazes de fraturá-los (*spalling*) gerando uma queda nas propriedades e comprometendo o desempenho dessas cerâmicas. Vários estudos comprovam que a expansão envolvida na reação de formação do espinélio não depende apenas da diferença de densidade e de volumes molares dos óxidos envolvidos, mas também de outros fatores como o ligante utilizado na composição (Braulio, Morbioli, et al. 2011) (Braulio, Bittencourt e Pandolfelli 2009) (Salomão and Pandolfelli 2009), a granulometria dos reagentes iniciais (Sako, Braulio, et al. 2012) (Braulio, Brant, et al. 2009) (Braulio, Castro, et al. 2008), a adição de microsílica (Braulio, Brant, et al. 2009) (M. Braulio, L. R. Bittencourt, et al. 2008) e o uso de agentes densificantes (Braulio, Piva, et al. 2009) (Braulio, Maia and Pandolfelli 2009) (Souza, et al. 2015). (Sako e Pandolfelli 2014)

Segundo Braulio e colegas (Braulio, Milanez, et al. n.d.), a expansão de concretos Al_2O_3 -MgO contendo cimento de aluminato de cálcio (CAC) ocorre não apenas pela espinelização, mas também pela formação de $CA_6(CaAl_2O_9)$. Esta última transformação ocorre após a formação do espinélio $MgAl_2O_4$ em temperaturas próximas a $1450^\circ C$ e gera uma maior porosidade aparente no material. No entanto, a utilização desse ligante ainda é vantajosa quando adicionado em menores concentrações por otimizar a resistência ao choque térmico e à fratura destes materiais.

Para prevenir essa expansão ocasionada pelo CA_6 ou quando a presença de CaO não é desejável comumente utiliza-se a alumina hidratável como ligante desses concretos. Esse ligante apesar de resultar em composições que necessitam maiores cuidados na secagem para que não ocorra a explosão dos refratários (Ismael, et al. 2007) e requerem maiores quantidade de água em seu processamento, possui algumas vantagens em relação ao CAC nas suas propriedades finais, principalmente em relação à corrosão. Isso decorre da sua elevada área superficial levar a uma maior densificação da microestrutura na sinterização, diminuindo assim os possíveis canais de infiltração de escória líquida em altas temperaturas. (Sako e Pandolfelli 2014)

Além do CAC, outro material que altera a expansão final do material quando está presente na composição dos concretos espinelizados é a microsílica, que consiste em um aditivo extremamente fino a base de sílica amorfa. A presença desse material possibilita a geração de uma fase líquida durante a sinterização, o que pode ajudar na acomodação da expansão do espinélio, porém quando adicionada em grande quantidade às composições, esta

pode comprometer a refratariedade e induzir uma redução do desempenho termo-mecânico dos refratários produzidos. (Braulio, Milanez, et al. n.d.)

Atualmente, a maior parte dos estudos realizados em concretos espinelizados está voltada para o espinélio $MgAl_2O_4$ (MA) (Braulio, et al. 2011) (Braulio, Milanez, et al. n.d.) (Wang, et al. 2020) (Brosnan 2004), no entanto, há uma necessidade de se verificar outros espinélios uma vez que ainda há desafios para serem superados. Um deles é a alta temperatura de formação do MA, em torno de $1200^{\circ}C$, o que leva ser necessário que o material seja exposto a alta temperatura antes que possa entrar de fato em serviço, gerando um grande gasto energético. (Mohan and Sarkar 2017) Além disso, esse refratário ainda não conseguiu atingir a resistência a corrosão e ao dano por choque térmico que seu predecessor (produtos contendo óxido de cromo) possuía, o qual não é mais utilizado por conter cromo em sua formulação, elemento que pode ser danoso para a saúde.

Assim esse trabalho foca em espinélio $ZnAl_2O_4$ (ZA) que parece ser uma boa alternativa para o MA, uma vez que possui temperatura de formação menor do que $1000^{\circ}C$ e é gerado por óxidos baratos e de fácil acesso ($ZnO-Al_2O_3$). A escolha de um material novamente rico em alumina se deve a estabilidade volumétrica e a alta resistência mecânica de espinélios ricos desse material.

2.1.2 Espinélios $ZnAl_2O_4$ (ZA)

O espinélio ZA possui algumas características importantes que o fazem interessante para a aplicação na siderurgia. Além de possuir uma temperatura de formação à $\sim 900^{\circ}C$ e ser originado de óxidos baratos como já descrito, eles também possuem uma alta temperatura de fusão ($1950^{\circ}C$, Figura 2), um coeficiente de expansão térmica baixo ($7 \times 10^{-6}C^{-1}$; $25-900^{\circ}C$) e uma boa resistência para ácidos e bases. (Li, et al. 2021)

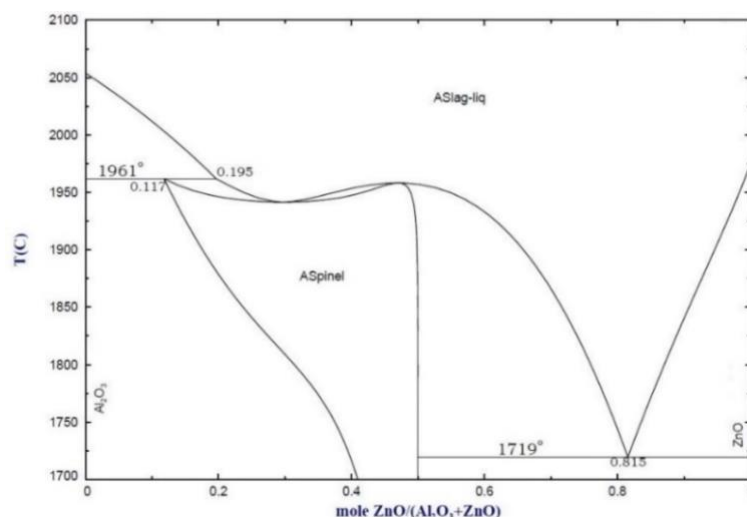


Figura 2 Diagrama de equilíbrio ZnO-Al₂O₃ simulado utilizando o software FactSage® (CRCT, Canada).

Segundo Li, et al. (Li, et al. 2021), a formação desse composto ocorre através da reação do ZnO e do Al₂O₃ passando por três etapas: (i) uma solução sólida dos óxidos de zinco e de alumínio entre as temperaturas 600°C e 700°C, (ii) um espinélio com estrutura desordenada entre 700°C e 800°C e (iii) por fim uma estrutura de espinélio ordenada em temperaturas superiores a 800°C. Assim essas transformações também favorecem uma sinterização mais rápida dos refratários que resulta em uma melhora nas propriedades mecânicas em temperaturas intermediárias (>700°C).

Além disso, a presença de ZnO acelera a formação das fases de aluminatos de cálcio e de MA em composições Al₂O₃-CaO-MgO. Como reportado por Wang et al. (Wang, et al. 2020) a presença de ZnO acelera a formação de MA em altas temperaturas por trocar cátion Mg²⁺ por Zn²⁺ formando uma solução sólida uniforme de (Mg_{1-x}Zn_x)Al₂O₄. O ZnO também pode agir no CA₆, de forma a ajudar na modificação da morfologia dos grãos desta fase (mudança do formato de placas para uma equiaxial) permitindo o crescimento dos grãos de MA e aumentam a ligação entre os diferentes grãos presentes. Consequentemente, foi identificada uma melhora na densificação e na resistência a flexão dos refratários avaliados.

A geração *in situ* desse espinélio ZA também pode ser acompanhada de uma grande expansão volumétrica. Li et al. (Li, et al. 2021) afirmou que o uso de carbonatos e hidróxidos nesses materiais permite minimizar essa expansão e garantir uma melhor estabilidade volumétrica pós-queima. Tal efeito decorre da decomposição dessas duas substâncias adicionadas as composições estudadas durante a queima, o que resulta em microporos na estrutura e garante melhor acomodar a expansão dos outros elementos presentes.

No entanto, as informações hoje conhecidas sobre o uso de ZnO e a formação *in situ* de ZA em concretos refratários ainda são muito limitadas.

2.2 CORROSÃO

2.2.1 Mecanismos de Corrosão

Durante o processo siderúrgico o refratário estará em contato tanto com o metal líquido quanto com a escória o que o deixa susceptível à corrosão. Esse mecanismo de desgaste está associado a perda de massa ou grossura do material a partir de sua face de contato com o líquido corrosivo. Este efeito ocorre devido ao ataque químico pelo líquido, os quais englobam a reação em sua zona de contato e a penetração do líquido para dentro da microestrutura, induzindo transformações decorrentes da incompatibilidade química entre os reagentes (escoria e refratário ou metal e refratário). Como as reações de corrosão agem de forma a alcançar o equilíbrio químico, diagramas de equilíbrios e simulações termodinâmicas podem ser usados para se prever estratégias para minimizar a corrosão. (Lee e Zhang 1999) (Brosnan 2004)

2.2.1.1 Penetração da Escoria Líquida no Refratário

Para o total entendimento das interações que ocorrem entre o líquido e o refratário em altas temperaturas, vários aspectos devem ser abordados. O primeiro deles está relacionado as propriedades físicas do refratário, ou seja, poros abertos, microtrincas e defeitos presentes na microestrutura, os quais são os locais no qual o líquido pode transitar e penetrar no material em questão.

Segundo Lee e Zhang (Lee e Zhang 1999) a taxa de infiltração de líquido irá seguir a lei de Poiseulle's, que é dada por:

$$\frac{dl}{dt} = \frac{r^2 \Delta P}{8\eta l}$$

(Equação 1)

onde r é o raio do poro, ΔP é a pressão de sucção do poro, η é a viscosidade da escória, l é a profundidade de penetração da escória e t é tempo. A (Equação 1) não leva em conta a textura e alguns aspectos da microestrutura do material, assim, para ser utilizada, é necessário levar em conta a tensão superficial. Ainda é necessário fazer alguns ajustes, a fim de se eliminar a

variável ΔP . Fazendo-se esses ajustes encontramos a (Equação 2) que é aquela mais próxima da realidade.

$$l^2 = r \cdot \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \cdot \gamma \cdot \frac{t}{\eta}$$

(Equação 2)

sendo que γ é a tensão superficial do líquido e θ é o ângulo de contato. A partir desta equação é possível fazer algumas inferências sobre a penetração da escória no refratário. A primeira delas é que quanto maior for o raio dos poros do material, mais fácil será a infiltração da escória. Outra observação que pode ser feita é que, se aumentar a viscosidade da escória ou o ângulo de molhamento ou diminuir a tensão superficial da escória, a penetração no refratário será minimizada. (Lee e Zhang 1999) (Keene 1995)

O grau de molhabilidade do refratário pelo líquido, representado por θ , é definido por um balanço das tensões superficiais que ocorrem no ponto de contato dos dois materiais, e é descrito pela Equação de Young representado na Figura 3:

$$(\gamma_{SG} - \gamma_{LS}) = \gamma_{LG} \cdot \cos \theta$$

(Equação 3)

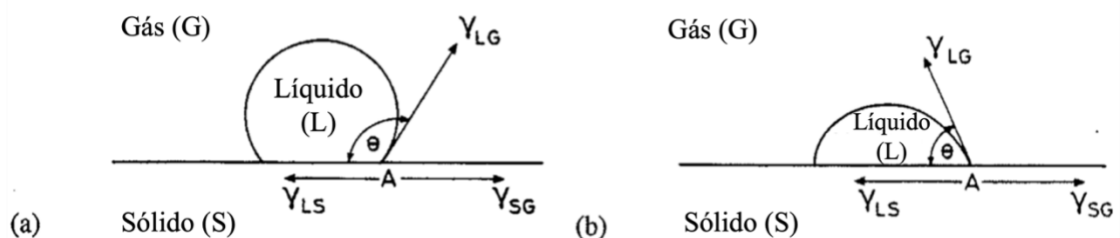


Figura 3 Relações de equilíbrio entre as tensões superficiais e o ângulo de contato θ . Situação de não-molhamento em (a) e situação de molhamento em (b) (Keene 1995)

Quando o ângulo θ é igual a 180° , temos a condição em que o líquido não possui molhabilidade alguma com a superfície sólida, já quando θ é igual a 0° , o líquido é considerado um perfeito agente molhante. O ângulo θ igual a 90° é aquele considerado de transição no qual θ maiores que 90° indicam que o líquido não molha o material e menores que 90° são capazes de molhar. (Keene 1995) (Brosnan 2004)

O ângulo de contato escória-refratário pode variar durante a interação dependendo do tempo de exposição, da variação da composição da escória e da temperatura.

Outro fator importante que influencia na penetração do líquido no refratário é a viscosidade. O aumento da viscosidade η contribui para que a escória tenha maior dificuldade de se infiltrar nos poros e vazios da microestrutura, onde o principal fator que interfere na viscosidade do líquido é a temperatura. Assim a condutividade térmica do refratário, que define o gradiente térmico entre sua face fria e quente, atua de forma significativa na corrosão. Uma vez que a escória se infiltra no material refratário através de sua face quente, ela irá migrar para as regiões de menores temperaturas nas quais a sua viscosidade irá aumentar, deixando o processo de infiltração mais difícil.

Outro aspecto que pode gerar variação de viscosidade da escória é a mudança de sua composição química. Durante a interação escória-refratário parte do sólido irá se dissolver no líquido e essa mudança na composição do último poderá influenciar o prosseguimento do processo de corrosão. Como verificado no trabalho de Yan (Yan, Li and Han 2008), o incremento do teor de sílica (SiO_2) em concretos refratários de alta alumina pode resultar em uma escória mais rica nesse óxido (devido a dissolução do sólido no líquido), gerando uma viscosidade resultante elevada que contribui positivamente para minimizar o prosseguimento da interação desses materiais (Figura 4).

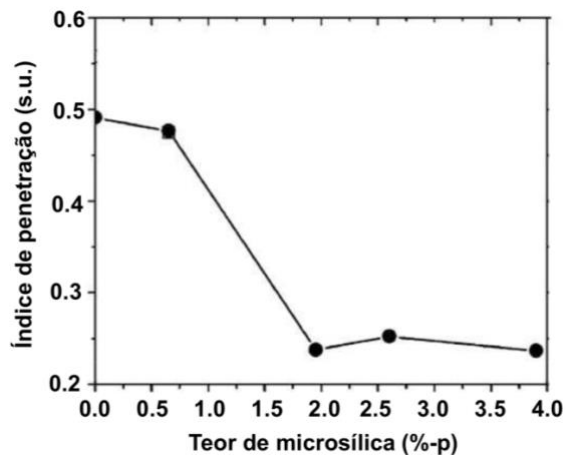


Figura 4 Índice de penetração de escória em função do teor de microsilica em concreto de alta alumina, após 3 horas de interação de 30g de escória com os materiais estudados à 1600°C (Yan, Li and Han 2008)

2.2.1.2 Dissolução dos Refratários na Escória

A infiltração do líquido no refratário não é o único processo envolvido durante a corrosão desses revestimentos. Outro processo subsequente consiste na dissolução de compostos presente no refratário, que ocorre devido a reação entre as fases presentes e a

escória líquida a altas temperaturas a fim de diminuir o gradiente químico e alcançar o equilíbrio termodinâmico. Assim, a composição do refratário que será aplicado em locais onde ocorre um elevado ataque químico é selecionada de forma a minimizar a diferença química, ou seja, serem mais compatíveis com a escória que irá entrar em contato. (Sako e Pandolfelli 2014) (Keene 1995)

Por esse motivo é fácil entender por que o primeiro princípio fundamental da corrosão se refere da compatibilidade refratário-escória. Esse princípio diz que refratários ácidos tendem a resistir melhor escórias ácidas do que básicas e refratários básicos resistem melhor a escórias básicas do que ácidas. Por exemplo, refratários com base de SiO₂ apresentam caráter ácido em altas temperaturas assim são utilizados em contato com líquidos também ácido, como no caso dos fornos para fabricação de vidros. Já refratários compostos de MgO e CaO são de caráter básico e, assim, são aplicados em locais onde a escória apresenta caráter básico, como em revestimentos de conversores LD. Ainda existem alguns refratários como MgAl₂O₄ e ZnAl₂O₄ que são neutros, sendo assim capazes de resistir tanto à escória básica quanto à ácida. (Brosnan 2004) (Keene 1995)

A corrosão (associada a dissolução) do material refratário na escória pode ser classificada de duas formas. A primeira é a direta, que também pode ser chamada de congruente ou homogênea, na qual os íons do refratário são dissolvidos diretamente pela escória, já na segunda forma, chamada indireta ou incongruente ou heterogênea, um ou mais produtos intermediários sólidos são formados na interface entre o refratário e a escória. (Lee e Zhang 1999) (Brosnan 2004)

A corrosão direta ocorre quando a difusividade dos produtos é mais rápida do que a taxa de reação química na interface. Caso essa difusividade seja mais lenta, existe tempo suficiente para que uma camada de produto seja criada na interface e, portanto, a continuidade do processo irá depender da difusão dos reagentes através da interface. Quando a dissolução é indireta, ou seja, há a presença de uma camada intermediária sólida entre o refratário e a escória, a taxa de corrosão pode ser expressa por:

$$J = \frac{D(C_s - C_m)}{\delta}$$

(Equação 4)

onde D é o coeficiente de difusão, C_s é a concentração de saturação do refratário no líquido, C_m é a concentração do reagente no líquido e δ é a espessura da camada formada. Quando se utiliza refratários compatíveis com as escórias com as quais ficarão em contato o termo

$(C_s - C_m)$ da (Equação 4) tende a zero, resultando em um processo de saturação mais rápido e cessando dissoluções futuras

A alteração da composição do líquido em contato com o refratário leva não apenas à saturação de alguns compostos, mas também à precipitação e crescimentos de cristais de novas fases. Esses cristais possuem formatos regidos pela energia interfacial e pelo caráter anisotrópico da fase. Por esse motivo, é fácil se encontrar grãos de CA_6 e de mulita alongados e com uma orientação preferencial, quando estes são originados da precipitação a partir de líquidos. (Yan, Li and Han 2008) (Sako e Pandolfelli 2014)

2.2.2 Corrosão de Concretos Contendo Espinélio Por Escórias

Na dissertação de mestrado de Sako, intitulada como “Concretos Refratários Espinelizados: Projeto da Microestrutura e Análise da Corrosão” (E. Sako 2012) foram comparadas diferentes composições a base de alumina e contendo o espinélio $MgAl_2O_4$, visando-se entender o papel de cada componente adicionado aos concretos e como eles influenciariam o processo de corrosão na presença de escórias. A partir dos resultados coletados, este autor apresentou algumas explicações e hipóteses.

A primeira delas está relacionada ao componente espinélio (MA). Sabendo-se que a porcentagem ideal de espinélio é em torno de 20%-p, para que o teor de infiltração de escória e resistência a corrosão fiquem balanceadas, e que a utilização de partículas finas é favorável para o controle da infiltração, Sako (E. Sako 2012) analisou concretos contendo um teor fixo de 21%-p de MA, mas variando a porcentagem de espinélio pré-formado e formado *in situ*. Os resultados alcançados demonstraram que os refratários que continham maiores teores de espinélio formado *in situ* apresentaram resistência a corrosão e a penetração da escória superior àqueles com maior quantidade de espinélios pré-formados como visto na Figura 5.

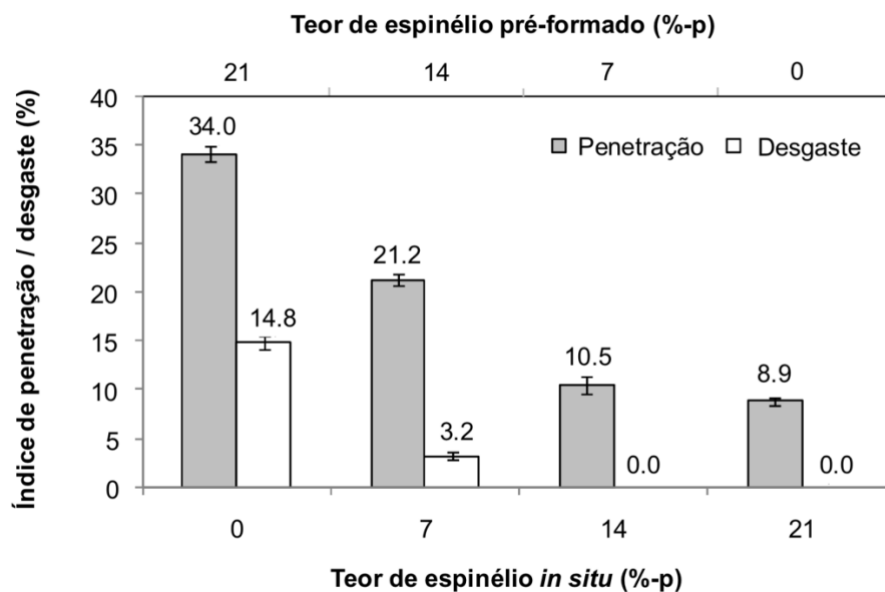


Figura 5 Índices de penetração e desgaste de concretos refratários contendo diferentes teores de espineló *in situ* e pré-formado após o ataque de escória a 1500°C por 2 horas (E. Sako 2012)

Outro aspecto analisado foi a influência do tipo de ligante na composição do refratário e qual seria o seu papel na corrosão. Para isso avaliou-se: (i) o CAC, ligante mais comumente usado, o qual promove a formação das fases de aluminato de cálcio (como CA_6) na microestrutura a altas temperaturas, (ii) a alumina hidratável (HA), que segundo estudos anteriores (Ismael, et al. 2007) (Zhou, Hu and Zhang 2004) resulta em comportamento superior de resistência à corrosão, porém concretos contendo este ligante possuem grande risco de explosão durante a sua secagem; (iii) e um ligante ainda pouco estudado, a alumina coloidal. A Figura 6 indica que levando-se em conta apenas o comportamento de corrosão, a alumina coloidal parece ser o ligante mais interessante para os concretos contendo espineló devido aos baixos valores observados para o desgaste e penetração da escória obtidos. Além disso, apesar do cimento ser amplamente utilizado, a presença deste resultou no pior resultado dentre as composições analisadas., quando apenas analisado a resistência a corrosão o CAC é o ligante com pior resultado. (E. Sako 2012)

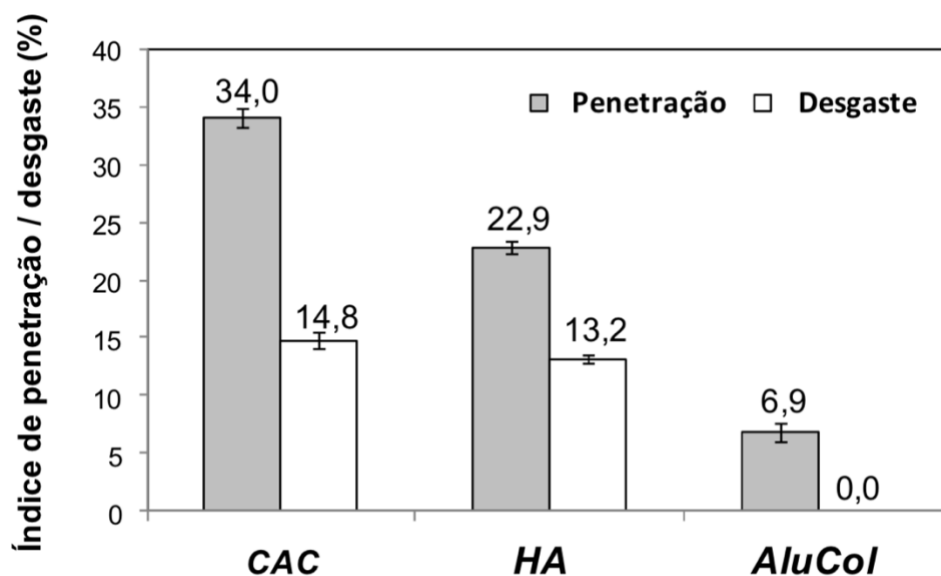


Figura 6 Índices de corrosão e desgaste do concreto contendo espinélio ($MgAl_2O_4$) contendo diferentes ligantes (CAC, alumina hidratável = HA ou alumina coloidal = AluCol) após 2 horas de contato com a escória à $1500^\circ C$. (E. Sako 2012)

Sako (E. Sako 2012) também avaliou a influência do teor de microsílica na composição do refratário contendo espinélio do tipo MA e CAC como ligante. A Figura 7 apresenta imagens das amostras obtidas após os ensaios de corrosão do tipo cup-test. Na presença de sílica, foi observado previamente aos ensaios de corrosão que a formação da fase CA_6 ocorreu basicamente na região da matriz das amostras. Enquanto nos concretos sem a adição deste componente, a matriz era composta apenas por grãos de espinélio e uma alta concentração de cristais de CA_6 nas bordas dos agregados grossos de alumina tabular.

Essa diferença microestrutural atuou de forma importante na resistência à corrosão dos refratários. Como reportado neste estudo (E. Sako 2012) quando recoberto por cristais de hexaluminato de cálcio, os agregados de alumina tabular reagiram com a escória rica em CaO e geraram uma camada densa de CA_2 como produto de dissolução indireta na interface sólido-líquido. Essa camada atuou como barreira protetora contra futuras infiltrações, promovendo um excelente índice de corrosão para o concreto sem microsílica (Figura 7). De forma contrária, a ausência de CA_6 nos agregados do concreto com microsílica favoreceu o trincamento por formação excessiva de CA_6 como produto de reação e ciclos sucessivos de penetração e reação. Portanto, deve-se se atentar aos produtos de reação oriundos da interação escória-refratário.

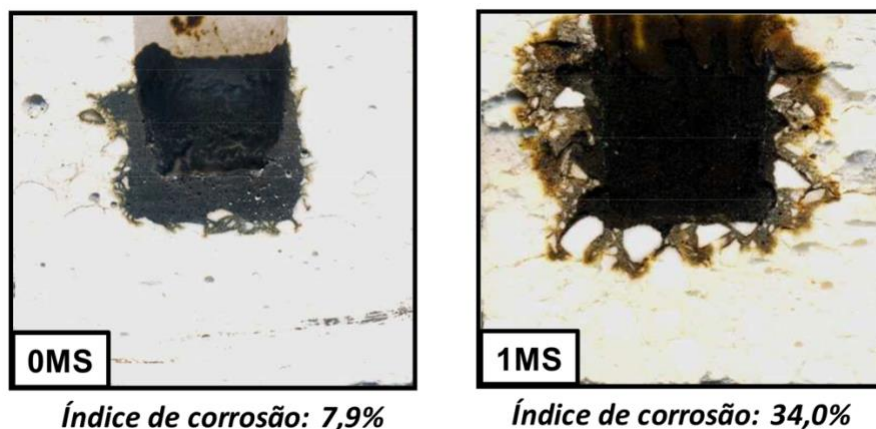


Figura 7 Seção transversal e índice de corrosão do concreto alumina-espínélio contendo 0 e 1%-p de microssílica após o ensaio de corrosão por 2h a 1500°C.

Lee e Zhang (Lee e Zhang 1999) também estudaram a corrosão de concretos espinelizados e afirmaram que concretos com presença de espínélio $MgAl_2O_4$ possuem melhor resistência a corrosão do que aqueles com $Mg-Cr_2O_3$ quando em contato com escória rica em CaO e Al_2O_3 . Isso decorreu principalmente pela formação de uma camada sólida de CA_6 na interface refratário-escória. Além disso, um aumento de espínélio MA, independentemente da escória em contato gera uma queda na penetração do líquido.

Esses autores ainda concluíram que o processo de corrosão do concreto em estudo ocorreu a partir de 3 etapas principais, como ilustrado na Figura 8 Na primeira delas a escória reage com o refratário dissolvendo seus componentes, principalmente a alumina. Na segunda etapa o CaO e o Al_2O_3 presentes na escória começam a interagir, dando origem a uma camada de CA_2 que então precipita-se na interface (porém, essa fase pode não precipitar caso as proporções de CaO e Al_2O_3 propiciem a formação direta de CA_6). Com o aumento do teor de Al_2O_3 presente no refratário e o contato deste com o CaO e o CA_2 contidos na região da interface sólido-líquido, uma camada sólida de hexaluminato de cálcio (CA_6) pode ser formada na região mais próxima da superfície do refratário. (Lee e Zhang 1999)

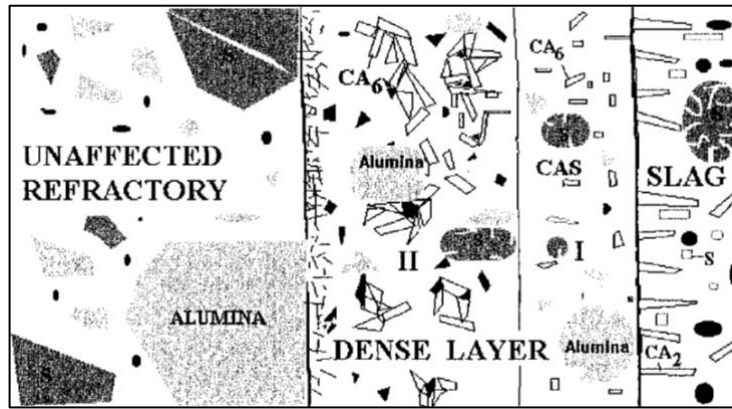


Figura 8 Forma geral do ataque de corrosão em refratários com espinélios ricos em Al_2O_3 . (Lee e Zhang 1999)

É importante notar que todos os estudos aqui citados são específicos para refratários contendo o espinélio MgAl_2O_4 , existindo assim pouco conhecimento sobre o comportamento da corrosão em concretos com outros tipos de espinélios, como por exemplo o ZnAl_2O_4 .

2.3 SIMULAÇÕES TERMODINÂMICAS PARA PREVISÃO DO COMPORTAMENTO DE CORROSÃO

As simulações termodinâmicas apresentadas serão feitas através do FactSage, um programa desenvolvido pelos grupos CRCT – (Center for Research in Computacional Thermochemistry - Montreal) e GTT-Technologies (Aachen). Ele compõe uma série de módulos de informações, bancos de dados, cálculos e simulações que possibilitam o acesso e a combinação de substâncias puras e soluções. Essa ferramenta faz cálculos termodinâmicos que podem ser utilizados em diversas áreas como na engenharia de materiais. Além disso o programa fornece as fases formadas, suas proporções e composições, as atividades individuais de cada componente, e as propriedades termodinâmicas para várias composições, pressões e temperatura. (Luz and Pandolfelli 2011)

Para o comportamento de corrosão o principal módulo utilizado é o Equilib, esse que se baseia na minimização da energia livre de Gibbs.

2.3.1 Equilíbrio de Fases Baseado na Energia Livre de Gibbs

A energia livre de Gibbs é uma função da energia interna de um sistema e da aleatoriedade dos seus átomos ou moléculas. Essa função é o potencial termodinâmico a temperatura e pressão constante. Em um sistema, quando ocorre a sua evolução em temperatura e pressão constante, essa energia livre irá decrescer e caso ocorra uma transformação reversível esse valor se manterá constante, sendo que em uma situação de equilíbrio a energia livre de Gibbs assumirá seu valor mínimo. (Adamian 2002) (Callister 2002)

A energia livre é definida pela (Equação 5 e sua variação pode ser indicada conforme a (Equação 6).

$$G = H - TS$$

(Equação 5)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

(Equação 6)

sendo ΔH a variação de entalpia da reação, T a temperatura em que ela ocorre e ΔS a variação de entropia. A entropia é uma propriedade extensiva que independe do trajeto da reação, mas apenas de seu estado, e o seu aumento mede o grau de irreversibilidade da reação. Já a entalpia é o conteúdo calorífico do sistema e sua variação demonstra a necessidade de se adicionar energia no sistema para que a reação aconteça ($\Delta H > 0$) ou a liberação de calor pelo sistema a partir da reação ($\Delta H < 0$). (Adamian 2002) (Brückmann 1996)

Como essas informações são intrínsecas da reação é possível se calcular a variação da energia Gibbs de uma transformação química e, assim, descobrir se essa é espontânea ou não. Quando $\Delta G < 0$, a reação acontecerá de forma espontânea em direção aos produtos, já quando $\Delta G = 0$ ocorre uma reação reversível sem uma direção preferencial (forma-se tanto os produtos quanto os reagentes). Por fim, se $\Delta G > 0$, o sistema não possui condição favorável para que a reação prossiga na direção dos produtos, mas a reação passa ocorrer na direção contrária. (Roque s.d.)

Portanto, em um sistema em equilíbrio, quando ocorre a mudança de temperatura e/ou pressão, a energia livre irá variar procurando o estado de energia mais baixo. Em um diagrama de fases de equilíbrio é escolhido, entre múltiplos valores de ΔG , aquele de menor valor e assim a reação relacionada a esse valor escolhido é aquela que ocorre espontaneamente nestas condições. Assim, o conjunto de resultados encontrados através da

minimização do ΔG podem ser graficados e formar o diagrama de fase de um sistema. (Roque s.d.) (Brückmann 1996)

Os programas comerciais para simulações termodinâmicas, como o FactSage e o ThermoCalc, permitem a realização de cálculos visando a previsão dos produtos de reação favoráveis (em equilíbrio) para serem formados em composições refratárias simples a altas temperaturas. Além disso, cálculos mais complexos, como o processo de corrosão a partir da interação de escórias com os materiais cerâmicos (onde pode-se efetuar a interação entre mais de 10 óxidos distintos) também podem ser efetuados, viabilizando uma avaliação mais precisa e de fácil interpretação quando comparada ao uso de diagramas de fases ternários.

2.3.2 Previsões do Comportamento de Corrosão de Concretos Refratários a Partir de Simulações Termodinâmicas

Existem vários procedimentos nos cálculos termodinâmicos que podem ser aplicados para prever o comportamento corrosivo de escórias quando em contato com materiais refratários. O modelo proposto por Berjonneau et al (Berjonneau, Pringent and Poirier 2009) inclui uma mistura proporcional do refratário e do líquido, em temperatura e pressão constante, avaliando todas as possíveis proporções entre os reagentes iniciais (refratário e escória) em função da taxa de reação. A taxa ou avanço da reação ($\langle A \rangle$) é definida por: (Luz , et al. 2011) (Luz and Pandolfelli 2011)

$$\langle A \rangle = \frac{(R)}{(S) + (R)}$$

(Equação 7)

sendo $(S) + (R) = 1$; onde (S) é a escória ou o líquido e (R) é o refratário.

Esse método traz informações importantes e pode ser útil quando se está avaliando materiais complexos. No entanto, ele verifica apenas as possíveis transformações do contato inicial entre escória e refratário e modificações nas composições do líquido (devido a dissolução do sólido na escória) e sua saturação não são considerados. A Figura 9 ilustra a forma em que esses cálculos são efetuados:

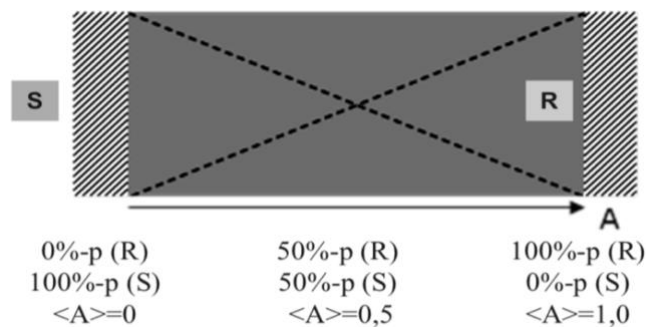


Figura 9 Mistura proporcional entre escória (S) e refratário (R) (Luz and Pandolfelli 2011).

Um exemplo dos resultados obtido por esse método é encontrado na Figura 10, na qual é simulado um sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ em contato com a escória. Esses gráficos podem ser separados em diferentes zonas que possuem características diferentes, e por meio deles é possível se prever as frases possíveis e aquelas que podem coexistir no sistema.

Na Figura 10 estão indicadas 7 zonas diferentes, que variam de acordo com a taxa de reação. A primeira zona, $0,88 < \langle A \rangle < 1$, três fases são obtidas (Al_2O_3 , espinélio e escória) sendo que com a queda de $\langle A \rangle$ a quantidade de Al_2O_3 diminui e a quantidade de escória aumenta. Na segunda zona $0,86 < \langle A \rangle < 0,88$ apenas duas fases estão presentes no sistema, Al_2O_3 e escória, ou seja, todo o MgO pertencente ao espinélio foi dissolvido na escória. Já na próxima zona $0,78 < \langle A \rangle < 0,86$, o Al_2O_3 reage com a escória formando então o CA_6 , e a composição da escoria se mantém constante. Na zona $0,72 < \langle A \rangle < 0,78$ ocorre uma mudança na composição da escória, e esta junto com o CA_6 são as fases previstas nessa zona. Para $0,60 < \langle A \rangle < 0,72$ novamente três fases estarão presentes, desta vez sendo o CA_2 , CA_6 e a escória, tendo em vista que com a queda do $\langle A \rangle$ o teor de CA_6 irá decair uma vez que esse irá reagir totalmente com a escória para formar o CA_2 . Assim em $0,39 < \langle A \rangle < 0,6$ o CA_6 não estará mais presente apenas restando o CA_2 e a escória. Por fim para valores de $\langle A \rangle < 0,39$ apenas a escória estará presente. Além disso é possível observar que a composição da escoria varia apenas quando existem uma ou duas fases no sistema, mantendo-se constante quando três fases estão presentes. (Berjonneau, Pringent and Poirier 2009)

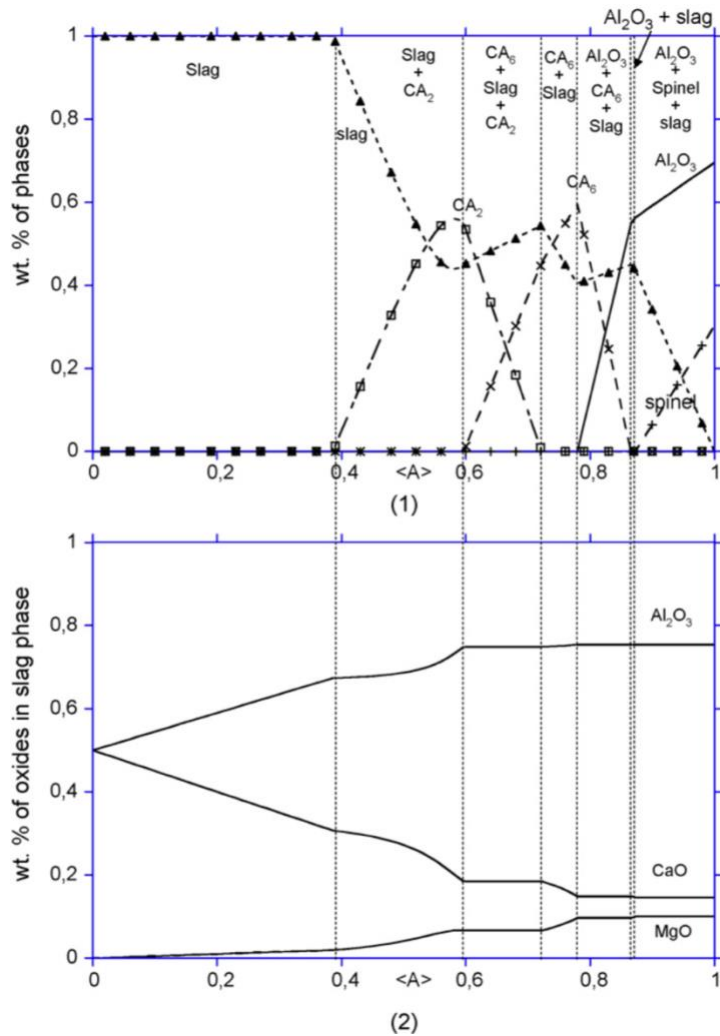


Figura 10 Porcentagem em peso das fases formada (1) e da composição da escória (2) em função da taxa de reação $\langle A \rangle$. Resultado obtido utilizando o método de Berjonneau (Berjonneau, Pringent and Poirier 2009)

Outro método de simulação foi proposto por Luz et al. (Luz , et al. 2011), no qual cálculos iterativos foram aplicados, considerando as mudanças de composição do líquido a cada etapa de interação refratário-escória (Figura 11). Com o intuito de se obter resultados mais próximos a realidade, estes autores também destacaram que a análise do contato de escórias líquidas com agregados e com a matriz do refratário devem ser feitas separadamente, priorizando inicialmente o contato do líquido com a fração mais fina e reativa do sistema.

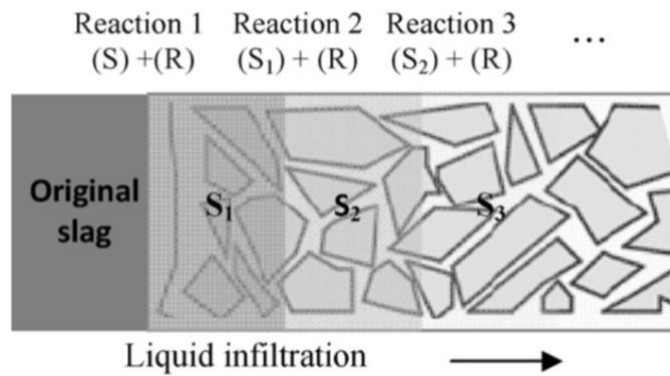


Figura 11 Ilustração do procedimento de cálculo no modelo proposto por Luz et al (Luz , et al. 2011) onde considera-se a mudança na composição do líquido após o contato com o material refratário.

Neste tipo de procedimento, primeiramente 100g do refratário e 100g da escória são considerados na primeira etapa de reação entre esses dois materiais. Todos os cálculos então são feitos para temperatura e pressão constante. O líquido resultante dessa primeira etapa passa a ser a nova escória (S1) que entrará em contato com o refratário. Esse novo líquido é então colocado em contato com 100g de refratário original e, novamente, são feitos os cálculos termodinâmicos na mesma condição. Esse processo é repetido até que a saturação da escória seja obtida.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse trabalho foram avaliadas 8 composições diferentes de concretos, contendo uma combinação de partículas grosseiras e finas de alumina tabular ($d < 6$ mm, T-60, Almatís, Alemanha), aluminas calcinadas e reativas (CL370 e CT3000SG, Almatís, Alemanha) e contendo 6%-p de ligante, podendo este último ser cimento de aluminato de cálcio (CAC, Secar 71, Ymerys Aluminates, França), alumina hidratável (AH, Alphabond 300, Almatís, Alemanha) ou MgO (M30-B, RHI-Magnesita, Brasil). Algumas destas composições foram previamente analisadas experimentalmente no trabalho de Pinto et al (Pinto, et al. 2021), porém, para uma melhor compreensão do comportamento de corrosão destes concretos, novas ferramentas devem ser empregadas.

Para otimizar o comportamento de corrosão destes refratários, ajustou-se o teor de ZnO (99,5% de pureza, LabSynth, Brasil) e MgO (sínter M30-B, 98,2% de pureza) inicial nas composições de forma a se obter um teor de espinélio ($ZnAl_2O_4$, $MgAl_2O_4$ ou uma mistura deles) total próximo a 20%-p. Como o espinélio $ZnAl_2O_4$ forma-se em temperaturas mais baixas do que o $MgAl_2O_4$, em torno de 900°C e 1200°C respectivamente, é de interesse saber as vantagens de um sistema com a presença de do primeiro e compará-lo com os concretos atualmente utilizados de $MgAl_2O_4$.

Assim foram definidas oito formulações nas quais varia-se o teor de ZnO, MgO e sílica e o ligante utilizado, para assim compará-las. Dentre essas formulações (Tabela 1) as quatro primeiras não apresentam sílica, enquanto as quatro últimas possuem 1%p de sílica. Como materiais de referência, avaliou-se os concretos Al_2O_3 -MgO (AM) e Al_2O_3 -MgO (AMS) os quais devem apresentar a formação apenas do espinélio $MgAl_2O_4$ utilizando o próprio MgO como ligante.

Tendo em mente que inicialmente a interação da escória fundida com a fração da matriz das composições deve ser favorecida, devido a maior reatividade dos componentes finos destes refratários, optou-se por efetuar os cálculos termodinâmicos considerando apenas as matérias-primas com partículas de diâmetro menor do que 212 μ m. Desta forma, a Tabela 2 apresenta as composições químicas correspondentes a fração da matriz dos concretos refratários avaliados.

Tabela 1 Composições dos concretos contendo espinélio a serem comparadas no trabalho.

Matérias primas (%p)	Concreto	Concreto	Concreto	Concreto	Concreto	Concreto	Concreto	Concreto
	AZ	AZC	AZM	AM	AZS	AZCS	AZMS	AMS
Alumina tabular (d < 6 mm)	79,6	79,6	81,3	89,0	79,6	79,6	81,3	89,0
Aluminas finas (CL370 e CT3000SG)	5	5	5	5	4	4	4	4
Cimento de aluminato de cálcio (CAC)	-	6	-	-	-	6	-	-
Alumina hidratável (AH)	6	-	6	-	6	-	6	-
ZnO (d < 20 mm)	9,4	9,4	4,7	-	9,4	9,4	4,7	-
MgO (d < 212 mm)	-	-	3	6	-	-	3	6
Microsílica	-	-	-	-	1	1	1	1

Tabela 2 Composições dos concretos contendo espinélio considerando apenas componentes finos (d < 212µm). Os teores das matérias-primas forma normalizados (total = 100%-p)

Matérias primas (%p)	Concreto	Concreto	Concreto	Concreto	Concreto	Concreto	Concreto	Concreto
	AZ	AZC	AZM	AM	AZS	AZCS	AZMS	AMS
Alumina tabular (d < 200 mm)	44,9	44,9	49,5	70,3	44,9	79,6	81,3	83,0
Aluminas calcinada (CL370)	8,1	5,4	8,1	8,1	8,1	5,4	8,1	8,1
Aluminas reativa (CT3000SG)	5,4	8,1	5,4	5,4	2,7	5,4	2,7	5,4
Cimento de aluminato de cálcio (Secar 71)	-	16,2	-	-	-	16,2	-	-
Alumina hidratável (Alphabond 300)	16,2	-	16,2	-	16,2	-	16,2	-
Óxido de zinco (d < 20 mm)	25,4	25,4	12,7	-	25,4	25,4	12,7	-
Magnésia (d < 212 mm)	-	-	8,1	16,2	-	-	8,1	16,2
Microsílica	-	-	-	-	2,7	2,7	2,7	2,7

As simulações termodinâmicas foram efetuadas utilizando o programa FactSage, versão 6.4. Os bancos de dados escolhidos foram o FToxid e o FactPS e os módulos de cálculo selecionados foram Equilib e Viscosity. Todas as simulações foram conduzidas para a temperatura fixa de 1500°C e pressão atmosférica de 1 atm.

Em um primeiro momento foi realizado as simulações das fases previstas para serem formadas nesses concretos em alta temperatura, utilizando o módulo Equilib. Para isso primeiramente foi necessário transformar as formulações da

Tabela 2 em uma formulação em %-p considerando apenas dos óxidos presentes, já que esses valores que devem ser inseridos no software. Sabendo que as matérias primas escolhidas contêm impurezas, estes componentes devem também ser considerados nas composições utilizadas nas simulações, conforme descrito na Tabela 3

Tabela 3 Composições químicas (em %p de óxidos) na matriz dos concretos avaliados neste trabalho.

Matérias primas (%p)	Concreto AZ	Concreto AZC	Concreto AZM	Concreto AM	Concreto AZS	Concreto AZCS	Concreto AZMS	Concreto AMS
Al ₂ O ₃	74,40	69,54	78,98	83,55	71,71	66,85	76,29	80,86
Na ₂ O	0,20	0,20	0,22	0,25	0,19	0,19	0,21	0,24
CaO	-	4,86	-	-	-	4,86	-	-
MgO	-	-	8,10	16,20	-	-	8,10	16,20
ZnO	25,40	25,40	12,70	-	25,40	25,40	12,70	-
SiO ₂	-	-	-	-	2,70	2,70	2,70	2,70

Num segundo momento, foram realizadas as simulações considerando o contato da matriz com a escória para se prever a corrosão desses materiais. Para isso reagiu-se 100g de concreto (Tabela 3) com 100g de escória (Tabela 4) no primeiro passo. Nas etapas de cálculo subsequentes, reagiu-se todo o líquido/escória formado na reação anterior novamente com 100g de concreto e esse procedimento foi repetido até que a composição do líquido e as porcentagens de produtos resultantes da reação se estabilizassem.

Tabela 4 Composição química da escória sintética analisada.

Óxidos (%-p)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	CaF ₂
Escória	29,8	11,1	1,2	44,1	7,4	6,4

Os dados da variação da composição química da escória, em virtude da interação do líquido com o refratário, obtidos nos cálculos de corrosão foram por fim utilizados para calcular as mudanças na viscosidade desta fase. Neste caso, foi utilizado o módulo Viscosity para se prever a viscosidade dos líquidos originados em cada etapa de simulação para todos os concretos e considerando a temperatura fixa de 1500°C.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 FASES PRESENTES NOS CONCRETOS NA TEMPERATURA DE USO

A Tabela 5 apresenta as fases previstas pelas simulações termodinâmicas para serem encontradas na microestrutura (região da matriz) de cada um dos concretos analisados. Observa-se que após a reação entre as matérias-primas, os materiais AZ e AM conterão apenas as fases alumina (α e β) e espinélio, sendo esse último ZnAl_2O_4 (ZA) e MgAl_2O_4 (MA), respectivamente. A partir de quantidade resultante de α - Al_2O_3 contida nestes dois concretos, pode-se inferir que o espinélio MA contido na composição AM trata-se de um composto rico em alumina, o qual desvia-se de sua tradicional estequiometria MgAl_2O_4 . Por sua vez, adição de cimento de aluminato de cálcio no concreto AZC resulta em um total consumo do Al_2O_3 disponível para a formação do CaAl_4O_7 (CA_2) e do $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ (CA_6) em altas temperaturas. Adicionalmente a presença de ZnO e MgO em uma mesma formulação (como é o caso dos concretos AZM e AZMS) originou a formação de um espinélio contendo a combinação de ZnAl_2O_4 e MgAl_2O_4 .

A adição de 2,7%-p de sílica às composições estudadas deu origem a uma fase líquida como esperado, sendo esse valor mais acentuado no AZCS, que possui como ligante o CAC, uma vez que a sílica reage com esse componente formando fases de baixo ponto de fusão. Além disso, nas composições AZS, AZMS e AMS pode ocorrer a formação de mulita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$). Em geral, a presença da microsílica afetou a formação do espinélio, já que nas composições nas quais ela está presente é possível observar uma queda na porcentagem de espinélio em relação as formulações sem esse material. Também é possível observar que a porcentagem em peso de espinélio MA formado é superior aquela de ZA nas mesmas condições, visto que uma quantidade maior de alumina deve ser incorporada na solução sólida dessa fase, sendo assim gerado uma composição espinélio rico em Al_2O_3 .

4.2 AVALIAÇÃO DA CORROSÃO DOS CONCRETOS

Com o objetivo de se avaliar o comportamento de corrosão dos concretos espinelizados, foram simuladas as reações desses com a escória. Os resultados obtidos foram organizados na forma de gráficos para assim ser possível avaliá-los e compará-los.

Tabela 5 Fases previstas na simulação.

Composições	Fases (%p)						
	Al ₂ O ₃	β-Al ₂ O ₃ *	Espinélio(ss)	CaAl ₄ O ₇	CaAl ₁₂ O ₁₉	Mulita(ss)	Líquido
AZ	34,96	3,16	61,88	-	-	-	-
AZC	-	3,16	60,54	13,76	22,54	-	-
AZM	32,62	3,48	63,90**	-	-	-	-
AM	15,19	3,95	80,86	-	-	-	-
AZS	29,63	-	61,60	-	-	7,01	1,77
AZCS	-	-	58,64	-	27,90	-	13,47
AZMS	29,05	-	62,81***	-	-	5,18	2,96
AMS	15,18	-	78,01	-	-	1,87	4,95

* β-Al₂O₃=NaAl₉O₁₄.

**Fase espinélio consiste na mistura de 62,4% de ZnAl₂O₄ e 37,6% de MgAl₂O₄.

***Fase espinélio consiste na mistura de 62,8% de ZnAl₂O₄ e 37,2% de MgAl₂O₄.

4.2.1 Fases Previstas Após as Reações Entre Concreto-Escória a 1500°C

A Figura 12 indica que inicialmente para todos os concretos avaliados deve ocorrer a dissolução dos componentes sólidos na escória, uma vez que o valor do líquido total resultante aumentou acima do 50%-p considerados na primeira etapa de cálculo. Assim, é esperado que ocorra a corrosão na matriz desses concretos quando em contato com a escória escolhida e quando considerado a temperatura de 1500°C. Porém, a extensão desse desgaste está sujeita ao prosseguimento da interação entre o líquido e os sólidos presentes na microestrutura do concreto.

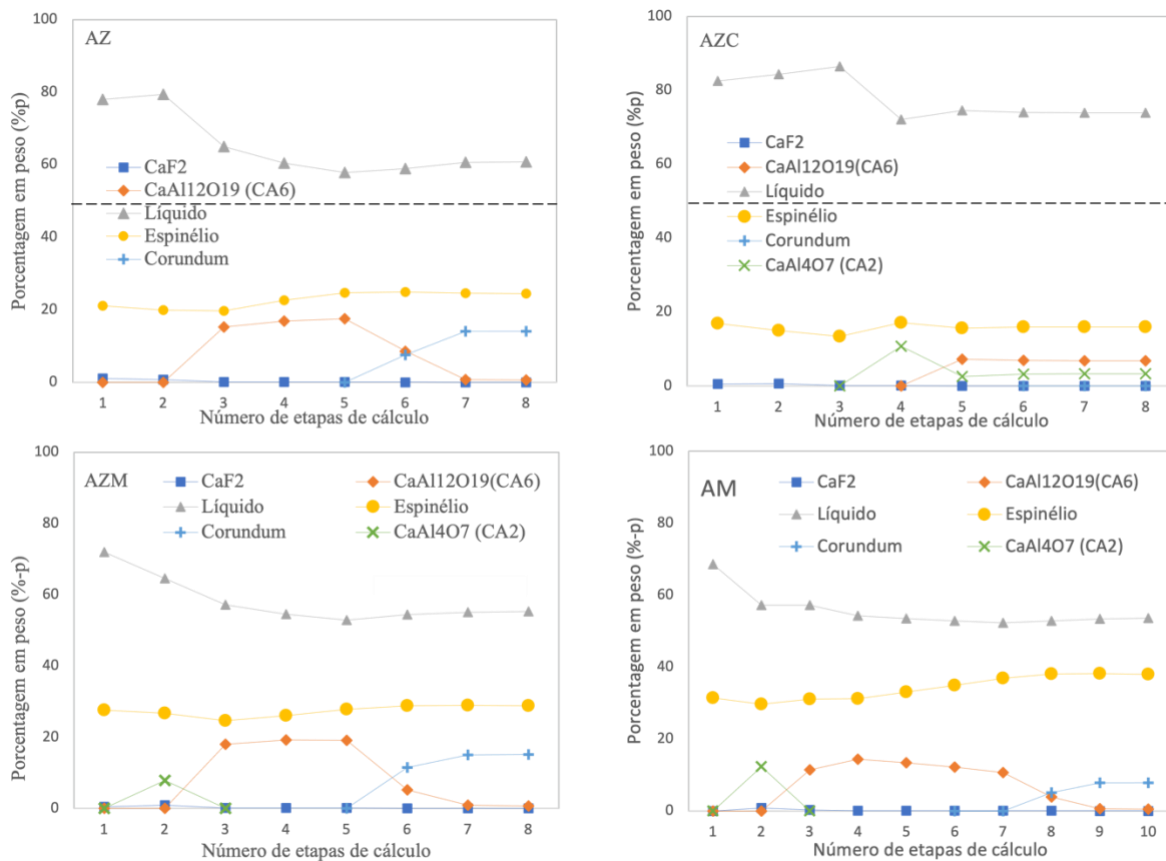


Figura 12 Teores das fases (%-p) previstas para serem encontradas após a interação da escória com a matriz dos concretos avaliados na temperatura de 1500°C. Os refratários aqui apresentados não possuem sílica em sua composição.

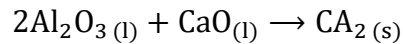
Nesse sentido o número de etapas de cálculo necessária para o líquido chegar a sua saturação é um parâmetro importante a ser analisado, pois ele indica a tendência de dissolução do refratário na escória e a reatividade das composições. No primeiro caso considerado, concretos sem presença de SiO₂, o refratário que precisou de uma quantidade maior de etapas de cálculo para que o sistema entrasse em equilíbrio foi o AM, 10 etapas de cálculo (Figura 12). Já os outros três refratários apenas necessitaram de 8 etapas de cálculo para que o líquido chegasse a sua condição de saturação. Porém, apesar de ter um maior número de etapas de cálculo, o concreto AM possui uma menor quantidade de líquido formada devido a presença de uma quantidade diminuta de Al₂O₃ em sua composição, material esse que é o mais dissolvido pela escoria já que o espinélio é mais resistente ao ataque químico. Assim, é possível inferir que esse comportamento leva a uma maior demora de o líquido chegar ao seu ponto de saturação.

Com o avanço das etapas de cálculo (após as mudanças na composição da escória devido a dissolução da matriz dos refratários), nota-se que houve uma queda no teor de

líquido resultante do contato escória-refratário. Porém, esta queda identificada nos gráficos da Figura 12 está associada a precipitação de novas fases sólidas com o CA₂ e o CA₆ ((Equação 9 e (Equação 8, (Equação 11 e (Equação 10, respectivamente) decorrente do elevado teor de CaO contido na escória original e da alumina presente na escória após a dissolução dos concretos. (Luz , et al. 2011)

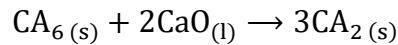
Equações de formação de CA₂:

(i) Precipitação na fase líquida:



(Equação 8)

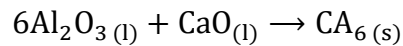
(ii) CA₆ reagindo com CaO presente na escória:



(Equação 9)

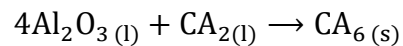
Equações de formação de CA₆:

(i) Precipitação na fase líquida:



(Equação 10)

(ii) CA₂ reagindo com Al₂O₃ (dissolvido no líquido):



(Equação 11)

Outro apontamento verificado nos gráficos (Figura 12) é que os concretos contendo MgO precipitam mais rapidamente estas fases de aluminato de cálcio, a partir da 2ª etapa de cálculo. Isto pode ser uma característica relevante, visto que se essas fases se precipitarem próximas a região de interface refratário-líquido, uma camada protetora pode ser formada e, conseqüentemente, poderá minimizar a corrosão desses concretos (AM e AZM). Por outro lado, o concreto AZC apresentou apenas uma pequena tendência de formação de CA₂, a partir da escória, mesmo tendo os aluminatos de cálcio em sua composição a temperaturas elevadas, devido a presença do CAC como ligante. Portanto, considerando que esse apresentou a maior quantidade de líquido em todas as etapas, acompanhado de uma menor precipitação de aluminatos de cálcio e um menor teor de espinélio (Figura 12), este material parece ser o qual irá sofrer uma maior corrosão dentre os concretos sem sílica.

Analisando agora os gráficos referentes aos concretos com a presença de sílica (Figura 13), pode-se novamente observar um aumento inicial no teor de líquido dos sistemas estudados, indicando uma dissolução dos componentes sólidos. Assim, foi obtida a seguinte ordem em relação a porcentagem em peso de líquido obtido após a primeira etapa de cálculo: AZC e AZCS (83%) > AZ e AZS (78%) > AZMS (73%) > AZM (72%) > AMS (70%) > AM (69%). Portanto, espera-se que a corrosão aconteça em todos os refratários analisados.

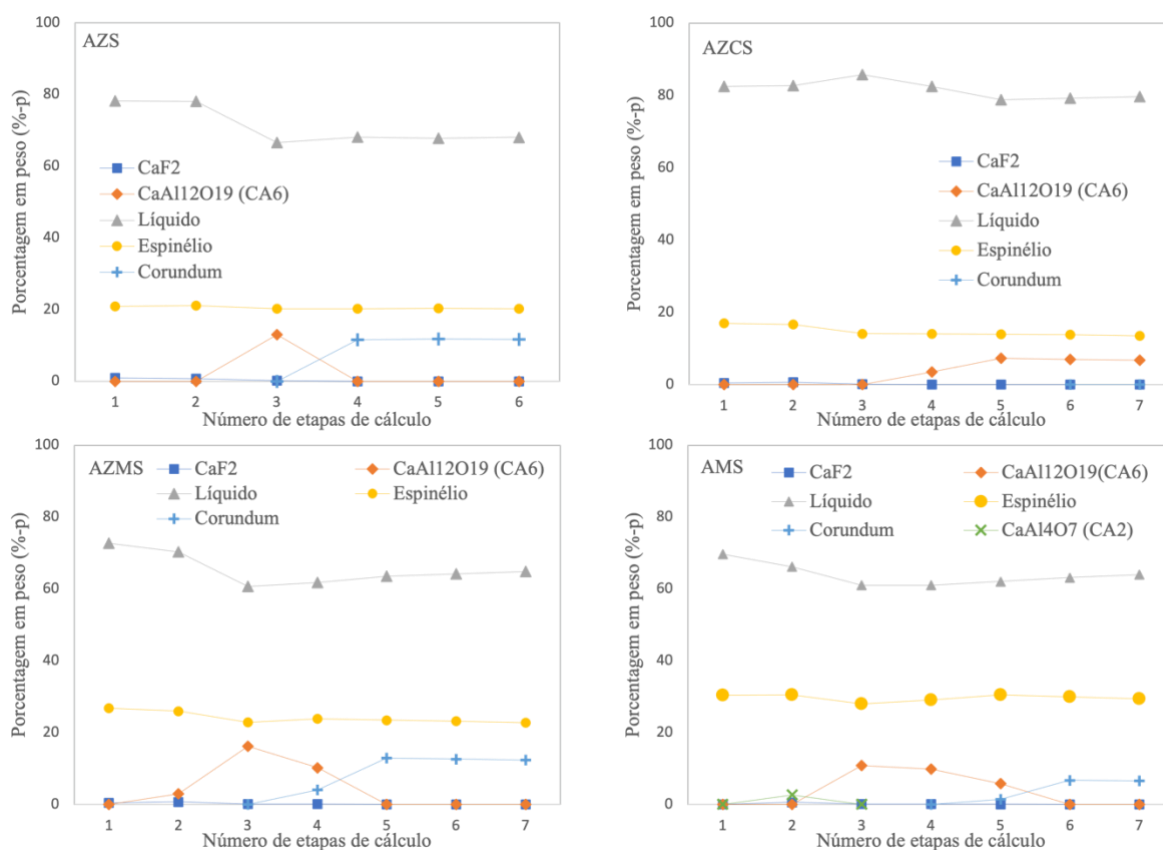


Figura 13 Teores das fases (%-p) previstas para serem encontradas após a interação da escória com a matriz dos concretos avaliados na temperatura de 1500°C. Os refratários aqui apresentados possuem 2,7%-p de sílica em sua composição.

No caso dos concretos com presença de 2,7%-p de SiO₂, os refratários AZMS, AMS e AZCS precisaram de 7 etapas de cálculo para que o líquido chegasse a sua condição de saturação, já o AZS precisou de apenas 6. Sendo que essas quantidades de etapas de cálculos foram inferiores àquelas necessárias para as formulações sem a presença de sílica, portanto é esperado que a penetração de escória nestes refratários seja menor.

Na Figura 13, principalmente no gráfico do refratário AZCS (no qual o teor de líquido aumenta até a 3ª etapa de cálculo, porém decai na próxima etapa de cálculo em que ocorre a formação de CA_6) fica explícito que a queda na quantidade do líquido está associada a geração dos aluminatos de cálcio. Outra observação é que a presença de sílica dificultou a precipitação destes compostos, já que os teores previstos dos aluminatos foram menores em relação as formulações sem presença de sílica. Além disso, nos concretos AZS, AZMS e AMS a quantidade de etapas de cálculo no qual ocorre a formação dessas fases foi inferior aos sistemas mostrado na Figura 12 e, por sua vez, a formação de CA_2 foi reduzida em AMS ou não identificada em AZCS e AZMS.

O AZCS não possuía alumina alfa em sua composição após a queima Tabela 5 e, portanto, a não dissolução desse componente limita a dissolução deste óxido na escória em altas temperaturas. Desta forma, o aumento do teor de alumina no líquido estará apenas relacionado a dissolução do próprio espinélio e do CA_6 inicial presente no concreto. Por esse motivo, a reação entre o CaO da escória com o Al_2O_3 dissolvido é dificultado e a formação de CA_6 poderá ocorrer de forma mais tardia do que nos outros concretos.

Assim, tanto o AZC quanto o AZCS não parecem ser boas opções de refratários para serem utilizados em contato com a escória escolhida, pois estes materiais tendem a sofrer maior corrosão (> dissolução das fases de aluminatos de cálcio e espinélio até ser atingida a saturação do líquido em alumina).

Outro ponto a ser analisado nestes gráficos (Figura 12 e Figura 13), independentemente da presença de sílica, é a presença de corundum. A identificação desta fase nas etapas finais da simulação dos concretos AZ, AM, AZM, AZS, AMS e AZMS indicam que haverá formação de uma camada de CA_6 na região de interface líquido-sólido, a qual poderá atuar como uma barreira protetora para o concreto. Esse fenômeno apenas não ocorre nos concretos contendo cimento (AZC e AZCS) nos quais não há presença de alumina como fase prevista na temperatura 1500°C e que a formação do CA_6 dificultada.

4.2.2 Fases Previstas Na Composição Da Escória Após a Interação Escória-Refratário

Na Figura 14 e na Figura 15 estão apresentados os gráficos das quantidades dos componentes presentes na escória obtida após a interação com o refratário em cada etapa de cálculo na temperatura de 1500°C. Nos concretos sem sílica (Figura 14) os principais óxidos presentes na escória foram CaO, alumina (Al_2O_3), SiO_2 e ZnO. Como a escória inicial apenas continha 11,1%-p de alumina e não apresentava ZnO em sua composição, conclui-se que

essas fases foram incorporadas ao líquido em alta temperatura através da dissolução dos refratários. Além disso as escórias obtidas pelo contato com os concretos AZM e AM apresentam uma pequena quantidade de MgO (<4%-p), o que indica que esse óxido é mais resistente à corrosão do que o Zn.

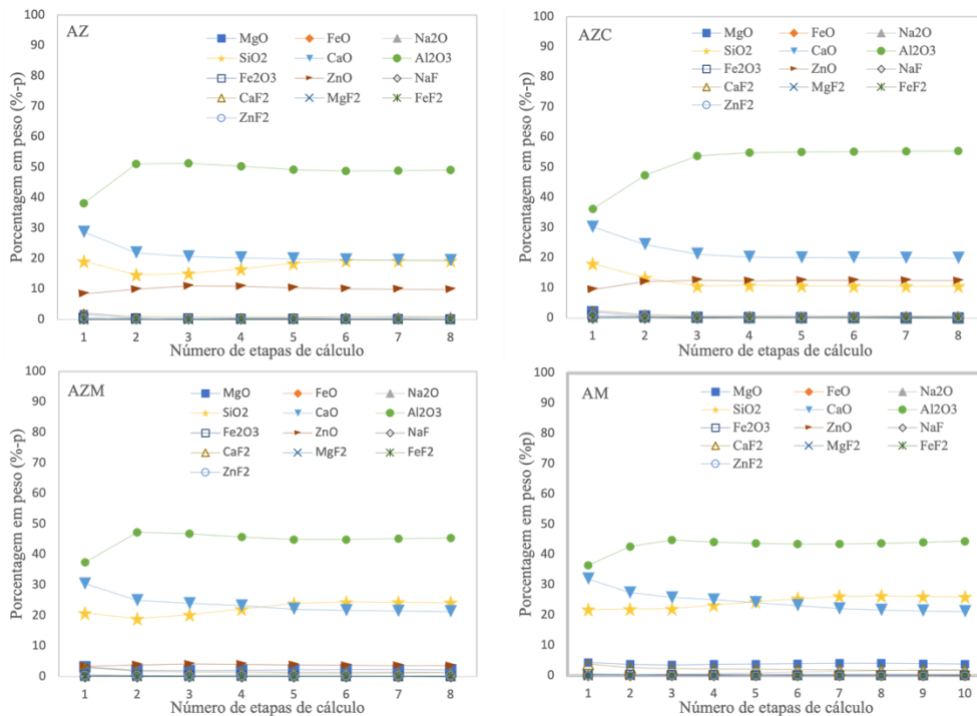


Figura 14 Teores das fases (%-p) previstas na composição do líquido resultante da interação da escória com a matriz dos concretos avaliados na temperatura de 1500°C. Os refratários aqui apresentados não possuem sílica em sua composição,

Outro ponto que chama atenção é que as porcentagens de sílica nas composições AZM e AM são superiores àquela verificadas nos concretos sem MgO. Além disso, o líquido resultante da interação com o AZC apresentou uma queda na quantidade de sílica até a saturação da escória, sendo tal comportamento diferenciado quando comparado as outras composições analisadas, as quais apresentam um aumento no teor de sílica no líquido antes de sua estabilização

Para os concretos contendo 2,7%-p de sílica na composição da matriz (Figura 15), os principais óxidos presentes na escória continuaram sendo CaO, alumina (Al₂O₃), SiO₂ e ZnO.

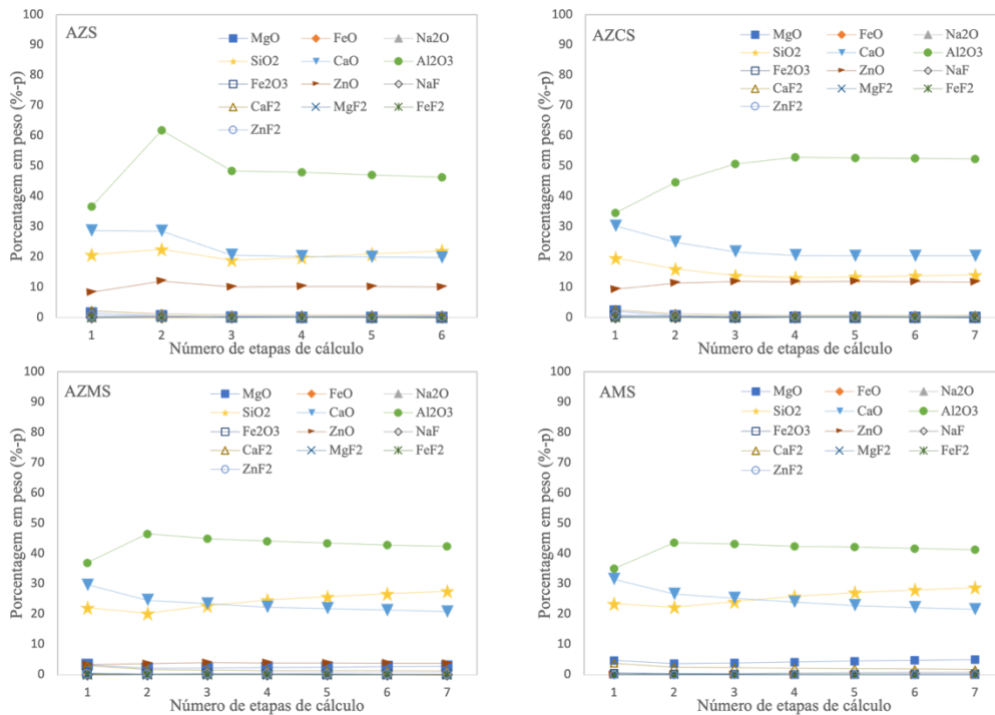


Figura 15 Teores das fases (%-p) previstas na composição do líquido resultante da interação da escória com a matriz dos concretos avaliados na temperatura de 1500°C. Os refratários aqui apresentados possuem 2,7%-p de sílica em sua composição,

Porém, observou-se que a presença de sílica na composição dos refratários favoreceu uma saturação do líquido mais rapidamente e menos etapas de cálculo foram necessárias. Esse fenômeno ocorreu em todos os refratários, sendo que para AZS e AZCS isso se torna mais visível pela queda de 8 etapas de cálculo para 6 e 7 respectivamente e o teor de sílica, em todas as etapas de cálculo, possuiu um grande aumento, cerca de 15% maiores, em relação aos valores encontrados nas mesmas etapas de cálculo de AZ e AZC. Já pra AZMS e AMS os teores de sílica foram maiores do que os obtidos para AZM e AM, chegando a diferença de valores da ordem 10%, gerando um aumento médio de 2%-p de sílica em cada etapa de cálculo.

4.2.3 Evolução Da Viscosidade Da Escória Após a Interação Com os Refratários

O gráfico da Figura 16 indica que a viscosidade da escória resultante da interação com todos os refratários analisados deve aumentar com prosseguimento da interação entre sólido-líquido a 1500°C. Sendo que houve uma estabilização dos valores obtidos em suas últimas etapas de cálculo para AM, AZM, AZ, AZC e AZCS, enquanto para AZMS, AMS e AZS ainda não é possível se afirmar que novos incrementos poderiam ocorrer nesta propriedade da

escória. Além disso os concretos com presença de sílica em sua microestrutura apresentaram valores superiores de viscosidade da escória resultante, quando comparado com suas respectivas composições sem este componente. Esse aumento da viscosidade da escória pode ser considerado benéfico para o processo de corrosão, uma vez que quanto maior for a viscosidade desse líquido mais difícil será a sua penetração na microestrutura do refratário como apontado por alguns autores (Luz , et al. 2011) (Braulio, et al. 2011) (Sako e Pandolfelli 2014).

Os líquidos que serão formados após a interação da escória com os concretos possuindo CAC como ligante (AZC e AZCS), deverão apresentar a menor viscosidade dentre os sistemas estudados, o que pode favorecer uma maior infiltração destes na microestrutura destes refratários. Desta forma, os melhores resultados foram obtidos para os concretos AMS e AZMS, indicando assim que do ponto de vista químico (simulações termodinâmicas), o uso de MgO para a formação do espinélio parece ser mais promissor para gerar sistemas de maior resistência a corrosão.

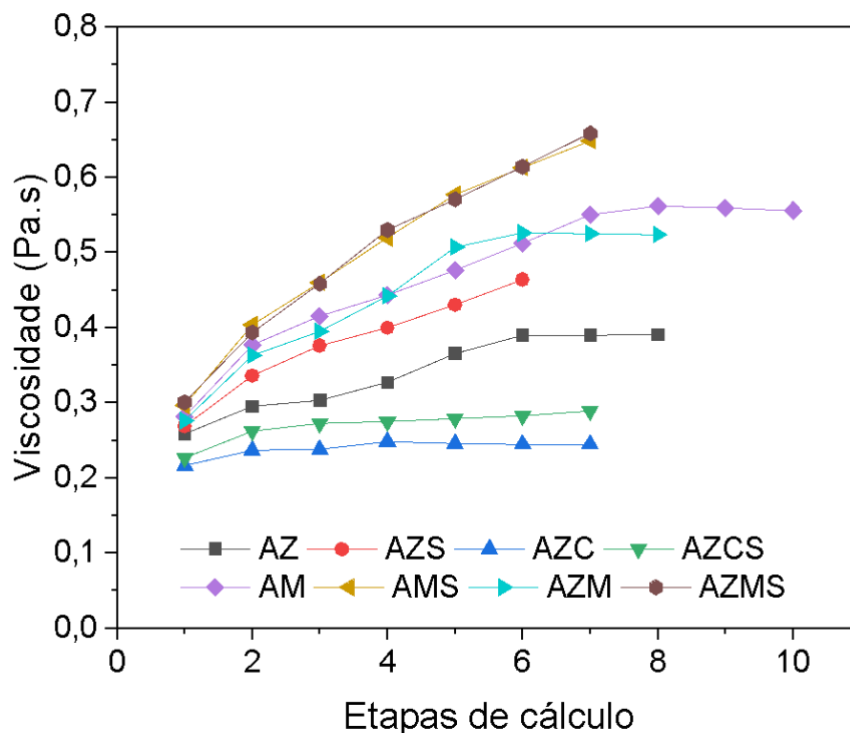


Figura 16 Viscosidade prevista para a escória resultante da interação com os refratários analisados na temperatura de 1500°C.

Baseado nos dados obtidos via simulações termodinâmicas, considerando a viscosidade da escória prevista após a interação com os concretos, as variações dos componentes contidos na escória e as fases sólidas resultantes da interação sólido-líquido em altas temperaturas, pode-se concluir que os concretos AMS e AZMS foram aqueles que apresentaram os melhores comportamentos e indicadores que levam a crer que tais materiais apresentarão maior resistência à corrosão. No entanto, apenas os aspectos químicos foram analisados neste trabalho, sendo ainda necessário a validação de tais dados teóricos a partir de ensaios experimentais. Destaca-se que outros aspectos microestruturais (como presença de poros e defeitos, morfologia e distribuição das fases precipitadas em altas temperaturas) podem influenciar o comportamento de tais concretos na prática.

5 CONCLUSÕES/CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente trabalho oito formulações de concretos refratários aluminosos e contendo ZnO e/ou MgO (visando a formação de espinélio) foram analisadas a partir do uso de simulações termodinâmicas, visando o melhor entendimento do comportamento de corrosão destes materiais quando em contato com uma escória sintética na temperatura de 1500°C. Os cálculos foram efetuados a partir do uso de uma metodologia iterativa, sendo possível prever as mudanças na composição da escória devido a dissolução dos componentes finos da matriz dos concretos no líquido.

Os resultados obtidos indicaram que a adição de 2,7%-p de sílica as composições estudadas foram vantajosas, pois diminuiu o número de etapas de cálculo e, conseqüentemente, observou-se uma menor tendência de prosseguimento da penetração do líquido nos refratários. Além disso, este óxido, que se encontrava na forma de uma fase líquida na região da matriz das composições, foi facilmente incorporado pela escória em altas temperaturas, ocasionando o aumento da viscosidade do líquido resultante de maneira mais acentuada, o que também pode contribuir para dificultar a continuidade da infiltração da escória durante o processo corrosivo. Portanto, apesar de favorecer a formação de uma fase líquida na microestrutura dos refratários, a sílica tem um papel importante no equilíbrio químico dos sistemas estudados e sua influência nos valores da viscosidade da fase líquida resultante pode afetar de maneira positiva o comportamento de corrosão dos refratários.

Também foi identificado que os refratários que utilizavam o CAC como ligante apresentaram os piores indicadores, como: (i) ausência de α -alumina em sua matriz, favorecendo a dissolução total dos aluminatos de cálcio e parcial do espinélio nos primeiros contatos com a escória avaliada; (ii) tardia precipitação dos aluminatos de cálcio a partir do líquido; (iii) menor tendência de formação de uma camada protetora de aluminatos de cálcio na interface sólido-líquido, a qual pode minimizar o processo de corrosão nas condições estudadas.

Por outro lado, os refratários AZMS e AMS são aqueles com os resultados mais promissores quanto a resistência à corrosão, uma vez que geraram uma menor porcentagem de líquido (menor dissolução) após a interação com a escória, possuíram um número de etapas de cálculo comparável ao outros concretos, obtiveram a formação de CA_6 sólido que se deposita na interface escória-refratário agindo como uma camada protetora e ainda obtiveram um líquido com um maior aumento da viscosidade.

Apesar dos dados encontrados nesse trabalho indicarem que os concretos AZMS e AMS são os com melhores resultados, apenas a simulação termodinâmica não é o suficiente para saber se esses são realmente aqueles que devem ser utilizados na siderurgia. Isso porque esses resultados apenas levam em consideração as interações químicas dos materiais presentes. Aspectos físicos e morfológicos das fases contidas na microestrutura dos concretos são também importantes e as condições de operação dos equipamentos industriais não favorece a obtenção de uma condição de equilíbrio. Portanto, ainda há a necessidade de se realizar experimentos práticos para validar tais resultados e tendências.

Porém, as simulações termodinâmicas são ferramentas importantes que permitem a realização de uma triagem inicial das composições estudadas, reduzindo a necessidade de investimentos em testes experimentais desnecessários, visto que uma atenção maior pode ser dada na avaliação das composições mais promissoras, conforme verificado nos resultados aqui apresentados.

6 Bibliografia

- Luz, A. P. da, M. A. L. Braulio, and V. C. Pandolfelli. 2015. *FIRE Compendium Series: Refractory castable engineering*. Germany, ISBN 978-3-87264-004-8: Federation for International Refractory Research and Education, Göller Verlag GmbH.
- Braulio, M., M. Maia, and V. C. Pandolfelli. 2009. "Mineralizing agents for alumina-magnesia refractory castables." *Proceedings UNITECR*. 1-4.
- Pinto, V. S., A. P. Luz, O.H. Borges, and V. C. Pandolfelli. 2021. "Binder effect on ZnAl₂O₄-containing high-alumina refractory castables ."
- Luz , A.P., A. G. Tomba Martinez, M.A.L Braulio , e V.C. Pandolfelli . 2011. "Thermodynamic evaluation of spinel containing refractory castables corrosion by secondary metallurgy slag." *Ceramics International*, 2011, Vol 37, pp. 1191-1201.
- Sako, E. Y., e V. C. Pandolfelli. 2014. "Artigo revisão - A relação entre a corrosão e a microestrutura: a chave para o desenvolvimento de concretos refratários espinelizados de alto desempenho." *Cerâmica*, 2014, Vol 60, pp 127-143.
- Lee, W. E., e S. Zhang. 1999. "Melt corrosion of oxide and oxide-carbon refractories." *International Materials Reviews*. 1999, Vol. 44, No 3, pp. 77-104.
- Braulio, M. A. L. . 2008. "Concretos refratários aluminosos espinelizados." São Carlos: 2008, 281 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos.
- Li, Y., L. Guo, L. Chen, and D. Ding. 2021. "Effect of Zn(OH)₂ on properties of corundum based castables bonded with calcium aluminate cement." *Ceramics International*, 2021, Vol 47, pp. 57-63.
- Braulio, M.A.L, M. Rigaudb, A. Buhrc, C. Parrd, e V.C. Pandolfelli. 2011. "Spinel-containing alumina-based refractory castables." *Ceramics International*. 2011, Vol 37, pp. 1705-1724.
- FERNANDES, N.G. 2015. "Desenvolvimento de concreto refratário multifuncional utilizando sílica coloidal como ligante para aplicações na indústria cimenteira." Belo Horizonte: 2015. 45f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia de Materiais) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais.
- Sako, E.Y. 2012. "Concretos refratários espinelizados: projeto da microestrutura e análise da corrosão." São Carlos: 2012. 153 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos.

- Bi, Z., R. Zhang, X. Wang, S. Gu, B. Shen, Y. Shi, Z. Liu, e Y. Zheng. 2003. "Synthesis of Zinc Aluminate Spinel Film through the Solid-Phase Reaction between Zinc Oxide Film and alfa-Alumina Substrate." *Journal of the American Ceramic Society* Vol. 86 (12): pp. 2059-2062.
- Braulio, M.A.L., D.H. Milanez, E.Y. Sako, L.R.M. Bittencourt, and V.C. Pandolfelli. n.d. "Expansion Behavior of Cement- Bonded Alumina–Magnesia Refractory Castables." *American Ceramic Society Bulletin*. Vol. 86 (12): pp. 9201-9206.
- Wang, X., Y. Tiana, J. Haoa, Y. Wanga, and P. Bai. 2020. "Sintering mechanism and properties of MgAl₂O₄–CaAl₁₂O₁₉ composites with T ZnO addition." *Journal of the European Ceramic Society* Vol. 40: pp. 6149–6154.
- Brosnan, D. A. 2004. "Corrosion of Refractories." Em *Refractories Handbook*, edição: Charles A. Schacht, pp. 39-77. Nova Iorque, NY: Marcel Dekker, Inc.
- Keene, B.J. 1995. "Contact angle and work of adhesion between ferrous melts and non-metallic solids." In *Slag Atlas*, pp. 513-540. Düsseldorf: Verun Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh).
- Luz, A. P., and V. C. Pandolfelli. 2011. "Simulação termodinâmica e sua aplicação na avaliação do desempenho de materiais refratários." *Cerâmica* Vol. 57: pp. 294-304.
- Adamian, R. 2002. "Critérios de espontaneidade e equilíbrio e energia livre de Gibbs." Em *Físico Química : Uma Aplicação aos Materiais*, tradução: Ericksson Rocha e Almendra, pp. 87-108. Rio de Janeiro.
- Callister, W. D. 2002. "Diagrama de fases." Em *CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS: UMA INTRODUÇÃO*, tradução: Sérgio Murilo Stamile Soares, pp. 168-201. LTC.
- Brückmann, M. E. 1996. "Termodinâmica e Cinética da Amortização por Reação de Estado Sólido em Multicamadas de Fe-Zr*." Porto Alegre: 101f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Janeiro.
- Roque, A. s.d. "A Energia Livre de Gibbs e o Potencial Químico." Acesso em 28 de outubro de 2021. <http://sisne.org/Disciplinas/Grad/Fisica2Quimica/Termo5.pdf>.
- Sako, E. Y., M. A. L. Braulio, E. Zinngrebe, S. R. Van Der Laan, and V. C. Pandolfelli. 2012. "In-depth microstructural evolution analyses of cement-bonded spinel refractory castables: Novel insights regarding spinel and CA6 formation." *J. Am. Ceram. Soc.* 95 pp. 1732-1740.

- Braulio, M. A. L., P. O. C. Brant, L. R. M. Bittencourt, and V. C. Pandolfelli. 2009. "Microsilica or MgO grain size: which one mostly affects the in situ spinel refractory castable expansion?" *Ceram. Int.* 35 pp. 3327–3334.
- Braulio, M. A. L., J. F. R. Castro, C. Pagliosa, L. R. M. Bittencourt, and V. C. Pandolfelli. 2008. "From macro to nanomagnesia: designing the in situ spinel expansion." *J. Am. Ceram. Soc.* 91 pp. 3090–3093.
- Braulio, M. A. L., G. G. Morbioli, D. H. Milanez, and V. C. Pandolfelli. 2011. "Calcium aluminate cement source evaluation for Al₂O₃–MgO refractory castables." *Ceram. Int.* 37 pp. 215–221.
- Salomão, R., and V. C. Pandolfelli. 2009. "The role of hydraulic binders on magnesia containing refractory castables: Calcium aluminate cement and hydratable alumina." *Ceram. Int.* 35 pp. 3117–3124.
- Braulio, M. A. L., M. F. L. Piva, G. F. L. e Silva, and V. C. Pandolfelli. 2009. "In situ spinel expansion design by colloidal alumina suspension addition." *J. Am. Ceram. Soc.* 92 pp. 559–562.
- Souza, T. M., A. P. Luz, C. Pagliosa, and V. C. Pandolfelli. 2015. "Mineralizing alumina–magnesia cement-bonded castables containing magnesium borates." *Ceram. Int.* 41 pp. 11143–11152.
- Ismael, M. R., R. Salomão, L. A. Polito, and V. C. Pandolfelli. 2007. "Agentes ligantes para concretos refratários: sílica coloidal e alumina hidratável*." *Cerâmica* 53 Vol. 53 (326): pp. 142-146.
- Mohan, S. K., and R. Sarkar. 2017. "Reaction sintered zinc oxide incorporated magnesium aluminate spinel from commercial grade oxide reactants." *J. Aust. Ceram. Soc.* 53 pp. 207–216.
- Berjonneau, J., P. Pringent, and J. Poirier. 2009. "The development of a thermodynamic model for Al₂O₃-MgO refractory castable corrosion by secondary metallurgy steel ladle slags." *Ceram. Int.* 35 (2): pp. 623-635.
- Zhou, N., S. Hu, and S. Zhang. 2004. "Advances in modern refractory castables." *China's Refractories* Vol. 13 (2): pp. 3-12.
- Pinto, V. S. . 2020. "Espinelização in situ e seus efeitos nas propriedades de concretos aluminosos contendo ligantes hidráulicos." *Proposta de iniciação científica, 20 f.* São Carlos, Abril.
- Braulio, M. A.L., L. R. Bittencourt, e V. C. Pandolfelli. 2009. "Selection of binders for in situ spinel refractory castables." *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 pp. 2727–2735.

- Braulio, M.A.L., L. R. Bittencourt, J. Poirier, and V. C. Pandolfelli. 2008. "Microsilica effects on cement bonded alumina-magnesia refractory castables." *J. Tech. Assoc. Refract.* 28 pp. 180–184.
- Sako, E. Y., D. H. Milane, M. A. L. Braulio, L. R. M. Bittencourt, and V. C. Pandolfelli. 2010. "In-situ formation or pre-formed spinel addition: which one is better for high alumina refractory castable?" *Ceramica* 56 pp. 23–27.
- Yan, W., N. Li, and B. Han. 2008. "Influence of Microsilica Content on the Slag Resistance of Castables Containing Porous Corundum–Spinel Aggregates." *International Journal of Applied Ceramic Technology* Vol. 5 (6): pp. 633-640.