

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE**  
**MATERIAIS**

**CONCRETOS REFRAATÓRIOS ESPINELIZADOS: PROJETO DA**  
**MICROESTRUTURA E ANÁLISE DA CORROSÃO**

Eric Yoshimitsu Sako

São Carlos

2012



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**CONCRETOS REFRAATÓRIOS ESPINELIZADOS: PROJETO DA  
MICROESTRUTURA E ANÁLISE DA CORROSÃO**

Eric Yoshimitsu Sako

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-  
Graduação em Ciência e Engenharia de  
Materiais como requisito parcial à obtenção do  
título de MESTRE EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr Victor Carlos Pandolfelli

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos  
2012

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

S158cr Sako, Eric Yoshimitsu.  
Concretos refratários espinelizados : projeto da  
microestrutura e análise da corrosão / Eric Yoshimitsu Sako.  
-- São Carlos : UFSCar, 2013.  
119 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São  
Carlos, 2012.

1. Materiais refratários. 2. Espinélio. 3. Concretos  
refratários. 4. Corrosão. I. Título.

CDD: 620.143 (20ª)

*"Se quiser remar contra a maré, terá que remar  
muito mais forte."*

Humberto Gessinger

## **VITAE DO CANDIDATO**

Engenheiro de Materiais pela UFSCar - Universidade Federal de São Carlos  
(2009).



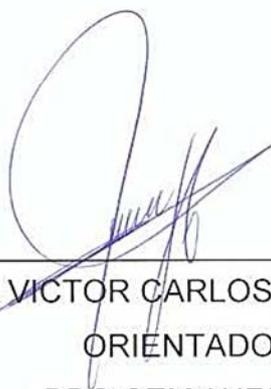
MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE

**Eric Yoshimitsu Sako**

---

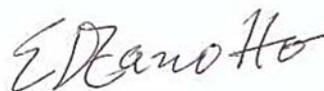
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 04 DE OUTUBRO DE 2012.

BANCA EXAMINADORA:



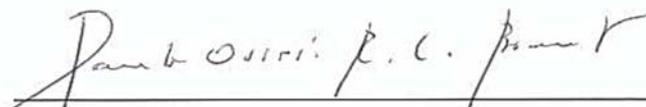
---

Prof. Dr. VICTOR CARLOS PANDOLFELLI  
ORIENTADOR  
PPG CEM / UFSCar



---

Prof. Dr. EDGAR DUTRA ZANOTTO  
PPG CEM / UFSCar



---

Dr. PAULO OSÓRIO RIBEIRO CALDEIRA BRANT  
MAGNESITA REFRAATÓRIOS S.A.



## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Victor Carlos Pandolfelli pelo empenho e disponibilidade na sua função de orientador, sempre visando o crescimento profissional e pessoal de seus alunos. Agradeço pela oportunidade de trabalhar sob sua orientação e por todo o aprendizado e discussões técnicas durante o período do mestrado e também como aluno de graduação.

A Dra. Mariana de Albuquerque Lima Bráulio pelo apoio e aprendizado na área de refratários durante os 6 anos em trabalho conjunto.

Ao Dr. Luis Rodolfo Bittencourt e ao Modestino Alves de Moura Brito pelo suporte durante a realização do projeto de mestrado em parceria com a Magnesita Refratários S.A.

Ao Prof. Dr. Michel Rigaud e ao Sido Sinnema pela oportunidade de realização do mestrado como aluno da FIRE e realizar o estágio por seis meses no Ceramics Research Centre, na Tata Steel Europe, o qual foi de extrema importância para o andamento do projeto.

Ao Dr. Enno Zingrebe e Dr. Sieger van der Laan, da Tata Steel Europe, pelas sempre produtivas discussões acerca dos mecanismos de corrosão e do efeito Kirkendall em refratários espinelizados.

Ao Eng. Marcos Tadeu Fadel, da Saint-Gobain do Brasil, por possibilitar a continuação do mestrado durante o vínculo empregatício com a empresa.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro concedido.

A PPG-CEM pelo apoio financeiro concedido para participação em diversos congressos e eventos científicos.

Aos amigos do GEMM, em especial a Marcela Munhoz Monteiro Novo, Eduardo Prestes, Thiago Balbino, Guilherme Morbioli, Tiago Marcolino e Marcelo Dezena, pela amizade conquistada e cultivada durante os anos de convivência.

À minha família e namorada Rebeca por todo o suporte, carinho, amor e compreensão não só durante o mestrado, mas durante toda a vida. Sem dúvidas, esse é o principal ponto que impulsiona meu crescimento.



## RESUMO

A adição de espinélio de magnésia e alumina ( $MgAl_2O_4$ ) em refratários para metalurgia secundária tem sido considerada há anos uma das alternativas mais viáveis para reduzir o desgaste corrosivo imposto pelo ambiente agressivo de panelas de aço. No entanto, tais conclusões são obtidas sem considerar plenamente como os aspectos químicos e microestruturais de concretos refratários contendo espinélio influenciam sua resistência à corrosão. Isto se deve basicamente a dois fatores: o conhecimento limitado em relação à evolução microestrutural do refratário com a temperatura e a realização de análises em materiais comerciais, cujas composições são desconhecidas. Visando suprimir essa lacuna, o presente projeto tem como principal objetivo entender de forma sistêmica o comportamento microestrutural de refratários espinelizados durante a sinterização e, conseqüentemente, como esta microestrutura gerada interage com escórias básicas em temperaturas elevadas. Observou-se que os níveis de penetração de escória nesses materiais estão associados não só às características do tipo de espinélio utilizado (pré-formado ou *in situ*), mas principalmente à localização prévia dos cristais de outra fase formada durante o tratamento térmico: o hexaluminato de cálcio ( $CaO \cdot Al_2O_3 - CA_6$ ). Quando presente ao redor dos agregados do concreto, os grãos de  $CA_6$  promovem uma proteção satisfatória da estrutura durante o contato com a escória líquida, reduzindo o avanço da infiltração. Adicionalmente, materiais contendo valores reduzidos de porosidade e tamanho médio de poro também apresentaram elevada resistência à corrosão. Baseado nessas informações, foi possível obter refratários de elevado desempenho por meio da correta seleção de matérias-primas. A adição de alumina coloidal, por exemplo, gerou uma microestrutura com aspectos físicos mais favoráveis, enquanto a presença de espinélio formado *in situ* levou à geração subsequente de  $CA_6$  nas regiões desejadas. Esses resultados abrem novas oportunidades para a produção de concretos refratários de excelente resistência à corrosão, possibilitando a redução no número de falhas durante a operação e o aumento na produtividade das panelas de aço.



## SPINEL REFRACTORY CASTABLES: MICROSTRUCTURAL DESIGN AND CORROSION EVALUATION

### ABSTRACT

The addition of magnesium-aluminate spinel ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) in refractories for secondary steel refining has been considered for years one of the more feasible alternatives to reduce the corrosive wear imposed by the aggressive steel ladle environment. Nonetheless, the corrosion resistance of spinel refractory castables is still not fully understood, mainly regarding to the influence of chemical and microstructural characteristics of such materials. This aspect is basically related to: 1) the limited knowledge on the castable microstructural evolution with temperature and, 2) the usual evaluation of commercial products with unknown compositions. In order to overcome this drawback, the main objective of the present project is to understand the microstructural behavior of spinel refractories during sintering and, as a consequence, how the generated microstructure interacts with basic slags at high temperatures. The slag penetration into these materials was clearly associated not only with the sort of incorporated spinel (pre-formed or *in situ*), but mainly to the previous location of crystals of an additional phase, the calcium hexaluminate ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CA}_6$ ) one. When present at the border of the aggregates,  $\text{CA}_6$  grains provide a suitable protection of the castable structure during the interaction with molten slag, suppressing further infiltrations. Additionally, materials with reduced apparent porosity and average pore size also presented high corrosion resistance. Based on this information, high performance refractories were obtained by a better raw materials selection procedure. The colloidal alumina addition, for instance, resulted in a microstructure with favorable physical aspects, whereas the presence of *in situ* spinel led to  $\text{CA}_6$  further generation at target locations. The attained results disclose novel opportunities to produce refractory castable with excellent corrosion resistance, which may reduce the failures rate during operation and increase the steel ladle productivity.



## PUBLICAÇÕES

SAKO, E.Y.; Braulio, M.A.L.; Zinngrebe, E.; van-der-Laan, S. R.; Pandolfelli, V.C. How effective is the addition of nanoscaled particles to alumina-magnesia refractory castables?, **Ceramics International**, 38 (2012) 5157-5164.

SAKO, E.Y.; Braulio, M.A.L.; Zinngrebe, E.; van-der-Laan, S. R.; Pandolfelli, V.C. Fundamentals and applications on in situ spinel formation mechanisms in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO refractory castables, **Ceramics International**, 38 (2012), 2243-2251.

SAKO, E. Y.; Braulio, M. A. L.; Pandolfelli, V.C. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO castables performance in an expansion constrained environment, **Ceramics International**, 38 (2012), 3513-3518.

SAKO, E. Y.; M. A. L. Braulio; Pandolfelli; V. C. The corrosion resistance of microsilica-containing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-spinel castables, **Ceramics International**, 38 (2012), 4783-4789.

SAKO, E.Y.; Braulio, M.A.L.; Zinngrebe, E.; van-der-Laan, S. R.; Pandolfelli, V.C. In-depth microstructural evolution analyses of cement-bonded spinel refractory castables: novel insights regarding spinel and CA<sub>6</sub> formation, **Journal of American Ceramic Society**, 95 (5) (2012), 1732-1740.

SAKO, E. Y.; Braulio, M. A. L.; Pandolfelli, V. C. Microstructural evolution of magnesia-based castables containing microsilica, **Ceramics International**, 38 (2012) 6027-6033.

SAKO, E.Y.; Braulio, M.A.L.; Zinngrebe, E.; van-der-Laan, S. R.; Pandolfelli, V.C. Improved corrosion resistance of alumina-spinel castable by colloidal alumina addition, **Refractories World Forum**, 4 (2) (2012), 117-120.

SAKO, E.Y.; Braulio, M.A.L.; Pandolfelli, V.C. The corrosion and microstructure relationship for cement-bonded spinel refractory castables, **Ceramics International**, 38 (2011) 2177-2185.

SAKO, E.Y. e Pandolfelli, V. C. Artigo revisão – A relação entre a corrosão e a microestrutura: a chave para o desenvolvimento de concretos refratários espinelizados de alto desempenho”, aceito para publicação em **Cerâmica** em 2011.

SAKO, E.Y.; Braulio, M.A.L.; Brant, P.O.; Pandolfelli, V.C. The impact of pre-formed and in situ spinel formation on the physical properties of cement-bonded high alumina refractory castables, **Ceramics International** 36 (2010) 2079-2085.

SAKO, E.Y.; Braulio, M.A.L.; Milanez, D.H.; Bittencourt, L.R.M.; Pandolfelli, V.C. Formação *in situ* ou adição de espinélio pré-formado: o que é melhor para concretos refratários aluminosos?, **Cerâmica**, 56 (2010) 23-27.

## **PARTICIPAÇÕES EM CONGRESSOS COM TRABALHOS COMPLETOS**

SAKO, E. Y.; Braulio, M. A. L.; Zinngrebe; E.; van der Laan; S. R.; Pandolfelli; V. C. Novel insights regarding the  $CA_6$  formation in cement-bonded spinel containing castables. **Unified International Technical Conference on Refractories – UNITECR 2011**, Kyoto, Japão, 30 de outubro a 02 de novembro de 2011.

SAKO, E. Y.; Braulio, M. A. L.; Zinngrebe; E.; van der Laan; S. R.; Pandolfelli; V. C. Improved corrosion resistance of alumina-spinel castables by colloidal alumina addition. **Unified International Technical Conference on Refractories – UNITECR 2011**, Kyoto, Japão, 30 de outubro a 02 de novembro de 2011.

SAKO; E. Y.; Braulio, M. A. L.; Bittencourt; L. R. M.; Pandolfelli; V. C. Concretos refratários espinelizados *in situ* ou com adição de espinélio pré-formado? **55° Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Porto de Galinhas/PE, 29 de maio a 01 de junho de 2011.

SAKO, E. Y.; Braulio, Bittencourt, L. R. M.; S. R.; Pandolfelli; V. C. Calcium hexaluminate formation characteristics in alumina-magnesia castables containing different aggregates. **53<sup>rd</sup> International Colloquium on Refractories 2010**, Aachen, Alemanha, 8 a 9 de setembro de 2010.

SAKO, E. Y.; Braulio, M. A. L.; Bittencourt, L. R. M.; Pandolfelli; V. C. Avaliação da alumina coloidal como agente ligante em concretos refratários espinelizados. **54° Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Foz do Iguaçu/PR, 30 de maio a 02 de junho de 2010.



## PRÊMIOS

**“Excellent Presentation Award”** - concedido por The Technical Association of Refractories Japan em Kyoto, Japão, em 2011.

**Título do trabalho:** Novel insights regarding the  $CA_6$  formation in cement-bonded spinel containing castables

**Autores:** SAKO, E. Y.; Braulio, M. A. L.; Zinngrebe; E.; van der Laan; S. R.; Pandolfelli; V. C

**“Segundo melhor trabalho apresentado no 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica”** - concedido por Associação Brasileira de Cerâmica em Porto de Galinhas, 2011.

**Título do trabalho:** Concretos refratários espinelizados *in situ* ou com adição de espinélio pré-formado?

**Autores:** SAKO; E. Y.; Braulio, M. A. L.; Bittencourt; L. R. M.; Pandolfelli; V. C



## SUMÁRIO

	<b>Página</b>
MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA .....	i
AGRADECIMENTOS .....	lii
RESUMO .....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES .....	ix
PARTICIPAÇÕES EM CONGRESSOS COM TRABALHOS COMPLETOS ..	xi
PRÊMIOS .....	xiii
SUMÁRIO .....	xv
ÍNDICE DE TABELAS .....	xix
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xxi
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
3.1. Materiais Refratários.....	7
3.2. A relevância dos revestimentos refratários na indústria siderúrgica.....	9
3.3. As painéis de refino do aço e a sede de válvula.....	11
3.4. A função da escória no tratamento do aço.....	17
3.5. Mecanismos de corrosão.....	21
3.5.1. Infiltração de escória líquida no refratário.....	21
3.5.2. Interações químicas entre a escória líquida e o refratário.....	25
3.6. Concretos espinelizados.....	28

3.7. O efeito dos componentes microestruturais de concretos espinelizados nos mecanismos de corrosão.....	31
3.7.1. O papel do espinélio.....	31
3.7.2. O efeito do sistema ligante.....	35
3.7.3. Microsílica.....	38
3.7.4. Corrosão dos agregados.....	40
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
4.1. Concretos refratários avaliados e escória utilizada.....	43
4.2. Processamento dos concretos refratários.....	47
4.3. Ensaio de corrosão.....	47
4.4. Caracterização dos refratários antes e após os ensaios de corrosão.....	50
4.4.1. Microscopia eletrônica de varredura.....	50
4.4.2. Análise quantitativa por difração de raios X.....	51
4.4.3. Sinterabilidade assistida.....	52
4.4.4. Porosidade aparente e porosimetria de mercúrio.....	52
4.4.5. Simulações termodinâmicas.....	53
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	55
5.1. Espinelização <i>in situ</i> ou adição de espinélio pré-formado?.....	55
5.1.1. Desenvolvimento microestrutural de concretos espinelizados .....	59
5.1.2. A relação entre microestrutura e corrosão de concretos contendo espinélio .....	70
5.2. O aumento da resistência à corrosão de concreto alumina-espinélio por meio do desenho da microestrutura .....	77
5.2.1. Microsílica .....	77
5.2.1. Ligantes alternativos .....	83

5.3. Mecanismos de formação de espinélio e os efeitos na resistência à corrosão .....	90
6. CONCLUSÕES.....	103
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	107
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	109



## ÍNDICE DE TABELAS

		<b>Pág</b>
Tabela 3.4.1	Composição química em porcentagem em peso de diferentes tipos de escória .....	19
Tabela 4.1.1	Composições dos concretos avaliados com diferentes teores de MgO e de espinélio pré-formado .....	43
Tabela 4.1.2	Formulações dos concretos PF contendo diferentes teores de microsilica .....	44
Tabela 4.1.3	Formulações do concreto PF contendo diferentes ligantes .....	44
Tabela 4.1.4	Formulações do concreto espinelizado <i>in situ</i> contendo magnésia de diferentes granulometrias .....	46
Tabela 4.1.5	Composição química da escória utilizada nos ensaios de corrosão .....	46
Tabela 5.1.1	Porosidade aparente dos concretos contendo diferentes teores de espinélio <i>in situ</i> e pré-formado após queima a 1500°C por 5 horas .....	57
Tabela 5.2.1	Os diferentes tipos de contatos em um sistema alumina-magnésia e suas contribuições para a expansão total, considerando R=3 e R= ∞ [56] .....	98
Tabela 5.3.2	Razão A/M para os concretos M1 (MgO < 13 μm), M2 (MgO < 45 μm) e M3 (MgO <100 μm) .....	98



## ÍNDICE DE FIGURAS

		Pág
Figura 3.1.1	Esquemática da composição de um concreto refratário .....	8
Figura 3.2.1	Produção brasileira de aço bruto mês a mês no último ano .....	10
Figura 3.3.1	Carregamento da panela de aço de 300 toneladas após o processo de transformação de gusa em aço no conversor LD .....	12
Figura 3.3.2	Desenho esquemático de uma panela de aço, evidenciando suas dimensões e o revestimento refratário.....	13
Figura 3.3.3	Reparo da linha de escória por meio da aplicação de concreto projetável .....	14
Figura 3.3.4	Representação esquemática da posição das sedes de válvula e de plug no fundo da panela de aço .....	15
Figura 3.3.5	Mecanismo de vazamento do aço por válvulas deslizantes .....	16
Figura 3.3.6	Fundo da panela após um ciclo de vazamento, com destaque para a sede .....	16
Figura 3.4.1	Panela de refino secundário em uso antes (a) e após (b) a formação da camada sobrenadante de escória ..	20
Figura 3.5.1.1	Relações de equilíbrio entre as tensões superficiais e o ângulo de contato. Situação de não-molhamento em (a) e situação de molhamento em (b) .....	22
Figura 3.5.1.2	Ângulo de contato entre escórias de alto-forno e refratários $Al_2O_3$ -SiC-C em função da temperatura .....	23
Figura 3.5.1.3	Variações na composição da escória de um conversor LD de 300 toneladas durante o processo de fabricação de aço	24

	.....	
Figura 3.5.1.4	Índice de penetração de escória em função do teor de microsílca em concretos de alta alumina .....	25
Figura 3.5.2.1	Processo de dissolução indireta (a) e direta (b) de materiais refratários em contato com uma escória líquida .....	26
Figura 3.6.1	Estrutura cristalina do espinélio .....	29
Figura 3.6.2	Posicionamento da sede de válvula no fundo da panela antes da primeira corrida .....	30
Figura 3.7.1.1	Efeito do teor de espinélio na resistência à penetração por escória e à corrosão (índices percentuais relativos ao concreto sem adição de espinélio) .....	33
Figura 3.7.1.2	Nível de penetração de escória em função do tamanho médio do grão de espinélio .....	34
Figura 3.7.1.3	Diagrama de equilíbrio MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	35
Figura 3.7.2.1	Cristais de CA <sub>6</sub> na matriz de concretos alumina-espinélio queimados a 1500 °C .....	36
Figura 3.7.3.1	Variação linear dimensional de concretos espinelizados <i>in situ</i> em função do teor de microsílca após queima a 1150 e 1300°C .....	40
Figura 3.7.4.1	Microestrutura da alumina tabular.....	41
Figura 4.3.1	Esquema do corpo-de-prova utilizado para os ensaios de corrosão .....	48
Figura 4.3.2	Fotografia do forno em que foi realizado parte dos ensaios de corrosão e um desenho esquematizado de seu interior .....	49
Figura 4.4.1.1	Procedimento de cálculos para os índices de desgaste e penetração de escória .....	51
Figura 5.1.1	Secção transversal dos corpos-de-prova contendo teores distintos de espinélio <i>in situ</i> e pré-formado após, os ensaios	57

	de corrosão a 1500°C por 2 horas ....	
Figura 5.1.2	Índices de penetração e desgaste dos concretos contendo diferentes teores de espinélio <i>in situ</i> e pré-formado após o ataque de escória a 1500°C por 2 horas .....	57
Figura 5.1.3	Distribuição de tamanho de poros dos concretos contendo diferentes teores de espinélio <i>in situ</i> e pré-formado após queima por 5 horas a 1500°C .....	58
Figura 5.1.1.1	Perfil microestrutural dos concretos contendo teores variados de espinélio <i>in situ</i> e pré-formado após queima por 5 horas a 1500°C. AT= Alumina tabular; C= CA <sub>6</sub> ; IS = espinélio <i>in situ</i> ; e PF = espinélio pré-formado .....	59
Figura 5.1.1.2	Microestrutura dos concretos (a) espinelizados <i>in situ</i> e (b) contendo espinélio pré-formado após tratamento térmico a 1300°C por 5 horas, destacando a presença de cristais de CMA-I. AT = Alumina tabular; IS = espinélio <i>in situ</i> ; e PF = espinélio pré-formado .....	61
Figura 5.1.1.3	Diagrama ternário Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Na <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub> . Os pontos vermelhos representam: 1) SiO <sub>2</sub> ; 2) Na <sub>2</sub> O.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .6SiO <sub>2</sub> (albita); 3) Na <sub>2</sub> O.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2SiO <sub>2</sub> (nefelina), 4) Na <sub>2</sub> O.11Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (β-Alumina); 5) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; and 6) 3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2SiO <sub>2</sub> (mulita) .....	62
Figura 5.1.1.4	Superfície liquidus no subsistema CaO.SiO <sub>2</sub> - Na <sub>2</sub> O.SiO <sub>2</sub> - CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2SiO <sub>2</sub> - Na <sub>2</sub> O.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2SiO <sub>2</sub> (corte do diagrama quaternário Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO-Na <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub> ) (1), destacando as relações peritéticas que podem levar à formação de líquido a temperaturas relativamente baixas (1175°C) .....	64
Figura 5.1.1.5	Porção rica em alumina do diagrama ternário Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO-MgO, destacando as localizações das fases CMA-I (CM <sub>2</sub> A <sub>8</sub> )	64

- e CMA-II ( $C_2M_2A_{14}$ ) .....
- Figura 5.1.1.6 Resultados das simulações termodinâmicas, contendo as fases previstas entre 1100 e 1800°C para a composição química média obtida por EDS nas Micrografias da Figura 5.1.2.2. O gráfico (A) desconsidera a presença de MgO, enquanto o gráfico (B) considera a presença deste composto ..... 65
- Figura 5.1.1.7 Estrutura cristalina do tipo *magnetoplumbite*, tipicamente encontrada em compostos com a composição química expressa por  $A^{2+}B^{3+}_{12}O_{19}$  ..... 66
- Figura 5.1.1.8 Microestrutura dos concretos (a) espinelizados *in situ* e (b) contendo espinélio pré-formado após tratamento térmico a 1500°C por 5 horas, destacando a presença de CMA-II próximo aos cristais de  $CA_6$  ..... 68
- Figura 5.1.1.9 Microestrutura do concreto contendo espinélio pré-formado após queima a 1300°C por 5 horas, onde diferentes cores foram utilizadas para destacar as diferentes fases. A fase espinélio (MA) em laranja pode ser facilmente encontrada espalhada por toda a microestrutura ..... 69
- Figura 5.1.2.1 Microestrutura das amostras corroídas dos concretos contendo diferentes rotas de incorporação de espinélio, destacando as diferentes interações entre escória líquida e os agregados de alumina tabular (AT). As linhas tracejadas indicam os contornos originais dos agregados antes do ataque corrosivo ..... 71
- Figura 5.1.2.2 Corrosão do agregado de alumina tabular no concreto 0% IS + 21%PF, destacando a infiltração de escória através das trincas geradas como resultado da formação excessiva de  $CA_6$ . A linha tracejada indica o contorno original do agregado ..... 73

Figura 5.1.2.3	Imagem detalhada da área com alta concentração de $CA_6$ na amostra corroída do concreto 0 % IS + 21% PF	74
Figura 5.1.2.4	Matriz infiltrada dos concretos (a) 21% IS + 0% PF e (b) 0% IS + 21% PF. $CA_2$ foi o a fase formada majoritariamente em (a), enquanto $CA_6$ foi predominante em (b). M(A,F): espinélio de magnésia-alumina com alto teor de óxidos de ferro e manganês em solução sólida .....	75
Figura 5.2.1.1	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 .....	78
Figura 5.2.1.2	Microestrutura do concreto alumina-espinélio com 0 e 1%-p de microsilica após queima por 5 horas 1500°C. AT: Alumina tabular e MA: espinélio de magnésia-alumina .....	79
Figura 5.2.1.3	Mapeamento de elementos por EDS da micrografia do concreto alumina-espinélio sem microsilica após queima por 5 horas a 1500°C .....	80
Figura 5.2.1.4	Microestrutura das amostras do concreto alumina-espinélio após o ataque corrosivo, destacando as diferentes interações entre a escória líquida e os agregados de alumina tabular, de acordo com o teor de microsilica (0 ou 1%-p) .....	81
Figura 5.2.1.5	Microestrutura do concreto alumina-espinélio com 1 %-p de microsilica após queima a 1500°C por 5 horas, destacando a presença de líquido intergranular. MA: espinélio de magnésia-alumina .....	82
Figura 5.2.1.6	Distribuição de tamanho de poro da matriz do concreto contendo 0 ou 1%-p de microsilica após queima a 1500°C por 5 horas .....	83
Figura 5.2.2.1	Perfil de corrosão e os respectivos índices de corrosão e	84

	desgaste do concreto alumina-espinélio contendo diferentes ligantes (CAC, alumina hidratável ou alumina coloidal) após os experimentos de corrosão a 1500°C por 2 horas .....	
Figura 5.2.2.2	Microestrutura das amostras corroídas com destaque para as interações entre a escória e os agregados de alumina tabular (AT) .....	86
Figura 5.2.2.3	Variação linear permanente e porosidade aparente do concreto alumina-espinélio contendo diferentes ligantes após queima a 1150°C, 1300°C e 1500°C por 5 horas .....	87
Figura 5.2.2.4	Microestrutura do concreto alumina-espinélio contendo diferentes ligantes após queima a 1500°C por 5 horas. PF: espinélio pré-formado; A: alumina .....	88
Figura 5.2.2.5	Distribuição do tamanho de poros do concreto alumina-espinélio ligado por CAC, alumina hidratável ou alumina coloidal após queima a 1500°C/5h. ....	89
Figura 5.3.1	Formação de espinélio de acordo com o mecanismo de Wagner. A linha tracejada indica a interface original entre alumina e magnésia .....	90
Figura 5.3.2	Processo de formação de espinélio para altos valores de R, levando à geração da porosidade Kirkendall .....	92
Figura 5.3.3	Micrografias do concreto alumina-magnésia contendo MgO < 45 µm (M2) após queima em diferentes temperaturas (1000, 1150, 1300 e 1500°C) por 5 horas	93
Figura 5.3.4	Distribuição de tamanho de poro do concreto contendo MgO < 45 µm (M2) após queima em diferentes temperaturas (1000, 1150, 1300 e 1500°C) por 5 horas. A linha tracejada indica o tamanho médio de poro (d50)	93

	.....	
Figura 5.3.5	Distribuição de tamanho de poro dos concretos M1 e M2 após queima a 1500°C por 5 horas. A linha tracejada indica o tamanho médio de poro (d50) .....	94
Figura 5.3.6	Microestrutura do concreto M3 (MgO < 100 µm) após queima a 1500°C por 5 horas, destacando as partículas remanescentes de MgO .....	95
Figura 5.3.7	Microestrutura dos concretos M1 (MgO < 13 µm), M2 (MgO < 45 µm) e M3 (MgO <100 µm) após queima a 1500°C por 5 horas .....	96
Figura 5.3.8	Comportamento expansivo do concreto alumina-magnésia contendo MgO de diferentes granulometrias até 1500°C, seguida de um patamar de 5 horas .....	99
Figura 5.3.9	Taxa de expansão do concreto alumina-magnésia contendo MgO de diferentes granulometrias até 1500°C, seguida de um patamar de 5 horas .....	100
Figura 5.3.10	Seção transversal e índices de corrosão do concreto alumina-magnésia após ensaios de corrosão a 1500°C por 2 horas. (a) M2 (MgO < 45 µm); (b) M3 (MgO < 100 µm); e (c) M3 (MgO < 100 µm) sob constrição .....	101
Figura 5.3.11	Porosidade aparente (a) e índice de corrosão (b) dos concretos M1 (MgO < 13 µm), M2 (MgO < 45 µm) e M3 (MgO <100 µm) após a queima (a) ou o teste de corrosão (b) a 1500°C por 2 horas em duas condições: expansão livre e sob constrição .....	102



## 1. INTRODUÇÃO

As cerâmicas refratárias são caracterizadas por suportarem elevadas temperaturas por longos períodos sem que haja deterioração significativa de suas propriedades. Por isso, são utilizadas como materiais de revestimentos em equipamentos de diversos setores industriais, cujos processos produtivos envolvem operações em temperaturas elevadas. Situações como essas podem ser encontradas nas indústrias siderúrgicas, onde os refratários estão presentes desde os fornos de coqueria até os estágios finais de solidificação, passando por todas as etapas de preparo e tratamento do metal líquido.

O crescente aumento na competitividade entre as usinas siderúrgicas tem impulsionado os fabricantes a buscarem cada vez mais a redução de custos de seu processo produtivo. Assim, as usinas começaram a dedicar maior atenção e tempo para o revestimento refratário. De fato, a produtividade de uma planta é substancialmente aumentada quando manutenções programadas e análises prévias de falhas nos refratários são realizadas, uma vez que esta prática evita a parada do processo contínuo de produção.

Além disso, há também um esforço constante por parte dos fornecedores de materiais refratários em se melhorar o desempenho dos seus produtos, a fim de se garantir o maior número de corridas em um vaso siderúrgico sem a necessidade de parada para manutenção. Isso se deve ao fato de que os contratos entre os refrataristas e as usinas estabelecem um valor fixo de pagamento pela garantia do desempenho do produto por um número determinado de corridas. Assim, manutenções e necessidades de trocas prematuras são de responsabilidade apenas do fabricante do refratário, caso não sejam causadas por operação indevida dos equipamentos.

Os progressos no desempenho de refratários estão intimamente associados com o entendimento pleno do ambiente de operação, das interações refratário-metal e refratário-escória e dos ciclos operacionais de cada equipamento. Dessa forma, as solicitações impostas aos refratários variam expressivamente em cada etapa do processo de fabricação do aço. Nas panelas de refino secundário, os principais mecanismos de desgaste do

revestimento estão associados aos constantes ciclos de choque-térmico, ao ataque corrosivo das escórias básicas e à penetração de escória e metal líquido. Além destes, outros mecanismos também atuam em regiões específicas, como o impacto do metal no fundo da panela e o ataque erosivo em áreas próximas do local de vazamento do aço.

Nas panelas, as campanhas são limitadas pela vida útil dos refratários que compõem a linha de escória, devido à severidade do ataque químico que ocorre nesta região. No entanto, cuidados iguais ou maiores devem ser tomados em uma peça pré-moldada situada no fundo da panela: a sede de válvula. A sede, juntamente com as válvulas gaveta, comanda o vazamento do aço da panela para o distribuidor. Por estar localizada em uma região crucial, as falhas prematuras da sede de válvula podem resultar em danos desastrosos para a empresa. Um desses prejuízos é o vazamento de aços com composições heterogêneas. Se a sede de válvula apresentar desgastes não esperados, pode haver a adição de inclusões cerâmicas no aço no momento do vazamento, sendo improvável seu refino em estágios posteriores.

Mais agravante ainda é a perda de todo o aço contido na panela quando, devido à falha súbita da sede, torna-se impossível realizar o vazamento. Considerando-se apenas os prejuízos relacionados à perda do aço tratado, os custos podem ultrapassar 160 mil dólares. Adicionalmente, há de se contabilizar os gastos com o tempo ocioso da panela durante a substituição da peça, com o deslocamento de equipes de apoio para realizar essa manutenção não programada e também os gastos com a reprogramação de todo o processo produtivo.

As falhas nas sedes de válvula estão normalmente associadas aos mecanismos de desgaste por corrosão ou a uma expansão residual mal projetada, uma vez que peças deste tipo são geralmente empregadas sem passar pelo estágio de queima. Portanto, a obtenção de sedes de elevado desempenho é possível por meio da análise e entendimento de sua microestrutura. Considerando-se este aspecto, é importante avaliar a influência na resistência à corrosão das fases presentes formadas em temperaturas

elevadas, como é o caso do espinélio, em especial aquele contendo magnésia e alumina.

O espinélio é o nome dado a todos os minerais de estrutura cúbica e de forma molecular  $AB_2O_4$ , sendo A um cátion bivalente e B um cátion trivalente. Dentre esse grupo de compostos, destacam-se a magnésio-ferrita ( $MgFe_2O_4$ ), a cromita ( $FeCr_2O_4$ ), a magnetita ( $Fe_3O_4$ ) e o espinélio de magnésia-alumina ( $MgAl_2O_4$ ). Este último é o mais comum e o que apresenta maior interesse na área de refratários e, assim sendo, sua denominação ficará restrita apenas à palavra espinélio ao longo do texto.

O espinélio pode ser formado por meio da reação dos óxidos de alumínio e de magnésio em temperaturas elevadas e sua incorporação em concretos refratários pode ser feita de duas formas distintas. A primeira delas envolve a espinelização *in situ*, onde a alumina e a magnésia são acrescentadas na matriz e o espinélio é formado durante o uso do revestimento. Esta reação é acompanhada por variações volumétricas positivas (expansões) do material. A segunda forma consiste na adição de espinélios pré-formados, como agregados ou na matriz do concreto, uma vez que esta fase é estável na temperatura ambiente. Deste modo, a escolha da granulometria, do teor e principalmente da rota de incorporação de espinélio (formação *in situ* ou utilização de grãos sintéticos) afetará consideravelmente a resistência à corrosão do material refratário.

De forma geral, os concretos refratários espinelizados *in situ* tem sido cada vez mais utilizados como material de revestimento de painéis de aço abaixo da linha de escória, principalmente pela sua melhor resistência química. Entretanto, nenhuma explicação conclusiva a respeito desse aspecto é encontrada na literatura, o que é fortemente influenciado pelo fato de que a maioria das análises é realizada com concretos comerciais, onde dispõem-se de pouca ou quase nenhuma informação sobre as matérias-primas usadas, suas quantidades e o processamento empregado nesses materiais.

Além do mais, também deve-se considerar que a corrosão desses refratários é fortemente afetada por duas outras importantes matérias-primas: o agente ligante e a microsilica. O ligante mais comumente utilizado nessas

composições é o cimento de aluminato de cálcio (CAC), que em temperaturas elevadas leva à formação do hexaluminato de cálcio, o  $CA_6$  ( $CaO \cdot 6Al_2O_3$ ). Esta fase, além de atuar como um excelente mecanismo de tenacificação, também apresenta caráter expansivo e contribui positivamente para a variação dimensional residual do concreto. Assim, além de contribuir indiretamente para a infiltração de escória em caso de expansão não controlada, a presença de CaO no refratário também é uma variável significativa nas interações químicas entre o concreto e as escórias de panela de aço.

A microsíllica é adicionada em pequenas quantidades a estas composições espinelizadas, com o intuito de melhorar as propriedades reológicas e a trabalhabilidade destes concretos. No entanto, em concretos aluminosos ligados por CAC, a utilização de microsíllica pode resultar na formação de fases de baixo ponto de fusão no sistema  $Al_2O_3$ -CaO-SiO<sub>2</sub> e facilitar a dissolução do refratário pela escória líquida. A presença destas fases também influencia o desenvolvimento das fases espinélio e  $CA_6$ , afetando sua morfologia, distribuição na microestrutura e, conseqüentemente, a sua contribuição para a expansão final do concreto.

## 2. OBJETIVOS

Diante da necessidade de concretos refratários de excelente desempenho para sede de válvulas, pretende-se neste projeto analisar a resistência à corrosão de concretos refratários aluminosos quando em contato com escórias de panela de aço, focando no entendimento dos diferentes mecanismos de interação entre a microestrutura refratária e a escória líquida. O trabalho abordará uma análise sistêmica, buscando responder as seguintes questões:

- Quais os mecanismos de corrosão atuam de forma mais significativa na interação entre concretos espinelizados e escória básicas de panela de aço?

- Por que concretos espinelizados *in situ* apresentam resistência à corrosão tão distinta daqueles contendo espinélio pré-formado, apesar de apresentarem a mesma composição química?

- Por meio da correta seleção dos componentes da composição refratária, tais como o agente ligante e o teor de microsilica, é possível aumentar a resistência à corrosão de concretos pré-espinelizados a um nível tão bom quanto daquele contendo espinélio *in situ*?

- Qual é o real mecanismo de formação de espinélio e como ele afeta a resistência à corrosão por escória básica destes materiais?

Com isso, espera-se compreender a influência dos diversos fatores envolvidos no contato entre concretos contendo espinélio e a escória líquida, a fim de se obter composições refratárias de excelente desempenho para sede de válvulas, garantindo, assim, campanhas de painéis siderúrgicas sem falhas prematuras e, se possível, aumento de sua vida útil.



### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E CONCEITOS FUNDAMENTAIS

#### 3.1. Materiais Refratários

Os materiais refratários são cerâmicas técnicas, policristalinas, normalmente inorgânicas e polifásicas. São estáveis volumetricamente e capazes de manter suas propriedades funcionais em temperaturas elevadas ( $>1450^{\circ}\text{C}$ ) e condições severas de uso [1]. Graças a estas características, os refratários atuam como revestimentos, possibilitando assim a produção de certos materiais em altas temperaturas [2]. Neste contexto, destacam-se as indústrias siderúrgicas, petroquímica, de cimento, de vidros e de não-ferrosos. Durante a aplicação, os refratários devem apresentar as seguintes funções: manter e armazenar o calor; resistir a solicitações mecânicas, térmicas e químicas; e suportar cargas sólidas e/ou líquidas, estáticas ou dinâmicas [3].

A indústria de refratários tem se desenvolvido tecnologicamente principalmente em resposta aos avanços das indústrias de produtos primários, sendo a siderurgia a principal consumidora, utilizando mais de 70% da produção mundial de refratários [4]. Neste setor, a utilização de refratários está presente em todos os equipamentos do processo, a começar pelos fornos de coqueria, passando pelo alto forno, carro torpedo, conversor LD, fornos elétricos, panelas de refino secundário, até o estágio final de lingotamento.

De uma forma geral, tanto os refratários prensados (como os tijolos), quanto os monolíticos (como os concretos), são constituídos por agregados, partículas finas (matriz), agentes ligantes e outros aditivos químicos (Figura 3.1.1). Os agregados são partículas grosseiras da ordem de milímetros e constituem cerca de 60 a 80% de toda a formulação. São extremamente importantes, pois compõem o “esqueleto” do concreto e atuam como mecanismo de aumento da resistência ao choque térmico e de corrosão, quando quimicamente adequados [5].

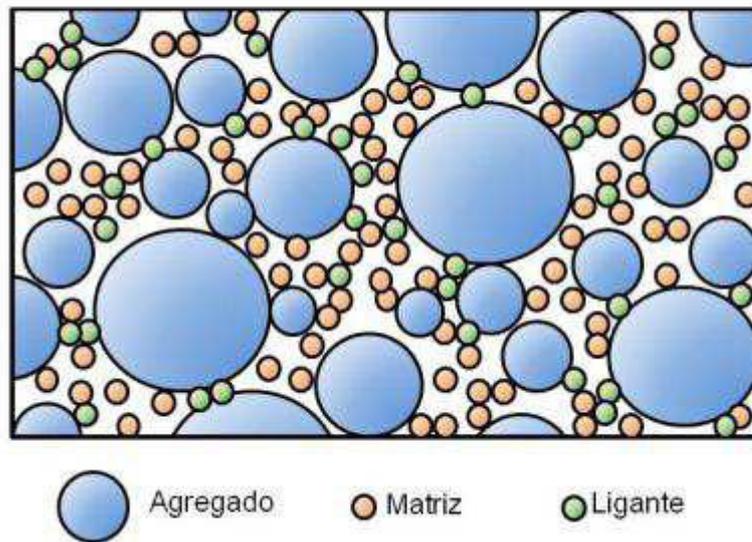


Figura 3.1.1. Esquematização da composição de um concreto refratário.

A matriz é o conjunto das partículas finas, geralmente menores que 100  $\mu\text{m}$ , que são adicionadas com intuito de preencher os espaços vazios deixados pelos agregados, aumentando assim a densidade de empacotamento do material [6]. Na matriz podem ocorrer reações entre seus componentes para formação *in-situ* de fases de interesse em altas temperaturas, como é o caso do espínélio, da mulita e dos aluminatos de cálcio [7-9].

Os ligantes são matérias-primas utilizadas para conferir resistência mecânica inicial da composição refratária. Em concretos, os ligantes mais utilizados são os cimentos de aluminato de cálcio, devido à capacidade de desenvolver alta resistência mecânica em um curto período de tempo (~24h) [10]. Em tijolos queimados, ligantes orgânicos são os mais comuns, destacando-se o amido, o melão e os lignosulfonatos. Já no caso dos materiais quimicamente ligados, é comum a utilização de resinas fenólicas, silicato de sódio e alguns compostos fosfatados.

Por fim, os aditivos empregados em composições refratárias possuem as mais diversas funções. Em concretos, geralmente adiciona-se aditivos químicos, tais como os agentes de dispersão das partículas finas, a fim de se

otimizar o empacotamento de partículas e reduzir o consumo de água [11]. Há também aditivos comerciais utilizados para interferir no processo de cura, atuando tanto como retardantes quanto como aceleradores de pega [12]. Em tijolos, aditivos atuando em todas as etapas de processamento são utilizados, com destaque para os agentes plastificantes e lubrificantes, que auxiliam a prensagem, e os antioxidantes utilizados em materiais contendo carbono.

### **3.2. A relevância dos revestimentos refratários na indústria siderúrgica**

Os refratários são utilizados como materiais de revestimentos em praticamente todo equipamento do processo siderúrgico, desde o tratamento das matérias-primas (em fornos de coqueria, por exemplo) até os estágios finais de solidificação. Devido a esse vasto leque de aplicações, diversos tipos de materiais refratários são utilizados. Sua seleção baseia-se sempre no estudo detalhado dos principais mecanismos de desgastes, nas interações refratário-metal líquido / refratário-escória e no custo econômico e ambiental de produção [13].

Dessa forma, os refratários despontam como componentes de extrema importância no processo de fabricação do aço. Estes materiais possuem a difícil tarefa de proteger os vasos siderúrgicos das condições agressivas oriundas das etapas de fabricação e tratamento do aço líquido. Além disso, por se tratar de um processo em cadeia, o aparecimento de alguma falha no revestimento de um equipamento compromete seriamente todo o restante do processo.

Adicionalmente, a demanda e a fabricação brasileira de aço tem sofrido fortes oscilações nos últimos anos em decorrência da crise econômica norte-americana em 2008 e a atual crise na zona do euro, o que tem intensificado significativamente a competitividade do setor (Figura 3.2.1) [14]. Dessa forma, a necessidade por parte das usinas siderúrgicas de buscar reduções de custo que possam ir além do preparo e tratamento do aço tem se tornado cada vez mais importante. Nesse sentido, o foco direciona-se aos refratários e à

necessidade de aumentar a vida útil dos revestimentos de seus vasos. De fato, as manutenções programadas e as prevenções de falhas em refratários tem se mostrado fatores imprescindíveis para o aumento no número de corridas e, conseqüentemente, para um menor tempo ocioso dos equipamentos.

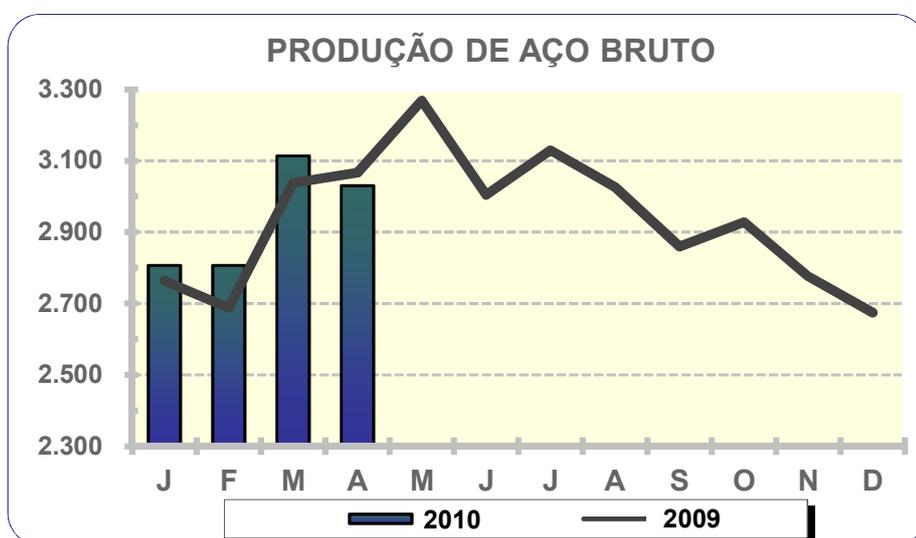
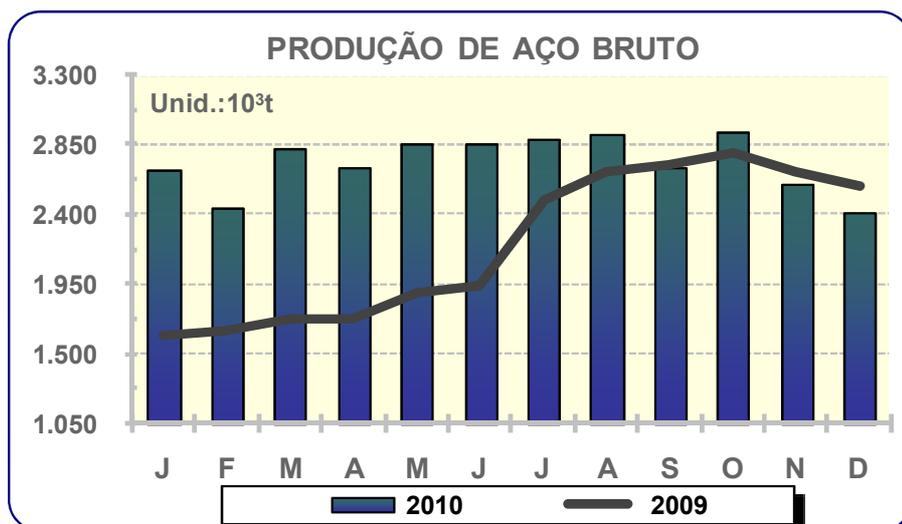


Figura 3.2.1. Produção brasileira de aço bruto mês a mês nos últimos anos [14].

Outro aspecto relevante é que o bom desempenho do refratário está atrelado não só à produtividade da planta siderúrgica, mas também ao

desempenho do fabricante de refratários. Atualmente, os contratos estabelecidos entre fabricantes e usuários de refratários (especificamente as usinas siderúrgicas) não são mais baseados em compra e venda de pacotes de revestimento para um equipamento. Os refrataristas hoje devem garantir que o revestimento irá suportar ou superar o número de corridas determinado no contrato [15]. Ou seja, as usinas pagam um valor pré-determinado para que certa quantidade de aço seja vazada, sem a necessidade de pagamento a cada troca de revestimento. Isto implica que o fabricante é responsável por prover melhor tecnologia para que o menor número de manutenções seja necessário. Além disso, corridas adicionais também geram lucros extras, que podem variar de acordo com o equipamento.

Dentre todo o processo de produção do aço, um dos equipamentos onde grandes ganhos são observados quando pequenas evoluções no desenvolvimento de revestimentos são atingidas é a panela de refino secundário.

### **3.3. As panelas de refino do aço e a sede de válvula**

A etapa de refino secundário do aço é realizada para que a composição final do produto a ser solidificado seja exatamente como o especificado. O aço que sai do conversor LD apresenta um teor de carbono que é a princípio grosseiramente acertado durante o primeiro tratamento, situando-se na faixa de 0,1%-p. No refino, seu teor é ajustado para níveis superiores ou inferiores a esse valor, dependendo da solicitação do produto final. Além do carbono, nesta etapa também ocorre a eliminação dos teores de impurezas indesejáveis e a adição de elementos de liga [16-17]. A Figura 3.3.1 ilustra o carregamento da panela com o aço basculado do conversor.



Figura 3.3.1 – Carregamento da panela de aço de 300 toneladas após o processo de transformação de gusa em aço no conversor LD.

A Figura 3.3.2 apresenta um desenho esquemático de uma panela de aço evidenciando sua carcaça metálica e seu revestimento refratário [18]. Esse revestimento é dividido em regiões, tais como a linha de escória, linha de metal e a soleira. Cada região opera sob solicitações distintas, sendo o choque térmico, o ataque por escória e a oxidação, os mecanismos de desgaste predominantes na linha de escória. A linha de aço, por sua vez é solicitada sob choque térmico e, parte dela, sofre o impacto do aço vazado pelo conversor. Sendo assim, faz-se necessária uma boa resistência mecânica nesta região, tal como na soleira, que recebe o impacto direto do aço vertido.

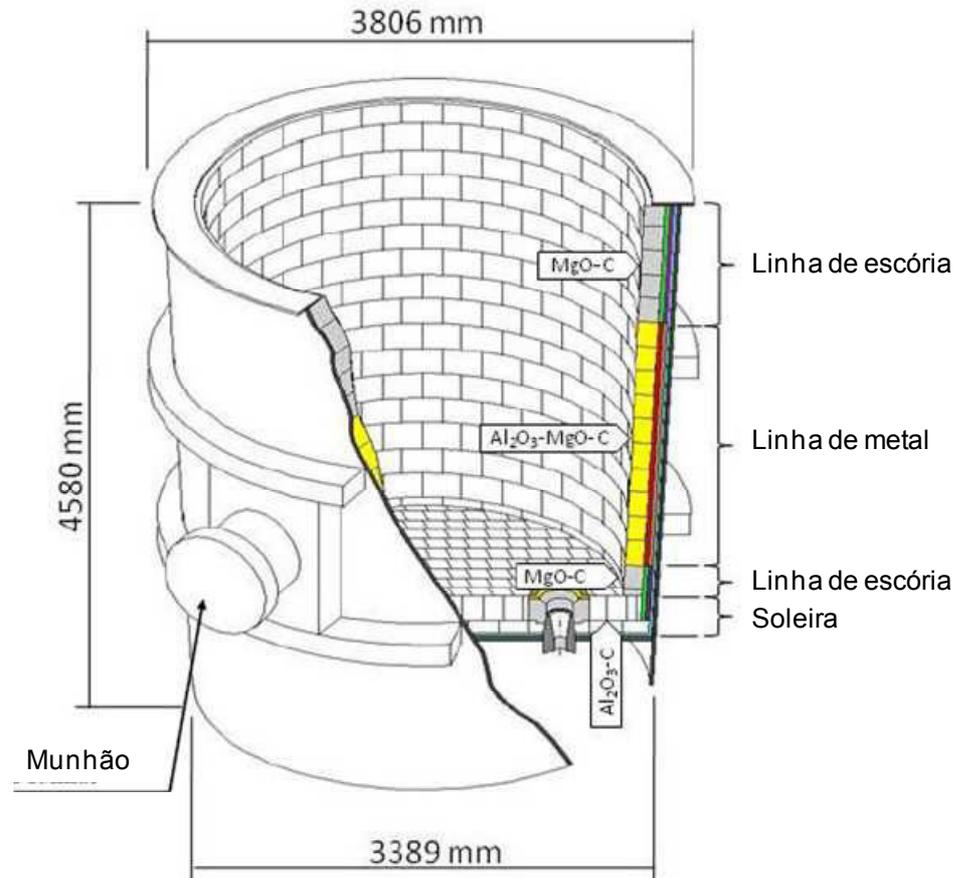


Figura 3.3.2. Desenho esquemático de uma panela de aço, evidenciando suas dimensões e o revestimento refratário [18].

Atualmente, a vida média de uma panela de refino secundário do aço é fortemente limitada pelos desgastes dos refratários da linha de escória. As escórias dos processos de aciaria apresentam elevada basicidade, impondo um ambiente de serviço extremamente severo ao material refratário desta região. Na linha de escória são empregados tijolos básicos de MgO-C, que além da ótima resistência ao ataque corrosivo da magnésia frente as escórias básicas, também apresenta características relevantes decorrentes da presença de carbono, tais como baixa molhabilidade e alta resistência ao choque térmico. Ainda que exista a possibilidade de reparos da linha de escória por aplicação de concretos projetáveis [19], como ilustrado na Figura 3.3.3, a campanha média do revestimento na linha de escória e, conseqüentemente, da panela chega ao máximo a 150 corridas.

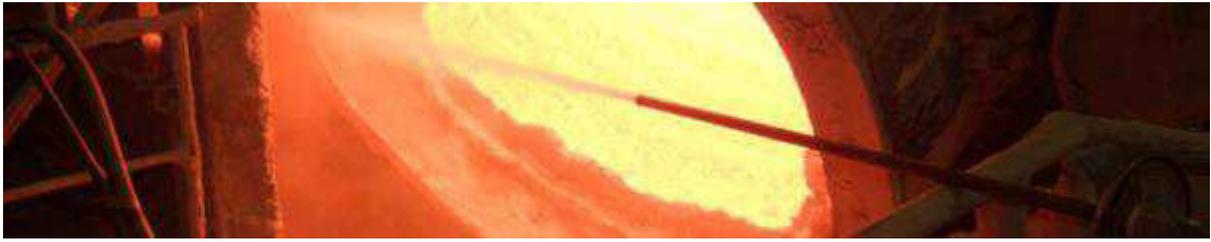


Figura 3.3.3. Reparo da linha de escória por meio da aplicação de concreto projetável.

Durante a parada para a troca do revestimento da linha de escória, as usinas normalmente optam por fazer a manutenção dos demais acessórios periféricos, tais como a sede de válvula, a qual situa-se no fundo da panela juntamente com a sede de plug (Figura 3.3.4) e atua como o canal de vazamento do aço líquido. O aço vaza pela sede com o auxílio de dispositivos de abertura e fechamento de válvulas gavetas (ou válvulas deslizantes) que são instaladas logo abaixo da sede de válvula [20]. A Figura 3.3.5 apresenta o mecanismo de válvula gaveta e a Figura 3.3.6 apresenta uma fotografia do fundo da panela após um ciclo de vazamento, com destaque para a sede.

Apesar do encerramento do ciclo da panela ser devido ao desgaste da linha de escória, o estudo e o aprimoramento dos materiais da sede de válvula é significativo por alguns motivos principais. Primeiramente porque há sempre um esforço contínuo por parte do refratarista em melhorar o desempenho da linha de escória. Assim, a vida útil da sede deve estar em constante sintonia com os tijolos da linha de escória, uma vez que sua substituição é realizada na mesma parada de manutenção.

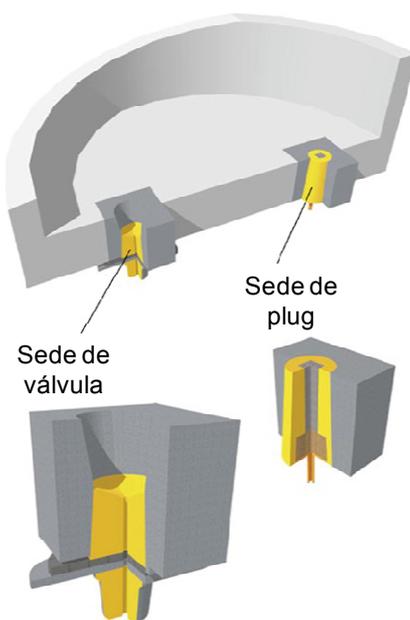


Figura 3.3.4. Representação esquemática da posição das sedes de válvula e de plug no fundo da panela de aço.

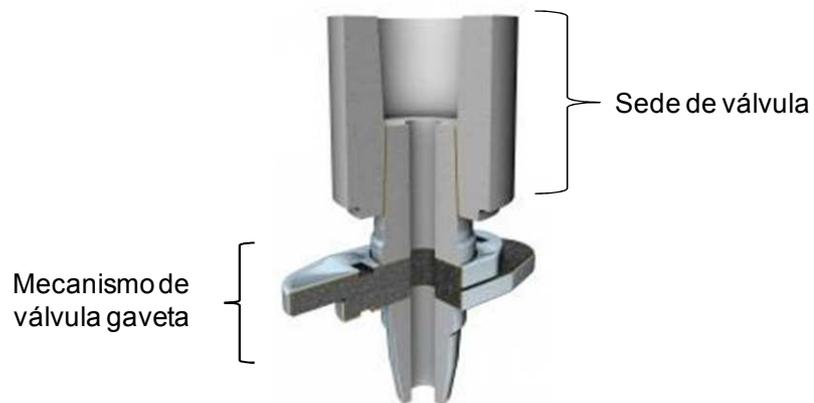


Figura 3.3.5 – Mecanismo de vazamento do aço por válvulas deslizantes.

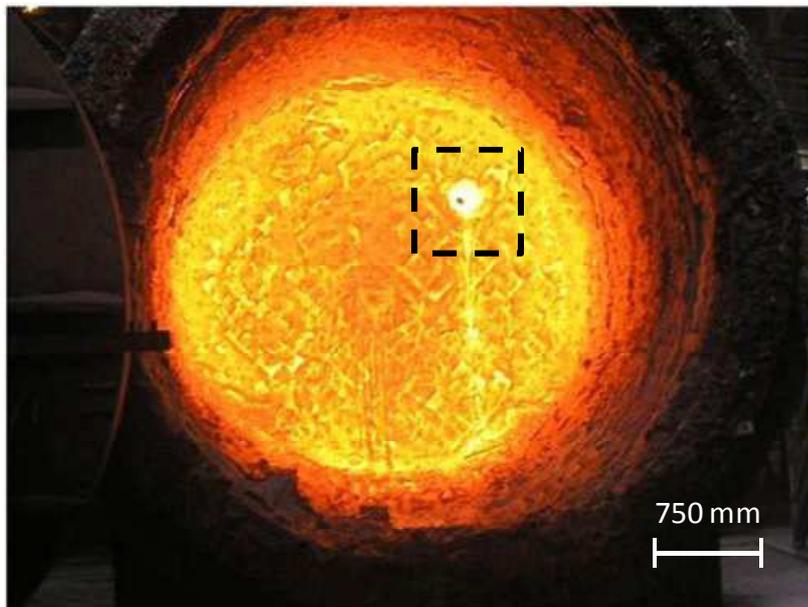


Figura 3.3.6. Fundo da panela após um ciclo de vazamento, com destaque para a sede.

Além disso, o histórico de paradas emergenciais no ciclo de panelas de aço aponta falhas na sede de válvula como a causa fundamental. Este fato é agravante, pois a sede situa-se em uma posição crucial na panela e, em casos de falha prematura, há a impossibilidade de vazamento do aço e todo o metal contido na panela é perdido. Em usinas que possuem panelas com capacidade de até 250 toneladas, o prejuízo relacionado somente à perda do aço da panela pode chegar até 160.000 dólares, se considerarmos o preço atual de mercado do aço [14].

Adicionalmente, essa parada súbita agrega outros prejuízos à empresa. O principal deles é a interrupção no processo produtivo principalmente quando não há panelas disponíveis para substituição. Uma parada para troca de sede, que demanda aproximadamente três dias para ser concluída (ciclo total de resfriamento, substituição e pré-aquecimento) pode resultar em perda de produtividade de milhares de toneladas de aço, dependendo do número de corridas diários da panela. Somando-se a esses custos adicionais, é importante ponderar a necessidade do deslocamento de equipes de apoio para esta operação não programada e também o replanejamento de todo o processo

produtivo, uma vez que a usina siderúrgica deve manter sempre a produção contínua.

Mesmo que a falha na sede não ocasione a interrupção do processo, há outro fator importante que está relacionado à qualidade do aço produzido. Durante o processo de refino na panela, além do ajuste de composições, há também a remoção das inclusões presentes no aço. No entanto, se a sede de válvula apresentar qualquer tipo de desgaste, ocorrerá a contaminação do metal por essas inclusões cerâmicas no momento do vazamento, causando problemas subsequentes. Dessa forma, as propriedades do produto final estarão totalmente comprometidas, impossibilitando a sua comercialização, sendo os prejuízos superiores ao da perda do aço por impossibilidade de vazamento, uma vez que uma etapa adicional do processo foi efetuada.

Considerando estes aspectos, a importância da sede de válvula para a panela chega a níveis iguais ou superiores aos tijolos da linha de escória. Portanto, o estudo dos mecanismos de desgaste da sede e o aprimoramento de seu desempenho, a fim de se evitar paradas de emergência, se tornam imprescindível. Dentre os vários mecanismos de desgastes que contribuem para a redução da vida útil do refratário da sede de válvula, aquele que comprovadamente é o mais agressivo e, por isso, exige atenção especial por parte dos usuários e dos fabricantes é o ataque corrosivo pelas escórias provenientes do processo de refino [21]. A produção de refratários de excelente resistência à corrosão que garanta menores riscos de parada e maior produtividade da planta siderúrgica só é conseguida, portanto, com um completo entendimento das funções e das propriedades da escória envolvida no processo.

### **3.4. A função da escória no tratamento do aço**

A produção de aço envolve a utilização de diversos elementos químicos indesejáveis, tais como enxofre, fósforo, silício e manganês, que normalmente entram no processo devido à presença de impurezas nas matérias-primas

inicialmente selecionadas. Como esses elementos podem conferir propriedades indesejadas e dificultar a conformação mecânica do produto final, eles devem ser removidos durante o tratamento do metal líquido por meio de técnicas que fazem com que essas impurezas formem compostos que sejam mais fáceis de serem separados do metal [16-17].

No entanto, para garantir a separação dos compostos indesejáveis e, conseqüentemente, a correta remoção das impurezas presentes, faz-se necessária a adição de fundentes e formadores de escória que retenham tais compostos [22]. Por isso, as escórias estão presentes em quase todas as etapas do processo siderúrgico e sua eficiência está fortemente atrelada a sua viscosidade, temperatura de fusão, densidade e tensão superficial, que devem, portanto, ser cuidadosamente controlados.

Durante a conversão de ferro-gusa em aço em conversores LD, a técnica de refino utilizada é o sopro de oxigênio com o intuito de oxidar o carbono excedente e as demais impurezas indesejadas. Os óxidos formados são, então, incorporados pela escória básica sobrenadante, que é gerada pela presença de calcário ( $\text{CaCO}_3$ ) e dolomita ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ). Estes são adicionados durante o carregamento do conversor juntamente com o ferro-gusa e os pedaços de sucata de aço [16].

Devido à similaridade do processo, as características químicas da escória formada durante o processo de aço convencional em fornos elétricos é semelhante à escória proveniente do conversor LD, como pode ser observado na Tabela 3.4.1 [23]. No entanto, as escórias formadas durante a produção de aços especiais, como os aços inoxidáveis, podem diferir significativamente.

Em relação ao refino secundário, a escória que é gerada também apresenta um caráter básico e é geralmente rica em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  após o processo, pois Al é o elemento utilizado majoritariamente para a remoção do oxigênio excedente nessa operação de tratamento do aço [24]. Há casos em que utiliza-se o  $\text{CaF}_2$  como fluxante e, portanto, sua composição é basicamente constituída por  $\text{CaO}$  e  $\text{SiO}_2$  [23]. A Tabela 3.4.1 também apresenta comparativamente uma composição típica de escória de panela de refino secundário.

Tabela 3.4.1. Composição química em porcentagem em peso de diferentes tipos de escória [23].

Componentes (%-p)	Conversor LD	Forno elétrico (aço convencional)	Forno elétrico (aço inoxidável)	Panela de aço
SiO <sub>2</sub>	8 – 20	9 – 20	24 – 32	2 – 35
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 – 6	2 – 9	3.0 – 7.5	5 – 35
FeO	10 – 35	15 – 30	1 – 6	0.1 – 15
CaO	30 – 55	35 – 60	39 – 45	30 – 60
MgO	5 – 15	5 – 15	8 – 15	1 – 10
MnO	2 – 8	3 – 8	0.4 – 2	0 – 5
S	0.05 – 0.15	0.08 – 0.2	0.1 – 0.3	0.1 – 1
P	0.2 – 2	0.2 – 0.25	0.01 – 0.07	0.1 – 0.4
Cr	0.1 – 0.5	0.1 – 1	0.1 – 20	0 – 0.5

Além dessa sua função principal, a escória também atua como barreira de contato entre o banho metálico e o ambiente externo, evitando assim perdas excessivas de calor. A Figura 3.4.1 (a) ilustra uma panela logo após o carregamento do aço proveniente do conversor, ainda sem escória, e a Figura 3.4.1 (b) ilustra o mesmo banho metálico, porém após a formação da escória sobrenadante, destacando sua importância como proteção do metal líquido do contato com o ambiente.

Como observado na Tabela 3.4.1, as escórias podem apresentar uma variedade muito ampla de composição química, mesmo dentro de um mesmo processo de refino. Esse aspecto depende basicamente do tipo de aço a ser produzido e da possibilidade de utilização de diferentes técnicas para o tratamento de um mesmo aço. O conhecimento de tais variações é de extrema importância não só para garantir a qualidade do aço, mas também para tentar minimizar os danos ocasionados aos refratários [25]. Em todos os equipamentos do processo de fabricação do aço, a seleção do refratário muitas vezes é realizada no sentido de minimizar [25] a relação de incompatibilidade com a escória, ao menos nas regiões do vaso onde ela se faz presente e o desgaste do material é mais intenso [26]. Nesse sentido, o conhecimento das características físico-químicas da escória e sua interação com o revestimento

cerâmico se torna indispensável, a fim de se desenvolver refratários de melhor desempenho.

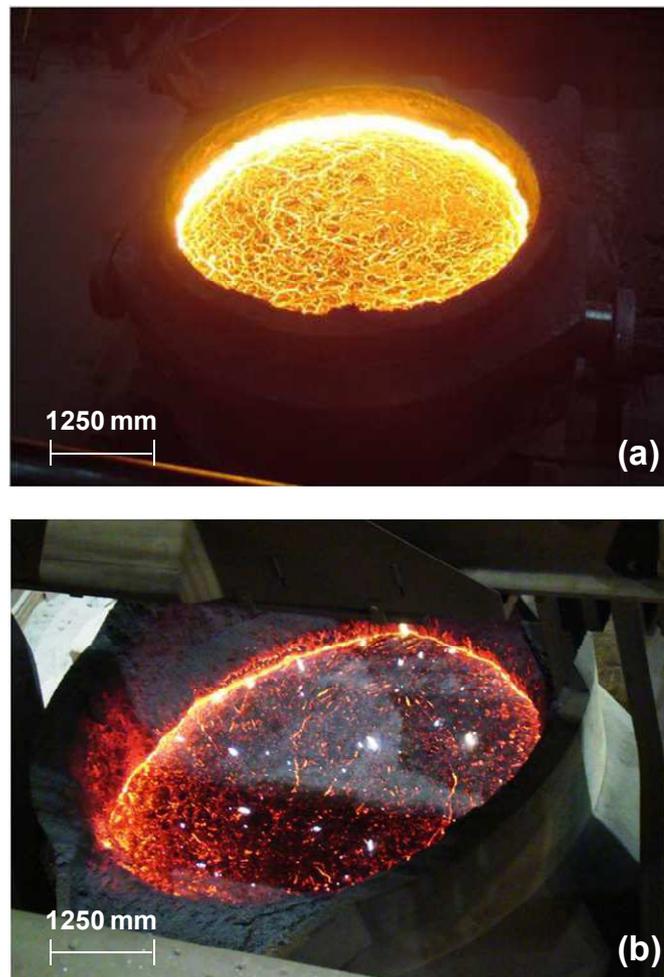


Figura 3.4.1. Painel de refino secundário em uso antes (a) e após (b) a formação da camada sobrenadante de escória.

No caso das painéis de aço, o aprisionamento eficiente dos subprodutos do refino secundário exige escórias de caráter básico, ou seja, alta razão  $\text{CaO} / \text{SiO}_2$ . No entanto, mesmo mantendo o mesmo valor de basicidade, essas escórias de panela apresentam muitas vezes variações consideráveis nos demais componentes anfóteros, como  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , que afetam de forma significativa a interação de compatibilidade com o refratário de revestimento. Esses aspectos assim como os mecanismos de interação entre o refratário sólido e a escória líquida serão abordados a seguir.

### 3.5. Mecanismos de corrosão

#### 3.5.1. Infiltração de escória líquida no refratário

Quando em contato tanto com o metal líquido como com a escória, o refratário de revestimento está susceptível a um mecanismo de desgaste denominado corrosão. Entende-se por corrosão o processo conjunto de penetração física de líquido para dentro do tijolo ou concreto refratário, as reações decorrentes de incompatibilidade química entre esses reagentes (escória e refratário ou metal e refratário) e o desgaste de parte do refratário devido a essas interações com o banho [27].

Para o correto entendimento dessas interações que ocorrem entre o líquido e o refratário em temperaturas elevadas, vários aspectos devem ser abordados. O primeiro deles está relacionado às propriedades físicas do material de revestimento. Os poros abertos, microtrincas e bolhas comumente presentes na microestrutura do refratário são os principais caminhos de infiltração de líquido [28]. Segundo Lee e Zhang [27] o nível de penetração de escória pode ser definido de acordo com a relação:

$$l^2 = (r \cos\theta/2)(\gamma/\eta)t \quad (3.5.1.1)$$

onde,  $l$  é o nível de penetração de escória e  $r$  é o raio do capilar no qual a escória está infiltrando. Dessa forma, nota-se que refratários com poros e capilares de maior diâmetro médio estão mais susceptíveis à infiltração de escória (maior valor de  $l$ ).

Ainda na equação 3.5.1.1, é possível observar que a penetração de escória líquida pode ser suprimida ou favorecida pela alteração de outros fatores importantes, como o ângulo de contato  $\theta$ , a tensão superficial no contato  $\gamma$ , a viscosidade da escória  $\eta$  e o tempo de interação  $t$ . O parâmetro  $\theta$  indica o grau de molhabilidade do refratário pelo líquido e está estritamente relacionado com os valores de tensão superficial. O ângulo de contato de um líquido sob uma superfície sólida é definido por meio do balanço dessas

tensões superficiais que atuam no ponto de contato [29]. Essa situação pode ser observada na Figura 3.5.1.1 e a relação que define o valor de  $\theta$  é dada por:

$$(\gamma_{SG} - \gamma_{LS}) = \gamma_{LG} \cdot \cos \theta. \quad (3.5.1.2)$$

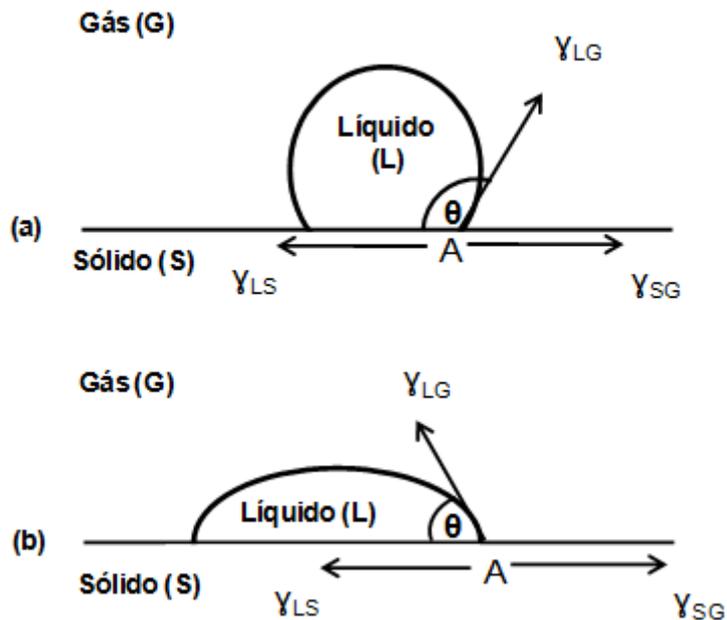


Figura 3.5.1.1. Relações de equilíbrio entre as tensões superficiais e o ângulo de contato. Situação de não-molhamento em (a) e situação de molhamento em (b) [29].

Quando  $\theta$  é maior que  $90^\circ$ , considera-se que o líquido não molha a superfície sólida do substrato, como ilustra a Figura 3.5.1.1 (a). Se  $\theta$  é menor que  $90^\circ$ , diz-se, então, que a fase sólida é molhada pelo líquido (Figura 3.5.1.1 (b)) e, nesse caso, a penetração é favorecida [29]. Quando  $\theta = 0^\circ$ , o líquido é dito perfeitamente molhante, e quando  $\theta = 180^\circ$ , tem-se o inverso, onde o líquido não apresenta molhabilidade alguma. O ângulo de contato pode variar durante o contato entre a escória e o refratário, dependendo do tempo de exposição, da variação da composição da escória (graças à incorporação de fases presentes no refratário) e da temperatura. A Figura 3.5.1.2 exemplifica esse aspecto por meio da variação do ângulo de contato para várias escórias

de alto-forno em contato com um concreto  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$  em função da temperatura [30].

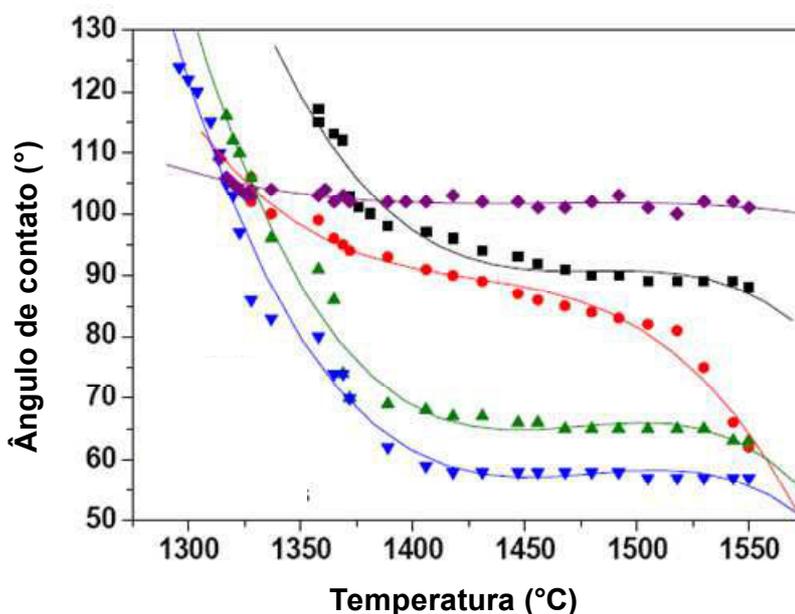


Figura 3.5.1.2. Ângulo de contato entre escórias de alto-forno e refratários  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$  em função da temperatura [30].

Outro fator importante no processo de infiltração da escória líquida em um refratário é o valor da viscosidade do líquido. De acordo com a equação 3.5.1.1, nota-se que o aumento do valor da viscosidade  $\eta$  contribui para suprimir a infiltração de escória pelos capilares do refratário. Um dos fatores que leva a alterações na viscosidade da escória líquida durante o processo de corrosão é a temperatura, sendo que para maiores valores, a taxa de penetração aumenta pela diminuição de sua viscosidade. Nesse sentido, a condutividade térmica do revestimento refratário, que define o gradiente térmico entre sua face fria e a face quente, atua de forma significativa no mecanismo de infiltração de escória. Ao se infiltrar pela face quente, a escória líquida migra para as regiões do refratário de menor temperatura, onde, então, sua viscosidade aumenta e o processo de penetração se torna mais difícil [31]. Assim, quanto maior esse gradiente, menor será o nível de penetração.

Além da temperatura, a viscosidade da escória também pode se alterar em função de variações de sua composição química, seja pela dissolução de partes do refratário no líquido ou por incorporação por parte do refratário de elementos ou fases específicas da escória. Essa alteração composicional da escória em função do tempo durante os processo de refino do aço é muito comum e pode ser visualizada no gráfico da Figura 3.5.1.3, que apresenta a variação da composição química de uma escória de conversor LD durante o processo de conversão do ferro-gusa em aço por meio do sopro de oxigênio [32].

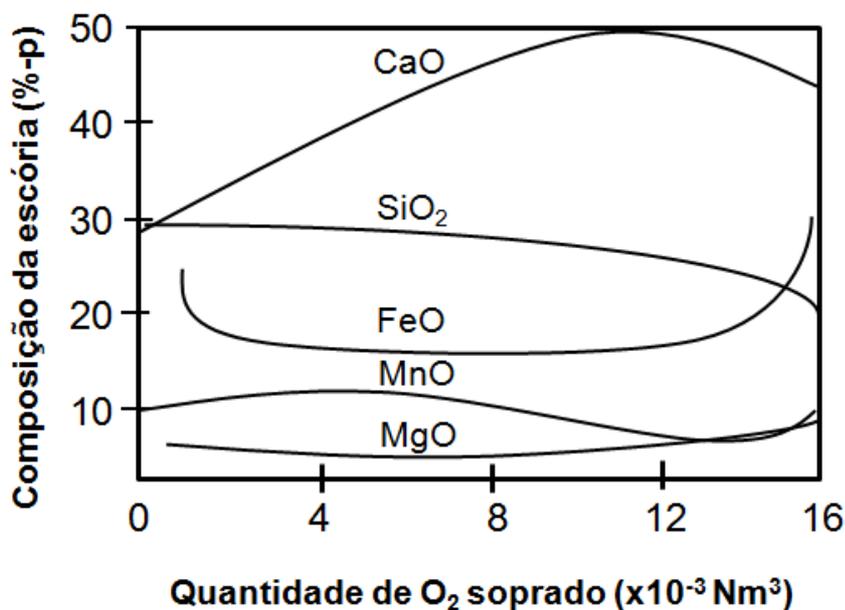


Figura 3.5.1.3. Variações na composição da escória de um conversor LD de 300 toneladas durante o processo de fabricação de aço [32].

Considerando esse aspecto, a seleção da composição química do refratário é muitas vezes realizada de tal forma a ocasionar um aumento de viscosidade da escória durante as interações químicas no processo de corrosão [33]. Mori e colaboradores [34] afirmam que em concretos espinelizados, a incorporação de alguns íons deletérios por parte do espinélio, como Fe e Mn provenientes da escória, resulta no enriquecimento da mesma em sílica, aumentando sua viscosidade e cessando a infiltração. De forma

similar, Yan e colaboradores [35] concluíram que a presença de líquido rico em sílica na própria estrutura do refratário também é benéfica no sentido de aumentar a viscosidade da escória, resultando em menores índices de penetração, como pode ser observado na Figura 3.5.1.4.

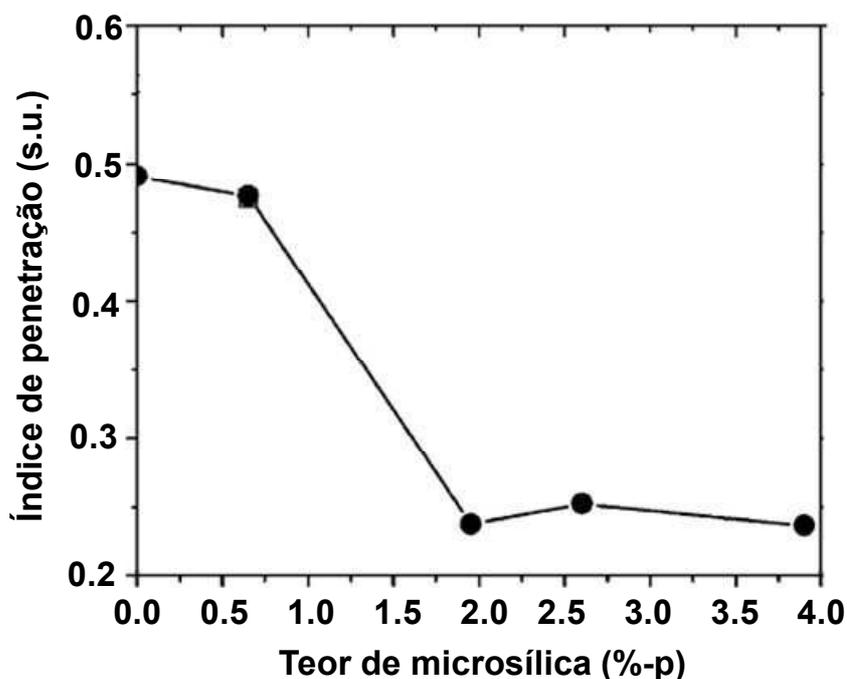


Figura 3.5.1.4. Índice de penetração de escória em função do teor de microsíllica em concretos de alta alumina [35].

### 3.5.2. Interações químicas entre a escória líquida e o refratário

A corrosão de refratários por escórias envolve não só a infiltração de líquido, mas também o processo de dissolução de compostos. Isso ocorre, pois no contato em altas temperaturas, as fases presentes no material refratário tendem a reagir com a escória líquida, a fim de se diminuir o gradiente químico existente e atingir o equilíbrio termodinâmico [27,36]. Nesse sentido, a composição química do refratário a ser aplicado em zonas de elevado ataque químico é selecionada de maneira a minimizar essa disparidade química. Por exemplo, refratários a base de  $\text{SiO}_2$  apresentam caráter ácido e são, portanto, utilizados em contato com líquidos também ácidos, como no caso de fornos de

vidro [37]. Já concretos e tijolos compostos por MgO ou CaO são denominados refratários básicos e são amplamente aplicados no revestimento de conversores LD, linha de escória de panela de refino de aço e algumas regiões dos fornos de cimento, sendo que em todas elas há presença de líquidos de alta basicidade [38-40].

A dissolução do refratário na escória líquida pode ser do tipo direta (também chamada de congruente ou homogênea) ou indireta (incongruente ou heterogênea). O ataque químico homogêneo ocorre quando íons do material refratário são dissolvidos diretamente na escória líquida, enquanto a dissolução indireta é caracterizada pela formação de um ou mais produtos intermediários sólidos na interface entre refratário e escória [41-45]. Essa camada (ou camadas) formada na interface como produto da dissolução heterogênea acaba atuando como barreira para futuras reações, diminuindo assim a taxa de dissolução.

A Figura 3.5.2.1 ilustra de forma comparativa os dois casos. Na micrografia (a) nota-se a presença de uma camada intermediária (nesse caso, uma fase de aluminato de cálcio – o  $CA_6$  – que se formou na borda do agregado de alumina quando este foi atacado por uma escória rica em CaO) na interface entre o agregado e o líquido [46], indicando um processo de reação incongruente, enquanto na Figura 3.5.2.1 (b) pode-se observar a dissolução direta do refratário na escória líquida, indicado pela presença das setas [47].

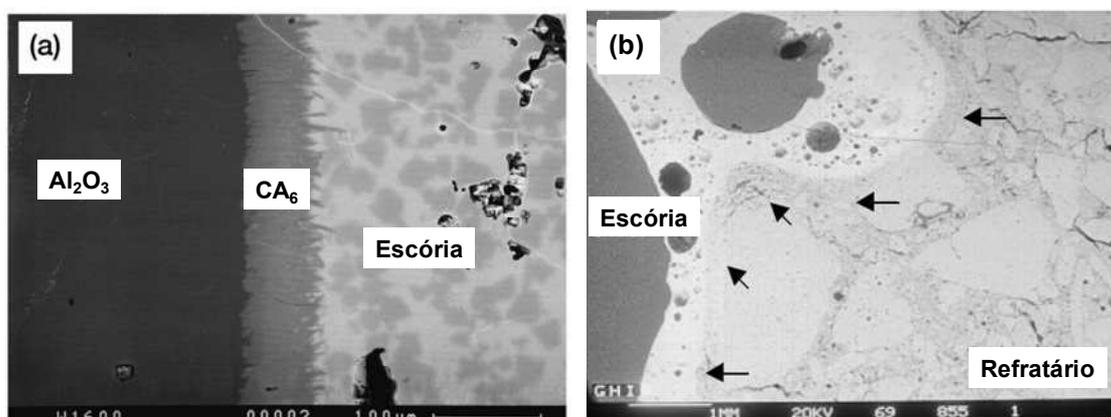


Figura 3.5.2.1. Processo de dissolução indireta (a) e direta (b) de materiais refratários em contato com uma escória líquida [46,47].

As dissoluções do tipo congruente ocorrem quando a difusividade dos produtos de reação entre escória e refratário é mais rápida que a taxa de reação química na interface. No caso em que a difusividade é mais lenta que a velocidade de reação química, há tempo suficiente para a formação de uma camada do produto na interface e, portanto, a continuidade do processo de dissolução será governada pela difusão das espécies reagentes através da interface [48]. Quando a camada resultante é constituída por material sólido (e, portanto, a dissolução do tipo incongruente ocorre), a taxa de corrosão pode ser expressa pela seguinte equação [27]:

$$J = D (C_s - C_m)/\delta \quad (3.5.2.1)$$

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  $\delta$  a espessura da camada formada. Essa relação ilustra mais uma vez a importância de se utilizar refratários de composição química próxima a do líquido, o que faz com que o termo  $(C_s - C_m)$  tenda a zero. Em termos práticos, isto implica em um processo de saturação mais rápido, cessando, assim, dissoluções futuras.

A alteração da composição do líquido em contato com o refratário pode levar não somente à saturação de certos compostos, mas também à precipitação e crescimento de cristais, dependendo das condições termodinâmicas do sistema (como, por exemplo, no caso das dissoluções indiretas) [49]. Esses cristais assumem formatos que são governados principalmente pela energia interfacial e pelo caráter anisotrópico do cristal [50]. Tais fatos explicam a facilidade de se encontrar grãos de MgO cristalizados em formato mais equiaxiais, enquanto os de  $CA_6$  ou mesmo de mulita ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) são alongados e orientados em uma determinada direção preferencial.

### 3.6. Concretos espinelizados

Apesar dos tijolos básicos de MgO-C serem atualmente a melhor opção de revestimento para a linha de escória da panela de aço, o mesmo não pode ser dito para o caso das sedes de válvula. A sede é uma peça de formato e tamanho complexos, cuja produção só é efetuada com a utilização de monolíticos (concretos refratários) [51]. Assim sendo, a dificuldade em se dispersar fontes de carbono em água [52] e o constante problema de hidratação do MgO [53,54] fazem da produção de concretos básicos de MgO-C um processo complexo.

Para a produção dessa peça, portanto, atualmente utiliza-se concretos contendo espinélio de alumina-magnésia. Este tipo de espinélio apresenta algumas características interessantes para aplicações refratárias, como sua elevada temperatura de fusão (2135 °C), superior a da alumina (2054 °C), porém inferior a do MgO (2850 °C), alta dureza e excelente estabilidade química [55]. A principal vantagem do espinélio para concretos aplicados em panela, no entanto, está relacionada à sua estrutura cristalina. O espinélio apresenta uma estrutura cúbica e sua célula unitária contém 32 íons de oxigênio, 16 cátions octaédricos e 8 cátions tetraédricos, como mostra a Figura 3.6.1 [56]. Na estrutura normal do espinélio de magnésia e alumina, o  $Mg^{+2}$  ocupa um oitavo dos sítios tetraédricos e o  $Al^{+3}$  metade dos sítios octaédricos. Devido aos sítios não ocupados, esta estrutura possui um alto potencial em acomodar um grande número de cátions bivalentes e trivalentes, o que torna o espinélio apto a receber íons provenientes da escória sem sofrer alterações em sua estrutura, garantindo ao refratário uma excelente resistência à corrosão e à penetração de escórias [55].

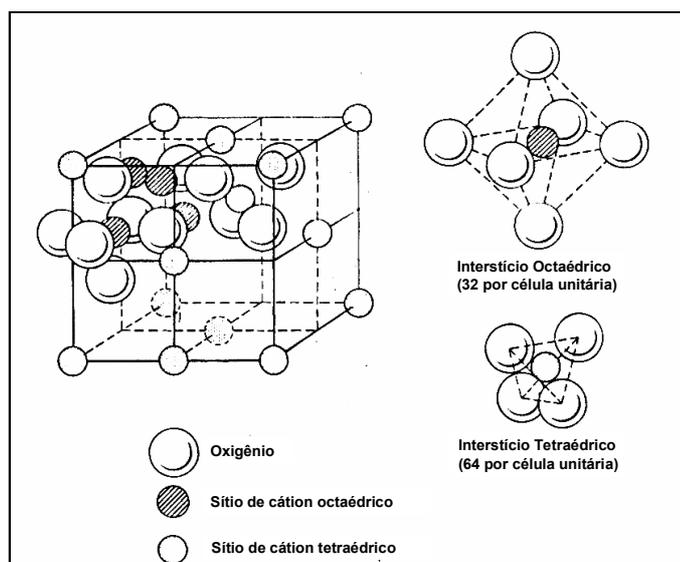


Figura 3.6.1. Estrutura cristalina do espinélio [55].

Além disso, a reação de formação de espinélio é intrinsecamente acompanhada de expansão volumétrica, devido à diferença de densidade do produto ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) e dos reagentes ( $\text{MgO}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [57]. No caso de concretos onde essa reação de espinelização ocorre *in situ*, ou seja, quando  $\text{MgO}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  são adicionados como matérias-primas e a reação ocorre durante a queima do material (a aproximadamente  $1200^\circ\text{C}$ ), a expansão associada a essa reação pode ter efeitos benéficos para a sede de válvula. Isso porque a sede de válvula é uma peça pré-moldada, cuja aplicação ocorre sem que o material passe anteriormente por um processo de queima. Dessa forma, a formação de espinélio ocorre na primeira corrida da panela, quando a sede já está posicionada no fundo do vaso, assim como apresentado na Figura 3.6.2. Devido à constrição imposta pelos tijolos da vizinhança da sede, a expansão decorrente da formação de espinélio gera estados de compressão, contribuindo tanto para o fechamento das juntas, prevenindo a infiltração, como para o aumento da resistência ao dano por choque-térmico [58,59].



Figura 3.6.2 – Posicionamento da sede de válvula no fundo da panela antes da primeira corrida.

No entanto, vários autores [60-64] afirmam que o valor da expansão associada à formação de espinélio em concretos refratários não depende unicamente da densidade e volume molares dos óxidos envolvidos, mas também de vários outros fatores, como os demais componentes adicionados na composição refratária. Segundo Braulio e coautores [62], por exemplo, o comportamento expansivo de concretos espinelizados é fortemente afetado pelo teor de microsilica adicionado. Por gerar fase líquida em temperatura elevada, a adição de microsilica pode contribuir para maior acomodação da expansão do espinélio.

Já Fuhrer [63] aponta que o teor de CAC (cimento de aluminato de cálcio) utilizado como ligante nessas composições também exerce influência na variação volumétrica desses concretos durante a queima, devido à formação de  $CA_6$  ( $CaO \cdot 6Al_2O_3$ ). O  $CA_6$  se forma por meio da reação das fases do cimento com os demais componentes da matriz em temperaturas próximas a  $1400^\circ C$  e também apresenta caráter expansivo. Segundo Auvray et al [65] essa expansão volumétrica originada pela formação de  $CA_6$  é da ordem de 3.0% e

deve também ser levada em consideração nos cálculos termomecânicos de concretos ligados por CAC.

Conseqüentemente, ao se optar pela incorporação de espinélio *in situ* em concretos para sede de válvula todos esses aspectos devem ser ponderados, a fim de se evitar valores de expansão e, conseqüentemente, tensões residuais exageradas, que podem resultar em trincamentos e deterioração das propriedades mecânicas da peça.

Para evitar expansões residuais de níveis não controlados, alguns fabricantes optam por adicionar espinélio na composição refratária já como matéria-prima pré-formada [66]. Além de garantir concretos de maior estabilidade volumétrica, outra vantagem da utilização de espinélio pré-formado relaciona-se à presença desta fase em temperaturas inferiores as necessárias para sua obtenção, o que é essencial para o caso de peças não queimadas. Além disso, concretos espinelizados *in situ* normalmente apresentam problemas de hidratação do MgO durante a etapa de cura e posterior pressurização do sistema durante secagem do material [67], o que não ocorre para concretos contendo espinélio pré-formado, devido à ausência de MgO livre. No entanto, o processo de fabricação destas matérias-primas pré-formadas apresenta um consumo considerável de energia, o que resulta em elevado custo, além de seu desempenho químico provavelmente não ser tão eficiente quanto do sistema espinelizado *in-situ* [68].

### **3.7. O efeito dos componentes microestruturais de concretos espinelizados nos mecanismos de corrosão**

#### **3.7.1. O papel do espinélio**

Além de indispensável para o controle da expansão residual de concretos espinelizados para sede de válvula, o conhecimento dos componentes inseridos na composição refratária e o correto entendimento de sua evolução microestrutural com a temperatura também podem proporcionar a obtenção de concretos de excelente resistência à corrosão. Isso ocorre, pois a

alteração de pequenas quantidades de apenas um só componente pode facilmente resultar em diferentes níveis de infiltração e corrosão. Assim, para o desenvolvimento de sede de válvulas de elevado desempenho, é necessário conhecer não só o tipo de escória e as condições do processo, mas também como a microestrutura do concreto irá se apresentar quando em contato com a escória líquida e como se dará a interação entre elas.

Como abordado anteriormente, os concretos espinelizados podem ser obtidos tanto por meio da incorporação dessa fase já como matéria-prima pré-formada, dando origem aos chamados concretos pré-espinelizados, como por meio da reação *in-situ* na matriz entre os óxidos de alumínio e magnésio em temperaturas próximas a 1200°C, originando os concretos espinelizados *in-situ*. Em ambos os casos, o correto teor de espinélio adicionado pode propiciar simultaneamente a otimização da resistência à penetração por escórias e da resistência à corrosão, como avaliado por Zhang e Lee [55]. Neste estudo foi demonstrado que o aumento no teor de espinélio implica em uma melhor resistência à corrosão, graças provavelmente ao aumento da viscosidade local da escória. Por outro lado, teores elevados de espinélio contribuem para uma maior infiltração, sendo, portanto, que o ponto ótimo entre este balanço encontra-se próximo a região de 20 %-p de espinélio, como ilustra o gráfico da Figura 3.7.1.1.

Além disso, quando se opta pela adição de espinélio pré-formado, outro fator relevante na resistência à corrosão é o tamanho médio dos grãos adicionados. Segundo Mori e coautores [69], a utilização de espinélio de granulometria mais fina atua de forma mais eficiente no papel de restringir a penetração de escória, devido a sua melhor distribuição na matriz. Entretanto, a adição de cristais de espinélio muito fino também pode resultar em sinterização excessiva, que por sua vez leva ao trincamento do material e, conseqüentemente, maiores níveis de penetração. A Figura 3.7.1.2 apresenta de forma ilustrativa os efeitos do tamanho das partículas de espinélio no índice de penetração de escória.

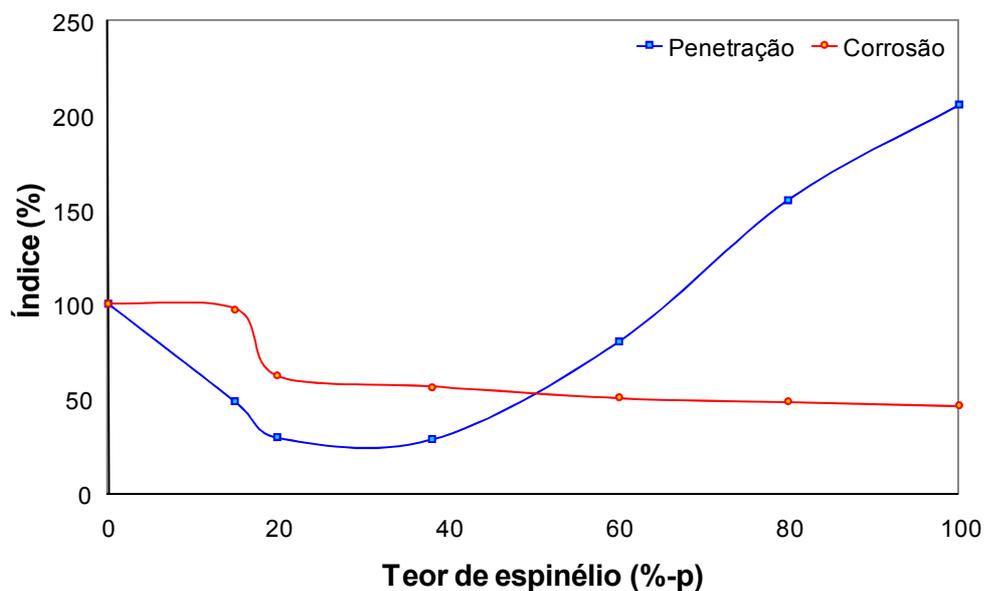


Figura 3.7.1.1. Efeito do teor de espinelho na resistência à penetração por escória e à corrosão (índices percentuais relativos ao concreto sem adição de espinelho) [55].

Outro aspecto importante sobre a corrosão de refratários contendo espinelhos pré-formados está relacionado exatamente ao tipo de espinelho incorporado. Graças à extensa faixa de solução sólida do espinelho em altas temperaturas (Figura 3.6.1), atualmente é possível encontrar espinelhos comercializados em diferentes composições químicas, desde aqueles ricos em alumina, passando pelos de composição estequiométrica, até os chamados ricos em MgO [66]. Em relação à resistência à corrosão, alguns autores [70,71] afirmam que a utilização de espinelho com maiores teores de alumina resulta em menores níveis de infiltração. Isso ocorre, pois esse tipo de espinelho apresenta uma estrutura cristalina com maior número de vacâncias de cátions  $2+$ , que atuam como aprisionadores de íons deletérios da escória, formando complexos, como por exemplo, do tipo  $(Mg,Mn,Fe)O.Al_2O_3$ .

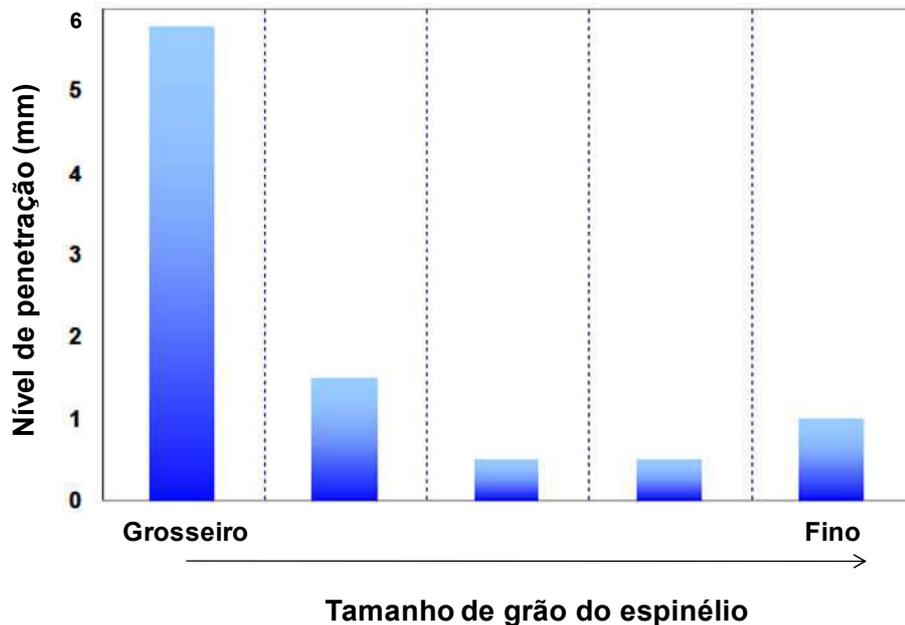


Figura 3.7.1.2. Nível de penetração de escória em função do tamanho médio do grão de espinélio [69].

Concretos contendo espinélio rico em MgO, por outro lado, apresentam níveis de corrosão inferiores do que aqueles formulados com espinélio de composição estequiométrica. A explicação para esse fato situa-se no diagrama de equilíbrio MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> da Figura 3.7.1.3 [72], onde nota-se que o espinélio é muito susceptível a acomodar excesso de alumina, mas sua solubilidade em relação à magnésia é bem inferior. Por isso, a produção de espinélios ricos em MgO na verdade resulta em partículas de espinélio de composição química quase estequiométrica juntamente com MgO livre. Assim sendo, além da quantidade de espinélio adicionada ser menor, o concreto pode apresentar os mesmos problemas associados à presença de MgO, resultando em menor resistência à corrosão [73].

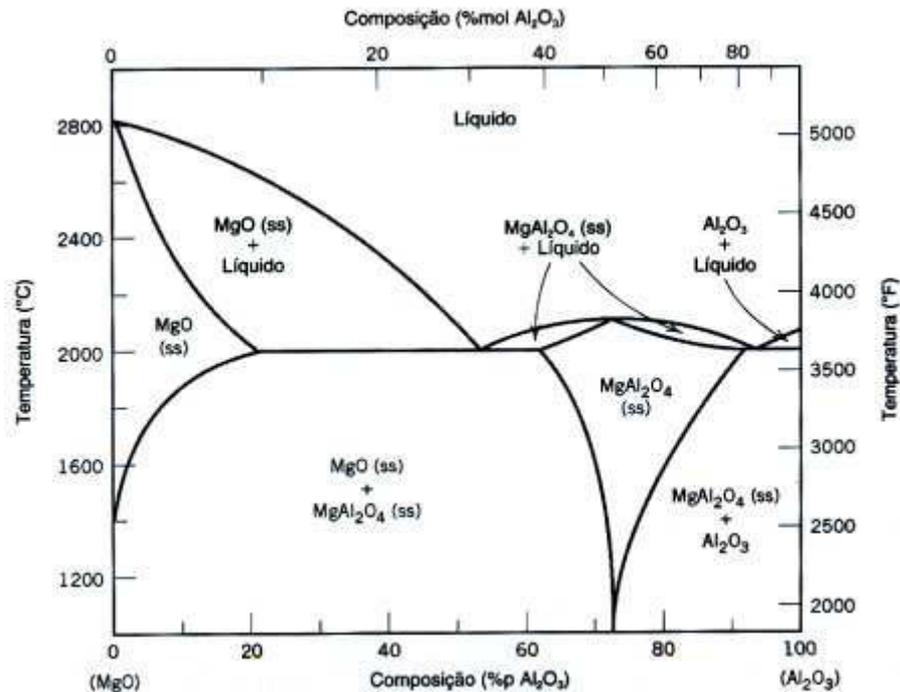


Figura 3.7.1.3. Diagrama de equilíbrio MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [72].

Ainda que todas as condições sejam ajustadas em relação à quantidade e tipo de espinélio para que o concreto apresente uma excelente resistência à corrosão, sabe-se que tanto a adição de espinélio *in situ* quanto a sua utilização como matéria-prima pré-formada apresentam vantagens e desvantagens importantes para o desempenho da sede de válvula, principalmente em relação à estabilidade volumétrica. Dessa forma, também é válida a análise de materiais contendo misturas de espinélio *in situ* e pré-formado, com a finalidade de se atingir composições com teores otimizados de espinélio, porém com expansão residual controlada.

### 3.7.2. O efeito do sistema ligante

Por se tratar de uma peça cuja aplicação acontece sem o processo de queima (apenas um tratamento térmico a aproximadamente 400°C), os concretos refratários para sede de válvula necessitam da adição de ligantes que confirmem resistência mecânica satisfatória até que as ligações cerâmicas sejam formadas. Os ligantes mais usualmente utilizados são os cimentos de

aluminato de cálcio (CAC), devido à capacidade de desenvolver alta resistência mecânica em um curto período de tempo (~24h) [10]. Nos concretos ligados por CAC, a facilidade com que a escória líquida penetra ou corrói o refratário está associada às características físicas e química da fase  $CA_6$  – o hexaluminato de cálcio.

O  $CA_6$  se caracteriza por apresentar ótima refratariedade ( $T_F = 1830^\circ\text{C}$ ) e formato de grãos aciculares (Figura 3.7.2.1 [74]). Sua morfologia em forma de agulhas é extremamente benéfica como mecanismos de tenacificação do material, pois o  $CA_6$  pode atuar como barreiras à propagação de trincas oriundas do choque térmico (2) [75]. No entanto, este crescimento unidirecional dos cristais resulta em uma expansão volumétrica irreversível durante a primeira queima do material, que, conseqüentemente, pode gerar um trincamento excessivo, resultando na redução da resistência à penetração por escória e da resistência mecânica.

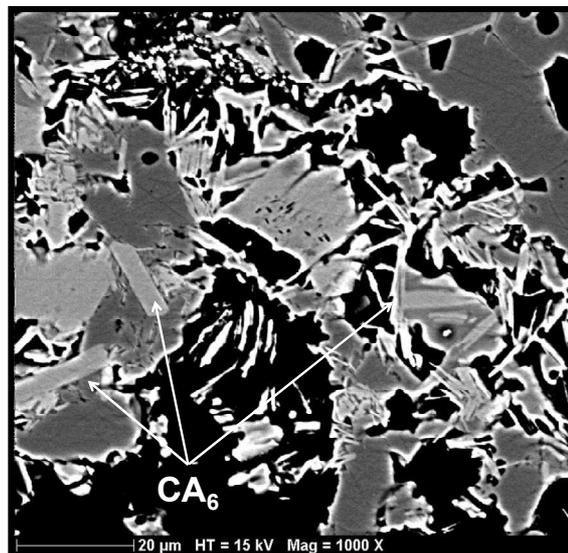


Figura 3.7.2.1 - Cristais de  $CA_6$  na matriz de concretos alumina-espinélio queimados a  $1500^\circ\text{C}$  [74].

Além desses efeitos deletérios oriundos de expansão excessiva, a presença de  $CA_6$  afeta também as interações químicas do refratário com a escória. Esse efeito é ainda mais marcante no caso de escória de painéis, que apresentam alto teor de CaO e, quando em contato com concretos aluminosos,

tendem a reagir instantaneamente visando alcançar o equilíbrio termodinâmico. No entanto, alguns autores [75,76] avaliaram os efeitos da presença de CAC na resistência à corrosão de concretos espinelizados e constataram um crescente aumento na corrosão com o aumento do teor de ligante e, conseqüentemente, de CaO presente no material. Além disso, também foi observado que os aluminatos de cálcio formados pela dissolução indireta dos concretos pela escória líquida são geralmente pouco porosos e podem atuar como barreira para futuras infiltrações.

Além do CAC, outro ligante comumente utilizado em concretos refratários é a alumina hidratável, principalmente em sistemas em que a presença de CaO não é desejável [77]. Apesar de apresentar algumas desvantagens, como o elevado risco de explosão durante a secagem, os concretos ligados por esse componente apresentam resultados satisfatórios de corrosão. Segundo Zhou e coautores [78], concretos alumina-magnésia (ou seja, espinelizados *in situ*) ligados por alumina hidratável se mostraram alternativas interessantes para aplicação em painéis, principalmente em contato com a escória. Isso se deve provavelmente ao fato da alumina hidratável apresentar uma área superficial elevada, que contribui para a maior densificação da microestrutura durante a sinterização [79], fechando, assim, os potenciais canais de infiltração.

Na última década, uma nova geração de ligantes tem surgido como alternativa para concretos refratários: os chamados ligantes nano-estruturados, onde destacam-se as suspensões de sílica coloidal e alumina coloidal [80-83]. Essas partículas de dimensões nanométricas são comercializadas atualmente em suspensões contendo até 60%-p de sólidos [82], o que possibilita sua incorporação em quantidades relativamente altas na composição do refratário, sem um aumento excessivo no teor de água.

Até o momento, poucos estudos avaliaram a incorporação de alumina coloidal em concretos refratários [82-84]. Nestes casos, a justificativa para sua utilização está relacionada ao aumento de propriedades a quente e ao controle da expansão devido à formação de espinélio, e não como agente ligante. Dessa forma, o mecanismo no qual a alumina coloidal potencialmente confere

resistência mecânica ao concreto ainda é desconhecido. Por serem constituídas por aluminas de transição, é possível que as suspensões de alumina coloidal confirmam resistência mecânica por mecanismos similares aos dos ligantes à base de alumina hidratável. Por outro lado, os mecanismos de geleificação e coagulação característicos das suspensões de sílica coloidal [80,81] também podem ocorrer em concretos ligados por alumina coloidal.

Em termos de resistência à corrosão, nenhum estudo na literatura demonstra os efeitos positivos ou negativos da utilização dessas suspensões. De forma geral, acredita-se que a presença de nano-partículas contribua da mesma forma que a alumina hidratável, ou seja, como aditivos de sinterização, densificando o concreto de forma efetiva e diminuindo os possíveis caminhos de penetração de escória. Além disso, a adição de excesso de alumina na microestrutura do concreto, por meio da utilização de nano-partículas de alumina, pode contribuir para que o equilíbrio químico entre o refratário e a escória rica em CaO seja atingido de forma mais rápida, saturando o líquido em alumina e cessando o processo de penetração. Em relação à sílica coloidal, seus benefícios são provavelmente os mesmos da utilização de microsíllica, que será abordado a seguir.

### **3.7.3. Microsíllica**

Além do cimento, da magnésia, da alumina e do espinélio pré-formado, outra matéria-prima comumente utilizada em concretos é a microsíllica, um material extremamente fino e amorfo. Apesar da constante redução de seu consumo em concretos aluminosos ligados por cimento, devido à formação de fases de baixo ponto de fusão, sua adição é positiva para algumas propriedades dos concretos refratários. Graças à sua forma esferoidal e ao seu pequeno tamanho de partícula ( $D_{\text{médio}} \sim 0,1 \mu\text{m}$ ), a microsíllica interfere particularmente na fluidez, pois ela age como um lubrificante sólido reduzindo o atrito entre as partículas do concreto [85].

Para concretos alumina-magnésia, a microsíllica apresenta funções importantes: além de colaborar para a redução da velocidade de hidratação do

MgO, minimizando seus efeitos [86], no processo de espinelização *in situ* sua presença (em pequenos teores) é bastante significativa, possibilitando à formação de fase líquida e a acomodação da expansão proveniente da formação de espinélio [75]. A Figura 3.7.3.1 ilustra a redução na expansão residual de concretos espinelizados *in situ* com o teor de microsílca na faixa de temperaturas em que o espinélio é gerado [74].

Braulio e coautores [62] avaliaram os efeitos da adição de microsílca em composições alumina-magnésia. Além da acomodação da expansão relacionada à formação de espinélio, foi detectada uma significativa influencia desta matéria-prima no desenvolvimento de fases do sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. As composições com menores teores de microsílca apresentaram maior expansão decorrente da formação de CA<sub>2</sub>, devido à ausência de competição entre alumina e sílica para reagir com CaO, o que resultou em um caminho livre para a formação do dialuminato de cálcio. Em relação ao CA<sub>6</sub>, maiores taxas de expansão foram detectadas quando o mecanismo de difusão foi controlado por fase líquida, resultando na geração de grãos aciculares de CA<sub>6</sub> na matriz do concreto. Por outro lado, na ausência de sílica, os cristais de hexaluminato de cálcio se formaram em direção ao interior dos grãos de alumina tabular, resultando em baixos valores de expansão. Fica claro, portanto, que a presença de microsílca afeta significativamente de forma direta e indireta a evolução da microestrutura que entrará em contato com a escória líquida em temperaturas elevadas.

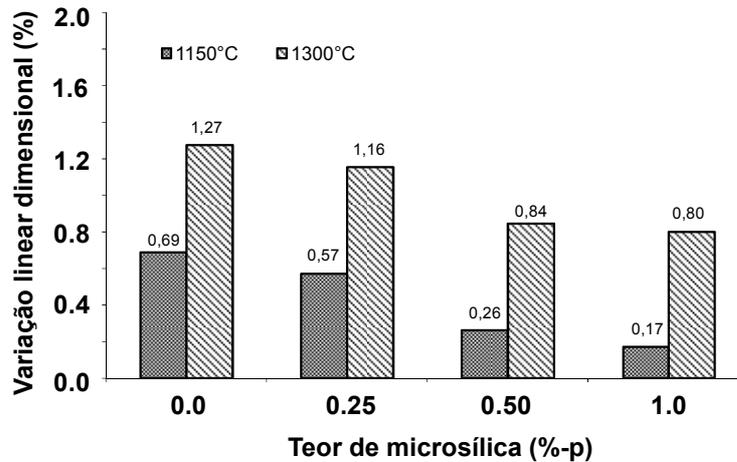


Figura 3.7.3.1. Variação linear dimensional de concretos espinelizados *in situ* em função do teor de microsilica após queima a 1150 e 1300°C [74].

Além disso, sabe-se que a adição de pequenas quantidades de microsilica em concretos espinelizados é benéfica, uma vez que sua dissolução pela escória leva ao aumento no teor de sílica do líquido, aumentando sua viscosidade e dificultando a sua penetração [35]. Outro aspecto relevante detectado por Yilmaz [87] indica que, para um mesmo teor de sílica, concretos espinelizados *in situ* apresentaram melhor resistência à corrosão quando comparados aos concretos contendo espinélio pré-formado. A diferente evolução microestrutural anterior ao contato com a escória é a provável explicação para esse fenômeno.

#### 3.7.4. Corrosão dos agregados

Os agregados são partículas grosseiras da ordem de milímetros e constituem cerca de 60 a 80% de toda a formulação. São extremamente importantes, pois garantem a sustentação do concreto e atuam como mecanismo de aumento da resistência ao choque térmico [5]. Dentre os agregados comerciais, os mais utilizados em concretos para sede de válvula são as aluminas tabulares. A alumina tabular se destaca por sua elevada dureza e pureza e, principalmente, pela sua microestrutura constituída por

vários poros fechados, como ilustra a Figura 3.4.7.1 [88]. A grande quantidade de poros fechados contribui como obstáculos para as trincas oriundas do choque-térmico, e para a obtenção de menor consumo de água durante o processamento do concreto.

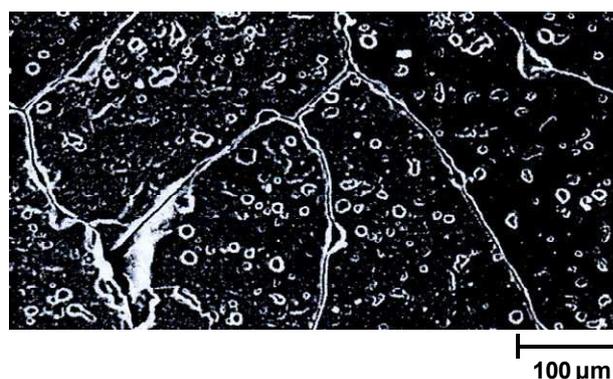


Figura 3.7.4.1. Microestrutura da alumina tabular [87].

Segundo Oguchi e Mori [89], a corrosão dos agregados aluminosos ocorre por meio de sua reação com o CaO da escória, levando à saturação e precipitação de aluminatos de cálcio (como, por exemplo,  $CA_2$  e  $CA_6$ ). Essas fases são geradas ao redor dos agregados de alumina tabular sob o formato de camadas densas que protegem os agregados de futuras infiltrações. A presença de fases reagidas nas bordas desses agregados antes do contato com a escória líquida, no entanto, pode resultar em comportamentos químicos completamente distintos.

Além da alumina tabular, espinélios de granulometria grosseira também podem ser utilizados como agregados refratários [73]. Dentre esses, destacam-se tanto os espinélios sinterizados como aqueles fabricados por eletrofusão. Em termos de composição química, os mais utilizados são o espinélio estequiométrico ou o rico em alumina [90]. A utilização desse tipo de agregado em substituição à alumina tabular está associado exatamente ao aumento da resistência à corrosão, devido à estrutura cristalina favorável do espinélio que o permite acomodar íons da escória [70]. No entanto, em contato com escória de panelas, o processo de dissolução e precipitação pode ocorrer de forma distinta daquela apresentada por concretos contendo alumina tabular e,

portanto, os índices de corrosão e penetração para um mesmo tempo de exposição podem ser também distintos.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Concretos refratários avaliados e escória utilizada

Os concretos estudados neste trabalho foram formulados para serem multifuncionais, fazendo uso, portanto, do modelo de empacotamento de Alfred com coeficiente de empacotamento  $q = 0,26$  [6]. Dois concretos foram selecionados como sendo composições padrão: um contendo espinélio *in situ* (composição IS) e outro contendo espinélio pré-formado (composição PF). Os dois concretos possuem a mesma composição e se diferenciam apenas em relação ao tipo de incorporação de espinélio.

Em ambos, foram utilizados aluminas tabulares como agregados ( $d \leq 6$  mm, Almatiss, Alemanha), cimento de aluminato de cálcio como ligante (Secar 71, 71% de alumina, Kerneos, França) e microsílca (971 U, Elkem, Noruega) nas mesmas quantidades. Na composição PF foi adicionado espinélio pré-formado (AR78, 78%-p de alumina,  $d \leq 0,5$  mm, Almatiss, Alemanha) e na composição IS incorporou-se sinter de magnésia (95% de MgO,  $\text{CaO/SiO}_2 = 0,36$ ,  $d \leq 45$   $\mu\text{m}$ , Magnesita S.A., Brasil) e alumina reativa (CL 370, Almatiss, Alemanha) para formação de espinélio *in-situ*. O teor de espinélio projetado para os dois casos foi de 21%-p, que é um teor que otimiza tanto a resistência à corrosão como à resistência a penetração de escória (Figura 3.7.1.1). Como aditivo dispersante foi utilizado um policarboxilato-eter (Bayer, Alemanha).

A partir dessas duas composições, outras formulações foram geradas com o intuito de entender os efeitos de cada componente na resistência à corrosão de concretos espinelizados. Para a avaliação da influência do tipo de espinélio incorporado, além dos dois concretos padrão, outros dois com composições intermediárias foram preparados contendo tanto espinélio pré-formado quanto espinélio *in situ* através da variação na razão MgO / espinélio pré-formado (2 %-p de MgO / 14 %-p de espinélio AR78 ou 4%-p de MgO / 7%-p de espinélio AR78). As composições avaliadas nesse estudo estão resumidas na Tabela 4.1.1.

Tabela 4.1.1. Composições dos concretos avaliados com diferentes teores de MgO e de espinélio pré-formado.

Matérias-primas (%-p)	0%-p MgO	2%-p MgO	4%-p MgO	6%-p MgO
	(PF)	(PF + IS)	(PF + IS)	(IS)
Alumina tabular ( $d \leq 6$ mm)	72	74.7	77.3	80
Alumina reativa	-	2.3	4.7	7
Sínter de MgO ( $d \leq 45$ $\mu$ m)	-	2	4	6
Espinélio AR78 ( $d \leq 0.5$ mm)	21	14	7	-
CAC	6	6	6	6
Microsilica	1	1	1	1

Para avaliação do aumento da resistência à corrosão de refratários pré-espinelizados, os efeitos da presença de microsilica (Tabela 4.1.2) e do tipo de ligante (Tabela 4.1.3) foram avaliados. Para esse último, além do CAC, também foram utilizadas a alumina hidratável (Alphabond 300, Almatís, Alemanha) e a suspensão de alumina coloidal (VP Disp 650 ZXP, Evonik Degussa GmbH, Alemanha). A alumina hidratável foi incorporada na composição PF em substituição direta ao CAC, uma vez que sua distribuição granulométrica permitia essa ação sem prejudicar o empacotamento do sistema. Já no caso da alumina coloidal, houve necessidade de sua incorporação na formulação como um componente extra, pois, por se tratar de partículas nano-métricas, sua adição em substituição ao cimento ocasionaria vazios em certas faixas granulométricas. Assim, a alumina tabular fina ( $d \leq 45$   $\mu$ m, Almatís, Alemanha) foi adicionada para suprir a ausência do cimento.

Tabela 4.1.2. Formulações dos concretos PF contendo diferentes teores de microsilica.

Matérias-primas (%-p)	PF	PF
	0 %-p MS	1%-p MS
Alumina tabular ( $d \leq 6$ mm)	72	73
Espinélio AR78 ( $d \leq 0.5$ mm)	21	21
CAC	6	6
Microsilica	1	0

Tabela 4.1.3. Formulações do concreto PF contendo diferentes ligantes.

Matérias-primas (%-p)	PF	PF	PF
	CAC	AH	AluCol
Alumina tabular ( $6\text{mm} \leq d \leq 0,2\text{mm}$ )	72	72	78
Espinélio sinterizado ( $d \leq 0,5$ mm)	21	21	21
Microsilica	1	1	1
CAC	6	-	-
Alumina hidratável	-	6	-
Suspensão alumina coloidal (50%-p sól.)	-	-	6
Teor de água total	4,4	4,6	6,0

Por fim, para estudar os mecanismos de formação de espinélio e os seus principais efeitos na resistência à corrosão de concretos refratários espinelizados *in situ*, três composições contendo 6%-p de MgO de diferentes granulometrias foram avaliadas, conforme Tabela 4.1.4.

Tabela 4.1.4. Formulações do concreto espinelizado *in situ* contendo magnésia de diferentes granulometrias.

Matérias-primas (%-p)	M1	M2	M3
	MgO < 13	MgO < 45	MgO < 100
Alumina tabular (d ≤ 6mm)	80	80	80
Alumina reativa	7	7	7
Sínter de MgO (d < 13 µm)	6	-	-
Sínter de MgO (d < 45 µm)	-	6	-
Sínter de MgO (d < 100 µm)	-	-	6
CAC	6	6	6
Microsílica	1	1	1

Para os ensaios de corrosão foi utilizada uma escória com alto teor de óxido de ferro (Tabela 4.1.5), que representa uma situação extremamente agressiva ao refratário.

Tabela 4.1.5. Composição química da escória utilizada nos ensaios de corrosão.

Composição química	%-p
CaO	34.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40.8
SiO <sub>2</sub>	8.7
MgO	8.5
MnO	4.1
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2
Outros	1.9

## 4.2. Processamento dos concretos refratários

O processamento dos concretos avaliados procedeu-se por meio da mistura por 5 min em um reômetro desenvolvido por pesquisadores do grupo [91], de acordo com um procedimento de adição de água em dois estágios utilizado por Pileggi [92,93]. Após a mistura e moldagem, os corpos-de-prova passaram por um processo de cura a 50°C por 24h, secagem a 110°C por mais 24h, calcinação a 600°C por 5 h (1°C/min) e queima a 1500°C por outras 5h (1°C/min). Para os concretos ligados com alumina hidratável e alumina coloidal, a etapa de cura foi realizada em ambiente insaturado de água, enquanto que para os concretos ligados por CAC, a cura foi realizada em uma câmara climática com um ambiente saturado (umidade relativa = 80%).

Os teores de água utilizados durante o processamento dos corpos de prova foram definidos por meio dos ensaios de fluidez onde o teor de água ideal foi aquele que resultou em uma fluidez vibrada de 80% logo após mistura, garantindo assim uma moldagem adequada.

## 4.3. Ensaios de corrosão

Os ensaios de corrosão foram realizados segundo a técnica de *cup-test*, onde o concreto refratário é moldado no formato de um cilindro de 50mm de diâmetro por 50mm de altura com um orifício central de 20mm de diâmetro e 25mm de profundidade, como esquematizado na Figura 4.3.1. Após a etapa de pré-queima do corpo-de-prova por 5 horas a 1500°C, 10g de escória de panela de aço (Tabela 4.1.5) foram adicionados no orifício central para a realização do ensaio. O corpo-de-prova contendo a escória é então levado ao forno e o conjunto é aquecido até 1500°C, onde fica por 2 horas para promover a interação entre refratário e a escória líquida. Após o experimento, o corpo-de-prova é cortado em sua seção transversal para posterior análise microestrutural.

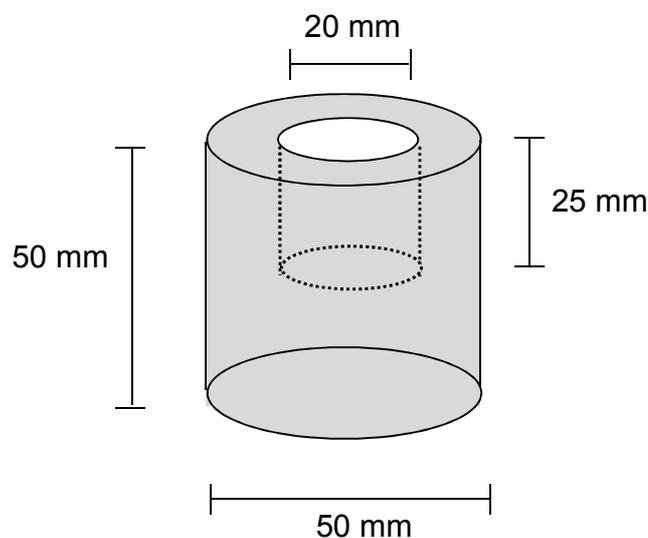


Figura 4.3.1. Esquema do corpo-de-prova utilizado para os ensaios de corrosão.

Os experimentos foram realizados em atmosfera oxidante em um forno de tubo vertical modelo HTRV 100-250/18 da empresa alemã GERO-GmbH. A fotografia e o desenho esquematizado do forno são apresentados na Figura 4.3.2, onde é possível observar que a amostra é inserida por uma câmara situada na parte inferior do conjunto. O deslocamento da amostra da câmara, que se encontra em temperatura ambiente, até o forno na parte superior, onde o ensaio é realizado, ocorre por meio da movimentação do tubo de alumina 1 que sustenta a amostra. Com a amostra posicionada dentro do forno, o experimento é então realizado dentro do tubo de alumina 2, que previne a troca de gases com o ambiente. As condições atmosféricas do ensaio são controladas pelo tipo e quantidade de gases inseridos no forno pelo tubo de diâmetro menor posicionado na parte superior do conjunto.

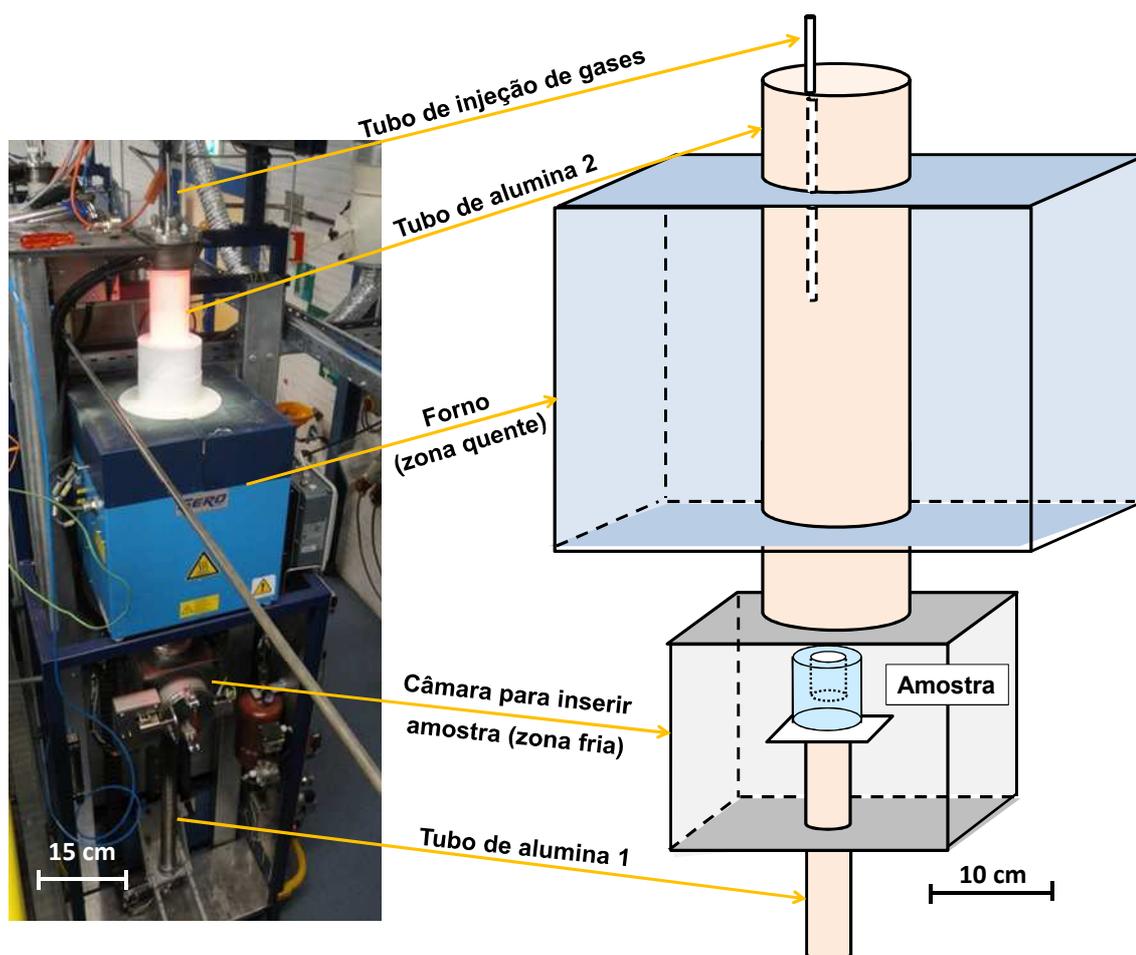


Figura 4.3.2. Fotografia do forno em que foi realizado parte dos ensaios de corrosão e um desenho esquematizado de seu interior.

A técnica de ensaios por *cup-test* é bastante utilizada, pois é simples e permite a realização de vários experimentos em um curto intervalo de tempo. Entretanto, ele também apresenta algumas desvantagens, tal como o fato de ser um ensaio estático, ou seja, sem gradientes de temperatura no refratário, rápida saturação da escória e sem fluxo do líquido [27]. No entanto, atende muito bem as questões comparativas, principalmente quando se varia a composição ou a escória, como no caso deste trabalho. O teste também é o mais recomendado para ser comparado com a simulação termodinâmica.

#### **4.4. Caracterização dos refratários antes e após os ensaios de corrosão**

##### **4.4.1. Microscopia eletrônica de varredura e índice de corrosão**

Após os ensaios de corrosão, as amostras foram cortadas e polidas para a avaliação de sua secção transversal por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um equipamento JEOL JSM - 7200. A avaliação por MEV é de extrema importância nesse tipo de estudo, pois permite analisar primeiramente a microestrutura do material refratário, mapeando as fases presentes e detectando a morfologia e a distribuição dos cristais. Adicionalmente, por meio da microscopia eletrônica de varredura também é possível avaliar detalhadamente as interfaces de reação entre o concreto e a escória líquida, além dos canais de infiltração desta para dentro do refratário.

A imagem gerada pelo MEV é obtida por meio da interação pontual do feixe eletrônico emitido pelo equipamento com a amostra e gera a emissão simultânea de vários tipos de sinais como resposta, tais como elétrons secundários, elétrons retroespalhados, elétrons Auger, raios X, catodoluminescência, etc. Dentre essas emissões, destacam-se os elétrons secundários e os elétrons retroespalhados, que são capturados por detectores específicos e, após a coleta de todos os dados da área selecionada por meio de um sistema de varredura, formam a imagem da microestrutura do concreto.

Uma das grandes vantagens da utilização de MEV é a possibilidade de detecção das fases identificadas na imagem por meio de microanálise. A microanálise faz uso da difração dos raios X emitidos pela amostra após a interação com o feixe de elétrons para prover a composição química da região desejada. Duas técnicas de microanálise foram utilizadas no desenvolvimento desse projeto: o mapeamento de elementos (EDS/Spectral Imaging, Thermo Noran NSS 2.2 analyzer), que permite mapear a presença dos elementos de interesse em toda a área selecionada e, conseqüentemente, identificar variações de composição química do refratário e da escória devido às reações de corrosão; e a análise pontual (EDS/Point and Shoot, Thermo Noran NSS 2.2

analyzer), que permite uma análise mais rápida e precisa de uma determinada fase identificada.

Adicionalmente, os índices de desgaste e penetração também foram calculados por meio da utilização do software Image J 1.42q (Wayne Rasband, National Institutes of Health, EUA), de acordo com o procedimento descrito por Braulio e colaboradores (3) e demonstrado na Figura 4.4.1.1.

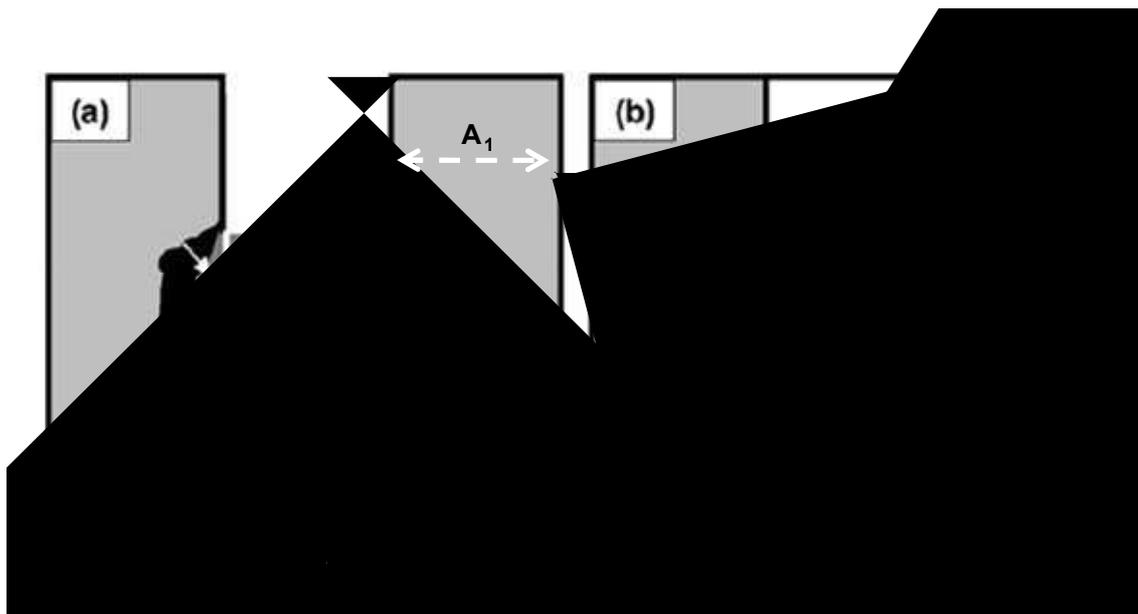


Figura 4.4.1.1 – Procedimento de cálculos para os índices de desgaste e penetração de escória (3).

#### 4.4.2. Análise quantitativa por difração de raios X

Além da microscopia eletrônica de varredura, outra técnica utilizada para a caracterização dos refratários antes do ensaio de corrosão foi a análise quantitativa por difração de raios X por meio dos softwares EVA e TOPAS 4.1 da empresa Bruker. Como o próprio nome induz, esse tipo de análise apresenta como principal objetivo a determinação das quantidades relativas das fases presentes no material, cuja variação pode afetar significativamente as situações de equilíbrio e saturação entre o refratário e a escória.

Os resultados obtidos pela análise quantitativa de raios X basearam-se no método de Rietveld, onde a quantidade relativa das fases é obtida por meio

de cálculos complexos que relacionam o padrão de difração do material com dados cristalográficos das fases previamente detectadas pela análise qualitativa. Devido a isso, é extremamente importante a obtenção de um padrão de difração preciso e corretamente determinado em termos de intensidade e posição dos picos, além de um conhecimento prévio da composição química do material a ser analisado.

Os difratogramas utilizados para essa análise foram obtidos por meio do equipamento D8 Focus da Brucker, com radiação de Cu ( $K\alpha = 1,540598 \text{ \AA}$ ) e filtro de Ni. A faixa de  $2\theta$  avaliada variou de  $5$  a  $80^\circ$ , com passo de  $0,2^\circ$  e intervalo de medida igual a dois segundos.

#### **4.4.3. Sinterabilidade assistida**

Devido à presença de fases com comportamento expansivo nos concretos refratários avaliados, outra técnica de caracterização utilizada foi a medida de expansão residual por meio de ensaios de sinterabilidade assistida. Para esse último, corpos de prova foram moldados no formato cilíndrico de acordo com a norma DIN 51053. Os ensaios foram realizados em um equipamento de refratariedade sob carga modelo RUL 421 E (Netzsch, Alemanha), onde os corpos de prova pré-calcinados a  $600^\circ\text{C}$ , sob uma carga de  $0,02 \text{ MPa}$ , foram aquecidos até  $1500^\circ\text{C}$  a uma taxa de  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ , seguida de um patamar de  $5\text{h}$  nesta temperatura. A variação linear da amostra é, então, mensurada durante todo o experimento, possibilitando não só a medida de expansão residual, mas também a identificação da temperatura de formação e da contribuição de cada fase gerada durante a sinterização.

#### **4.4.4. Porosidade aparente e porosimetria de mercúrio**

Adicionalmente, foram realizadas medidas de porosidade aparente e de distribuição de tamanho de poros, a fim de se avaliar de forma comparativa a facilidade de infiltração de líquido devido à presença de uma estrutura mais

aberta. Os ensaios de porosidade aparente foram realizados segundo a técnica de Arquimedes em imersão em querosene de acordo com a norma C830 da ASTM. Nessa técnica, o valor da porosidade aparente, que é uma medida indireta da proporção de poros abertos e interconectados presentes no material, é calculado de acordo com a equação:

$$PA = \left( \frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \right) .100 \quad (\text{Equação 4.1})$$

onde  $P_u$  é o peso úmido da amostra,  $P_s$  seu peso seco e  $P_i$  seu peso imerso.

A distribuição de tamanho de poros foi medida por meio da utilização de um software analisador de imagens (software Image J 1.42q - Wayne Rasband, National Institutes of Health, EUA) e de micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

#### 4.4.5. Simulações termodinâmicas

Simulações termodinâmicas também foram efetuadas para prever o teor das fases líquidas e suas composições em cada refratário após a pré-queima a 1500°C e também para avaliar os caminhos de reações previstos pela termodinâmica quando a escória líquida entra em contato com o refratário. Para tal, utilizou-se o software FactSage da Thermfact and GTT-Technologies, com as seguintes bases de dados: Fact53 e SGTE (base de dados termodinâmica para compostos líquidos e sólidos e espécies gasosas) e FToxid (base de dados de compostos e soluções de óxidos em geral). As fases em equilíbrio foram previstas basicamente por meio do módulo Equilib, considerando como possíveis as seguintes fases: gás, líquido e vários tipos de soluções sólidas.

Baseando-se nessas informações, o software permite a inserção de composições químicas de interesse e o cálculo das fases previstas pela termodinâmica para qualquer temperatura e condição atmosférica de interesse.

Entretanto, deve-se atentar ao fato de que o software considera apenas situações de equilíbrio e não leva em consideração os aspectos relacionados à cinética de reação. Assim, o usuário deve saber correlacionar de forma coerente os dados obtidos com os resultados práticos, uma vez que, dependendo das condições ajustadas para os experimentos de corrosão, situações de equilíbrio são dificilmente alcançadas.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Espinelização *in situ* ou adição de espinélio pré-formado?

A adição de espinélio de magnésia-alumina ( $MgAl_2O_4$ ) em refratários para refino secundário do aço tem sido considerado por anos uma das alternativas mais interessantes para reduzir o desgaste imposto pelas condições agressivas presentes em placas de aço. De acordo com estudos na literatura e reportes industriais [66,68,95-97], os materiais contendo espinélio *in situ* geralmente apresentam melhor resistência à corrosão por escória e maior tempo de campanha quando comparados àqueles contendo espinélio pré-formado. No entanto, apesar de aspectos físicos, tais como o tamanho médio de poro e a melhor dispersão dos grãos de espinélio formado *in situ*, serem apresentados como as principais causas desse comportamento distinto, nenhuma afirmação conclusiva foi obtida até o presente momento.

Baseado nesses aspectos, quatro concretos aluminosos contendo diferentes teores de espinélio *in situ* e pré-formado foram selecionados, conforme Tabela 4.1.1, para a análise da resistência à corrosão por escória básica de aciaria (Tabela 4.1.2). A Figura 5.1.1 apresenta as secções transversais desses materiais após os ensaios de corrosão a 1500°C por 2 horas, onde nota-se claramente o melhor comportamento do concreto espinelizado *in situ* e o baixo desempenho dos materiais com maiores teores de espinélio pré-formados.

Para melhor avaliar os resultados dos quatro concretos, a Figura 5.1.2 ilustra os índices de penetração e desgaste, calculados de acordo com o procedimento descrito no item 4.4.1.1. Nesta figura, observa-se um aumento na resistência à corrosão ao passo em que os grãos de espinélio sintetizado são gradualmente substituídos por aqueles formados *in situ*. A presença de espinélio pré-formado induziu não só um maior nível de penetração, como também uma maior taxa de desgaste.

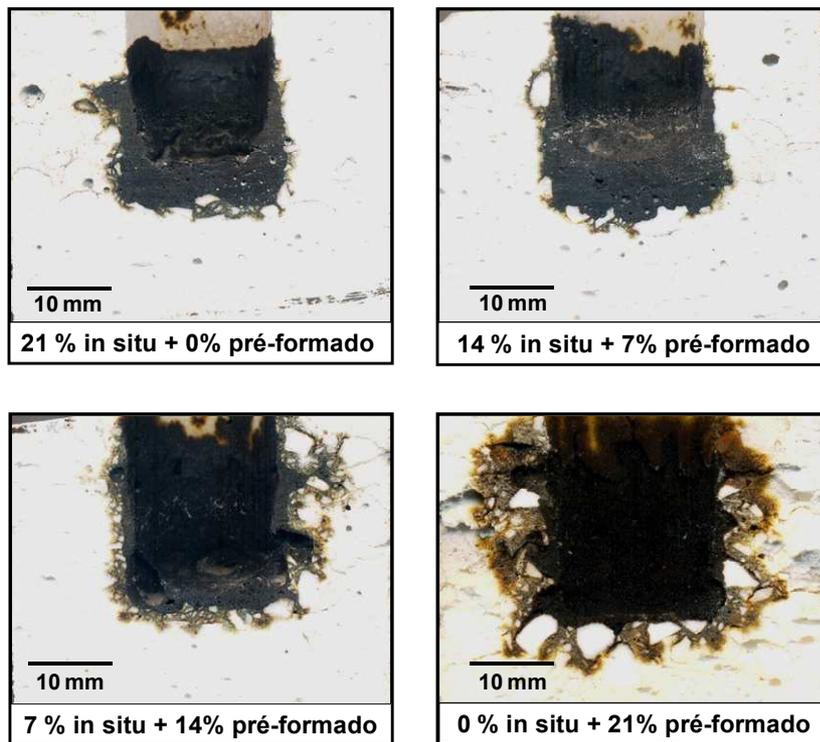


Figura 5.1.1. Secção transversal dos corpos-de-prova contendo teores distintos de espinélio *in situ* e pré-formado após, os ensaios de corrosão a 1500°C por 2 horas.

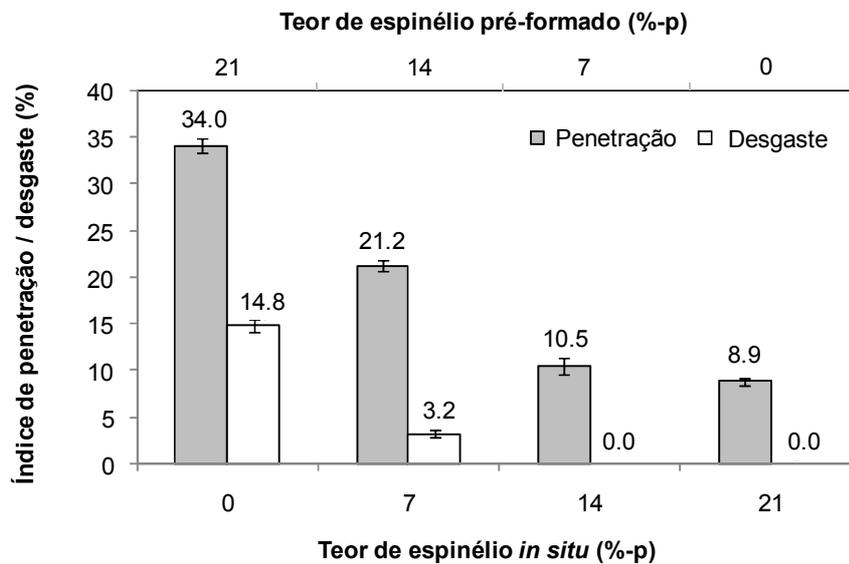


Figura 5.1.2. Índices de penetração e desgaste dos concretos contendo diferentes teores de espinélio *in situ* e pré-formado após o ataque de escória a 1500°C por 2 horas.

Assim como sugerido pela literatura, as diferenças no comportamento corrosivo observadas nas figuras anteriores podem ser associadas com as distintas nas propriedades físicas dos concretos após o tratamento térmico. Esses aspectos, tais como a porosidade aberta e o tamanho médio de poro, definem parcialmente a dificuldade com que a escória penetra através da microestrutura do concreto. Considerando esse aspecto, os valores de porosidade aparente dos materiais anteriormente ao ataque corrosivo (após queima a 1500°C por 5 horas) foram obtidos e são apresentados na Tabela 5.1.1. Apesar da proximidade dos valores, a porosidade aparente aumentou com a presença de espinélio *in situ* na matriz, devido principalmente ao mecanismo de formação de espinélio, uma vez que a diferente mobilidade dos íons  $Al^{3+}$  e  $Mg^{2+}$  atuam de forma relevante durante a geração desta fase. Como o  $Mg^{2+}$  se difunde muito mais rápido que o  $Al^{3+}$ , o espinélio é preferencialmente formado no lado da alumina, enquanto poros são deixados no local anteriormente ocupado pela partícula de MgO. Assim sendo, quanto maior o teor de magnésia na composição do concreto, maior será sua porosidade.

Tabela 5.1.1. Porosidade aparente dos concretos contendo diferentes teores de espinélio *in situ* e pré-formado após queima a 1500°C por 5 horas.

	<b>Teor de espinélio <i>in situ</i> (%-p)</b>			
	<b>0</b>	<b>7</b>	<b>14</b>	<b>21</b>
<b>Porosidade aparente (%)</b>	21,2 ± 0,6	22,5 ± 1,2	23,0 ± 0,4	24,8 ± 0,5

Entretanto, os resultados observados na Tabela 5.1.1 não explicam o comportamento corrosivo dos materiais, uma vez que a resistência ao desgaste e à infiltração é reduzida com a adição de espinélio pré-formado. De acordo com os estudos de Lee e Zhang [27], altos valores de porosidade podem estar relacionados a altas concentrações de poros não-conectados ou poros de pequenas dimensões e, por isso, a porosidade aparente não deve ser

considerada como um bom indicativo do nível de penetração de escória. O parâmetro físico que se correlaciona da melhor forma com a resistência à infiltração é, portanto, o tamanho médio de poro.

A Figura 5.1.3 mostra a distribuição de tamanho de poros dos quatro concretos após queima a 1500°C por 5 horas. Apesar da maior quantidade de poros abertos (Tabela 5.1.1), a microestrutura de concretos contendo espinélio *in situ* é caracterizada pela presença de poros menores que os concretos pré-espinelizados. No entanto, analisando cuidadosamente o diâmetro médio dos poros, nota-se que os valores estão localizados em uma estreita faixa (diferença menor que 2 microns), o que não seria suficiente para afetar significativamente a resistência à corrosão dos materiais. Adicionalmente, além da penetração física de escória, os resultados da Figura 5.1.2 indicaram que a rota de incorporação de espinélio também impactou no desgaste corrosivo dos materiais, sugerindo que as interações entre escória e refratário são influenciadas mais significativamente pelas diferentes características microestruturais. Neste momento, faz-se necessário, portanto, avaliar de forma mais detalhada o desenvolvimento microestrutural de concretos espinelizados durante o tratamento térmico.

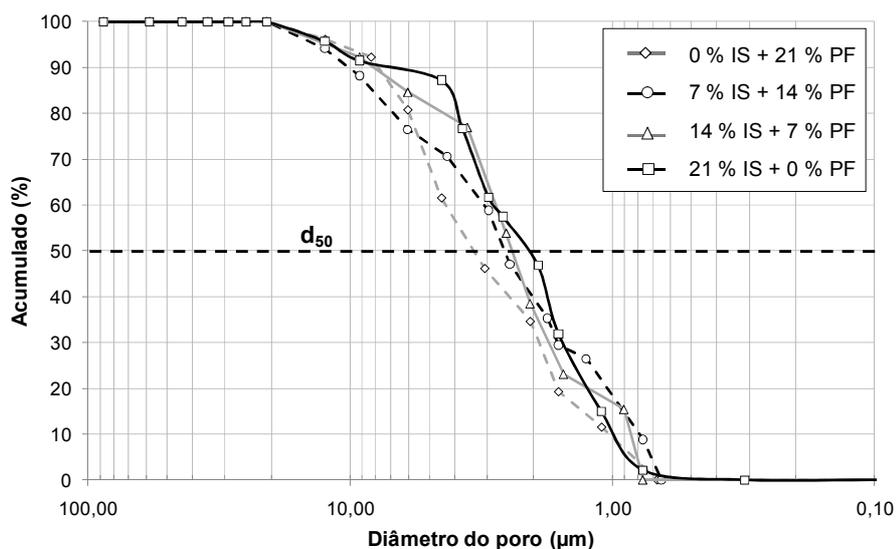


Figura 5.1.3. Distribuição de tamanho de poros dos concretos contendo diferentes teores de espinélio *in situ* e pré-formado após queima por 5 horas a 1500°C.

### 5.1.1. Desenvolvimento microestrutural de concretos espinelizados

A Figura 5.1.1.1 apresenta o perfil microestrutural dos concretos anteriormente ao ataque de escória. Como todos possuem a mesma composição química global, diferindo apenas no tipo de incorporação de espinélio, as fases previstas para condições de equilíbrio são as mesmas para os quatro casos. De acordo com o sistema quaternário  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-MgO}$  estudado por Vázquez e colaboradores [98], a composição da matriz desses materiais deve estar localizada dentro do tetraedro de compatibilidade MA- $\text{CA}_6$ - $\text{CAS}_2$ - $\text{C}_2\text{AS}$ . Qualquer composição neste tetraedro apresenta formação de líquido a  $1350 \pm 20^\circ\text{C}$  e as fases em equilíbrio a  $1500^\circ\text{C}$  (espinélio  $\text{CA}_6$  e líquido) são consistentes com aquelas observadas experimentalmente na Figura 5.1.1.1.

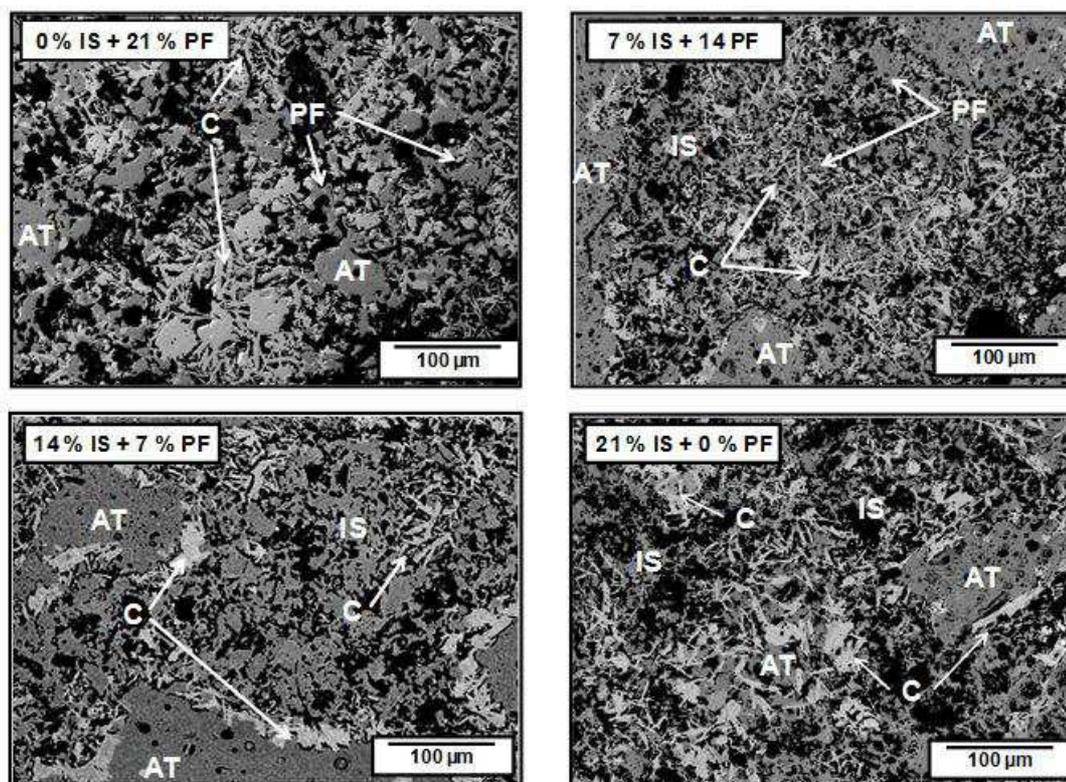


Figura 5.1.1.1. Perfil microestrutural dos concretos contendo teores variados de espinélio *in situ* e pré-formado após queima por 5 horas a  $1500^\circ\text{C}$ . AT= Alumina tabular; C=  $\text{CA}_6$ ; IS = espinélio *in situ*; e PF = espinélio pré-formado.

No entanto, uma distribuição distinta dos cristais de  $CA_6$  pode ser observada nas microestruturas da Figura 5.1.1.1, isto é, amplamente distribuído tanto na matriz quanto nos agregados de alumina tabular, para os concretos com presença majoritária de espinélio *in situ* (14%IS + 7%PF e 21%IS e 0%PF), e mais concentrado na matriz para os concretos com maior teor de espinélio pré-formado (0%IS + 21%PF e 7%IS + 14%PF). Para melhor entender esse aspecto, os estágios iniciais de formação do hexaluminato de cálcio foram avaliados por meio de análises microestruturais dos concretos contendo apenas espinélio *in situ* ou apenas espinélio pré-formado após queima em menor temperatura (1300°C/5h). A Figura 5.1.1.2 mostra essas micrografias obtidas em regiões onde a presença da fase precursora do  $CA_6$  ( $CA_2$ ) é melhor visualizada.

Nessas figuras, pode-se detectar a presença de uma fase líquida dissolvendo as partículas finas de alumina tabular, os grãos de  $CA_6$  e também os cristais de espinélio (tanto os pré-formados quanto o espinélio *in situ* já gerado nesta temperatura). De acordo com os resultados de análises de EDS, a composição da fase líquida é próxima a da guelenita ( $C_2AS - Ca_2Al_2SiO_7$ ) com um teor adicional de  $Na_2O$  (~1 %-p), o que provavelmente induziu a formação de líquido a uma temperatura relativamente baixa. Esse líquido foi muito provavelmente originado a aproximadamente 1000°C pela interação entre a  $Na-\beta-Al_2O_3$  ( $Na_2O.11Al_2O_3$ ), uma impureza típica da maioria das partículas de alumina, e os grãos reativos de microsilica. Essa reação alterou a composição química local para alguma região na linha que une  $SiO_2$  e  $Na_2O.11Al_2O_3$  no diagrama ternário  $Al_2O_3-Na_2O-SiO_2$  (Figura 5.1.1.3).

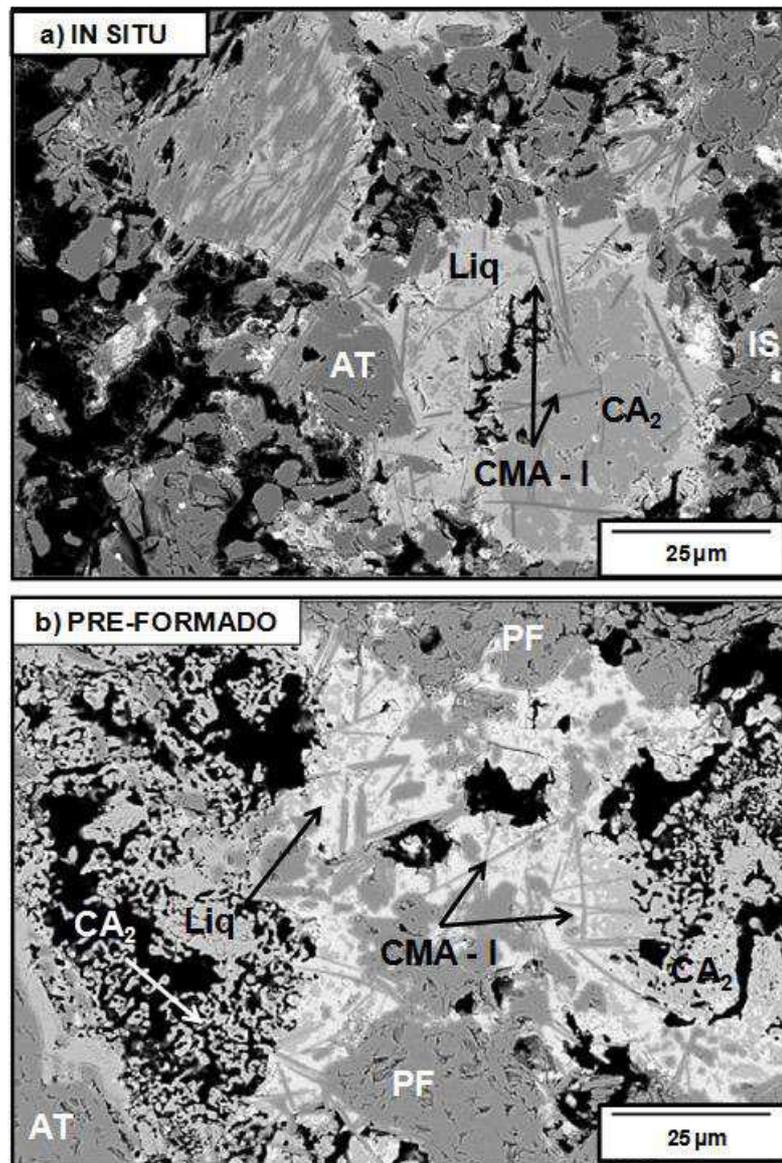


Figura 5.1.1.2. Microestrutura dos concretos (a) espinelizados *in situ* e (b) contendo espinelio pré-formado após tratamento térmico a 1300°C por 5 horas, destacando a presença de cristais de CMA-I. AT = Alumina tabular; IS = espinelio *in situ*; e PF = espinelio pré-formado.

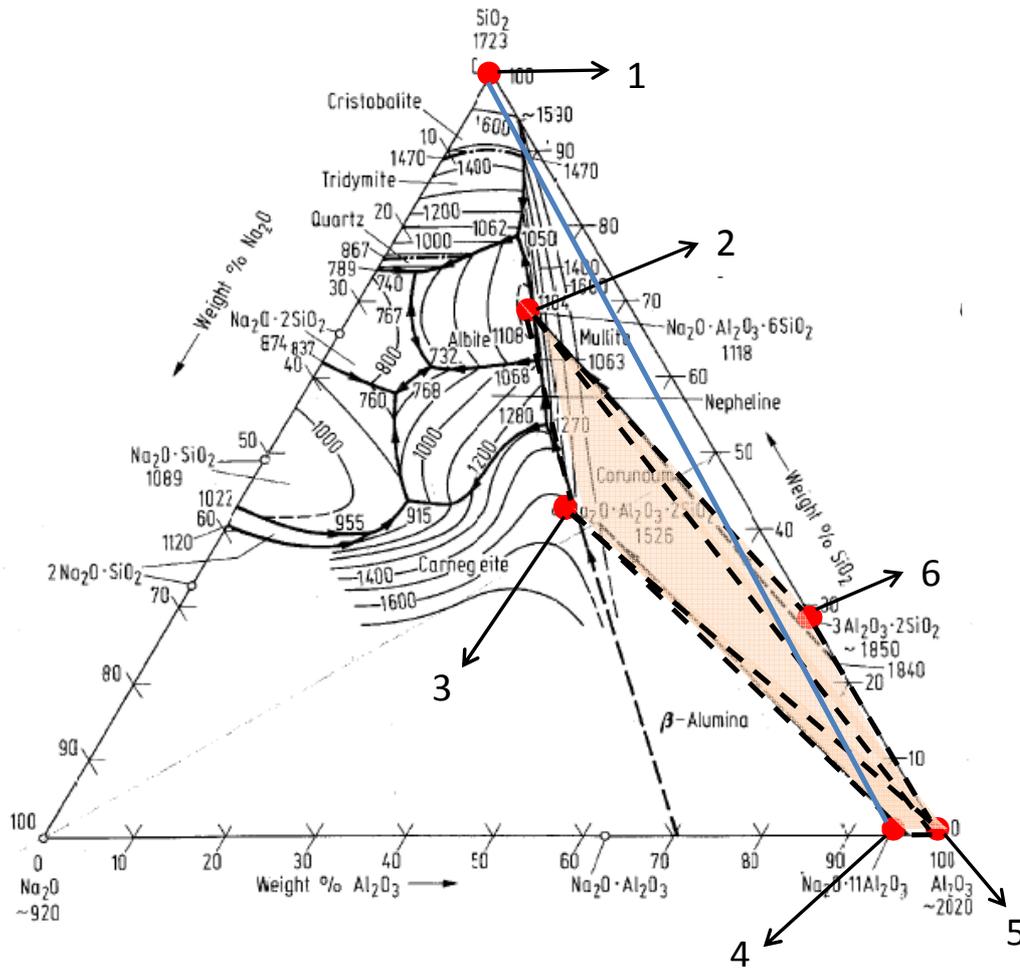


Figura 5.1.1.3. Diagrama ternário  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-SiO}_2$  (1). Os pontos vermelhos representam: 1)  $\text{SiO}_2$ ; 2)  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$  (albite); 3)  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  (nefelina), 4)  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\beta$ -Alumina); 5)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; and 6)  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  (mulita). [98]

Considerando a razão Na/Si medida por EDS da região captada pela micrografia da Figura 5.1.1.2, a composição local nas áreas de interação entre  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Na}_2\text{O}$  estava localizada provavelmente em um dos triângulos de compatibilidade coloridos na Figura 5.1.1.3. Assim, se apenas pequenas quantidades de  $\text{SiO}_2$  estão presentes no domínio local, então  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  (3) -  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$  (4) -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (5) estarão presentes em equilíbrio a  $1000^\circ\text{C}$ . O aumento o teor de  $\text{SiO}_2$  irá deslocar a composição para cima na linha  $\text{SiO}_2$ - $\beta$ -Alumina, levando à estabilização de  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$  (2)

-  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  (3) -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (5) e  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$  (2) -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (5) -  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  (6), sequencialmente. De acordo com o diagrama, a razão Na/Si também define a temperatura de aparecimento de líquido do sistema. Para composições com baixo teor de  $\text{SiO}_2$  localizadas no triângulo 3-4-5, a fusão acontece a aproximadamente  $1460^\circ\text{C}$ . Analogamente,  $1100^\circ\text{C}$  é o ponto de fusão para o triângulo 2-3-5 e  $1300^\circ\text{C}$  para o 2-5-6. Como a composição local varia através da microestrutura, todas essas possibilidades são possíveis, sugerindo que o líquido na matriz do concreto pode certamente estar presente em algumas regiões a temperaturas tão baixas quanto  $1100^\circ\text{C}$ .

Em contato com outros domínios, esse primeiro líquido dissolve alguns compostos, tais como o  $\text{CA}_2$ , e se enriquece em  $\text{CaO}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , alterando sua composição para aquela detectada na Figura 5.1.1.2. A Figura 5.1.1.4 apresenta a superfície de liquidus no sub-sistema  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  -  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  -  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  -  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , gerada a partir do sistema quaternário  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$ - $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{SiO}_2$  [98], confirmando a existência de relações peritéticas que podem resultar na presença de líquido a baixa temperatura ( $1175^\circ\text{C}$ ).

A presença de cristais no formato de plaquetas se precipitando do líquido pode também ser observada na Figura 5.1.1.2. De acordo com as análises de EDS, esses cristais são compostos por  $\text{CaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$  ( $\text{CM}_2\text{A}_8$ ), que é uma fase do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$ - $\text{MgO}$  primeiramente estudada por Göbbels *et al* [99] e Iyi *et al* [100], juntamente com o  $\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Al}_{28}\text{O}_{46}$  ( $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ ). Essas fases serão denotadas a partir daqui como CMA-I e CMA-II, respectivamente. Esses autores identificaram que em compostos cerâmicos contendo  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a geração de  $\text{CA}_6$  está diretamente relacionada com a presença de CMA-I e CMA-II. Posteriormente, De Aza e colaboradores [101] confirmaram que o hexaluminato de cálcio é de fato gerado por meio de uma reação indireta envolvendo primeiramente a decomposição de CMA-I em CMA-II, MA ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) e líquido. Depois disso, em temperaturas um pouco mais elevadas, o CMA-II se funde incongruentemente, dando origem ao  $\text{CA}_6$  + MA + líquido, sugerindo que a formação de  $\text{CA}_6$  é necessariamente precedida pelas fases CMA e suas conseqüentes reações de decomposição. A localização dessas

duas importantes fases no diagrama ternário  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$  é destacada na Figura 5.1.1.5 [98].

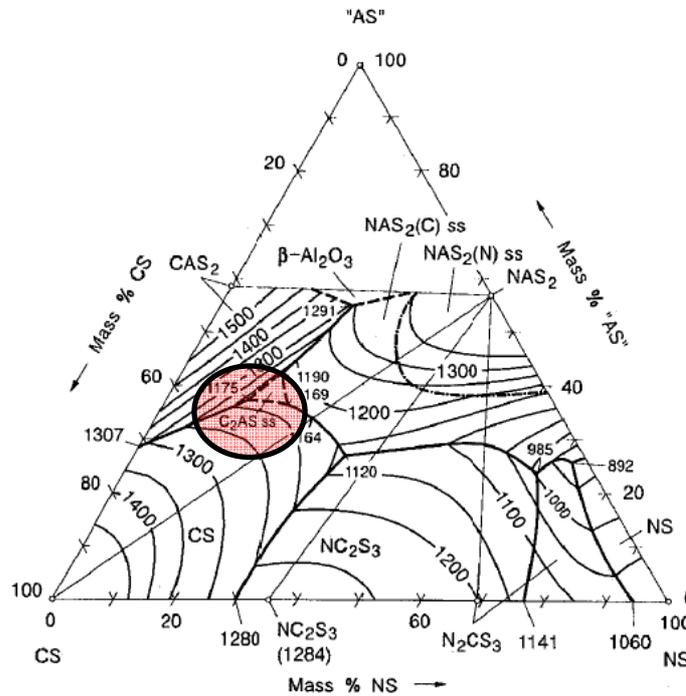


Figura 5.1.1.4. Superfície liquidus no subsistema  $\text{CaO.SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O.SiO}_2 - \text{CaO.Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O.Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$  (corte do diagrama quaternário  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Na}_2\text{O-SiO}_2$ ) [98], destacando as relações peritéticas que podem levar à formação de líquido a temperaturas relativamente baixas ( $1175^\circ\text{C}$ ).

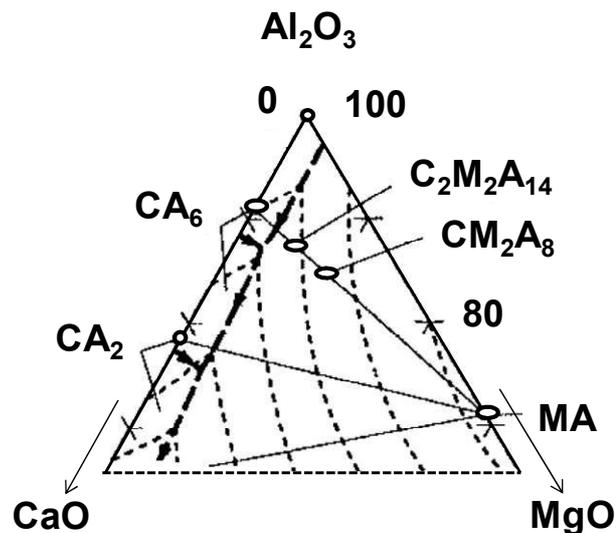


Figura 5.1.1.5. Porção rica em alumina do diagrama ternário  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ , destacando as localizações das fases CMA-I ( $\text{CM}_2\text{A}_8$ ) e CMA-II ( $\text{C}_2\text{M}_2\text{A}_{14}$ ) [98].

A precipitação preferencial de CMA-I no lugar do  $CA_6$  deve-se principalmente pela presença de MgO no sistema. Nos concretos aqui estudados, a magnésia foi incorporada no líquido por meio da dissolução dos cristais de espinélio, como observado na Figura 5.1.1.2. Adicionalmente, a precipitação das fases CMA na presença de MgO também se mostrou termodinamicamente mais favorável. A Figura 5.1.1.6 apresenta os resultados de simulações termodinâmicas computacionais calculados com a composição química média das imagens da Figura 5.1.2.2 (medida por EDS) como valores de entrada.

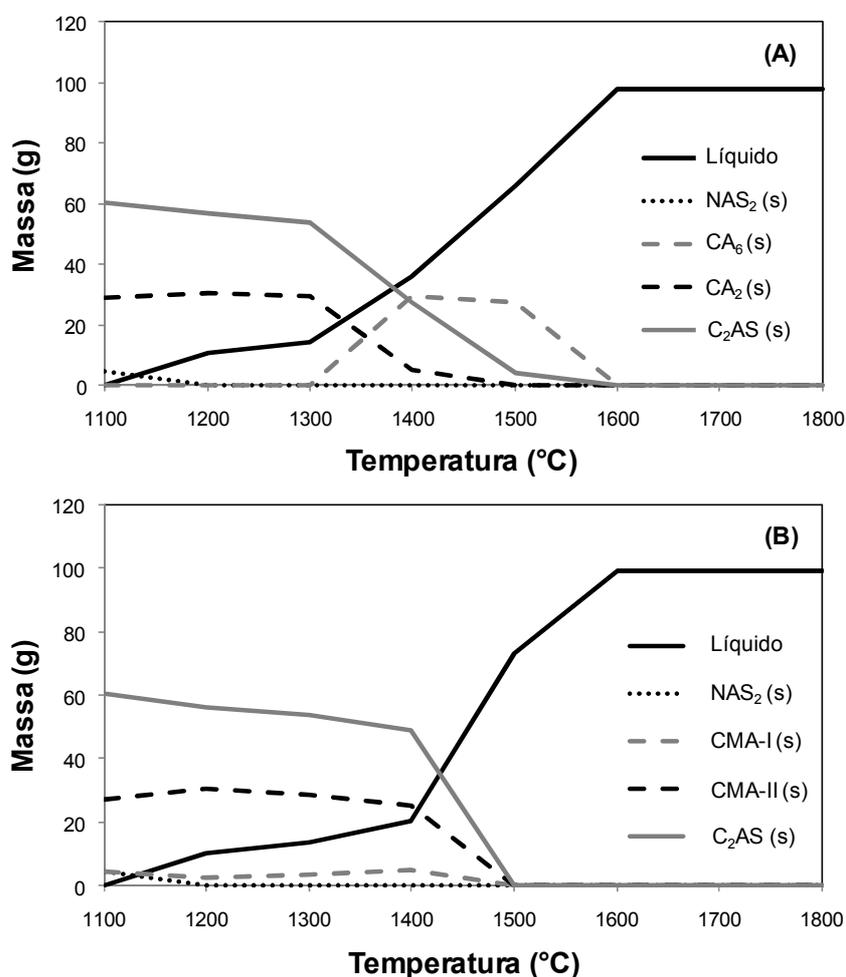


Figura 5.1.1.6. Resultados das simulações termodinâmicas, contendo as fases previstas entre 1100 e 1800°C para a composição química média obtida por EDS nas micrografias da Figura 5.1.2.2. O gráfico (A) desconsidera a presença de MgO, enquanto o gráfico (B) considera a presença deste composto.

Na ausência de MgO (Figura A), os aluminatos de cálcio ( $CA_2$  e  $CA_6$ ) são previstas em condições de equilíbrio, juntamente com a guelenita ( $C_2AS$ ) e a nefelina ( $NAS_2$ ). Entretanto, quando uma quantidade pequena de MgO (2%-p) foi considerada presente no sistema, as fases CMA-I e CMA-II substituíram esses aluminatos de cálcio nos resultados, destacando, portanto, sua maior estabilidade.

Como detectado nas imagens de MEV da Figura 5.1.1.2, os cristais de CMA-I apresentaram uma morfologia muito similar a do  $CA_6$ . De acordo com a literatura [102], o  $CA_6$  e todos os compostos cuja composição é expressa pela fórmula genérica  $A^{2+}B^{3+}_{12}O_{19}$  se caracterizam por uma estrutura cristalina do tipo magnetoplumbita. Essa estrutura, ilustrada na Figura 5.1.1.7 [102], é hexagonal e explica o usual crescimento de grão anormal do  $CA_6$  em uma única direção. O  $CM_2A_8$  e o  $C_2M_2A_{14}$  são compostos por estruturas mais complexas que a magnetoplumbita [100]. A estrutura de ambas as fases são formadas por um empilhamento de unidades M (de magnetoplumbita) e S (espinélio), gerando uma sequência em camadas. A diferença entre elas expressa como as unidades M e S estão arranjadas no cristal.

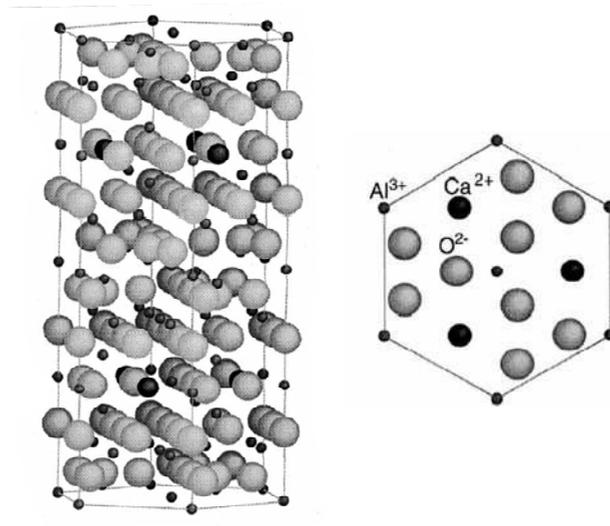
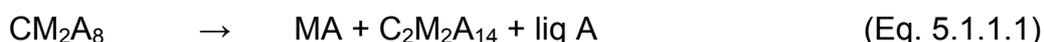


Figura 5.1.1.7. Estrutura cristalina do tipo *magnetoplumbite*, tipicamente encontrada em compostos com a composição química expressa por  $A^{2+}B^{3+}_{12}O_{19}$  [102].

As características cristalográficas das fases são importantes, pois elas ajudam a entender porque o CMA-I e o CMA-II estão localizados exatamente na linha que une o espinélio MA e o CA<sub>6</sub> no diagrama ternário da Figura 5.1.1.5. As três fases, CMA-I, CMA-II e CA<sub>6</sub>, diferem-se apenas pelo número de camadas do tipo S, que são intercaladas na estrutura original do CA<sub>6</sub>. A inclusão de um maior número de camadas do tipo S na estrutura M original é equivalente a mover-se nessa linha do CA<sub>6</sub> em direção ao MA, indicando mais uma vez que a transição de uma fase a outra é de fato favorável.

Os resultados e observações obtidos até o momento claramente sustentam a sequência de reações proposta por De Aza *et al* (4):



onde a composição do liq A é 80 %-p Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 14,5 %-p CaO e 5,5 %-p MgO e do líq B é 81,2 %-p Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 12,5 %-p CaO and 6,3 %-p MgO. Além disso, foi demonstrado que o CMA-II é somente uma fase de transição que atua na decomposição do CMA-I em CA<sub>6</sub> e que pode ser a razão pela qual ele não foi detectado a 1300°C. A Figura 5.1.1.8 apresenta uma região de maior resolução da microestrutura dos concretos contendo somente espinélio *in situ* ou somente espinélio pré-formado após queima a 1500°C. As imagens foram obtidas em regiões de maior presença de CA<sub>6</sub>, onde as análises pontuais de EDS possibilitaram identificar em ambos os materiais a presença de cristais de CMA-II na vizinhança dos grãos de CA<sub>6</sub>. Esse resultado indica que a Eq. 5.1.1.2 ainda não havia se completado após cinco horas de tratamento térmico e confirma a atuação do CMA-II como fase de transição.

Vale destacar também que a temperatura de decomposição das fases CMA em sistemas puros são próximas a 1850°C, que é uma temperatura bem mais elevada que a máxima na qual os concretos foram tratados termicamente. No entanto, de acordo com os resultados de EDS, os cristais tanto de CMA-I na Figura 5.1.1.2 como os de CMA-II na Figura 5.1.1.8 não apresentaram uma composição química estequiométrica, devido à presença de certa quantidade

de óxidos de sódio e silício. Essas impurezas expandiram o campo de estabilidade das fases CMA e, conseqüentemente, abaixaram suas temperaturas de reação e fusão.

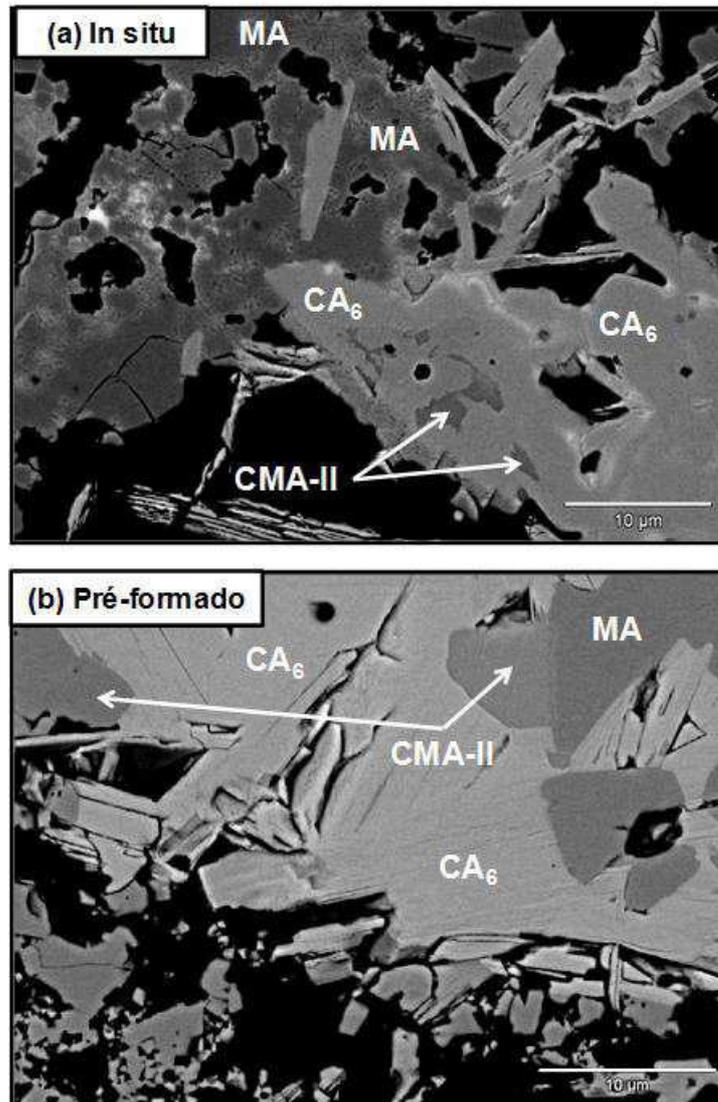


Figura 5.1.1.8. Microestrutura dos concretos (a) espinelizados *in situ* e (b) contendo espinelio pré-formado após tratamento térmico a 1500°C por 5 horas, destacando a presença de CMA-II próximo aos cristais de CA<sub>6</sub>.

Apesar de confirmar que a reação de formação de CA<sub>6</sub> em concretos espinelizados é mais complexa do que a rota usualmente mencionada ( $CA_2 + Al_2O_3 \rightarrow CA_6$ ), a sequência proposta por De Aza aparentemente ocorre da

mesma forma para o concreto contendo espinélio pré-formado ou *in situ*. Ela, portanto, não seria suficiente para explicar o diferente padrão de distribuição de cristais de  $CA_6$  apresentado na Figura 5.1.1.1.

Como o mecanismo de formação de  $CA_6$  nesses refratários envolve a precipitação do precursor CMA-I, a sua distribuição na microestrutura é, desta forma, associada à localização prévia das fontes de MgO. Em concretos espinelizados *in situ*, a rápida difusão de íons  $Mg^{2+}$  leva à formação de espinélio por toda a microestrutura, incluindo as bordas dos agregados mais grossos de alumina tabular (esse aspecto pode ser visualizado na Figura 5.1.1.9, que apresenta a distribuição de fases do concreto espinelizado *in situ* após queima a  $1300^\circ C$ ).

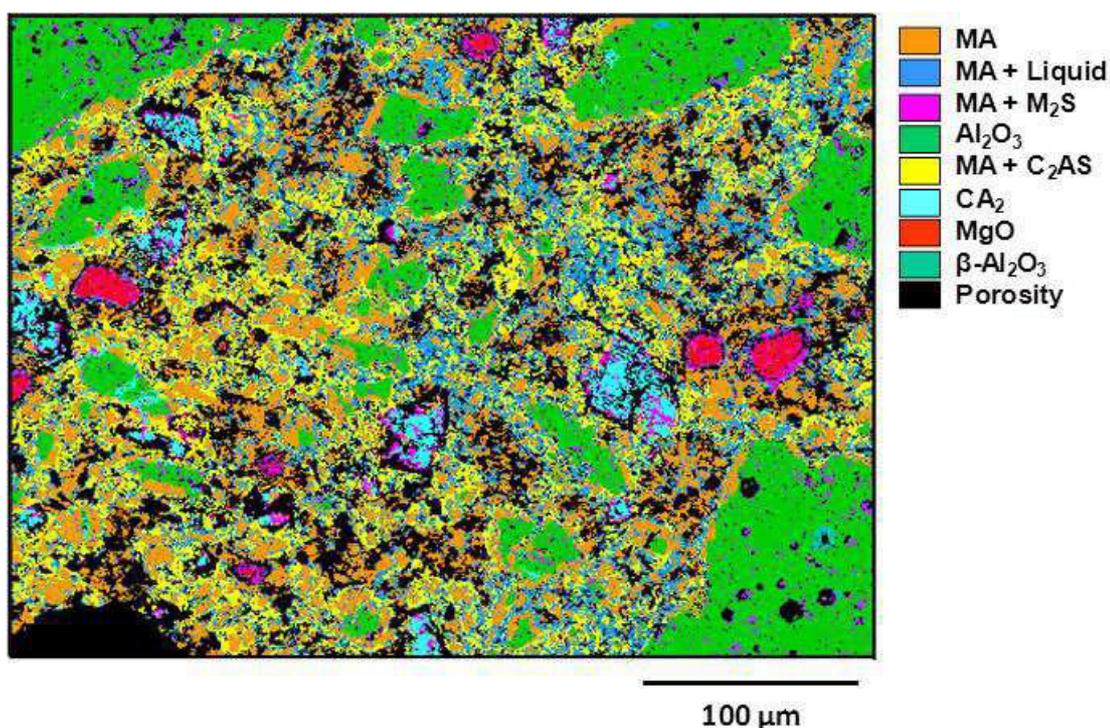


Figura 5.1.1.9. Microestrutura do concreto contendo espinélio pré-formado após queima a  $1300^\circ C$  por 5 horas, onde cores distintas foram utilizadas para destacar as diferentes fases. A fase espinélio (MA) em laranja pode ser facilmente encontrada espalhada por toda a microestrutura.

Assim, a distribuição mais ampla de  $CA_6$  nesse concreto está relacionada à distribuição prévia de espinélio *in situ*, que é a fonte de MgO para as reações mencionadas acima. Por outro lado, para os concretos pré-espinelizados, grãos sintéticos de espinélio foram adicionados na matriz e, conseqüentemente, a formação de  $CA_6$  seguiu o mesmo padrão de distribuição.

### **5.1.2. A relação entre microestrutura e corrosão em concretos contendo espinélio**

Para analisar os efeitos dos diferentes aspectos microestruturais citados na sessão acima na resistência à corrosão dos concretos avaliados, micrografias das amostras corroídas foram obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura (Figura 5.1.2.1). Baseado nessas imagens, o papel significativo das distintas localizações dos cristais de  $CA_6$  na interação entre escória líquida e os agregados de alumina tabular pode ser observado.

De acordo com os estudos de Mori e colaboradores [34], o mecanismo de corrosão relacionado a este tipo de contato envolve reações iniciais entre  $Al_2O_3$  do refratário e CaO presente em alta concentração na escória (Tabela 4.1.5), levando à precipitação de fases de aluminato de cálcio. Portanto, dois mecanismos são propostos aqui para a corrosão dos agregados de concretos contendo diferentes métodos de incorporação de espinélio. No material contendo 21 %-p de espinélio *in situ*, os agregados de alumina tabular estavam em sua maioria cobertos por uma camada reagida de  $CA_6$ , como visto no tópico anterior. O resultado é a reação da escória com o  $CA_6$  e formação de uma camada secundária de  $CA_2$  como produto de reação. Segundo Braulio et al [93], a camada de  $CA_2$  é densa e compacta, protegendo os agregados de futuras infiltrações.

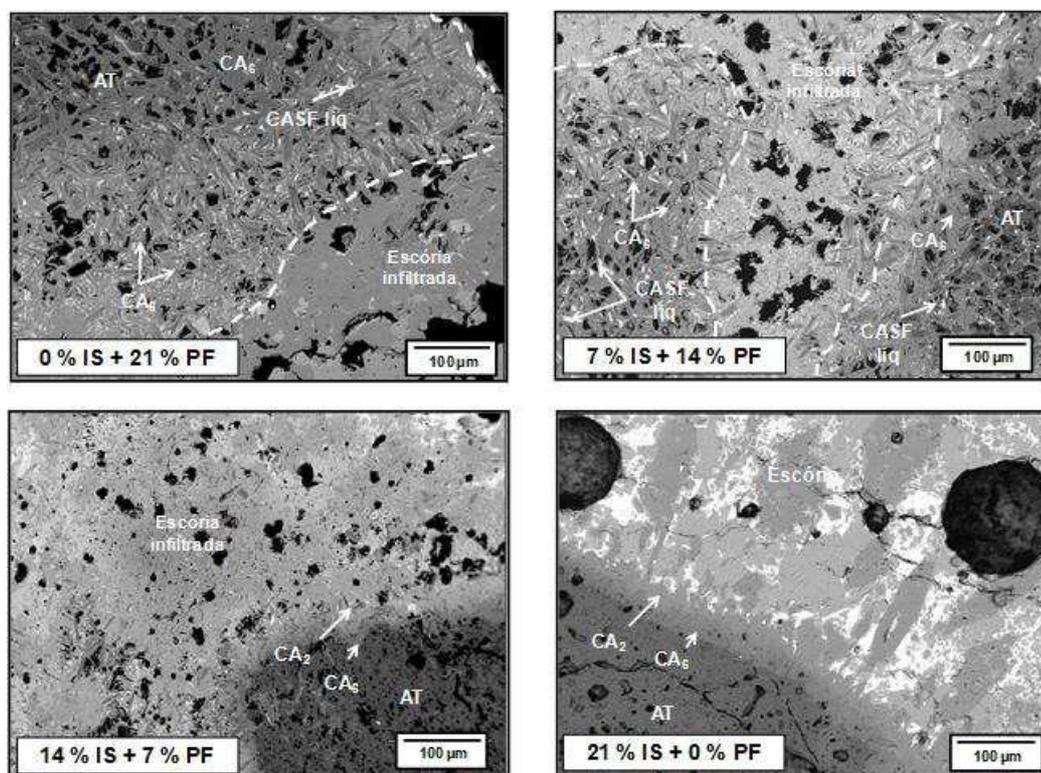
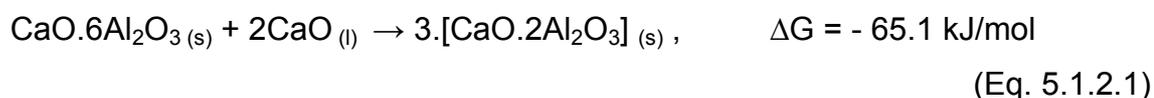
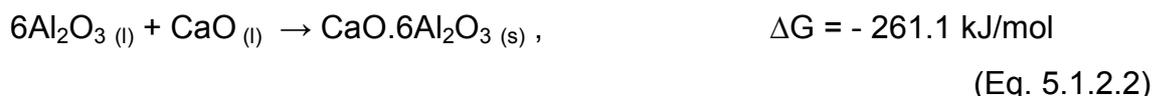


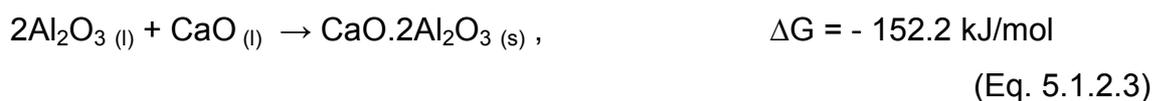
Figura 5.1.2.1. Microestrutura das amostras corroídas dos concretos contendo diferentes rotas de incorporação de espinélio, destacando as diferentes interações entre escória líquida e os agregados de alumina tabular (AT). As linhas tracejadas indicam os contornos originais dos agregados antes do ataque corrosivo.

De forma contrária, os agregados de alumina tabular dos concretos pré-espinelizados não contém uma camada de  $CA_6$  em sua borda. Portanto, quando a escória interage com esses agregados, um grande número de cristais de  $CA_6$  são formados, graças à alta disponibilidade de alumina no sistema refratário. As diferentes reações envolvendo a corrosão dos agregados de alumina nos dois sistemas e os valores de energia livre de formação associado a cada uma delas são descritas nas Equações 5.1.2.1 e 5.1.2.2, respectivamente [103]:





De acordo com a termodinâmica, as duas reações são possíveis já que os valores de  $\Delta G$  são negativos, validando, assim, os mecanismos de corrosão propostos acima. Vale ressaltar que a formação de uma camada de  $\text{CA}_2$  nos concretos com maiores teores de espinélio *in situ* somente ocorreu devido à ausência de alumina disponível para reação na superfície dos agregados. Na ausência de uma área pré-reagida envolta desses grãos grossos, a dissolução de alumina e a precipitação de cristais de  $\text{CA}_6$  seria mais favorável ( $\Delta G$  na Equação 5.1.2.2 é mais negativo que o da Equação 5.1.2.1). Além disso, os valores da energia livre de Gibbs podem também ser usados para explicar porque o  $\text{CA}_6$  (e não o  $\text{CA}_2$ ) foi o produto de reação entre o líquido rico em CaO e o agregado aluminoso. Comparando-se a Equação 5.1.2.2 (precipitação de  $\text{CA}_6$ ) e a Equação 5.1.2.3 (precipitação de  $\text{CA}_2$ ), nota-se que o  $\Delta G$  da primeira é menor que o da segunda reação e, por isso, o hexaluminato de cálcio é o produto preferencial detectado na microestrutura corroída dos concretos contendo espinélio pré-formado da Figura 5.1.2.1.



Em relação ao  $\text{CA}_6$ , seus cristais são caracterizados por uma estrutura anisotrópica [102] e apresentam usualmente um crescimento de grão unidirecional. Como consequência, a formação dessa fase é acompanhada por uma expansão volumétrica significativa ( $\Delta V = 3.01\%$ ) que resultaram em trincas nos agregados do concreto 0% IS + 21% PF e abriram caminhos para futuros ciclos de penetração e reação química. Por essa razão, na Figura 5.1.2.1, os agregados dos concretos com maior teor de espinélio pré-formado estavam totalmente reagidos e encobertos por cristais de  $\text{CA}_6$ . Dessa forma, apesar da menor porosidade desse material anteriormente ao ataque de escória (Tabela

5.1.1), esta aumentou drasticamente durante o experimento devido à excessiva formação de  $CA_6$ , reduzindo assim o desempenho do refratário.

A infiltração física de líquido através das trincas geradas nos agregadas é apresentada na Figura 5.1.2.2, enquanto a Figura 5.1.2.3 mostra em detalhes a alta concentração de  $CA_6$  no concreto contendo espinélio pré-formado, destacando a presença intergranular de guelenita e fase vítrea, que formavam parte do líquido remanescente após a precipitação de  $CA_6$ .

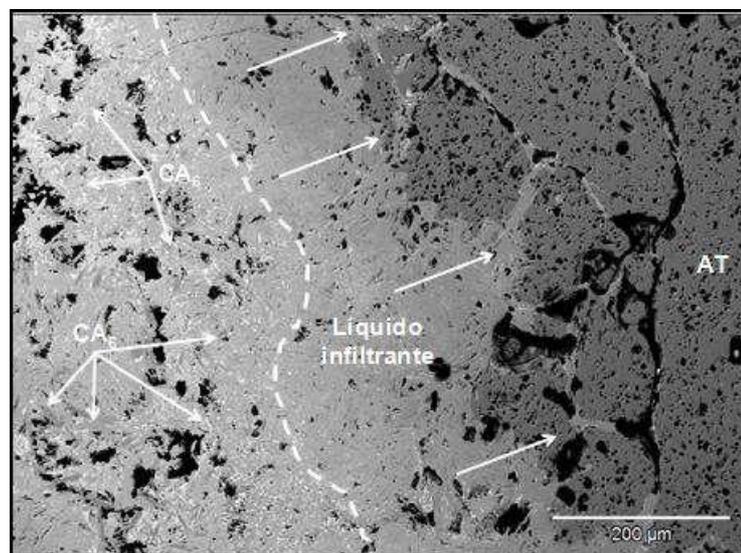


Figura 5.1.2.2. Corrosão do agregado de alumina tabular no concreto 0% IS + 21%PF, destacando a infiltração de escória através das trincas geradas como resultado da formação excessiva de  $CA_6$ . A linha tracejada indica o contorno original do agregado.

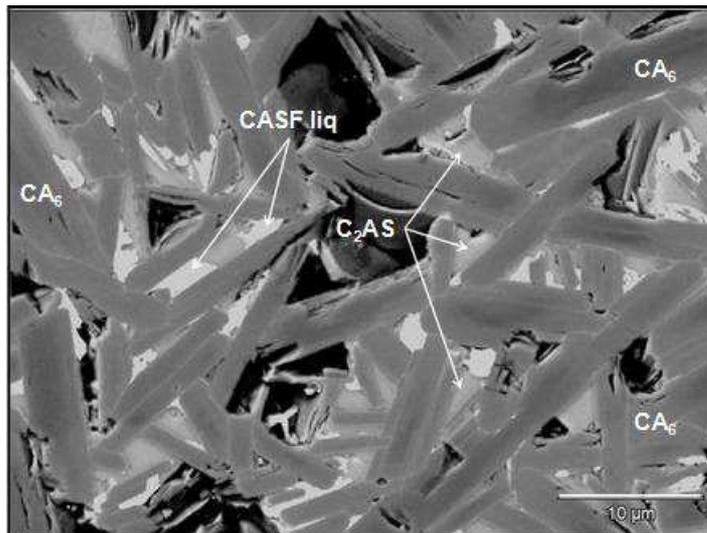


Figura 5.1.2.3. Imagem detalhada da área com alta concentração de  $CA_6$  na amostra corroída do concreto 0 % IS + 21% PF.

Situações intermediárias foram identificadas para os concretos contendo tanto espinélio *in situ* quando pré-formado. Devido ao maior teor de espinélio *in situ*, o comportamento do concreto 14% IS + 7% PF foi mais próximo ao 21% IS + 0% PF. Da mesma forma, as características do material 7% IS + 14% PF foram similares ao do concreto com 21% de espinélio pré-formado.

A Figura 5.1.2.4 apresenta micrografias da matriz dos concretos contendo somente espinélio *in situ* ou somente espinélio pré-formado após o ataque corrosivo da escória. A avaliação da corrosão da matriz dos dois concretos intermediários não será apresentada, pois, assim como no caso dos agregados, o comportamento é ditado pela presença majoritária de um dos tipos de espinélio.

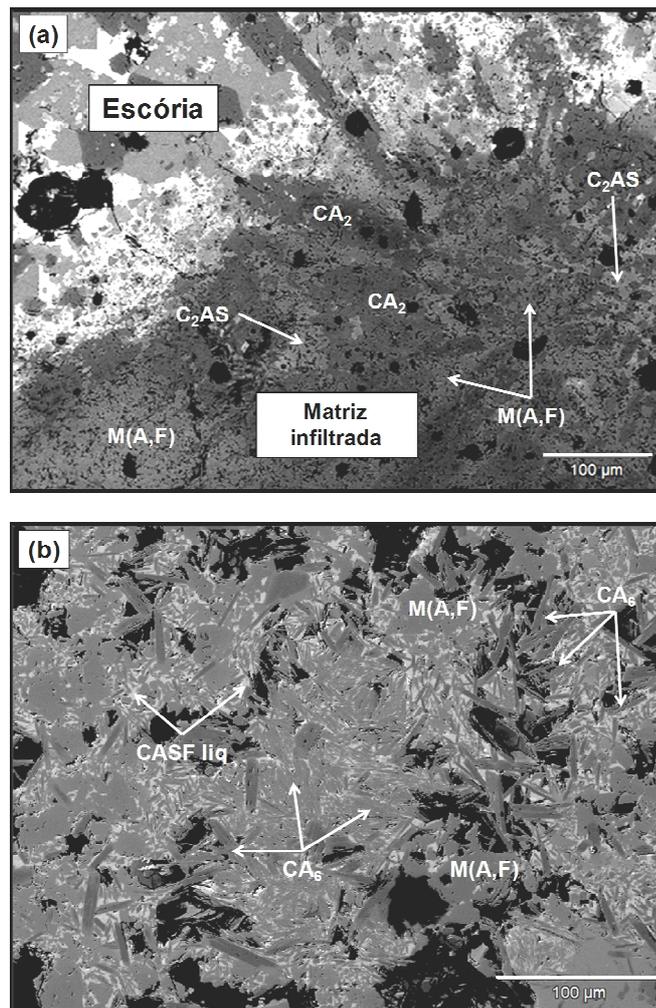


Figura 5.1.2.4. Matriz infiltrada dos concretos (a) 21% IS + 0% PF e (b) 0% IS + 21% PF.  $CA_2$  foi o a fase formada majoritariamente em (a), enquanto  $CA_6$  foi predominante em (b). M(A,F): espinélio de magnésia-alumina com alto teor de óxidos de ferro e manganês em solução sólida.

O principal produto da interação entre escória e a matriz do refratário foi novamente o  $CA_2$  para o concreto espinelizado *in situ* (Figura 5.1.2.4 A). A dissolução de alumina do refratário para o líquido durante a corrosão foi baixa para esse material, devido tanto à camada protetora de  $CA_6$  antes do experimento quanto ao fato da matriz não apresentar virtualmente alumina livre (a 1500°C, a matriz é composta por espinélio *in situ* e  $CA_6$ ). A consequência é o consumo de CaO da escória para a precipitação de  $CA_2$ .

Adicionalmente, identificou-se cristais de espinélio contendo uma alta concentração de ferro (25-30 %-p) e manganês (2-3 %-p) incorporados em sua estrutura, indicando o excelente papel dessa fase como aprisionadores de íons. Após o consumo de um alto teor de CaO e óxido de ferro da escória para promover as reações descritas acima, a composição da escória ficou mais rica em SiO<sub>2</sub> e se cristalizou em C<sub>2</sub>AS.

Na Figura 5.1.2.4 A, a formação de CA<sub>2</sub> não foi detectada e o CA<sub>6</sub> foi novamente o principal produto de reação, devido ao maior consumo de alumina proveniente da corrosão dos agregados. Adicionalmente, a disponibilidade de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no concreto 0%IS +21% PF era maior, uma vez que não houve formação de espinélio *in situ* durante o tratamento térmico. Assim como nos agregados, o trincamento resultante da precipitação de um teor excessivo de agulhas de hexaluminato de cálcio aumentou o grau de penetração.

Um alto teor de íons de ferro também foi encontrado na estrutura do espinélio na matriz reagida desse concreto, o que indica que tanto o espinélio *in situ* quanto o pré-formado atuaram eficientemente no aprisionamento de íons deletérios da escória. Assim, a melhor resistência à corrosão por escória básica usualmente obtida em concretos espinelizados *in situ* e, conseqüentemente, seu maior tempo de campanha quando comparados àqueles contendo espinélio pré-formado não estão diretamente relacionados às propriedades físicas e químicas dessa fase. A maior diferença entre os dois tipos de incorporação de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> situa-se na forma como cada um influencia o desenvolvimento microestrutural do refratário durante o tratamento térmico. Como observado, por afetar estritamente a reação de formação de CA<sub>6</sub>, a presença prévia de espinélio *in situ* distribuída por toda a microestrutura garantiu uma conseqüente distribuição adequada de cristais de CA<sub>6</sub>. Ao contato e reagir com a escória, estes cristais levaram à formação de camadas densas de CA<sub>2</sub>, suprimindo a infiltração do líquido e exemplificando como uma propriedade importante pode ser otimizada por meio da correta engenharia de microestrutura dos materiais.

Dessa forma, o aumento no desempenho de concretos pré-espinelizados e a obtenção de valores de resistência à corrosão tão

satisfatórios quanto os de materiais contendo espinélio *in situ* só pode ser almejada com uma alteração em sua configuração microestrutural. Considerando a formulação do concreto alumina-espinélio (PF) presente na Tabela 4.1.1, duas possíveis alterações de composição podem ser realizadas a fim de se atingir esse objetivo: a remoção de microsilica ou o uso de um ligante alternativo. Esses dois aspectos serão discutidos nos próximos tópicos.

## **5.2. O aumento da resistência à corrosão de concretos alumina-espinélio por meio do desenho da microestrutura**

### **5.2.1. Microsílica**

Como visto no tópico anterior, a microestrutura dos concretos espinelizados *in situ* ligados por cimento de aluminato de cálcio é favorável para o contato com escória básica de aciaria, garantindo ao material excelente resistência à corrosão e à penetração. Para as mesmas condições de processamento, entretanto, os concretos contendo espinélio pré-formado apresentam um pior desempenho, uma vez que seu desenvolvimento microestrutural é significativamente afetado pela rota de incorporação de espinélio. Para aumentar a resistência à corrosão desses materiais, faz-se necessário modelar uma microestrutura favorável por meio da alteração de alguns componentes essenciais, como é o caso da microsilica.

A Figura 5.2.1.1 apresenta a seção transversal do concreto contendo 0 e 1%-p de microsilica (Tabela 4.1.2) após o ensaio de corrosão por 2 horas a 1500°C (utilizou-se a mesma escória da Tabela 4.1.5), onde observa-se claramente que a presença dessa matéria-prima reduz o desempenho química do material e ocasiona valores mais altos de índice de corrosão.

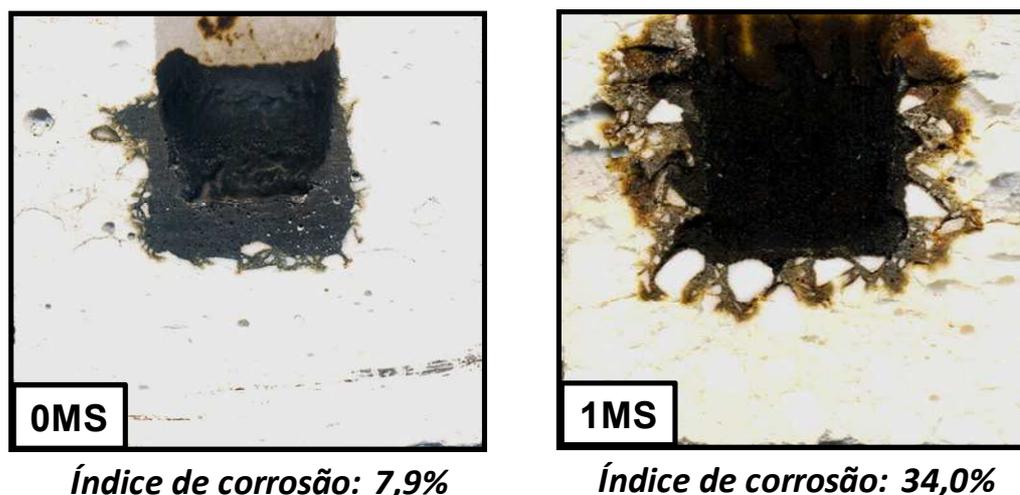


Figura 5.2.1.1. Seção transversal e índice de corrosão do concreto alumina-espínélio contendo 0 e 1 %-p de microsílca após o ensaio de corrosão por 2h a 1500°C

Como já mencionado, a corrosão de concretos refratários espínelizados depende fortemente de seus aspectos microestruturais antes do ataque de escória. Assim sendo, a Figura 5.2.1.2 mostra imagens de MEV do concreto pré-espínelizado com e sem microsílca após queima a 1500°C por 5 horas. Na presença de sílica, foi observado no tópico anterior que a formação de  $CA_6$  nesse concreto se dá basicamente em sua matriz. De forma contrária, nos concretos sem microsílca a matriz é composta apenas por grãos de espínélio e uma alta concentração de cristais de  $CA_6$  nas bordas dos agregados grossos de alumina tabular.

As razões que levam à formação de  $CA_6$  somente na matriz do concreto contendo microsílca foram discutidas na seção 5.1.1 e estão relacionadas à distribuição prévia de espínélio pré-formado apenas na matriz. Esses grãos são dissolvidos pelo líquido presente na estrutura em temperaturas mais baixas, levando à formação primária de CMA-I e, posteriormente, à geração das agulhas de  $CA_6$ . Na ausência de sílica, no entanto, o líquido que governa esse mecanismo de reação não se mostra presente nessas temperaturas mais baixas. Conseqüentemente, como o espínélio não participa da reação, os cristais de hexaluminato de cálcio foram formados como resultado da reação

simples entre  $CA_2$  (originado pelas sucessivas desidratações das fases do CAC) e os agregados de alumina tabular.

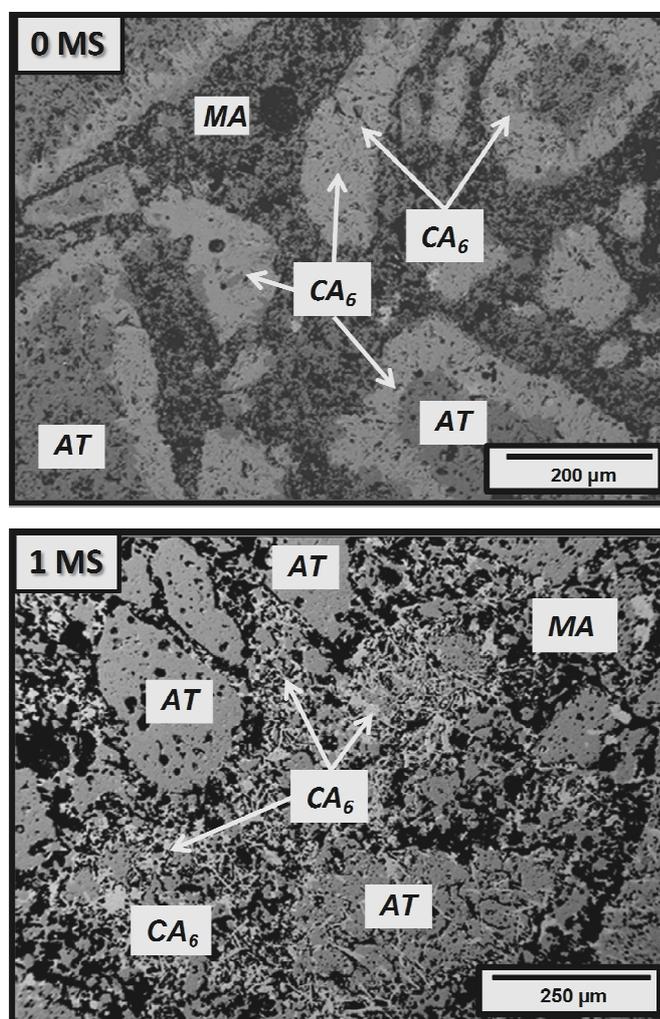


Figura 5.2.1.2. Microestrutura do concreto alumina-espínélio com 0 e 1%-p de microsilica após queima por 5 horas 1500°C. AT: Alumina tabular e MA: espínélio de magnésia-alumina.

A reação preferencial com os agregados ocorreu devido à maior concentração de  $Na-\beta-Al_2O_3$  nesses grãos mais grosseiros. A alumina beta apresenta a mesma estrutura cristalina do  $CA_6$  [104] e, portanto, pode facilmente se tornar  $Na-CA_6$  pela simples incorporação de íons  $CA^{2+}$  como solução sólida. Os resultados de mapeamento de elementos por EDS apresentados na Figura 5.2.1.3 para uma micrografia do concreto alumina-

espinélio sem microsilica demonstram claramente a alta concentração de sódio nos cristais de  $CA_6$  formados nos agregados de alumina tabular, confirmando a existência de mecanismos distintos de formação de  $CA_6$  na presença ou ausência de microsilica.

Como mostra a Figura 5.2.1.4, essa diferença microestrutural atua de forma relevante na resistência à corrosão do material. Quando recoberto por cristais de  $CA_6$ , os agregados de alumina tabular reagem com a escória rica em CaO e geram uma camada densa de  $CA_2$  como produto de dissolução indireta na interface. Essa camada compacta atua como barreira protetora contra futuras infiltrações, promovendo um excelente índice de corrosão para o concreto sem microsilica. De forma contrária, como explicado anteriormente, a ausência de  $CA_6$  nos agregados de alumina do concreto com microsilica geram consequências negativas durante o contato com a escória: o trincamento por formação excessiva de  $CA_6$  como produto de reação e ciclos sucessivos de penetração e reação.

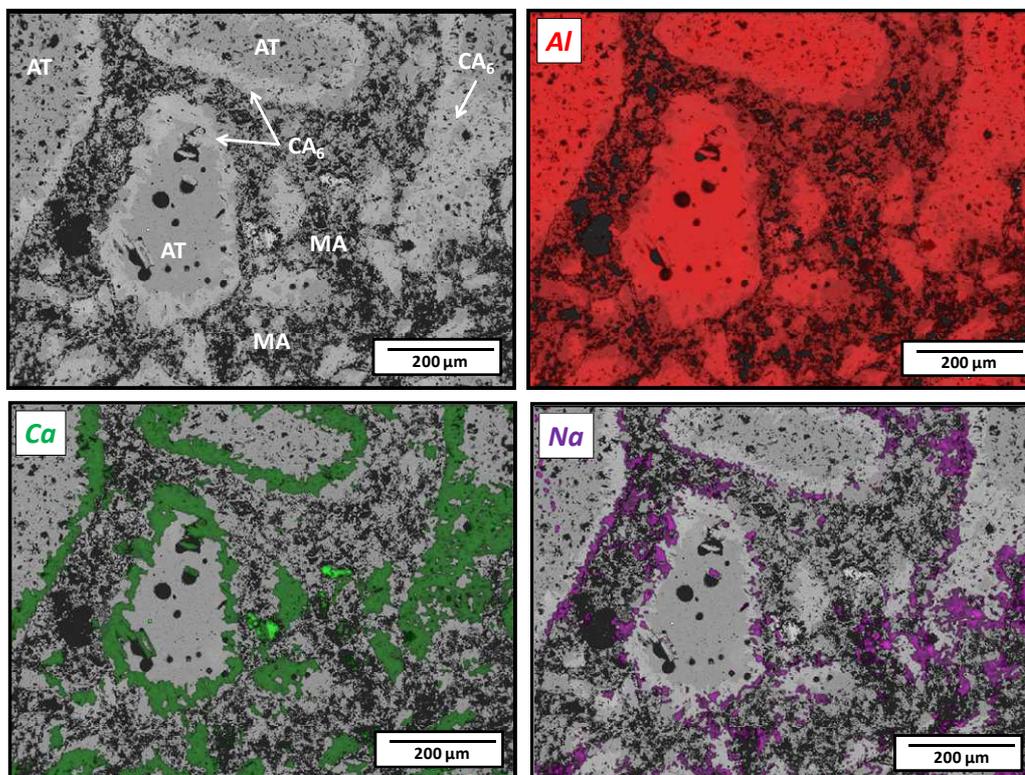


Figura 5.2.1.3. Mapeamento de elementos por EDS da micrografia do concreto alumina-espinélio sem microsilica após queima por 5 horas a 1500°C.

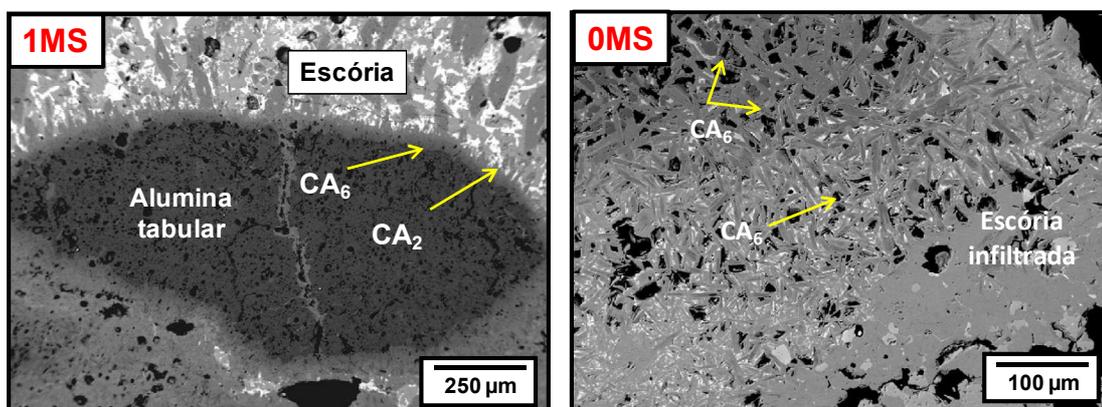


Figura 5.2.1.4. Microestrutura das amostras do concreto alumina-espínélio após o ataque corrosivo, destacando as diferentes interações entre a escória líquida e os agregados de alumina tabular, de acordo com o teor de microsilica (0 ou 1%-p).

Adicionalmente, a presença de microsilica também afetou dois outros parâmetros importantes na avaliação da resistência à corrosão: a composição química do líquido e as propriedades físicas. Em relação ao primeiro aspecto, o principal impacto da microsilica no desenvolvimento microestrutural de concretos espinelizados ligados por CAC é a geração de líquido a altas temperaturas. Por meio de micrografias de alta resolução do concreto alumina-espínélio com 1 %-p de microsilica, a Figura 5.2.1.5 destaca a presença deste líquido contendo  $\text{SiO}_2$  nas regiões intergranulares. De acordo com alguns estudos [26,34], durante o ataque corrosivo, o líquido previamente presente na estrutura do refratário é facilmente incorporado na escória, aumentando o teor de líquido infiltrando o material e reduzindo seu desempenho.

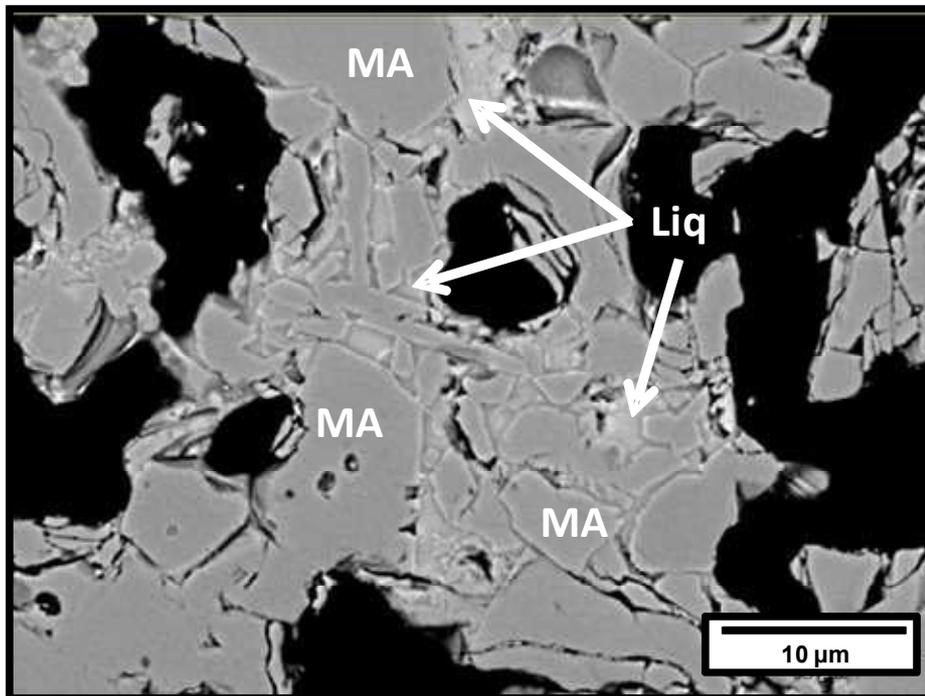


Figura 5.2.1.5. Microestrutura do concreto alumina-espínio com 1 %-p de microsílca após queima a 1500°C por 5 horas, destacando a presença de líquido intergranular. MA: espínio de magnésia-alumina.

A Figura 5.2.1.6 apresenta a distribuição de tamanho de poro da matriz do concreto pré-espínizado contendo 0 ou 1%-p de microsílca após queima a 1500°C/5h. O menor tamanho médio de poro do concreto sem SiO<sub>2</sub> se deve aos seguintes aspectos: ao reduzido crescimento de poro e grão, como consequência de um mecanismo de sinterização controlado por reações em estado sólido [105,106]; e a ausência de cristais aciculares de CA<sub>6</sub> na matriz, que usualmente levam à maior expansão e ao aumento da porosidade aparente e do tamanho médio de poro (2).

A maior quantidade de poros pequenos, a ausência de líquido previamente na matriz e principalmente a formação favorável de CA<sub>6</sub> nos agregados de alumina tabular dificultaram a penetração de escória no concreto alumina-espínio sem microsílca. Os resultados indicaram que apesar de induzir importantes vantagens, principalmente durante o processamento do material, a adição de microsílca para a produção de concretos pré-

espinelizados é um dos fatores que levam a seu baixo desempenho em contato com escórias de aciaria.

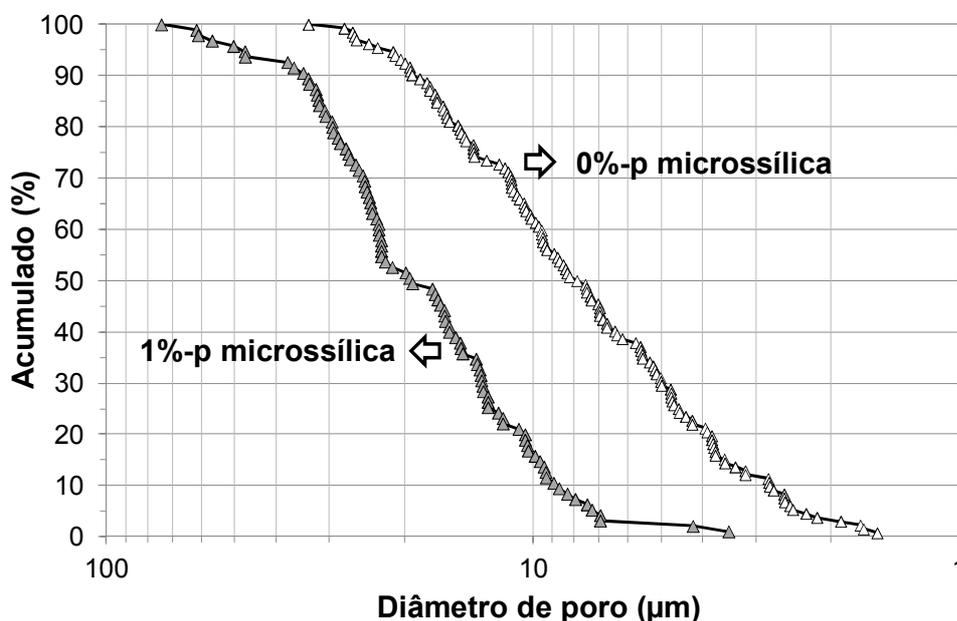


Figura 5.2.1.6. Distribuição de tamanho de poro da matriz do concreto contendo 0 ou 1%-p de microsilica após queima a 1500°C por 5 horas.

## 5.2.2. Ligantes alternativos

A remoção de microsilica da composição do concreto alumina-espinélio se mostrou como uma opção viável para aumentar a resistência à corrosão, uma vez que ela afeta toda a distribuição prévia de  $CA_6$  na microestrutura. No entanto, como a microsilica é essencial para garantir boas propriedades reológicas durante o processamento do material, o uso de um ligante alternativo se torna necessário quando se almeja melhores propriedades químicas do concreto com espinélio pré-formado.

A Figura 5.2.2.1 apresenta o perfil de corrosão e os respectivos índices de penetração e desgaste dos concretos alumina-espinélio contendo diferentes ligantes (Tabela 4.1.3) após os experimentos de corrosão. Como visto no tópico 5.1, a amostra ligada por cimento apresentou uma baixa resistência à corrosão, enquanto para os demais ligantes, observou-se a seguinte situação: o material contendo alumina hidratável também foi muito desgastado, porém

com menor índice de penetração; e o concreto a base de alumina coloidal quase não foi infiltrado e atingiu resultados tão bons quanto aqueles obtidos com concretos espinelizados *in situ*.

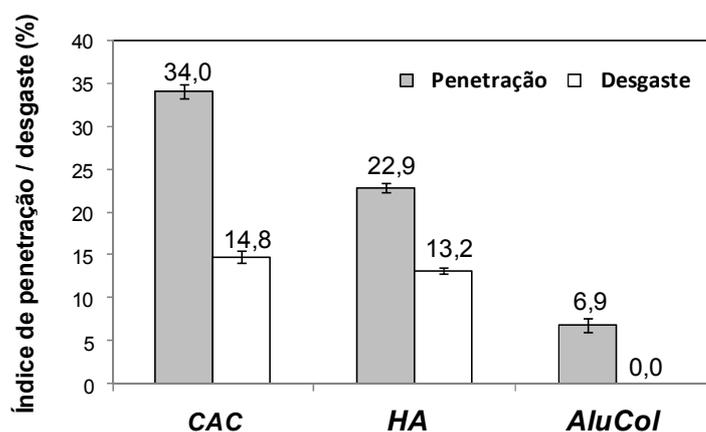
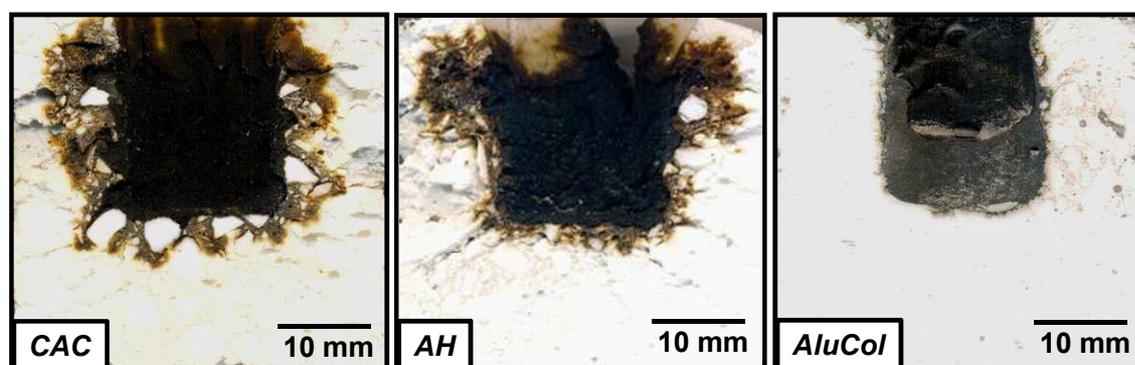


Figura 5.2.2.1. Perfil de corrosão e os respectivos índices de corrosão e desgaste do concreto alumina-espinélio contendo diferentes ligantes (CAC, alumina hidratável ou alumina coloidal) após os experimentos de corrosão a 1500°C por 2 horas.

Os mecanismos de corrosão desses materiais envolve reações iniciais entre fases ricas em alumina do refratário e a escória rica em CaO, de acordo principalmente com as equações 5.1.2.1, 5.1.2.2 e 5.1.2.3 apresentadas no tópico 5.1.2. A reação 5.1.2.1 só pode ocorrer nas composições contendo cimento, uma vez que  $CA_6$  é uma fase microestrutural esperada nesse sistema e, quando em contato com a escória, resulta na formação de camadas densa de  $CA_2$ . No entanto, mesmo nesse caso, a reação só ocorre em regiões onde a

disponibilidade de alumina livre é baixa. Quando possível, a dissolução de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na escória líquida e a precipitação de  $\text{CA}_6$  (reação 5.1.2.2) ou  $\text{CA}_2$  (reação 5.1.2.3) é termodinamicamente mais favorável (menor valor de  $\Delta G$ ).

Para melhor entender os mecanismos de corrosão para os concretos aqui avaliados baseando-se nas reações descritas acima, micrografias das áreas corroídas das amostras foram obtidas por MEV e são apresentadas na Figura 5.2.2.2, indicando de forma destacada a interação entre o líquido e os agregados de alumina tabular. Sem qualquer formação de  $\text{CA}_6$  na microestrutura durante o tratamento térmico prévio, as amostras AH e AluCol são mais propícias a serem corroídas pelas reação 5.1.2.2 (valor mais baixo de energia livre de Gibbs). Para o concreto ligado por CAC, a disponibilidade de alumina nos agregados para reação também é alta, pois os cristais de  $\text{CA}_6$  são gerados principalmente na matriz. Desse modo, como pode ser notado, o resultado obtido foi similar para os três casos: a formação excessiva de  $\text{CA}_6$  nos agregados como resultado da reação com a escória (reação 5.1.2.2).

Como as interações químicas entre as três amostras e a escória foram controladas pelo mesmo mecanismo, as diferenças observadas nos índices de desgaste e penetração da Figura 5.2.1.2 estiveram provavelmente associadas à área de contato entre a escória e os materiais. De fato, sabe-se que a formação de cristais aciculares de  $\text{CA}_6$  é seguida de uma significativa expansão residual [60,73]. Portanto, se a área infiltrada é alta, o teor de  $\text{CA}_6$  precipitado será também maior, levando à geração de trincas e novos caminhos para ciclos de corrosão e penetração.

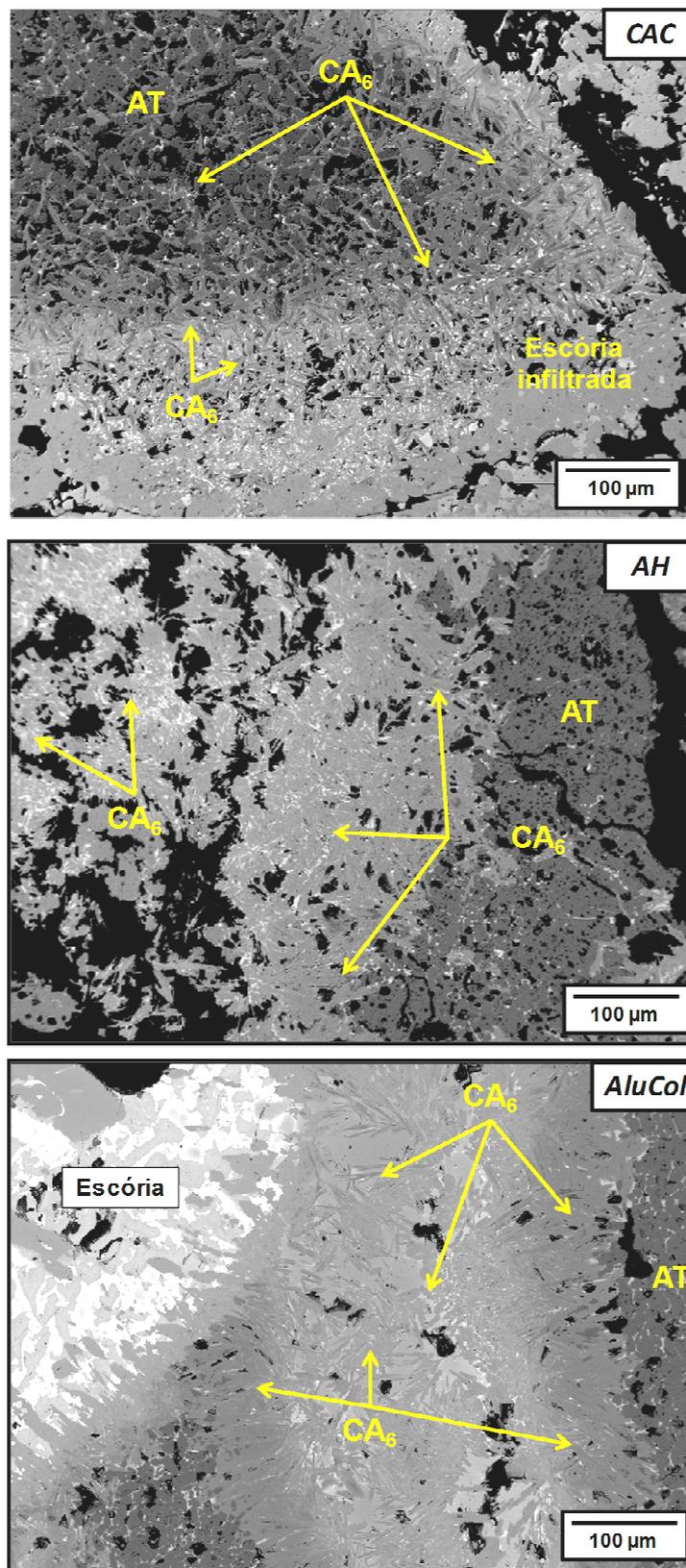


Figura 5.2.2.2. Microestrutura das amostras corroídas com destaque para as interações entre a escória e os agregados de alumina tabular (AT).

A Figura 5.2.2.3 apresenta a variação linear permanente e os valores de porosidade aparente para os três concretos após queima por 5h em temperaturas elevadas. Observa-se que a presença de  $CA_6$  no concreto com CAC resultou em expansão e em um aumento da porosidade aparente no intervalo de temperatura entre 1300 e 1500°C. De forma contrária, devido à ausência de reações expansivas, os valores para o concreto ligado por AH decaí a 1500°C como resultado da retração de sinterização. Finalmente, a presença de alumina coloidal resulta em uma estrutura ainda mais densificada oriunda de sua maior superfície específica e sinterabilidade. O menor valor de porosidade aparente já a 1150°C confirma o início de sinterização adiantado para essa composição. Esses diferentes desenvolvimentos microestruturais durante a sinterização podem ser observados na Figura 5.2.2.4, que apresenta as microestruturas dos concretos antes do ataque de escória.

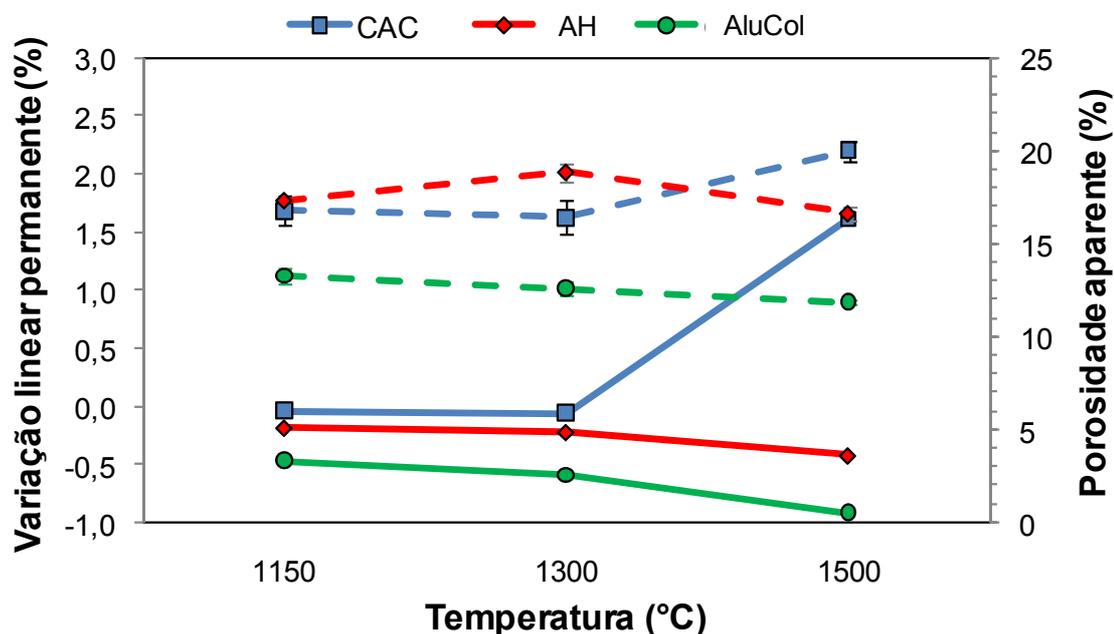


Figura 5.2.2.3. Variação linear permanente e porosidade aparente do concreto alumina-espínélio contendo diferentes ligantes após queima a 1150°C, 1300°C e 1500°C por 5 horas.

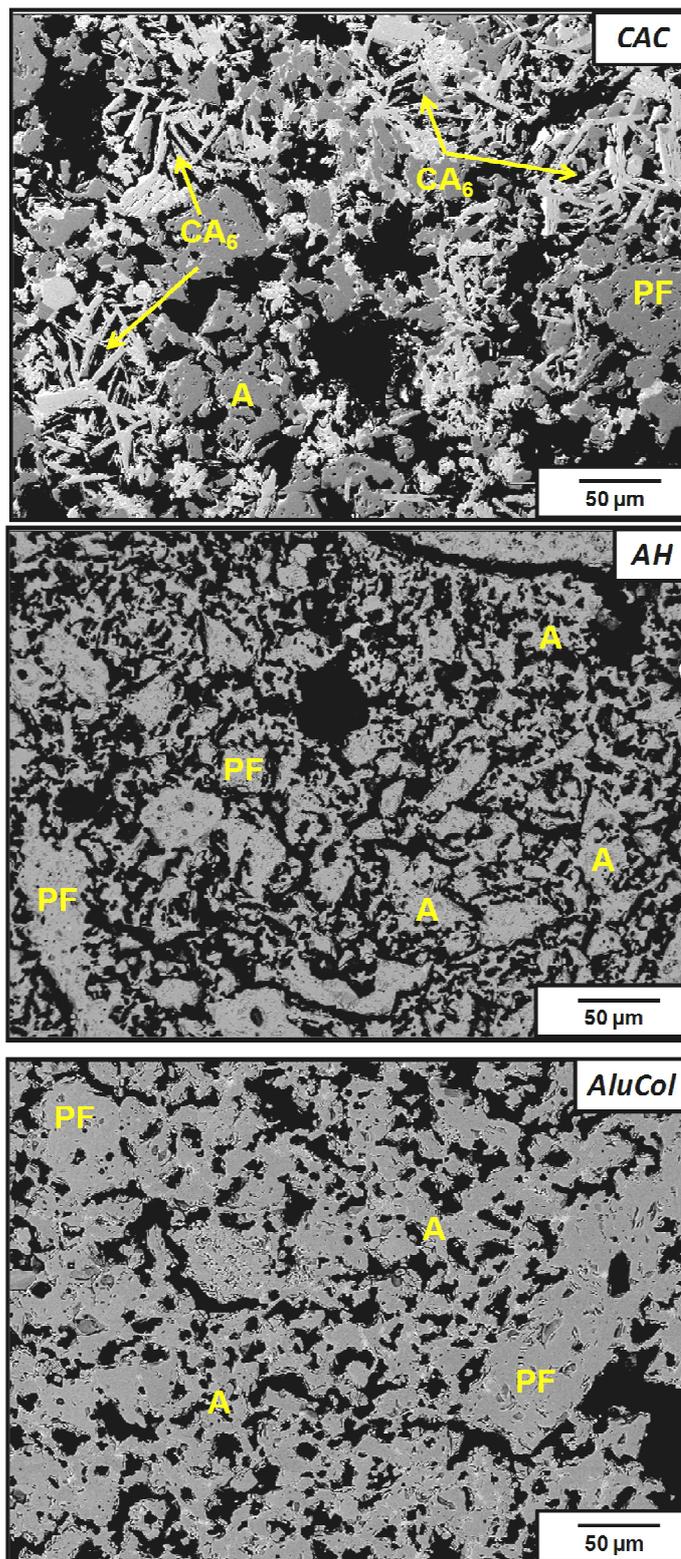


Figura 5.2.2.4. Microestrutura do concreto alumina-espínélio contendo diferentes ligantes após queima a 1500°C por 5 horas. PF: espínélio pré-formado; A: alumina.

O diâmetro médio de poro dos concretos ( $d_{50}$ ) foi também significativamente afetado pela adição de diferentes ligantes, como observado na Figura 5.2.2.5. Portanto, apesar do mecanismo químico de corrosão ter sido basicamente o mesmo independentemente do agente ligante, o melhor desempenho do concreto contendo alumina coloidal esteve associado com o menor grau de penetração física de escória. Devido à sua estrutura mais densa e à maior quantidade de poros pequenos, as interações químicas entre a escória líquida e o refratário foram restringidas às regiões de interface, reduzindo a taxa de desgaste. De forma contrária, para o concreto ligado por CAC ou por alumina hidratável, a penetração de escória foi mais profunda, aumentando a área corroída e levando à precipitação de grande quantidade de  $CA_6$ . Como resultado, trincas foram geradas, atuando como novos caminhos para futuros ciclos de penetração e reações químicas.

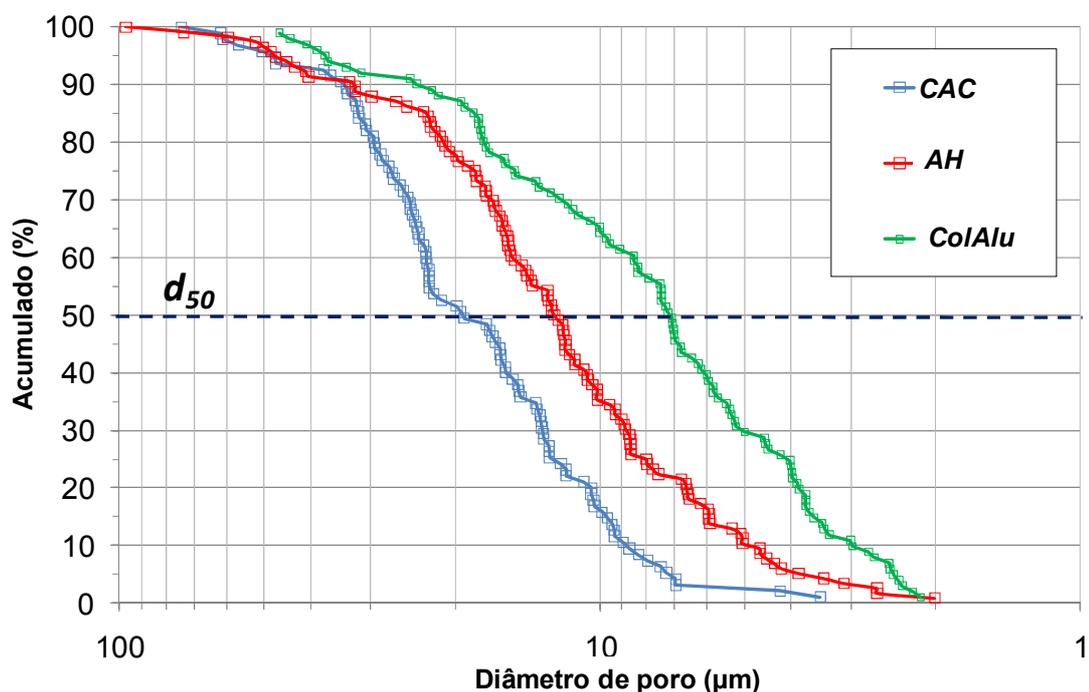


Figura 5.2.2.5. Distribuição do tamanho de poros do concreto alumina-espínlio ligado por CAC, alumina hidratável ou alumina coloidal após queima a 1500°C/5h.



expansão total do sistema. Dessa forma, a variação volumétrica permanente teórica associada à formação de espinélio seria inteiramente relacionada à expansão na porção referente à alumina. Os estudos posteriores de Nakagawa [56], entretanto, revelaram que o valor de expansão atingido com o mecanismo de Wagner não é constante, uma vez que ele depende do parâmetro  $R$ , que é o fator que representa a taxa de espessura de espinélio, ou, em outras palavras, expressa o teor de espinélio formado no lado da alumina (no mecanismo de Wagner descrito acima, por exemplo,  $R = 3$ , já que a camada de espinélio no lado da alumina é três vezes mais espessa).

Vários fatores podem afetar o fator  $R$  e conseqüentemente a expansão total do material, tais como a solubilidade sólida da alumina em temperaturas elevadas, a pureza das partículas de alumina e magnésia, o número de contato entre os grãos, a difusão do vapor de  $MgO$  e também a maior mobilidade de íons  $Mg^{2+}$  na rede de oxigênio. Segundo Nakagawa [56], para a situação extrema em que  $R = \infty$ , a reação é conduzida por um fluxo unidirecional de íons  $Mg^{2+}$  e o valor de  $\Delta V$  pode atingir até 56%.

Adicionalmente, além de afetar a expansão volumétrica do espinélio, o aumento de  $R$  aparenta também induzir ao efeito Kirkendall [111]. Esse efeito ocorre quando a difusão de uma das espécies difusoras é muito mais rápida que a outra, levando à formação de um poro no local inicialmente ocupado pelo componente de menor mobilidade. Quando o espinélio de aluminato de magnésio é gerado via reação por estado sólido com um alto valor de  $R$ , a difusão unidirecional de  $Mg^{2+}$  é favorecida. A consequência é um contrafluxo de vacâncias que se acumulam onde o  $MgO$  estava inicialmente localizado, levando à formação da chamada porosidade Kirkendall.

Baseado nesses aspectos, uma descrição otimizada do processo de formação de espinélio pode ser apresentado esquematicamente na Figura 5.3.2. A geração de  $MgAl_2O_4$  seria primeiramente conduzida na interface das partículas, ocupando principalmente o lado da alumina. A camada de MA então cresce e uma variação volumétrica local ( $\Delta X$ ) é detectada. No entanto, devido à maior quantidade de espinélio no lado da alumina (maior valor de  $R$ ),  $\Delta X$  é maior que o valor teórico intrínseco primeiramente calculado por Wagner (8.1

%). Além do mais, a contribuição da porosidade Kirkendall ( $P$ ) na expansão total também deve ser considerada e, em caso em que  $R = \infty$ , o valor de  $P$  representa o volume original de  $MgO$ .

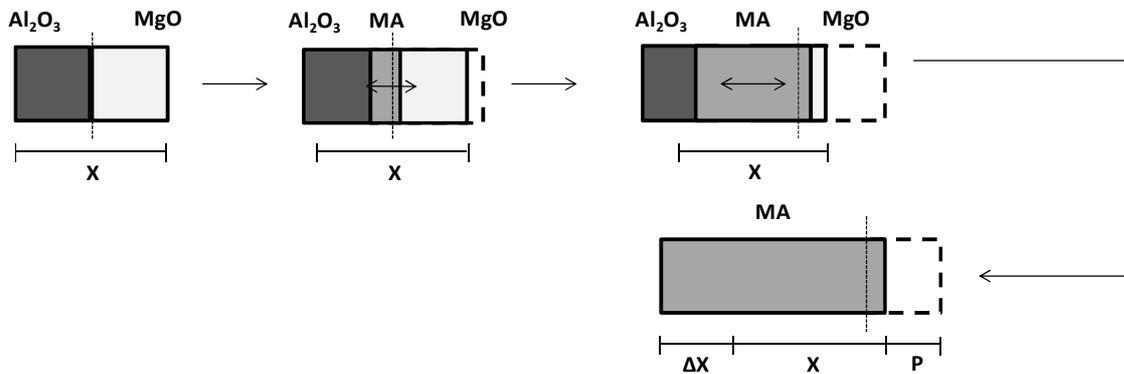


Figura 5.3.2. Processo de formação de espinélio para altos valores de  $R$ , levando à geração da porosidade Kirkendall.

Em concretos refratários alumina-magnésia, a formação de espinélio controlada pelo efeito Kirkendall deveria resultar em um aumento no tamanho médio de poro com o consumo gradual dos grãos de magnésia. Com o intuito de checar se esse efeito realmente ocorre na prática nesses concretos espinelizados ligados por CAC, imagens de MEV da composição M2 (que contém  $MgO < 45 \mu m$ , como pode ser visto na Tabela 4.1.4) foram obtidas em diferentes temperaturas de sinterização (Figura 5.3.3) e a distribuição de tamanho de poro em cada estágio foi mensurado (Figura 5.3.4).

O tamanho médio de poro ( $d_{50}$ ) do concreto M2 queimado a  $1000^\circ C$  foi próximo a  $5 \mu m$  e este valor quase não se altera quando a temperatura de queima é elevada até  $1150^\circ C$ . De acordo com Zhan e Lee [54], a formação de espinélio usualmente ocorre a temperaturas próximas a  $1150^\circ C$  e, por isso, nenhuma expansão ou geração de poros associadas a essa reação seria esperada em temperaturas mais baixas. Além disso, apesar de alguns autores [61,64] afirmarem que o  $CA_2$  é formado nessa faixa temperatura em concretos ligados por cimento, resultando em uma pequena expansão residual, nenhum efeito significativo no perfil de porosidade do material foi identificado, devido provavelmente à presença de microsílca no sistema [61].

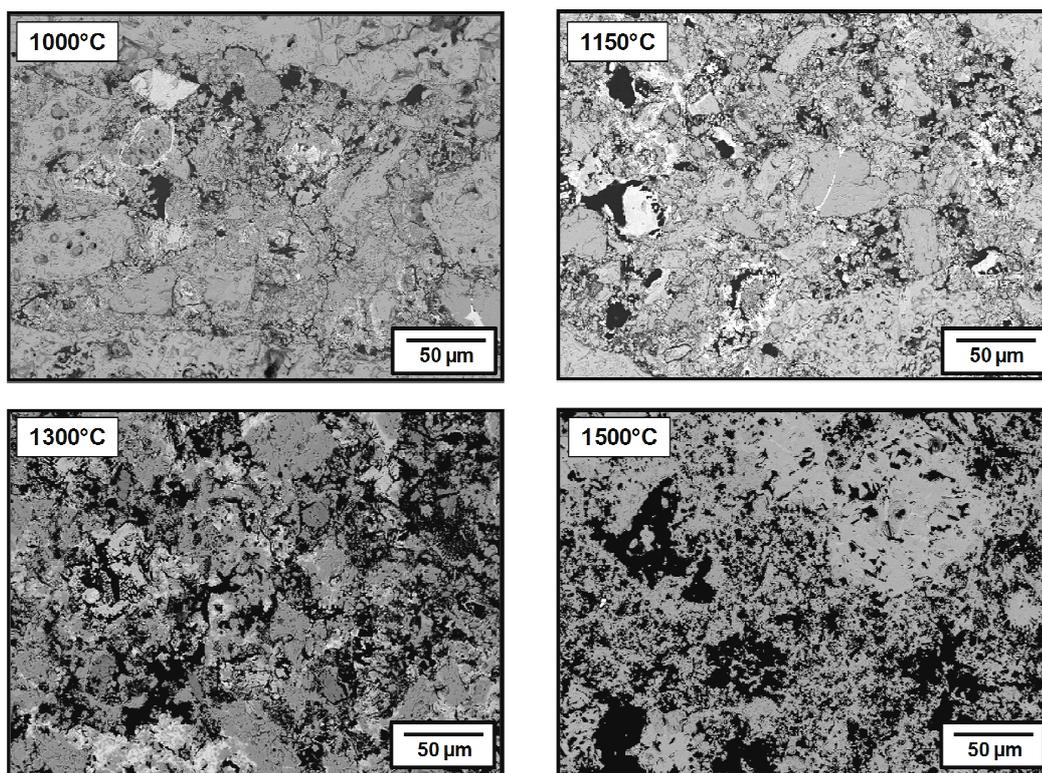


Figura 5.3.3. Micrografias do concreto alumina-magnésia contendo  $\text{MgO} < 45 \mu\text{m}$  (M2) após queima em diferentes temperaturas (1000, 1150, 1300 e  $1500^\circ\text{C}$ ) por 5 horas.

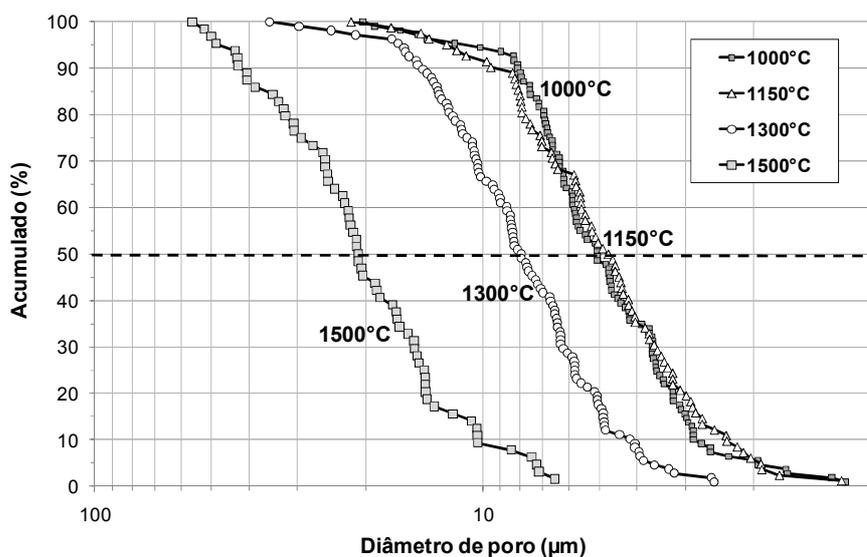


Figura 5.3.4. Distribuição de tamanho de poro do concreto contendo  $\text{MgO} < 45 \mu\text{m}$  (M2) após queima em diferentes temperaturas (1000, 1150, 1300 e  $1500^\circ\text{C}$ ) por 5 horas. A linha tracejada indica o tamanho médio de poro ( $d_{50}$ ).

Quando a amostra foi tratada termicamente a 1300°C e 1500°C, um aumento no valor de d50 foi detectado (8 e 22 µm, respectivamente), que é um fato relevante e uma evidência indireta do efeito Kirkendall associado à formação de espinélio. Os dados apresentados nas Figuras 5.3.3 e 5.3.4 também corroboram os resultados obtidos por Braulio e colaboradores [63]. De acordo com esses autores, a maior parte da expansão medida para concretos alumina-magnésia contendo essa mesma fonte de MgO foi detectada entre 1300°C e 1500°C, que foi a faixa de temperatura de maior variação de tamanho de poro nesse estudo.

Adicionalmente, outro aspecto que reforçaria o efeito Kirkendall em concretos espinelizados *in situ* é a relação entre o tamanho médio de poro após a reação de espinelização e a granulometria da magnésia utilizada. A Figura 4.3.5 mostra a distribuição de tamanho de poro das amostras M1 e M2 (Tabela 4.1.4) após queima a 1500°C por 5 horas. Os resultados para a amostra M3 (MgO < 100 µm) não foi incluída devido à presença de grãos de MgO remanescentes em várias regiões da microestrutura mesmo após o tratamento térmico a 1500°C (Figura 5.3.6), o que torna difícil a correção entre tamanho de poro do concreto e o tamanho de partícula de MgO.

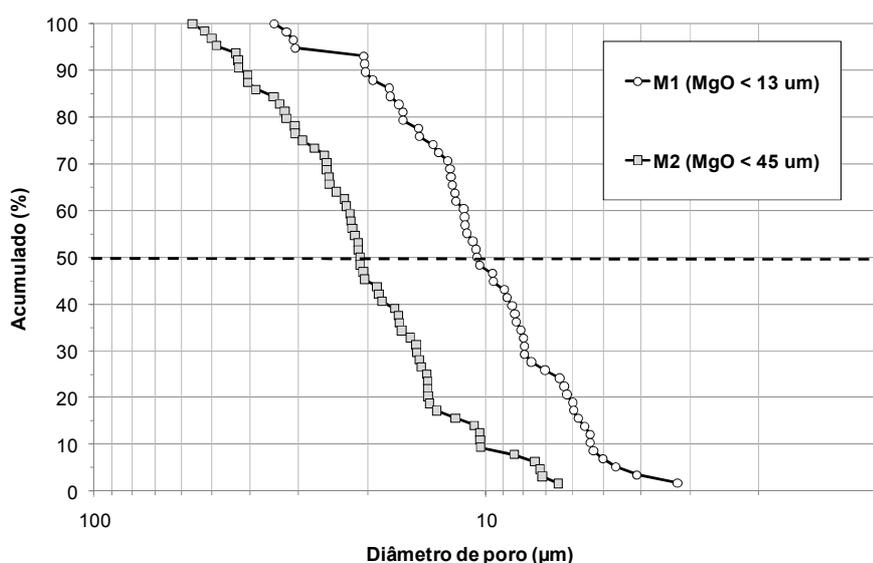


Figura 5.3.5. Distribuição de tamanho de poro dos concretos M1 e M2 após queima a 1500°C por 5 horas. A linha tracejada indica o tamanho médio de poro (d50).

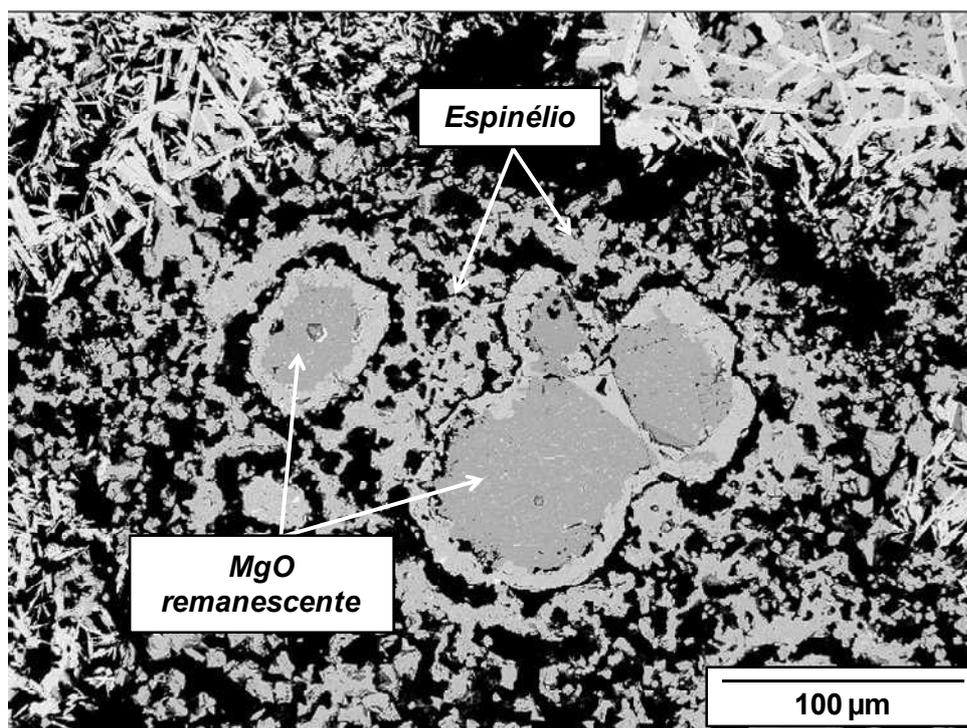


Figura 5.3.6. Microestrutura do concreto M3 ( $\text{MgO} < 100 \mu\text{m}$ ) após queima a  $1500^\circ\text{C}$  por 5 horas, destacando as partículas remanescentes de MgO.

Na Figura 5.3.5, a diferença na distribuição de tamanho de poro é nítida: o valor de  $d_{50}$  para a amostra M2 é próximo a  $22 \mu\text{m}$  e para o M1 é  $11 \mu\text{m}$ . Esses resultados sugerem que concretos contendo grãos mais grosseiros de MgO apresentam maior quantidade de poros grandes, indicando um relação entre o diâmetro de poro e a granulometria do MgO. Essa relação foi inclusive confirmada na Figura 5.3.7, que mostra as micrografias dos concretos contendo MgO de diferentes tamanho de grão (M1, M2 e M3) após queima a  $1500^\circ\text{C}$  por 5 horas. Nessas imagens, poros maiores foram detectados na microestrutura da amostra M3 e poros de menores dimensões na micrografia M1, enquanto o concreto M2 apresentou um perfil intermediário. Mais do que isso, a presença de anéis de espinélio em volta desses poros são outros indícios de que eles eram previamente ocupados por partículas de MgO e que, portanto, o efeito Kirkendall realmente controla a formação de espinélio nesses materiais pelo fluxo preferencial de  $\text{Mg}^{2+}$  em direção às partículas de alumina que o circundam.

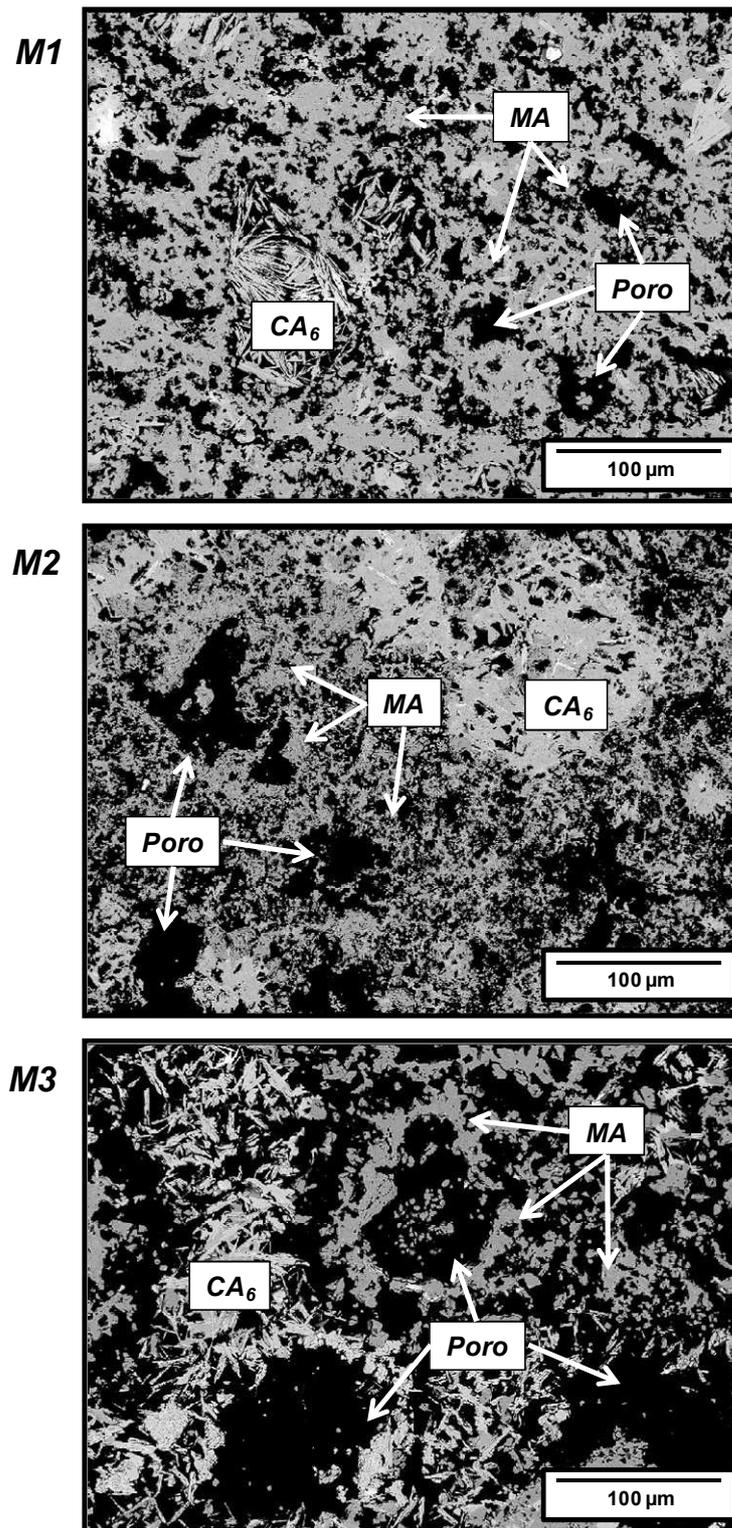


Figura 5.3.7. Microestrutura dos concretos M1 ( $MgO < 13 \mu m$ ), M2 ( $MgO < 45 \mu m$ ) e M3 ( $MgO < 100 \mu m$ ) após queima a  $1500^{\circ}C$  por 5 horas.

Entretanto, apesar do efeito Kirkendall se apresentar como a real razão da formação de poro em concretos espinelizados *in situ*, ele não explica os valores distintos de expansão medidos quando MgO de diferentes tamanho de grão são utilizados [63,112]. Considerando um mesmo volume de magnésia adicionada, o volume total de poros gerados após a reação de espinelização deveria ser o mesmo independentemente do tamanho de grão do MgO.

Em relação a essa questão, dois aspectos adicionais sobre a geração de espinélio devem ser considerados. O primeiro está associado ao mecanismo de reação proposto na Figura 5.3.2 para duas partículas em contato, que demonstra que a expansão residual depende do volume dos poros gerados (P) e da expansão no lado da alumina ( $\Delta X$ ). Para os concretos avaliados nesse estudo, a contribuição da porosidade na expansão não pode ser considerada diferente, pois o mesmo teor de MgO foi utilizado. No entanto, de acordo com Nakagawa [56], quando se está lidando com sistemas de multi-partículas, como é o caso de concretos refratários, o valor de  $\Delta X$  pode ser significativamente afetado pelo tipo e número de contatos entre as partículas.

Em compostos cerâmicos contendo partículas de alumina e magnésia, três pares de contatos podem ser encontrados: MgO-MgO,  $Al_2O_3$ -MgO e  $Al_2O_3$ - $Al_2O_3$ . O primeiro par não contribui para o valor de  $\Delta X$ , pois ele retrai, resultando na porosidade Kirkendall, e, portanto, seu efeito é considerado no fator P. De forma contrária, os pares  $Al_2O_3$ -MgO e  $Al_2O_3$ - $Al_2O_3$  apresentam uma variação positiva de volume e sua contribuição na expansão depende da razão de espessura, R. A Tabela 5.3.1 apresenta os três tipos de contatos e seus impactos na expansão final considerando dois valores de R, calculados por Nakagawa [56].

O aumento na expansão propiciado pelo par  $Al_2O_3$ -MgO é menor que o do  $Al_2O_3$ - $Al_2O_3$ , devido ao efeito balanceado entre a expansão da alumina e a retração da magnésia. Assim sendo, quanto o maior o número de contatos do tipo  $Al_2O_3$ - $Al_2O_3$  no compacto cerâmico, maior será o valor de  $\Delta X$ . Para checar essa hipótese na prática, o número de partículas de magnésia e alumina foi estimado para os concretos M1, M2 e M3, considerando a proporção dos componentes utilizados (sínter de magnésia, alumina reativa e alumina tabular

fina) e seus respectivos diâmetros médios. Também se assumiu que as partículas apresentavam um formato esférico. Esses resultados estão presentes na Tabela 5.3.2, na forma da razão  $A/M$ , que representa o número de partículas de alumina para cada partícula de magnésia na mistura.

Tabela 5.3.1. Os diferentes tipos de contatos em um sistema alumina-magnésia e suas contribuições para a expansão total, considerando  $R=3$  and  $R= \infty$  [56].

<b>Tipo de contato</b>	<b><math>\Delta X</math> (%)</b>	
	<b><math>R = 3</math></b>	<b><math>R = \infty</math></b>
MgO-MgO	0	0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO	2.7	4.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.3	15.9

Tabela 5.3.2. Razão  $A/M$  para os concretos M1 (MgO < 13  $\mu\text{m}$ ), M2 (MgO < 45  $\mu\text{m}$ ) e M3 (MgO <100  $\mu\text{m}$ ).

	<b>M1</b>	<b>M2</b>	<b>M3</b>
<b>A/M</b>	~ 5	~ 100	~ 5000

O aumento no tamanho de grão da magnésia reduziu o número de partículas de MgO na mistura e também a probabilidade de contatos do tipo MgO-MgO, resultando em altos valores de  $A/M$  para a amostra contendo MgO grosseiro (M3). Conseqüentemente, o número de pares Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO é muito maior em M1, enquanto o contato do tipo Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é predominante no concreto M3. Como discutido acima, o par Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é o que contribui com a maior porção de  $\Delta X$ , principalmente para altos valores de  $R$  (Tabela 5.3.2), o que parcialmente explica o diferente comportamento expansivo de concretos contendo MgO de distinta granulometria.

A outra explicação para esse aspecto reside no fato de que a reação de espinelização não é o único mecanismo em atuação com o aumento de temperatura e, por isso, a retração relacionada à sinterização do concreto deve ser considerada. Na Figura 5.3.8, que apresenta a variação linear em função da temperatura dos concretos M1, M2 e M3, observa-se que devido à maior reatividade dos grãos de magnésia e do número similar de partículas de MgO e de  $Al_2O_3$  na matriz (Tabela 5.3.2), a formação de espinélio inicia-se mais cedo na amostra M1. Como consequência, a reação também é concluída em temperaturas mais baixas, e uma pequena retração de sinterização pode ser detectada entre os picos de expansão do espinélio e do  $CA_6$ . Esse aspecto é melhor visualizado na Figura 5.3.9, que mostra as derivadas das curvas presente na Figura 5.3.8. Para as duas outras amostras, a formação de espinélio ainda está em progresso quando os cristais de  $CA_6$  já estão sendo gerados. Nenhum sinal de retração foi, portanto, identificado nas curvas dos concretos M2 e M3.

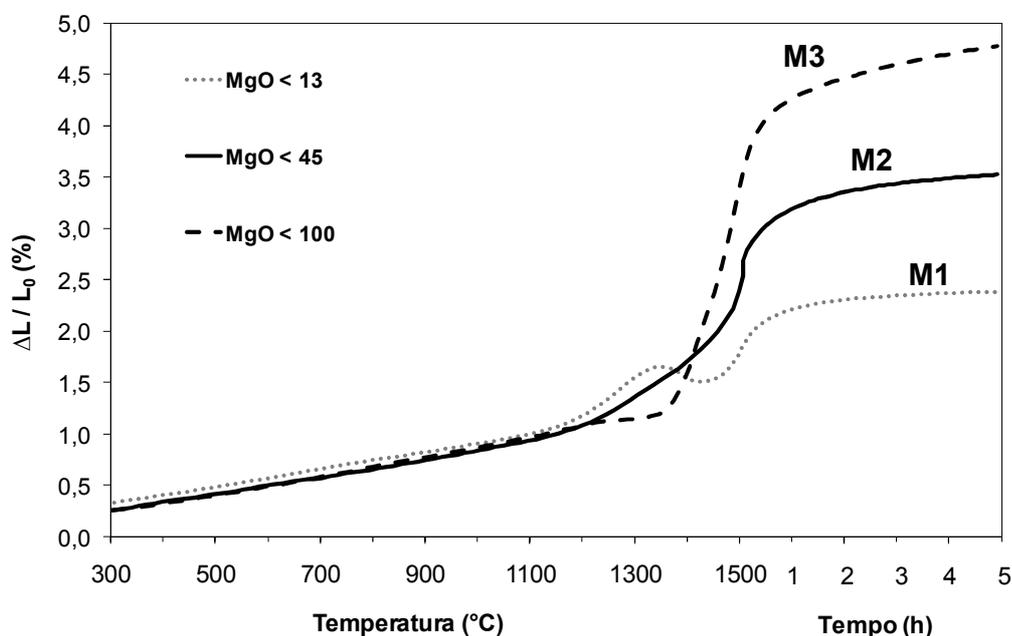


Figura 5.3.8. Comportamento expansivo do concreto alumina-magnésia contendo MgO de diferentes granulometrias até 1500°C, seguida de um patamar de 5 horas.

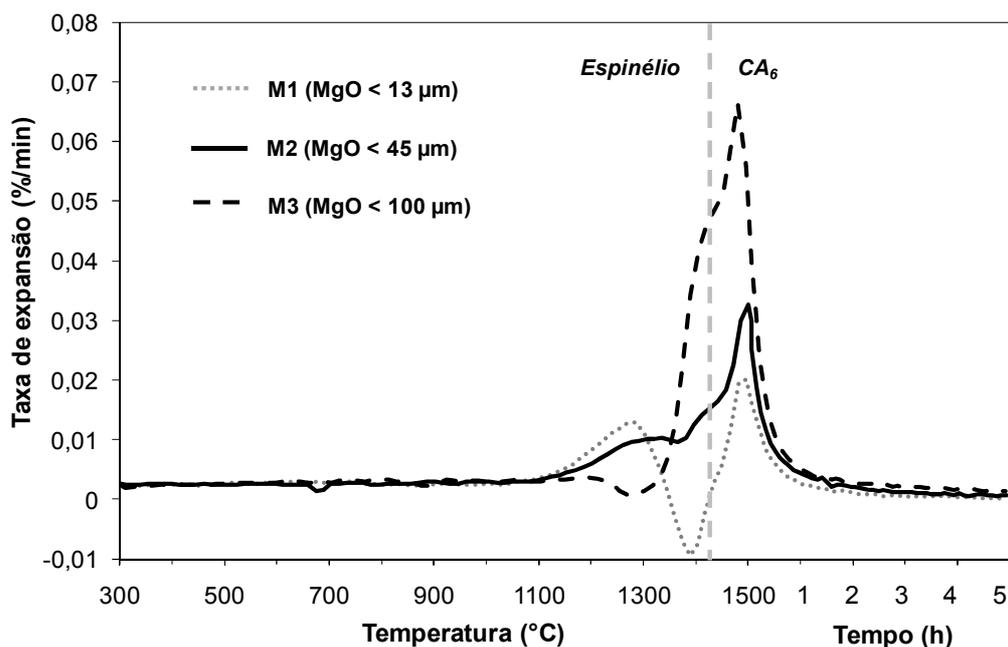


Figura 5.3.9. Taxa de expansão do concreto alumina-magnésia contendo MgO de diferentes granulometrias até 1500°C, seguida de um patamar de 5 horas.

Além disso, os diferentes perfis de sinterização poderiam também afetar a expansão associada à formação de  $CA_6$ . O pico desta fase nas curvas de expansão é o resultado do efeito balanceado entre a sua expansão e retração de sinterização. Portanto, quanto mais rápida a formação de espinélio, maior é a eficiência de sinterização e mais baixo é o efeito expansivo do  $CA_6$ . As micrografias presentes na Figura 5.3.7 destacam a maior densificação estrutural quando grãos menores de MgO são adicionados.

De toda a forma, a expansão intrínseca do espinélio, independentemente da razão R e do efeito Kirkendall, deveria reduzir a resistência à corrosão de concretos espinelizados *in situ*. No entanto, como foi discutido no primeiro tópico (5.1), apesar da maior porosidade resultante da reação de formação de espinélio, os aspectos físicos não foram tão relevantes quanto às interações químicas do refratário com a escória líquida.

Vale mencionar, entretanto, que as conclusões mencionadas nessa discussão se basearam na composição contendo tamanho intermediário de MgO (<45 microns). As Figuras 5.3.10 (a) e (b) ilustram comparativamente os resultados dos testes de corrosão dos concretos M2 e M3, respectivamente,

onde um maior desgaste pode ser observado para o material contendo MgO grosseiro. Nesse caso, a geração de  $CA_6$  *in situ* foi provavelmente conduzida de forma similar nos dois materiais, mas a expansão excessiva oriunda da presença do  $MgO < 100 \mu m$  na Figura 5.3.8 afetou drasticamente suas propriedades físicas, levando aos efeitos negativos na resistência à corrosão do concreto M3. De fato, quando o mesmo ensaio foi conduzido sob restrição, que simula uma aplicação industrial onde a expansão da microestrutura é restringida, o comportamento corrosivo da amostra M3 foi bem superior, como pode ser visualizado na Figura 5.3.10 (c).

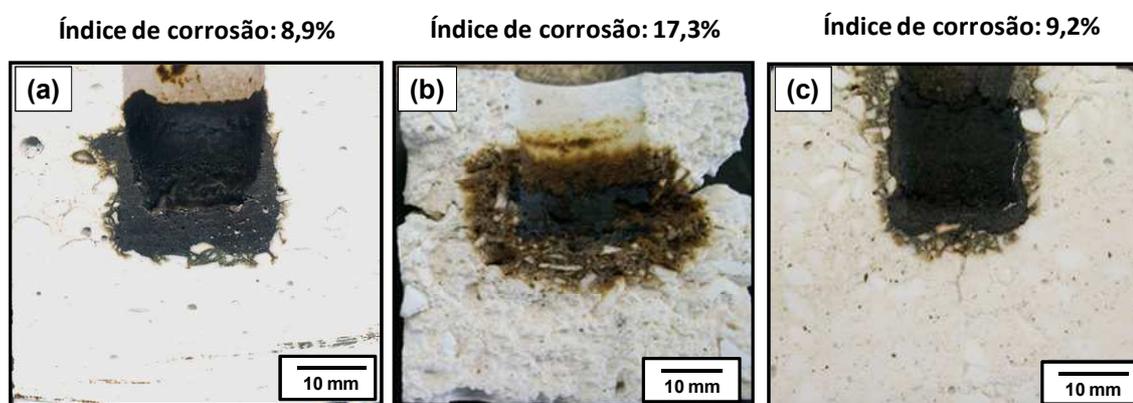


Figura 5.3.10. Seção transversal e índices de corrosão do concreto alumina-magnésia após ensaios de corrosão a  $1500^{\circ}C$  por 2 horas. (a) M2 ( $MgO < 45 \mu m$ ); (b) M3 ( $MgO < 100 \mu m$ ); e (c) M3 ( $MgO < 100 \mu m$ ) sob restrição.

A Figura 5.3.11 apresenta os resultados de porosidade aparente dos três concretos (M1, M2 e M3) após queima a  $1500^{\circ}C$  por 5 horas em duas condições distintas: expansão livre e sob restrição. Os resultados indicaram que, quando num estado de restrição, a maior variação volumétrica do M3 resultou em redução da porosidade e, conseqüentemente, do índice de corrosão. O mesmo comportamento foi observado para as amostras M1 e M2, mas em menor extensão. Os resultados sugerem, portanto, que o excelente desempenho dos concretos alumina-magnésia em condições industriais está também associado à restrição estrutural imposta pelos materiais de

revestimento que o circundam, que reduz às desvantagens relacionadas à formação expansiva de espinélio *in situ*.

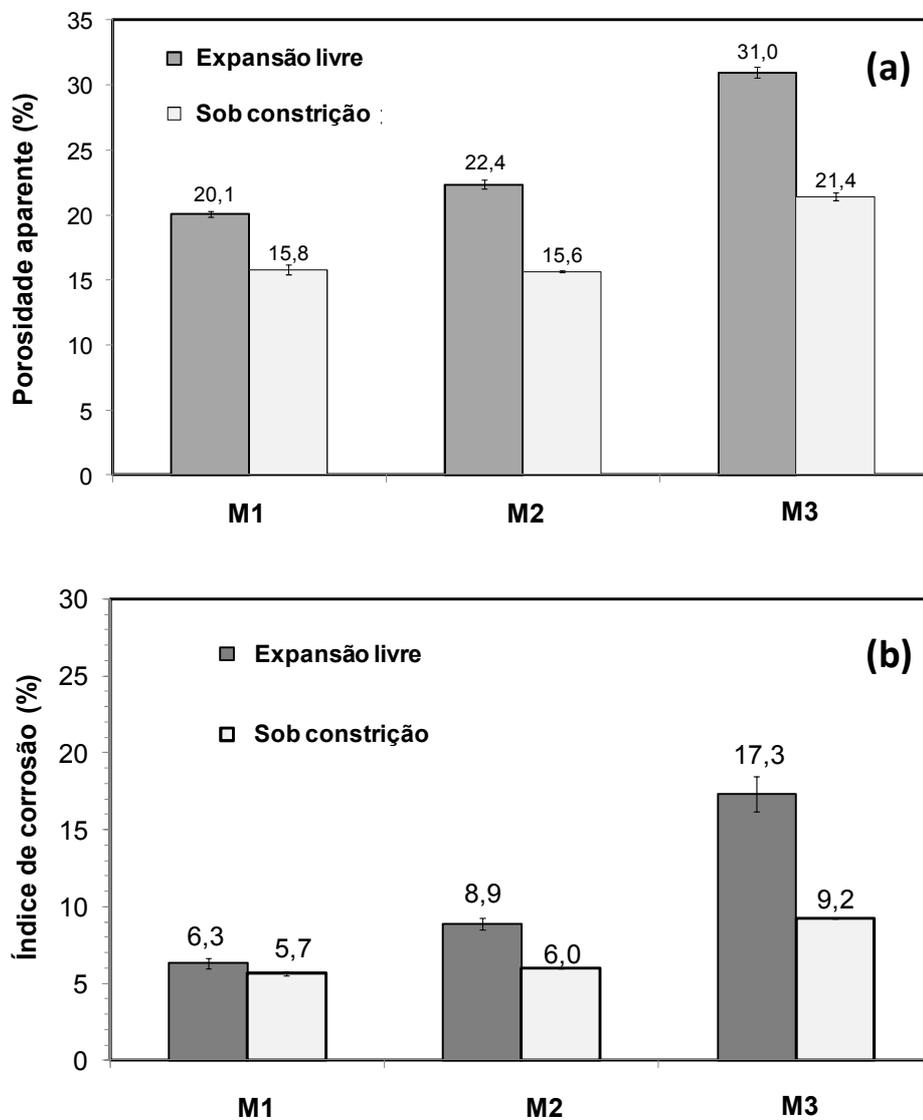


Figura 5.3.11. Porosidade aparente (a) e índice de corrosão (b) dos concretos M1 ( $\text{MgO} < 13 \mu\text{m}$ ), M2 ( $\text{MgO} < 45 \mu\text{m}$ ) e M3 ( $\text{MgO} < 100 \mu\text{m}$ ) após a queima (a) ou o teste de corrosão (b) a  $1500^\circ\text{C}$  por 2 horas em duas condições: expansão livre e sob restrição.

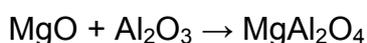
## 6. CONCLUSÕES

A produção de materiais refratários de alta qualidade capazes de suportarem simultaneamente diferentes solicitações operacionais é praticamente impossível. Portanto, os refrataristas direcionam seus esforços em detectar os mecanismos de desgaste mais agressivos na região de aplicação e, conseqüentemente, desenvolver materiais com alto desempenho para uma situação específica. No caso de sedes de válvula para painéis de aço, a corrosão por escória básica é a principal solicitação e o completo entendimento dos mecanismos de interação que atuam durante o contato entre refratário e escória é de extrema relevância.

Os resultados apresentados nesse trabalho indicaram que tanto a resistência à corrosão de concretos pré-espinelizados como de concretos espinelizados *in situ* estão associadas ao seu complexo desenvolvimento microestrutural durante a sinterização. A correta sequência de reação que descreve essa evolução e demonstra como o espinélio e o  $CA_6$  compõem os principais constituintes da microestrutura destes materiais após o tratamento térmico, pode ser resumida da seguinte forma:

- 1000-1100°C – formação de líquido como resultado da interação entre  $Na-\beta-Al_2O_3$  e microssílica;

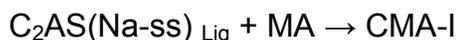
-1100-1200°C – formação dos primeiros cristais de espinélio por meio da seguinte reação em estado sólido:



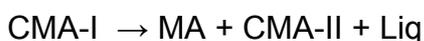
Essa reação não ocorre nos concretos pré-espinelizados.

- 1200°C – dissolução de  $CA_2$ . A composição do líquido se altera e se assemelha ao da guelenita ( $C_2AS$ ), com teor adicional de  $Na_2O$ ;

- Acima de 1200°C – dissolução dos cristais de MA recém-formados pelo líquido do tipo  $C_2AS$ . Essa reação resulta na precipitação de CMA-I ( $CaMg_2Al_{16}O_{27}$ ):

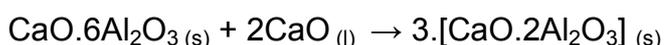


- 1300-1500°C – decomposição da fase CMA-I, gerando CA<sub>6</sub> e espinélio. A decomposição ocorre em dois estágios, com a participação de uma fase transiente, o CMA-II (CaMg<sub>2</sub>Al<sub>28</sub>O<sub>46</sub>):

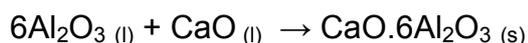


Por meio do entendimento desse complexo mecanismo de reações, descobriu-se que nesses concretos a formação de CA<sub>6</sub> depende diretamente da participação do espinélio. Consequentemente, sua localização na microestrutura relaciona-se com a distribuição prévia dos grãos de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Isso evidenciou a razão pela qual microestruturas distintas são geradas em concretos ligados por cimento quando rotas alternativas de incorporação de espinélio são aplicadas.

Adicionalmente, a distribuição diferenciada de CA<sub>6</sub> em concretos alumina-magnésia e alumina-espinélio também explicou o melhor desempenho deste primeiro quando em contato com escória de aciaria. Devido à grande quantidade de CA<sub>6</sub> ao redor dos agregados de alumina tabular, a interação da escória líquida com a microestrutura do concreto espinelizado *in situ* ocorreu de acordo com a reação abaixo:



O CA<sub>2</sub> se formou como uma camada densa e compacta, que suprimiu qualquer penetração subsequente de escória e garantiu o excelente desempenho deste material. Por outro lado, o concreto com espinélio pré-formado apresentava poucos agregados de alumina tabular recobertos por cristais de CA<sub>6</sub>, cuja presença majoritária se encontrava na matriz. A consequência foi a reação direta da escória com o agregado, conforme descrito abaixo:



Uma quantidade excessiva de CA<sub>6</sub> foi gerada como produto de reação, que, devido ao seu caráter expansivo de formação, resultou em geração de tensões internas e trincamento da microestrutura. Essas trincas operaram

como novos caminhos de infiltração de escória, reduzindo a resistência à corrosão do refratário.

Os resultados obtidos nesse projeto também demonstraram que quando se opta por incorporar o espinélio por meio de reação *in situ* no refratário, verifica-se expansão volumétrica e formação intrínseca de poros. Essa porosidade adicional ocorre devido à mobilidade muito maior dos íons  $Mg^{2+}$  durante a reação de espinelização, que resulta no fenômeno denominado efeito Kirkendall. Em outras palavras, o espinélio é gerado praticamente de forma integral no lado da alumina, deixando um vazio no local originalmente ocupado pelo MgO. A ocorrência do efeito Kirkendall se mostrou de grande auxílio não só na compreensão dos mecanismos de formação de espinélio, mas também na resistência à corrosão dos materiais espinelizados. Esse fenômeno reforça a relevância de uma configuração microestrutural adequada do refratário para o contato com escória, pois, mesmo com um processo intrínseco de expansão e formação de poros, o concreto espinelizado *in situ* apresentou um excelente desempenho prático.

No entanto, a importância do entendimento da evolução microestrutural dos materiais e a previsão de suas interações com a escória líquida também auxiliaram a encontrar alternativas visando alterar esse cenário não favorável dos concretos pré-espinelizados. Dentre elas, a de maior interesse comercial foi a adição de alumina coloidal como agente ligante alternativo, que promoveu um processo efetivo de sinterização, reduzindo o tamanho médio de poro do concreto e, conseqüentemente, os caminhos de infiltração. As reações entre a escória e o refratário durante o teste ficaram, portanto, restrita às regiões de interface, e os níveis de desgaste e penetração foram extremamente baixo. Esses resultados apontaram uma nova e promissora tecnologia para a produção de concretos alumina-espinélio de desempenho tão satisfatórios quanto os concretos espinelizados *in situ*.



## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar ensaios de choque térmico com corrosão para avaliar simultaneamente a resposta do material ao efeito conjunto dessas solicitações, simulando assim uma situação mais próxima do ambiente agressivo de panelas de aço.
- Analisar os efeitos de condições atmosféricas distintas na resistência à corrosão de concretos espinelizados, pois refratários situados no fundo de panelas de aço operam em certas etapas do refino em atmosfera com baixíssima pressão parcial de O<sub>2</sub>. ( $pO_2 < 10^{-15}$ )
- Aprimorar os ensaios de corrosão sob constrição com o intuito de reproduzir com maior confiabilidade o estado de tensões da sede de válvula durante a operação e, conseqüentemente, avaliar com maior precisão os efeitos de uma expansão residual planejada.



## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Ternary Oxide System. **Slag Atlas 2nd edition**. Dusseldorf, Alemanha : Verun Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh), 798p,1995.
- [2] Carniglia, S. C.; Barna, G. **Handbook of Industrial Refractories Technology**, p. 45-47, 1992.
- [3] Eschner, A. R.; Papp, G.; Routschka, G. Materials in Refractory Engineering. **Refractory Engineering: materials – design – construction**. 2nd. s.l. : Vulkan-Verlag GmbH, p. 3-16, 2004.
- [4] Lewis, G. Applications for Traditional Ceramics Refractories. **Engineered Materials Handbook**. ASM International, Metals Park, v. 4, p. 895-918, 1991.
- [5] Lee, W.E.; Vieira, W.; Zhang, S.; Ghanbari, A.; Sarpoolaky, H.; Paar, C. Castable refractory concretes, **International Materials Reviews**, v.46, n.3, p. 145-167, 2001.
- [6] Oliveira, I.R.; Studart, A.R.; Pileggi, R.G.; Pandolfelli, V.C. **Dispersão e Empacotamento de Partículas: Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico**, São Paulo, Fazendo Arte Editorial, 195p, 2000.
- [7] Ko, Y.C. Properties and Production of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Spinel and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO Castables for Steel Ladles, **Ceramic News**, v.6, n.1, p. 51-56, 2002.
- [8] Touzo, B.; Wohrmeyer, C.; Parr, C. Microstructural changes in calcium aluminate cement bonded castable systems, In: Unified International Conference on Refractories, 2005, Orlando, EUA. **Proceedings...** Orlando: UNITECR'2005, p. 35-39, 2005.
- [9] Magliano, M.V.; Pandolfelli, V.C. Sistemas ligantes para concretos refratários multizáveis, **Cerâmica**, v. 56, p. 112-117, 2010.
- [10] Parker, K.M.; Sharp, J.H. Refractory calcium aluminate cements. **Transactions and J. Brit. Ceram. Soc.**, v.81, n.2, p. 35-42, 1982.
- [11] Hommer, H., Wutz, K. Recent developments in deflocculants for castables. In: Unified International Conference on Refractories, 2005, Orlando, EUA. **Proceedings...** Orlando: UNITECR'2005, p. 186-190, 2005.

- [12] Currel, B.R; Grzeskowlak, R.; Midgley, H.G.; Parsonage, J.R. The acceleration and retardation of set high alumina cement by additives, **Cement and Concrete Research**, v.7, p. 420-432, 1987.
- [13] Buhr, A. Refractories for steel secondary metallurgy, **CN-Refractories**, v.3, p. 19-30, 1999.
- [14] Disponível em [www.açobrasil.org.br](http://www.açobrasil.org.br), acessado em maio de 2012.
- [15] Pessanha, F. Refractories for the steel industry – a customer perspective. In: Unified Internacional Conference on Refractories, 2009, Salvador, Brasil. **Proceedings...** Salvador: UNITECR'2009. CD-ROM
- [16] Bates, A.A. **Fundamentals of ferrous metallurgy**. Cleveland: ASM, [s.d.], p. 137-159, 1946
- [17] Araujo, L.A. **Manual de siderurgia**. São Paulo: Discubra, s.d. v.1. Hot-Line Manuais Tecnicos, p. 54-72, 1997.
- [18] Quintela, M.A. **Caracterização de Cerâmicas Refratárias para Panela de Aço**. 2003. 159 p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.
- [19] Pagliosa, C.; Pandolfelli, V.C. R2U – Ready-to-use castables, **American Ceramic Society Bulletin**, v.87, n.1, p. 22-25, 2008.
- [20] Zolotukhin, V.I.; Solomin, N.P.; Polubesov, S.G. New generation of slide-gate systems, **Metallurgist**, v. 44, n.1, p. 25-29, 2000.
- [21] Mukai, K. Corrosion of refractories and Marangoni effect, in: **Ceramic Databook '99**, p.149-156, 1999.
- [22] Bradaschia, C. **Siderurgia para não siderurgistas**, Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, São Paulo, v.1, 121p, 1986.
- [23] Shi, C. Steel slag – its production, processing, characteristics and cementitious properties, **Journal of Materials in Civil Engineering**, p. 230-236, maio-junho/2004.

- [24] Zhang, L.; Thomas, B.G. Alumina inclusion behavior during steel deoxidation, in: 7<sup>th</sup> European Electric Steelmaking Conference, 2002, Veneza, Itália, **Proceedings...** p. 277-286, 2002.
- [25] Hassalli, G.J.; Jackman, D.P.; Hawkins, R.J. Phosphorus and sulphur removal from liquid steel in ladle steelmaking process, **Ironmaking and Steelmaking**, v.18, n.5, p. 359-69, 1991.
- [26] Quintela, M.A.; Santos, F.D.; Pessoa, C.A.; Rodrigues, J.A.; Pandolfelli, V.C. Refractories selection for steel ladles, in: Unified Internacional Conference on Refractories, 2005, Orlando, EUA. **Proceedings...** Orlando: UNITECR'2005, p. 380-384, 2005.
- [27] Lee, W.E.; Zhang, S. Melt corrosion of oxide and oxide-carbon Refractories, **International Materials Review**, v.44, n.3, p. 77-104, 1999.
- [28] Kuromitsu, Y.; Yoshida, H.; Takebe, H. Interaction between alumina and binary glasses, **Journal of American Ceramic Society**, v.80, p. 1583-1587, 1997.
- [29] Contact angle and work of adhesion between ferrous melts and non-metallic solids, **Slag Atlas**, 2<sup>nd</sup> edition, Verun Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh), Düsseldorf, Alemanha, p. 513-540, 1995.
- [30] Luz, A.P.; Ribeiro, S.; Domiciano, V.G.; Brito, M.A.M.; Pandolfelli, V.C. Slag wettability of high-carbon containing castable matrix, in: Unified Internacional Conference on Refractories, 2009, Salvador, Brasil. **Proceedings...** Salvador: UNITECR'2009, p. 1-4, 2009.
- [31] Wiederhorn, S.M.; Krause, R.F.; Sun, J. Effect of coal slag on the microstructure and creep behavior of magnesium-chromite refractory, **American Ceramic Society Bulletin**, v. 67, n.7, p.1201-1210, 1988.
- [32] Turkdogan, E.T. Physicochemical properties of molten slags and glasses, **The Metals Society**, Londres, 530p, 1983.
- [33] Chen, E.S.; Buyukozturk, O. Modelling of long term corrosion behavior of refractory linings for slagging gasifiers, **American Ceramic Society Bulletin**, v.64, n.7, p.995-1000, 1985.

- [34] Mori, J.; Yoshimura, M.; Oguchi, Y.; Kawakami, T.; Ohishi, I. Effect of slag composition on wear of alumina-spinel castable for steel ladle, **Taikabutsu Overseas**, v. 12, n.1, p.40-45, 1992.
- [35] Yan, W.; Li, N.; Han, B. Influence of microsilica content on the slag resistance of castables containing porous corundum-spinel aggregates, **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v.5, n.6, p. 633-640, 2008.
- [36] Zhang, S.; Lee, W.E. Use of phase diagrams in studies of refractories corrosion, **International Materials Review**, v. 45, n.2, p.41-58, 2000.
- [37] Bates, J.L. Heterogeneous dissolution of refractories oxides in molten calcium-aluminum silicate, **Journal of American Ceramic Society**, v.70, n.3, p. C55-C57, 1987.
- [38] Takanaga, S. Wear of magnesia-carbon bricks in BOF, **Taikabutsu Refractories**, v. 44, n.4, p. 211-218, 1992.
- [39] Matsushima, M.; Yadomaru, S.; Mori, K.; Kawai, K. A fundamental study on the dissolution rate of solid lime into liquid slag, **Transaction of Iron Steel Institute of Japan**, v. 17, p.442-449, 1977.
- [40] Monaghan, B.J.; Nightingale, S.A.; Chen, L.; Brooks, G.A. The dissolution behavior of selected oxides in  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  slags, in: VII International Conference on Molten Slag Fluxes and Salts – the South African Institute of Mining and Metallurgy. **Proceedings...** p.585-594, 2004.
- [41] Lee, W.E.; Jayaseelan, D.D.; Zhang, S. Solid-liquid interactions: the key to microstructural evolution in ceramics, **Journal of European Ceramic Society**, v. 28, p.1517-1525, 2008.
- [42] Samaddar, B.N.; Kingery, W.D.; Cooper, H.R. Dissolution in Ceramic Systems, II: Dissolution of alumina, mullite, anorthite and silica in calcium-aluminum-silicate slag, **Journal of American Ceramic Society**, v. 47, n.5, p. 249-254, 1964.
- [43] Sandhage, K.H.; Yurek, G.J. Indirect dissolution of sapphire into silicate melts, **Journal of American Ceramic Society**, v.7, n.6, p. 478-489, 1988.

- [44] Sandhage, K.H.; Yurek, G.J. Direct and indirect dissolution of sapphire in calcia-magnesia-alumina-silica melts: dissolution kinetics, **Journal of American Ceramic Society**, v.73, n.12, p.3633-3642, 1990.
- [45] Sandhage, K.H.; Yurek, G.J. Indirect dissolution of  $(Al,Cr)_2O_3$  in CaO-MgO- $Al_2O_3$ - $SiO_2$  (CMAS) melts, **Journal of American Ceramic Society**, v.74, n.8, p.1941-1954, 1991.
- [46] Zhang, S.; Rezaie, H.R.; Sarpoolaky, H. Alumina dissolution into silicate slag, **Journal of American Ceramic Society**, v.83, n.4, p.897-903, 2000.
- [47] Tonnesen, T., Sax, A., Kraiser, A., Telle, R. Wear, corrosion behavior and thermophysical properties of low and ultralow cement castable in contact to calcium aluminate melts, in: Unified International Conference on Refractories, 2001, Kyoto, Japão. **Proceedings...** Kyoto: UNITECR'2001. CD-ROM.
- [48] McCauley, R.A. **Corrosion of ceramics**, Marcel Dekker, New York, 320p, 1999.
- [49] Goto, K.; Argent, B.; Lee, W.E. Corrosion of MgO-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel refractory bricks by calcium aluminate slag, **Journal of American Ceramic Society**, v.80, n.2, p. 461-471, 1997.
- [50] Tiller, W.A. **The science of crystallization: microscopic interfacial phenomena**, Cambridge University Press, Cambridge, EUA, 391p, 1991.
- [51] Mukhopadhyay, S.; Das Poddar, P.K. Effect of preformed and in situ spinels on microstructure and properties of a low cement refractory castable. **Ceramics International**, v.30, p. 369-380, 2004.
- [52] Zhang, S.; Lee, W.E. Carbon-containing castables: current status and future prospects, **British Ceramic Transactions**, v.101, n.1, p. 1-8, 2002.
- [53] Ghanbari Ahari, K.; Sharp, J.H.; Lee, W.E. Hydration of refractory oxides in castable bond systems—I: alumina, magnesia, and alumina–magnesia mixtures, **Journal of European Ceramic Society**, v.22, p. 495-503, 2002.

- [54] Rigaud, M.; Xing, C. Basic castables for ladle's steel applications: a review, **Journal of Canadian Ceramic Society**, v.66, n.3, p. 206-209, 1997.
- [55] Zhang, S.; Lee, W. E. Spinel-Containing Refractories, **Refractories Handbook**, EUA, p. 215-258, 2004.
- [56] Kingery, W.D.; Bowen, H.K.; Uhlmann, D.R. **Introduction to Ceramics**, 2nd ed., John Wiley & Sons, 1056p, 1976.
- [57] Nakagawa, Z. Expansive behavior of powder compacts during spinel formation, **Mass and Charge Transport in Ceramics**, p. 283-294, 1996.
- [58] Tomiya, H.; Tada, H.; Iida, E. Development of unburned  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  brick for steel ladle, in: UNITECR 07, 2007, Dresden, Alemanha. **Proceedings...** p.470-473, 2007.
- [59] Cintra, G.B. **Caracterização termomecânica de concretos espinelizados no sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$** . 2008. 200 p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.
- [60] Ide, K.; Suzuki, T.; Asano, K.; Nishi, T.; Isobe, T.; Ichikawa, H. Expansion behavior of alumina-magnesia castables, **Journal of the Technical Association of Refractories**, v.25, n.3, p. 202-208, 2005.
- [61] Braulio, M.A.L.; Milanez, D.H.; Sako, E.Y.; Bittencourt, L.R.M.; PANDOLFELLI, V.C. Expansion behavior of cement-bonded alumina-magnesia refractory castables, **American Ceramic Society Bulletin**, v.86, n.12, p. 9201-9206, 2007.
- [62] Braulio, M.A.L.; Bittencourt, L.R.M.; Poirier, J.; Pandolfelli, V. C. Microsilica effects on cement bonded alumina-magnesia refractory castables, **The Journal of the Technical Association of Refractories-Japão**, v. 28, n.3, p. 180-184, 2008.
- [63] Fuhrer, M.; Hey, A.; Lee, W. E. Microstructural evolution in self-forming spinel/calcium aluminate castable refractories, **Journal of European Ceramic Society**, v.18, p.813-820, 1998.

- [64] Braulio, M.A.L.; Bittencourt, L.R.M.; Pandolfelli, V.C. Magnesia grain size effect on *in situ* spinel refractory castables, **Journal of European Ceramic Society**, v.28, n.15, p. 2845-2852, 2008.
- [65] Auvray, J.M.; Gault, C.; Huger, M. Evolution of elastic properties and microstructural changes versus temperature in bonding phases of alumina and alumina-magnesia refractory castables, **Journal of European Ceramic Society**, v.27, p. 3489-3496, 2007.
- [66] Schmidtmeier, D.; Bücher, G.; Buhr, A. Magnesium aluminate spinel raw materials for high performance refractories for steel ladles, **Ceramic Materials**, v.61, n.4, p. 223-227, 2009.
- [67] Salomão, R.; Bittencourt, L.R.M.; Pandolfelli, V.C. Aspectos da hidratação de óxido de magnésio em formulações de concretos refratários, **Cerâmica**, v. 52, p. 146-150, 2006.
- [68] Itose, S.; Nakashima, M.; Isobe, T.; Shimizu, I. Improvement in the durability of alumina-spinel steel ladle castable containing spinel fine powder, **Journal of the Technical Association of Refractories**, v. 22, p. 26-30, 2002.
- [69] Mori, J.; Watanabe, N.; Yoshimura, M.; Oguchi, Y; Kawakami, T. Material Design of Monolithic Refractories for Steel Ladle, **American Ceramic Society Bulletin**, v.69, n.7, p. 1172-1176, 1990.
- [70] Sarpoolaky, H.; Zhang, S.; Argent, B.B.; Lee, W.E. Influence of grain phase on slag corrosion of low-cement castable refractories, **Journal of American Ceramic Society**, v.84, n.2, p.426-434, 2001.
- [71] Asano, S.; Yamamura, T.; Kaneshige, T.; Nanba, M. Mechanism of slag penetration on castables refractories containing spinel clinkers for steel ladle, **Taikabutsu**, v.42, p.700, 1990.
- [72] Callister, W.D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**, 7th ed., Wiley, 832p, 2006.
- [73] Matsumoto, O.; Isobe, T.; Nishitani, T.; Genba, T. Alumina-spinel monolithic refractories, **US Patent 4 990 475**, 1991.

[74] Sako, E.Y.; Braulio, M.A.L.; Milanez, D.H.; Brant, P.O.; Pandolfelli, V.C. Microsilica role in the  $CA_6$  formation in cement-bonded spinel refractory castables, **Journal of Materials Processing Technology**, v.209, p. 5552-5557, 2009.

[75] Parr, C.; Bin, L.; Valdelievre, B.; Wöhrmayer, C.; Touzo B. The advantages of calcium aluminate cement containing castables for steel ladle applications. In: ALAFAR 2004, Antigua, Guatemala. **Proceedings...** p. 10-15, 2004.

[76] Yamamura, T.; Kubota, Y.; Kaneshige, T.; Nanba, M. Effect of spinel clinker composition on properties of alumina-spinel castable, **Taikabutsu Overseas**, v.13, p. 39-45, 1994.

[77] Hongo, Y.  $\rho$ -Alumina bonded castable Refractories, **Taikabutsu Overseas**, v.9, n.1, p. 35-38, 1988.

[78] Zhou, N.; Hu, S.; Zhang, S. Advances in modern refractory castables, **China's Refractories**, v.13, n.2, p. 3-12, 2004.

[79] Braulio, M.A.L.; Bittencourt, L.R.M.; Pandolfelli, V.C. Selection of binders for in situ spinel refractory castables, **Journal European Ceramic Society**, v.29, n.13, p. 2727-2735, 2009.

[80] Dos Anjos, R. D.; Ismael, M. R.; Oliveira, I. R.; Pandolfelli, V. C. Workability and setting parameters evaluation of colloidal silica bonded refractory suspensions, **Ceramics International**, v.34, n.1, p. 165-17, 2008.

[81] Ismael, M. R.; Salomão, R.; Pandolfelli, V. C. A combined binding system for refractory castables based on colloidal silica and hydratable alumina. **American Ceramic Society Bulletin**, v.86, p. 58-61, 2007.

[82] Lipinski, T.R.; Tontrup, C. The use of nano-scaled alumina in alumina-based refractory materials. In: Unified International Technical Conference on Refractories, Dresden, Alemanha, 2007. **Proceedings...**p. 391–393, 2007.

[83] Braulio, M.A.L.; Piva, M.F.L.; Silva, G.F.L.; Pandolfelli, V. C. In situ spinel expansion design by colloidal alumina suspension addition, **Journal of American Ceramic Society**, v.92, n.5, p. 559-562, 2009.

- [84] Lipinski, T.R.; Tontrup, C. The influence of additions of nano-structured  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder on the high temperature strength of high-alumina refractories. **In:** Unified International Technical Conference on Refractories, Salvador, Brasil, 2009. **Proceedings...**Salvador, CD ROM.
- [85] Myhre, B. Microsilica in Refractory Castables - How Does Microsilica Quality Influence Performance? **In:** Unified Internacional Conference on Refractories, 2005, Orlando, EUA. **Proceedings...**p. 191-195, 2005.
- [86] De Aza, A.H.; Pena, P.; Rodriguez, M.A.; Torrecillas, R.; De Aza, S. New Spinel-Containing Refractoty Castables, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, p. 737-744, 2003.
- [87] Yilmaz, S. Corrosion of high alumina spinel castables by steel ladle slag, **Ironmaking and Steelmaking**, v.33, n.2, p. 151-156, 2006.
- [88] Madono, M. Alumina raw materials for the refractory industry, **CN-REFRATORIES**, v.6, n.3, p. 54-63, 1999.
- [89] Oguchi, Y.; Mori, J. Wear mechanism of castable for steel ladle, **Taikabutsu Overseas**, v.13, n.4, p. 44-49, 1993.
- [90] Sarpoolaky, H.; Zhang, S.; Lee, W.E. Corrosion of high-alumina and near stoichiometric spinels in iron-containing silicate slags, **Journal of the European Ceramic Society**, v.23, p.293-300, 2003.
- [91] Pileggi, R.g.; Paiva, A.E.; Gallo, J.; Pandolfelli, V.C. Novel rheometer for refractory castables, **The American Ceramic Society Bulletin**, v.79, n.1, p. 54-58, 2000.
- [92] Pileggi, R.g., STUDART, A.R., Gallo, J., Pandolfelli, V.C How mixing affects the rheology of refractory castables – part I, **The American Ceramic Society Bulletin**, v. 80, n.6, p. 27-31, 2001.
- [93] Pileggi, R.g., STUDART, A.R., Gallo, J., Pandolfelli, V.C. How mixing affects the rheology of refractory castables – part II, **The American Ceramic Society Bulletin**, v.80, n.7, p. 38-42, 2001.

- [94] Braulio, M. A. L.; Luz, A. P.; Tomba Martinez, A. G.; Liebske, C.; Pandolfelli, V. C. Basic slag attack of spinel-containing refractory castables. *Ceramics International*, v. 37, n. 6, p. 1936-1945, 2011.
- [95] Nagai, B.; Matsumoto, O.; Isobe, T. Development of high-alumina castable for steel ladles (Findings on spinel formation in alumina-magnesia castables). **Taikabutsu Overseas**, v.10, n. 1, p. 23-28, 1998..
- [96] Tawara, M.; Fujii, K.; Taniguchi, T.; Hagiwara, M.; Kibayshi, T.; Tanaka, Application of alumina-magnesia castable in high-temperature steel ladles. **Taikabutsu**, v. 45, n. 6, p. 295-294, 1995.
- [97] Kobayashi, M.; Kataoka, K.; Sakamoto, Y.; Kifune, I. Use of alumina-magnesia castables in steel ladle sidewalls. **Taikabutsu Overseas**, v.17, n. 3, p. 39-44, 1997.
- [98] Vasquez, B. A.; Caballero, A.; PENA, P. Quaternary system  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-SiO}_2$ : II Study of the crystallization volume of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . **Journal of American Ceramic Society**, v. 88, n. 7, p. 1949-1967, 2005.
- [99] Göbbels, M.; Woermann, E.; Jung, J. The Al-rich part of the system  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ , part I – Phase relationships. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 120, p. 358-363, 1995.
- [100] Iyi, N.; Göbbels, M.; Matsui, Y. The Al-rich part of the system  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ , part II – Structure refinement of two new magnetoplumbite-related phases. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 120, p. 364-371, 1995.
- [101] De Aza, A. H.; Iglesias, J. E.; Pena, P.; De Aza, S. Ternary system  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$ : part II, Phase relationships in the subsystem  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4\text{-CaAl}_4\text{O}_7$ . **Journal of American Ceramic Society**, v. 83, n. 4, p. 919-927, 2000.
- [102] Cinibulk, M. K. Hexaluminates as a cleavable fiber-matrix interphase: synthesis, texture development, and phase compatibility. **Journal of European Ceramic Society**, v. 20, p. 569-582, 2000.
- [103] Luz, A. P.; Tomba Martines, A. G.; Braulio, M. A. L.; Pandolfelli, V. C. Thermodynamic evaluation of spinel containing refractory castables corrosion by secondary metallurgy slag. **Ceramics International**, v. 37, p. 1191-1201, 2011.

- [104]. Cichy, P. Fused Alumina – pure and alloyed – as an abrasive and refractory material. **Alumina Chemicals Science and Technology Handbook**. Westernville, OH : The American Ceramic Society Inc, 1990, pp. 393-426.
- [105] **Buhr, A., et al., et al.** Raw material concepts for SiO<sub>2</sub> free strength castables in the temperature range up to 1200°C. *Proceedings of 45th International Colloquium on Refractories*. 2002, pp. 151-157.
- [106] Rahaman, M. N. Grain growth and microstructure control. **Ceramic processing and sintering**. Nova Iorque : Marcel Dekker Inc, 2003, pp. 541-620.
- [107] Wagner, C. The mechanism of formation of ionic compounds of higher order (Double salts, spinel, silicates). **Z. Physik Chem**, v. B34, p. 209-316, 1936.
- [108] Carter, R. E. Mechanism of solid-state reaction between magnesium oxide and aluminum oxide and between magnesium oxide and ferric oxide. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 44, n. 3, p. 116-120, 1961.
- [109] Navias, L. Preparation and properties of spinel made by vapor transport and diffusion in the system MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 44, n. 9, p. 434-446, 1961.
- [110] Rossi, R. C.; Fulrath, R. M. Epitaxial growth of spinel by reaction in the solid state. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 46, n. 3, p. 145-149, 1963.
- [111] Smigelskas, A. D.; Kirkendall, E. O. Zinc diffusion in alpha brass. **Trans. AIME**, v. 171, p. 130-142, 1947.
- [112] Braulio, M. A. L.; Castro, J. F.; Pagliosa, C.; Pandolfelli, V. C. From macro to nanomagnesia: designing the in situ spinel formation. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 9, p. 3090-3093, 2008.