

AGENTES MINERALIZADORES PARA CONCRETOS REFRAATÓRIOS NO SISTEMA ALUMINA-MAGNÉSIA

Maia, M.F.⁽¹⁾; Braulio, M.A.L.⁽¹⁾; Morbioli, G.G.⁽¹⁾; P. O. Brant⁽²⁾; Pandolfelli, V.C.⁽¹⁾
Morgana Fonseca Maia – morganafmaia@gmail.com

(1) Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais, Grupo de Engenharia de Microestrutura de Materiais; (2) Magnesita Refratários S.A., Centro de Pesquisa e Desenvolvimento.

Refratários alumina-magnésia são amplamente utilizados em painéis de aço, devido a sua alta resistência a corrosão associada à formação in-situ de espinélio ($MgAl_2O_4$). Assim sendo a redução da temperatura inicial de formação é vital na obtenção de materiais de alto desempenho. Uma rota viável é o uso de agentes mineralizadores que geram fases líquidas permanentes ou transientes. Os aditivos mineralizadores mais comumente empregados são aqueles contendo óxido de boro (B_2O_3) ou sais inorgânicos ($MgCl_2$, MgF_2 , LiF e AlF_3). Além disso, aditivos como TiO_2 , ZrO_2 e ZnO podem afetar a sinterização do espinélio, promovendo sua densificação durante o tratamento térmico. Desta forma, o objetivo do presente trabalho é avaliar o efeito desses compostos na temperatura de formação de espinélio e no perfil de expansão, monitorando-se por meio da técnica de sinterização assistida. Os aditivos analisados foram duas fontes de boro, fluoreto de magnésio, titânia, zircônia e óxido de zinco.

Palavras-chave: Mineralizadores, refratários, $MgAl_2O_4$, densificadores, sinterização

INTRODUÇÃO

A reação de estado sólido para formação do espinélio ($MgAl_2O_4$) ocorre em taxas lentas, devido à baixa difusão de íons e a redução da velocidade de reação após a formação de uma camada inicial, que dificulta o progresso da reação. Deste modo, para acelerar essa reação e reduzir os custos de produção, agentes mineralizadores podem ser utilizados.

Com relação as alternativas para a redução da temperatura de formação de espinélio e o aumento das taxas de reação, o uso de reagentes com pequeno tamanho de partícula ^(2,3) ou a adição de substâncias com baixo ponto de fusão apresentam desafios distintos. Na primeira abordagem, os altos custos e a tendência à aglomeração de pós em escala nanométrica limitam sua aplicação em concretos refratários. Por outro lado, o uso de agentes mineralizadores é uma opção menos dispendiosa, mas que pode acarretar em prejuízos quanto a refratariedade. Um ponto em comum nas duas abordagens é a falta de informação na literatura relacionada ao efeito dos nano-pós ou à aplicação de agentes mineralizadores nos concretos refratários alumina-magnésia.

Além deste aspecto, estudos relevantes mostraram as principais alternativas para alterar a formação e densificação de espinélio. Um deles é o uso de compostos contendo boro. Bhattacharya e co-autores ⁽¹⁾ apontaram que a ótima atuação mineralizadora do B_2O_3 provavelmente se deve ao mecanismo de dissolução-precipitação durante a formação de um vidro boro aluminato modificado por magnésia. Adicionalmente, esses autores apontaram que o uso de sais inorgânicos, como fluoreto de magnésio, também podem acelerar a formação de espinélio.

Contudo, o comportamento expansivo associado à formação de $MgAl_2O_4$ ⁽⁴⁾ inibe sua densificação ⁽⁵⁾. Por conseguinte, aditivos como o óxido de titânio ^(5,6), o óxido de zinco ⁽⁷⁾ e o óxido de zircônio ⁽⁸⁾ foram avaliados e apresentaram grande desempenho na densificação de espinélios.

Combinando os trabalhos referidos e a ausência de estudos que mostrem o efeito desses aditivos em concretos refratários espinelizados *in-situ*, esse trabalho procura avaliar o comportamento expansivo de concretos refratários alumina-magnésia contendo esses promissores agentes mineralizadores e densificadores.

MATERIAIS E MÉTODOS

Concretos refratários vibrados do sistema alumina-magnésia contendo diferentes agentes mineralizadores e densificadores foram preparados de acordo com o modelo de empacotamento de Alfred, com um coeficiente de distribuição de partículas $q=0,26$. Suas matrizes são compostas por 6 %-p de magnésia calcinada à morte ($D < 45 \mu m$,

95%-p MgO, $\text{CaO/SiO}_2=0,37$, Magnesita Refratários S.A., Brasil), 7 %-p de alumina reativa (CL370, Almatís, Alemanha) e 6 %-p de cimento de aluminato de cálcio (Secar 71, Kerneos). Os aditivos selecionados (1 %-p) foram: dois compostos contendo boro (B1 e B2), fluoreto de magnésio (FM), titânia (TiO_2), óxido de zinco (ZnO) e zircônia (ZrO_2). Duas composições sem aditivos mineralizadores ou densificadores foram produzidas como referências, uma contendo 1 %-p de microsilica (971U, Elkem, Noruega) - RS - e outra sem microsilica - R.

A fim de completar a composição, 80%-p de aluminas tabulares finas ($D_{\text{máx}} < 0,2\text{mm}$) e grossas ($6\text{mm} < D < 0,2\text{mm}$) foram utilizadas (Almatís, Alemanha). A dispersão foi obtida por meio do uso de um dispersante a base de policarboxilato éter (BASF, Alemanha) e os teores de água adequados à moldagem vibrada variaram entre 4 e 5 %-p.

Após o processamento inicial (moldagem, cura por 24 horas a 50°C em ambiente úmido, secagem por 24 horas a 110°C e calcinação a 600°C por 5 horas), as amostras cilíndricas produzidas (altura e diâmetro externo = 50mm e diâmetro interno central = 12,4mm) foram avaliadas pela técnica de sinterização assistida. Nesse teste, a expansão linear foi obtida como uma função da temperatura e do tempo, utilizando um equipamento de refratariedade sobre carga (Modelo RUL 421E, Netzsch, Alemanha). Durante a avaliação, os corpos de prova foram aquecidos a 1500°C ($3^\circ\text{C}/\text{min}$) e mantida a temperatura por 5 horas, sobre carga compressiva de 0,02MPa. Usando os perfis de expansão e a derivada das curvas de expansão, as temperaturas iniciais de formação de espinélio e de CA_6 , e o comportamento de expansão geral foi avaliado, indicando os aditivos mineralizadores e densificadores mais efetivos.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1 apresenta o comportamento de expansão dos concretos alumina-magnésia contendo diferentes agentes mineralizadores (compostos com boro ou fluoreto de magnésio) e sem microsilica. Comparando com a referência sem aditivos (R), a adição dessas substâncias resultou em uma expansão final superior após o teste de sinterabilidade assistida. Além disso, uma notável variação dimensional entre 1000 e 1500°C é detectada para esses três concretos, indicando que o aumento da

capacidade de formação de espinélio provavelmente se deve a formação de fases líquidas. O efeito de aceleração na formação de espinélio é também corroborado pela mudança do primeiro ângulo de inclinação na curva de expansão, separando o efeito da formação de espinélio e de CA_6 ⁽⁹⁾ (vide Figura 1a). Dentre esses aditivos, aquele contendo boro, B1, resultou na maior expansão linear, majoritariamente devido à geração de espinélio. Por outro lado, a outra substância contendo boro, B2, exibiu a maior expansão decorrente da formação de CA_6 .

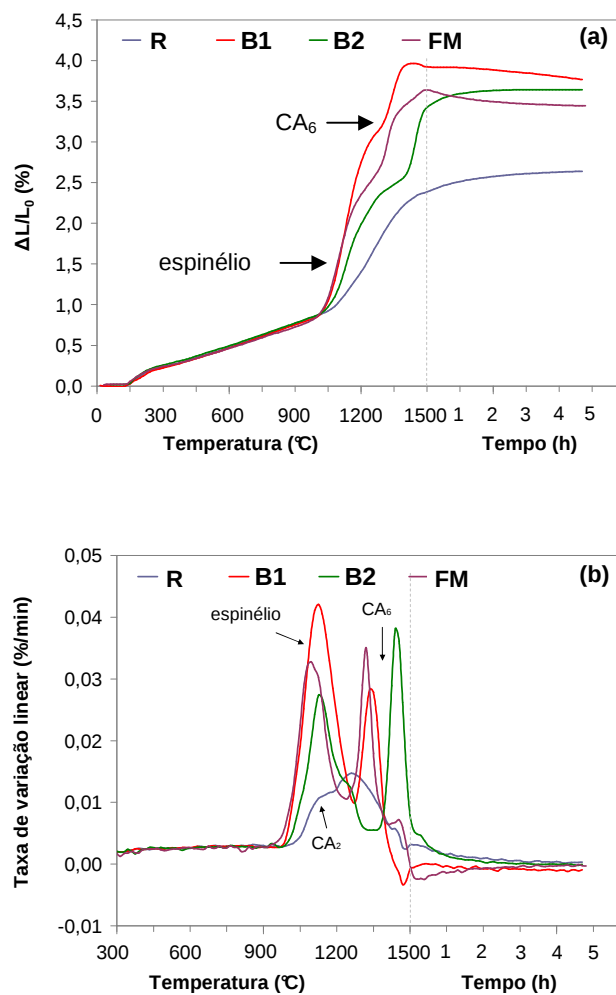


Figura 1 – (a) Comportamento de expansão e (b) taxa de expansão de concretos refratários alumina-magnésia contendo diferentes aditivos mineralizadores (baseados em boro – B1 e B2 – ou fluoreto de magnésio – FM). R é uma referência sem aditivo. Essas composições não contêm microsílica.

A fim de elucidar o efeito desses aditivos na formação de espinélio e de CA_6 , a derivada das curvas de expansão foi calculada, levando às taxas de expansão exibidas na Figura 1b. O concreto de referência apresentou três picos de expansão associados à formação das fases CA_2 , espinélio e CA_6 ⁽¹⁰⁾. Por outro lado, como ocorre nos concretos refratários alumina-magnésia contendo microssílica, o CaO está envolvido na formação de fase líquida, e portanto a expansão do dialuminato de cálcio (CA_2) não é detectada. Assim, os dois picos observados são associados com a geração de espinélio e CA_6 . Todos os aditivos avaliados resultaram em temperaturas iniciais de formação de espinélio inferiores ($\sim 1000^\circ\text{C}$) quando comparadas a composição R ($\sim 1200^\circ\text{C}$). O composto contendo boro B1 apresentou o pico de espinelização de maior intensidade, indicando maior taxa de formação de $MgAl_2O_4$. Com relação ao CA_6 , o aditivo B2 apresenta o pico de maior intensidade, mas a temperatura mais elevada. Para B2, a geração de CA_6 se iniciou a aproximadamente 1300°C , temperatura inferior a da referência R ($\sim 1400^\circ\text{C}$), mas superior às observadas para B1 ($\sim 1250^\circ\text{C}$) e FM ($\sim 1200^\circ\text{C}$). O fluoreto de magnésio foi o mais efetivo na redução da temperatura inicial de formação de CA_6 , mas mostrou também um pico adicional que será posteriormente investigado pelos autores.

Como mencionado anteriormente, os agentes mineralizadores levaram a maiores níveis de expansão, devido a aceleração na formação de espinélio e CA_6 . Considerando-se este aspecto, os aditivos densificadores foram então avaliados e suas curvas de expansão são apresentadas na Figura 2. As adições de titânia (TiO_2) e óxido de zinco (ZnO) resultaram em níveis inferiores de expansão linear do que os da referência R, indicando sua habilidade de densificação do espinélio em concretos refratários, como previamente observado em compactos alumina-magnésia ^(5,7). Quanto à composição contendo TiO_2 , o menor nível de expansão alcançado está relacionado a sua habilidade de promover a sinterização, apresentando a maior expansão até 1350°C e após esse limite, retração. A adição de ZrO_2 levou a um comportamento de expansão similar ao do TiO_2 até 1350°C , mas sua menor capacidade de densificação em relação a titânia, resultou na maior expansão final.

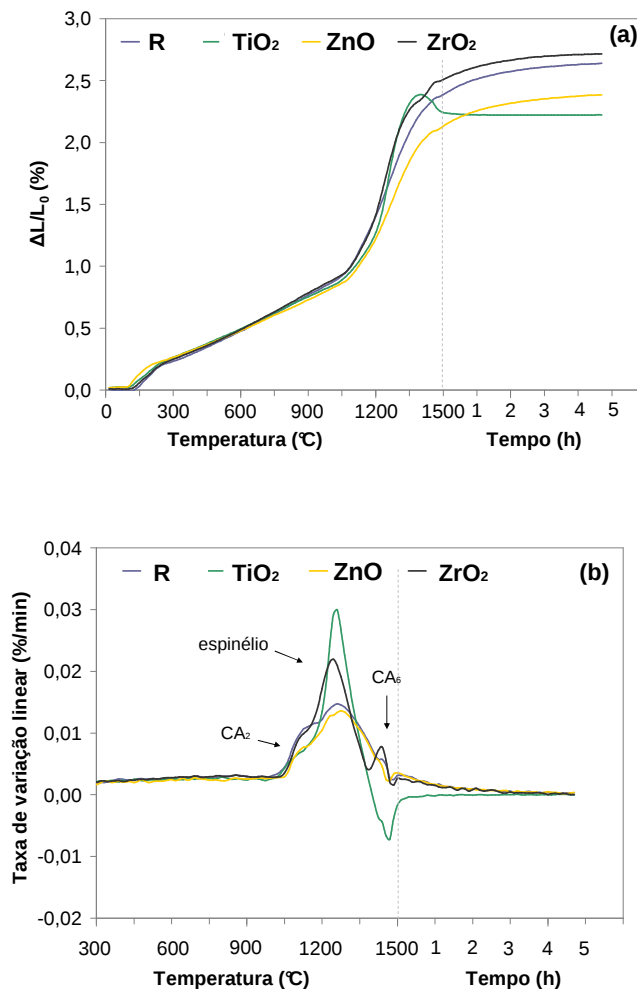


Figura 2 – (a) Comportamento de expansão e (b) taxa de expansão de concretos refratários alumina-magnésia contendo diferentes aditivos densificadores (TiO₂, ZnO, ZrO₂). R é uma referência sem aditivo. Essas composições não contêm microsílica.

De maneira distinta àquela observada nos compostos mineralizadores (Fig. 1b), todas as composições com aditivos densificadores apresentaram três inflexões características de expansão (CA₂, MgAl₂O₄ e CA₆), sugerindo que o CaO não foi consumido para gerar fase líquida e resultando no aparecimento do pico de expansão do CA₂. Na Fig. 2b, não se verifica nenhuma redução na temperatura inicial de formação de espínélio ou de CA₆. Porém, o pico de espínélio de maior intensidade foi detectado para composição com titânia, seguida pela com zircônia, indicando que esses agentes também podem acelerar a formação de MgAl₂O₄. Por outro lado, o

concreto contendo óxido de zinco apresentou o pico de espinélio de menor intensidade, indicando uma melhor acomodação durante sua formação. A composição com TiO_2 se destaca devido a retração apresentada, a qual inibiu a expansão associada ao hexaluminato de cálcio (CA_6). Investigações adicionais utilizando-se MEV e DRX estão sendo realizadas a fim de avaliar se tal composição apresenta ou não CA_6 .

Após esta primeira avaliação, foram produzidas composições contendo microsílica e os resultados obtidos para os compostos mineralizadores são mostrados na Figura 3.

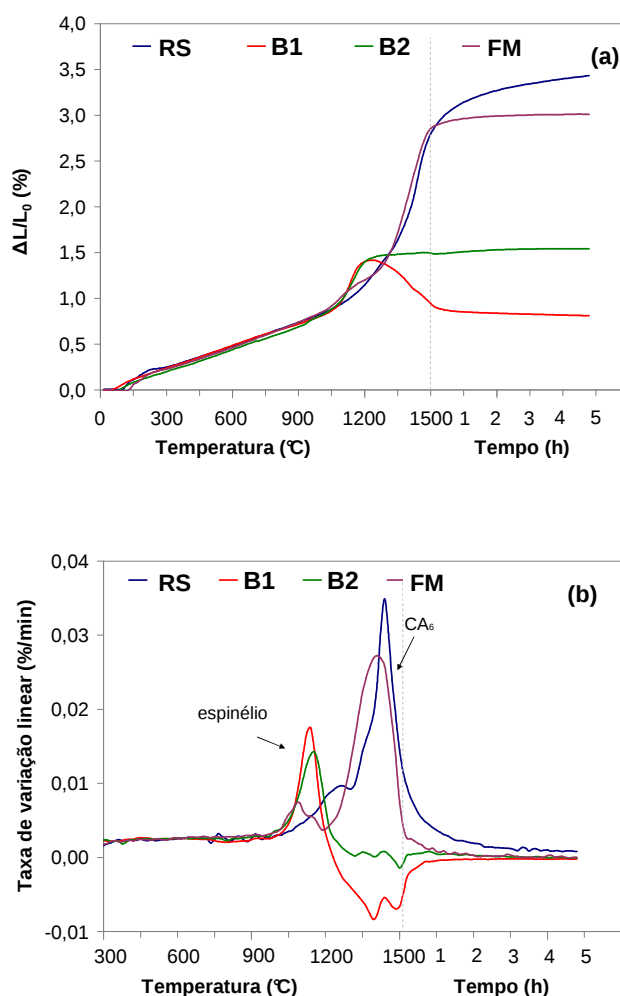


Figura 3 – (a) Comportamento de expansão e (b) taxa de expansão de concretos refratários alumina-magnésia contendo diferentes aditivos mineralizadores (baseados em boro – B1 e B2 – ou fluoreto de magnésio – FM). RS é um concreto de referência contendo microsílica. Todas as composições contêm microsílica.

A microssílica, para as substâncias contendo boro, apresentou uma ação particular, levando a níveis de expansão inferiores àquela da referência contendo microssílica e sem aditivos (RS) e das composições sem microssílica (Figura 1). Um fator comum aos concretos sem microssílica é a redução da temperatura de espinelização. Não obstante, o pico relacionado ao CA_6 não foi detectado, indicando grande retração. A menor intensidade dos picos de espinélio na Figura 3b em relação à Figura 1b é consequência do efeito de compensação devido à retração. A respeito do fluoreto de magnésio, a expansão final é bastante distinta entre os concretos sem (Figura 1a) e contendo microssílica (Figura 3a). Adicionalmente, os mecanismos de formação de espinélio e CA_6 foram bastante diferentes nos dois casos. Enquanto a redução do pico de espinélio foi detectada pela adição de microssílica, ocorre um alargamento significativo na temperatura de formação de CA_6 .

Em relação aos aditivos densificadores, a microssílica também afetou a expansão e as taxas de reação (Figura 4). A presença de sílica influenciou fortemente o comportamento da composição com TiO_2 , aumentando a taxa de expansão do espinélio e também reduzindo as temperaturas de início de formação de $MgAl_2O_4$ e CA_6 . Apesar deste comportamento, o concreto contendo titânia apresentou a menor expansão total, decorrente dos efeitos de sinterização.

Por outro lado, o concreto contendo ZrO_2 não mostrou qualquer redução na temperatura de formação de espinélio, mas com relação ao CA_6 foi averiguada a redução da sua temperatura inicial de formação. Consequentemente, apresentou a maior expansão após o ensaio de sinterabilidade assistida. Para a composição com óxido de zinco, novamente houve redução do pico de espinélio, resultando em uma expansão inferior a da referência RS.

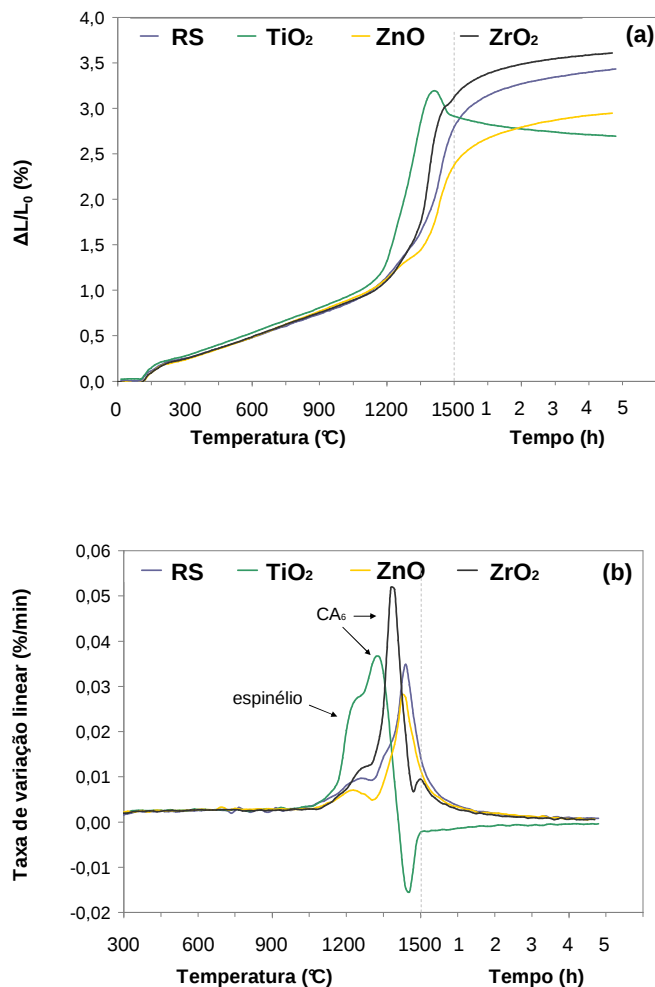


Figura 4 – (a) Comportamento de expansão e (b) taxa de expansão de concretos refratários alumina-magnésia contendo diferentes aditivos densificadores (TiO₂, ZnO, ZrO₂). RS é um concreto de referência contendo microssílica. Todas as composições contêm microssílica.

CONCLUSÕES

Os aditivos mineralizadores e densificadores atuam diferentemente em concretos refratários alumina-magnésia, afetando o comportamento de expansão e também a temperatura inicial de formação de espinélio e CA₆. No trabalho, dentre os mineralizadores usados foi detectada uma redução da temperatura de início de formação de espinélio de aproximadamente 200°C, quando comparada a referência sem tais agentes. Por outro lado, alguns aditivos se apresentaram mais efetivos no processo de densificação do material, resultando em retrações nas curvas de

expansão, com destaque para o TiO_2 . Investigações adicionais a respeito da microestrutura e a análise de propriedades a quente serão avaliadas em publicações futuras.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Federation for International Refractory Research and Education (FIRE), Magnesita Refratários S. A., FAPESP e CNPQ, por apoiar esse trabalho.

REFERÊNCIAS

1. BHATTACHARYA, G; ZHANG, S.; SMITH, M.E.; JAYASEELAN, D.D.; LEE, W.E. Mineralizing magnesium aluminate spinel formation with B_2O_3 . ***Journal of the American Ceramic Society***, v.89, n.10, p.3034-3042, 2006.
2. BRAULIO, M. A. L. ; CASTRO, J. F. R.; PAGLIOSA, C.; BITTENCOURT, L. R. M.; PANDOLFELLI, V. C. From Macro to Nanomagnesia : Designing the *in-situ* Spinel Expansion. ***Journal of the American Ceramic Society***. v..91, n.9. p.3090-3093, 2008.
3. ZARGAR, H.R.; GOLESTANI FARD, F.; REZAIE, H. R. The influence of nano boehmite on spinel formation in the alumina-magnesia system at low temperatures. ***Journal of Ceramic Processing Research***. v.9, n.1, p.46-51, 2008.
4. BRAULIO, M.A.L.; BITTENCOURT, L. R. M.; PANDOLFELLI, V. C. Engineered expansion routes for alumina-magnesia castables. ***Ceramic Forum International***. v. 85, n.10, p. E21-E26, 2008.
5. SARKAR, R.; DAS, S. K.; BARNEJEE, G. Effect of additives on the densification of reaction sintered and presynthesised spinels. ***Ceram. Int.***, v.29, n.1, p.55-59, 2003.
6. SARKAR, R.; BANNERJEE G. Effect of addition of TiO_2 on reaction sintered $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ spinels. ***Journal of the European Ceramic Society***. v.20, n.12 , p. 2133-2141, 2000.
7. GOSH, A.; DAS, S.K.; BISWAS, TRIPATHI, H.S.;BANERJEE, G. The effect of ZnO addition on the densification and properties of magnesium aluminate spinel. ***Ceram. Int.*** v.26, n.6, p.605-608, 2000.

8. LAMPROPOULOU, P.G.; KATAGAS, C.G. Effects of zirconium silicate and chromite addition on the microstructure and bulk density of magnesia–magnesium aluminate spinel-based refractory materials. **Ceram. Int.** v.34, n.5, p.1247-1252, 2008.
9. BRAULIO, M. A. L.; MILANEZ, D. H.; SAKO, E. Y.; BITTENCOURT, L. R. M. and PANDOLFELLI, V. C. Expansion behavior of cement-bonded alumina-magnesia refractory castables. **American Ceramic Society Bulletin.** v. 86, n. 12, p. 9201-9206, 2007.
10. BRAULIO, M. A. L.; BITTENCOURT, L. R. M.; POIRIER, J. and PANDOLFELLI, V. C. Microsilica effects on cement bonded alumina-magnesia refractory castables. **Journal of the Technical Association of Refractories.** v.28, n.3, p.180-184, 2008

MINERALIZING AGENTS FOR ALUMINA-MAGNESIA REFRACTORY CASTABLES

Alumina-magnesia refractory castables are widely used in steel ladles, due to its high corrosion resistance associated to the *in-situ* formation of spinel (MgAl_2O_4). Therefore, the reduction of its starting temperature formation is vital in obtaining high performance materials. One viable alternative is the use of mineralizing additives, due to the generation of permanent or transient liquid phases. The most commonly used mineralizing agents are those containing boron oxide (B_2O_3) or inorganic salts (MgCl_2 , MgF_2 , LiF e AlF_3). Furthermore, additives such as TiO_2 , ZrO_2 e ZnO could affect spinel sintering by densification during thermal treatment. Hence, the objective of the present work is to evaluate the effect of these different compounds in the *in-situ* spinel formation temperature and expansion using the assisted sintering technique. The additives analyzed were different sources of boron, magnesium fluoride, titania, zirconia and zinc oxide.

Key-words: mineralizing, castable, spinel, densification, sintering