

ESTUDO DO MOLHAMENTO DA MATRIZ DE CONCRETOS CONTENDO CARBONO POR ESCÓRIAS SINTÉTICAS E INDUSTRIAIS

Y. I. Zajac(1)*, A.P. Luz(2), S. Ribeiro(1), V.C. Pandolfelli(2)

(1) Escola de Engenharia de Lorena (EEL-USP) – Departamento de Eng. de Materiais - Pólo Urbo Industrial, Gleba Al6, C.P. 116, 12600-970, Lorena, SP

(2) Universidade Federal de São Carlos - Departamento de Eng. de Materiais.

e-mail: yaszajac@alunos.eel.usp.br

RESUMO

Para se aprofundar no estudo do processo de corrosão escória/refratário inicialmente torna-se necessário entender os mecanismos de molhamento quando estes materiais entram em contato. Poucos são os trabalhos que abordam o estudo do molhamento de concretos refratários, no entanto, esta parece ser uma ferramenta que pode vir a contribuir para o entendimento da interação inicial entre líquido-sólido em altas temperaturas. Neste trabalho foi proposto o emprego da técnica de molhabilidade, utilizando-se o método da gota séssil, para avaliar o espalhamento de escórias sintéticas e industriais sobre amostras da matriz de refratários de Al_2O_3 -SiC-SiO₂-C (contendo 4 e 10%-p de C). Os ensaios foram efetuados nas temperaturas máximas de 1450, 1550 e 1650°C com patamar de 30 minutos nestas condições. A partir dos resultados coletados, verificou-se que a porosidade da matriz sólida e o teor de MgO contido nas escórias influenciaram significativamente os valores do ângulo de contato do líquido.

Palavras-chaves: molhabilidade, concretos contendo carbono, ângulo de contato.

INTRODUÇÃO

Nos processos siderúrgicos são empregados materiais refratários com boas propriedades térmicas e resistência à corrosão e abrasão. Nesses ambientes, observa-se a acentuada corrosão dos refratários por escórias líquidas, o que acelera o seu desgaste e pode resultar em inclusões oxidas ou não-metálicas no metal processado.

Concretos refratários no sistema $Al_2O_3-SiC-SiO_2-C$ têm sido amplamente utilizados como revestimento de canais de corrida de alto-fornos devido a sua fácil instalação, cura, secagem e bom comportamento quando em contato com escórias e metais líquidos. As condições operacionais dos canais de corrida compreendem: variações de temperatura entre 20 e 1550°C e também algumas regiões estão em contato com atmosfera oxidante (fase superior dos refratários) e redutora (superfície abaixo da interface líquido – ar) ^(1, 2). Para cobrir todas as exigências operacionais, muitos esforços têm sido realizados no desenvolvimento e avaliação de concretos refratários contendo carbono ^(2, 3).

O entendimento dos mecanismos da corrosão dos concretos contendo carbono, que têm como base o fenômeno da molhabilidade do sistema escória/refratário. Quando a escória entra em contato com o material refratário, inicia-se o processo seqüencial: (1) ocorre o molhamento inicial seguido pela (2) penetração da escória na microestrutura, (3) verifica-se então a reação com o refratário e (4) a incorporação deste material pela escória ⁽⁴⁻⁶⁾. Este processo é fundamentalmente equacionado, então pode-se entender as etapas seqüenciais do mecanismo de corrosão.

A molhabilidade é diretamente dependente do balanço das energias interfaciais sólido – líquido – vapor do sistema e o comportamento de espalhamento de um líquido pode ser medido pelo avanço do ângulo de contato (θ), como mostrado na Figura 1.

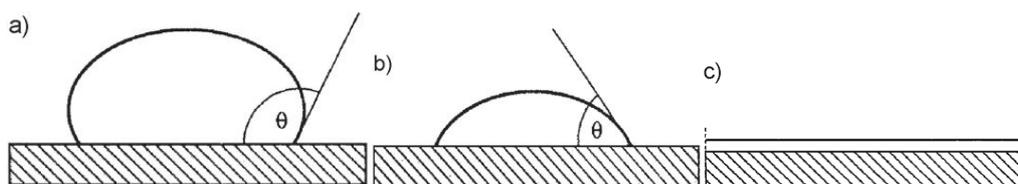


Figura 1 - Representação do ângulo de contato (a) maior do que 90°, (b) menor do que 90° e (c) espalhamento total ⁽⁷⁾.

Da literatura, tem-se que ⁽⁷⁾: quando $\theta > 90^\circ$, não há molhamento do sólido pelo líquido; quando $\theta < 90^\circ$, há molhamento e o líquido se espalha espontaneamente e, finalmente, quando $\theta \approx 0^\circ$, o molhamento é total e o líquido se espalha indefinidamente sobre o sólido.

O ângulo de contato se relaciona com o balanço das energias interfaciais como indicado pela equação de Young-Dupré ^(7, 8):

$$-\Delta G = \gamma^{LV} (1 + \cos \theta) \quad (A)$$

onde, ΔG = energia livre de Gibbs e γ^{LV} corresponde a energia interfacial líquido-vapor.

O método mais utilizado para a determinação da molhabilidade é o método da gota séssil^(7, 9-11), que consiste em colocar o material de menor ponto de fusão sobre a superfície preparada do substrato sólido, aquecer até fundir o mesmo e a seguir levar o sistema à temperatura de ensaio.

Os valores experimentais de θ podem ser obtidos a partir de medidas da tangente da gota líquida com a superfície sólida do substrato, das dimensões da gota a partir de sua imagem, pelo cálculo do ângulo utilizando diferentes tipos de equações, entre outros.

Há fatores que influenciam o comportamento da molhabilidade, tais como rugosidade e heterogeneidade da superfície do substrato⁽¹²⁾, reações entre líquido e sólido⁽¹³⁾, atmosfera do ensaio tempo e temperatura. O ângulo de contato, juntamente com esses fatores, não só tem influência na corrosão de concretos refratários como determina o molhamento deles, de forma que a relação entre θ e a corrosão dos refratários é direta, uma vez que quanto menor o valor do ângulo de contato, mais o concreto é molhado.

Diante dessas informações, o fenômeno da molhabilidade pode vir a ser uma alternativa a ser aplicada na avaliação da corrosão dos refratários. Pensando nisso, neste trabalho foi avaliado o espalhamento de escórias sintéticas e industriais sobre amostras da matriz de três refratários de Al_2O_3 -SiC-SiO₂-C (contendo 4 e 10%-p de C), utilizando o método da gota séssil.

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras da matriz de três composições refratárias ($d_{50} < 75 \mu m$ – Tabela 1) foram moldadas inicialmente no formato de barras de dimensões 150 x 25 x 25 mm³. Os corpos de prova preparados foram submetidos a etapa de cura a 50°C em ambiente úmido, secagem a 110°C e queima a 1500°C por 5 horas em atmosfera redutora (taxa de aquecimento de 5°C/min). Posteriormente, estes materiais foram também cortados com o uso de uma serra com disco diamantado, para que fosse possível obter as placas destinadas aos ensaios de molhabilidade (25 x 25 x 10 mm³ - C x L x E).

Tabela 1 - Composição da matriz ($d_{50} < 75 \mu\text{m}$) dos concretos 10C, 10SBC e 4C.

Matérias-Primas	Matriz (%-p)		
	10C	10SBC	4C
Alumina E. Marrom (200 mesh) ^{■,*}	54,3	44,0	62,9
Carbeto de Silício (200 mesh) [▼]	14,2	14,2	17,0
Cimento (Secar 71) [•]	4,2	4,2	4,2
Microssilica (MS 971-U) [▲]	2,1	2,1	2,1
Fontes de Carbono (CC + PV + NF) [♦]	21,0	21,0	11,7
Carbeto de boro [▲]	4,2	14,7	2,1
Borosilicato de sódio [*]	-		-
Silício (Silgrain) [▲]	-		-

[■] Elfusa (Brazil); [▼] Treibacher (Brazil); [×] Almatis (USA); [•] Kerneos (França); [▲] Elkem Refractories (Norway); ^{*} Ferro Enamel (Brazil); [▲] China Brasilis (China); [♦] Unimetal, Cabot and Nacional de Grafite (Brazil).

Foram utilizadas 5 escórias de alto-forno e 4 escórias sintéticas na forma de pós, que passaram por um processo de prensagem uniaxial de cilindros de aproximadamente 3 mm de diâmetro por 5 mm de altura para que pudessem ser colocadas sobre os substratos. As Tabelas 2 e 3 apresentam a composição das escórias sintéticas e de alto-forno, respectivamente.

Tabela 2 – Composição química das escórias sintéticas utilizadas nos ensaios de molhabilidade.

(%-p)	ES0	ES05	ES10	ES15
CaO	48,09	45,33	42,57	39,82
SiO ₂	38,91	36,67	34,43	32,18
Al ₂ O ₃	13,00	13,00	13,00	13,00
MgO	0,00	5,00	10,00	15,00

O conjunto escória-matrix do concreto foi introduzido em um forno Astro, com resistência de grafite da Thermal Technology Inc, em atmosfera de argônio (0.1 MPa, pureza do gás = 99,999%), aquecido à taxa de 12°C/min até a completa fusão da escória e mantido num patamar de 30 minutos na temperatura final desejada, que teve como valores 1450°C, 1550°C ou 1650°C. Todos os testes foram acompanhados por um sistema de captura de imagem, com a utilização de uma câmera JVC-CCD-COLOUR com lente objetiva 4/50 mm e uma placa de imagem YC+ Mono – Matrox II (Figura 2).

Tabela 3 – Composição química das escórias de alto-forno.

(%p)	Belgo	Açominas	Usiminas	CST	Siderar
SiO ₂	35,59	33,65	34,19	34,35	34,41
TiO ₂	0,58	0,50	0,57	0,64	0,53
Al ₂ O ₃	12,02	13,48	11,97	11,97	14,36
Cr ₂ O ₃	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00
Fe ₂ O ₃	0,28	0,24	0,39	0,29	0,62
MnO	0,68	0,50	0,94	0,56	0,23
CaO	45,29	44,15	43,01	42,29	38,34
MgO	4,09	5,61	6,41	8,12	9,76
Na ₂ O	0,08	0,12	0,16	0,20	0,23
K ₂ O	0,21	0,36	0,48	0,41	0,37
SO ₃	1,17	1,38	1,83	1,14	1,13

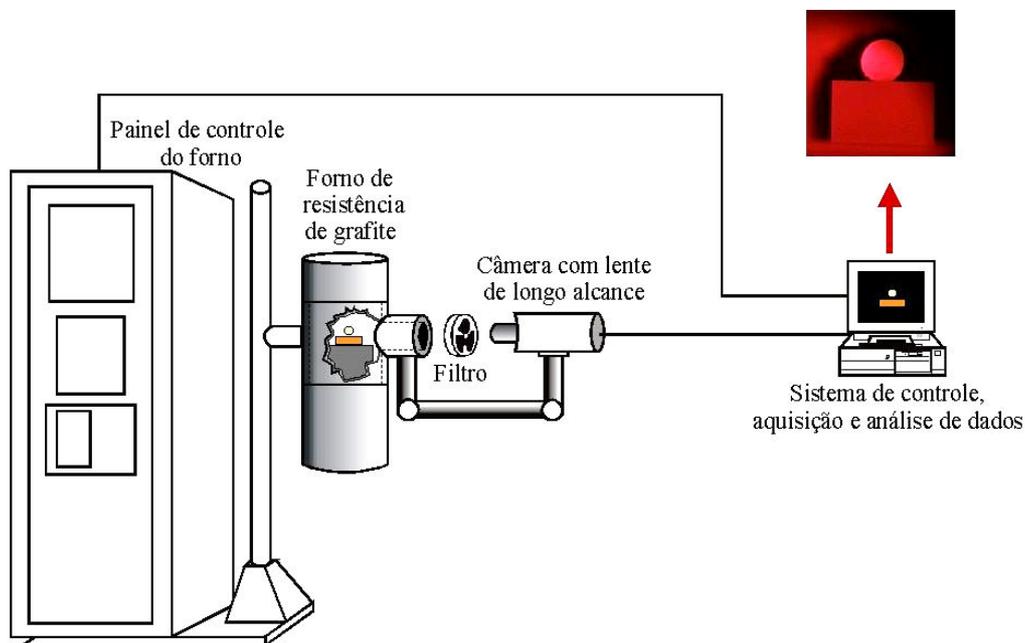


Figura 2 - Desenho esquemático do sistema experimental utilizado para os testes de molhabilidade.

A variação da altura e do diâmetro da gota foi acompanhada durante todo o experimento e as imagens obtidas foram analisadas utilizando o programa LEICA QWIN 2.3 Standard.

As amostras coletadas após os testes cuja temperatura máxima foi de 1550°C foram embutidas em resina a frio e preparadas para posterior análise microestrutural (usando microscópio ótico e MEV-EDS), visando observar a morfologia e distribuição das fases presentes na interface escória-refratário e na região da escória.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Escórias sintéticas

A partir dos ensaios experimentais, observou-se que o ângulo de contato das escórias sintéticas sobre a matriz dos concretos 10C, 10SBC e 4C diminuiu continuamente ao longo do tempo (Fig. 3). A variação de θ ocorreu de maneira diferente para os substratos avaliados. Verificou-se que no início do patamar à 1450°C os valores do ângulo variaram de 70 a 120° para a matriz 10C, 40 a 60° para o 10SBC e 60 a 90° para o 4C. Entretanto, após 1550°C, as escórias se espalharam com grande facilidade sobre os substratos sólidos, ou seja, todos eles foram molhados pelas escórias.

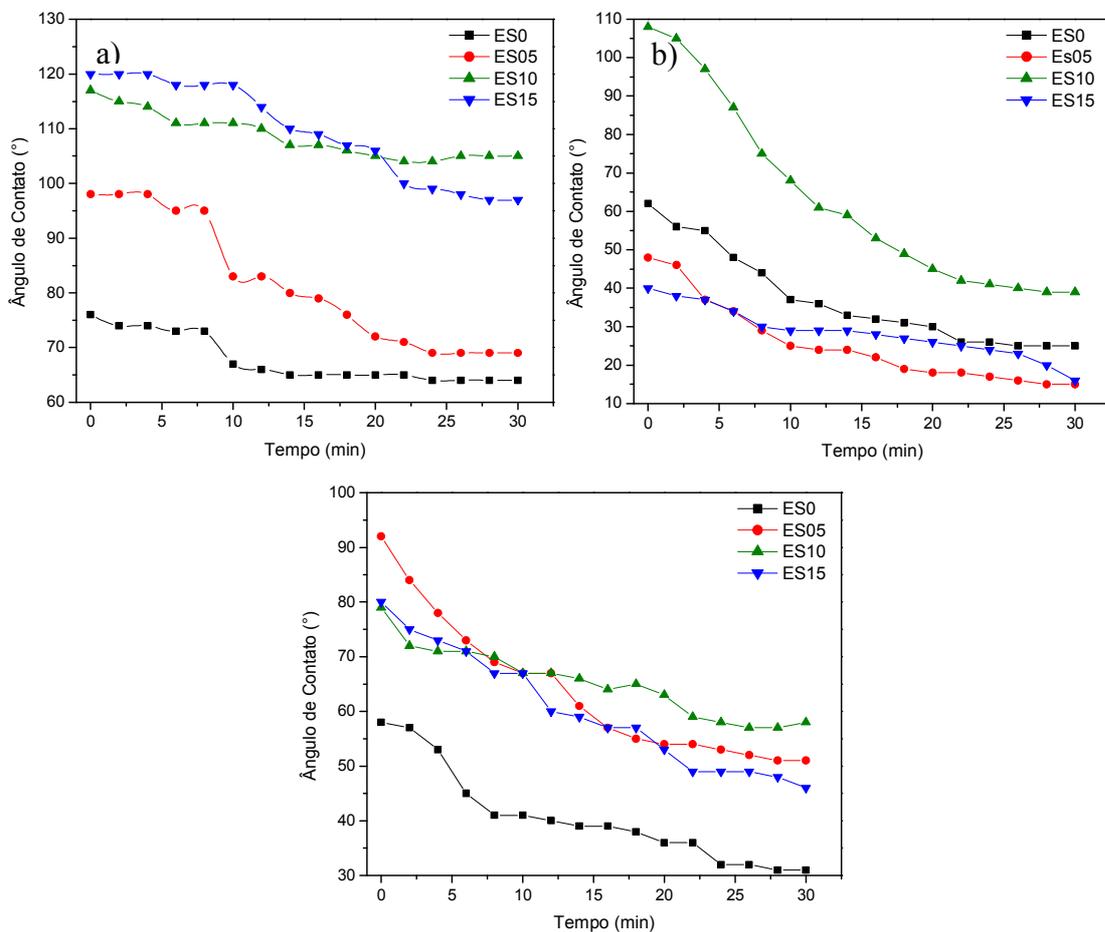


Figura 3 - Evolução do ângulo de contato das escórias sintéticas sobre a matriz do concreto a) 10C, b) 10SBC e c) 4C e tempo variando de 0 a 30 minutos.

Sabe-se que o teor de MgO é responsável por exercer dois efeitos nas propriedades físico-químicas das escórias: (1) promover mudança na viscosidade e molhabilidade e (2) modificar o ponto de saturação destas⁽¹⁴⁾. Assim, ao analisar os valores do ângulo de contato, temos que, à mesma temperatura e tempo, a escória ES0 (que não contém MgO) apresenta valor final de θ igual a 65° para o substrato 10C, 25° para o 10SBC e 30° para o 4C, ou seja, embora o molhamento ocorra para todas as amostras, seus valores variam de acordo com a composição química do mesmo. As matrizes dos refratários 10C e 4C contêm os mesmos componentes, no entanto, o maior teor de C nesta primeira pode ter contribuído para a obtenção de maiores valores de θ .

Para explicar melhor as diferenças dos valores do ângulo de contato, deve-se levar em consideração a composição dos refratários e não somente a composição química das escórias. A tendência observada indica que escórias com maior teor de MgO apresentaram um menor espalhamento. No entanto, a presença de antioxidantes contendo boro e Si no 10SBC, suas transformações (com a possível formação de fases líquidas) e a incorporação destes materiais pela escória em alta temperatura pode ter contribuído para alterar o comportamento do líquido e acentuar o seu espalhamento.

Além disso, após atingida determinada temperatura, as escórias ES10 e ES15 apresentaram o efeito de borbulhamento, que influenciou a avaliação dos valores do ângulo de contato. Esse comportamento pôde ser observado para o concreto 4C, nas temperaturas de 1570°C e 1558°C, para as escórias ES10 e ES15, respectivamente.

A formação de bolhas na superfície do líquido se dá devido à formação de fases gasosas provenientes das reações entre as escórias e os substratos cerâmicos. Este efeito é observado quando a taxa de geração de gás é maior do que a taxa de saída, levando ao acúmulo deste no interior da gota e gerando um aumento dela. Quando o gás é liberado, a gota se contrai e ocasiona mudanças nos valores do ângulo de contato, impedindo assim de ser calculado⁽¹¹⁾.

Escórias industriais

Nas temperaturas de 1450, 1550 e 1650°C também foram analisadas algumas escórias industriais em contato com a matriz dos concretos 10C, 10SBC e 4C. Enquanto as escórias sintéticas possuem apenas 4 elementos em sua

composição, as escórias industriais são muito mais complexas e apresentam 12 constituintes, com mostrado na Tabela 3. Os componentes das escórias industriais afetam diretamente o comportamento do líquido e, conseqüentemente, a variação do ângulo de contato e as reações químicas que ocorrem na interface escória-matriz.

Assim como as escórias sintéticas, pode-se observar a variação do ângulo de contato para as escórias industriais ao longo do tempo (Fig. 4). Além disso, novamente os valores de θ foram distintos para cada substrato. Para a temperatura de 1450°C, o ângulo variou de 80 a 100° para o concreto 10C, de 25 a 40° para o concreto 10SBC e de 15 a 70° para o concreto 4C (Figura 4).

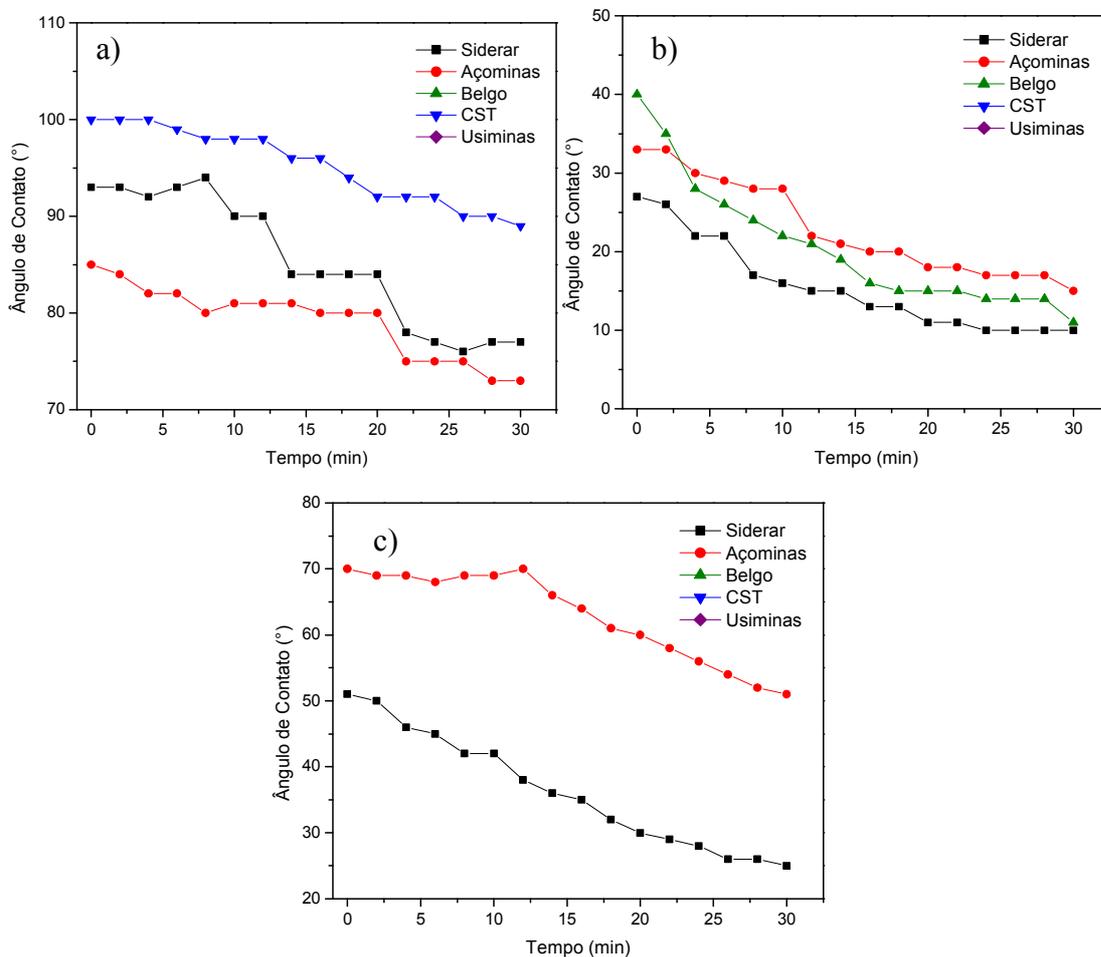


Figura 4 - Evolução do ângulo de contato das escórias industriais sobre a matriz do concreto: a) 10C, b) 10SBC e c) 4C e tempo variando de 0 a 1800 segundos.

Para a escória SIDERAR, o valor final do ângulo de contato é igual a 75° para o concreto 10C, 10° para o concreto 10SBC e 25° para o concreto 4C. Ou seja, para os concretos 10SBC e 4C, o molhamento apresentado pela escória é maior do que para o concreto 10C.

Diferentemente das escórias sintéticas, o teor de MgO presente na composição das escórias industriais não pode ser considerado o fator determinante do molhamento do substrato, uma vez que estas apresentam uma série de componentes que afetaram diretamente as suas propriedades. A partir dos ensaios experimentais, observa-se que a escória que contém o maior teor de MgO é a SIDERAR (Tabela 3), que é justamente a escória que apresentou o menor valor final de θ para dois dos três substratos analisados.

No entanto, sabe-se que escórias de alto-forno ricas em óxido de magnésio (teores acima de 8%-p) tendem a apresentar baixa viscosidade e normalmente promovem o desgaste mais acentuado da linha de escória de canais de corrida, devido aos efeitos de erosão e corrosão, além da maior infiltração do líquido nos poros presentes no refratário⁽¹⁴⁾.

A partir da análise microestrutural feita por microscopia eletrônica de varredura, notou-se a formação de uma interface localizada na região de contato entre a escória fundida e o substrato cerâmico para todos os testes realizados (resultados não mostrados aqui). Após a realização de análises por EDS nessa região, o que apresentou um resultado qualitativo da composição química da amostra estudada, pôde-se confirmar que a interface formada possui tanto os elementos presentes na composição da escória quanto os elementos presentes na composição do refratário.

Assim, a partir da verificação da formação de interface e da análise dos valores dos ângulos de contato, pôde-se confirmar que todas as escórias analisadas molharam os substratos cerâmicos utilizados, sendo que o concreto 10C foi o que apresentou o menor molhamento pelas escórias, tendo como ângulo de contato o de 65° para a escória ES0, enquanto que o concreto que apresentou o maior molhamento foi o 10SBC, com θ igual a 10° para a escória industrial SIDERAR.

Deve-se considerar a porosidade dos substratos na variação dos ângulos de contato. Os valores de porosidade destes materiais foram: 10C = 26,1%, 10SBC = 30,8%, 4C = 20,2%. Estes elevados teores de poros contribuíram para promover e

facilitar a infiltração das escórias nas amostras do refratário, levando a constantes mudanças na altura da gota e, assim, afetando o valor medido do ângulo de contato.

CONCLUSÕES

De acordo com os ensaios de molhabilidade realizados neste trabalho, pôde-se observar que em todos os casos houve a variação do ângulo de contato em função do tempo, resultando no molhamento da superfície dos substratos cerâmicos pelas escórias sintéticas e industriais. Ensaios realizados com as amostras da matriz do concreto 4C apresentaram a menor variação no ângulo θ , enquanto que aquelas do 10SBC obtiveram as maiores mudanças e o maior molhamento pelas escórias. Por outro lado, a matriz do concreto 10C foi aquela que obteve o menor molhamento. Na maioria dos casos, observou-se que escórias sintéticas com menor teor de óxido de magnésio apresentaram um espalhamento maior do líquido sobre o substrato, de forma que quanto menor o teor de MgO presente na escória, menor o valor de θ . O mesmo não ocorreu para as escórias industriais, ou seja, o teor de MgO presente nessas escórias não foi o fator principal do molhamento apresentado. Entretanto, para as escórias industriais, assim como as sintéticas, os valores de porosidade encontrados influenciaram na variação do ângulo de contato, auxiliando na penetração da escória no substrato e contribuindo para o molhamento dos concretos refratários.

Observa-se, também, com base nesses experimentos, que o estudo da molhabilidade de concretos refratários por escórias líquidas permite acompanhar as etapas de desenvolvimento e espalhamento do líquido e também o processo de penetração e reação destes materiais. Entretanto, ainda é necessário um aperfeiçoamento dessa técnica para que seja possível entender com maior clareza os resultados obtidos e suas divergências.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPESP e à Magnesita Refratários S.A pelo apoio a este trabalho.

REFERÊNCIAS

- (1) PROMPT, N., OUEDRAOGO, E., High temperature mechanical characterisation of na alumina refractory concrete for Blast Furnace main trough Part I. General context, **J. Euro. Ceram. Soc.**, v. 28, n.15, p. 2859-65, 2008.
- (2) OUEDRAOGO, E, PROMPT, N., High temperature characterisation of na alumina refractory concrete for Blast Furnace main trough Part II. Material behavior, **J. Euro. Ceram. Soc.**, v. 28, n.15, p. 2867-75, 2008.
- (3) NIU, J., TERAYAMA, S., KIMINAMI, T., MUROI, N., Effect of graphite grains on properties of castable for a blast furnace trough, **J. Tech. Assoc. Refrac., Japan**, v. 22, n. 3, p. 219-222, 2002.
- (4) DOMICIANO, V. G. Concretos refratários contendo elevado teor de carbono. 2005, 138f, Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos, 2005.
- (5) LEE, W. E., VIEIRA, W., ZHANG, S., AHARI, K. G., SHARPOOLAKY, H., PARR, C. Castable refractory concretes. **International Materials Reviews**, v. 46, n. 3, p. 145-167, 2001.
- (6) ZHANG, S., MARRIOT, N. J., LEE, W. E. Termochemistry and microstructures of MgO – C refractories containing various antioxidants. **J. Euro. Ceram. Soc.**, v. 21, p. 1037-1047, 2001.
- (7) RAHAMAN, M. N., Ceramic processing and sintering, 1ª Ed., Marcel Dekker, Nova York, (1995), 770.
- (8) GINDL, M. “A comparison of different methods to calculate the surface free energy of Wood using contact angle measurements”, **Colloids and Surfaces A**, v. 181, p. 279-287, 2001.
- (9) KLEIN, R., DESMAISON-BRUT, M., GINET, P., BELLOSI, A., DESMAISON, J. “Wettability of silicon nitride ceramic composites by silver, copper and silver copper titanium alloys”, **J. Euro. Ceram. Soc.**, v. 25, n.10, p. 1757-1763, 2005.
- (10) BALESTRA, R. M., RIBEIRO, S., TAGUCHI, S. P., MOTTA, F. V., BORMIO-NUNES, C. “Wetting behaviour of Y₂O₃/AlN additive on SiC ceramics”, **J. Euro. Ceram. Soc.**, v. 26, n.16, p. 3881-3886, 2006.
- (11) SIDDIQUI, B., BHOI, R. K., PARAMGURU, V., SAHAJWALLA, O., OSTROVSKI. “Slag-graphite wettability and reaction kinetics – part 1, Kinetics and mechanism

of molten FeO reduction reaction”, **Ironmaking Steelmaking**, v. 27, n. 5, p. 367-372, 2000.

(12) NAKAE, H., INUI, R., HIRATA, Y., SAITO, H. “Effect of surface roughness on wettability”, **Acta Mater.**, v. 46, n. 7, p. 2313-2318, 1998.

(13) LUZ, A. P., RIBEIRO, S. “Wetting behaviour of silicon nitride ceramics by Ti-Cu alloys”, **Ceramics International**, v. 34, p. 305-309, 2008.

(14) TURKDOGAN, E.T. Physicochemical properties of molten slags and glasses. 1a Ed. The Metal Society, London, (1983), 77.

WETTING STUDY OF CARBON CONTAINING REFRACTORY MATRIX BY SYNTHETIC AND INDUSTRIAL SLAGS

ABSTRACT

In order to better study the slag/refractory corrosion process, initially is necessary to understand the wetting mechanisms when these materials come into contact. There are few studies that address the study of wetting for refractory castables, however, this technique seems to be a tool that may contribute to the understanding of the initial interaction between liquid-solid at high temperatures. This work proposes the use of the wettability technique using the sessile drop method to evaluate the synthetic and industrial slag spreading on Al_2O_3 -SiC-SiO₂-C matrix refractory samples (containing 4 and 10wt% of C). The tests were conducted under maximum temperature of 1450, 1550 and 1650°C with a dwell time of 30 minutes in these conditions. From the results collected, it was found that the matrix porosity and the MgO content of the evaluated slags significantly affected the contact angle values.

Key-words: wettability, carbon containing castable, contact angle.