

## AVALIAÇÃO DA ADIÇÃO DE Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> COMO FORMADOR DE FASE VÍTREA NO REFRAATÁRIO DE ALTA ALUMINA \*

Elton Douglas Heriger Pereira<sup>1</sup>  
Camila Valentina Ribeiro Portilho<sup>2</sup>  
José Charles Moraes de Oliveira<sup>3</sup>  
Elias Fagury-Neto<sup>4</sup>  
Adriano Alves Rabelo<sup>5</sup>

### Resumo

Refratários de alta alumina apresentam boa refratariedade, elevada resistência mecânica em altas temperaturas, boa resistência à variação bruscas de temperatura sem se romper sendo utilizados em revestimento de painéis e válvulas siderúrgicas devido sua propriedade anfótero e ter aplicações sobre a ação de escórias básicas. Neste trabalho procurou-se avaliar o efeito de adições de 1,5; 3,0 e 4,5%p. de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em refratário de alta alumina, estes obtidos a partir de uma mistura de diversos tipos de alumina, 5,0 %p. ZrO<sub>2</sub> nanométrica (TZ-8Y) e agregado de mulita, sinterizados em temperaturas de 1400 e 1600 °C. Como nestes refratários a ZrO<sub>2</sub> não surte o efeito de microtrincamento, a formação de fase vítrea a partir de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e a incorporação de agregados ao refratário foram fundamentais nas propriedades obtidas. Foram avaliadas propriedades tecnológicas como densidade e porosidade aparente pelo método de Arquimedes, formação de fases por difração de raios-X e análise microestrutural por microscopia eletrônica de varredura e resistência ao choque térmico.

**Palavras-chave:** Fase vítrea; Nióbia; Resistência ao choque térmico.

### EVALUATION OF THE ADDITION OF Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> AS A VITREA PHASE FORMER IN HIGH ALUMINA REFRACTORY

#### Abstract

High alumina refractories show good refractoriness, high mechanical strength at high temperatures, good resistance to sudden temperature variation without breaking and being used in coating pans and steel valves due to their amphoteric properties and to have applications on the action of basic slag. In this work we tried to evaluate the effect of additions of 1,5; 3.0 and 4.5% wt. Of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in high alumina refractory, these obtained from a mixture of various types of alumina, 5.0% wt. ZrO<sub>2</sub> nanometer (TZ-8Y) and mullite aggregate, sintered at temperatures of 1400 and 1600 ° C. As in these refractories ZrO<sub>2</sub> does not have the effect of micro-cracking, the formation of glassy phase from Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and the incorporation of aggregates to the refractory were fundamental in the properties obtained. It was evaluated technological properties such as density and apparent porosity by the Archimedes method, phase formation by X-ray diffraction and microstructural analysis by scanning electron microscopy and resistance to thermal shock.

**Keywords:** Vitreous phase; Thermal conductivity; Resistance to thermal shock.

<sup>1</sup> Engenharia de Materiais, Graduando, Bolsista CNPq-PIBic, Instituto de Geociência e Engenharias, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Marabá, Pará, Brasil.

<sup>2</sup> Engenharia de Materiais, Graduando, Bolsista FAPESPA-PIBic, Instituto de Geociência e Engenharias, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Marabá, Pará, Brasil.

<sup>3</sup> Engenharia de Materiais, Mestrando, Instituto de Geociência e Engenharias, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Marabá, Pará, Brasil.

<sup>4</sup> Engenharia de Materiais, Dr., Pro-reitor de Graduação da Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Marabá, Pará, Brasil.

<sup>5</sup> Engenharia de Materiais, Dr. Diretor Adjunto do Instituto de Geociência e Engenharias, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Marabá, Pará, Brasil..

## 1 INTRODUÇÃO

No decorrer dos últimos anos, números mostram que o consumo de refratários tem caído drasticamente, porém, isto prova que a indústria de refratários tem se ajustado a nova realidade do setor siderúrgico, onde estes tem como sua principal função atender as exigências inerentes à produção e refino de aço, além da redução de custos, durabilidade ao ataque de escória, elevada resistência mecânica em altas temperaturas, boa resistência à variações bruscas de temperatura sem se romper e obtenção de produtos de elevada qualidade [4]. A partir de tais contextos siderúrgicos, refratários de alta alumina,  $Al_2O_3-ZrO_2$  e  $Al_2O_3-ZrO_2-Mul$  vem se destacando principalmente em revestimentos de painéis de refino, distribuidores e válvulas siderúrgicas devido estes terem carácter anfótero e propriedades de resistência à corrosão por escórias básicas, choque térmico, propriedades mecânicas à altas temperaturas e durabilidade frente às atuais solicitações operacionais.

O intuito deste trabalho foi verificar a influência da variação de  $Nb_2O_5$  como formador de fase vítrea no refratário, tal formação é importante já que abre à possibilidade de ganho na resistência mecânica devido à formação de fase vítrea acarretando em uma maior densificação do mesmo, além de que, a condutividade térmica na fase vítrea formada é maior acarretando também em uma maior resistência ao choque térmico.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para realização deste trabalho, foram utilizadas aluminas diferenciadas, de modo a estimular a reatividade pelas diversas distribuições de tamanho de partículas. Os óxidos usados foram: alumina calcinada, alumina reativa, essas processadas na Hydro Alunorte, bem como alumina eletrofundida fornecidos pela Cevipla Cerâmica & Equipamentos para Universidades Ltda, e alumina calcinada com pureza (APCG, Alcoa Brasil). Além de diferentes aluminas se utilizou, zircônia nanométrica estabilizada com 8% em mol. de  $Y_2O_3$  (TZ8Y Tozoh Japan), nióbia com pureza de 97,5% em mol (CBMM S.A) e agregados de eletrofundido de mulita.

A Tabela 01 expressa as formulações estabelecidas para o desenvolvimento desse trabalho.

**Tabela 01:** Formulações utilizadas para confecção dos refratários.

<b>Componente</b>	<b>F1(%p.)</b>	<b>F2(%p.)</b>	<b>F3(%p.)</b>	<b>F4(%p.)</b>
Alumina APCG	45	44,1	43,2	42,3
Alumina calcinada	7,5	7,35	7,2	7,05
Alumina eletrofundida	15	14,7	14,4	14,1
Alumina reativa	7,5	7,35	7,2	7,05
Agregado de Mulita	20	20	20	20
Zircônia TZ8Y	5	5	5	5
Nióbia	0	1,5	3	4,5

**Fonte:** autor.

Os pós de partida foram pesados em balança digital de precisão, na proporção de acordo com as formulações já especificadas na Tabela 01 e todos adicionados em recipiente de polietileno sem pigmentação, juntamente com 1,0%p.

de PVB (Butvar B-98) para atuar como defloculante na formação da barbotina, bem como álcool isopropílico e esferas de zircônia como meio de moagem nas proporções condizentes com a melhor eficiência do processo. Em seguida o recipiente foi colocado no moinho de bolas por 1,5 h para homogeneização da mistura, dando origem a uma barbotina. Posteriormente utilizou-se jato de ar quente para a secagem da solução, e o material sólido resultante foi peneirado em peneira 1,8 mesh devido a presença do agregado de multa grosseiro.

O passo seguinte foi a conformação dos corpos de prova, utilizando prensa hidráulica manual com prensagem uniaxial, onde o resultou na fabricação de corpos de prova s corpos do tipo prismáticos. Na conformação utilizou-se uma pré-carga de 2,5 toneladas por 10 segundos, uma carga intermediária de 5,0 toneladas durante 10 segundos e uma carga final de 7,5 toneladas durante 10 segundos. Após a conformação, as amostras foram secas em estufa por 24h a 100 °C ( $\pm 5$  °C). Seguiu-se, então, com calcinação a 300 °C/1h em forno mufla com taxa de aquecimento de 1 °C/min, assim, os CP's foram sinterizados nas temperaturas de 1400 e 1600 ° por 5 horas, com taxa de aquecimento de 10 °C/min até 800 °C; 5 °C/min de 800 a 1400 °C; e 3 °C/min de 1400 a 1600 °C para os casos necessários. O resfriamento foi lento, no próprio forno com taxa de aproximadamente 13 °C/min.

Por fim, os CP's sinterizados foram pesados e mensurou-se suas dimensões com auxílio de paquímetro de precisão.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Propriedades Tecnológicas

Os resultados obtidos através do ensaio de Arquimedes estão expressos na Tabela 2. Estes demonstram as propriedades tecnológicas de Absorção de Água (AA), Porosidade Aparente (PA) e Densidade Aparente (DA) e retração linear de queima (RLQ). Os dados tabelados são médias obtidas após tratamento estatístico dos resultados individuais dos corpos de prova submetidos à sinterização nas diferentes temperaturas.

**Tabela 02:** Resultados das propriedades tecnológicas das amostras.

<i>Temperatura</i>	<i>Formulação</i>	<i>AA (%)</i>	<i>PA (%)</i>	<i>DA (g/cm<sup>3</sup>)</i>	<i>RLQ (%)</i>
1400 °C	F1	11,92	30,72	2,88	0,67
	F2	9,59	25,72	2,94	1,70
	F3	6,22	17,87	3,08	1,75
	F4	6,24	17,53	3,04	5,64
1600 °C	F1	6,34	19,01	3,20	5,38
	F2	8,63	24,20	3,08	5,89
	F3	1,60	5,37	3,40	6,27
	F4	2,87	9,04	3,25	5,64

**Fonte:** autor.

Em uma análise dos resultados obtidos, é necessário uma atenção especial para a formulação F3 e F4, mesmo em temperaturas de sinterização onde ocorreu baixa formação de fase vítrea, conforme será mostrado na Microscopia eletrônica de Varredura, essas formulações chamam a atenção devido uma diminuição significativa nos teores de absorção de água e de porosidade aparente, quando comparados com os resultados com os da formulação F1 que não possui adição de

$Nb_2O_5$ . Isso pode ser atribuído devido a adição da  $Nb_2O_5$  em teores acima de 3,0%p. nesta formulação, favoreceu a densificação dos corpos de prova, já nas amostras sinterizadas a 1600 °C devido a formação de fase vítrea em grandes quantidades houve uma brusca diminuição de absorção de água e porosidade aparente na microestrutural, tal fato é atribuído principalmente pelo aumento da força motriz de sinterização, tempo, além de que na presença de fase líquida durante a sinterização a consolidação das partículas é aumentada drasticamente. Nota-se que houve um aumento na absorção de água e porosidade aparente da formulação F3 para a F4, essa anomalia pode ser explicada devido na formulação F3 apesar de menor teor de  $Nb_2O_5$  a formação de fase líquida durante a sinterização foi maior quando comparado com a formulação F4, isso deve ao fato que com teores de  $Nb_2O_5$  acima de 3,0%p. durante a sinterização houve formação de algum tipo de fase vapor em vez de fase líquida.

Com a variação das formulações percebe-se que as propriedades tecnológicas melhoraram gradativamente para praticamente todos os casos. F3 a 1600 °C obteve uma porosidade de 5,37%, um resultado significativo se levarmos em consideração o tipo de aplicação do refratário. Deve-se ressaltar que, os poros encontrados na microestrutura são poros considerados pequenos e bem distribuídos na microestrutura o que melhora ainda mais as propriedades térmicas destes além de estes se enquadrarem no tipo de refratário de baixa porosidade que possuem melhor resistência ao ataque químico, à corrosão, à penetração de gases, escórias, metal líquido e erosão, levando este tipo de refratário um forte candidato para revestimento de panelas siderúrgicas usadas na Aciária.

### 3.2 Análise Mineralógica por Difração de Raios X

Como era previsto, a predominância de picos estão relacionados a picos de zircônia (z), a alumina (c) na forma de coríndon e mulita (m) são os elementos predominantes na microestrutura dos diferentes refratários, havendo picos secundários que podem estar relacionados a outras formas de alumina (A), mas que não foram destacados por não serem relevantes no momento.

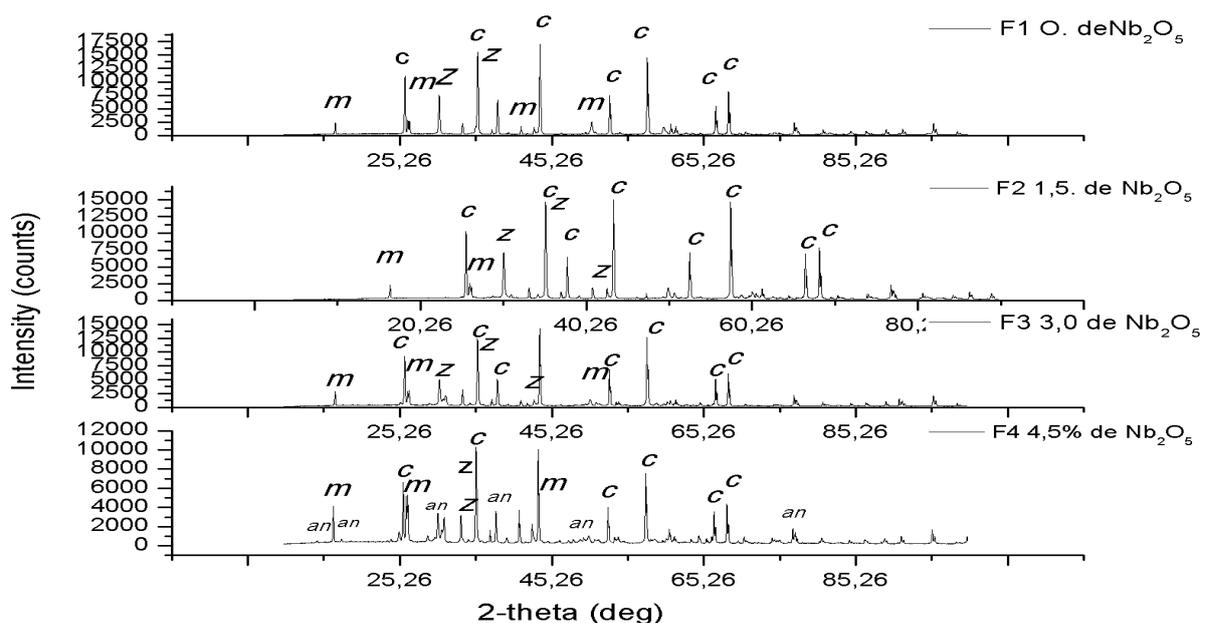


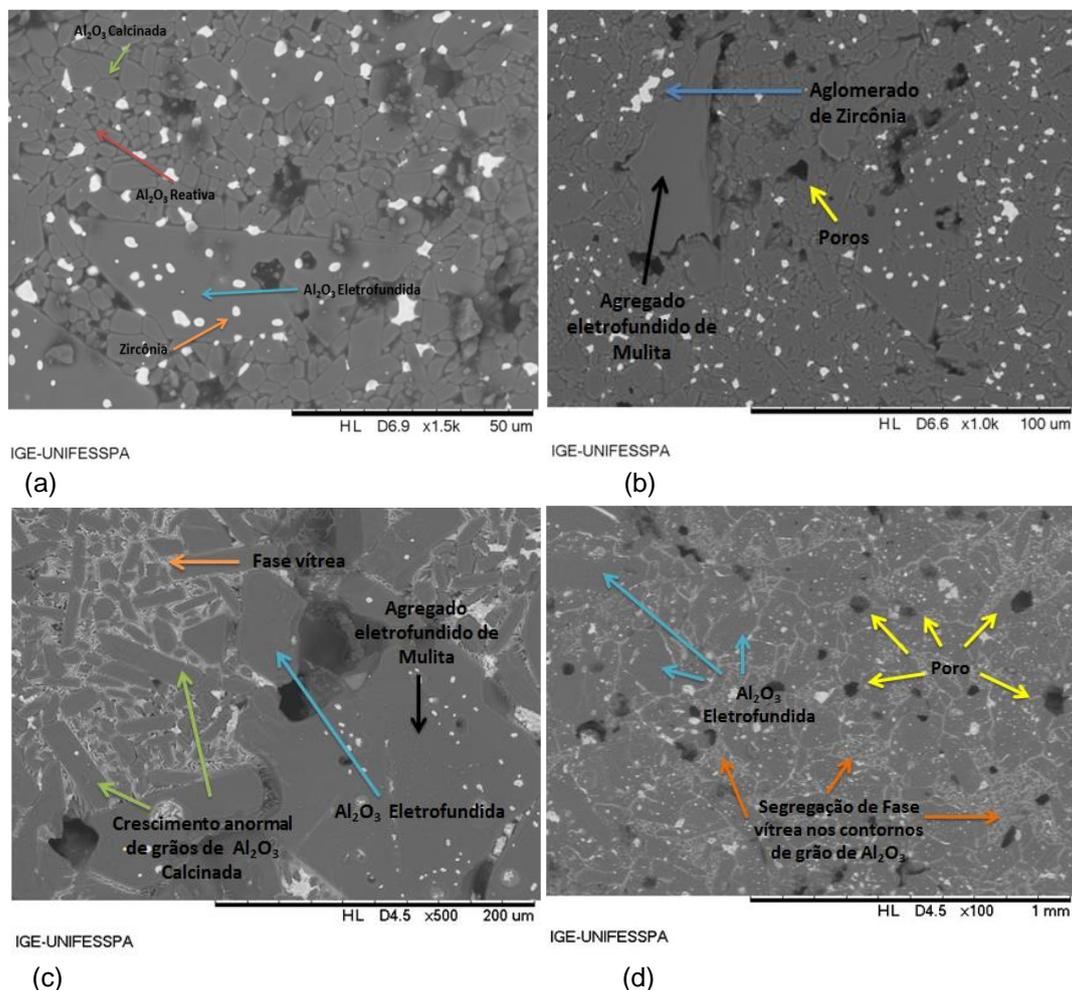
Figura 01. Difratomogramas a 1400 °C para as diferentes formulações.

Destaca-se que a partir de 3,0%p. de  $Nb_2O_5$  houve formação de uma nova fase, onde  $Nb_2O_5$  reagiu com a Alumina formando a fase  $AlNbO_4$  (*an*).

Deve-se levar em consideração que os corpos de provas que foram submetidos a Difração de Raios-X foram somente aqueles sinterizados a 1400 °C devido a pouca formação de fase vítrea encontrado nestes, todavia deve-se destacar, segundo Acchar [5], neste tipo de refratário sinterizados a temperaturas acima de 1550 °C a formação da fase  $AlNbO_4$  acontece de forma mais acentuada em temperaturas de sinterização maiores.

### 3.3 Microscopia eletrônica de Varredura

Neste subtópico foram destacadas algumas imagens por microscopia eletrônica de varredura, levando em consideração as fases de formação relevantes para este trabalho.

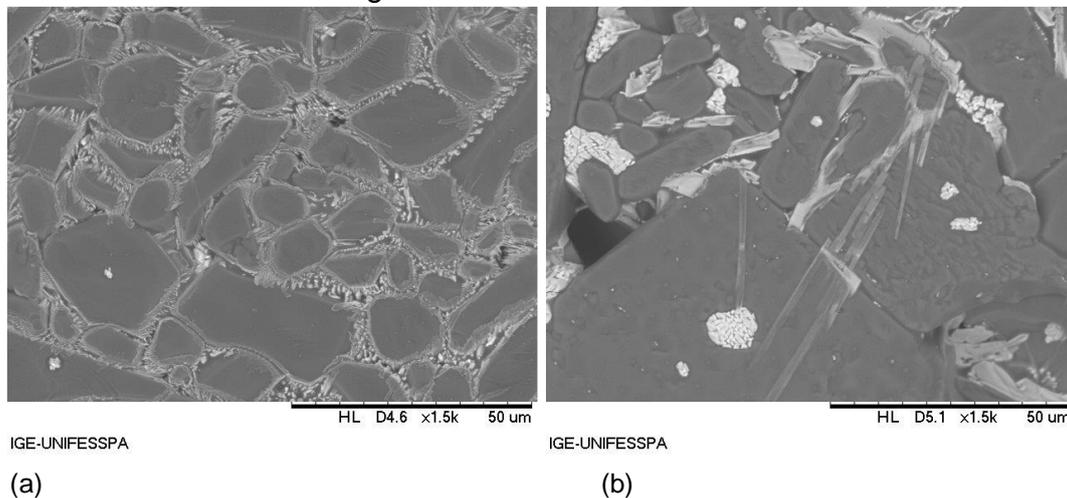


**Figura 02.** Micrografias de refratários sinterizados a 1600 °C. (a) F1 0%  $Nb_2O_5$  (b) F2 1,5%p.  $Nb_2O_5$  (c) F3 3,0%p.  $Nb_2O_5$  (d) F4 4,5%p.  $Nb_2O_5$

Na figura 01, (a) e (b), nota-se uma microestrutura com uma dispersão de Zircônia bastante homogênea nos pontos triplos dos grãos, onde a zircônia neste caso atua como um reforço na matriz de Alumina, aumentando assim sua tenacidade à fratura. Na imagem (b) com 1,5%p. de  $Nb_2O_5$  não houve formação de fase vítrea a partir da adição de  $Nb_2O_5$ , assim a microestrutura ficou bastante

parecida com a microestrutura da imagem (a), nota-se uma distribuição de grãos grandes, onde estes são de Alumina Calcificada e grãos pequenos e esféricos de Alumina Reativa.

Nas imagens (c) e (d) são relacionadas as formulações com maior percentual de  $Nb_2O_5$ , nesta temperatura de sinterização houve formação de fase vítrea a partir de  $Nb_2O_5$ , esta formação foi comprovada a partir do ensaio de EDS durante a micrografia eletrônica de varredura, logo esta fase líquida formada durante a sinterização, quando vitrificada, segregou para os contornos de grãos da Alumina, envolvendo o grão. Na figura (c) é possível ver grãos de alumina envolvidos pela fase vítrea, principalmente os grãos de maior reatividade, como os grãos de Alumina Reativa e Calcificada. No caso da Alumina Calcificada a fase líquida durante a sinterização levou esta a um crescimento anormal de grão, Hassan [6] afirma que o aumento do teor de  $Nb_2O_5$  favorece o crescimento anormal dos grãos de  $Al_2O_3$ , Hsu [7] também constatou que há aumento da densificação, assim como o aumento do crescimento de grão, com o aumento do teor de  $Nb_2O_5$  e uso de temperaturas mais elevadas. Nota-se também que com maiores teores de  $Nb_2O_5$  houve dispersão de partículas de Zircônia sobre o grão eletrofundido de Mulita.



**Figura 03.** Formação de fase vítrea a partir de da  $Nb_2O_5$  e segregação nos contornos de grão de Alumina. Amostra, F4-4,5%p. de  $Nb_2O_5$ . (a) Sinterização à 1600 °C/5h, (b) Sinterização à 1400 °C/5h.

Na figura 03, observa-se que a temperatura de sinterização foi determinante na microestrutura obtida, em (a) vemos que houve uma grande formação de fase líquida e durante a solidificação deste a fase vítrea segregou para os contornos de grão dos grãos de Alumina, em alguns casos levando até a um crescimento anormal de grão, como mostrado anteriormente. Em (b) nota-se uma leve formação de fase vítrea, nota-se também que em (b) os poros abertos são de maiores tamanhos, este fato, como explicado nas propriedades tecnológicas está associado a formação de maior quantidade de fase líquida durante a sinterização, onde em (a) é maior que em (b).

O EDS foi utilizado diversas vezes para confirmação da composição nos pontos e microestruturas estudadas, sendo que, como era de se esperar, os espectros apontaram os elementos pertinentes às fases identificadas visualmente.

### 3.4 Resistência ao Choque Térmico

Dos 16 corpos de prova submetidos ao choque térmico, onde estes foram 2 CP de cada formulação para as duas temperaturas de sinterização, nenhum destes

apresentaram falha catastrófica assim como a presença de trincas a olho nu durante as ciclagens térmicas. É importante lembrar que a alumina é reconhecida por sua baixa resistência ao choque térmico, devido a isso a incorporação da adição de  $Nb_2O_5$  formando fase vítrea aumenta a condutividade térmica e assim melhora propriedades de resistência ao choque térmico.

Na tabela 3 podemos verificar que todos os corpos de prova, mesmo os que não foram adicionados  $Nb_2O_5$  apresentaram uma bom comportamento frente a ciclagem térmica, sem apresentarem trincas e sem apresentarem fratura, para as formulações F1 e F2 que possuem 0%p. e 1,5%p. de  $Nb_2O_5$  o fato destes apresentarem boa solitação frente ao choque térmico pode ser explicado em virtude da presença da Zircônia e de partículas grosseiras como Alumina eletrofundida e Agregados eletrofundidos de Mulita que causam microtrincamento na matriz além de também a presença de poros de pequenos tamanho distribuídos ao longo da matriz.

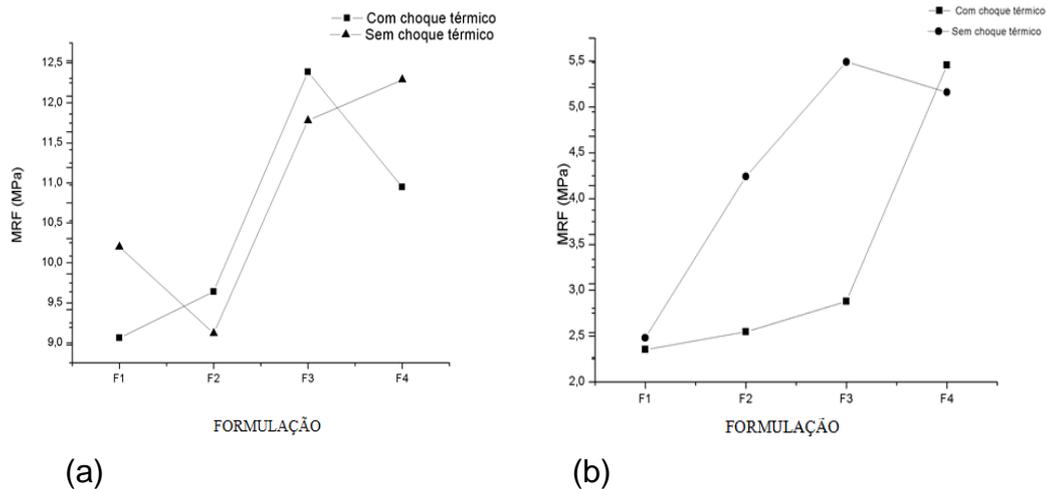
A temperatura de ensaio 800 °C vai até cerca de 70% da temperatura de trabalho para esse tipo de refratário quando aplicado na indústria siderúrgica de metalurgia de panela, sendo capaz de gerar tensões térmicas suficientes para simular as solicitações de serviço.

**Tabela 03:** Observações tomadas nos ensaios de choque térmico para *barrinhas* sinterizadas a 1400 e 1600°C , indicando o ciclo em que surgiu a primeira trinca (visível a olho nu) e o ciclo no qual ocorreu ruptura do CP. A indicação >15 representa as amostras que suportaram todos os ciclos sem fratura.

<b>Temperatura de sinterização e Formulação</b>		<b>1800 °C</b>		
		<b>Quantidade de CP</b>	<b>Ciclo em que apareceu a 1ª trinca</b>	<b>Ciclo da fratura</b>
<b>1400 °C</b>	F1	2	-	>15
	F2	2	-	>15
	F3	2	-	>15
	F4	2	-	>15
<b>1600 °C</b>	F1	2	-	>15
	F2	2	-	>15
	F3	2	-	>15
	F4	2	-	>15

Fonte: autor.

De acordo com a figura 04, nota-se que os valores de resistência ao choque térmico não difere muito dos valores dos refratários que não tiveram ciclagens térmicas, isso demonstra que as diferentes formulações mostraram um bom desempenho frente ao choque térmico. Percebe-se que os valores do Módulo de ruptura a flexão foram maiores nos corpos de prova sinterizados a 1600 °C e com formação de fase vítrea na microestrutura.



**Figura 04.** Comparativas do MRF nas diferentes formulações com e sem choque térmico. Em (a) temos os CP sinterizados a 1600 °C e em (b) temos a 1400 °C.

Nota-se que alguns valores de do módulo de ruptura a flexão foram mais altos mesmo nos corpos de prova que passaram pela ciclagem térmica, isso pode ser associado à grande dispersão de valores quando um corpo cerâmico é ensaiado, que está associado tanto a quantidade de defeitos, como ao próprio processo que o ensaio foi executado, assim, conclui-se que para uma melhor validação dos resultados é sugerido que mais corpos de prova sejam ensaiados além de um tratamento estatístico de Weibull.

#### 4 CONCLUSÃO

A análise dos refratários estudados revelou microestruturas compostas de  $\alpha$ -alumina, mulita e  $\text{AlNbO}_4$ , todas de alta refratariedade, evidenciando os resultados obtidos fora dos padrões normais. Destaca-se a presença da zircônia estabilizada como o principal mecanismo de reforço da matriz e de propiciar boa resistência mecânica, onde a resistência mecânica também está associada com a adição de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e formação de fase líquida durante a sinterização.

A formação de fase vítrea foi mais apreciável nas formulações com maior teor de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  F3 e F4 e sinterização de 1600 °C/5h, porém em F4 temos uma menor formação de fase líquida que em F3, isso está associado devido que com essa porcentagem de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  houve formação de fase vapor, isso acarretou em um aumento da AA e da PA quando comparado com F3. Os agregados eletrofundidos de Mulita assim como a fase vítrea formada teve um papel determinante na propriedade de resistência ao choque térmico, uma vez que a fase Mulita tem uma melhor resistência frente ao choque térmico que a fase matriz de Alumina, além desta possuir uma granulometria grosseira que ajuda com o microtrincamento na matriz, já em relação a fase vítrea aumenta a condutividade térmica do refratário o que acarreta em uma propriedade quando submetido a diferentes gradientes de temperatura.

Dentre todas as formulações, destaca-se, a formulação F3 (3,0%p. de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) que obteve os melhores resultados de propriedades tecnológicas, assim como de resistência mecânica e uma boa resistência frente ao choque térmico sem sofrer muito dano. Destaca-se também sobre essa formulação a formação de fase vítrea e segregação desta nos contornos de grão da Alumina Calcinada, uma boa dispersão de partículas de Zircônia sobre a matriz, inclusive em grãos de agregado de mulita e

uma presença pequena de poros onde estes são de pequeno tamanho e bem distribuídos pela microestrutura, o que ajuda em aplicações onde estes estão submetidos a ataque de escórias, como por exemplo, a linha de escória, em fornos siderúrgicos de tipo panela, ou seja, a porosidade elevada, em aplicações como a siderurgia, é fator preponderante para a degradação dos refratários.

Dessa forma, as formulações estudadas neste trabalho são promissoras se considerarmos suas aplicações e os resultados das propriedades termomecânicas avaliadas aqui.

### Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq – Brasil.

### REFERÊNCIAS

- [1] C.R. Ferrari, J.A Rodrigues. **Microstructural features of alumina refractories with mullite-zirconia aggregates.** Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 42:1, 2003, 15-20
- [2] Bragança, S.R. **Corrosão de refratários utilizados na siderurgia. Parte I: Propriedades microestruturais.** Cerâmica 58, 2012, 280-285
- [3] C. S. Bitencourt, V.C. Pandolfelli. **Refratários contendo carbono: propriedades, características e variáveis em sua composição.** Cerâmica, 59, 2013, 84-114.
- [4] F. C. Leite, A. P. Luz, V.C. Pandolfelli. **Características e mecanismos de desgaste dos refratários MgO-C usados na linha de escória de panelas de aço.** Cerâmica, 60, 2014, 348-365.
- [5] ACCHAR, W. **Produção de Alumina Sinterizada com Adições de Nióbia.** Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Exército Brasileiro, Ministério da Defesa, Rio de Janeiro, 143 f.1985.
- [6] HASSAN, A. M.; AWAAD, M.; BONDIOLI, F.; NAGA, S. M. **Densification behavior and mechanical properties of niobium-oxide-doped alumina ceramics.** Journal of Ceramic Science and Technology, v. 5, p. 51 – 56, 2014.
- [7] HSU, Y.; WANG, S.; WANG, Y.; CHEN, S. **Effect of niobium doping on the densification and grain growth in alumina.** Ceramics International, v. 34, p. 1183 – 1187, 2008.