

TAMANHO DE GRÃO DO MgO E SEUS EFEITOS EM CONCRETOS REFRAATÓRIOS ALUMINA-MAGNÉSIA¹

Um exemplo de complexidade de materiais refratários

Mariana de Albuquerque Lima Braulio²

Douglas Henrique Milanez³

Eric Yoshimitsu Sako³

Luís Rodolfo Mariani Bittencourt⁴

Victor Carlos Pandolfelli⁵

Resumo

Concretos refratários alumina-magnésia são aplicados em painéis de siderurgia em decorrência da elevada resistência à corrosão e refratariedade associadas ao espinélio ($MgAl_2O_4$). Estes materiais apresentam um comportamento expansivo devido à espinelização *in-situ*, reação que é afetada pela fonte de magnésia e seu tamanho de grão. Neste estudo, concretos contendo tamanhos de grão distintos foram produzidos e analisados por meio das técnicas de sinterabilidade assistida, resistência mecânica e avaliação microestrutural. A expansão, as fases resultantes e as propriedades foram afetadas pelo tamanho de grão. O uso de magnésias grosseiras resultou em fases não previstas nos diagramas de equilíbrio, como a forsterita e a monticelita. Devido à obtenção de uma microestrutura completamente distinta, uma grande quantidade de trincas foi gerada, deteriorando as propriedades mecânicas. Sendo assim, a seleção do tamanho de grão é uma ferramenta fundamental no projeto de concretos alumina-magnésia, por afetar seu desempenho durante a aplicação. Como a mudança de apenas um único parâmetro afetou a microestrutura final dos concretos e suas propriedades, este estudo é um exemplo típico da complexidade de sistemas cerâmicos refratários.

Palavras-chave: Tamanho de grão; MgO; Espinélio; Refratários; Microestrutura.

MgO GRAIN SIZE EFFECTS IN ALUMINA-MAGNESIA REFRACTORY CASTABLES

An example regarding refractories' complexity

Abstract

Alumina-magnesia castables are used in steel ladles due to the high corrosion resistance and refractoriness promoted by the spinel phase ($MgAl_2O_4$). These materials present an expansive behavior due to *in-situ* spinel formation and the reaction is affected by the magnesia source and its grain size. In this study, castables were prepared with different magnesia grain sizes and the samples analyzed by assisted sintering technique, mechanical strength and microstructural evaluation. The expansion, the resulting phases and properties scaled with the magnesia grain size. The use of coarse MgO grains led to phases which were not predicted by equilibrium phase diagrams, such as forsterite and monticellite. Due to a completely different microstructure, a great amount of cracks were generated, worsening the mechanical strength. Therefore, magnesia grain size selection is a key issue for alumina-magnesia castable design, as it would affect the material's performance during service. As the change of only one single parameter affected the final castable microstructure and properties, this study is a typical example related to the complexity of refractory ceramic systems.

Key words: Grain size; MgO; Spinel; Refractories; Microstructure.

¹ Contribuição técnica ao 63º Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1º de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil

² Mestranda em Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos

³ Graduando em Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos

⁴ Diretor do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento, Magnesita S. A.

⁵ Professor Doutor, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos

1 INTRODUÇÃO

A seleção da fonte de magnésia é um aspecto importante em concretos alumina-magnésia, pois afeta várias etapas do processamento. Os principais problemas observados durante a moldagem, cura e secagem de tais materiais são a rápida queda de fluidez e os trincamentos decorrentes da hidratação da magnésia.^(1,2) Adicionalmente, aspectos como o tamanho de grão, a pureza e a reatividade da magnésia influenciam não somente à hidratação como também à espinelização.

Os sínteres de MgO normalmente apresentam impurezas como a sílica, a cálcia, o óxido de ferro, a alumina e o óxido de boro. Estas impurezas se combinam com o MgO, resultando em vários silicatos de cálcio e silicatos de cálcio e magnésio, dentre outros. De acordo com Landy,⁽³⁾ a razão CaO/SiO₂ (C/S) controla os compostos presentes nas partículas de MgO, uma vez que elevados teores de CaO (razão > 2,8) resultam em silicato tricálcico (Ca₃SiO₅) e CaO livre, enquanto elevados teores de SiO₂ levam à monticelita (CaMgSiO₄) e forsterita (Mg₂SiO₄). Esta razão também afeta às propriedades em temperaturas elevadas, já que com o aumento do teor de sílica (baixa razão C/S) a temperatura inicial de fusão das partículas de MgO se reduz (variando de ~ 1.850°C para elevados teores de CaO para ~ 1.500°C para elevados teores de SiO₂).^(3,4)

A razão C/S e a pureza do MgO também afetam a espinelização *in-situ*. No entanto, este efeito é observado de maneira indireta, uma vez que o aumento da razão C/S e do teor de magnésia resultam em maior formação de brucita (Mg(OH)₂) e, portanto, aumento a atividade química do MgO durante a sinterização, aumentando a energia de ativação para a formação de espinélio.⁽⁵⁾

Considerando-se este aspecto, o uso de grãos grosseiros de MgO aparecem como uma alternativa para controle da hidratação, já que este é um efeito de controle de superfície. Entretanto, o aumento no tamanho de grão da magnésia afeta a espinelização, reduzindo o teor de espinélio obtido e aumentando a expansão do sistema. Além disso, trincas podem se desenvolver caso alguns grãos de MgO não reajam, devido aos diferentes coeficientes de expansão térmica entre a magnésia e o espinélio.^(5,6)

Os concretos alumina-magnésia ligados por cimentos de aluminato de cálcio apresentam uma componente adicional de expansão, devido às formações de CA₂ e CA₆.⁽⁷⁻⁹⁾ Ide et al.⁽¹⁰⁾ estudaram o efeito do tamanho de grão da magnésia na formação de CA₆, sugerindo que o aumento do tamanho de grão do MgO atrasa o início da formação de espinélio, resultando em maior disponibilidade de alumina fina para uma formação adicional de CA₆.

O mecanismo de formação de espinélio também é afetado pelo tamanho de grão da magnésia. De acordo com Soudier,⁽⁵⁾ o uso de magnésias finas propicia a difusão do Mg⁺² em grãos de alumina, enquanto a presença de grãos grosseiros de MgO resulta também na formação de espinélio na superfície de partículas de MgO.

Neste trabalho, analisou-se o efeito do tamanho de grão da magnésia, por meio da técnica de sinterabilidade assistida, resistência mecânica e a fluência e caracterização microestrutural. Diferentes reações foram observadas para as duas fontes de MgO, afetando o comportamento dos concretos em temperaturas elevadas. Este estudo indica a complexidade de sistemas cerâmicos refratários, já que a alteração de apenas uma variável afetou significativamente a microestrutura dos materiais e, conseqüentemente, suas propriedades finais. Devido aos valores distintos de expansão observados, o controle do tamanho de grão da magnésia aparece como uma alternativa para a obtenção de concretos engenheirados com expansão controlada para a aplicação em painéis de siderurgia.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Dois tamanhos de grão da magnésia foram selecionados para este estudo: < 45 e < 100 μm), sendo ambos sinteres de MgO com pureza de 95%-p MgO e razão C/S de 0,37 (Magnesita S. A., Brasil). Concretos vibrados alumina-magnésia foram projetados por meio do modelo de empacotamento de Alfred e $q = 0,26$. A matriz de tais materiais (matérias-primas finas) foi composta por 6%-p de sinter de magnésia, 7 %-p de alumina reativa (CL370, Almatís, EUA), 6%-p de cimento de aluminato de cálcio (Secar71, Kerneos, França) e 15%-p de alumina tabular fina ($d \leq 200 \mu\text{m}$, Almatís, Alemanha) visando-se à obtenção de 21%-p de espinélio estequiométrico. Para complementar as composições, aluminas tabulares grosseiras foram utilizadas como agregados ($d \leq 6 \text{ mm}$, Almatís, Alemanha) e a dispersão do sistema foi garantida por meio da adição de 0,2%-p de um policarboxilato (Bayer, Alemanha), resultando em um teor de água de 3,9%-p para o MgO fino e 4,1%-p para o MgO grosseiro, garantindo-se uma moldagem adequada.

O comportamento expansivo destes concretos foi avaliado por meio da técnica de sinterabilidade assistida, em um equipamento de refratariedade sob carga (Modelo RUL 421 E, Netzch, Alemanha). Amostras cilíndricas foram preparadas conforme a norma DIN 51053, curadas a 50°C e secas a 110°C por um dia. Em seguida, foram pré-queimadas a 600°C por cinco horas antes do ensaio, para garantir a decomposição de hidratos e evitar riscos de explosão. As amostras foram então aquecidas até 1.500°C, permanecendo neste patamar por cinco horas. A carga de compressão aplicada foi de 0,02 MPa e durante os ensaios acompanhou-se a variação linear dos concretos.

Para os testes de resistência mecânica e de variação linear permanente (VLD), foram preparadas barras de 25x25x150 mm³. Após a cura (50°C por 1 dia), secagem (110°C por 1 dia) e calcinação (600°C por 5 horas), as amostras foram queimadas a 1150, 1300 e 1500°C por 5 horas (taxa de 1°C/ min até o patamar). O módulo de ruptura foi obtido por meio do ensaio de flexão 3 pontos (ASTM C133-94) em um equipamento MTS (Modelo 810, EUA). A VLD foi medida pela variação percentual na amostra antes e após queima. Adicionalmente, mediu-se a porosidade aparente pelo método de Arquimedes.

As avaliações microestruturais foram obtidas mediante análises quantitativas de difração de raios-X (DRX), utilizando-se um software baseado no método Rietveld (TOPAS, Bruker, Alemanha). Adicionalmente, utilizou-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análises EDS para averiguar as fases desenvolvidas e sua distribuição na microestrutura dos concretos. Estas avaliações de DRX e MEV foram realizadas em amostras sinterizadas por 5 horas em três temperaturas distintas (1.150, 1.300 e 1.500°C). Simulações termodinâmicas também foram efetuadas, para se analisar a energia livre de Gibbs das reações (FactSage, Universidade Federal de São Carlos, FAI).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Influência do Tamanho de Grão do MgO no Comportamento Expansivo de Concretos Alumina-Magnésia

O aumento do tamanho de grão da magnésia resultou em maior expansão térmica, como apresenta a Figura 1. Este fenômeno pode se relacionar aos seguintes aspectos: (i) uma grande quantidade de formação de poros, devido à difusão do MgO e (ii) a diferença no teor de CA_6 formado. O primeiro item pode ser explicado de acordo com Kiyota⁽¹¹⁾ e Nakagawa,⁽¹²⁾ que afirmam que a difusão da magnésia em grãos de alumina durante a espinelização resulta em elevada expansão em concretos alumina-magnésia, uma vez que, para manter a eletroneutralidade, a difusão do Mg^{+2} é mais rápida que do Al^{+3} .

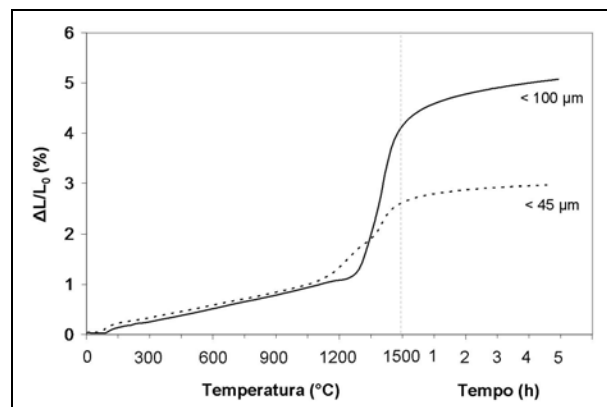


Figura 1 - Comportamento expansivo de concretos alumina-magnésia contendo magnésias de tamanhos de grão distintos (< 45 e < 100 μm).

A derivada das curvas de expansão destaca o efeito do uso de grãos grosseiros de magnésia, resultando em um maior pico na taxa de expansão do espinélio (Figura 2). Conforme uma publicação anterior,⁽⁷⁾ o primeiro pico detectado nestas curvas se relaciona à formação de espinélio *in-situ*, enquanto o segundo se refere à reação de CA_6 . Nesta figura, pode-se observar também um atraso na espinelização para grãos grosseiros de MgO, já que o primeiro pico se inicia à ~ 1.000°C para o sínter < 45 μm e à 1.200°C para o sínter < 100 μm. Esta diferença na cinética de reação é representada na Figura 3, pela maior difusão do MgO observada para a fonte de MgO fina, após queima a 1.300°C. Um importante aspecto observado nestas micrografias é o mecanismo de formação de espinélio por template,⁽¹³⁾ que indica que tal fase assume a mesma morfologia da alumina. No entanto, para magnésias grosseiras, o espinélio também é detectado na borda de grãos de MgO, devido à sua menor habilidade de dissolução. Estes resultados estão em sintonia com os apresentados por Soudier.⁽⁵⁾

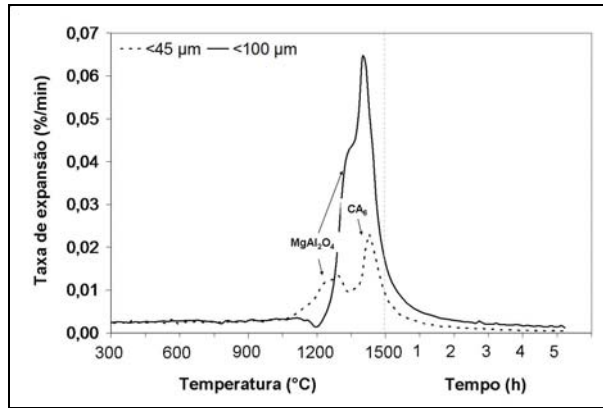


Figura 2 - Taxa de expansão de concretos alumina-magnésia contendo magnésias de tamanhos de grão distintos (< 45 e < 100 µm).

Como consequência da sua expansão excessiva, a amostra contendo MgO grosseiro apresentou queda na resistência mecânica e aumento na porosidade aparente (Figuras 4a e 4b) entre 1.300 e 1.500°C, que é a faixa de temperatura de formação de espinélio e CA₆. Uma grande quantidade de trincas superficiais também foi observada, após queima a 1.500°C. Para entender se estas trincas foram formadas durante o aquecimento (devido às fases expansivas) ou no resfriamento (associadas com os distintos coeficientes de expansão térmica entre as fases desenvolvidas), a expansão final do teste de sinterabilidade assistida (TSA) foi comparada com a variação linear dimensional (VLD) após queima a 1.500°C, como indica a Figura 5a. O concreto contendo a fonte de magnésia fina resultou em um valor de TSA próximo à VLD. No entanto, o material contendo MgO grosseiro resultou em TSA < VLD, indicando que provavelmente as trincas foram formadas durante o resfriamento. Este resultado é comprovado pela Figura 5b, que apresenta uma trinca de resfriamento típica, detectada nesta amostra após queima a 1.500°C.

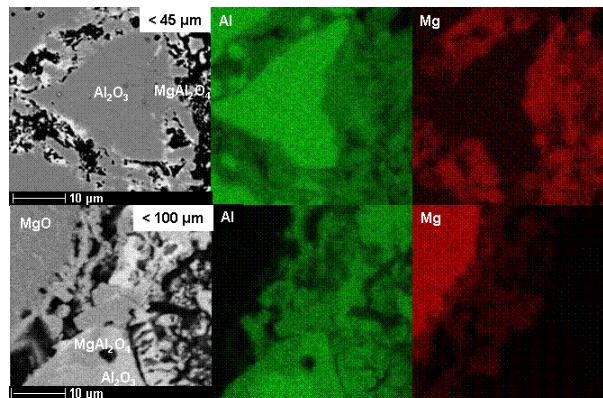


Figura 3 - Difusão do Mg⁺² para concretos alumina-magnésia contendo magnésias de tamanhos de grão distintos (< 45 e < 100 µm), queimados a 1.300°C.

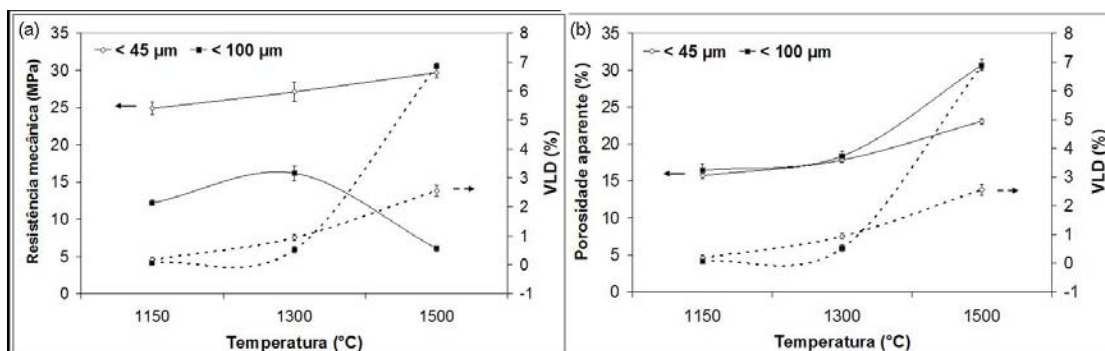


Figura 4 - (a) Resistência mecânica x VLD e (b) porosidade aparente x VLD de concretos alumina-magnésia contendo diferentes tamanhos de grão.

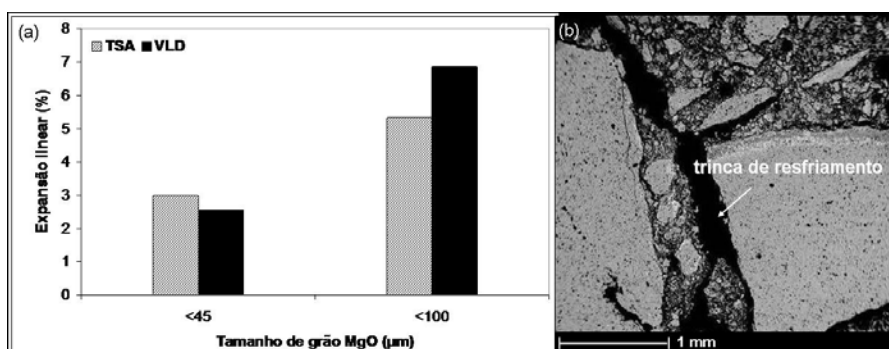


Figura 5 - a) Expansão linear em concretos alumina-magnésia (TSA x VLD) contendo diferentes tamanhos de grão e b) trinca de resfriamento para a amostra contendo o síter mais grosseiro (<math>< 100 \mu\text{m}</math>), após queima à 1.500°C

Para melhor entender estes resultados, foram realizadas análises quantitativas de DRX, para as amostras queimadas a 1.150°C, 1.300°C e 1.500°C (Tabela 1). Três características especiais são identificadas nesta tabela: (1) a formação mais rápida de espinélio para o síter de MgO mais fino; (2) a presença de MgO não reagido para o síter grosseiro após queima a 1.500°C e (3) o maior teor de CA_6 para o concreto contendo a fonte mais grosseira de MgO. O primeiro aspecto pode ser associado à expansão (VLD) um pouco maior observada após queima a 1.150°C e 1.300°C para a fonte fina de MgO (Figura 4), já que uma quantidade considerável de espinélio se formou. O segundo e terceiro itens são relacionados à maior VLD observada após queima a 1.500°C para o síter grosseiro. Adicionalmente, o maior teor de CA_6 observado nesta composição está de acordo com um trabalho prévio de Ide et al.⁽¹⁰⁾

Tabela 1 - Análises quantitativas de DRX de concretos alumina-magnésia contendo diferentes tamanhos de grão, sinterizadas em temperaturas distintas por 5 horas.

Fases	Magnésia		Espinélio		CA_6	
	< 45	< 100	< 45	< 100	< 45	< 100
Tamanho de grão MgO (μm)						
1150°C	3	6	10	0	-	-
1300°C	1	6	16	4	-	-
1500°C	0	2	21	16	14	16

3.2. Complexidade de Concretos Refratários

A mudança do tamanho de grão do MgO nas composições alumina-magnésia afetou de forma relevante as fases desenvolvidas em temperaturas elevadas e sua

distribuição pelo concreto. A Figura 6 apresenta as diferentes microestruturas desenvolvidas após queima a 1.500°C. A composição contendo magnésia fina apresentou alumina, espinélio (77 %-p Al_2O_3 - 23 %-p MgO) e CA_6 , que são as fases tradicionalmente esperadas para este sistema. No entanto, a composição contendo MgO grosseiro se compôs de alumina, magnésia, CA_6 , espinélio (70 %-p Al_2O_3 - 30 %-p MgO), forsterita (Mg_2SiO_4) e possivelmente monticelita (CaMgSiO_4). Esta composição contendo magnésia grosseira apresentou uma microestrutura com poros grandes e trincas, responsáveis por sua elevada expansão.

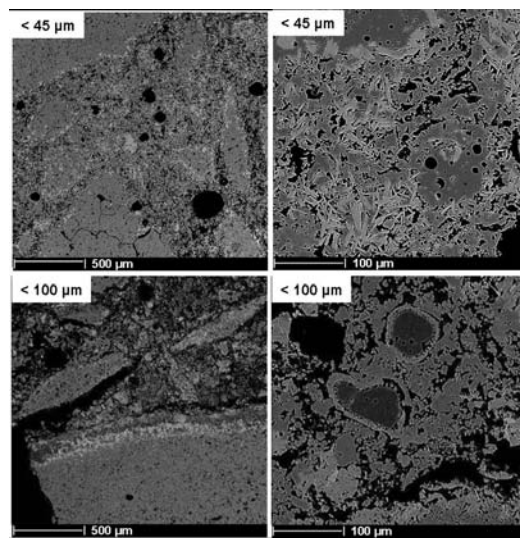


Figura 6 - Microestruturas de concretos alumina-magnésia contendo diferentes tamanhos de grãos, após queima a 1.500°C.

No concreto contendo sínter < 100 μm , fases como a forsterita, espinélio e monticelita foram observadas na borda de diversos grãos de MgO que reagiram parcialmente (Figura 7). De acordo com Myhre e co-autores (14), a formação de forsterita ocorre acima de 1.000°C e é acompanhada por retração. Cunha-Duncan e Bradt⁽¹⁵⁾ também analisaram este aspecto e concluíram que, sob um ponto de vista termodinâmico, a formação de forsterita é até mais favorável que a de espinélio. Para confirmar tais estudos, simulações termodinâmicas foram realizadas e a energia livre de Gibbs foi calculada para a formação destas três fases em temperaturas distintas (Figura 8).

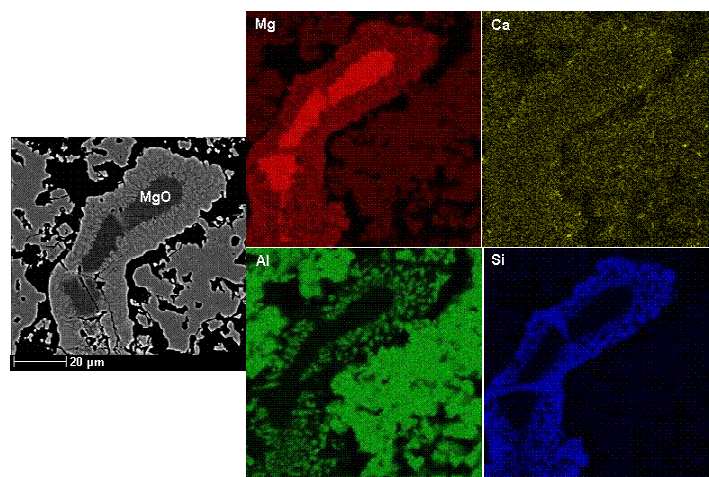


Figura 7 - Camadas de forsterita, espinélio e monticelita ao redor de um grão de MgO, para o concreto contendo a magnésia grosseira, queimado a 1.500°C.

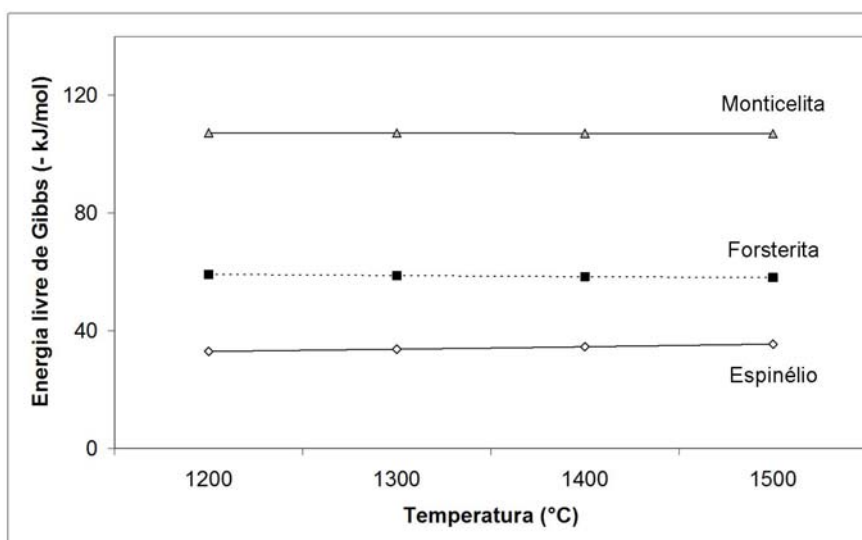


Figura 8 - Energia livre de Gibbs em função da temperatura, para a formação de espinelho, forsterita e monticelita (FactSage - UFSCar - FAI)

A razão C/S da fonte de magnésia e a cinética de reação mais lenta para a fonte de MgO mais grosseira são importantes para o entendimento das formações de forsterita e monticelita apenas neste tipo de magnésia. A razão C/S da fonte de MgO selecionada é de 0,37, o que resulta, conforme Landy,⁽³⁾ em monticelita e forsterita como fases minerais acessórias. Diferentemente da fonte de magnésia fina, que facilmente se dissolve e reage com a alumina produzindo espinelho, na fonte grosseira a dissolução é menor, retardando a espinelização e propiciando tempo para a interação magnésia-alumina-silica-cálcia. A camada composta por estas fases inibe a continuidade da reação da parte interna do grão de MgO, resultando em grãos de magnésia remanescentes, mesmo após queima a 1.500°C. Esta característica especial da composição exemplifica a complexidade de concretos refratários, já que a variação do tamanho de grão de apenas um dos componentes do material provoca forte efeito na microestrutura após a sinterização, alterando as propriedades do material.

4 CONCLUSÕES

A seleção do tamanho de grão da magnésia é um aspecto fundamental para o projeto de concretos alumina-magnésia, por afetar a microestrutura após queima. O efeito das fases distintas desenvolvidas pode ser resumido da seguinte forma:

- Uma maior expansão relacionada ao espinelho e ao CA₆ pode resultar em trincas, aumentando a porosidade e deteriorando a resistência mecânica dos concretos;
- Os grandes poros e trincas desenvolvidos para a amostra contendo MgO grosseiro provavelmente danifica a resistência à infiltração por escórias. Com relação à resistência à corrosão, uma vez que o espinelho desenvolvido é maior para o sínter mais grosseiro e seu teor é inferior, é provável que ocorra uma queda da resistência química deste material (<100 μm);
- O comportamento termo-mecânico pode ser especialmente afetado pela porosidade e fases geradas. A resistência à fluência deve ser possivelmente superior para o concreto com a magnésia fina, já que menos trincas foram observadas e não se detectou a presença de monticelita. Entretanto, o uso de partículas grosseiras pode melhorar a resistência ao dano por choque

térmico, devido a maior quantidade de poros, presença de agulhas de CA_6 e das fases de MgO e forsterita, já que estas duas possuem maiores coeficientes de expansão térmica que a alumina e o espinélio, resultando na geração de microtrincas;⁽¹⁶⁾

- Adicionalmente, uma vez que os concretos alumina-magnésia são normalmente empregados em painéis de siderurgia, eles são normalmente sinterizados sob restrição mecânica. Este aspecto pode melhorar o comportamento termo-mecânico, devido ao desenvolvimento de um mecanismo de tenacificação, podendo afetar o desempenho quanto as propriedades mencionadas acima.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FIRE (Federation for International Refractory Research and Education), a Magnesita S. A. e a FAPESP pelo suporte fornecido no desenvolvimento deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 ODEGARD, C.; MYHRE, B.; ZHOU, N.; ZHANG, S. Flow and properties of MgO based castables. In: *XXXII ALAFAR Congress Proceedings*, 2004, Antigua, Guatemala. **Proceedings...**, p. 11.
- 2 KITAMURA, A.; ONIZUKA, K.; TANAKA, K.. Hydration characteristics of magnesia. **Taikabutsu Overseas**, v. 16, n. 3, p. 3-11, 1995.
- 3 LANDY, R. A.. Magnesia Refractories. **Refractories Handbook**, Marcel Dekker Inc., p. 109-149, 2004.
- 4 AKSEL, C.; KASAP, F.; SESVER, A.. Investigation of parameters affecting grain growth of sintered magnesite refractories. **Ceramics International**, v. 31, p. 121-127, 2005.
- 5 SOUDIER, J.. Understanding and optimisation of MgO hydration resistance and spinel formation mechanism for increasing performances of DVM used in crucible induction furnaces melting steel. In: *UNITECR'05*, 2005, Orlando, EUA. **Proceedings...**, p. 679-683.
- 6 ZHANG, S., LEE, W. E.. Spinel-containing refractories. **Refractories Handbook**, Marcel Dekker Inc., p. 215-258, 2004.
- 7 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.
- 8 BRAULIO, M. A. L.; BITTENCOURT, L. R. M.; POIRIER, J.; PANDOLFELLI, V. C.. Microsilica effects on cement bonded alumina-magnesia refractory castables. Aceito para publicação em **The Journal of the Technical Association of Refractories**, Japão, 2008.
- 9 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 the European Ceramic Society**, v. 27, p. 3489-3496, 2007.
- 10 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**, Japão, v. 25, n. 3, p. 202-208, 2005.

- 11 KIYOTA, Y.. Reduction of permanent linear change of Al₂O₃-MgO castable. In: *UNITECR'07*, 2007, Dresden, Alemanha. **Proceedings...**, p. 546-549.
- 12 NAKAGAWA, Z.; ENOMOTO, N.; Yi, I.; ASANO, K.. Effect of corundum/periclase sizes on expansion behavior during synthesis of spinel. In: *UNITECR'95*, 1995, Kyoto, Japão. **Proceedings...**, p. 379-386.
- 13 JAYASEELAN, D. D.; ZHANG, S.; HASHIMOTO, S.; LEE, W. E.. Template formation of magnesium aluminate (MgAl₂O₄) spinel microplatelets in molten salt. **Journal of the European Ceramic Society**. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.03.027, 2007.
- 14 MYHRE, B.; SANDBERG, B.; HUNDERE, A. M.. Castables with MgO-SiO₂- Al₂O₃ as bond phase. In: *XXVI ALAFAR Congress Proceedings*, 1997, San Juan, Porto Rico. **Proceedings...**, p. 10.
- 15 CUNHA-DUNCAN, F. N.; BRADT, R. C.. Synthesis of magnesium aluminate spinels from bauxites and magnesias. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 85, n. 12, p. 2995-3003, 2002.
- 16 CARNIGLIA, S. C.; BARNA, G. L.. **Handbook of industrial refractories technology**. Noyes Publications, New Jersey, EUA, p. 182-183, 1992.