

Artigo revisão - A relação entre a corrosão e a microestrutura: a chave para o desenvolvimento de concretos refratários espinelizados de alto desempenho

*(Review article - The corrosion and microstructure relationship: a key issue
to develop high-performance spinel-containing refractory castables)*

E. Y. Sako, V. C. Pandolfelli

*Grupo de Engenharia de Microestrutura de Materiais - GEMM, Departamento de Engenharia de Materiais
Universidade Federal de S. Carlos, Rod. Washington Luiz, km 235, C. P. 676, S. Carlos, SP 13565-905
eric.ys@gmail.com, vicpando@ufscar.br*

Resumo

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 revestimentos em diversos campos industriais, com destaque para a indústria siderúrgica. Neste setor, os refratários assumem um papel de extrema importância, não só por atuarem como materiais de proteção dos vasos siderúrgicos, mas também por serem alvos de constantes melhorias. O aumento na vida média de um refratário resulta em menores custos de manutenção e maior produtividade da usina. Neste contexto, o desenvolvimento de sedes de válvulas de elevado desempenho é de grande interesse, uma vez que falhas prematuras neste componente podem levar a situações desastrosas para a planta siderúrgica. A sede é uma peça refratária pré-moldada que se situa na saída de vazamento do metal da panela de aço. As falhas súbitas nesse componente podem impor custos significativos à usina, pois toneladas de aço podem deixar de ser vazados, além dos gastos com equipe de apoio e reprogramação do processo produtivo. Tais falhas ocorrem geralmente por desgaste corrosivo ou por expansões residuais indesejáveis do material, uma vez que as sedes são produtos onde a primeira queima é realizada já durante a operação. Considerando estes aspectos, o principal objetivo do presente trabalho é revisar os conceitos relacionados aos mecanismos de corrosão que controlam as interações entre concretos espinelizados da sede de válvula e a escória líquida durante a operação de refino do aço. A influência das matérias-primas no desenvolvimento das fases que se formam em temperaturas elevadas e como essas interagem com a escória líquida são aqui abordados. Dessa forma, entendendo os mecanismos de corrosão envolvidos, um controle estrito da microestrutura do concreto poderá auxiliar em seu projeto e produção, garantindo refratários de excelente resistência à corrosão e possibilitando a redução no número de falhas prematuras da sede e o aumento na produtividade da usina siderúrgica.

Palavras-chave: concretos espinelizados, corrosão, sede de válvula.

Abstract

Refractory ceramics are characterized by an outstanding ability to withstand long exposition at high temperatures without significant properties losses. Thus, they are applied as lining materials in a range of industrial fields, in which the steelmaking is the most important one. Besides protecting the steelmaking vessels, the refractory materials play a role of utmost importance, as the increase in the refractory working life leads to the maintenance costs reduction and higher productivity of the plant. In this context, the development of high-performance well blocks is of great concern, as unexpected failures in this component may lead to costs increase, associated to the loss of tons of steel, maintenance stops and re-scheduling of all steelmaking process. Those failures are usually generated by corrosive wearing or by undesirable residual expansion associated to the refractory microstructure development, as the well blocks main thermal treatment takes place during operation. Considering these aspects, the major objective of the present work is to review all the concepts related to the corrosion mechanism which rules the interaction between the well block spinel-containing castable and the molten slag from the steel ladle. The influence of the raw-materials usually used in these castables in the development of phases at high temperatures and how these phases interact with the molten slag along the steel treatment, are discussed in the present review. Therefore, the mastering of the corrosion mechanisms could lead to the production of refractory castables with superior corrosion resistance, reducing the number of unexpected failures and helping to increase the plant productivity.

Keywords: spinel-containing castables, corrosion, well block.

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.

A crescente demanda por aço e o conseqüente 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 os refratários de revestimento. 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 painéis 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 painéis, 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 os 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 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 do tipo, da granulometria e do teor de espinélio adicionado afetará consideravelmente a resistência à corrosão do material refratário.

Além disso, 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 ($CaO.6Al_2O_3$). 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. Além do CAC, também é adicionada microsilica em pequenas quantidades a estas composições, com o intuito de melhorar as propriedades reológicas e a trabalhabilidade destes concretos. No entanto, em concretos aluminosos ligados por CAC, a utilização de microsilica pode resultar na formação de fases de baixo ponto de fusão do sistema Al_2O_3 -CaO-SiO₂ 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. Sabendo-se destes aspectos e da necessidade de concretos refratários de excelente desempenho para sede de válvulas, o objetivo deste trabalho será revisar os mecanismos de corrosão em concretos refratários espinelizados e como seu desenvolvimento microestrutural afeta as interações com a escória líquida. Variáveis como o efeito do tipo de espinélio adicionado, do tipo de ligante utilizado e do teor de microsilica do refratário, além do tipo de escória utilizada no processo serão aqui abordados.

MATERIAIS REFRAATÓRIOS

Os materiais refratários são cerâmicas técnicas, policristalinas, normalmente inorgânicas e polifásicas. São estáveis volumetricamente e capazes de manter suas propriedades funcionais em temperaturas elevadas ($>1450\text{ }^\circ\text{C}$) e condições severas de uso. Graças a estas características, os refratários atuam como revestimentos, possibilitando assim a produção de certos materiais em altas temperaturas [1]. 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 [2].

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 [3]. 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, painéis 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 (Fig. 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 [4].

A matriz é o conjunto das partículas finas, geralmente menores que $100\text{ }\mu\text{m}$, que são adicionadas com intuito de preencher os espaços vazios deixados pelos agregados, aumentando assim a densidade de empacotamento do material [5]. Na matriz podem ocorrer reações entre seus componentes para formação *in-situ* de fases de interesse em altas temperaturas, como é o caso do espinélio, da mulita e dos aluminatos de cálcio [6-8]. Os ligantes são matérias-

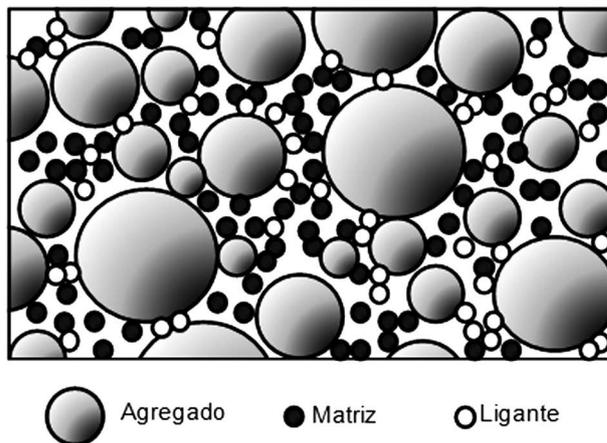


Figura 1: Esquematização da composição de um material refratário. [Figure 1: Schematic drawing of a refractory material composition.]

primas utilizadas para conferir resistência mecânica inicial da composição refratária. Em concretos, os ligantes mais usualmente utilizados são os cimentos de aluminato de cálcio, devido à capacidade de desenvolver alta resistência mecânica em um curto período de tempo ($\sim 24\text{ h}$) [9]. 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, piche 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 [10]. Há também aditivos comerciais utilizados para interferir no processo de cura, atuando tanto como retardantes quanto como aceleradores de pega [11]. 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.

A RELEVÂNCIA DOS REVESTIMENTOS REFRAATÓRIOS 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 [12]. 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, o crescente aumento na demanda e na fabricação mundial de aço observado até 2008 e a forte retomada brasileira pós-crise econômica ainda no segundo semestre de 2009, tem intensificado significativamente a competitividade do setor (Fig. 2) [13]. 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, surge o foco nos refratários e a 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.

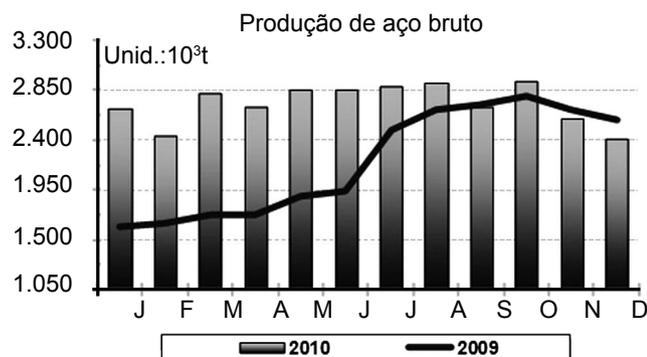


Figura 2: Produção brasileira de aço bruto mês a mês nos dois últimos anos [13].

[Figure 2: Brazilian production of crude steel in the last couple of years [13].]

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 [14]. 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 o 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.

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 [15, 16].

A Fig. 3 apresenta um desenho esquemático de uma panela de aço evidenciando sua carcaça metálica e seu revestimento refratário [17]. Esse revestimento é dividido em regiões, tais como a linha de escória, linha de aço 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.

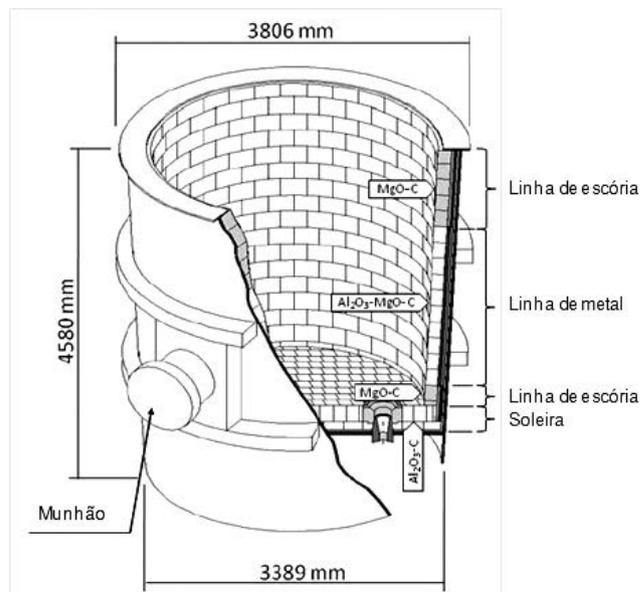


Figura 3: Desenho esquemático de uma panela de aço, evidenciando suas dimensões e o revestimento refratário [17].

[Figure 3: Schematic layout of a steel ladle, highlighting its dimensions and refractory lining [17].]

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 [18], a campanha média do revestimento na linha de escória e, conseqüentemente, da panela chega ao máximo a 100 corridas. 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 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 estão apresentadas na Fig. 4 e são instaladas logo abaixo da sede de válvula [19].

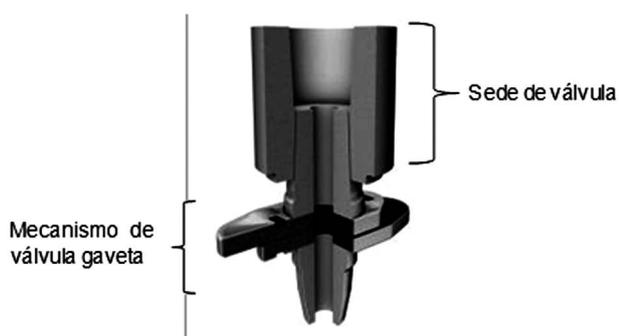


Figura 4: Mecanismo de vazamento do aço por válvulas gavetas.
[Figure 4: Sliding Gates mechanism for steel casting.]

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, o desempenho 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. 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, pode haver a impossibilidade de vazamento do aço e a usina perde todo o metal contido na panela. 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 [13]. 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 diárias 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 subseqüentes. Dessa forma, as propriedades do produto final estarão totalmente comprometidas, impossibilitando a sua comercialização. 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 imprescindíveis. 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 [20]. 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.

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 [15, 16]. 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 [21]. 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, tensão superficial e composição química, 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

Tabela I - Composição química de diferentes tipos de escória (% em peso) [22].

[Table I - Chemical composition of slags from different steel refining units (wt%) [22].]

Componentes (%-p)	Conversor LD	Forno elétrico (aço convencional)	Forno elétrico (aço inoxidável)	Panela de aço
SiO ₂	8-20	9-20	24-32	2-35
Al ₂ O ₃	1-6	2-9	3.0-75	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	0,1-05	0,1-1	0,1-20	0-0,5

pela escória básica sobrenadante, que é gerada pela presença de calcário (CaCO₃) e dolomita (CaCO₃.MgCO₃). Estes são adicionados durante o carregamento do conversor juntamente com o ferro-gusa e os pedaços de sucata de aço [15]. 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 I [22]. 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 Al₂O₃ após o processo, pois Al é o elemento utilizado majoritariamente para a remoção do oxigênio excedente nessa operação de tratamento do aço [23]. Há casos em que se utiliza o CaF₂ como fluxante e, portanto, sua composição é basicamente constituída por CaO e SiO₂ [22]. A Tabela I também apresenta comparativamente uma composição típica de escória de panela de refino secundário. 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 Fig. 5 (a) ilustra uma panela logo após o carregamento do aço proveniente do conversor, ainda sem escória, e a Fig. 5 (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 I, 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 [24]. Em todos os equipamentos do processo de fabricação do aço, a seleção do refratário muitas vezes é realizada no sentido de minimizar 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 [25]. Nesse sentido, o conhecimento das características físico-químicas da escória e sua interação com o revestimento cerâmico se tornam indispensáveis, a fim de se desenvolver refratários de melhor desempenho.

No caso das panelas de aço, o aprisionamento eficiente dos sub-produtos do refino secundário exige escórias de

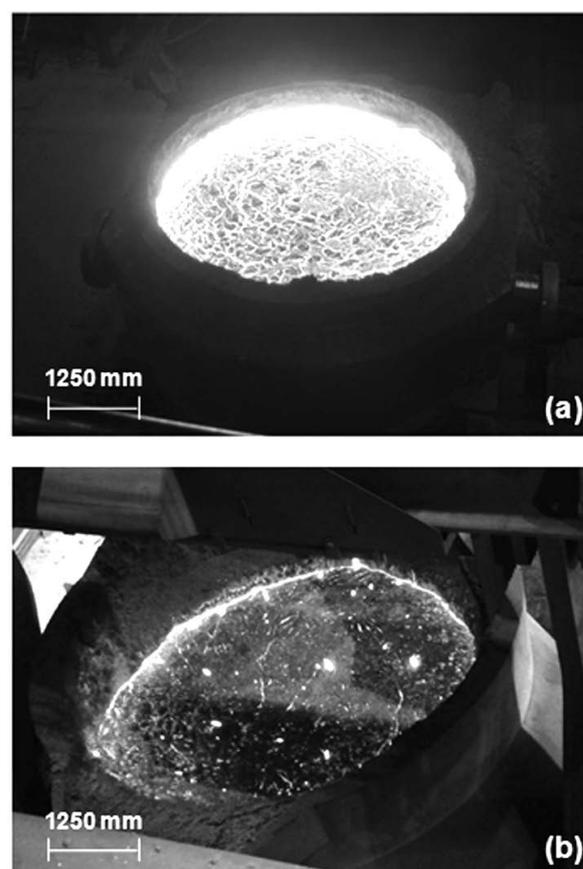


Figura 5: Panela de refino secundário em uso antes (a) e após (b) a formação da camada sobrenadante de escória.

[Figure 5: Secondary metallurgy ladle before (a) and after (b) the floating slag layer formation.]

caráter básico, ou seja, alta razão CaO/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 Al_2O_3 e Fe_2O_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.

MECANISMOS DE CORROSÃO

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 [26]. 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 [27]. Segundo Lee e Zhang [26] o nível de penetração de escória pode ser definido de acordo com a relação:

$$l = r \cdot \cos(\theta/2) \cdot \gamma \cdot t / \eta \quad (\text{A})$$

na qual 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 A, 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 θ , a tensão superficial no contato γ , a viscosidade da escória η e o tempo de interação t . O parâmetro θ 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 [28]. Essa situação pode ser observada na Fig. 6 e a relação que define o valor de θ é dada por:

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

Quando θ é maior que 90° , considera-se que o líquido não molha a superfície sólida que o sustenta, como ilustra a Fig. 6 (a). Se θ é menor que 90° , diz-se, então, que a fase sólida é molhada pelo líquido (Fig. 6 (b)) e, nesse caso, a penetração é favorecida [28]. Quando $\theta = 0^\circ$, o líquido é

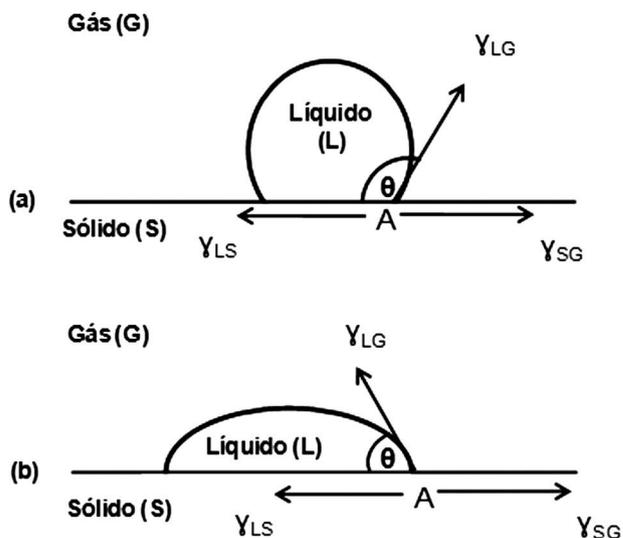


Figura 6: Relações de equilíbrio entre as tensões superficiais e o ângulo de contato. Situação de não-molhamento em (a) e situação de molhamento em (b) [28].

[Figure 6: The contact angle and the equilibrium relations among the surface tensions generated at the contact point. Non-wetting situation in (a) and wetting situation in (b) [28].]

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 Fig. 7 exemplifica esse aspecto por meio da variação do ângulo de contato para várias escórias de alto-forno de diferentes indústrias siderúrgicas em contato com um mesmo concreto Al_2O_3 -SiC-C em função da temperatura [29].

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 A, nota-se que o aumento

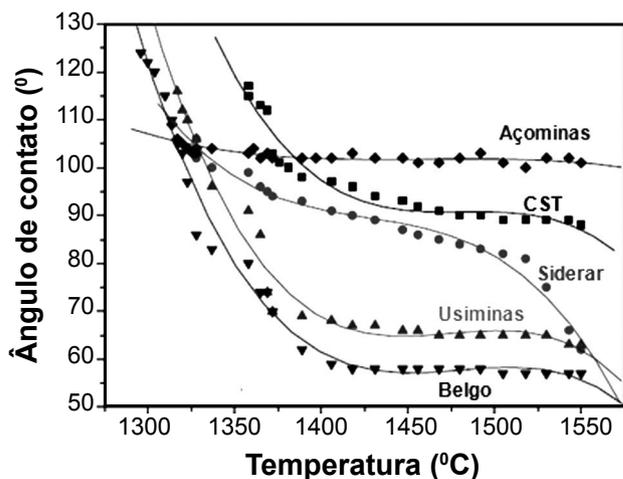


Figura 7: Ângulo de contato entre escórias de alto-forno e refratários Al_2O_3 -SiC-C em função da temperatura [29].

[Figure 7: Contact angle values among different blast furnace slags and Al_2O_3 -SiC-C refractories as a function of the temperature [29].]

do valor da viscosidade η 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 [30]. 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 Fig. 8, 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 [31].

Considerando esse aspecto, a seleção da composição

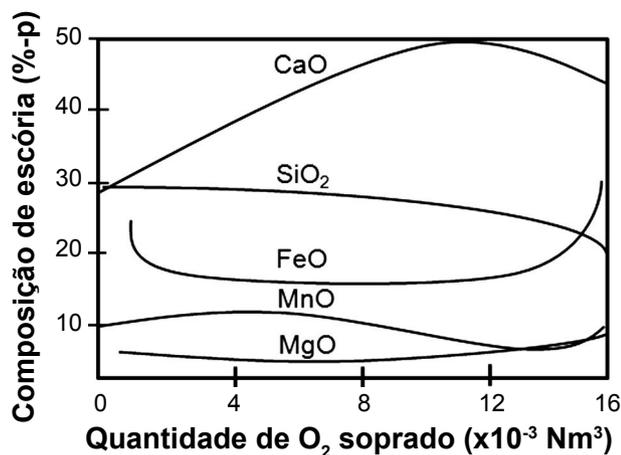


Figura 8: Variações na composição da escória de um conversor LD durante o processo de fabricação de aço [31].

[Figure 8: Changes in the BOF slag composition along the steelmaking process [31].]

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 [32]. Mori e colaboradores [33] afirmam que em concretos espinelizados, o aprisionamento de alguns íons deletérios, como Fe e Mn provenientes da escória, nas vacâncias presentes na estrutura cristalina do espinélio resulta no enriquecimento da escória em sílica, aumentando sua viscosidade e cessando a infiltração. De forma similar, Yan e colaboradores [34] 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 Fig. 9.

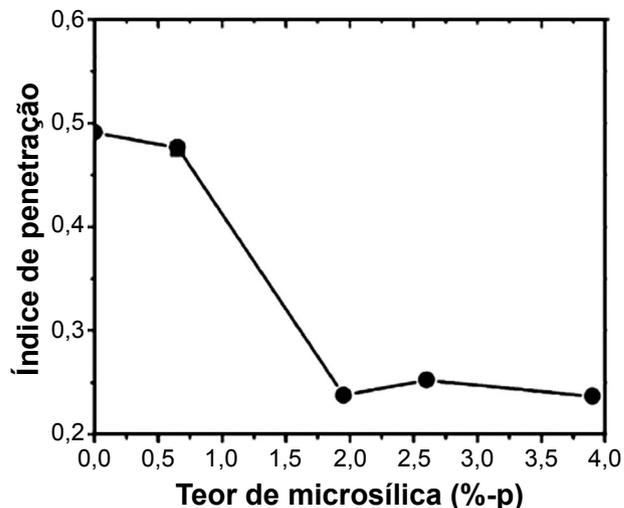


Figura 9: Índice de penetração de escória em função do teor de microsilica em concretos de alta alumina [34].

[Figure 9: Slag penetration index as a function of the microsilica content in high-alumina castables [34].]

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 [26, 35]. 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 SiO_2 apresentam caráter ácido e são, portanto, utilizados em contato com líquidos também ácidos, como no caso de fornos de vidro [36]. 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 [37-39].

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 [40-44]. 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 Fig. 10 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

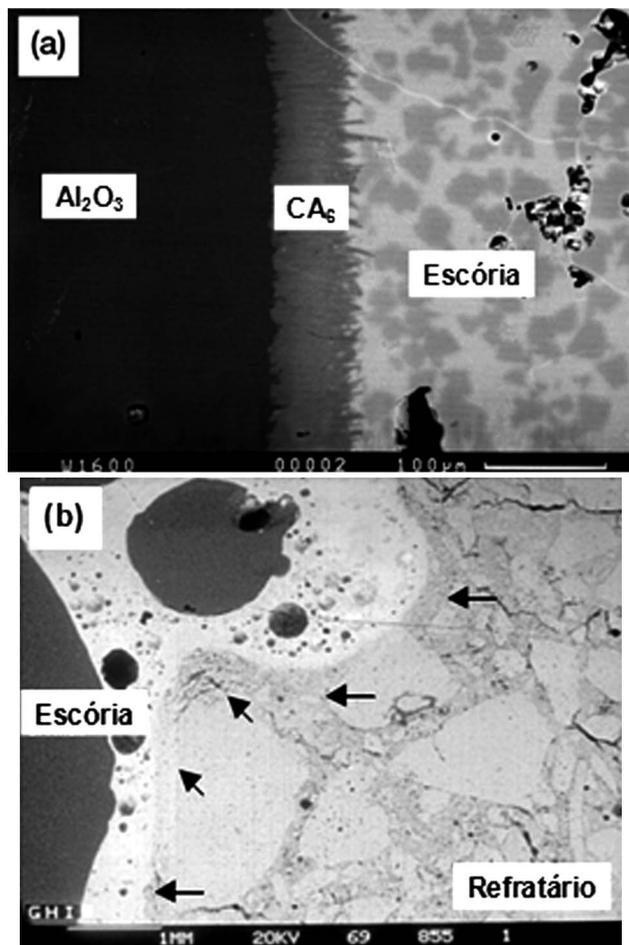


Figura 10: Processo de dissolução indireta (a) e direta (b) de materiais refratários em contato com uma escória líquida [45, 46]. [Figure 10: Indirect (a) and direct (b) dissolution of refractory materials when in contact with molten slags [45, 46].]

quando este foi atacado por uma escória rica em CaO na interface entre o agregado e o líquido [45], indicando um processo de reação incongruente, enquanto na Fig. 10 (b) pode-se observar a dissolução direta do refratário na escória líquida, indicado pela presença das setas [46].

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 [47]. 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 [26]

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

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 δ 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, o significado é 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) [48]. Esses cristais assumem formatos que são governados principalmente pela energia interfacial e pelo caráter anisotrópico do cristal [49]. 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.

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) [50]. Assim sendo, a dificuldade em se dispersar fontes de carbono em água [51] e o constante problema de hidratação do MgO [52, 53] 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 [54]. 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 Fig. 11 [55]. 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 [54].

Além disso, a reação de formação de espinélio é intrinsecamente acompanhada de expansão volumétrica, devido à diferença de densidade do produto ($MgAl_2O_4$) e dos reagentes (MgO e Al_2O_3) [56]. No caso de concretos onde essa reação de espinelização ocorre *in situ*, ou seja, quando MgO e Al_2O_3 são adicionados como matérias-primas e a reação ocorre durante a queima do material (a aproximadamente 1200 °C), a expansão associada a essa

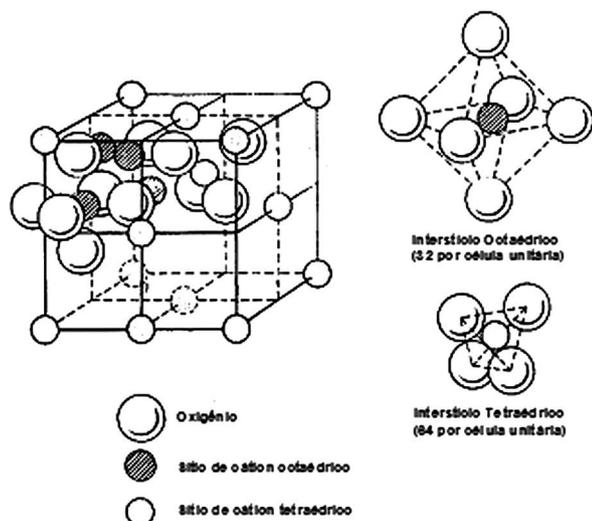


Figura 11: Estrutura cristalina do espinélio [55].
[Figure 11: Spinel crystalline structure [55].]

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 Fig. 12. Devido à constrição aplicada 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 [57, 58].

No entanto, vários autores [59-63] 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

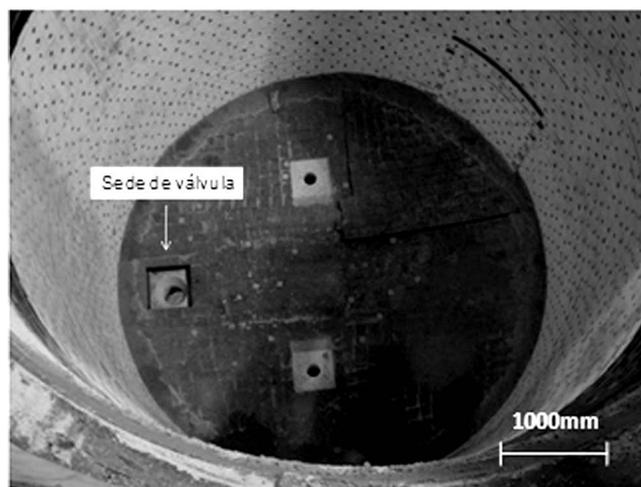


Figura 12: Posicionamento da sede de válvula no fundo da panela antes da primeira corrida.
[Figure 12: Well block location at the steel ladle bottom before the first run.]

na composição refratária. Segundo Braulio e coautores [61], 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 [62] 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 °C e também apresenta caráter expansivo. Segundo Auvray et al [64] 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 [65]. 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 às 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 [66], 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 não ser tão eficiente quanto do sistema espinelizado *in-situ* [67].

O EFEITO DOS COMPONENTES MICRO-ESTRUTURAIS DE CONCRETOS ESPINELIZADOS NOS MECANISMOS DE CORROSÃO

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

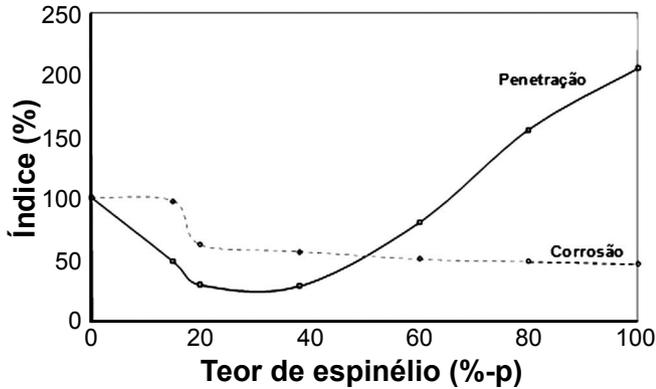


Figura 13: Efeito do teor de espinélio na resistência à penetração por escória e à corrosão (índices percentuais relativos ao concreto sem adição de espinélio) [54].

[Figure 13: Effect of spinel content in the slag corrosion and penetration resistance (percentual indexes related to the castable without any spinel addition) [54].]

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 [54]. 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 Fig. 13.

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 [68], 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 Fig. 14 apresenta de forma ilustrativa os efeitos do tamanho das partículas de espinélio no índice de penetração de escória.

Outro aspecto importante sobre a corrosão de refratários contendo espinélios pré-formados está relacionado exatamente ao tipo de espinélio incorporado. Graças à

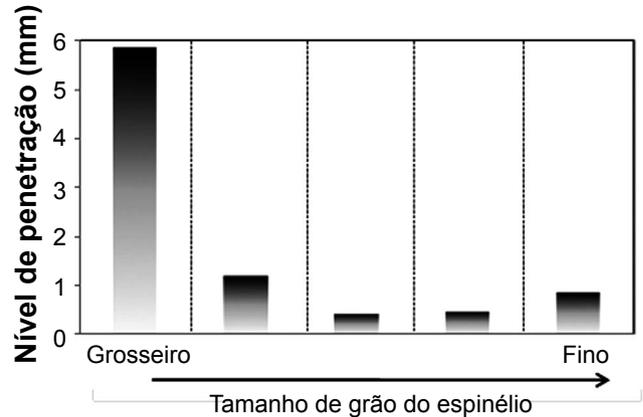


Figura 14: Nível de penetração de escória em função do tamanho médio do grão de espinélio [68].

[Figure 14: Slag penetration level as a function of the average spinel grain size [68].]

extensa faixa de solução sólida do espinélio em altas temperaturas (Fig. 15), atualmente é possível encontrar espinélios comercializados em diferentes composições químicas, desde aqueles ricos em alumina, passando pelos de composição estequiométrica, até os chamados ricos em MgO [65]. Em relação à resistência à corrosão, alguns autores [69, 70] afirmam que a utilização de espinélio com maiores teores de alumina resulta em menores níveis de infiltração. Isso ocorre, pois esse tipo de espinélio 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 $(Mg, Mn, Fe)O \cdot Al_2O_3$.

Concretos contendo espinélio rico em MgO, por outro lado, apresentam resistência à corrosão inferior do que aqueles formulados com espinélio de composição estequiométrica. A explicação para esse fato situa-se no diagrama de equilíbrio MgO- Al_2O_3 da Fig. 15, onde nota-se que o espinélio é muito susceptível a acomodar excesso de alumina, mas sua solubilidade em relação à magnésia é bem

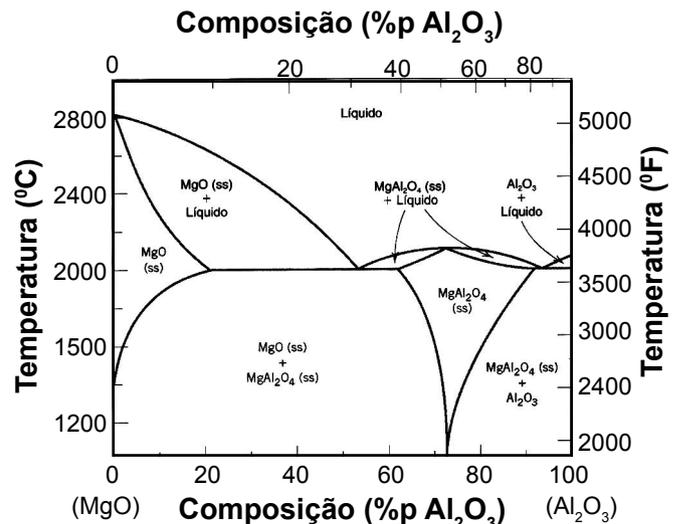


Figura 15: Diagrama de equilíbrio MgO- Al_2O_3 [71].

[Figure 15: MgO- Al_2O_3 phase equilibrium diagram [71].]

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 [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.

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 confirmam 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 (~24 h) [9]. 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 ($T_F = 1830$ °C) e formato de grãos aciculares (Fig. 16 [73]). 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 [60, 74]. 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.

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 [74, 75] 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

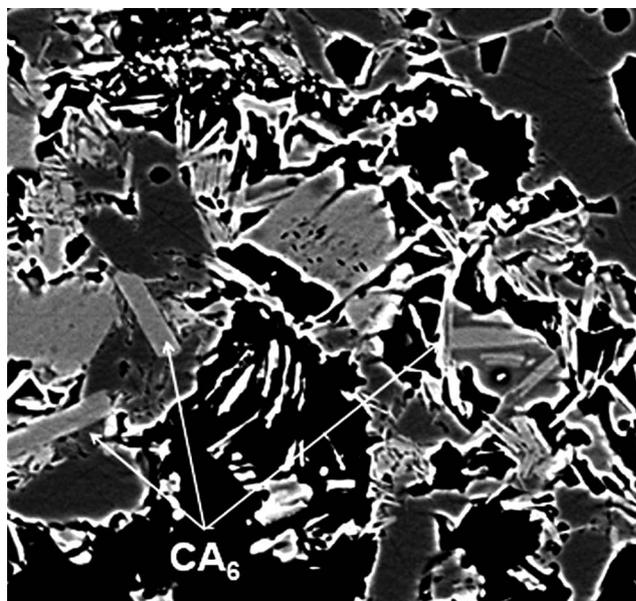


Figura 16: Cristais de CA_6 na matriz de concretos alumina-espinélio queimados a 1500 °C [73].

[Figure 16: CA_6 crystals in alumina-spinel refractories matrix after firing at 1500 °C [73].]

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 [76]. 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. 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 [77]. 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 [78], 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 [79-82]. Essas partículas de dimensões nanométricas são comercializadas atualmente em suspensões contendo até 60%-p de sólidos [81], 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 [81-83]. 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 confirmem 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 [79, 80] 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.

Microsíllica

Além do cimento, da magnésia, da alumina e do espinélio pré-formado, outra matéria-prima utilizada usualmente 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 [84]. Para concretos alumina-magnésia, a microsíllica apresenta funções

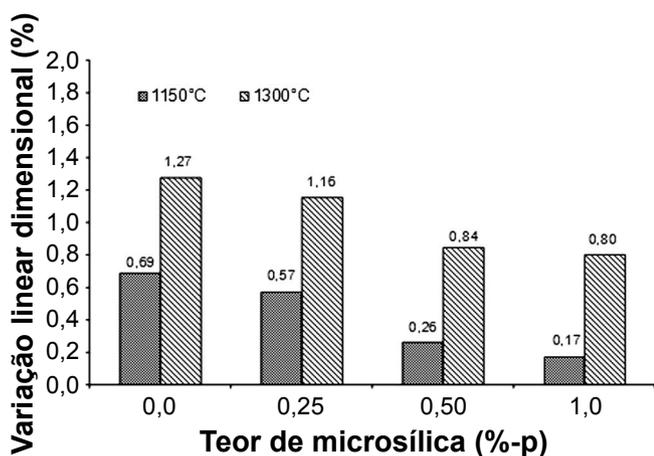


Figura 17: Variação linear dimensional de concretos espinelizados *in situ* em função do teor de microsíllica após queima a 1150 °C e 1300 °C [22].

[Figure 17: Permanent linear change of *in situ* spinel containing-castables as a function of the microsíllica content after firing at 1150 °C and 1300 °C [22].]

importantes: além de colaborar para a redução da velocidade de hidratação do MgO, minimizando seus efeitos [85], no processo de espinelização *in-situ* sua presença (em pequenos teores) é bastante significativa, possibilitando a formação de fase líquida e a acomodação da expansão proveniente da formação de espinélio [74]. A Fig. 17 ilustra a redução na expansão residual de concretos espinelizados *in situ* com o teor de microsíllica na faixa de temperaturas em que o espinélio é gerado [73].

Os efeitos da adição de microsíllica em composições alumina-magnésia foram avaliados [61]. Além da acomodação da expansão relacionada à formação de espinélio, foi detectada uma significativa influência desta matéria-prima no desenvolvimento de fases do sistema CaO-Al₂O₃. As composições com menores teores de microsíllica apresentaram maior expansão decorrente da formação de CA₂, 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 CA₆, maiores taxas de expansão foram detectadas quando o mecanismo de difusão foi controlado por fase líquida, resultando na geração de grãos aciculares de CA₆ 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 microsíllica afeta significativamente de forma direta e indireta a evolução da microestrutura que entrará em contato com a escória líquida em temperaturas elevadas.

Além disso, sabe-se que a adição de pequenas quantidades de microsíllica 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 [34]. Outro aspecto relevante detectado por Yilmaz [86] 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.

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 [4]. 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 Fig. 18 [87]. 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.

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) [88]. 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 [72]. 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 [89]. 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 [69]. No entanto, em contato com escória de painéis, 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.

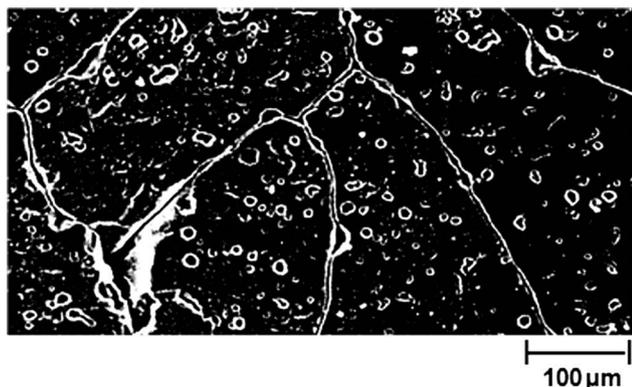


Figura 18: Microestrutura da alumina tabular [87].

[Figure 18: Tabular alumina microstructure [87].]

CONCLUSÕES E TENDÊNCIAS PARA O FUTURO

Seja por infiltração física ou pela dissolução e incorporação química de compostos, o processo de corrosão dos concretos refratários espinelizados é fortemente dependente da sua evolução microestrutural durante a queima. De forma geral, quando em contato com escórias de painéis, os concretos contendo espinélio *in situ* são mais resistentes quimicamente do que aqueles onde o espinélio é adicionado como matéria-prima pré-formada, devido a melhor distribuição pela matriz. Adicionalmente, também contribuem para a redução dos níveis de penetração e corrosão: a) a utilização de ligantes a base de alumina, que permite que o líquido sature mais rapidamente nesse componente; e, b) pequenas adições de microsilica, que

aumenta o teor de SiO_2 do líquido e, conseqüentemente, aumenta também sua viscosidade. No entanto, pequenas variações nas quantidades das matérias-primas constituintes desse tipo de concreto podem alterar significativamente a sua configuração microestrutural, afetando principalmente os valores de expansão residual. Sabe-se da impossibilidade da produção de refratários que tenham excelente desempenho simultâneo sob diversas solicitações, sendo, portanto, a prioridade dada àquelas de maior desgaste. Entretanto, devido ao seu comportamento expansivo, o desempenho de concretos espinelizados para sede de válvula está fortemente atrelado ao balanço entre expansão controlada e a resistência à corrosão, que é alcançado por meio do correto projeto de microestrutura. Nesse sentido, o completo entendimento dos mecanismos de corrosão que atuam durante a interação da escória líquida com o refratário é de extrema relevância. O primeiro passo é conhecer a composição química da escória do processo, a fim de se produzir concretos com maior compatibilidade química com o líquido. Dessa forma, as reações entre o líquido e o sólido poderão ser interrompidas mais rapidamente. Por outro lado, também pode-se projetar a microestrutura do refratário no sentido de favorecer a dissolução de alguns componentes no líquido que contribuam para o aumento de sua viscosidade, barrando, assim, futuras infiltrações.

Uma ferramenta de grande auxílio na avaliação das interações químicas entre a escória líquida e o refratário é a simulação termodinâmica computacional, realizada com o auxílio de um software e uma imensa base de dados termodinâmicos [90]. Com essa ferramenta, é possível prever o resultado de interações de qualquer natureza sob diversas condições de temperatura, pressão e composição atmosférica. Alguns autores [91, 92] demonstraram os resultados da utilização de simulação no estudo da corrosão de concretos refratários, onde as previsões obtidas se mostraram satisfatórias quando comparadas com os resultados práticos. No entanto, 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, devem-se sempre 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.

Além das reações químicas, o conhecimento de como ocorre a infiltração física do líquido e quais os fatores que influenciam este aspecto também é relevante para o refratarista, que deve projetar o seu produto de tal forma a contornar esses fatores. O controle da expansão residual do refratário é um bom exemplo, uma vez que variações lineares indesejadas podem resultar em trincamento da peça que se encontra em restrição, abrindo vários canais de penetração de escória e metal fundido. Assim, mesmo que possua composição química compatível com o líquido, o desempenho do refratário será totalmente alterado por seus aspectos físicos inadequados.

Uma alternativa interessante para o projeto micro-

estrutural de concretos espinelizados é a utilização de agentes coloidais, tais como as suspensões de sílica ou alumina coloidal. Por serem compostos por partículas nano métricas, os benefícios de sua utilização têm sido associados à sua atuação como agente ligante, garantindo resistência mecânica a verde sem riscos de explosão ou queda de valores durante a secagem. Além disso, a adição de agentes coloidais pode auxiliar no processo de sinterização e reduzir o número de caminhos possíveis de penetração. No caso da suspensão de alumina, sua utilização como ligante em substituição ao CAC também resulta em maior teor de alumina na matriz, além de evitar a contribuição da expansão associada à formação de CA_6 e levar à formação de espinélio nano métrico disperso pela matriz.

Adicionalmente, o completo entendimento dos mecanismos de formação de espinélio *in situ* nesse tipo de concreto também se faz necessário. Sabe-se que sua formação e seu comportamento expansivo são influenciados pelas características físicas e químicas das matérias-primas utilizadas (não só do MgO e da Al_2O_3 , mas também da microsilica, do cimento e demais aditivos adicionados), afetando também a distribuição e o percentual de poros presentes no refratário após a queima. Uma vez que a presença de poros está diretamente associada à infiltração de escória, o conhecimento de como gerar espinélio *in situ* com porosidade controlada abre novas perspectivas para a produção de concretos de alto desempenho para a sede de válvula.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, à FIRE (Federation for International Refractory Research and Education) e à Magnesita Refratários pelo suporte a este trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] S. C. Carnaglia, G. Barna, *Handbook of Industrial Refractories Technology*, William Andrew, EUA (1992) 45.
- [2] A. R. Eschner, G. Papp, G. Routschka, *Refractory Engineering: materials – design – construction*, 2nd Ed., Vulkan-Verlag GmbH (2004) 3.
- [3] G. Lewis, *Engineered Materials Handbook*, v. 4, ASM Int., Metals Park, EUA (1991) 895.
- [4] W. E. Lee, W. Vieira, S. Zhang, A. Ghanbari, H. Sarpoolaky, C. Paar, *Castable refractory concretes*, Int. Mater. Rev. **46**, 3 (2001) 145-167.
- [5] I. R. Oliveira, A. R. Studart, R. G. Pileggi, V. C. Pandolfelli, *Dispersão e Empacotamento de Partículas: Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico*, Fazendo Arte Editorial, S. Paulo, Brasil (2000) 119.
- [6] Y. C. Ko, *Properties and Production of Al_2O_3 -Spinel and Al_2O_3 -MgO Castables for Steel Ladles*, Ceram. News **6**, 1 (2002) 51-56.
- [7] B. Touzo, C. Wohrmeyer, C. Parr, *Microstructural changes in calcium aluminate cement bonded castable systems*, Proc. Unified Int. Conf. Refractories, UNITECR'05, Orlando, EUA (2005) 35-39.
- [8] M. V. Magliano, V. C. Pandolfelli, *Sistemas ligantes para concretos refratários multizáveis*, Cerâmica **56**, 338 (2010) 112-117.
- [9] K. M. Parker, J. H. Sharp, *Refractory calcium aluminate cements*, Trans. J. Brit. Ceram. Soc **81**, 2 (1982) 35-42.
- [10] J. Hommer, K. Wutz, *Recent developments in deflocculants for castables*, Proc. Unified Int. Conf. Refractories, UNITECR'05, Orlando, EUA (2005) 186-190.
- [11] B. R. Currell, R. Grzeskowlak, H. G. Midgley, J. R. Parsonage, *The acceleration and retardation of set high alumina cement by additives*, Cement Concrete Res. **7** (1987) 420-432.
- [12] A. Buhr, *Refractories for steel secondary metallurgy*, CN-Refractories **3** (1999) 19-30.
- [13] Disponível em www.açobrasil.org.br, acessado em janeiro de 2011.
- [14] F. Pessanha, *Refractories for the steel industry – a customer perspective*, Proc. Unified Int. Conf. Refractories, UNITECR'09, Salvador, Brasil (2009) CD-ROM.
- [15] A. A. Bates, *Fundamentals of ferrous metallurgy*, Am. Soc. for Metals, Cleveland, EUA (1946) 137.
- [16] L. A. Araujo, *Manual de siderurgia*, Hot-Line Manuais Técnicos, S. Paulo, Brasil (1997) 54.
- [17] M. A. Quintela, *Caracterização de Cerâmicas Refratárias para Painel de Aço*, Diss. Mestrado Ciências e Engenharia de Materiais, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Federal de S. Carlos, S. Carlos (2003) 159 p.
- [18] C. Pagliosa, V. C. Pandolfelli, *R2U – Ready-to-use castables*, Am. Ceram. Soc. Bull. **87**, 1 (2008) 22-25.
- [19] V. I. Zolotukhin, N. P. Solomin, S. G. Polubesov, *New generation of slide-gate systems*, Metallurgist **44**, 1 (2000) 25-29.
- [20] K. Mukai, *Corrosion of refractories and Marangoni effect*, Ceramic Databook '99, (1999) 149-156.
- [21] C. Brasdaschia, *Siderurgia para não siderurgistas*, Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, S. Paulo, Brasil (1986) 121p.
- [22] C. Shi, *Steel slag – its production, processing, characteristics and cementitious properties*, J. Mater. Civil Eng. **maio-junho/2004** (2004) 230-236.
- [23] L. Zhang, B. G. Thomas, *Alumina inclusion behavior during steel deoxidation*, Proc. 7th Eur. Electric Steelmaking Conf., Veneza, Itália (2002) 277-286.
- [24] G. J. Hassalli, D. P. Jackman, R. J. Hawkins, *Phosphorus and sulphur removal from liquid steel in ladle steelmaking process*, Ironmaking and Steelmaking **18**, 5 (1991) 359-69.
- [25] M. A. Quintela, F. D. Santos, C. A. Pessoa, J. A. Rodrigues, V. C. Pandolfelli, *Refractories selection for steel ladles*, Proc. Unified International Conference on Refractories, UNITECR'05, Orlando, EUA (2005) 380-384.
- [26] W. E. Lee, S. Zhang, *Melt corrosion of oxide and oxide-carbon refractories*, International Materials Review **44**, 3 (1999) 77-104.
- [27] Y. Kuromitsu, H. Yoshida, H. Takebe, *Interaction between alumina and binary glasses*, J. Am. Ceram. Soc. **80**

(1997) 1583-1587.

[28] *Contact angle and work of adhesion between ferrous melts and non-metallic solids*, Slag Atlas, 2nd ed., Verun Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh), Düsseldorf, Alemanha (1995) 513-540.

[29] A. P. Luz, S. Ribeiro, V. G. Domiciano, M. A. M. Brito, V. C. Pandolfelli, *Slag wettability of high-carbon containing castable matrix*, Proc. Unified Int. Conf. Refractories, UNITECR'09, Salvador, Brasil (2009) 1-4.

[30] S. M. Wiederhorn, R. F. Krause, J. Sun, *Effect of coal slag on the microstructure and creep behavior of magnesium-chromite refractory*, Am. Ceram. Soc. Bull. **67**, 7 (1988) 1201-1210.

[31] E. T. Turkdogan, *Physicochemical properties of molten slags and glasses*, The Metals Society, Londres, Inglaterra (1983) 530p.

[32] E. S. Chen, O. Buyukozturk, *Modeling of long term corrosion behavior of refractory linings for slagging gasifiers*, Am. Ceram. Soc. Bull. **64**, 7 (1985) 995-1000.

[33] J. Mori, M. Yoshimura, Y. Oguchi, T. Kawakami, I. Ohishi, *Effect of slag composition on wear of alumina-spinel castable for steel ladle*, Taikabutsu Overseas **12**, 1 (1992) 40-45.

[34] W. Yan, N. Li, B. Han, *Influence of microsilica content on the slag resistance of castables containing porous corundum-spinel aggregates*, Int. J. Appl. Ceram. Technol. **5**, 6 (2008) 633-640.

[35] S. Zhang, W. E. Lee, *Use of phase diagrams in studies of refractories corrosion*, Int. Mater. Rev. **45**, 2 (2000) 41-58.

[36] J. L. Bates, *Heterogeneous dissolution of refractories oxides in molten calcium-aluminum silicate*, J. Am. Ceram. Soc. **70**, 3 (1987) C55-C57.

[37] S. Takanao, *Wear of magnesia-carbon bricks in BOF*, Taikabutsu Refractories **44**, 4 (1992) 211-218.

[38] M. Matsuhima, S. Yadomaru, K. Mori, K. Kawai, *A fundamental study on the dissolution rate of solid lime into liquid slag*, Trans. Iron Steel Institute Japan **17** (1977) 442-449.

[39] B. J. Monaghan, S. A. Nightingale, L. Chen, G. A. Brooks, *The dissolution behavior of selected oxides in CaO-SiO₂-Al₂O₃ slags*, Proc. VII Int. Conf. Molten Slag Fluxes and Salts – The South African Institute of Mining and Metallurgy (2004) 585-594.

[40] W. E. Lee, D. D. Jayaseelan, S. Zhang, *Solid-liquid interactions: the key to microstructural evolution in ceramics*, J. Eur. Ceram. Soc. **28** (2008) 1517-1525.

[41] B. N. Samaddar, W. D. Kingery, H. R. Cooper, *Dissolution in Ceramic Systems, II: Dissolution of alumina, mullite, anorthite and silica in calcium-aluminum-silicate slag*, J. Am. Ceram. Soc. **47**, 5 (1964) 249-254.

[42] K. H. Sandhage, G. J. Yurek, *Indirect dissolution of sapphire into silicate melts*, J. Am. Ceram. Soc. **7**, 6 (1988) 478-489.

[43] K. H. Sandhage, G. J. Yurek, *Direct and indirect dissolution of sapphire in calcia-magnesia-alumina-silica melts: dissolution kinetics*, J. Am. Ceram. Soc. **73**, 12 (1990)

3633-3642.

[44] K. H. Sandhage, G. J. Yurek, *Indirect dissolution of (Al,Cr)₂O₃ in CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS) melts*, J. Am. Ceram. Soc. **74**, 8 (1991) 1941-1954.

[45] S. Zhang, H. R. Rezaie, H. Sarpoolaky, *Alumina dissolution into silicate slag*, J. Am. Ceram. Soc. **83**, 4 (2000) 897-903.

[46] T. Tonnesen, A. Sax, A. Kraiser, R. Telle, *Wear, corrosion behavior and thermophysical properties of low and ultralow cement castable in contact to calcium aluminate melts*, Proc. Unified Int. Conf. Refractories, UNITECR'01, Kyoto, Japão. (2001) CD-ROM.

[47] R. A. McCauley, *Corrosion of ceramics*, Marcel Dekker, Nova Iorque, EUA (1999) 320p.

[48] K. Goto, B. Argent, W. E. Lee, *Corrosion of MgO-MgAl₂O₄ spinel refractory bricks by calcium aluminate slag*, J. Am. Ceram. Soc. **80**, 2 (1997) 461-471.

[49] W. A. Tiller, *The science of crystallization: microscopic interfacial phenomena*, Cambridge University Press, Cambridge, EUA (1991) 391p.

[50] S. Mukhopadhyay, P. K. Das Poddar, *Effect of preformed and in situ spinels on microstructure and properties of a low cement refractory castable*, Ceram. Int. **30** (2004) 369-380.

[51] S. Zhang, W. E. Lee, *Carbon-containing castables: current status and future prospects*, Brit. Ceram. Trans. **101**, 1 (2002) 1-8.

[52] K. Ghanbari Ahari, J. H. Sharp, W. E. Lee, *Hydration of refractory oxides in castable bond systems-I: alumina, magnesia, and alumina-magnesia mixtures*, J. Eur. Ceram. Soc. **22** (2002) 495-503.

[53] M. Rigaud, C. Xing, *Basic castables for ladle's steel applications: a review*, J. Can. Ceram. Soc. **66**, 3 (1997) 206-209.

[54] S. Zhang, W. E. Lee, *Spinel-Containing Refractories*, Refractories Handbook, EUA (2004) 215-258.

[55] W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd ed., John Wiley & Sons, EUA (1976) 1056p.

[56] Z. Nakagawa, *Expansive behavior of powder compacts during spinel formation*, Mass and Charge Transport in Ceramics (1996) 283-294.

[57] H. Tomiya, H. Tada, E. Iida, *Development of unburned Al₂O₃-MgO brick for steel ladle*, Proc. Unified International Conference on Refractories, UNITECR'07, Dresden, Alemanha (2007) 470-473.

[58] G. B. Cintra, *Caracterização termomecânica de concretos espinelizados no sistema Al₂O₃-MgO*, Diss. Mestrado Ciências e Engenharia de Materiais, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Federal de S. Carlos, S. Carlos, SP (2008) 200 p.

[59] K. Ide, T. Suzuki, K. Asano, T. Nishi, T. Isobe, H. Ichikawa, *Expansion behavior of alumina-magnesia castables*, J. Techn. Assoc. Refractories **25**, 3 (2005) 202-208.

[60] M. A. L. Braulio, D. H. Milanez, E. Y. Sako, L. R. M. Bittencourt, V. C. Pandolfelli, *Expansion behavior of cement-bonded alumina-magnesia refractory castables*,

Am. Ceram. Soc. Bul. **86**, 12 (2007) 9201-9206.

[61] M. A. L. Braulio, L. R. M. Bittencourt, J. Poirier, V. C. Pandolfelli, *Microsilica effects on cement bonded alumina-magnesia refractory castables*, J. Technical Association Refractories-Japão **28**, 3 (2008) 180-184.

[62] M. Fuhrer, A. Hey, W. E. Lee, *Microstructural evolution in self-forming spinel/calcium aluminate castable refractories*, J. Eur. Ceram. Soc. **18** (1998) 813-820.

[63] M. A. L. Braulio, L. R. M. Bittencourt, V. C. Pandolfelli, *Magnesia grain size effect on in situ spinel refractory castables*, J. Eur. Ceram. Soc. **28**, 15 (2008) 2845-2852.

[64] J. M. Auvray, C. Gault, M. Huger, *Evolution of elastic properties and microstructural changes versus temperature in bonding phases of alumina and alumina-magnesia refractory castables*, J. Eur. Ceram. Soc. **27** (2007) 3489-3496.

[65] D. Schmidtmeier, G. Büchel, A. Buhr, *Magnesium aluminate spinel raw materials for high performance refractories for steel ladles*, Ceram. Mater. **61**, 4 (2009) 223-227.

[66] R. Salomão, L. R. M. Bittencourt, V. C. Pandolfelli, *Aspectos da hidratação de óxido de magnésio em formulações de concretos refratários*, Cerâmica **52**, 322 (2006) 146-150.

[67] S. Itose, M. Nakashima, T. Isobe, I. Shimizu, *Improvement in the durability of alumina-spinel steel ladle castable containing spinel fine powder*, J. Technical Association Refractories **22** (2002) 26-30.

[68] J. Mori, N. Watanabe, M. Yoshimura, Y. Oguchi, T. Kawakami, *Material design of monolithic refractories for steel ladle*, Am. Ceram. Soc. Bull. **69**, 7 (1990) 1172-1176.

[69] H. Sarpoolaky, S. Zhang, B. B. Argent, W. E. Lee, *Influence of grain phase on slag corrosion of low-cement castable refractories*, J. Am. Ceram. Soc. **84**, 2 (2001) 426-434.

[70] S. Asano, T. Yamamura, T. Kaneshige, M. Nanba, *Mechanism of slag penetration on castables refractories containing spinel clinkers for steel ladle*, Taikabutsu **42** (1990) 700.

[71] W. D. Callister, *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 7th Ed., Wiley (2006) 832p.

[72] O. Matsumoto, T. Isobe, T. Nishitani, T. Genba, *Alumina-spinel monolithic refractories*, US Patent 4 990 475 (1991).

[73] E. Y. Sako, M. A. L. Braulio, D. H. Milanez, P. O. Brant, V. C. Pandolfelli, *Microsilica role in the CA_6 formation in cement-bonded spinel refractory castables*, J. Mater. Proc. Technology **209** (2009) 5552-5557.

[74] C. Parr, L. Bin, B. Valdelievre, C. Wöhrmayer, B. Touzo, *The advantages of calcium aluminate cement containing castables for steel ladle applications*, Proc. ALAFAR 2004, Antigua, Guatemala (2004) 10-15.

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

[76] Y. Hongo, *ρ -Alumina bonded castable refractories*,

Taikabutsu Overseas **9**, 1 (1988) 35-38.

[77] N. Zhou, S. Hu, S. Zhang, *Advances in modern refractory castables*, China's Refractories **13**, 2 (2004) 3-12.

[78] M. A. L. Braulio, L. R. M. Bittencourt, V. C. Pandolfelli, *Selection of binders for in situ spinel refractory castables*, J. Eur. Ceram. Soc. **29**, 13 (2009) 2727-2735.

[79] R. Dos Anjos, M. R. Ismael, I. R. Oliveira, V. C. Pandolfelli, *Workability and setting parameters evaluation of colloidal silica bonded refractory suspensions*, Ceram. Int. **34**, 1 (2008) 165-17.

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

[81] T. R. Lipinski, C. Tontrup, *The use of nano-scaled alumina in alumina-based refractory materials*, Proc. Unified International Technical Conference on Refractories 2007, Dresden, Alemanha (2007) 391-393.

[82] M. A. L. Braulio, M. F. L. Piva, G. F. L. Silva, V. C. Pandolfelli, *In situ spinel expansion design by colloidal alumina suspension addition*, J. Am. Ceram. Soc. **92**, 5 (2009) 559-562.

[83] T. R. Lipinski, C. Tontrup, *The influence of additions of nano-structured Al_2O_3 powder on the high temperature strength of high-alumina refractories*, Proc. Unified International Technical Conference on Refractories 2009, Salvador, Brasil (2009) CD ROM.

[84] B. Myhre, *Microsilica in Refractory Castables - How Does Microsilica Quality Influence Performance?*, Proc. Unified International Technical Conference on Refractories, 2005, Orlando, EUA (2005) 191-195.

[85] A. H. De Aza, P. Pena, M. A. Rodriguez, R. Torrecillas, S. De Aza, *New Spinel-Containing Refractory Castables*, J. Eur. Ceram. Soc. **23** (2003) 737-744.

[86] S. Yilmaz, *Corrosion of high alumina spinel castables by steel ladle slag*, Ironmaking and Steelmaking **33**, 2 (2006) 151-156.

[87] M. Madono, *Alumina raw materials for the refractory industry*, CN-Refractories **6**, 3 (1999) 54-63.

[88] Y. Oguchi, J. Mori, *Wear mechanism of castable for steel ladle*, Taikabutsu Overseas **13**, 4 (1993) 44-49.

[89] H. Sarpoolaky, S. Zhang, W. E. Lee, *Corrosion of high-alumina and near stoichiometric spinels in iron-containing silicate slags*, J. Eur. Ceram. Soc. **23** (2003) 293-300.

[90] C. W. Bale, P. Chartrand, S. A. Degterov, G. Eriksson, K. Hack, R. Ben Mahfoud, J. Melançon, A. D. Pelton, S. Petersen, *FactSage thermochemical software and databases*, Calphad **26**, 2 (2002) 189-228.

[91] J. Berjonneau, P. Pringent, J. Poirier, *The development of a thermodynamic model for Al_2O_3 -MgO refractory castable corrosion by secondary metallurgy steel ladle slags*, Ceram. Int. **35**, 2 (2009) 623-635.

[92] A. P. Luz, A. G. Tomba Martinez, M. A. L. Braulio, V. C. Pandolfelli, *Thermodynamic evaluation of spinel containing refractory castables corrosion by secondary metallurgy slag*, Ceram. Int. **37** (2011) 1191-1201.

(Rec. 15/03/2011, Rev. 12/06/2011, Ac. 23/08/2011)