

CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO EMPREGO DE ESPINÉLIO MA NANOESTRUTURADO NA RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO DE GRAFITES

P. A. M. Vitor, W. C. Guaglianoni, S. R. Bragança, C. P. Bergmann
Av. Osvaldo Aranha, 99/705C, Porto Alegre/RS pedroaugusto89@hotmail.com
LACER – Laboratório de Materiais Cerâmicos
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

RESUMO

No presente estudo, realizou-se a investigação da obtenção de pós nanoestruturados de espinélio MA ($MgAl_2O_4$) via síntese de combustão em solução (SCS), e a influência da sua incorporação na resistência à oxidação em grafites naturais. A fase cristalina foi obtida após um tratamento térmico a $900^\circ C$ do pó como-sintetizado. Para a caracterização dos pós, utilizaram-se as técnicas de análise termodiferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG) e análise cristalográfica por difração de Raios X (DRX) e espectroscopia Raman. Os resultados, através de análise termogravimétrica dinâmica e isotérmica, mostraram uma relação entre o teor de espinélio incorporado (como-sintetizado e calcinado) e o aumento da temperatura para início do processo de oxidação (temperatura onset) das amostras avaliadas. A taxa de oxidação é reduzida em temperaturas a partir de $700^\circ C$, retardando a oxidação do grafite conforme o aumento de teor de espinélio, porém tal efeito cessa em temperaturas superiores a $1000^\circ C$.

Palavras-chave: espinélio $MgAl_2O_4$, resistência à oxidação, refratários

INTRODUÇÃO

O espinélio de alumínio e magnésio, $MgAl_2O_4$ (MA), é um material que tem sido largamente utilizado para variadas aplicações [1]. Trabalhos recentes têm investigado a incorporação de espinélio MA nanoestruturado, com o objetivo de diminuir a oxidação dos refratários MgO-C durante o seu

aquecimento, além de aumentar a resistência ao ataque de escória em serviço [2,3].

Antioxidantes como pós metálicos de Al e Mg são frequentemente utilizados como uma forma efetiva de prevenir a oxidação do carbono em materiais refratários, como em tijolos refratários nas etapas de pré-aquecimento de painéis de aço (aciaria), a partir da diminuição da velocidade de consumo ou taxa de oxidação do carbono. Alguns dos produtos gerados pelas reações com os antioxidantes também apresentam expansão volumétrica, o que reduz a porosidade do sistema e, assim, a permeabilidade e difusão do oxigênio no refratário [4].

Visando uma elevada resistência ao choque térmico dos refratários de panela de aço, torna-se viável manter a porosidade total do material, porém reduzindo o tamanho dos poros. Uma maneira de garantir isso seria através da formação de fases *in situ* de espinélio, o qual é produto da reação de aditivos (MgO em refratário aluminoso ou Al_2O_3 em refratário magnésiano) reagindo com a respectiva matriz. Esta seria uma importante solução para redução da permeabilidade [5,6].

Já foi verificado que refratários aluminosos incorporados com espinélio $MgAl_2O_4$ mostram um bom desempenho nas paredes laterais em painéis de aço de aciaria, bem como no fundo da panela junto com tijolos MgO- Al_2O_3 -C contendo grãos de espinélio na linha de escória [7-10].

No presente estudo, realizou-se a investigação da obtenção de pós nanoestruturados de espinélio MA ($MgAl_2O_4$), via síntese de combustão em solução, caracterizando os pós antes e após tratamento térmico, onde foram averiguadas as fases presentes em cada etapa. Também investigou-se o efeito da incorporação do espinélio MA e do como-sintetizado (pré calcinação) como potencial de antioxidante de carbono, através de análise termogravimétrica da mistura física dos pós e via análise da perda de massa ao forno em diferentes temperaturas. É nesse contexto que se insere a seguir este trabalho.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Como material de partida, foram utilizados pós nanoestruturados de espinélio MA obtidos via síntese por combustão em solução (SCS), a partir do

trio precursor químico nitrato de alumínio, nitrato de magnésio e sacarose, e posterior tratamento térmico a 900°C..

Caracterização dos pós

Foram analisadas as fases presentes no pó como-sintetizado e após sua calcinação no tratamento térmico a 900°C. Para tal, ambas as amostras passaram por peneira ABNT #325 (abertura de 45µm) antes das análises.

Para a determinação das fases mineralógicas e dos tamanhos de cristalitos por difração de raios X (DRX), utilizou-se o difratômetro de raios X Philips (modelo X'Pert MPD). Foram realizadas análises de espectroscopia Raman em um micro Raman modelo RENISHAW inVia Spectrometer, com um laser de comprimento de onda de 532nm, focalizado na amostra por uma lente objetiva de 50x.

As análises termogravimétricas (ATG) e termodiferenciais (ATD) dos pós como-sintetizados (após combustão) foram realizadas em um equipamento Mettler-Toledo (modelo TGA/SDTA 851e) a uma taxa de aquecimento de 20°C/min em uma atmosfera de nitrogênio até a temperatura de 1000°C, com vazão de ar 10L/min.

Avaliação antioxidante em grafite natural

Para investigação do efeito da incorporação de espinélio MA em flocos de grafite, no comportamento frente à oxidação do carbono, foram empregados grafites de origem natural em flocos (GRAFLAKE 99550), utilizados na produção de refratários MgO-C. Para tal, foram preparados lotes com diferentes razões espinélio-grafite (0%, 1%, 5%, 10% e 20% em peso de espinélio MA) em corpos de prova do tipo pastilha, com diâmetro de 10mm, e compactados com uma carga de compressão aproximada de 1,5kN. Para cada razão foram utilizados lotes do pó de espinélio como-sintetizado e lotes de espinélio MA calcinados. As amostras foram então queimadas nas temperaturas de 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C, 1050°C e 1100°C, em uma taxa de aquecimento de 10°C/min e tempo de patamar de 30 minutos, em um forno tipo mufla, ao ar. Após cada queima, era pesado e obtido o valor da perda de massa (massa oxidada).

Como complemento, foram realizadas análises termogravimétricas das misturas físicas do grafite com as mesmas razões de 1%, 5%; 10% e 20% em peso de espinélio MA calcinado, e obtidos os valores da temperatura *onset*, que é a temperatura de início do processo de oxidação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização dos pós antes e após tratamento térmico

A Figura 1 apresenta as análises por DRX dos pós como-sintetizados e após tratamento térmico por 3 horas a 900°C. Observa-se que ocorreu a formação de forma bastante efetiva da fase espinélio $MgAl_2O_4$, sem picos de MgO e Al_2O_3 , comumente encontrados em outras técnicas de síntese de MA para esta temperatura de tratamento térmico [11]. Os pós como-sintetizados não indicaram a formação *in situ* de fase cristalina espinélio $MgAl_2O_4$ e sim uma fase amorfa preponderante.

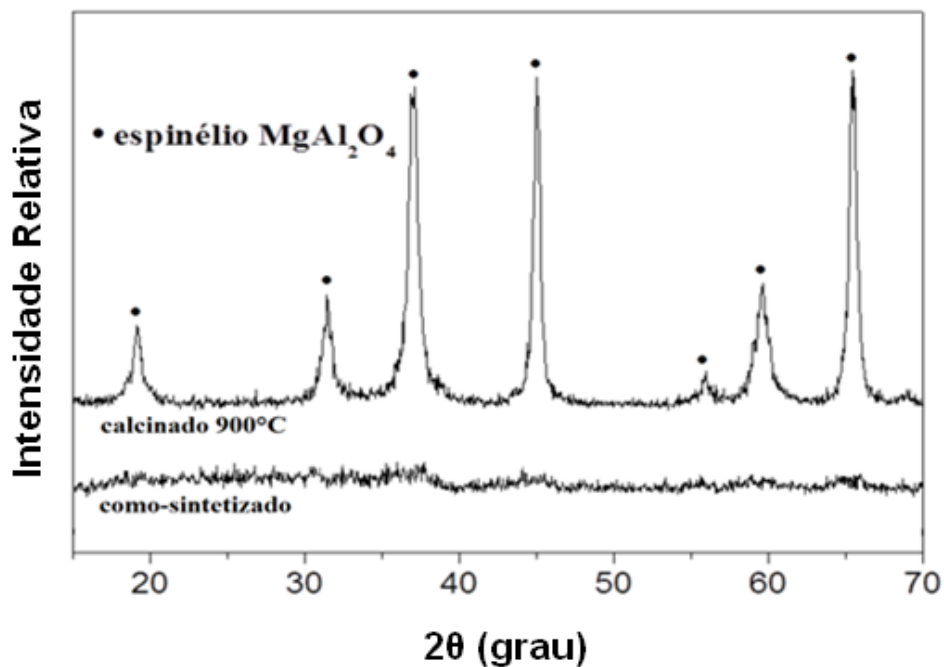


Figura 1 - Difratogramas de raios X do pó de espinélio MA como-sintetizado e após calcinação a 900°C por 3 horas.

Os tamanhos de cristalitos foram calculados via software *WinFit* após adequado *fitting*. Os valores de tamanho de cristalito obtidos para os pós de espinélio MA tratados termicamente encontram-se dentro da escala nanométrica, com tamanho médio de 21,69 nm.

A Figura 2 apresenta as análises por espectroscopia Raman dos pós como-sintetizados (CS) e após tratamento térmico (MA). O'Horo *et al.* [12] descreveram cinco modos Raman ativos: F_{2g} (1), E_g , F_{2g} (2), F_{2g} (3) e A_{1g} , associados ao números de onda 311, 410, 492, 671 e 772 cm^{-1} , respectivamente. O espectro Raman do espinélio MA exibiu os modos 307, 408, 470, 667, 724 e 766 cm^{-1} . O modo extra encontrado (724 cm^{-1}) foi identificado por Cynn *et al.* (1992) [13] e Chopelas e Hofmeister (1991) [14] em 727 cm^{-1} e relacionado ao estiramento simétrico do tetraedro de AlO_4 devido a desordem do cátion.

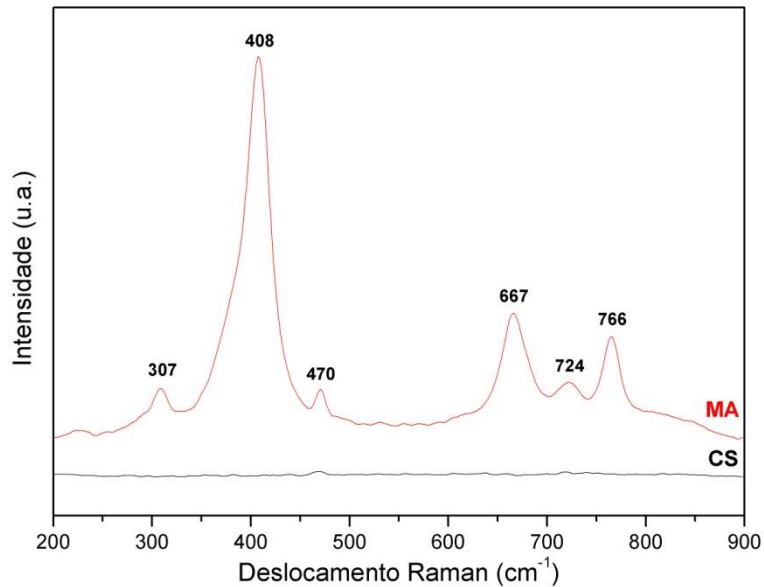


Figura 2 – Espectroscopia Raman dos pós como-sintetizados (CS) e após tratamento térmico (MA) de espinélio $MgAl_2O_4$.

As Figuras 3 e 4 apresentam respectivamente as curvas termogravimétrica e termodiferencial dos pós como-sintetizados.

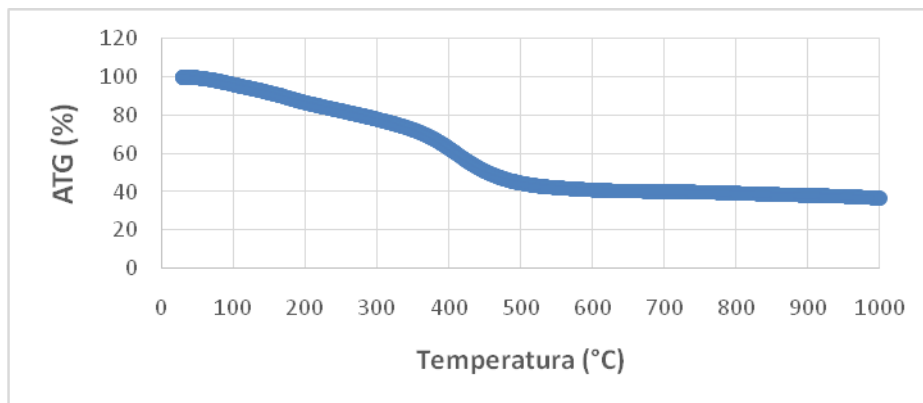


Figura 3 – Análise termogravimétrica (ATG) dos pós como-sintetizados de espinélio $MgAl_2O_4$, obtidos via SCS.

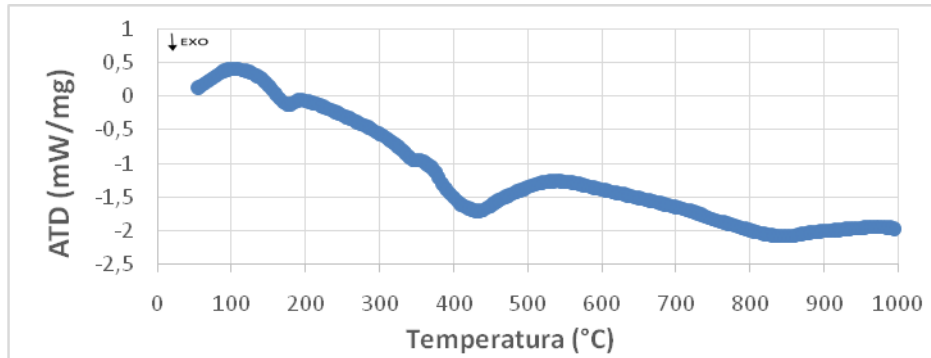


Figura 4 – Análise termodiferencial (ATD) dos pós como-sintetizados de espinélio $MgAl_2O_4$, obtidos via SCS.

A análise termogravimétrica constatou uma expressiva perda de massa, cerca de 60%, verificada entre a temperatura de 100°C até 550°C, possivelmente, devido à queima de material orgânico do resíduo de combustão. Esta hipótese é suportada pelos picos exotérmicos na mesma faixa de temperatura, observados na curva de ATD.

A curva de análise termodiferencial apresenta picos exotérmicos consideráveis entre 100-200°C e entre 300-500°C, referentes à decomposição dos nitratos de alumínio e magnésio, respectivamente. Também apresenta uma banda a partir de ~850°C, possivelmente devido à oxidação de carbono residual após combustão da sacarose.

Pela curva termogravimétrica, constata-se que a perda de massa associada aos produtos da reação de combustão encerra-se para temperaturas um pouco acima de 600°C. Após 600°C, nenhuma mudança significativa foi verificada na quantidade de pós de espinélio produzida. A perda de massa após aquecimento a 900°C foi de 61,94%, e até 1000°C foi de 63,46%. O tratamento térmico a 900°C não levou à perda de massa significativa nem a outras reações de decomposição dos nitratos precursores.

Ação Antioxidante

A Figura 5 apresenta a perda de massa no aquecimento em função do teor de espinélio MA adicionados ao grafite, conformados em pastilhas. Os valores absolutos da massa analisada foram corrigidos para que avaliasse

somente a oxidação do grafite. A temperatura inicial escolhida para esta análise foi de 700°C, pois garante que não há perda de massa oriunda do espinélio MA, uma vez que sua perda de massa cessa em torno dos 600°C, como indicado na análise termogravimétrica do pó na Figura 3.

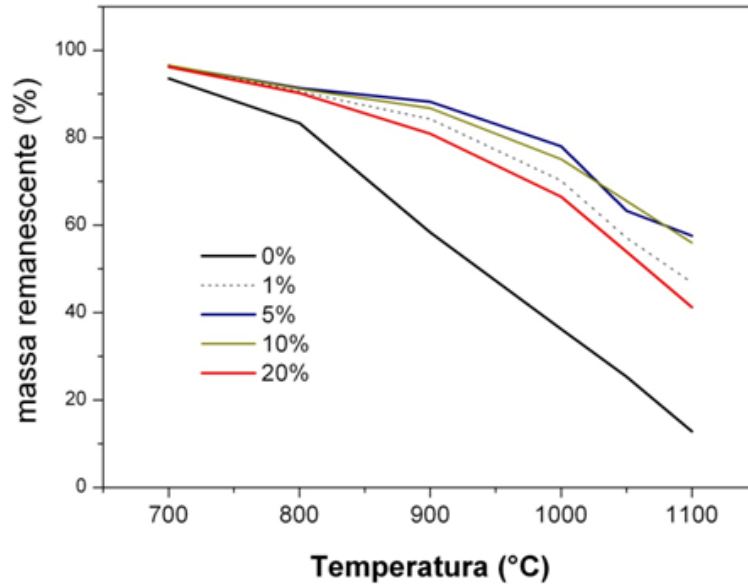


Figura 5 – Variação da massa em função da temperatura para pastilhas de grafite com diferentes teores de adição de espinélio MA.

Observa-se pela Figura 5 que a partir de uma adição mínima de 1% em peso de espinélio MA, a perda de massa do grafite diminui em aproximadamente 30% comparada ao grafite sem espinélio MA. As menores perdas de massa foram obtidas para as razões de 5% e 10%, que representam uma média de 44% e 43%, respectivamente, menores que a perda do grafite sem espinélio MA.

Na análise do potencial antioxidante do espinélio MA sob o grafite, observou-se que a partir da sua incorporação em pequenos teores, diminuiu-se consideravelmente a perda de massa do carbono ao forno nas temperaturas ensaiadas.

A resistência à oxidação envolvendo a incorporação do pó como-sintetizado foi analisada nas mesmas razões e procedimentos anteriores. A Figura 6 apresenta as curvas da perda de massa em função da temperatura. Os valores absolutos da massa perdida foram corrigidos de acordo com o teor de adição do pó como sintetizado e com a massa perdida durante seu

tratamento térmico. Observa-se que a partir da adição de 1% do pó como-sintetizado há uma redução na perda de massa do grafite em cerca de 6%. As razões que obtiveram um melhor resultado foram novamente as de 5% e 10%, com uma redução na perda de massa de aproximadamente 22% e 19%, respectivamente.

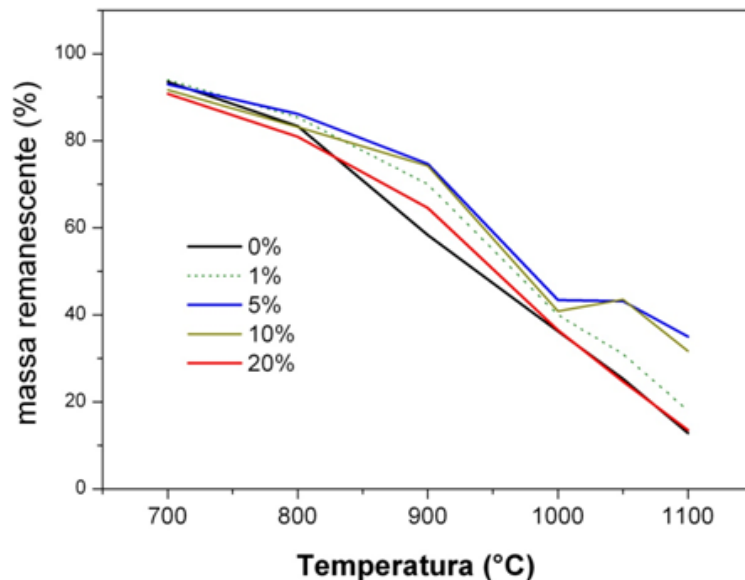


Figura 6 – Variação da massa em função da temperatura para pastilhas de grafite com diferentes teores de adição do pó como-sintetizado.

A Figura 7 mostra o comportamento do grafite no ensaio dinâmico (ATG) de oxidação em função da quantidade de espinélio MA. Pode-se observar que a partir da adição de pequenas quantidades (1%) de espinélio MA já se observa um aumento na resistência à oxidação do grafite, considerando o aumento dos valores de temperatura *onset*.

A incorporação de 1% em peso do pó de espinélio MA gera um aumento na temperatura *onset* de aproximadamente 43°C em relação ao grafite puro (Figura 7). Ao aumentar a quantidade de espinélio para 5% em peso, o acréscimo na temperatura de início de oxidação é de aproximadamente 12°C em relação ao valor obtido com 1% de espinélio. Para as razões maiores de incorporação de espinélio – 10% e 20% - observa-se um aumento insignificante na temperatura *onset*, evidenciando uma possível “razão ótima” entre as razões de 5-10%.

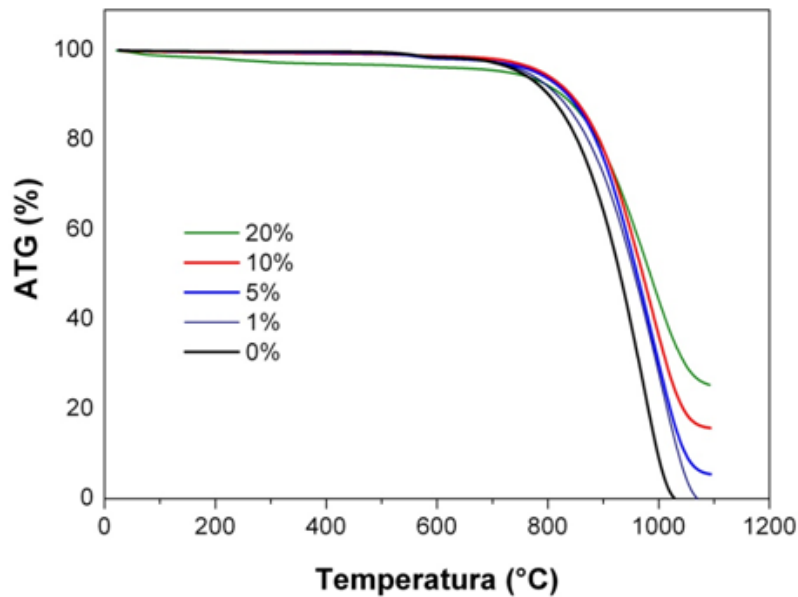


Figura 7 – Sobreposição das curvas de ATG de misturas físicas de carbono grafite em diferentes razões de espinélio MA.

Constatou-se que as amostras com a maior razão de espinélio MA (20% em peso) apresentaram maior perda de massa e temperatura *onset* inferior às aquelas com menor razão (1%, 5% e 10% em peso de espinélio MA). Porém, apresentou menor perda de massa e temperatura *onset* superior às amostras de grafite sem espinélio MA. Portanto, dentro das faixas de teores de espinélio MA utilizados nesta análise, pode ser observado um aumento da resistência à oxidação do carbono do grafite, possivelmente ocasionado por uma barreira física proporcionada pelo espinélio MA.

CONCLUSÕES

A obtenção do espinélio $MgAl_2O_4$ nanoestruturado (MA) foi possível através da síntese de combustão em solução (SCS), apresentando a formação da fase cristalina MA após o tratamento térmico. A temperatura de calcinação considerada ideal foi de 900°C, conforme as análises termogravimétricas e termodiferenciais e análises em DRX e por Raman.

Os pós de espinélio MA obtidos via SCS apresentaram potencial uso como aditivos antioxidantes de materiais à base de carbono em altas temperaturas, como refratários do sistema $MgO-Al_2O_3-C$. A resistência à oxidação foi averiguada pela diminuição da perda de massa de grafite e pelo aumento da temperatura *onset* a partir de pequenas incorporações de espinélio

MA em flocos de grafite. A ação de um mecanismo físico de bloqueio dos sítios ativos pode ser visto através do aumento da energia de ativação aparente para o início do processo de oxidação.

REFERÊNCIAS

- [1] SMITH R., BACORISEN D., UBERUAGA B. P., SICKAFUS K. E., BALL J. A., GRIMES R. W., **J. Phys. Condens. Matter**, 17 (2005) 875–891.
- [2] SAKO E. Y., MILANEZ D. H., BRAULIO M. A. L., BITTENCOURT L. R. M., PANDOLFELLI V. C., **Cerâmica** 56 (2010) 23-27.
- [3] ZARE S., A. MONSHI, A. SAIDI, Improving in situ spinel refractory castables using a novel binder, **Ceramics International** 42 (2016) 5885–5896.
- [4] TAKIMI A. S., **Emprego de fosfato ácido de alumínio como inibidor da oxidação de grafites naturais em refratários MgO-C**, Tese de Doutorado, PPGE3M/UFRGS (2013).
- [5] LEE W. E., MOORE R. E., **J. Am. Ceram. Soc.** 81, 6 (1998) 1385-1410.
- [6] BRAGANÇA S. R., Corrosão de refratários utilizados na siderurgia. Parte II: Propriedades físicas dos refratários e fatores operacionais, **Cerâmica** 58 (2012) 459-464
- [7] GHOSH B., CHAKRABARTY P., PAL P.G., MITRA S.K., SWAMINATHAN K.S., Magnésio-aluminate spinel — a potential raw material for making new generation refractories. **Proc. UNITESR'95** (1995) 541–549.
- [8] KORGUL P., WILSON D.R., LEE W.E., Microstructure analysis of corroded alumina-spinel castable refractories, **J. Eur. Ceram. Soc.** 17 (1997) 77–84.
- [9] LEE W. E., KORGUL P., GOTO K., WILSON D. R., Microstructural analysis of corrosion mechanisms in oxide-spinel steelmaking refractories, **Proc. 2nd Intl. Symposium on Advances in Refractories for the Metallurgical Industries**, Montreal, Canada (1996) 453-465.
- [10] GANESH I., BHATTACHARJEE S., SAHA B.P., JOHNSON R., RAJESHWARI K., SENGUPTA R., RAMANA RAO M.V., MAHAJAN Y.R., An efficient MgAl₂O₄ spinel additive for improved slag erosion and penetration resistance of high-Al₂O₃ and MgO–C refractories, **Ceramics International** 28 (2002²) 245–253.

[11] ZHANG S., LEE W. E., **Refractories Handbook**, 9 Spinel-Containing Refractories, Charles A. Schacht New York EUA (2004) 215-257.

[12] M. P. O'Horo, A. L. Frisillo and W. B. White. Lattice vibrations of MgAl₂O₄ spinel. **Journal of Physics and Chemistry of Solids** 34, 23–28 (1973).

[13] Cynn, H., Sharma, S.K., Cooney, T.F., and Nicol, M. High-temperature Raman investigation of order-disorder behavior in the MgAl₂O₄ spinel. **Physical Review B**, 45, (1992) 500-502.

[14] Chopelas A., Hofmeister A. M., Vibrational spectroscopy of aluminate spinels at 1 atm and of MgAl₂O₄ to over 200 kbar. **Physics and Chemistry of Minerals**, 18, (1991) 279-293

CHARACTERIZATION AND EVALUATION OF EMPLOYMENT OF NANOSTRUCTURED SPINEL MA ON OXIDATION RESISTANCE OF GRAFFITI

This study aimed to investigate the obtaining of nanostructured powders of spinel MA (MgAl₂O₄) via synthesis of combustion in solution (SCS), and the influence of its incorporation in oxidation resistance in natural graphites. The crystalline phase only was obtained after a heat treatment at 900 ° C of the powder as-synthesized. The powders were characterized by differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetric (ATG) and crystallographic analysis by X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. The results, using thermogravimetric dynamic and isothermal analysis showed a relationship between embedded content of spinel (as-synthesized and calcined) and the raising of the temperature to start the oxidation process (onset temperature) of the samples. The rate of oxidation is reduced at temperatures from 700 ° C, retarding the oxidation of graphite with increasing level of spinel, but this effect ceases at temperatures above 1000 ° C.

Keywords: spinel MgAl₂O₄ (MA), oxidation resistance, refractory.