

PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS MAGNESIANOS COM ADIÇÃO DE GRAFITE E ALUMINA

J. D. C. Carregosa*, W. A. Diniz, R. M. P. B. Oliveira

Universidade Federal de Sergipe

**J. D. C. Carregosa, Cidade Universitária Prof. José Aloísio de Campos, Av. Marechal
Rondon, s/n, Bairro Jardim Rosa Elze, São Cristóvão, SE 49100-000, Brasil.*

e-mail: jdcovello@hotmail.com

RESUMO

A utilização de materiais refratários é de fundamental importância para a indústria de transformação que utilizam fornos de altas temperatura, a maior parte dos componentes internos desses fornos não suportam temperaturas elevadas e os blocos refratários tem a função de suportar, física e quimicamente, o contato direto com materiais fundidos e atuar como isolante térmico. No presente trabalho foram elaboradas 5 diferentes formulações de refratários a base de óxidos de Magnésio e Alumina com adição de grafite. Em uma primeira etapa foi realizada a caracterização das matérias-primas através das técnicas de Análise Granulométrica, Fluorescência de Raios X e Difração de Raios X, também foi desenvolvida uma metodologia para a formulação de um ligante. Em seguida os corpos de prova foram sinterizados em atmosfera estagnada à 1250°C. Os refratários propostos foram avaliados através da determinação da resistência à compressão, caracterização microestrutural por Difração de Raios X e Microscopia Eletrônica de Varredura.

Palavras-chaves: Refratário magnesiano, caracterização microestrutural, espinélio.

INTRODUÇÃO

Diversos processos produtivos, como a síntese de vidros, metais e produtos petroquímicos, exigem temperaturas elevadas em seus processamentos, para tais

atividades, fornos de altas temperaturas são utilizados por todo o mundo, e para utilização desses, é indispensável a utilização de materiais refratários afim de proteger a estrutura metálica e elétrica dos equipamentos que não suportam temperaturas mais elevadas. Os refratários são definidos como materiais que, ao ser submetido a um processo de sinterização, adquire características de natureza cerâmica que o torna capaz de resistir a altas temperaturas e serem isolantes térmicos (VAN VLACK, 1973).

Processos como fusão de metais expõem a parede dos fornos a temperaturas superiores a 1600°C, enquanto os componentes internos não podem ficar expostos a temperaturas superiores a 350°C (BIRAT et al., 1987). Porém, não somente a resistência a altas temperaturas e isolamento térmico devem ser as principais propriedades desses revestimentos, os refratários dos altos-fornos estão sujeitos a fortes cargas termodinâmicas devido ao gradiente de temperatura que eles alcançam e a quantidade de ciclos que eles estão submetidos. A qualidade e durabilidade dos revestimentos refratários têm sido alvos de diversos estudos, motivados pelos riscos, de quando esses materiais danificados ou de baixa qualidade são submetidos a altas temperaturas de trabalho, esses fatores combinados podem levar a falhas catastróficas (VERT et al., 1995).

Com diversas características específicas para cada região do forno, estudos sobre suas propriedades estão sendo motivadas para aperfeiçoar a qualidade dos refratários utilizados (LIMA et al., 2008; BRAGANÇA, 2012) principalmente, nas indústrias siderúrgicas onde altas temperaturas são alcançadas com diversos gradientes térmicos e interações físicas e químicas onde a possibilidade de falha deve ser minimizada ao máximo.

Agentes ligantes são utilizados na produção dos refratários com objetivo de promover a coesão das suas partículas, mantendo a sua conformação até a sinterização, esses ligantes também influenciam nas propriedades reológicas desses materiais, facilitando muitas vezes a sua manipulação durante a síntese (REED, 1995).

MATERIAIS E MÉTODOS

Caracterização inicial

O primeiro passo deste trabalho foi a caracterização físico-química das matérias-primas. Os refratários foram elaborados com materiais adquiridos pela *Cevipla cerâmica & equipamentos para universidade* LTDA (Tabela 1).

Tabela 1: Matérias-primas utilizadas nas formulações dos refratários

Materiais	Fórmula Química	Densidade (g/cm³)
Magnesita Sinterizada (Mg-sinter)	MgO	3,06
Chamote Magnesiano (CH-Mg)	Al ₂ O ₃ + MgO	3,51
Grafite	C	2,24
Alumina Reativa (Al Reativa)	Al ₂ O ₃	3,8

As amostras foram armazenadas em local seco em recipientes inertes, sendo que os chamotes foram separados de acordo com a granulometria.

Análise granulométrica

A análise da distribuição do tamanho de partícula foi realizada em um equipamento Mastersizer, modelo 2000E da Malvern. As partículas foram dispersas em água com surfactante e colocados no acessório hydro 2000MU do equipamento para medição de partículas.

Difração de raios X

As fases cristalinas das matérias-primas na forma de pó foram identificadas através de medidas em um equipamento de Difração de Raios X (DRX) modelo LabX 6000 da Shimadzu, com fonte de radiação Cu- α (1,54 Å), operando em 40 kV/ 30 mA. As medidas foram realizadas em modo contínuo com velocidade de varredura de 5°/minuto em uma faixa de 5-80°.

Formulação do ligante

Foram aquecidos 135 mL de água destilada até a temperatura de 70°C, sendo constantemente completada com mais água para manter o mesmo volume inicial independente da evaporação. Após a temperatura final ser estabilizada, foi adicionado gradativamente 9 g de álcool polivinílico ([$-\text{CH}_2\text{CHOH}-$]_n Neon comercial LTDA) e agitado por 60 minutos. Após não aparentar a existência de nenhum grão de álcool polivinílico, o aquecimento foi cessado e aguardou-se a solução alcançar a temperatura ambiente para adicionar 5,4 mL de Etileno Glicol ([$\text{HOCH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$] PM 62,07, ECIBRA-CETUS Ind. e com. de produtos químicos LTDA), a solução foi agitada por mais 10 minutos e armazenada em recipiente fechado, vítreo e em local sem luminosidade para ser usada nas diversas formulações de refratários.

Formulação dos refratários

Foram elaboradas 5 diferentes formulações, todas tendo Magnesita sinterizada, Chamote magnesiano peneirado em malha de 100 mesh, Chamote magnesiano peneirado em malha de 50# e grafite. Três das formulações apresentam alumina reativa (Tabela 2). O corpo de prova foi feito em um molde metálico de dimensões internas longitudinais de 25 mm x 25 mm, a altura do corpo de prova teve dimensões entre 14 e 16,6 mm conforme adaptação da norma ASTM C 832 - 76. Para obter tal altura, foram realizados testes com CH MG #50, nossa matéria-prima de maior proporção na formulação, prensando 25 g a 8 Toneladas em uma prensa hidráulica (Marcon M PH 10) e repetido o processo por mais 3 vezes. Tivemos uma altura média de corpo de prova com esse procedimento de 17,5 mm, fazendo a proporção, para obter uma espessura de aproximadamente 15 mm foram usados 21,5 g de matéria-prima em cada corpo de prova, totalizando 10 corpos de prova para cada formulação com proporção de materiais descrita na tabela 2.

Tabela 2: Formulações e suas proporções de matéria-prima.

Formulações % (peso)	Mg-sinter	CH-Mg #100	CH MG #50	Grafite	Al reativa
Formulação 1	7,0	20,0	70,0	3,0	-
Formulação 2	14,0	13,0	70,0	3,0	-
Formulação 3	12,0	13,0	70,0	3,0	2,0
Formulação 4	7,0	18,0	70,0	3,0	2,0
Formulação 5	14,0	9,0	70,0	3,0	4,0

Desta maneira, foram feitas 5 formulações diferentes nas quais as duas primeiras não apresentam a Al reativa, diferenciando entre elas pela proporção de Mg-sinter CH-Mg #100. As 3 amostras seguintes variaram as proporções de Mg-sinter e também na formulação 5 foi elevado o teor de Al reativa.

Compactação dos corpos de prova

Depois de pesados e separados em suas devidas proporções, os componentes foram misturados e adicionados 8%, em massa, do ligante formulado, em um copo de moinho planetário com capacidade de 500 mL revestidos de zircônia. Foi utilizado meio de moagem de zircônia de 10 milímetros de diâmetro, cada um, para ajudar na homogeneização, tudo foi misturado em um moinho planetário Retsch modelo PM 100 por

10 minutos a 200 rpm. Após homogeneização dos componentes, colocou-se aproximadamente 21,5 g da mistura no molde e prensado no mesmo procedimento adotado nos testes de dimensões, os corpos de prova foram retirados do molde e separados em ambiente de umidade controlada para sinterização.

Análise Térmica (TG-DTA)

A medida foi realizada em um equipamento Netzsch, modelo STA 449F3, de 30 °C até 1400 °C a uma razão de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de gás N₂. A massa inicial do pó analisado pelo equipamento foi de 40,6 mg e foi utilizado um cadinho de alumina. A formulação 4 foi escolhida por apresentar todas as matérias primas utilizadas neste trabalho. Para tal, a amostra foi reduzida a pó fino em moinho planetário por 60 minutos e 250 rpm no mesmo equipamento utilizado para homogeneização das matérias-primas.

Sinterização

Os corpos de prova foram sintetizados dentro de uma caixeta de alumina de dimensões internas de 149 x 91 x 40 mm³ em um forno elétrico, modelo 7013 da Fornos Jung LTDA, a uma temperatura de 1250 °C, com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min sendo mantida uma isoterma de 6 horas em atmosfera estagnada.

Ensaio de resistência a compressão

Os ensaios foram realizados em um equipamento da Instron, modelo 3385H. Foi seguida a norma da ASTM C133-2008 adaptados a geometria do corpo de prova e ao equipamento disponível, o corpo de prova foi disposto no equipamento com a direção de prensagem voltada para cima com velocidade de ensaio de 7,5 kN/min para área longitudinal de 625 mm².

Difração de raios X das amostras sinterizadas

Após o ensaio de resistência à compressão, os corpos de prova foram macerados utilizando um almofariz e pistilo de ágata, foi feita uma nova caracterização de DRX com objetivo de verificar cristalinidade e formação de novas fases. Foi alterando a velocidade de ensaio para 1,5 °C/min para obter uma melhor resolução sendo mantidos os demais parâmetros utilizados na primeira análise.

Microscopia eletrônica de varredura

Com objetivo de visualizar morfologia dos refratários e a existência de diferentes fases. Inicialmente as amostras foram metalizadas com ouro, em um equipamento da Denton Vacuum, modelo Desk V, e posteriormente feita as aquisições de imagens em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo JEOL JSM-5700F usando detector de elétrons secundários e intensidade de 5 kV.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise de pó e corpo verde

Com a análise granulométrica inicial foi mostrado um alto índice de polidispersão (Figura 1) o que confere as amostras uma melhor compactação, isso ocorre porque as partículas de menor granulometria preenchem os espaços vazios que existem entre as partículas maiores.

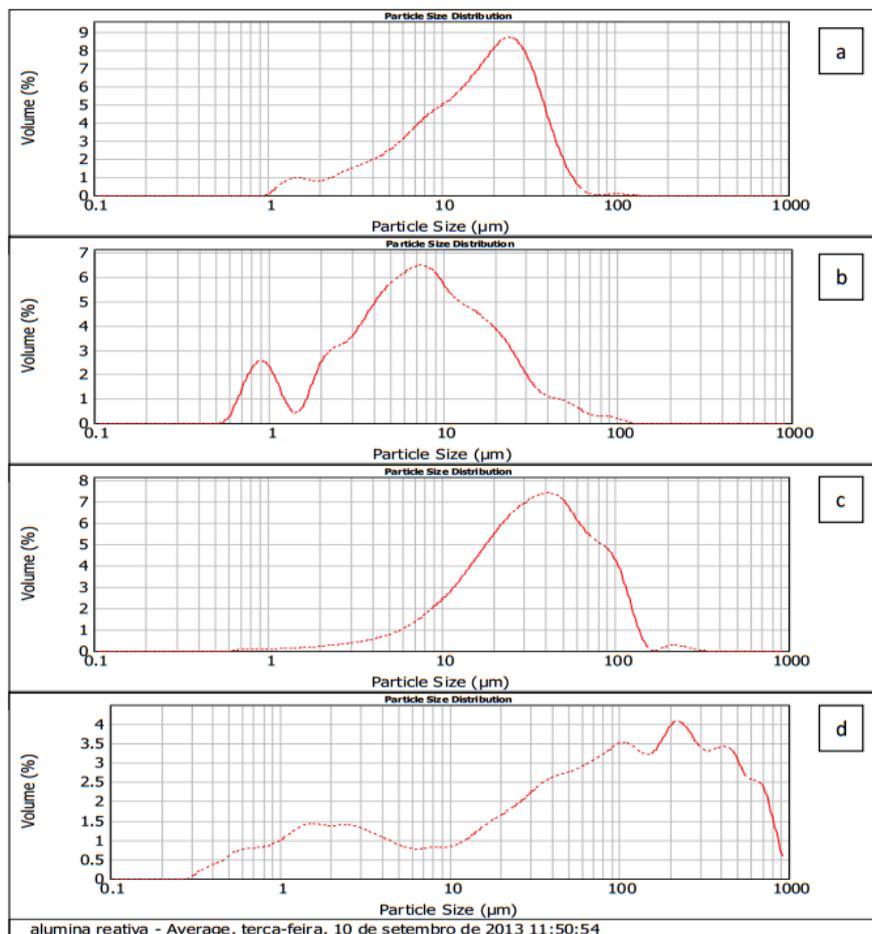


Figura 1 - Distribuição do tamanho de partícula da Magnesita Sinterizada (a), Chamote Magnesiano #100 (b), Grafite (c) e Alumina reativa (d).

Na Figura 2, o difratograma apresenta picos característicos da fase óxido de alumínio magnésio do chamote magnésiano, de acordo com a carta cristalográfica ICSD 01-089-1627, apresentando uma estrutura cristalina cúbica.

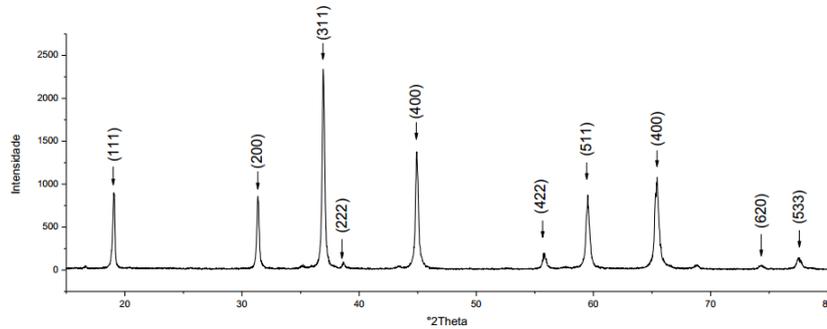


Figura 2 - Difratograma de raios X do CH-Mg

O DRX da alumina reativa, Figura 3, identifica pela carta ICSD 01-081-1967, exibe a presença de óxido de alumínio (Al_2O_3), a estrutura cristalina apresentada na carta foi a romboédrica, onde apresenta uma estrutura com os três eixos cristalográficos com igual comprimento fazendo um ângulo de 120° entre si.

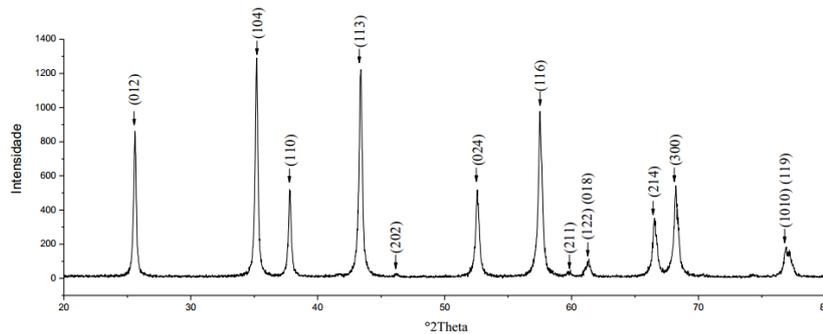


Figura 3 - Difratograma de raios X da Al reativa

Utilizando a carta cristalográfica do grafite, ICSD 01-89-7213, foram identificados os dois picos principais referentes a amostra, tendo sua estrutura hexagonal (Figura 4).

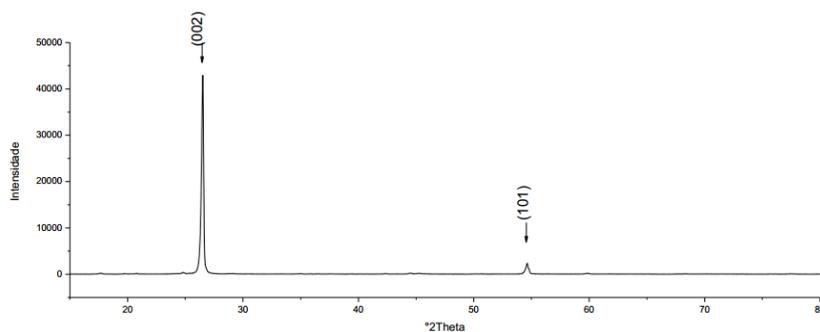


Figura 4 - Difratograma de raios X do grafite

A Magnesita Sinterizada teve seu gráfico de DRX analisado pela carta do Periclásio, ICSD 00-43-1022, sua estrutura é cúbica e tem o MgO como fórmula química (Figura 5).

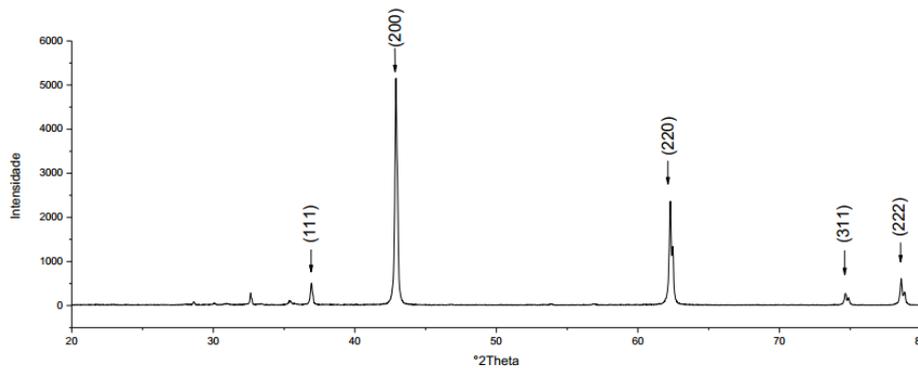


Figura 5 - Difratograma de raios X do Mg-Sinter

As curvas TG e DTA estão apresentadas na Figura 6, e representam o comportamento térmico da amostra que corresponde a formulação 4.

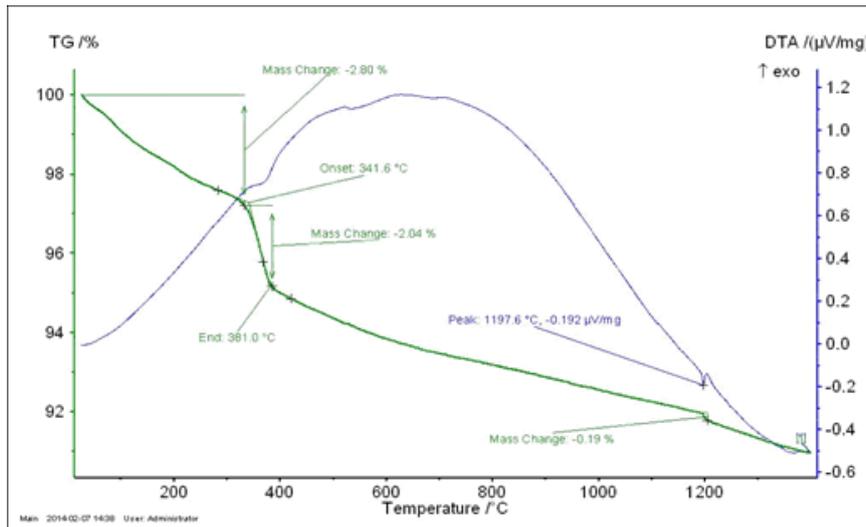


Figura 6 - Curvas TG-DTA em atmosfera de nitrogênio para formulação

Observa-se o processo de decomposição térmica segundo a curva TG durante toda a análise. A primeira etapa de perda de massa, 2,8%, na faixa de temperatura de 30 a 340 °C corresponde a volatilização do ligante, outra etapa entre 340 e 380 °C, com perda de massa de 2,0% que está relacionada a decomposição do hidróxido de magnésio, também confirmada na curva DTA com um pico endotérmico em 380 °C, referente a esse evento. A presença de água do ligante pode ter interagido com o MgO, que é de fácil hidratação.

Resistência à compressão

Os corpos de prova de cada formulação apresentaram uma ótima reprodutibilidade de resultados entre si existindo variação do resultado do ensaio apenas quando comparados as outras formulações feitas (Figura 7), as formulações que apresentaram maior resistência a compressão foram as formulações 1, 2 e 4 com tensão máxima de 23,7 MPa, 23,6 MPa e 24,3 MPa. Já as menores foram as amostras 3 com 22,6 MPa e as amostras 5 com 22,5 MPa.

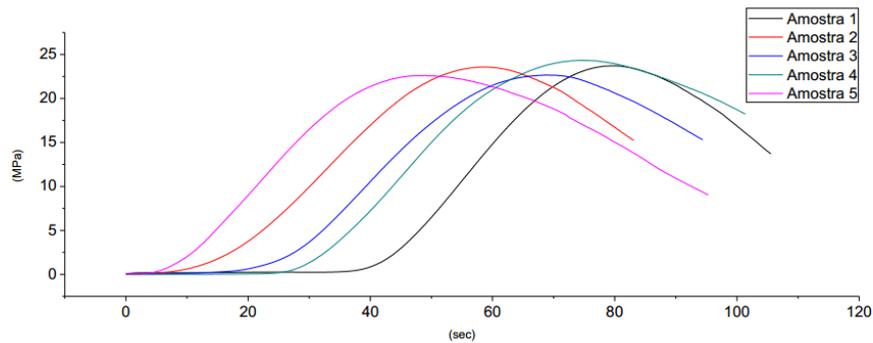


Figura 7 - Gráfico de tensão de compressão das 5 formulações de refratários

Mesmo se tratando de formulações diferentes, a diferença entre o melhor e o pior resultado de tensão de compressão máxima foi de 7,4%, isso demonstra que as pequenas alterações de formulação não geraram grandes alterações nas propriedades de compressão nos refratários formulados.

Difração de raios X

O difratograma de raios X das amostras sinterizadas (Figura 8) mostram a existência da fase espinélio em todas as formulações (ICSD 01-086-0084), que apresenta uma célula unitária cúbica e de fórmula $(Mg_{0.88}Al_{0.12})(Al_{0.94}Mg_{0.06})_2O_4$.

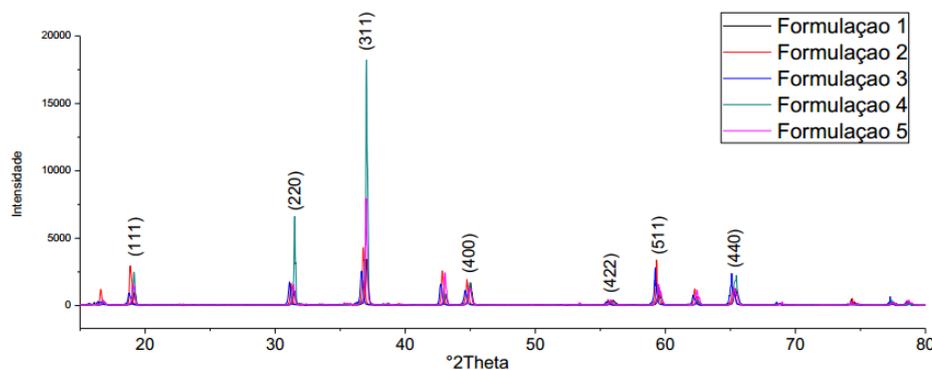


Figura 8 - DRX das de todas formulações com a identificação dos picos da fase espinélio.

A formulação 4, seguida pela formulação 5, foram as que apresentaram maiores intensidades nos picos principais, esta formulações continham adição de alumina reativa, o que pode ter favorecido a intensidade dos picos da fase espinélio, o DRX também apresentou picos em 43° e $62,5^\circ$ (Figura 9), que apresentaram-se mais evidentes nas amostras 2,3 e 5, essas amostras eram as que continham maiores teores de Magnesita Sinterizada, e esses picos segundo a carta ICSD 03-065-0476 demonstram a presença do oxido de magnésio, que provavelmente não reagiu formando mais fase espinélio.

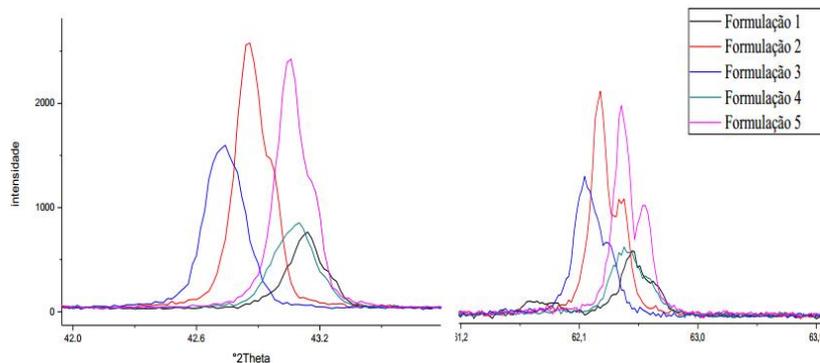


Figura 9 - Picos (200) a $^\circ 2\text{Theta} = 43^\circ$ e (220) a $^\circ 2\text{Theta} = 62,5$, presença de MgO.

Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias referentes a todas as formulações estão representadas na Figura 10, a fase espinélio mostra-se majoritária em todas as amostras, com boa variação de distribuição de tamanho de partícula, um a segunda fase com partículas mais densas foi identificado, e pode ser atribuído a fase periclásio (MgO), sinalizadas nas figuras, em concordância com os resultados obtidos no DRX de todas as formulações avaliadas, esse fato pode ser atribuído a temperatura de sinterização inferior ao proposto pela literatura (OTHMAN e KHALIL, 2004).

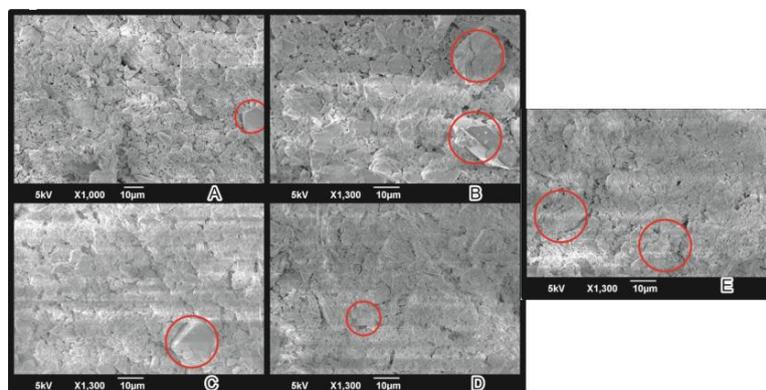


Figura 10 - MEV das amostras após ensaio de compressão, os círculos vermelhos indicam a provável existência da fase Periclásio (A) formulação1; (B) Formulação 2; (C) Formulação 3; (D) Formulação 4; (E) Formulação 5.

CONCLUSÕES

As análises granulométricas iniciais mostraram uma boa variação do tamanho de partícula o que conferiu uma melhor compactação dos corpos de prova. As matérias-primas conferiram a pureza desejável para a formação de um refratário AMC. A redução da massa observada no TG-DTA pode estar associada a perda de matéria orgânica do ligante e o evento de maior intensidade a 340°C à desidratação do MgO. O ligante utilizado para formulação das amostras mostrou-se efetivo para estabilidade mecânica dos corpos de prova verde. A difração de Raios X indicou a presença de picos referentes a fase espinélio. Com menos intensidade, foi notado a existência de picos referentes a presença de MgO. Após a sinterização foi medido uma expansão volumétrica de aproximadamente 4,8%, fator característico da fase espinélio.

Com relação a resistência à compressão, observou-se uma uniformidade de resultados, dentre as formulações, a que melhor teve resistência foi a formulação 4 com 24,3 MPa, mas a com resultado menos expressivo teve apenas uma diferença de 7,4% para a primeira. As imagens da microscopia eletrônica de varredura mostraram duas fases nas amostras, atribuídas ao espinélio em menor quantidade ao periclásio.

REFERÊNCIAS

BIRAT J. P.; PETEGNIEF J.; "Comportement thermique de l'acier, de la poche et du répartiteur de coulée continue. Première et deuxième partie." *La Revue de Métallurgie*, v. 10, pp 625-645. 1987.

BRAGANÇA, S. R.; "Corrosão de refratários utilizados na siderurgia. Parte II: Propriedades físicas dos refratários e fatores operacionais." *Cerâmica*, v. 58 pp 459-464, 2012.

LIMA, A.N.C.I; TROMER, R.M.I; ZIMMER, A.I; VICENZI, J.I; BRAGANÇA, S.R.I; BOSCHETTI, J.I; BERGMANN, C.P.I; "Avaliação de revestimentos para proteção contra a decarbonetação de tijolos refratários MgO-C durante o aquecimento de painéis de aciaria." *Revista Matéria*, v. 13, pp. 488 – 494, 2008.

OTHMAN, A.G.M.;KHALIL, N.M. "Sintering of magnesia refractories through the formation of periclase–forsterite–spinel phases" *Ceramics International*, v.31, pp 1117–1121, 2005.

REED, J. S.; "Principles of Ceramics Processing", 2^a Edition, *Editores Wiley*, 1995.

VAN VLACK, L. H.; "Propriedades dos Materiais Cerâmicos. " *Editores da Universidade de São Paulo*, São Paulo, 1973.

VERT, T.; FITZPATRICK, G.; STACEY J.; "Refratários Siderurgia concha de Dofasco" *ISS Siderurgia Conf Proc* pp 547-550, 1995.

PROCESSING AND CHARACTERISATION OF MAGNESIA COMPOSITE WITH GRAFFITI AND ALUMINA ADDITION

The use of refractory materials is of great importance for industries that use high temperature kilns, most of the internal components of the ovens do not support high temperatures and refractory blocks have the function to support, physically and chemically, direct contact with molten materials and also function as a thermal insulator. In this work were prepared 5 different formulations of Aluminum Magnesium Oxide refractory with added graphite. In a first step the characterization of the raw materials through the techniques of Particle Size analysis, X - ray fluorescence and X - ray diffraction, was also developed a method for formulating a binding system. Then the specimens were sintered at 1250 °C in stagnant atmosphere. The proposed refractories were assessed by determining the compressive strength, microstructural characterization by X - ray diffraction and Scanning Electron Microscopy.

Keywords: Magnesia refractory, microstructural characterization, spinel.