



Universidade de São Paulo

Biblioteca Digital da Produção Intelectual - BDPI

Departamento de Engenharia de Materiais - EEL/LOM

Artigos e Materiais de Revistas Científicas - EEL/LOM

2012

Avaliação do molhamento da matriz de um concreto refratário (Al_2O_3 -SiC-SiO₂-C) por escórias sintéticas contendo distintos teores de MgO

Cerâmica, v.58, n.346, p.144-150, 2012

<http://www.producao.usp.br/handle/BDPI/39573>

Downloaded from: Biblioteca Digital da Produção Intelectual - BDPI, Universidade de São Paulo

Avaliação do molhamento da matriz de um concreto refratário (Al_2O_3 -SiC-SiO₂-C) por escórias sintéticas contendo distintos teores de MgO

(Wetting evaluation of a refractory castable matrix (Al_2O_3 -SiC-SiO₂-C) by synthetic slags containing different amounts of MgO)

A. P. Luz¹, S. Ribeiro², V. G. Domiciano³, M. A. M. Brito³, V. C. Pandolfelli¹

¹Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de S. Carlos - UFSCar, Rod. Washington Luiz, km 235, C.P. 676, S. Carlos, SP 13565-905

²Departamento de Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de Lorena - EEL-USP, Pólo Urbo Industrial, Gleba AI6, C.P. 116, Lorena, SP 12600-970

³Centro de Pesquisa e Desenvolvimento (CPqD), Magnesita Refratários S.A., Praça Louis Ensch 240, Contagem MG 32210-900

ana_light@uol.com.br, vicpando@power.ufscar.br

Resumo

O comportamento de espalhamento de quatro escórias sintéticas foi investigado pelo método da gota sésil, quando em contato com a matriz de um concreto refratário contendo alto teor de carbono e carbetos de boro como agente antioxidante. A evolução do molhamento do sólido foi monitorada a 1450, 1550 e 1650 °C por 1800 s. Além disso, simulações termodinâmicas foram efetuadas, usando o programa FactSage®, visando promover um maior entendimento das reações químicas que podem ocorrer na interface dos materiais avaliados. Foi observado que a composição química do líquido afetou diretamente o espalhamento deste e quanto maior o teor de MgO na composição da escória, maiores foram os valores do ângulo de contato entre líquido e sólido. No entanto, em altas temperaturas e tempos prolongados, foram verificadas a formação de bolhas na superfície do líquido e a infiltração das escórias nos poros do refratário. Estes fatores afetaram negativamente e tornaram menos conclusivos os dados coletados nos ensaios propostos, apontando que ainda são necessários aperfeiçoamentos da técnica de molhabilidade para a avaliação de materiais complexos, tais como os concretos refratários.

Palavras-chave: corrosão, concretos refratários, ângulo de contato, molhabilidade.

Abstract

The wetting behavior of four synthetic slags was investigated by the sessile drop technique, when in contact with the matrix of a high carbon containing refractory castable. The wetting evolution was monitored at 1450, 1550 and 1650 °C during 1800 s. Besides that, thermodynamic simulations were carried out using the FactSage® software aiming to attain a better understanding of the chemical reactions at the materials interface. It was observed that the chemical composition of the liquid directly affected its spreading and the higher the MgO content in the slag composition, the higher contact angles values were attained. However, the formation of bubbles on the liquid surface and the slags infiltration in the refractory pores at high temperatures and long time intervals, were observed. These factors affected and made the collected wetting results less conclusive, pointing out that there is still the need of some improvements in the wettability technique in order to evaluate complex materials, such as refractory castables.

Keywords: corrosion, refractory castables, contact angle, wettability.

INTRODUÇÃO

Durante sua vida útil os concretos refratários precisam não somente resistir e tolerar altas temperaturas como também ter um bom desempenho frente a tensões mecânicas e térmicas, assim como, ao ataque de líquidos como metais, escórias fundidas, etc. [1, 2]. O molhamento da superfície dos refratários, por metais fundidos ou pela mistura escória + metal, afeta significativamente o comportamento de corrosão e erosão dos materiais aplicados em canais de corrida no processo siderúrgico e também influencia negativamente na

qualidade do metal produzido, devido às impurezas contidas no refratário – escória – metal e suas interações físicas e químicas [3]. A extensão do espalhamento de um líquido indica como ele molha a superfície de um sólido e geralmente este efeito é quantificado pelo ângulo de contato (θ) gerado no ponto triplo entre as fases em equilíbrio (Fig. 1). Valores de θ menores que 90° correspondem ao molhamento da superfície em estudo, enquanto valores superiores indicam o não molhamento. Algumas propriedades como composição química e viscosidade da escória e/ou metal e também as características estruturais do refratário (como rugosidade,

heterogeneidade da superfície e porosidade) são os principais fatores que definem a magnitude do grau de interação entre estes materiais. Além disso, os gases contidos na atmosfera, o tempo e a temperatura também contribuem para modificar o equilíbrio entre as fases [4, 6]. O estudo da molhabilidade de escórias e/ou aços fundidos com materiais refratários ainda é um assunto pouco explorado [5-8], mas que merece atenção, pois esta parece ser uma boa opção para o entendimento das possíveis interações e compreensão do processo de corrosão destes materiais. O molhamento pode ser estudado a partir de várias técnicas experimentais, sendo as mais conhecidas: a elevação de um líquido em um capilar e o espalhamento de uma gota líquida sobre uma superfície sólida. O método mais utilizado é o da gota sésil [9-11]. No entanto, visto que existem diversas técnicas disponíveis para avaliar tal efeito, encontra-se uma considerável disparidade metodológica nas medidas de ângulo de contato e tensão superficial nos trabalhos científicos publicados até o momento [3, 5, 10]. Aliado a isto, embora as normas ASTM sejam aceitas para medidas de ângulo de contato em baixas temperaturas, nenhuma norma existe atualmente para as medidas em altas temperaturas.

A influência do tempo e da temperatura na evolução do espalhamento do líquido depende diretamente do sistema em estudo e também da possibilidade de haver reações entre as fases envolvidas. Em alguns sistemas é desejável a ocorrência de reações entre o sólido e o líquido, pois a formação de uma nova fase na interface dos materiais proporcionará uma mudança no balanço das energias interfaciais e assim o espalhamento poderá ser reduzido ou favorecido [12, 13]. Todavia, alguns fatores negativos como a infiltração do líquido nos poros do sólido e a evaporação do mesmo pode modificar o comportamento de espalhamento e levar a obtenção de valores pouco confiáveis do ângulo de contato [14]. Baseado nestas informações e visando entender as possíveis interações entre os refratários contendo carbono e escórias líquidas, este trabalho teve como objetivo avaliar o molhamento de amostras da matriz de um concreto refratário, usando o método da gota sésil, quando colocado em contato com escórias sintéticas contendo distintos teores de MgO em suas composições. Optou-se por estudar apenas a matriz da composição refratária, pois sabe-se que no processo de

corrosão esta será a região do concreto que sofrerá maior desgaste e interação com o líquido, devido ao menor tamanho de partícula de seus componentes e, conseqüentemente, sua maior reatividade. O espalhamento das escórias líquidas foi avaliado a partir da evolução do ângulo de contato (θ), que foi monitorado em três temperaturas distintas e em função do tempo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Uma composição refratária do sistema Al_2O_3 -SiC-SiO₂-C contendo 10%-peso de carbono, 2%-peso de carbeto de boro (antioxidante) e baixo teor de cimento de aluminato de cálcio (2%-peso) foi inicialmente elaborada. Maiores detalhes sobre este concreto podem ser encontrados [15, 16]. Baseado em estudos preliminares, também se concluiu que a heterogeneidade da superfície dos refratários, devido à presença de agregados (tamanho de partícula até 4,75 mm) e componentes finos (tamanho de partículas < 75 μ m), altera o comportamento do molhamento destes sólidos quando submetidos ao contato com escórias fundidas [17]. Com isso, para garantir a maior confiabilidade e reprodutibilidade dos resultados coletados nos ensaios de molhabilidade, foi escolhido analisar apenas a matriz da composição refratária desenvolvida (Tabela I).

Tabela I - Composição da matriz ($d_{50} < 75 \mu$ m) do concreto do sistema Al_2O_3 -SiC-SiO₂-C.

[Table I - Matrix composition ($d_{50} < 75 \mu$ m) for the Al_2O_3 -SiC-SiO₂-C castable.]

Matérias-Primas	Matriz (%-p)
Alumina E. Marrom (200 mesh) ■	54,3
Carbeto de Silício (200 mesh) ▼	14,2
Cimento (Secar 71) ●	4,2
Microsílica (MS 971-U) ▲	2,1
Fontes de Carbono (coque + piche + negro de fumo) ◆	21,0
Carbeto de boro Δ	4,2

■ Elfusa (Brasil); ▼ Treibacher (Brasil); ● Kerneos (França); ▲ Elkem Refractories (Noruega); Δ China Brasilis (China); ◆ Unimetal e Nacional de Grafite (Brasil).

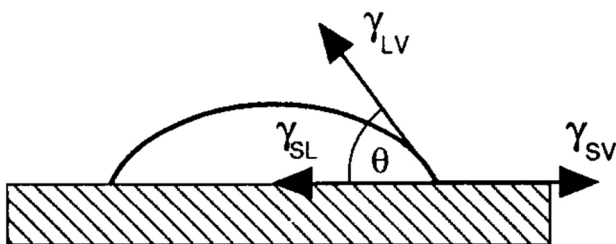


Figura 1: Representação das energias interfaciais (γ_{SL} - sólido-líquido, γ_{LV} - líquido-vapor e γ_{SV} - sólido-vapor) e ângulo de contato [23].

[Figure 1: Representation of the interfacial energies (γ_{SL} - solid-liquid, γ_{LV} - liquid-vapor e γ_{SV} - solid-vapor) and contact angle [23].]

A dispersão da matriz foi realizada com o uso de 0,2%-peso de um dispersante eletro-estérico (Darvan-7S, R. T. Vanderbilt, Norwalk, Conn., EUA) e um surfactante não-iônico (HLB = 8, 4,0 mg/m²) para permitir a correta incorporação das fontes de carbono ao refratário, evitando assim o efeito de segregação destes componentes. A quantidade de água foi ajustada para que o material apresentasse fluidez apropriada para a moldagem das amostras. A suspensão foi preparada em um misturador de bancada e o material obtido foi moldado na forma de barras de 150 x 25 x 25 mm³. Posteriormente as amostras foram submetidas ainda à etapa de cura a 50 °C em um ambiente úmido por 12 h e secagem a 110 °C em estufa durante 24 h. Estes materiais ainda foram queimados em atmosfera redutora

a 1500 °C por 5 h, cortados com uma serra diamantada (para se obter substratos com tamanho 25 x 25 x 10 mm³) e suas superfícies foram retificadas, com um disco de acabamento fino de 600 µm. A porosidade aparente dos corpos de prova era 26,1% ± 0,9. Além disso, foram preparadas 4 escórias sintéticas a partir da mistura dos óxidos: CaO, SiO₂, Al₂O₃ e MgO (Tabela II). Para melhor avaliar o efeito da adição de MgO nas escórias, foi escolhido manter constante o teor de alumina e da razão entre CaO/SiO₂.

Tabela II - Composição química das escórias sintéticas.
[Table II - Chemical composition of the synthetic slags.]

(%-p)	ES0	ES05	ES10	ES15
CaO	48,09	45,33	42,57	39,82
SiO ₂	38,91	36,67	34,43	32,18
Al ₂ O ₃	13,00	13,00	13,00	13,00
MgO	0,00	5,00	10,00	15,00

Para garantir a homogeneidade das composições, as misturas foram sinterizadas a 1400 °C durante 3 h. As amostras obtidas foram posteriormente cominuidas e prensadas no formato de cilindros de 3 mm de diâmetro e 5 mm de altura. Para cada ensaio o cilindro de escória foi posicionado no centro da superfície superior do substrato da matriz e este conjunto (cilindro + substrato cerâmico) foi introduzido em um forno Astro (Thermal Technology Inc., Fig. 2), em atmosfera de argônio, e aquecido a 10 °C/mim até as temperaturas máximas de 1450 °C, 1550 °C e 1650 °C e em função do tempo, entre 0 e 1800 s após atingir as temperaturas escolhidas. Estas temperaturas foram escolhidas com base em cálculos termodinâmicos, os quais mostraram que a temperatura de fusão das diversas escórias preparadas era menor que 1435 °C. Assim, para garantir que todas elas estariam no estado líquido e como os

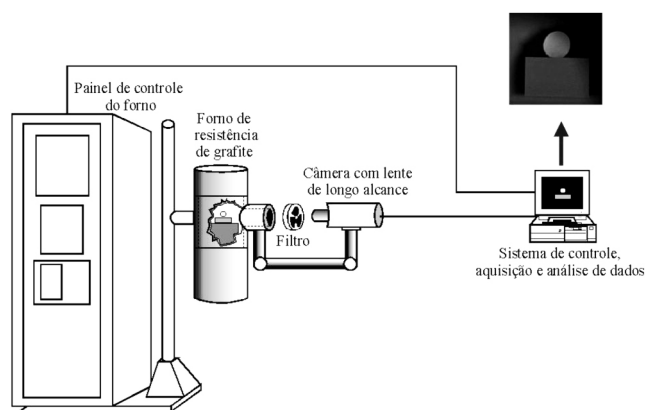


Figura 2: Desenho esquemático do sistema experimental utilizado para os testes de molhabilidade.

[Figure 2: Sketch of the testing system used for the wettability tests.]

refratários aplicados em siderurgia são expostos a elevadas temperaturas (1500 °C-1650 °C), optou-se pela avaliação do molhamento entre 1450 °C e 1650 °C.

A evolução do espalhamento das escórias sobre a matriz do concreto foi acompanhada por um sistema de captura de imagem com uma câmera CCD (JVCTK-C1280U, Tailândia) com lente objetiva 4/50 mm e uma placa de captura de imagem YC + Mono - Matrox II (Matrox Electronic Systems Ltd., Canadá). As imagens das amostras obtidas ao longo dos experimentos foram analisadas com o programa Leica Qwin 2.3 Standard (Leica, Alemanha), determinando-se assim o ângulo de contato entre os materiais. Adicionalmente, para melhor compreender as transformações de fase dos materiais analisados, foram elaboradas algumas simulações termodinâmicas com o programa FactSage®, versão 6.1. Os bancos de dados foram Fact53, FToxid e SGTE. As fases do equilíbrio foram previstas usando o módulo "Equilibrium", considerando como possíveis opções: gases, líquidos, sólidos estequiométricos e várias soluções sólidas não estequiométricas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para sistemas reativos, como por exemplo, no caso do contato entre escórias e refratários, pode ocorrer à reação química entre o substrato sólido e o líquido ao longo do processo de molhamento em altas temperaturas. Quando esta interação química ocorre na interface entre os materiais estudados, a medida do ângulo de contato pode ser determinada pelo produto de reação e não pelo sólido original, uma vez que, em alguns casos o líquido fica em contato direto com esta nova fase formada na interface [12, 13]. Pensando nisso, as possíveis reações entre as escórias sintéticas e a matriz do concreto em estudo foram avaliadas por meio de simulações termodinâmicas, visando prever as fases que podem ser geradas, assim como, mudanças na quantidade total do líquido em alta temperatura após a interação entre os materiais. Os principais produtos de reação sólidos previstos são mostrados na Tabela III.

Apenas pequenas quantidades das fases CA₆ (CaAl₁₂O₁₉) e espinélio (MgAl₂O₄) podem ser formados na região de contato entre as escórias e a matriz a 1450 °C. Estas fases

Tabela III - Fases formadas na interface dos materiais de acordo com as previsões termodinâmicas.

[Table III - Formed phases at the materials interface according to the thermodynamic simulation.]

Temperatura (°C)	Escórias	Fases formadas na interface
1450	ES05, ES10 e ES15	CA ₆ (CaAl ₁₂ O ₁₉) total de 0,3 a 1,2%-p
1450	ES15	Espinélio (MgAl ₂ O ₄) total de 3,3%-p

são resultantes das reações entre CaO e MgO do líquido com o Al_2O_3 do concreto. Adicionalmente, o espinélio apenas apresentará condições favoráveis para sua formação quando uma maior quantidade de MgO estiver contida no líquido (escória ES15). Por se tratar de quantidades tão pequenas das novas fases (CA_6 e MgAl_2O_4), após o resfriamento, quando as amostras foram analisadas por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS), não foi possível identificar tais componentes na interface dos materiais avaliados.

Em uma situação prática, a formação de uma camada de MgAl_2O_4 na superfície do refratário pode promover o aumento da resistência à corrosão causada pelo contato com FeO [18, 19]. Normalmente os concretos de Al_2O_3 - MgAl_2O_4 -SiC-C apresentam menor desgaste na linha de metal dos canais de corrida quando comparado com os de Al_2O_3 -SiC-SiO₂-C, pois o FeO pode ser incorporado pela solução sólida da fase espinélio e, além disso, o MgAl_2O_4 possui maior estabilidade quando em contato com escórias ricas em alumina e provenientes do alto-forno. Todavia, como o teor de espinélio previsto termodinamicamente consiste num total de apenas 3,3%-p, nenhum efeito significativo na resistência à corrosão do concreto contendo alto teor de carbono (cuja matriz está sendo analisada) deve ser verificado. A 1550 °C e 1650 °C não foi detectado o aparecimento de nenhuma fase sólida na interface dos materiais, mas mudanças na quantidade total do líquido indicam que parte do sólido está sendo dissolvido e solubilizado pela escória (Fig. 3).

Ao início dos ensaios a proporção entre as amostras de escória e da matriz do concreto era 18%-p e 82%-p, respectivamente. Porém, em elevadas temperaturas e em uma condição de equilíbrio termodinâmico, o aumento de MgO nas composições das escórias sintéticas resulta no aumento da quantidade de fase líquida devido a maior dissolução de Al_2O_3 , CaO e SiO₂ do sólido. Além disso, fases de baixo ponto de fusão como $\text{B}_2\text{O}_{3(0)}$ (decorrente da atuação do antioxidante B_4C) são também incorporadas pela escória e, conseqüentemente, maiores teores do líquido total são previstos. A queda na quantidade de líquido a 1450 °C (ver Fig. 3) para os cálculos envolvendo a escória ES15 confirma os resultados mostrados anteriormente (Tabela III), pois a fase espinélio se precipitará na superfície do sólido e com isso, parte do $\text{Al}_2\text{O}_{3(0)}$ e do $\text{MgO}_{(0)}$ será consumido neste processo. Portanto, foi verificado nos cálculos efetuados que o principal processo de desgaste da matriz do refratário avaliado ocorrerá pela dissolução do sólido em altas temperaturas. Pequenas quantidades das fases CA_6 e MgAl_2O_4 podem ser formadas na temperatura de 1450 °C na interface entre os materiais, porém acredita-se que estes novos componentes não irão afetar significativamente o comportamento de molhamento do substrato sólido estudado. Normalmente, o espalhamento de um líquido sobre a superfície do sólido sofre mudanças drásticas com a variação do tempo e da temperatura [12, 13]. Em altas temperaturas e tempos prolongados pode-se observar a variação do formato da gota líquida principalmente devido a infiltração do líquido nos poros do substrato e/ou também

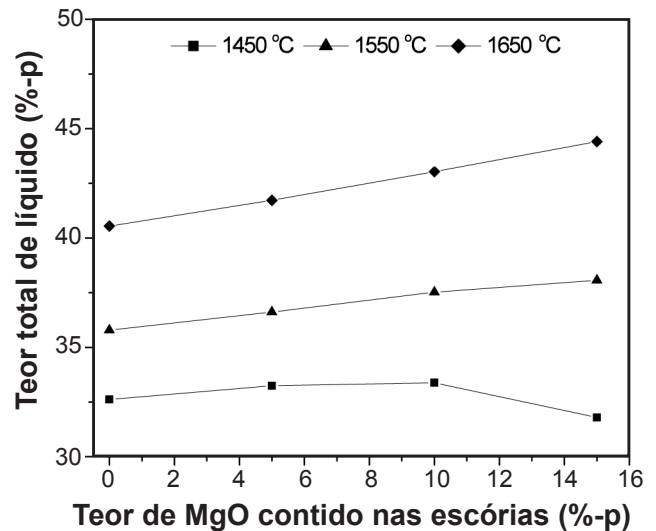


Figura 3: Teor total de líquido (%-p) após contato das escórias sintéticas com a matriz do concreto em diferentes temperaturas.

[Figure 3: Total liquid content (wt%) after the contact between the slags and the castable matrix at different temperatures.]

pela evaporação do material, que resulta na obtenção de valores de θ distintos de uma situação em equilíbrio. Ainda, a crescente diminuição da viscosidade do líquido proporciona um aumento na velocidade de espalhamento [20]. A partir dos resultados da evolução do ângulo de contato das escórias sintéticas em função do tempo sobre as amostras da matriz retificada (Fig. 4), verificou-se que a 1450 °C e em 0 s os valores do ângulo de contato variam de 77 a 123°, sendo que as escórias ES0 e ES05 (com 0 e 5%-p de MgO, respectivamente) foram as únicas a molharem a superfície do sólido ($\theta < 90^\circ$). Com o avanço do tempo, após 1800 s (30 min), os líquidos ES15 e ES10 ainda não molham a superfície do sólido, mas os valores de θ diminuem em relação ao início do ensaio. Em geral, as escórias contendo menores teores de MgO foram as que mostraram maior facilidade para molhar os sólidos. Após 300 s a 1550 °C todas as escórias sintéticas já apresentam ângulo de contato menores que 90° (Fig. 4b) e a 1800 s as escórias ES05, ES10 e ES15 possuem valores muito similares de θ . Nos ensaios a 1650 °C não foi possível medir o ângulo de contato até 1800 s, pois houve a formação de bolhas na superfície dos líquidos. Este comportamento ocorre devido a formação de fases gasosas provenientes de reações entre as escórias e o substrato refratário. Em particular, a escória ES10 apresentou expansão da gota antes mesmo de atingir o patamar a 1650 °C, impossibilitando assim a medida de θ . O borbulhamento é observado quando a taxa de geração de gás é maior do que a taxa de saída do mesmo, levando ao acúmulo do gás no interior da gota e ocasionando o aumento de seu tamanho.

Quando o gás é liberado a gota se contrai e devido a estas mudanças os valores do ângulo de contato apresentam grandes variações. Outros trabalhos também relatam o efeito do borbulhamento na interação entre escórias e substratos de Al_2O_3 -C e MgO-C [5, 6, 9].

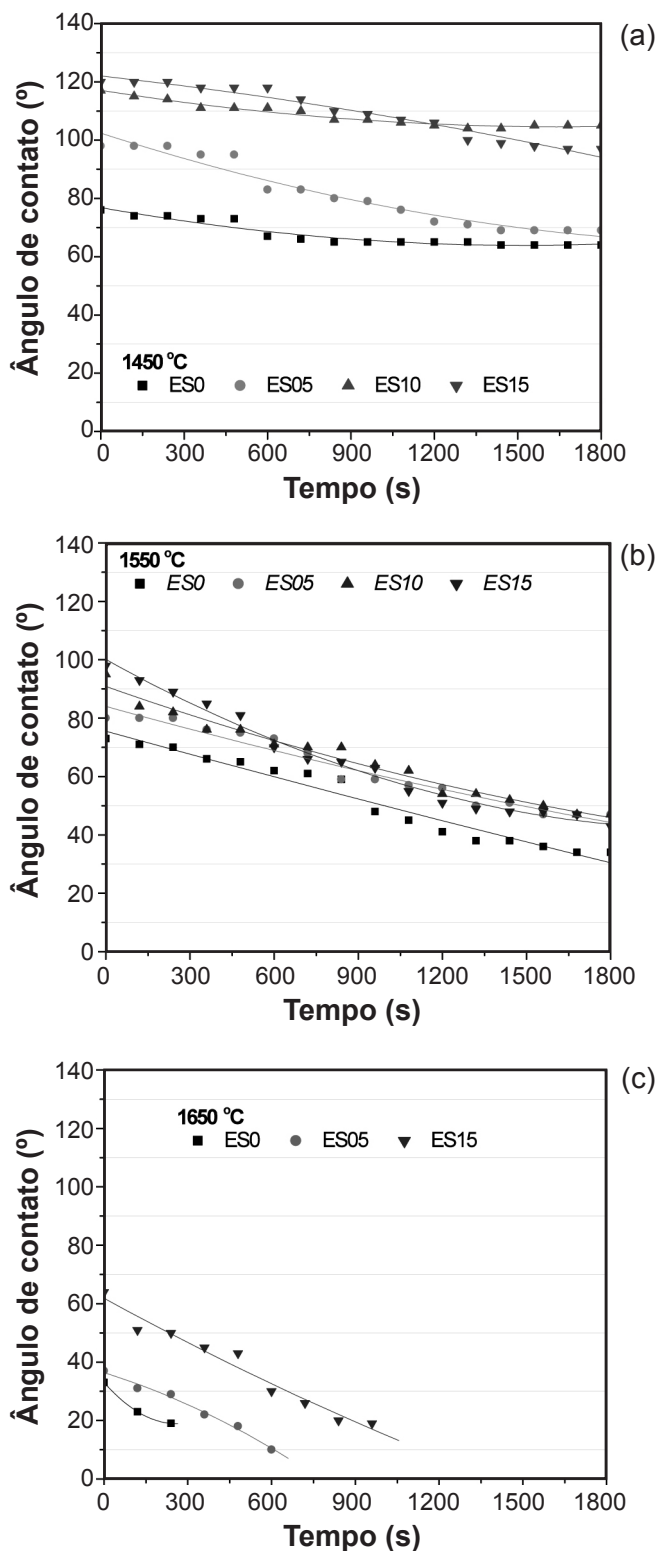
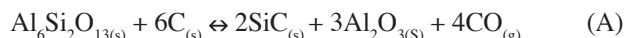


Figura 4: Evolução do ângulo de contato das escórias sintéticas sobre a matriz do concreto 10C a: (a) 1450 °C, (b) 1550 °C e (c) 1650 °C. [Figure 4: Contact angle evolution for the synthetic slags on the 10C castable matrix at: (a) 1450 °C, (b) 1550 °C and (c) 1650 °C.]

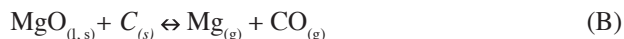
De acordo com cálculos elaborados no programa FactSage® os principais gases que podem ser formados a 1650 °C são: CO, CO₂, SiO e Mg. Algumas das reações que

podem originar tais compostos são destacadas abaixo:

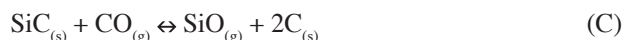
Decomposição da mulita – (a mulita poderá ser formada na matriz durante o tratamento térmico a 1500 °C, o qual as amostras foram submetidas durante a etapa de preparação).



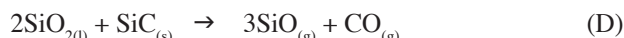
Reação do MgO da escória com o carbono do sólido



Reação do SiC_(s) com CO_(g)



Reação do SiO_{2(l)} com SiC_(s)



Para estabelecer a relação entre o teor de MgO e o espalhamento do líquido, o ângulo de contato (após 200 s na temperatura avaliada) foi correlacionado com a porcentagem em peso deste óxido contido na escória (Fig. 5).

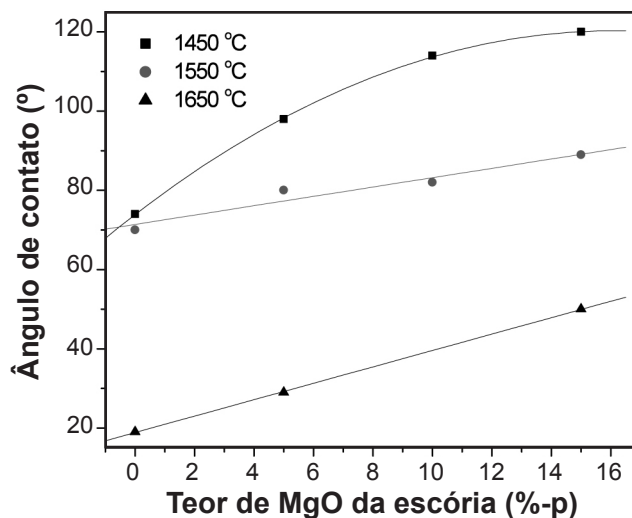


Figura 5: Relação entre teor de MgO das escórias sintéticas e ângulo de contato do líquido sobre matriz em diferentes temperaturas. [Figure 5: Relationship between the MgO content of the synthetic slags and the contact angle of the liquid at different temperatures.]

Nas três temperaturas estudadas houve o aumento de θ com o aumento de MgO. Portanto, a partir dos valores do ângulo de contato podem-se definir equações matemáticas para descrever a evolução do molhamento em função do teor do óxido de magnésio e da temperatura (equações E, F e G).

$$\theta = 73,9 + 5,78M - 0,18M^2 \quad R^2 = 0,9998 \quad (\text{E})$$

$$\theta = 71,4 + 1,18M \quad R^2 = 0,9706 \quad (\text{F})$$

$$\theta = 18,9 + 2,07M \quad R^2 = 0,9999 \quad (\text{G})$$

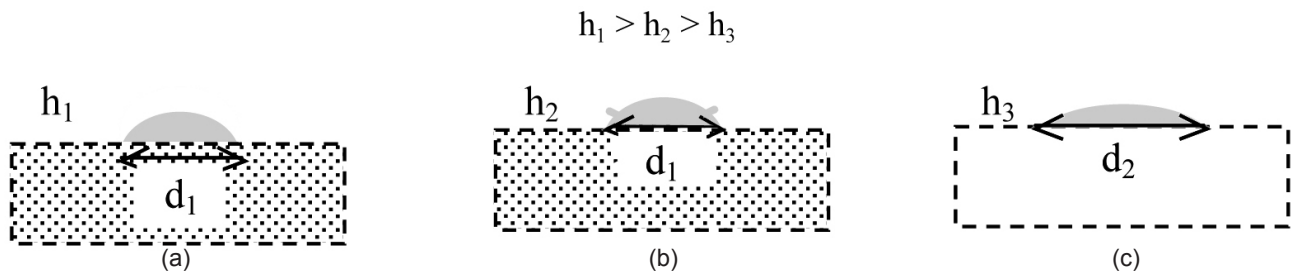


Figura 6: Efeito da infiltração do líquido fundido nos poros da amostra refratária durante os ensaios de molhabilidade. (a) gota antes da penetração do líquido, (b) mudança na altura da gota após infiltração e (c) espalhamento e mudanças do diâmetro e altura do líquido quando submetido ao contato com um substrato não poroso (comportamento ideal).

[Figure 6: Effect of the molten liquid infiltration in the pores of the refractory samples during the wettability experiments. (a) slag drop before the liquid penetration, (b) changes in the height of the liquid after infiltration and (c) spreading and changes of the drop diameter and height when subjected to the contact with a non porous substrate (ideal behavior).]

nas quais θ corresponde ao ângulo de contato em graus e M ao teor de MgO da escória em %-peso.

A relação obtida a 1450 °C mostra um comportamento não linear e um aumento mais acentuado de θ quando a quantidade do óxido avaliado encontra-se entre 0-10%-p. Já para o caso das temperaturas de 1550 e 1650 °C, os resultados do ângulo de contato são melhores ajustados a partir de uma equação linear. De acordo com os resultados obtidos pela técnica de molhabilidade é esperado que o concreto, cuja matriz foi avaliada neste trabalho, apresente uma maior resistência à corrosão quando em contato com escórias que contenham elevados teores de MgO. Isto ocorre, pois o processo de dissolução do refratário no líquido (principalmente das fases Al_2O_3 , CaO , SiO_2) altera a composição e as propriedades das escórias, provocando mudanças no balanço de energia interfacial e no prosseguimento do processo de molhamento. Estes dados concordam com as informações apresentadas em outros trabalhos, onde o teor de MgO é apontado como sendo responsável por exercer basicamente dois efeitos principais nas propriedades físico-químicas das escórias: (1) promover mudanças na viscosidade e molhabilidade e (2) modificar o ponto de saturação destas (máxima concentração de um componente do refratário no líquido) [20]. No entanto, sabe-se também que escórias de alto-forno ricas em óxido de magnésio (teores acima de 8%-p) normalmente apresentam baixa viscosidade e tendem a promover o desgaste mais acentuado da linha de escória de canais de corrida, devido aos efeitos de erosão e corrosão, além da maior infiltração do líquido nos poros presentes no refratário [20, 21]. A infiltração do líquido durante o ensaio de molhabilidade fez com que uma menor quantidade de escória ficasse disponível na superfície de contato com o sólido, e assim, houve mudanças na altura da gota, mas nenhuma alteração no diâmetro de espalhamento foi observada (Fig. 6). Esse efeito afetou diretamente as medidas do ângulo de contato nos ensaios realizados com substratos porosos, como é o caso da matriz de concretos refratários, cuja porosidade aparente pode chegar a valores de aproximadamente 26-30% [14].

Assim, os resultados obtidos até o momento pelos

ensaios de molhabilidade não fornecem dados conclusivos e confiáveis sobre o real comportamento do espalhamento das escórias sintéticas quando em contato com substratos da matriz de concretos refratários. Isto por que a infiltração do líquido modifica o equilíbrio do sistema estudado. Além disso, quando as informações obtidas nos ensaios laboratoriais foram comparadas com os dados coletados em campo, obteve-se tendências distintas para os mesmos grupos de materiais. Assim, acredita-se que a técnica de molhabilidade ainda precisa ser melhor aperfeiçoada para ser aplicada no estudo de materiais complexos, como é o caso das composições refratárias, que constituem um sistema reativo, quimicamente heterogêneo e constituído por elevado número de defeitos (poros e microtrincas).

CONCLUSÕES

Os cálculos termodinâmicos efetuados permitiram identificar a possível formação de pequenas quantidades das fases CA_6 e $MgAl_2O_4$ na interface sólido-líquido a 1450 °C. Porém, em temperaturas mais elevadas prevê-se que o principal mecanismo de corrosão ocorrerá pela dissolução das fases sólidas (principalmente CaO , Al_2O_3 e SiO_2) no líquido. Como a quantidade de fases CA_6 e $MgAl_2O_4$ formadas na interface pode ter sido pequena, acredita-se que elas não afetaram o comportamento de espalhamento das escórias sintéticas. Observou-se que escórias com menor teor de MgO apresentaram maior espalhamento e menores ângulos de contato nos ensaios de molhabilidade. No entanto, a infiltração do líquido nos poros da matriz do concreto e o borbulhamento das escórias em elevadas temperaturas alterou o equilíbrio do sistema estudado e promoveu a obtenção de resultados pouco conclusivos. Assim, há necessidade de aperfeiçoar a técnica da molhabilidade quando aplicada no estudo de materiais refratários, pois estes constituem um sistema reativo, heterogêneo e complexo.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP pelo apoio financeiro e à Magnesita Refratários S.A., Alcoa Alumínio S.A., Treibacher, Unimetal, Nacional

de Grafite e Elkem Refratários por gentilmente fornecerem as matérias-primas utilizadas neste trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] W. E. Lee, W. Vieira, S. Zhang, K. G. Ahari, H. Sharpoolaky, C. Parr, *Castable refractory concretes*, Int. Mater. Rev. **46**, 3 (2001) 145-167.
- [2] S. Zhang, W. E. Lee, *Carbon containing castables: current status and future prospects*, Brit. Ceram. Trans. **101**, 1 (2002) 1-8.
- [3] C. G. Aneziris, M. Hampel, *Microstructured and electro-assisted high-temperature wettability of MgO in contact with a silicate slag based on Fayalite*, Int. J. Appl. Ceram. Technol. **5**, 5 (2008) 469-479.
- [4] M. N. Rahaman, *Ceramic processing and sintering*, 1^a Ed., Marcel Dekker, N. York, EUA (1995) 770.
- [5] N. Siddiqi, B. Bhoi, R. K. Paramguru, V. Sahajwalla, O. Ostrovski, *Slag-graphite wettability and reaction kinetics - part 1. Kinetics and mechanism of molten FeO reduction reaction*, Ironmaking Steelmaking **27**, 5 (2000) 367-372.
- [6] N. Siddiqi, B. Bhoi, R. K. Paramguru, V. Sahajwalla, O. Ostrovski, *Slag-graphite wettability and reaction kinetics - part 2. Wettability influenced by reduction kinetics*, Ironmaking Steelmaking **27**, 6 (2000) 437-441.
- [7] F. Almusalami, R. C. Bradt, *A sessile drop approach to the initiation of a model slag / refractory reaction*, In Proc. UNITECR 2003, Japan (2003) 21A-16.
- [8] A. A. Amadeh, J. C. Labbe, P. E. Quintard, *Behaviour of the wettability of a SiAlON-base ceramic by molten steel*, J. Eur. Ceram. Soc. **25** (2005) 1041-1048.
- [9] P. Shen, H. Fujii, K. Nogi, *Wettability of polycrystalline rutile TiO₂ by molten Al in different atmospheres*, Acta Mater. **54** (2006) 1559-1569.
- [10] N. Sobczak, M. Singh, R. Asthana, *High-temperature wettability measurements in metal/ceramic systems - some methodological issues*, Current Opinion Solid State Mater. Sci. **9** (2006) 241-253.
- [11] N. Eustathopoulos, N. Sobczak, A. Passerone, K. Nogi, *Measurement of contact angle and work of adhesion at high temperature*, J. Mater. Sci. **40** (2005) 2271-2280.
- [12] A. P. Luz, S. Ribeiro, *Wetting behavior of silicon nitride ceramics by Ti-Cu alloys*, Ceram. Int. **34** (2008) 305-309.
- [13] P. R. Chidambaram, A. Meier, G. R. Edwards, *The nature of interfacial phenomena at copper-titanium/alumina and copper-oxygen/alumina interfaces*, Mater. Sci. Eng. A **206**, 2 (1996) 249-258.
- [14] A. P. Luz, S. Ribeiro, V. G. Domiciano, M. A. M. Brito, V. C. Pandolfelli, *Slags wettability on high carbon containing castable matrix*, Proc. UNITECR 2009, Salvador, Brasil (2009) 1-4.
- [15] A. P. Luz, F. A. O. Valenzuela, V. G. Domiciano, M. A. M. Brito, V. C. Pandolfelli, *Improved oxidation resistance of high-carbon-containing castables via antioxidant blend*, Am. Ceram. Soc. Bull. **88** (2009) 40-46.
- [16] A. P. Luz, F. A. O. Valenzuela, V. G. Domiciano, M. A. M. Brito, V. C. Pandolfelli, *Thermo-mechanical-chemical characterization of high-carbon-containing refractory castables*, J. Tech. Assoc. Refr. (Japan) **29**, 2 (2009) 3-7.
- [17] A. P. Luz, S. Ribeiro, V. G. Domiciano, M. A. M. Brito, V. C. Pandolfelli, *Slag melting temperature and contact angle on high carbon containing refractory substrates*, Cerâmica **57**, 342 (2011) 140-149.
- [18] M. Iida, Y. Toritani, S. Tanaka, *Effect of spinel and silicon-carbide on the corrosion resistance of the castable for blast furnace trough*, Proc. UNITECR, Kyoto, Japão (1995) 151-158.
- [19] Y. Hamazaki, T. Kaneshige, H. Sumimura, M. Namba, *The effect of spinel addition on Al₂O₃-SiC-C castables*, Shinagawa Tech. Rept. **41** (1998) 15-24.
- [20] E. T. Turkdogan, *Physicochemical properties of molten slags and glasses*, 1st Ed. The Metal Soc., London, Inglaterra (1983) 77.
- [21] V. G. Domiciano, M. A. M. Brito, T. A. Avila, A. P. Luz, V. C. Pandolfelli, *Does the MgO content of the blast furnace slag affect the performance of main troughs?*, Proc. UNITECR 2009, Salvador, Brasil (2009) 1-4. (Rec. 25/01/2010, Ac. 12/03/2010)