



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ALUISIO PELEGI ABREU

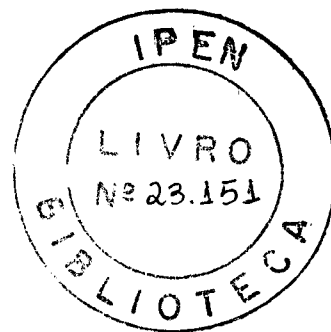
Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear-Materiais.

Orientador:
Dr. José Carlos Bressiani

São Paulo
2005

EFEITO DE ADITIVOS NA RESISTÊNCIA AO ATAQUE EM CONCRETO
REFRATÁRIO A BASE DE SÍLICA PELA LIGA Al-5%Mg

ALUISIO PELEGI ABREU



Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientador: Dr. José Carlos Bressiani

SÃO PAULO

2005

À minha esposa e meu filho
Aos meus pais e meus irmãos
À memória de minha avó Maria

AGRADECIMENTOS

Ao IPEN, pela oportunidade concedida.

Ao Dr. José Carlos Bressiani pela paciência e confiança depositada na orientação deste trabalho.

Ao Dr. Humberto Naoyuki Yoshimura pela orientação, dedicação e incentivo e, sobretudo, pela amizade e apoio durante o período de execução deste trabalho.

Ao Msc. André Luiz Molisani, pela inestimável ajuda e pela excelente qualidade das fotos tiradas.

Aos Srs. Gerson Ferreira e Silvio Frasson, pelas discussões, idéias e ajudas com o andamento do trabalho.

Aos técnicos do Laboratório de Desenvolvimento da Saint-Gobain Ceramics, em especial ao técnico Avelar Francisco Teixeira, responsável pelas análises de difração de raios X realizadas.

À Saint-Gobain Ceramics pela visão de necessidade de aprimoramento pessoal e suporte dado durante a realização do trabalho

Enfim, a todos que, direta ou indiretamente, colaboraram na execução deste trabalho.

EFEITO DE ADITIVOS NA RESISTÊNCIA AO ATAQUE EM CONCRETO REFRATÁRIO A BASE DE SÍLICA PELA LIGA Al-5%Mg

RESUMO

ALUISIO PELEGI ABREU

O ataque pelo alumínio fundido e ligas de alumínio-magnésio é a causa dominante da falha dos refratários usados nos fornos de fusão e espera de alumínio. Para retardar ou prevenir a reação entre a sílica do refratário e o alumínio fundido, tem sido usado nos refratários aditivos não-molhantes, agregados alternativos, agentes de bloqueio de poros, diferentes sistemas ligantes e recobrimentos. O objetivo deste trabalho foi desenvolver um concreto refratário à base de sílica para estudar o mecanismo de ataque pela liga Al-5%Mg e como atuam os aditivos para evitar este ataque. Os aditivos usados foram a barita ($BaSO_4$) e o SiC. Também foi estudada a eficiência de recobrimento de nitreto de boro. Para avaliar a reatividade utilizou-se o ensaio "*cup-test*" realizado a 815°C por 72h e a microestrutura resultante foi avaliada por microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e difração de raios X. O mecanismo de ataque da liga de alumínio no refratário ocorreu de modo similar em todas as amostras com a sílica do refratário sendo reduzida formando Al_2O_3 e Si. O Si difundiu para o banho de metal. A amostra sem aditivo foi severamente atacada pela liga Al-5%Mg. Na zona reagida, o refratário atacado pelo alumínio fundido aparece como um material compósito, com grãos finos de alumina e/ou espinélio de magnésio envolvidos por uma rede metálica (fases Al e Si) interconectada. As amostras com aditivo foram pouco atacadas. Os resultados sugerem que as partículas de barita e de SiC atuam como barreiras físicas para a penetração do metal fundido, provavelmente devido à baixa molhabilidade desta fase pelo alumínio e suas ligas. O recobrimento de nitreto de boro agiu como um excelente protetor contra o ataque da liga de alumínio impedindo que a sílica do refratário fosse reduzida. O Mg da liga foi consumido no crescimento de "nódulos" de espinélio e alumina na superfície do banho. Estes "nódulos" apresentam uma microestrutura com microcanais interconectados que transportam o metal fundido para a frente de reação permitindo a reação entre o metal fundido e o ar. A ocorrência da formação de "nódulos" está relacionada com a composição da liga e com a presença do oxigênio da atmosfera.

EFFECT OF ADDITIVES IN THE RESISTANCE TO THE ATTACK ON THE SILICA BASED CASTABLE REFRACTORY BY Al-5%Mg ALLOY

ALUISIO PELEGI ABREU

ABSTRACT

aluminum

The attack for molten aluminum and aluminum-magnesium alloys probably is the main cause of failure of refractories used in melting and holding furnaces of aluminum. With the purpose to delay or to prevent the reaction between silica and aluminum, non-wetting additives, alternative aggregates, agents of pore blocking, different binder systems, and coatings have been used. The objective of this work was to develop a silica based castable refractory to study the mechanism of attack by Al-5%Mg alloy and as the additives act to prevent this attack. The used non-wetting additives had been the baryta (BaSO_4) and the SiC. Also the efficiency of coating of boron nitride was studied. To evaluate the reactivity was used cup-test carried out at 815°C for 72h and the resultant microstructure was evaluated by optics microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray detector (EDS) and X-ray diffraction. The mechanism of attack of the aluminum alloy in the refractory one occurred in similar way in all the samples with the silica of the refractory one being reduced forming Al_2O_3 and Si. The Si diffused into the metal bath. The sample without non-wetting additive severely was attacked by Al-5%Mg alloy. In the reacted zone, the refractory one attacked for molten aluminum appears as a composite material, with fine grains of involved alumina and/or spinel for a metallic net (Al and Si phases) interconnected. The samples with non-wetting additive little had been attacked. The results suggest that the BaSO_4 and silicon carbide particles act as physical barriers for the penetration of the casting metal, probably due to low wetting of this phase for aluminum and its alloys. Coating of boron nitride acted as an excellent protector against the attack of the aluminum alloy hindering that the silica refractory it was reduced. The Mg of the alloy was consumed in the growth of nodules of spinel and alumina in the surface of the bath. These nodules present a microstructure with interconnected microchannels that transport the casting metal to front reaction allowing the reaction between the casting metal and air. The occurrence of the formation of "nodules" is related with the composition of the alloy and the presence of the oxygen of the atmosphere.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LISTA DE SÍMBOLOS

	Página
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVO.....	4
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 Processo de Produção do Alumínio.....	7
3.1.1 Produção de Alumínio Primário.....	8
3.1.2 Produção de Alumínio Secundário.....	9
3.2 Refratários na Indústria de Alumínio Secundário.....	11
3.2.1 Causas de Desgaste ou de Falha do Revestimento Refratário.....	12
3.2.2 Uso de Aditivos e Recobrimento	19
3.2.3 Influência do tamanho de poro.....	23
3.2.4 Métodos de ensaio.....	24
3.2.5 Concretos Refratários.....	24
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
4.1 Matérias-primas e Liga de Alumínio 5%Mg.....	27
4.2 Processamento.....	30
4.2.1 Preparação das amostras.....	30
4.2.2 Mistura das matérias-primas e conformação dos corpos-de-prova.....	31
4.2.3 Ensaio “cup test”.....	32
4.3 Caracterização.....	33
4.3.1 Análise química quantitativa.....	33
4.3.2 Densidade Aparente, Porosidade Aparente e Absorção Aparente.....	34
4.3.3 Análise por difração de raios X.....	34
4.3.4 Determinação da Área da Zona Reagida.....	35

4.3.5 Análise Microestrutural.....	35
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
5.1 Caracterização dos corpos-de-prova.....	37
5.1.1 Propriedades Físicas dos concretos.....	37
5.1.2 Resultados Macroscópicos dos Ensaios de “ <i>cup-test</i> ”.....	38
5.2 Características microestruturais da composição sem aditivo – Amostra 1... 40	40
5.2.1 Região do Refratário (R).....	41
5.2.2 Região do Metal (M).....	42
5.2.3 Zona Reagida (ZR).....	44
5.3 Características microestruturais das amostras com adições de 4% e 6% de Sulfato de bário (barita) — Amostras 2 e 3..... 55	55
5.3.1 Região do Refratário (R).....	56
5.3.2 Região do Metal (M).....	58
5.3.3 Zona Reagida (ZR).....	59
5.4 Características Microestruturais da amostra com revestimento de BN – Amostra 4..... 64	64
5.4.1 Região do Refratário (R).....	65
5.4.2 Região do Metal (M).....	65
5.4.3 Zona Reagida (ZR).....	67
5.4.4 Região do “Nódulo”.....	76
5.5 Características Microestruturais da amostra com adição de 10% de SiC – Amostra 5..... 80	80
5.5.1 Região do Refratário (R).....	81
5.5.2 Região do Metal (M).....	82
5.5.3 Zona Reagida (ZR).....	83
5.6 Discussão Geral.....	90
5 CONCLUSÕES..... 94	94
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 96	96

LISTA DE FIGURAS

Página

Figura 3.1–	Dois principais tipos de células de redução eletrolítica, (a) célula de ânodo “prebaked” e (b) célula de ânodo Soderberg ^[14]	9
Figura 3.2–	Exemplo de um forno reverbatório de alumínio ^[18]	11
Figura 3.3–	Forno de fusão de alumínio mostrando a formação de coríndon ^[22]	13
Figura 3.4–	Ilustração do mecanismo de oxidação para formação de faixas do composto Al_2O_3/Al ^[23]	15
Figura 3.5–	Diagrama esquemático do ataque da liga de alumínio fundido no refratário contendo sílica. A liga é perdida pela penetração e reação com o refratário enquanto o silício é liberado como um contaminante ^[35]	17
Figura 3.6–	Balanço de energia de superfície e definição de equilíbrio de ângulo de contato da Equação de Young. (Adaptado de Aguilar-Santillan e Bradt ^[57]).....	20
Figura 3.7–	Estágios de molhamento resultando da interação de um sólido e um líquido. (Adaptado de Aguilar-Santillan e Bradt ^[57]).....	21
Figura 4.1–	Fotografia mostrando um corpo-de-prova, como exemplo, utilizado no “ <i>cup test</i> ”.....	32
Figura 4.2–	Fotografia mostrando o recobrimento de BN na amostra 4 (Foto tirada após o ensaio de “ <i>cup test</i> ”).....	32
Figura 5.1–	Difratogramas de raios X das amostras após tratamento térmico a 815°C por 72 horas. 1 = $CaO.Al_2O_3$ 2 = $BaSO_4$ 3 = SiC	38
Figura 5.2–	Fotografias das seções transversais das amostras após ensaio de “ <i>cup test</i> ” a 815°C por 72 horas (a) a (e) e em (f) é mostrado a presença de “nódulos” escuros na superfície do banho da amostra 4.....	39
Figura 5.3–	Fotografia obtida por estereomicroscopia ótica mostrando a seção do corpo-de-prova da amostra 1 após ensaio de “ <i>cup test</i> ”.....	40
Figura 5.4–	Difração de raios X em cada região da amostra 1 após ensaio de “ <i>cup test</i> ”. 1 = $CaO.Al_2O_3$ 2 = $MgAl_2O_4$ 3 = Al_2O_3 4 = Alumínio 5 = Silício..	40
Figura 5.5–	Imagem da região do refratário (a) obtida por microscopia ótica da seção polida da amostra 1. Espectro de EDS geral do refratário (b) e da matriz do refratário (c).....	41

Figura 5.6–	Imagem da região do metal (a) obtida por microscopia ótica da seção polida da amostra 1 e espectro de EDS (b) da região do metal.....	42
Figura 5.7–	Micrografia da região do metal em contato com a zona reagida da amostra 1 obtida por microscopia eletrônica de varredura (a) e espectros de EDS dos microconstituintes observados no metal: plaquetas de Si-1 (b), matriz eutética – 7 e 8 (c), e intermetálicos indicados em (a) com os números 2(d) e 5(e).....	43
Figura 5.8–	Diagrama de Equilíbrio Al-Si.....	44
Figura 5.9–	Micrografia da região do metal em contato com a zona reagida da amostra 1 obtida por microscopia eletrônica de varredura (a) e espectros de EDS da zona reagida (b) e do grão de “sílica” (c).....	45
Figura 5.10–	Resultados das microanálises químicas (EDS) realizadas nas posições 16,17 (a) e 14 e 15 (b) da Figura 5.7a.....	45
Figura 5.11–	Fotografia obtida por microscopia ótica da seção polida da Zona Reagida da amostra 1 mostrando três regiões: C – próximo ao metal (EDS Fig. 5.11b), B – no centro (EDS Fig. 5.11c) e A – próximo ao refratário (EDS Fig. 5.11d).....	47
Figura 5.12–	Zona reagida junto à região do metal, MO (a), e detalhe de um antigo agregado de sílica, MEV-SEI (b). Em (b) a amostra foi atacada com solução de NaOH que dissolveu a região de Al metálico.....	48
Figura 5.13–	Zona Reagida junto ao refratário da amostra 1. Em (b) é mostrado o detalhe ampliado indicado com o retângulo em (a).....	48
Figura 5.14–	Micrografia da rede interconectada da zona reagida da amostra 1 obtida por microscopia eletrônica de varredura (a) e espectros de EDS da Posição 1 (b), Posição 2 (c), Posição 3 (d) e Posição 4 (e).....	50
Figura 5.15–	(a) Micrografia da zona reagida junto ao Refratário da amostra 1 obtido por elétrons secundários. (b) Obtida por elétrons. retroespalhados Mapeamento de raios X: (c)-Al , (d)-Mg, (e)-Si, (f)-O, (g)-Ca, (h)-C.....	52
Figura 5.16–	(a) Micrografia da zona reagida junto ao Refratário obtido por elétrons secundários. (B) Obtida por elétrons retroespalhados. Mapeamento de raios X: (c) - Al , (d) – Si, (e) – Mg, (f) – O, (g) – Ca, (h) – C.....	54
Figura 5.17–	Fotografia obtida por estereomicroscopia ótica mostrando a seção do corpo-de-prova da Amostra 3 após ensaio de “cup test”.....	55

Figura 5.18–	Difração de raios X em cada região da Amostra 3 após ensaio de “ <i>cup test</i> ”.	
	1=CaO.Al ₂ O ₃ 2=BaSO ₄ 3=MgAl ₂ O ₄ 4=Al ₂ O ₃ 5=Si 6=Al 7=MgO...	55
Figura 5.19–	Região do refratário obtida por microscopia ótica da seção polida.....	56
Figura 5.20–	Micrografia da região do refratário da amostra 3 obtida por elétrons secundários (a) e a mesma região obtida por elétrons retroespalhados (b). Espectro de EDS geral realizada na matriz do refratário, Figura (c) e em uma partícula clara, Figura (d).....	57
Figura 5.21–	Micrografia da região do refratário da amostra 3 obtida por elétrons retroespalhados (a) e espectro de EDS realizada na Posição 1(b).....	58
Figura 5.22–	Imagem da região do metal obtida por microscopia ótica da seção polida da amostra 3 (a) e imagem da região do metal obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra 2 (b) mostrando no metal as dentritas de Al separadas por um eutético fino Al-Si. Em (b) a amostra foi atacada com solução de NaOH que dissolveu a região de Al metálico.....	59
Figura 5.23–	Microscopia ótica da seção polida da zona reagida entre o refratário e a região do metal da amostra 2 mostrando a presença de grãos de sílica reagido (a) e em (b) maior aumento para mostrar a rede de canais interconectados.....	60
Figura 5.24–	Micrografia da Zona Reagida obtida por elétrons secundários (a) e por elétrons retroespalhados(b). Mapeamento de raios X: (c)-Al, (d)-Mg, (e)-Si, (f)-O, (g)-Ba, (h)-S e (i)-Ca.....	61
Figura 5.25–	(a) Micrografia da zona reagida obtida por elétrons secundários. (B) Obtida por elétrons retroespalhados. Mapeamento de raios X: (c) - O, (d) - Si, (e) - Al, (f) – Mg, (g) – Ca, (h) – S, (i) – (Ba), (j) – C e (k) – Zr..	63
Figura 5.26–	Fotografia obtida por estereomicroscopia ótica mostrando a seção do corpo-de-prova da amostra 4 após ensaio de “ <i>cup test</i> ”.....	64
Figura 5.27–	Difração de raios X em cada região da amostra 4 após ensaio de “ <i>cup test</i> ”. 1=CaO.Al ₂ O ₃ 2=MgAl ₂ O ₄ 3 =Al ₂ O ₃ 4 =Si 5 =Al 6 = MgO	65
Figura 5.28–	Imagem da região do metal da amostra 4 obtida por microscopia eletrônica de varredura mostrando no metal as dentritas de Al separadas por um eutético fino de Al-Si (a) e espectro de EDS geral realizado nesta região (b).....	66

Figura 5.29–	Imagem da região do metal da amostra 4 obtida por microscopia eletrônica de varredura mostrando as dentritas de Al separadas por um eutético fino de Al-Si (a) e espectros de EDS realizados na região de fase clara (b) e no Eutético (c).....	67
Figura 5.30–	Microscopia ótica da seção polida mostra a região da zona reagida entre o refratário e a região do metal (a) e rede metálica (fases Al e Si) interconectada como mostra (b).....	68
Figura 5.31–	Micrografia de um grão de sílica reagida obtida por elétrons secundários (a) e a mesma região (b), obtida por elétrons retroespalhados. A amostra foi atacada com solução de NaOH. Espectros de EDS no grão de sílica reagida (c) e na região clara (d).....	69
Figura 5.32–	Micrografia de um grão de sílica reagido obtida por elétrons secundários (a) e a mesma região (b), obtida por elétrons retroespalhados. A amostra foi atacada com solução de NaOH. Espectro de EDS no grão de sílica reagido (c).....	70
Figura 5.33–	Micrografia da zona reagida próxima ao metal obtida por elétrons secundários (a) e a mesma região, obtida por elétrons retroespalhados (b). Espectro de EDS geral da zona reagida (c).....	71
Figura 5.34–	(a) Micrografia da zona reagida (ZR), junto ao Metal (M), obtido por elétrons secundários e (b) mostra a mesma região, obtida por elétrons retroespalhados. Mapeamento de raios X: (c)-Al, (d)-Mg, (e)-O, (f)-Si, (g)-Mn, (h)-Fe, (i)-Ca e (j)-C.....	73
Figura 5.35–	Imagem da região da interface metal–refratário obtida por elétrons secundários(a) e a mesma região(b), obtida por elétrons retroespalhados.	74
Figura 5.36–	(a) Micrografia da zona reagida (ZR), na frente da reação, obtida por elétrons secundários e (b) mostra a mesma região, obtida por elétrons retroespalhados. Mapeamento de raios X: (c)-Al, (d)-O, (e)-Si, (f)-B, (g)-N e (h)-C.....	75
Figura 5.37–	Imagem (a) obtida por microscopia ótica da seção polida da região do “nódulo” que se formou sobre o banho de metal da amostra 4. Em (b) é mostrado a região próxima ao metal com maior aumento mostrando a microestrutura mais grosseira e em (c) é mostrado em maior aumento a região exposta à atmosfera com microestrutura mais fina.....	76

Figura 5.38–	Micrografia do “nódulo” que se formou sobre a superfície do metal obtida por elétrons secundários (a) e (b) mostra a mesma região, obtida por elétrons retroespalhados. Espectros de EDS do número 1 (c), número 2 (d), número 3 (e) e no número 4 (f).....	79
Figura 5.39–	Fotografia obtida por estereomicroscopia ótica mostrando a seção do corpo-de-prova da Amostra 5 após ensaio de “ <i>cup test</i> ”.....	81
Figura 5.40–	Difração de raios X em cada região da amostra 5 após ensaio de “ <i>cup test</i> ”.	
	1 = CaO.Al ₂ O ₃ 2 = SiC 3 = MgAl ₂ O ₄ 4 = Al ₂ O ₃ 5 = Si 6 = Al..	81
Figura 5.41–	Imagem da região do refratário obtida por microscopia ótica da seção polida da amostra 5 mostrando os grãos de SiC.....	82
Figura 5.42–	Imagem da região do metal da amostra 5 obtida por microscopia ótica da seção polida (a) e mesma região com maior aumento (b).....	83
Figura 5.43–	Imagem da interface zona reagida e refratário obtida por microscopia ótica da seção polida mostrando grãos maiores de sílica que reagiram totalmente e grãos que reagiram parcialmente na matriz, e regiões mais claras que não foram atacadas e que provavelmente são partículas de SiC.....	83
Figura 5.44–	(a). Microscopia ótica da seção polida mostra a região da zona reagida entre o refratário e a região do metal mostrando a presença de grãos de sílica reagida e em (b) a rede de canais interconectados e a presença de grãos de SiC que não reagiram.....	84
Figura 5.45–	Microscopia ótica da seção polida da zona reagida próxima ao metal (a) e (b) mostra esta mesma região com maior aumento.....	85
Figura 5.46–	(a) Imagem obtida por microscopia ótica da seção polida da região da superfície do banho de metal da amostra 5 mostrando o crescimento de coríndon externo. Em (b) é mostrado esta região em maior aumento.....	86
Figura 5.47–	(a) Micrografia da Zona Reagida obtida por elétrons secundários e (b) por elétrons retroespalhados. Mapeamento de raios X: (c)-O, (d)-Al, (e)-Si, (f)-Mg, (g)-Mn., (h)-Fe, (i)-C, (j)-Ca e (k)-Zr.....	87
Figura 5.48–	(a) Micrografia da Zona Reagida (ZR), junto ao Metal, obtida por elétrons secundários e (b) por elétrons retroespalhados. Mapeamento de raios X:(c)-Al,(d)-O,(e)-Si,(f)-Mg,(g)-Ca, (h)-Mn, (i)-Fe, (j)-C e (k)-Zr...	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1–	Composição do revestimento de BN.....	28
Tabela 2–	Análise Química das matérias-primas.....	29
Tabela 3–	Composição típica da liga 5182 em porcentagem por peso.....	30
Tabela 4–	Componentes químicos das cinco amostras de concretos estudadas em porcentagem por peso.....	31
Tabela 5–	Resultados de densidade, porosidade e absorção aparente dos concretos após 815°C. Média para três ensaios.....	37
Tabela 6–	Área reagida das amostras após ensaio de “ <i>cup test</i> ” a 815°C por 72 horas.	39

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DRX: Difração de Raios X.

EDS: "Energy Dispersive Spectrometry" – Espectrometria de Energia Dispersiva.

ES: Elétrons Secundários.

ER: Elétrons Retroespalhados.

MEV: Microscópio Eletrônico de Varredura.

MO: Microscopia Ótica.

DIMOX: "*directed metal oxidation*".

RMP: Penetração do Metal Reativo.

DA: Densidade Aparente.

PA: Porosidade Aparente.

AA: Absorção Aparente.

CPFT: porcentagem acumulada de partículas menores que o diâmetro D

LISTA DE SÍMBOLOS

γ	Energia superficial.
γ_{SV}	Energia superficial sólido – vapor.
γ_{SL}	Energia superficial sólido-líquido
γ_{LV}	Energia superficial líquido – vapor.
θ	Ângulo de molhamento.
d	Distância interplanar.
λ	Comprimento de onda.
n	Constante.
M_S	Massa seca.
M_I	Massa imersa.
M_U	Massa úmida.
ρ	Densidade.
q	Coefficiente de distribuição.
D_L	Diâmetro da maior partícula.
D_P	Diâmetro da partícula.

1 INTRODUÇÃO

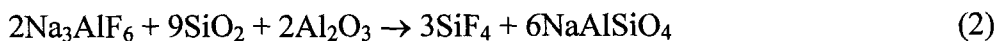
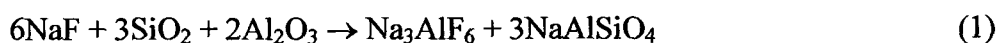
Nos últimos trinta anos, preocupações com meio ambiente e com a economia de energia desencadearam a pesquisa e a produção de materiais mais eficientes e recicláveis. Desde então, o alumínio e suas ligas têm assumido um papel importante entre os materiais metálicos.

Nos últimos anos, tem-se observado o aumento constante da produção mundial de alumínio ^[1]. No Brasil, a produção de alumínio primário – a partir de minérios – passou de 317 milhões de toneladas em 1990, para 671,5 milhões de toneladas em 2000.

A fabricação de alumínio é um processo complexo. Os refratários são usados nos fornos “*carbon baking*” (cozimento de ânodo); nas “*rodding room*”; nas células de redução eletrolíticas (referidas como “*pot*” – cadinhos); nas painéis de transferência; nos fornos de fusão ou de espera; nas “*cast house*” (fundições); e nos tratamentos térmicos dos produtos acabados. Cada aplicação particular possui condições únicas de serviço e cada uma requer refratários para aquele serviço ^{[2][3]}.

Por ser o alumínio um poderoso agente redutor, sobretudo no estado líquido, a seleção dos materiais refratários usados como revestimento que entram em contato com metal líquido, durante processamento do alumínio, é bastante crítica. Uma escolha inadequada pode resultar em severa contaminação do metal pela reação ou solubilização dos refratários.

Refratários sílico-aluminosos tradicionais não apresentam a resistência química necessária. Além do efeito redutor do alumínio fundido, a criolita utilizada no processo eletrolítico é altamente corrosiva para silicatos, conforme as reações abaixo ^{[4][5][6][7]}:



No caso de falha na massa de carbono, o ataque químico, o fluxo constante de alumínio líquido e a formação de crostas na superfície do banho eletrolítico exercem elevados esforços mecânicos, que causam a erosão do refratário ^[8].

Enquanto a maior parte do consumo de refratários é utilizada pelas operações primárias, nas células eletrolíticas e fornos de cozimento de ânodo, possivelmente, 20% sejam requeridos para a construção e serviço em fornos de espera e de fusão ^[9].

Por causa de seu baixo custo e boas propriedades térmicas e mecânicas, refratários à base de alumina e de sílica têm sido largamente usados em vários processos envolvendo a produção de alumínio, e seu uso é comum em aplicações para revestimento de fornos usados para espera e fusão de ligas de alumínio. Tijolos convencionais têm sido substituídos pelos concretos refratários, em especial por concretos de baixo e de ultra-baixo teor de cimento, nos revestimentos destes fornos^[10]. A degradação pelo ataque do alumínio, dessa forma, já é bem conhecida.

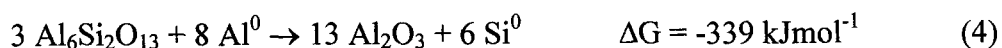
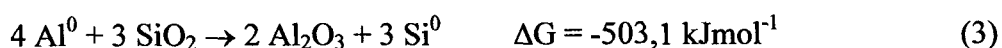
As principais causas de desgaste ou de falha do revestimento refratário em fornos de fusão e espera de alumínio são: impacto mecânico e abrasão; choque térmico; ataque químico pelos fluxantes à base de haletos; e ataque químico pelo alumínio fundido e suas ligas^{[11][12][13]}.

Outro problema é a grande flutuação de temperatura em razão das numerosas ligas processadas e do uso inadequado de fluxantes. Usos extensivos de técnicas variadas para tratamento de metal são normais na indústria secundária.

Por causa da natureza altamente reativa do alumínio fundido e das ligas alumínio-magnésio, o ataque pelo metal fundido, provavelmente, é a causa dominante da falha dos refratários usados nos fornos de fusão e espera de alumínio.

Quando a composição química do refratário é incompatível com alumínio, o alumínio fundido penetra no refratário à base de alumina e de sílica, reagindo com a sílica e com os silicatos do refratário, formando silício metálico e alumina. Um exemplo são os refratários com altos níveis de sílica livre. A sílica é reduzida pelo alumínio liberando silício, que contamina o metal.

A reação do alumínio fundido com muitos dos refratários dessas classes produz alumina e silício metálico conforme abaixo:



Este processo pode ser explicado pelo diagrama de energia livre. A estabilidade química de um óxido é sua energia livre de formação de seus elementos. Quanto mais negativa a energia livre de formação, menos provável a liga reagirá com outros óxidos ou com elementos de liga. Esta mesma curva de energia, também, permite prever a estabilidade de um óxido relativo a outro elemento metálico. Por exemplo, os valores de energia livre para Al_2O_3 são mais negativos que aqueles de SiO_2 .

Isto significa que o alumínio fundido irá reagir com a sílica livre disponível em um sistema refratário para produzir óxido de alumínio e sílica livre, que é absorvido dentro do metal.

A liga de alumínio resultante poderá conter maior silício que o desejado e há formação de coríndon no refratário.

O magnésio é um elemento de liga comum com alumínio e seus efeitos nos refratários é um problema. Magnésio reage com alumina formando espinélio^{[14][15]}:



A reação ocorre com expansão de volume explicando o lascamento do refratário e a formação de trincas, que promovem a penetração de metal.

Com a finalidade de retardar ou prevenir a reação entre sílica e alumínio, têm sido usado aditivos não-molhantes, agregados alternativos, agentes de bloqueio de poros, diferentes sistemas ligantes e recobrimentos.

Aditivo não-molhante diminui a molhabilidade do refratário pelo alumínio fundido e reduz a penetração dentro dos refratários prevenindo a reação entre a sílica e o alumínio. Embora estes aditivos sejam usados em refratários há muito tempo, o mecanismo de sua atuação ainda não é muito claro.

2 OBJETIVO

Estudar o mecanismo de ataque pela liga de Al-5%Mg em um concreto refratário à base de sílica de baixo teor de cimento, e como atuam os aditivos não-molhantes e recobrimento para evitar este ataque. Os aditivos, sulfato de bário (BaSO_4) e carbetto de silício (SiC) e o recobrimento a base de nitreto de boro (BN) foram usados.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Em 1807, o químico inglês Sir Humphrey Davy postulou a existência do elemento alumínio, argumentando que o “*alum*” era um sal de um metal desconhecido que ele chamou de “*aluminum*”. Mais tarde, resolveu-se trocar o nome para “*aluminium*” por coerência com a maioria dos outros nomes latinos dos elementos, que usam o sufixo *-ium*. Desta maneira, ocorreu derivação dos nomes atuais dos elementos em outros idiomas. Entretanto, nos EUA, com o tempo, se popularizou a nomenclatura original, hoje admitida também pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*).

O metal foi obtido, pela primeira vez em 1845 por Friedrich Wöhler na Alemanha, por redução do cloreto de alumínio com potássio determinando muitas das propriedades do metal, incluindo sua extraordinária leveza. Foi a descoberta dessa propriedade que, realmente, excitou os pesquisadores e construiu o caminho para os mais generosos financiamentos de desenvolvimento.

Em 1856, o francês Henri Saint-Claire Deville desenvolveu um processo de redução usando sódio metálico como agente redutor, o que permitiu a produção de um metal de alto custo em quantidades limitadas. Produziu cerca de sessenta libras (~ 27,215 kg) de metal a um custo de aproximadamente £ 20 por libra. Os cientistas ficaram, nesse momento, com a condição de produzir quilos ao invés de gramas – uma etapa importante no uso industrial do alumínio.

O processo de fusão que ainda é usado atualmente, foi descoberto trinta anos mais tarde, quase que simultaneamente, mas independentemente nos Estados Unidos e na França. Trabalhando em um depósito de madeira em Ohio, Charles Martin Hall fez a mesma descoberta que o metalurgista Paul Lois Toussaint Hérould fez em um laboratório provisório em Gentilly, ambos dissolvendo óxido de alumínio em criolita fundida e, então, extraíndo o alumínio por eletrólise.

A introdução do processo eletrolítico Hall-Hérould diminuiu o custo de produção do alumínio e deste modo abriu caminho para sua produção industrial.

O sucesso do processo avançou quando Karl Bayer, um austríaco, inventou um processo melhorado para fabricar óxido de alumínio a partir da bauxita. Essa invenção selou o destino do alumínio; em 1890, o custo do processo de produção do alumínio era 80% inferior em comparação ao processamento utilizado por Deville.

A primeira grande fatia de mercado alcançado pelo alumínio foi a substituição do cobre, do latão e do bronze. Apesar das dificuldades iniciais, a produção mundial elevou-se de menos que 200 toneladas, em 1885, para, aproximadamente, 22 milhões de toneladas, em 1998 – além de 5 milhões de toneladas de alumínio reciclado.

Um fator muito importante no grande uso do alumínio é a sua abundância por ser o mais encontrado de todos os metais, constituindo cerca de 15% (como alumina, Al_2O_3) da crosta terrestre, tornando-o quase duas vezes tão comum quanto o ferro.

O alumínio nunca ocorre na natureza em sua forma pura; ele é comumente encontrado na forma de óxidos. Embora existam numerosos minérios que originam o alumínio, a fonte mais viável comercialmente de alumínio é a bauxita, que é encontrada, predominantemente, em regiões tropicais e subtropicais do mundo.

As propriedades do alumínio que contribuem para seu largo uso são:

- O alumínio é um metal muito leve com uma densidade de $2,7 \text{ g/cm}^3$, cerca de um terço da densidade do ferro e do aço, menos que um terço da densidade do cobre e ligas de cobre e um quarto da densidade do chumbo ou prata. Sua densidade é relativamente baixa quando comparado a outros metais. Por exemplo, o uso de alumínio em veículos reduz o peso morto e consumo de energia com aumento da capacidade de carga.

- Sua resistência pode ser adaptada à aplicação requerida, modificando a composição de sua liga e por vários tratamentos térmicos e mecânicos. Ligas de alumínio podem igualar ou mesmo exceder a resistência de construções normais de aço. O alumínio possui alta elasticidade, que é uma vantagem em estruturas sob carga de impacto. O alumínio mantém sua tenacidade baixa para temperaturas muito baixas, sem tornar-se frágil como o aço carbono.

- O alumínio quando exposto ao ar gera, naturalmente, uma camada de óxido protetora fina e altamente estável em sua superfície, tornando-o altamente resistente à corrosão. Diferentes tipos de tratamento de superfície, tais como a anodização, a pintura ou o laqueamento, podem melhorar ainda mais sua propriedade. É particularmente útil para aplicações nas quais a proteção e conservação são requeridas. O alumínio é resistente ao tempo, gases atmosféricos comuns, e a uma grande variedade de líquidos. O alumínio pode ser usado em contato com uma grande variedade de gêneros alimentícios.

- O alumínio é um excelente condutor de eletricidade e de calor e em relação ao seu peso é quase duas vezes tão bom condutor quanto ao cobre. Isto faz do alumínio o material mais comumente usado em linhas de transmissão de força.

- O alumínio é um bom refletor de luz visível tanto como de calor, e que junto com seu baixo peso, torna-o um material ideal para refletores em, por exemplo, equipamentos de luz ou mantas de resgate como, também, usos decorativos.

- O alumínio é dúctil, flexível, maleável e possui baixo ponto de fusão e baixa densidade. Sua ductilidade permite aos produtos de alumínio serem, basicamente, formados próximos ao projeto do produto. Ele pode ser puxado como um arame fino ou laminado até folhas muito finas de cerca de 0,007 mm de espessura. Também, pode ser fundido e extrudado em formas muito complexas.

- Mesmo em folhas muito finas, ele, ainda, é completamente impermeável e não permite que a luz altere o aroma nem o paladar do conteúdo. Além disso, o metal por si só não é tóxico e não libera substâncias que alterem o aroma ou paladar, o que o torna ideal para a embalagem de produtos sensíveis tais como alimentos ou produtos farmacêuticos.

- O alumínio tem um baixo ponto de fusão, pois ele funde a 660°C. Essa é uma das razões de porque ele é 100% reciclável com nenhuma diminuição de sua qualidade, uma de suas características mais importante para o meio ambiente. A refusão do alumínio requer pouca energia; cerca de 5% da energia requerida para produzir o metal primário é necessária no processo de reciclagem.

3.1 Processo de Produção do Alumínio

O alumínio pode ser produzido via duas rotas diferentes: a) produção do alumínio primário a partir do minério; e b) reciclagem de sucata de alumínio.

Enquanto o minério é, geralmente, fácil para ser extraído, o processo para extrair o alumínio da bauxita é muito complexo. O processo de fabricação de alumínio metálico é realizado em dois estágios sucessivos: um processo químico para extrair a alumina (Al_2O_3) ou óxido de alumínio anidro da bauxita, e um processo eletrolítico para reduzir a alumina a alumínio.

Dos muitos processos que tem sido aplicado para a preparação de alumina pura do minério, o método Bayer, inventado por Carl Bayer, é o mais largamente utilizado para o tratamento de minério de bauxita ^[16].

A bauxita, que contém cerca de 75% de hidróxido de alumínio ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), é britada e moída até um pó e misturada com uma solução de soda cáustica. Esta pasta é misturada com novas quantidades de solução de soda cáustica em autoclaves ou

digestores. Sob pressão e em alta temperatura, a soda cáustica combina com o hidróxido de alumínio para virar uma solução chamada aluminato de sódio.

O resíduo ou “*red mud*”, em especial os óxidos de ferro, silício e titânio, são removidos por sedimentação e filtração.

A solução de aluminato de sódio é bombeada para dentro de tanques de precipitação no qual o de hidróxido de alumínio ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) muito fino e puro é acrescentado como “semente” para precipitar o hidróxido de alumínio. Os sólidos destes hidróxidos de alumínio são, então, separados da solução de soda cáustica por sedimentação e filtração a vácuo. A solução de soda cáustica é recuperada e retorna ao início do processo para ser reutilizada nos autoclaves. Os sólidos de hidróxidos de alumínio são calcinados em alta temperatura entre 900-1200°C e o produto resultante é o óxido de alumínio (Al_2O_3).

O óxido de alumínio que resulta é um pó branco conhecido como alumina calcinada.

De quatro a cinco toneladas de bauxita são requeridas para produzir, aproximadamente, duas toneladas de alumina, que por sua vez, rendem uma tonelada de alumínio.

3.1.1 Produção de Alumínio Primário

O processo de redução Herould-Hall para a produção de alumínio metálico por eletrólise de uma solução de alumina em criolita fundida é uma prática padrão e, universalmente, usada com poucas variações. O método é um grande consumidor de eletricidade e, para uma exploração econômica, uma fonte de energia barata e conveniente é necessária.

O alumínio primário é produzido em plantas de redução (“smelters”) usando o processo eletrolítico Herould-Hall. Ele é obtido da alumina calcinada pela redução eletrolítica. Neste processo, a alumina calcinada é reduzida a alumínio metálico em grandes células eletrolíticas (“pots”) em baixa voltagem (4 a 5 volts) mas sob corrente elétrica de alta intensidade (50000 a 300000 amperes). A célula eletrolítica é uma carcaça de aço retangular revestida com refratários em que cátodos de carbono formam o fundo da célula eletrolítica e agem como o eletrodo negativo. Ânodos (eletrodos positivos) são mantidos no topo, prolongam-se dentro da célula eletrolítica e são consumidos durante o processo quando eles reagem com o oxigênio da alumina.

Em operação, o banho é preenchido com um eletrólito à base de fluoreto de alumínio e sódio (criolita – Na_3AlF_6) na cavidade formada pelos blocos do cátodo. Ânodos, também de carbono, são imersos na criolita e a corrente elétrica, passando do ânodo através do

eletrólito para a célula eletrolítica (que age como o cátodo) decompõem a alumina em alumínio e oxigênio. Este processo, chamado de **eletrólise**, ocorre em uma temperatura de aproximadamente 980°C. O oxigênio da alumina combina com o carbono do eletrodo que é consumido com o desenvolvimento de monóxido e dióxido de carbono (CO e CO₂). O alumínio, sendo mais denso que o banho, sedimenta no fundo da célula eletrolítica e em intervalos regulares, é vazado do fundo da célula em grandes panelas e transferido para fornos de espera. A redução eletrolítica da Al₂O₃ pelo carbono do eletrodo ocorre da seguinte forma:



Existem dois tipos de ânodos que são usados na redução eletrolítica: célula de ânodo “prebaked” (Figura 3.1a) e célula de ânodo “Soderberg” (Figura 3.1b). A principal diferença entre os dois é o tipo de ânodo usado. Os dois tipos de configuração de célula de alumínio requerem uma “pasta” (coque de petróleo misturado com um ligante de piche). Para ânodos Soderberg, a mistura da pasta espessa é acrescentada diretamente no invólucro do ânodo, e são queimados na célula de redução do alumínio. Em contraste, ânodos “prebaked” são produzidos e queimados como uma operação subordinada em uma planta de redução^[17].

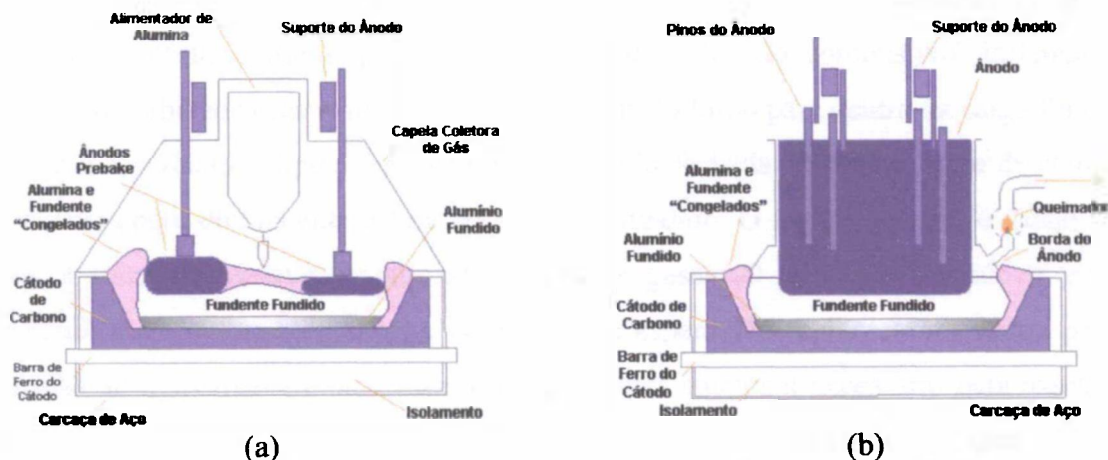


Figura 3.1 – Dois principais tipos de células de redução eletrolítica, (a) célula de ânodo “prebaked” e (b) célula de ânodo Soderberg^[18].

3.1.2 Produção de Alumínio Secundário

A indústria de alumínio secundário foi responsável por 27,5% do alumínio doméstico produzido em 1989. A produção de alumínio secundário era, relativamente, constante nos anos 80. Contudo, o aumento de demanda para o alumínio pela indústria automobilística

dobrou nos últimos 10 anos, com utilização média de 78,5 kg por carro. A reciclagem de latas de bebidas de alumínio aumentou mais que 26% de 1986 para 1989. Em 1989, 1,4 milhões de toneladas de latas de alumínio foram recicladas, representando mais que 60% das latas produzidas. De acordo com a Abal (Associação Brasileira do Alumínio) e a Abralatas (Associação Brasileira dos Fabricantes de Latas de Alta Reciclabilidade), a performance brasileira atingiu a marca de 121,3 mil toneladas de latas de alumínio recicladas em 2004, o que corresponde à cerca de 9 bilhões de latas no ano, representando 89% das latas produzidas^[19].

A reciclagem de uma tonelada de alumínio requer somente 5% da energia requerida para refinar uma tonelada de alumínio primário do minério da bauxita, tornando o alumínio secundário economicamente viável.

A produção do alumínio secundário envolve, em geral, duas categorias de operação: pré-tratamento da sucata e fusão / refino. As operações de pré-tratamento incluem classificação, processamento e limpeza da sucata. As operações de fusão / refino incluem limpeza, fusão, refinamento, adição de ligas e vazamento do alumínio recuperado da sucata [20].

Após o pré-tratamento da sucata, a fusão e refino são realizados. A fusão e refino na recuperação no alumínio secundário acontecem, sobretudo, em fornos reverberatórios. Estes fornos são revestidos com tijolos refratários e construídos com uma abóbada curvada. O termo reverbatório é usado porque o aumento de calor do combustível inflamado é refletido (reverberado) em volta da abóbada curvada do forno para dentro da carga fundida. Um forno reverbatório típico tem uma área de fusão fechada na qual a fonte de calor de combustão opera diretamente acima do alumínio fundido. O forno de fusão é usado para fundir a sucata e remover impurezas e saída de gases. O alumínio fundido é, então, transferido para o forno de espera. Os fornos de espera são melhores adaptados para a formação de ligas finais, e para fazer qualquer ajuste adicional necessário para assegurar que o alumínio encontre-se nas especificações desejadas. A formação de ligas combina alumínio com agentes formadores de ligas (zinco, cobre, magnésio, manganês, níquel, titânio, cromo e silício) com a finalidade de mudar sua resistência e ductilidade. O vazamento acontece do forno de espera em moldes ou por lingotamento contínuo.

As operações de fusão e refino podem envolver as seguintes etapas: carregamento, fusão, fluxantes, desgaseificação, formação de ligas, escumação e vazamento.

3.2 Refratários na Indústria de Alumínio Secundário

A finalidade do revestimento refratário em um forno de fusão e espera é proteger contra altas temperaturas e desgaste químico e mecânico.

Os fornos de fusão podem criar condições muito severas em que os materiais devem resistir às altas temperaturas, ao choque térmico, ao alto impacto, à erosão e à corrosão. Temperaturas típicas de operação em um forno de fusão são cerca de 700°C a 1400°C. Normalmente, em grandes fornos revérberos primário e secundário, o banho de metal está com cerca de 660°C a 800°C, mas nas paredes superiores de tais fornos podem estar 300°C a 500°C acima da temperatura do banho. Durante uma baixa produção e/ou mau funcionamento dos queimadores, o refratário na e abaixo da “*belly band*” pode ser exposto a temperaturas maiores que o projetado. Condições mais graves podem resultar da queima do magnésio, causando uma temperatura na “*belly band*” de cerca de 1650°C [21].

A configuração básica de um forno de fusão possui três zonas distintas (Figura 3.2). A parte de cima do forno é a zona que não está em contato com o metal, na qual o choque térmico, o abuso mecânico e a atmosfera são as preocupações com os materiais. O fundo é onde o alumínio líquido está em contato e, assim, as paredes do forno e a soleira estão em contato com o alumínio fundido (um agente altamente corrosivo). Na região central do forno há uma região ou faixa (“*band*”) em que o nível de alumínio fundido varia acima e abaixo do nível normal de operação do forno. Esta região central é a problemática zona “*belly band*” e é a parte mais corrosiva e erosiva do ambiente total do forno. Uma vez que o nível do alumínio fundido flutua dentro desta região, os materiais não estão somente sujeitos à corrosão encontrada em uma zona de contato constante, mas à erosão via variação do nível de metal. A interface alumínio-atmosfera-refratário é, particularmente, severa nesta região devido em parte à natureza reativa e corrosiva do alumínio.

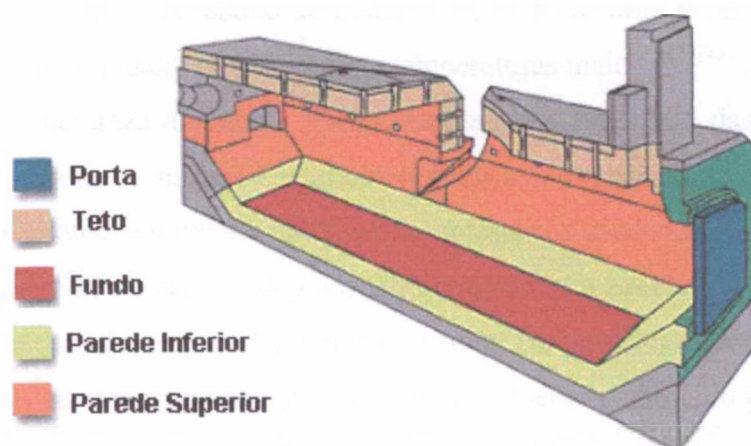


Figura 3.2 – Exemplo de um forno reverbatório de alumínio [22].

3.2.1 Causas de Desgaste ou de Falha do Revestimento Refratário

As principais causas de desgaste ou de falha do revestimento refratário em fornos de fusão e espera de alumínio são: impacto mecânico e abrasão; choque térmico; ataque químico pelos fluxantes à base de haletos; e ataque químico pelo alumínio fundido e suas ligas^{[11][12][13][23][24]}.

Outras propriedades, também, devem ser consideradas em um projeto de um forno. A condutividade térmica deve ser conhecida de maneira que a localização dos planos de congelamento possa ser prevista, assim como a temperatura da carcaça e a perda de calor. Um revestimento de trabalho muito fino pode resultar em um plano de congelamento que não esteja no revestimento de trabalho. Se uma trinca se desenvolve no revestimento, o alumínio fundido flui para a interface entre o revestimento de trabalho e o revestimento de “*backup*”. Durante resfriamento e aquecimento, o metal expande e separa os dois revestimentos reduzindo a integridade estrutural do forno.

Um desconto da expansão térmica, também, é necessário para permitir a expansão da parede sem criar alto estresse ou causar entortamento dentro da parede^[12].

O impacto mecânico que pode levar à falha no refratário por fratura do revestimento do forno ocorre tanto durante a operação, como durante a limpeza quando o forno está frio. Durante a operação, o carregamento causa altos níveis de tensões no revestimento, o que deixa o metal, próximo à superfície de trabalho, rompido. A limpeza, quando o forno está frio ou quente, pode levar à fratura do refratário em razão do impacto das ferramentas de limpeza^[12].

O choque térmico do refratário pode conduzir a trincas, que permitem a penetração do metal dentro do revestimento, assim como à redução na resistência do revestimento. O choque térmico pode ocorrer durante o carregamento do metal frio, que reduz drasticamente a temperatura do banho do metal, ou quando o forno é vazado e as paredes laterais inferiores são, rapidamente, expostas a temperaturas maiores^{[12][25]}.

Por causa da natureza altamente reativa do alumínio fundido e das ligas alumínio-magnésio, com respeito a muitos materiais refratários, o ataque pelo metal fundido, provavelmente, é a causa dominante da falha dos refratários usados nos fornos de fusão e espera de alumínio. Não somente a degradação química é um problema, mas a reação do metal fundido com os refratários pode, também, resultar em uma degradação física^[11].

As condições de operação nos fornos de fusão e espera de alumínio podem favorecer a formação do compósito Al_2O_3/Al referido como *coríndon* como é mostrado na Figura 3.3.



Figura 3.3 – Forno de fusão de alumínio mostrando a formação de coríndon^[26].

Existem dois mecanismos possíveis para o crescimento do coríndon^{[27][14][15][28]}: crescimento de coríndon externo e crescimento de coríndon interno.

A formação de grandes quantidades do composto $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ causa: extensivos danos à estrutura dos fornos; ineficiência térmica; e um excessivo consumo de refratários à base de alumina e de sílica^[27]. No estágio inicial de formação, o composto é dúctil, parece um “cogumelo” e pode ser, facilmente, removido. Em estágios posteriores, entretanto, ocorre como nódulos cinzas escuros com uma massa densa e dura, que está intimamente fixado ao refratário e parece ser parte integral da parede do forno. Sua remoção nesta forma é extremamente difícil^[29].

O “cogumelo” contém uma matriz de óxido de alumínio completamente penetrada com metal de alumínio, de maneira que o metal está, também, presente como uma fase contínua.

O crescimento de coríndon externo ocorre na superfície do metal de alumínio na junção do ponto triplo entre alumínio, refratários e atmosfera. Ocorre pela reação direta entre o metal fundido das ligas de Al e uma fase vapor oxidante. Este tipo de reação é chamado de processo DIMOX (*directed metal oxidation* – marca registrada da Lanxide Corporation, Newark, DE) e acredita-se ser a causa da formação do coríndon se o Mg estiver presente em quantidades suficientes no metal fundido. O coríndon, produto da reação, forma-se, inicialmente, na superfície fundida e, então, cresce para o exterior formando um cogumelo ou nódulo de coríndon, alcançando o revestimento refratário acima da linha do metal na qual o dano da estrutura refratária é observado. A reação de

oxidação é mantida pelo transporte do metal adicional através da rede de microcanais interconectados com o coríndon, que permite a reação entre o metal fundido e a fase oxidante (ar).

A presença de criolita em ligas Al-5%Mg diminui a cinética de oxidação do processo DIMOX reduzindo, significativamente, a formação do compósito $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$, produzindo uma morfologia como de um cogumelo. Na ausência da criolita, uma grande quantidade do compósito $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ foi obtido com morfologia de grandes bolas^[27].

Em fornos de tratamento de alumínio, a zona em que ocorre a formação de coríndon é identificada como “*belly band*”.

O processo DIMOX inclui a formação de alumina, de espinélio alumínio e magnésio e de camadas de óxido de magnésio na superfície do metal, promovendo o crescimento da escória de coríndon. O crescimento externo de coríndon é aumentado por^{[9][14][15][30]}.

1) aumento na pressão parcial de oxigênio, vindo da atmosfera do forno ou penetrando através dos materiais de revestimento permeáveis. A formação de coríndon pode ocorrer mesmo a baixa pressão parcial de oxigênio, mas somente na presença de criolita com ligas de Al-Mg e Al-Mg-Si. Em uma atmosfera de gás argônio, a formação de coríndon não foi observada;

2) presença de elementos de liga como silício (Si) e magnésio (Mg). A oxidação do alumínio puro é sabida resultar na formação de uma camada fina protetora de Al_2O_3 . A incorporação de Mg dentro da liga na presença de oxigênio e em altas temperaturas resulta na formação de espinélio e coríndon com canais metálicos interconectados. Contudo, ligas de Al-Mg ainda corroem o refratário por causa do fornecimento de metal fundido para a frente de reação via canais metálicos criados dentro da rede de coríndon. A formação de coríndon tem sido observada somente quando oxigênio e Mg estão presentes e a temperatura é alta. O elemento Si tem dois efeitos opostos na corrosão: reduz, desfavoravelmente, a viscosidade do metal, mas diminui, favoravelmente, a tendência da sílica ser reduzida desde que o metal é mais concentrado no Si metálico;

3) presença de sais como criolita (Na_3AlF_6).

Os nódulos ou cogumelos apresentam um modelo de microestrutura em faixas do compósito $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$. O mecanismo de oxidação para a formação destas faixas é ilustrado na Figura 3.4^[27].

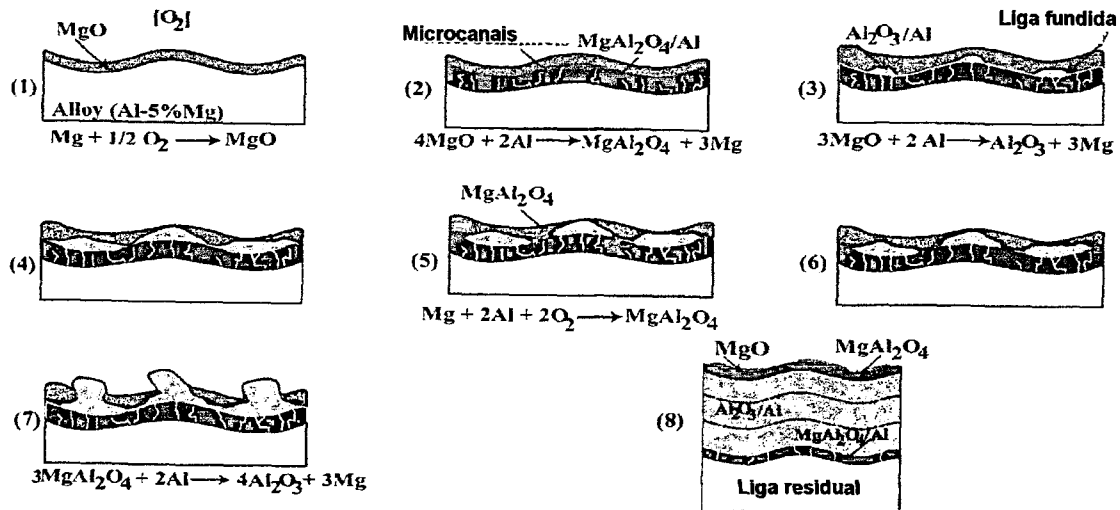


Figura 3.4 – Ilustração do mecanismo de oxidação para formação de faixas do composto $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ ^[27].

A corrosão do revestimento refratário em um forno de alumínio surge do contato do revestimento com respingos da superfície do banho, atmosfera do forno e do próprio banho de metal fundido. O processo ocorre por meio de mecanismos simultâneos que incluem a infiltração pelo alumínio e suas ligas fundidas, reações de aluminotermia e formação de fases líquidas de alta temperatura ^[31].

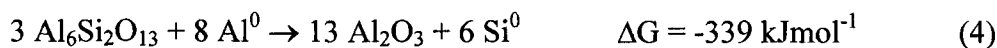
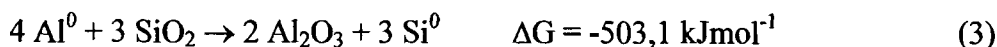
Como a temperatura de fusão do alumínio é 660°C, qualquer refratário poderia ser usado do ponto de vista de refratariedade. Contudo, o alumínio fundido tem forte força de redução para metais óxidos e reduz, facilmente, materiais óxidos (FeO , ZnO , Cr_2O_3 , SiO_2 , Na_2O , TiO_2 etc), nos refratários, aos seus metais originais ^[32]. Estas reações são exotérmicas e expansivas resultando em temperaturas locais excedendo 2000 °C.

Por causa da alta reatividade do alumínio com o oxigênio, a formação de um filme de óxido de alumínio é extremamente rápida e não pode ser prevenida. Na superfície do alumínio fundido, a formação de um filme óxido sólido acontece em milissegundos. Este filme é composto sobretudo de Al_2O_3 amorfo e quando o conteúdo de Mg na liga é maior que 0,005% em peso, MgO e MgAl_2O_4 também podem ser formados. Este filme óxido amorfo possui uma alta impermeabilidade à difusão dos íons alumínio e oxigênio formando uma camada protetora sobre o alumínio fundido. Quando submetido a temperaturas normais de fusão de espera, o filme começa a cristalizar transformando primeiro em filmes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e com o tempo transforma em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (corindon). Na indústria, o rompimento deste filme é realizado por agitação, vazamento ou mesmo

desgaseificação. Para ligas Al-Mg, MgO é, prontamente, formado uma vez que é mais estável termodinamicamente que Al_2O_3 ^[33].

Em laboratório, onde pequenas quantidades de alumínio são usadas, um aquecimento prolongado em temperaturas altas sob alto vácuo resulta na formação do gás Al_2O e o filme do óxido é enfraquecido^{[33][34]}.

Como descrito por Brondyke^[29] em 1953, assim que o refratário é molhado pelo alumínio fundido, isto é, após o rompimento ou desoxidação do filme de Al_2O_3 , o alumínio fundido quando penetra no refratário à base de alumina e de sílica, reage com a sílica e silicatos do refratário que são reduzidos, formando silício metálico e alumina (coríndon), como representado abaixo:



Neste caso, o crescimento ocorre para dentro do refratário (crescimento de coríndon interno) por causa da redução dos óxidos refratários pelo metal de alumínio penetrando através do sistema de poros dos refratários e à oxidação direta pelo ar nos poros. O ataque químico é caracterizado pela redução da sílica, e a taxa de ataque é conhecida ser proporcional ao conteúdo de sílica dos refratários, especialmente, da fase matriz^[29].

Esta reação serve como um exemplo do uso da teoria termodinâmica para prever o comportamento do refratário e pode ser explicada pelo diagrama de energia livre de Gibbs^[11].

Por exemplo, os valores de energia livre para Al_2O_3 são mais negativos que aqueles de SiO_2 . Isto significa que o alumínio fundido irá reagir com toda sílica disponível no refratário para produzir óxido de alumínio e silício metálico, independentemente se a sílica está presente como sílica livre ou como compostos contendo sílica.

Felizmente, o produto da reação é, geralmente, uma camada de metal – cerâmica formada na superfície do revestimento refratário que consiste de alumina secundária que age como uma barreira contra a penetração do metal. Contudo, sua deterioração é mais pronunciada quando elementos de liga tais como magnésio e zinco estão presentes e a camada de alumina não será mais protetora, com a corrosão ocorrendo de modo contínuo^{[35][36]}.

Enquanto alumínio e elementos de liga como zinco e magnésio difundem para dentro do refratário, o silício metálico formado é dissolvido no banho de alumínio, aumentando seu teor de silício e afetando suas propriedades metalúrgicas. A difusão do Si cria vazios,

graças à perda de massa do refratário, no qual o metal pode penetrar, acelerando a corrosão^[37].

É mostrada na Figura 3.5 uma representação esquemática do ataque da liga sobre o refratário e as reações relacionadas.

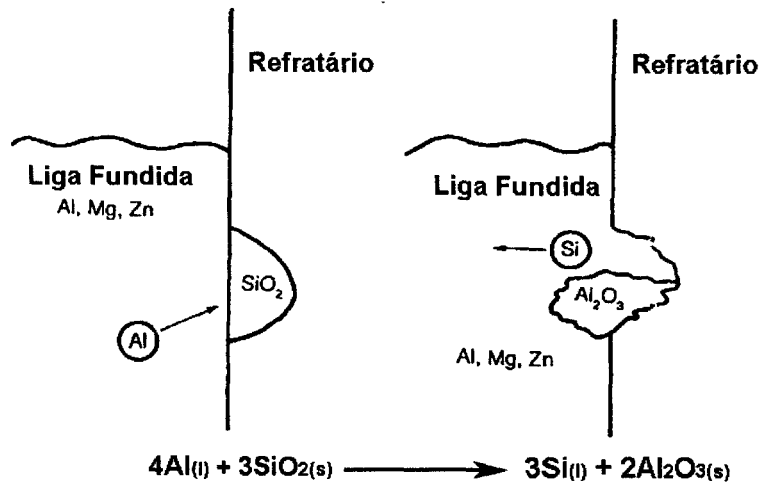


Figura 3.5 – Diagrama esquemático do ataque da liga de alumínio fundido no refratário contendo sílica. A liga é perdida pela penetração e reação com o refratário enquanto o silício é liberado como um contaminante^[38].

No caso do sistema binário Al – Si, o aumento da concentração local de silício na interface além do eutético (12,6% em peso de Si) pode resultar na precipitação de partículas de silício na fase metal durante o resfriamento. Este efeito pode ser aumentado se o silício já está presente no fundido^[39].

Vários pesquisadores têm registrado a síntese *in situ* de compósitos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ usando as técnicas DIMOX e RMP (penetração do metal reativo) reagindo SiO_2 amorfa e alumínio fundido nos quais os produtos reagidos mostram uma microestrutura em rede interpenetrada^{[40][41][42]}.

Na teoria, um refratário de alumina seria o ideal para fornos de alumínio. Contudo, ele é muito mais caro que os refratários à base de alumina e de sílica, e grande parte dos metais de alumínio comerciais são ligas de alumínio com outros elementos metálicos. O magnésio (Mg), por exemplo, é um elemento de liga comum com alumínio, e seus efeitos nos refratários é um problema comum^[37].

O Mg presente no metal líquido promove a conversão do refratário. Magnésio é um forte agente redutor e, portanto, participará ativamente nas reações de conversão, por exemplo, pela reação com óxido de alumínio com a formação da fase espinélio:



Esta reação é acompanhada por uma expansão de volume de cerca de 17% e pode explicar o lascamento do material refratário, bem como a formação de trinca que promove a penetração de metal^[43].

O crescimento interno de coríndon é aumentado por^{[14][15]}:

a) diminuição da pressão parcial de oxigênio. A presença de álcalis e uma atmosfera redutora intensificam a corrosão pelo alumínio por causa da transformação da alumina em aluminato de sódio, pois tais condições aumentam a cinética da reação promovendo a formação de nitreto de alumínio. A fonte de álcalis pode ser a presença de criolita vinda no alumínio dos fornos primários e ou dos refratários^[44]. Afshar e Allaire^[35] sugeriram que o oxigênio gasoso da atmosfera difunde através dos canais dos poros interconectados do refratário e alcança a liga na frente de reação. Conforme a pressão parcial local do oxigênio dentro dos poros do refratário na interface do metal diminui, uma camada de óxido mais ou menos compacta pode ser formada. Se a pressão parcial de oxigênio é alta o bastante então a formação de uma camada de óxido não protetora é favorecida. Isto poderia permitir novas penetrações do metal dentro dos poros do refratário. Assim, o metal pode facilmente alcançar a superfície virgem do refratário e ampliar a superfície de reação. Conseqüentemente, a corrosão procede mais rapidamente. Eles registraram que no caso de uma atmosfera de nitrogênio, a corrosão do refratário foi significativamente limitada;

b) aumento na temperatura do metal. O aumento na temperatura irá diminuir a viscosidade do metal fundido aumentando, assim, a taxa de reação química entre o refratário e a liga;

c) aumento na temperatura de pré queima dos refratários. Temperaturas altas de queima tendem a deixar o material refratário com relativamente poucos, mas grandes poros. Altas temperaturas de queima podem também, dependendo do tipo do refratário, aumentar o conteúdo de fase vítrea que irá reagir mais rápido que as fases cristalinas; e

d) presença de sais como criolita (Na_3AlF_6).

3.2.2 Uso de Aditivos e Recobrimento

Com a finalidade de retardar ou prevenir a reação direta entre sílica e alumínio, melhorando, assim, a resistência à corrosão pelo alumínio, uma variedade de métodos tem sido sugerido. Estes incluem o uso de aditivos não-molhantes, agregados alternativos, agentes de bloqueio de poros, recobrimentos e diferentes sistemas ligantes^{[14][15][39][45][46][47][48][49][50][51][52]}.

Recobrimentos cerâmicos são usados para mudar o desempenho da superfície de materiais refratários com metais não ferrosos fundidos, como o alumínio e suas ligas, magnésio e suas ligas e zinco e suas ligas. Eles possuem a função de prevenir a reação do metal fundido com o refratário e não devem reagir nem com o metal fundido nem com o refratário. Estes recobrimentos muitas vezes contêm nitreto de boro, que possui a característica de exibir propriedades não-molhantes com estes metais e suas drossas. O principal problema com recobrimentos de nitreto de boro é que eles são materiais macios. Esta característica resulta em um eventual desgaste ou erosão pelo metal fundido movendo-se pela superfície recoberta. A remoção do recobrimento resulta no molhamento e aderência do metal fundido no refratário^{[53][54]}.

Nitreto de boro não ocorre na natureza, é uma matéria-prima sintética. O nitreto de boro, ao contrário do grafite, é um pó branco, e é chamado de “grafite branco” em virtude da estrutura em camadas similar a do grafite. As partículas de nitreto de boro ficam dispostas de forma paralela na superfície em que o revestimento foi aplicado, formando uma camada relativamente fechada que é impermeável aos metais fundidos^[55].

Comparando a molhabilidade de BN, Si₃N₄ e Al₂O₃ pelo alumínio fundido foi encontrado que até uma temperatura de 900°C o BN mostra um ângulo de molhamento de aproximadamente 160°, isto é, não é molhado pelo alumínio. No intervalo de temperatura de 900 a 1000°C o ângulo de molhamento cai e a molhabilidade aumenta. Neste intervalo de temperatura os valores encontrados para BN são superiores aos do Si₃N₄ e Al₂O₃.

O BN é estável no ar (atmosfera oxidante) e possui estabilidade térmica até, aproximadamente, 900°C e tendo uma boa cristalinidade pode ser aplicado até 1000°C, temperatura na qual grandes partes das ligas leves são fundidas^{[56][57][55]}.

Tubos a base de sílica eletrofundida usando um recobrimento de nitreto de boro são usados em fundição de alumínio sob baixa pressão. Quando expostos ao alumínio fundido, uma pequena fração da sílica reage para formar Al₂O₃. As zonas de reações resultantes não diferem na aparência física da sílica fundida original, mas quimicamente e estruturalmente a zona de reação é Al₂O₃. A diferença no coeficiente de expansão térmico entre a sílica

eletrofundida e a zona reagida produz trincas no tubo durante o uso que provavelmente se propagam e causam a falha depois de repetidos ciclos térmicos^[58].

Vários autores têm sugerido que os usos de alguns aditivos diminuem a molhabilidade do refratário pelo alumínio fundido e, portanto, reduzem a penetração dentro dos produtos refratários prevenindo a reação entre sílica e o metal de alumínio.

Muita pesquisa tem sido realizada com o objetivo de entender os princípios do processo de molhamento e desenvolver técnicas e materiais para evitá-lo^{[34][39][59]}.

Sob equilíbrio termodinâmico e condições de estado estacionário, a relação entre o ângulo de molhamento e as tensões superficiais é dada pela equação de Young.

Segundo a equação de Young as relações de equilíbrio das energias de superfície da interface sólido-vapor (γ_{sv}), a interface sólido-líquido (γ_{sl}) e a interface líquido-vapor (γ_{lv}) são expressas conforme a equação:

$$\cos\phi = (\gamma_{sv} - \gamma_{sl}) / \gamma_{lv} \quad (8)$$

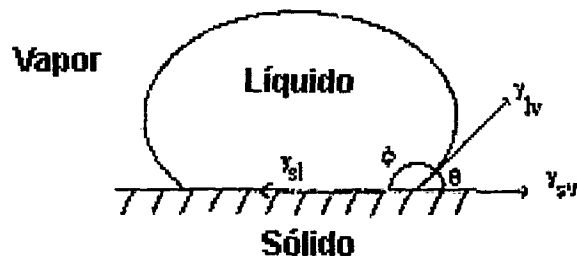


Figura 3.6 – Balanço de energia de superfície e definição de equilíbrio de ângulo de contato da Equação de Young. (Adaptado de Aguilar-Santillan e Bradt^[59])

Para ângulos de molhamento $\phi > 90^\circ$ o metal fundido (alumínio e suas ligas) forma uma gota não-molhante estável na superfície do refratário conforme mostrado na Figura 3.7. Quando o ângulo (ϕ) é igual a 180° o molhamento não acontece. Quando o ângulo (ϕ) é maior que 90° a condição não-molhante prevalece e uma menor reação química irá ocorrer entre o refratário e o metal fundido. O molhamento ocorre quando o ângulo de molhamento (ϕ) entre o metal fundido (alumínio) e o refratário é menor que 90° ($\phi < 90^\circ$).

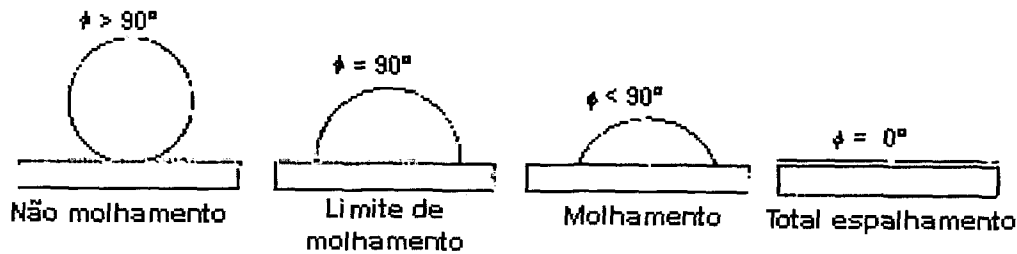


Figura 3.7 – Estágios de molhamento resultando da interação de um sólido e um líquido.

(Adaptado de Aguilar-Santillan e Bradt^[59])

Os aditivos não-molhantes mais comuns são zirconita ($ZrSiO_4$), sulfato de bário ($BaSO_4$), fluoreto de cálcio (CaF_2), AlF_3 e titanato de alumínio (Al_2TiO_5). O teor de adição destes aditivos nos refratários é, usualmente, de 0,5 até cerca de 6%^[59].

Conforme Asfhar e Allaire^[47], o sulfato de bário ($BaSO_4$) reage com alumina e sílica nas partículas finas do refratário formando celsiana de bário ($\alpha-BaAl_2Si_2O_8$) entre 900°C a 1200°C. Tais transformações reduzem a quantidade de sílica livre dentro da matriz e deve melhorar a resistência à corrosão do refratário. Mas, o efeito parece ser reduzido, significativamente, quando a temperatura excede 1050°C. A proteção ao refratário é realizada pela $\alpha-BaAl_2Si_2O_8$ e não pelo $BaSO_4$ que é consumido durante a queima do refratário.

Asfhar e Allaire^[60] mostraram a importância da qualidade da microssílica nas propriedades físicas e mecânicas de concretos refratários e também confirmaram a importância da formação de celsiana durante a queima, na proteção do refratário contra o ataque do alumínio fundido.

Asfhar e Allaire^[47], também, estudaram adições de $BaSO_4$ e CaF_2 em concretos refratários à base de sílica e alumina para reduzir sua corrosão. Esses autores registraram que adição de 7% de $BaSO_4$ melhorou a resistência à corrosão dos concretos refratários para temperaturas de queima menores que 1000°C. Para adição de CaF_2 , os pesquisadores registraram uma menor eficiência na proteção à corrosão após queima abaixo de 1000°C. Estes estudos sugeriram que os aditivos podem estar limitados a temperaturas abaixo de 1000°C.

A adição de $BaSO_4$ em concretos, argamassas, tijolos, massas de socar, plástico sem fosfatos ou com fosfatos reduz a penetração de alumínio, significativamente a drossa e a aderência do alumínio fundido. Os principais efeitos estudados com o uso desses aditivos foram suas reações com alumínio fundido e suas ligas. Os investigadores, também,

sugeriram que os aditivos podem preencher os vazios nos refratários e inibir a penetração reduzindo a porosidade na região de contato interfacial entre o alumínio fundido e os aditivos^[59].

Brosnan (apud Aguilar-Santillan e Bradt^[59]), em sua revisão sobre corrosão em refratários, sugeriu que os aditivos de BaSO₄ podem agir para fornecer um mecanismo para a oxidação do alumínio fundido quando este penetra na estrutura do refratário. As reações sugerem que BaSO₄ pode reagir com alumínio fundido acima de seu ponto de fusão (660°C) e formar fases estáveis como BaAl₂O₄ (espinélio), BaO, Al₂S₃ e Al₂O₃^[61].

SiC e Si₃N₄ também têm sido avaliados em contato com alumínio fundido^[62]. Em ambos os casos, Si foi encontrado dissolvido no alumínio fundido. Si₃N₄ possui melhor resistência à corrosão quando está na forma densa, fabricado por prensagem isostática à quente. SiC possui menor resistência à corrosão quando fabricado usando Si metálico como fase ligante^[63].

Refratários de SiC são usados como revestimentos de fornos de fusão e espera de alumínio e também em unidades de filtração e desgaseificação. Refratários de SiC ligados a nitreto também são usados em contato com alumínio fundido, por exemplo em tubos aquecedores, rotores para desgaseificação e como tubo de proteção para termopares.

A resistência ligante e a resistência contra a corrosão pelo alumínio fundido e criolita são superiores nos refratários de SiC ligados a nitreto comparados aos de SiC ligados a silicatos^[64].

Perera e Stewart^[65] compararam a resistência de diversas cerâmicas covalentes (BN, SiC, SiC ligado a Si₃N₄, Si₃N₄ reforçado com SiC e TiAlON) frente à corrosão por criolita e observaram que o nitreto de boro (BN) e o carbetto de silício recristalizado apresentaram os melhores desempenhos. No carbetto de silício ligado é apresentado ataque apenas na fase vítrea secundária, sem dissolução dos grãos de carbetto de silício. A boa performance de tijolos de carbetto de silício ligado com óxidos ou nitreto de silício para fornos de alumínio já era destacada por Norton^[66] em 1968, ao lado de refratários de alta alumina (85-95% em massa).

Resende et al.^[67] mostraram que o uso de SiC em concretos refratários Al₂O₃-SiC, além de apresentar bom desempenho frente à corrosão por álcalis, contribui na prevenção do molhamento do alumínio na superfície do refratário. A temperatura de uso seria a limitação. Existe um aumento na taxa de oxidação do SiC em temperaturas acima de 1100°C em atmosferas oxidantes. Refratários do sistema Al₂O₃-SiC apresentam grande potencial de aplicação na indústria de alumínio, pois conciliam dois materiais resistentes

aos sais e metais fundidos. Além disso, a mistura apresenta menor custo de matéria-prima em relação ao refratário composto unicamente de SiC.

Resultados de literatura indicam que há molhamento de SiC pelo Al. O ângulo de contato está entre 30° e 50°, dependendo, sobretudo, da temperatura do experimento. Em temperaturas inferiores a cerca de 1200K (927°C), ocorre uma transição muito brusca entre molhamento para não molhamento e ângulos de contato tão alto como 160° são observados em temperaturas próximas ponto de fusão do Al. Estes ângulos são em razão da inibição do molhamento pela camada de óxido formada sobre a superfície do Al^[68].

Aguilar-Santillan e Bradt^[59] citam que o manual de química e física registra que BaSO₄ funde a 1580°C, mas isso não é correto. Antes de fundir, ele se decompõe. A reação de decomposição ocorre a cerca de 1100°C a 1150°C, da seguinte forma:



Segundo Aguilar-Santillan e Bradt^[59] esta decomposição pode sugerir que a adição de BaSO₄ possa ter dois regimes de temperatura para proteção nos refratários.

Aguilar-Santillan e Bradt^[59] concluíram que a teoria de não molhamento para a melhoria dos refratários com adições de BaSO₄ não parece ser a explicação correta. A formação de compostos como BaO.6Al₂O₃ ou BaO.Al₂O₃ que preenchem os poros e os canais do refratário reduzindo a penetração do alumínio e a sugerida por Brosnan, na qual o BaSO₄ age para fornecer um mecanismo de oxidação do alumínio fundido, parecem ser as alternativas.

3.2.3 Influência do tamanho de poro

Siljan et al. ^{[14][15]} sugerem que o tamanho de poro do material refratário e o ângulo de molhamento são os fatores mais importantes com respeito à intrusão do metal. O tamanho de poro seria o fator mais importante que governa a penetração do metal dentro da estrutura dos poros abertos no refratário. Materiais que não são termodinamicamente estáveis, ou seja, são reduzidos pelo metal de alumínio fundido e suas ligas, podem ser melhorados por uma distribuição otimizada no tamanho de poros. A literatura indica que 1,0 μm é o diâmetro de poro crítico para materiais refratários resistirem ao ataque do alumínio e suas ligas. A tensão interfacial entre o alumínio fundido e o refratário é tal que a pressão capilar de um poro menor que 1,0 μm irá prevenir a penetração pelo alumínio restringindo o contato e prevenindo as reações. Poros com diâmetros excedendo 1,0 – 2,0 μm, permitem a penetração do metal líquido que irá atacar a sílica do refratário.

3.2.4 Métodos de ensaio

Para estudar o comportamento de refratários em contato com alumínio fundido ou com suas ligas existem, basicamente, dois métodos padrões de ataque estático: imersão e “*cup test*”^{[69][70][71]}.

No teste de imersão, o corpo-de-prova fica imerso em um cadinho refratário preenchido com alumínio ou liga fundida durante um certo tempo que pode durar até semanas. Os testes de imersão são normalmente realizados em temperaturas que variam de 730°C até 930°C. No caso de uma liga de magnésio, o magnésio pode ser adicionado durante o ensaio para manter constante a concentração na liga. Após o ensaio, as amostras são serradas e classificadas visualmente com relação a aderência do metal, infiltração e trincas.

O “*cup test*” é um ensaio estático baseado na Norma DIN 51069 (Nov. 1972) “Testing of Ceramic Materials Comparing Test of the Resistance of Refractory Bricks to the Attack of Solid and Liquid Materials at High Temperature, Crucible Method.”

No “*cup test*” uma cavidade é feita na face do refratário por meio de uma serra tipo copo, na qual é colocado a liga ou alumínio puro. A cavidade é feita para impedir que o excesso de partículas finas da matriz na superfície possa gerar uma camada de menor permeabilidade que a do interior, onde existe uma maior quantidade de agregados^[72]. O refratário é colocado em um forno à temperatura de 815°C e a duração do teste pode variar de uma hora até semanas, mas a maioria dos testes tem duração de 72 horas. Após o término do ensaio o refratário é cortado na sua seção transversal para medir a penetração do metal.

Tais métodos são os mais difundidos e adotados tanto pelas indústrias produtoras como pelas consumidoras de refratários. A análise de resultados baseia-se quase que, exclusivamente, na inspeção visual do refratário após o ensaio. Em alguns casos, a inspeção é feita por meio de microscopia óptica e difração de raios X. Análises microestruturais mais avançadas, como microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS), não têm sido muito utilizadas em estudos de refratários, sendo encontradas em poucos trabalhos^{[31][72]}.

3.2.5 Concretos Refratários

Nas últimas décadas tem havido um grande aumento de consumo dos concretos refratários em virtude do grande desenvolvimento em suas propriedades químicas e físicas. Este desenvolvimento tem feito com que em muitos casos suas propriedades sejam

superiores quando comparados com os tijolos convencionais com mesma composição química^{[74][75]}.

Concretos refratários convencionais são materiais consistindo de grãos grossos com granulometrias controladas, uma matriz com grãos mais finos e um cimento de aluminato de cálcio e geralmente são instalados por vibração após serem misturados com água.

A composição de um concreto refratário é basicamente similar ao tijolo correspondente com mesma composição química. Ambos são compostos de agregados (ou chamote) e de um ligante. Contudo, enquanto o agregado exige refratariedade e estabilidade volumétrica e estrutural até a temperatura máxima de uso, o ligante possui propriedades diferentes. A natureza química do agregado e do ligante normalmente é similar nos tijolos, a composição química do cimento nos concretos é normalmente diferente da do agregado, o que na maioria dos casos leva a uma diminuição na refratariedade. O cimento pode reagir com o agregado para formar novas fases dependendo da temperatura. Outro ponto importante é o conteúdo de água dos tijolos e dos concretos no estado verde. Para se fazer um tijolo usa-se de 0,5 a 3% de água. O tijolo é conformado em alta pressão, e a ligação cerâmica é desenvolvida pela queima em altas temperaturas. Dependendo do processo de conformação, a porosidade pode ser muita baixa, como por exemplo em prensagem isostática. Os concretos convencionais necessitam de 8 a 15% de água para serem conformados por vibração e para permitir a reação de hidratação, resultando em uma porosidade de cerca de 25% após queima.

Concretos convencionais contêm cerca de 15 a 30% de cimento de aluminato de cálcio. Esta quantidade é necessária para que ele possua uma resistência satisfatória em temperaturas ambientes e médias. É adicionado de 8 a 15% de água no processamento, na qual até 15% é absorvido pela porosidade dos grãos, de 6 a 10% é necessário para a ligação hidráulica e 2 a 6% é para o concreto fluir^{[76][77]}.

As altas concentrações de CaO têm um efeito prejudicial, especialmente na resistência a corrosão e resistência a quente. Os menores valores de resistência a quente estão entre 250° e 700°C e uma ligação cerâmica é formada entre 900° e 1000°C resultando no aumento da resistência. O desenvolvimento de uma fase líquida por sua vez leva a uma diminuição na resistência a quente. Para concretos convencionais o conteúdo de CaO não está abaixo de 3 a 4% e para isto ser possível somente em concretos com teores reduzidos de cimento como os concretos com baixo e ultra-baixo teor de cimento^[78].

Os concretos com baixo e ultra-baixo teor de cimento são projetados com sofisticação técnica e podem ser considerados como compósitos de alta tecnologia constituídos de^[74]:

- (i) 60 a 90 % de agregados refratários;
- (ii) 0 a 10 % de cimento de aluminato de cálcio;
- (iii) 1 a 5 % de aditivos coloidais;
- (iv) <1 % de defloculantes;
- (v) menos que 10 % de água.

A distribuição granulométrica é atualmente um aspecto muito importante para se obter um concreto com maior densidade. Os agregados são classificados por tamanho para preencher os vazios entre as partículas maiores e os modelos teóricos de distribuição granulométrica de Furnas e Andreasen são os mais usados para se conseguir um melhor empacotamento das partículas^{[79][80]}. Enquanto as partículas dos agregados podem variar até vários milímetros em tamanho, as partículas do cimento com cerca de 5 a 10 μm são capazes de preencher os vazios dos agregados menores. Os vazios menores entre as partículas de cimento são preenchidos pela adição de partículas coloidais ultrafinas (microsílica e ou alumina calcinada) com tamanho até 0,1 μm ^{[74][81]}.

O empacotamento mais denso dos agregados, a redução no teor de cimento e na quantidade de água e a adição de aditivos coloidais não seria possível sem o uso de defloculantes que melhoram as características de fluidez do concreto permitindo misturas mais densas com menores teores de água e assim reduzindo a porosidade e aumentando a resistência do concreto com baixo teor de cimento^[82].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são apresentados as matérias-primas usadas para a preparação das amostras, a composição da liga de alumínio utilizada, o processamento para preparar os corpos-de-prova das amostras, e os métodos de análise utilizados para caracterização, tanto das matérias-primas, como dos corpos-de-prova.

4.1 Matérias-primas e Liga de Alumínio 5%Mg

As matérias-primas usadas para a preparação das amostras foram:

- *Sílica eletrofundida*: Um material amorfo produzido pela fusão de uma sílica de alta pureza em temperaturas extremamente altas em fornos de arco elétrico ou fornos de resistência. A sílica eletrofundida (densidade de 2,20 g/cm³) possui coeficiente de condutividade térmica muito baixo fazendo com que quando o refratário de sílica eletrofundida é usado para transportar ou transferir um metal fundido, a perda de calor por condução através da parede ou tubo de transferência seja reduzida ao mínimo possível [83]. Possui também um coeficiente expansão térmica muito baixo resultando em uma excelente resistência ao choque térmico .

- *Revestimento de nitreto de boro*: Geralmente, estes recobrimentos contêm uma alta porcentagem de nitreto de boro (até 35% no recobrimento líquido e de 62 à 92% no recobrimento seco ou sinterizado). Eles são fornecidos prontos para o uso em suspensões com água podendo ser diluídos em água destilada dependendo do método de aplicação. Os recobrimentos são usualmente aplicados por meio de pincéis ou spray. Grandes partes das aplicações requerem um recobrimento com uma razoável aderência o que torna necessário o uso de ligantes refratários como óxido de alumínio, silicato de magnésio, silicato de alumínio e magnésio, fosfato de alumínio ou outro ligante compatível. A espessura destes recobrimentos varia de 0,08 até 6,0 mm^[53]. O revestimento de nitreto de boro usado estava em suspensão com água, mas foi necessário diluir com água destilada para ser aplicado por meio de um pincel. O ligante usado era Al₂O₃.

Na Tabela 1 são apresentados os dados fornecidos pelo fabricante sobre a composição do revestimento de BN após estar completamente seco.

Tabela 1 – Composição do revestimento de BN.

Composição	Teor
BN	73 %
Fase Ligante (Al ₂ O ₃)	27 %

- **Microssilica:** O uso de microssilica é comum em concretos de baixo teor de cimento. Por causa de seu tamanho ultrafino, ela tem sido usada para preencher os vazios entre os agregados mais grossos evitando que estes vazios fossem preenchidos com água conseguindo assim um melhor empacotamento das partículas além de ajudar na fluidez do concreto. A microssilica é um sub produto da produção de silício metálico, ligas de ferro silício e zirconia (ZrO₂) fundida. Consiste sobretudo de dióxido de silício (SiO₂) amorfo e suas partículas são de formato esférico extremamente pequeno (D50=1.5µm). Por causa de suas partículas finas, alta área superficial e alto conteúdo de SiO₂, é um material pozolânico.

- **Barita:** O nome barita é derivado da palavra grega “*barus*” que significa pesado. É um mineral composto largamente de sulfato de bário (BaSO₄). É geralmente branco ou incolor e é a principal fonte de bário. Seu ponto de fusão é 1580°C e sua densidade é 4,5 g/cm³. Embora a barita contenha um metal pesado (bário), ela não é considerada tóxica por causa de sua extrema insolubilidade.

- **Cimento de aluminato de cálcio:** É fabricado especialmente em fornos rotativos usando como matérias-primas bauxita e pedra calcária. Para cimentos de alta pureza é usado pedra calcária com baixas impurezas e alumina produzida pelo método Bayer. A principal fase mineral é CA (CaO.Al₂O₃), mas também contém C₁₂A₇ (12CaO.7Al₂O₃), CA₂ (Ca.2Al₂O₃) e ou C₂AS (2CaO.Al₂O₃.SiO₂). Cimentos de 70 a 80% de alumina contêm alumina livre além das fases citadas. O cimento reage com água (hidratação) formando compostos contendo água de cristalização (hidratos). A propriedade de endurecimento desenvolvida por meio da hidratação é conhecida como pega hidráulica.

- **Defloculante:** São usados para reduzir o conteúdo de água e permitir uma boa fluidez minimizando a formação de flocos das partículas ultrafinas que aumentam o conteúdo de água. Sem a ação do defloculante o melhor empacotamento das partículas não seria conseguido, pois as partículas ultrafinas não preencheriam adequadamente os vazios entre os agregados mais grossos, que seriam preenchidos com água, aumentando a quantidade necessária no concreto. Dentre os defloculantes mais utilizados podemos citar o ácido cítrico e alguns compostos inorgânicos à base de fosfatos como os sais de hexametáfosfato, tripolifosfato e pirofosfato de sódio.

- Carbetto de silício (SiC): É uma matéria-prima artificial cujos métodos de sínteses foram introduzidos em 1885 por Cowless e Cowless e em 1892 por Acheson^[84]. Existem dois tipos, o carbetto de silício preto usado sobretudo em refratários, e o verde que é usado em abrasivos e elementos de aquecimento. O SiC (densidade de 3,22 g/cm³), possui coeficiente de expansão térmica relativamente baixo, alta condutividade térmica, excelente resistência a oxidação, alta resistência ao desgaste, e boa resistência ao choque térmico. Em atmosfera redutora decompõe na temperatura de 2000°C ou acima sem fundir. Em atmosfera oxidante, começa a oxidar por volta de 800°C e a taxa de oxidação é acelerada com o aumento da temperatura.

Na Tabela 2 são apresentadas as matérias-primas utilizadas nesse trabalho e as respectivas análises químicas.

Tabela 2 – Análise Química das matérias-primas.

Elementos	Sílica Eletrofundida (*)	Microssílica (*)	SiC	Aluminato de Cálcio (*)	Sulfato de Bário
P.F.			0,35		0,28
SiO ₂	99,69	92,92		0,41	17,36
Al ₂ O ₃	0,11	0,24	0,25	68,69	0,58
Fe ₂ O ₃	0,02	0,36	0,13	0,05	0,26
TiO ₂	0,002	0,02	0,04	0,006	0,002
CaO	0,002	0,04	0,02	29,39	0,023
MgO	0,05	0,12		0,34	
K ₂ O	0,002	0,02		0,007	0,13
Na ₂ O		0,02		0,36	-
P ₂ O ₅		0,06		0,04	
ZrO ₂		6,05			
BaSO ₄					80,41
Si+SiO ₂			4,04		
SiC			94,8		

(*) Base calcinada P.F. = Perda ao fogo

Nas latas de alumínio, a tampa e os anéis utilizados para abrir a tampa são fabricados com a liga 5182. Esta é uma liga da série 5000, que contém o Mg como elemento de liga principal e incluem os tipos Al-Mg e Al-Mg-Mn. Elas são muito mais resistentes que as da série 3000 (Mn como elemento principal) e possuem boa resistência à corrosão, são fáceis

de soldar e de conformar. São usadas principalmente em folhas ou placas mas podem ser obtidas por extrusão embora sejam menos flexíveis que as da série 6000 (até 1% de Mg-Si). A liga 5182 foi projetada para a fabricação de latas de bebida com tampas fáceis de abrir que exigem um máximo de resistência para assegurar uma menor espessura a um baixo custo^{[85][86]}.

Na Tabela 3 é apresentada a composição típica da liga 5182 utilizada no ensaio de “cup test” deste trabalho^[87].

Tabela 3 – Composição típica da liga 5182 em porcentagem por peso.

Elemento	Mg	Mn	Fe	Zn	Si	Cu	Ti	Cr	Al
% em peso	4,0-5,0	0,20-0,50	≤0,35	≤0,25	≤0,20	≤0,15	≤0,10	≤0,10	restante

4.2 Processamento

4.2.1 Preparação das amostras

Foram feitas quatro composições de um concreto a base de sílica eletrofundida e preparadas cinco amostras para o ensaio de “cup test”. As composições dos concretos foram preparadas usando agregados (> 200 mesh) de sílica eletrofundida e matriz (< 200 mesh) constituída de sílica eletrofundida, aditivos não-molhantes (Barita ou SiC), microssílica e cimento de aluminato de cálcio.

A composição granulométrica foi preparada seguindo o modelo de distribuição de Andreasen (X), com coeficiente de distribuição (q) = 0,36 e diâmetro da maior partícula (D_L) = 4,76 mm^{[80][88][89][90]}.

$$CPFT = (D_p/D_L)^q \times 100 \quad (10)$$

onde,

- CPFT = porcentagem acumulada de partículas menores que o diâmetro D;
- q = coeficiente de distribuição;
- D_L = diâmetro da maior partícula;
- D_p = diâmetro da partícula.

Na Tabela 4 são apresentadas as composições das cinco amostras.

Tabela 4. Componentes químicos das cinco amostras de concretos estudadas em porcentagem por peso.

Composição	Amostras				
	1	2	3	4	5
Matéria-prima	%	%	%	%	%
Cimento Aluminato de Cálcio	3	3	3	3	3
Microsílica	11	11	11	11	11
Sílica Eletrofundida # 100MF	10	10	10	10	10
Sílica Eletrofundida # 20 MF	15	15	15	15	15
Sílica Eletrofundida # 325 MF	15	11	9	15	5
Sílica Eletrofundida # 4/8	24	24	24	24	24
Sílica Eletrofundida # 8/20	22	22	22	22	22
Barita # 325	-	4	6	-	-
SiC #1200	-	-	-	-	10
Defloculante	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Água para Moldagem (%)	3,9	3,4	3,5	3,9	3,8

4.2.2 Mistura das matérias-primas e conformação dos corpos-de-prova

As matérias-primas e aditivos foram homogeneizados a seco em misturador tipo planetário por aproximadamente cinco minutos e em seguida foi adicionada a quantidade de água para poder ser conformado por vibração e misturado por mais 2 minutos. Os corpos-de-prova com dimensões de 114x114x73 mm³ foram conformados em mesa vibratória e, após cura por 24h, secos em estufa por 24h a 110°C. Após secagem, utilizando-se uma serra tipo copo, foram feitos furos cilíndricos na região central (114x114 mm) dos corpos-de-prova com dimensões de 50 mm de diâmetro por 50 mm de profundidade.

Foram preparados cinco corpos-de-prova para cada uma das amostras das diferentes composições para o ensaio de “*cup test*”.

A amostra 4 tem a mesma composição da amostra 1, mas com a aplicação de um recobrimento de BN de cerca de 0,5 mm de espessura na região de ataque, ou seja, no interior do orifício. O recobrimento foi diluído com água destilada até ter a consistência para poder ser aplicado por um pincel.

Na Figura 4.1, é mostrado um exemplo do corpo-de-prova utilizado, com o orifício cilíndrico na região central e o metal fundido e a Figura 4.2 mostra o recobrimento de BN, após o ensaio de “*cup test*” na amostra 4.



Figura 4.1 – Fotografia mostrando um corpo-de-prova, como exemplo, utilizado no “*cup test*”.

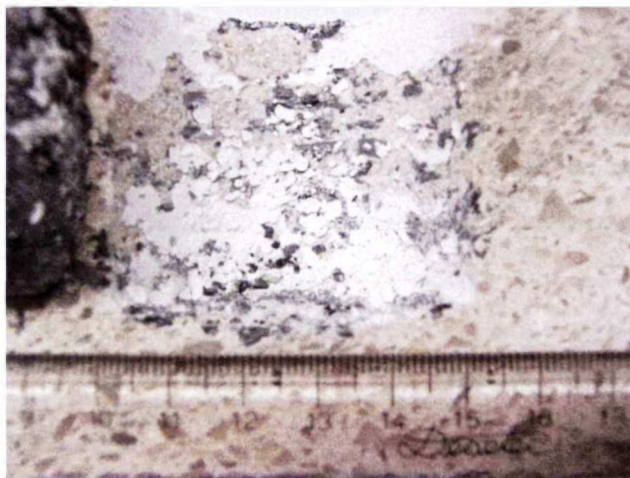


Figura 4.2 – Fotografia mostrando o recobrimento de BN na amostra 4 (Foto tirada após o ensaio de “*cup test*”).

4.2.3 Ensaio de “*cup test*”

O método de ensaio para o ataque do concreto refratário utilizado foi o “*cup test*”. O corpo-de-prova foi colocado em uma mufla e aquecido até 815°C. Paralelamente, foi colocado na mufla um cadinho refratário com recobrimento de BN. Após a mufla ter atingido a temperatura de 815°C, esperou-se cerca de 1 hora e meia para estabilizar a temperatura e, então, foi adicionado no cadinho cerca de 100 g da liga Al – 5%Mg. Após cerca de 30 minutos, a liga, já fundida, foi vertida no orifício do corpo-de-prova. O corpo-de-prova foi, então, mantido na mufla por 72 horas na temperatura de 815°C. Após este

período, o forno foi desligado e resfriado naturalmente. Os corpos-de-prova foram serrados na seção transversal para análise visual.

4.3 Caracterização

Após o ensaio de “*cup test*”, os corpos-de-prova foram caracterizados com respeito às fases presentes por difração de raios X, análises microestruturais utilizando as técnicas de microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Também foram realizados ensaios de determinação da área da zona reagida e ensaios de densidade, porosidade e absorção aparente dos corpos-de-prova utilizando a técnica de imersão.

4.3.1 Análise química quantitativa

A análise química quantitativa das matérias-primas foi realizada por espectrometria de fluorescência de raios X (PHILIPS 1400).

Quando uma fonte de excitação de raios X primário de um tubo de raios X colide com a amostra, os raios X podem ser absorvidos pelo átomo ou espalhados através do material. O processo em que os raios X são absorvidos pelo átomo transferindo toda sua energia para um elétron é chamado de “efeito fotoelétrico”. Durante este processo, se os raios X tem energia suficiente, elétrons são ejetados das camadas internas criando vacâncias. Estas vacâncias apresentam uma condição instável para o átomo. Assim que o átomo retorna para sua condição mais estável, elétrons da camada exterior são transferidos para a camada interior e no processo emitem um raio X secundário característico cuja energia é a diferença entre as duas energias de ligação das camadas correspondentes. O processo de emissões característico de raios X é chamado de fluorescência de raios X e por meio dele a composição química da amostra pode ser determinada. A intensidade da radiação fluorescente permite a determinação da concentração dos elementos na amostra. Em análises quantitativas, as intensidades são comparadas com padrões de composição conhecida. Análises usando fluorescência de raios X são chamadas de espectroscopia de fluorescência de raios X.

Na preparação das amostras, elas são pulverizadas em moinho de carbeto de tungstênio (Shatterbox) e fundidas ou prensadas em forma de discos.

4.3.2 Densidade Aparente, Porosidade Aparente e Absorção Aparente

As medidas de densidade, porosidade e absorção aparente foram realizadas pela técnica de imersão, baseada na lei de Arquimedes, na qual as amostras foram fervidas em água por 2 horas, conforme Norma ABNT 6220 maio/1997, Materiais refratários densos conformados – Determinação da densidade de massa aparente, porosidade aparente, absorção e densidade aparente da parte sólida.

Para a realização dessas medidas, a massa seca (M_S) foi medida antes do processo de fervura das amostras, conforme indicado pela norma. Já as massas imersa (M_I) e úmida (M_U) foram medidas após fervura das amostras em água.

Por meio das Equações 3.2 e 3.3 foi possível calcular, respectivamente, a densidade e porosidade aparentes das amostras.

$$DA = \frac{M_S}{(M_U - M_I)} \cdot \rho_L \quad (g/cm^3) \quad (11)$$

$$\%PA = \frac{(M_U - M_S)}{(M_U - M_I)} \times 100 \quad (12)$$

onde ρ_L é a densidade da água (a 25°C).

4.3.3 Análise por difração de raios X

A análise de difração de raios X (DRX) foi utilizada para identificar as fases presentes nas regiões atacadas (zonas reagidas), no metal assim como no refratário. Esta técnica de caracterização se baseia na lei de Bragg, que é dada pela Equação 14.

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (13)$$

onde, n é um número inteiro e positivo, λ é o comprimento de onda, d é a distância interplanar e θ é o ângulo de incidência do feixe de raios X.

O feixe de raios X ao incidir sobre um material promove a excitação dos átomos que o constituem, fazendo com que seus elétrons vibrem na mesma frequência do feixe incidente. A vibração destes elétrons causa a emissão de raios X em todas as direções. Porém, se os átomos estão dispostos em um reticulado cristalino com espaçamentos regulares (d) e se o feixe de raios X apresenta um comprimento de onda (λ) da ordem do tamanho destes espaçamentos, pode ocorrer tanto interferência construtiva como destrutiva dependendo do ângulo de incidência do feixe. Neste caso, a difração ou interferência

construtiva ocorrerá apenas quando a distância extra percorrida por cada feixe for um múltiplo inteiro (n) do comprimento de onda (λ). As fases presentes em um determinado material são identificadas com auxílio de difratogramas padrões (cartões JCPDS), por meio de comparação direta do espaçamento interplanar (d) e da intensidade relativa do feixe difratado.

Para a análise das regiões do metal nas amostras, estas foram cortadas utilizando-se disco diamantado em cortadora de alta velocidade de maneira a se obter uma área representativa e polida manualmente em lixa # 400. Para as demais regiões das amostras, foram pulverizadas em moinho de carbeto de tungstênio (Shatterbox).

A caracterização das amostras por difratometria de raios X foi realizada por meio de um difratômetro PHILIPS modelo XRG 3100 com tubo de cobre ($\lambda = 1,540598\text{Å}$). Os espectros de difração foram obtidos na faixa de 2θ de 6° a 73° , modo contínuo a $1^\circ/\text{min}$.

Os números dos cartões JCPDS utilizados na interpretação dos resultados foram: 24-1035 (BaSO_4), 4-0787 (Al), 10-173 (Al_2O_3), 21-1152 (MgAl_2O_4), 23-1036 (CA), 5-565 (Si), 29-1138 (SiC).

4.3.4 Determinação da Área da Zona Reagida

As imagens das seções transversais dos corpos-de-prova de “*cup test*” foram registradas com uma câmera fotográfica digital (Nikon, Coopix 4500). Estas imagens foram analisadas em um programa de análise de imagens (Leica, Qwin) para a determinação da área penetrada no ensaio de “*cup test*”.

4.3.5 Análise Microestrutural

Para a análise microestrutural, foi realizada a preparação ceramográfica das amostras. As amostras foram retiradas dos corpos-de-prova do “*cup test*” em uma cortadeira de alta rotação (Buehler, Isomet-2000) com disco de corte diamantado e embutidas com resina fenólica sob vácuo. Lâminas destas amostras foram retiradas por meio de corte, aplainadas em retificadora plana com rebolos diamantados e polidas em um equipamento semi-automático (Buehler, Ecomet 3), com suspensões aquosas de diamante de 45 a $1\ \mu\text{m}$ com acabamento realizado com sílica coloidal. Algumas amostras com superfície polida foram submetidas ao ataque químico com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH). A solução consistia de 0,65 g de NaOH diluído em 40 ml de água.

Microscopia ótica

Para a análise realizada por microscopia ótica usou-se um microscópio de luz refletida (MO, Leica, DMRXE) e um estereomicroscópico (EO, Wild Heerbrugg, MPS 11).

O microscópio de luz refletida é muitas vezes referido como microscópio de luz incidente ou metalúrgico, e é o método de escolha para imagens de amostras que permanecem opacas mesmo quando moídas a uma finura de 30 μm . Como a luz não passa através das amostras, ela é direcionada verticalmente através da objetiva do microscópio para a superfície da amostra e retorna para a objetiva do microscópio. As imagens podem ser registradas em câmeras fotográficas tradicionais ou como arquivos digitais para serem analisadas no computador. A ampliação da imagem é obtida pela refração da luz por meio de combinações de lentes, compreendendo objetiva e oculares.

Microscopia eletrônica de varredura

As análises morfológicas das microestruturas dos corpos foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV - JEOL, JSM 6300). Além disso, realizou-se microanálise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS, Noram) no MEV.

As imagens obtidas no MEV são geradas pela incidência de um feixe de elétrons colimado sobre a superfície do material a ser analisado. Esta incidência promove a excitação dos átomos do material, gerando a emissão de elétrons Auger, primários, secundários, retroespalhados e transmitidos, além de raios X e cátodo – luminescência. Os elétrons secundários e retroespalhados são capturados por um detetor que envia um sinal amplificado para um tubo de raios catódicos, nas quais são geradas as imagens de elétrons secundários ou de elétrons retroespalhados. Estas imagens podem ser obtidas por exposição a um filme fotográfico ou obtidas na forma digital. A análise química realizada com o EDS utiliza os raios X gerados pela incidência do feixe de elétrons, que são capturados por um detetor que envia o sinal para um programa de computador que gera um espectrograma de energia, o qual é comparado com um banco de dados, fornecendo os elementos químicos referentes aos espectros de energia obtidos.

Neste trabalho, as imagens das superfícies polidas foram obtidas por elétrons secundários e retroespalhados. As amostras analisadas foram recobertas com ouro por “sputtering”, para evitar o efeito de carregamento, que dificulta a obtenção de imagens.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos corpos-de-prova

Os corpos-de-prova das amostras foram caracterizados após tratamento térmico a 815°C por 72 horas com relação as suas propriedades físicas, difração de raios X e análise visual das amostras após ensaio de “cup test”.

5.1.1 Propriedades Físicas dos concretos

Na Tabela 5 são mostrados os resultados (média de três ensaios) de densidade, porosidade e absorção aparente das amostras de concreto refratário após tratamento térmico a 815°C por 72 horas.

Nas amostras 2 e 3, comparando com a amostra 1, substituiu-se a sílica eletrofundida pela barita na matriz e obteve-se uma pequena redução na água necessária para moldagem e aumento na densidade aparente. Os resultados de porosidade e absorção foram similares.

Pelos resultados obtidos na amostra 5, verificaram-se pequenas diferenças nos resultados obtidos com a substituição da sílica eletrofundida pelo SiC na matriz.

Aparentemente não houve problemas com o empacotamento granulométrico com a substituição das matérias-primas. Apesar da barita (densidade de 4,5 g/cm³) e o SiC (densidade de 3,22 g/cm³) serem matérias-primas com densidades superiores a da sílica eletrofundida (densidade de 2,20 g/cm³), o menor volume ocupado por estas matérias-primas na substituição não atrapalhou o empacotamento das partículas.

Tabela 5 – Resultados de densidade, porosidade e absorção aparente dos concretos após 815°C. Média para três ensaios.

Composição	1	2	3	4	5
Água para Moldagem (%)	3,9	3,4	3,5	3,9	3,8
Densidade aparente (g/cm ³)	2,00 (0,01)	2,04 (0,0)	2,04 (0,01)	2,00 (0,01)	2,05 (0,01)
Porosidade aparente (%)	6,0 (0,1)	6,0 (0,1)	6,0 (0,25)	6,0 (0,35)	6,5 (0,38)
Absorção aparente (%)	3,0 (0,06)	2,9 (0,06)	2,9 (0,12)	3,0 (0,17)	3,2 (0,21)

A Figura 5.1 mostra os difratogramas de raios X após tratamento térmico a 815°C por 72 horas das amostras.

A difração de raios X confirmou a presença do BaSO₄ nas Amostras 2 e 3 e de SiC na Amostra 5. A presença da sílica eletrofundida, por ser um material amorfo, é

confirmada pelas bandas largas no espectro em todas as amostras. A presença do cimento é confirmada pelos picos da fase $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (CA) em todas as amostras.

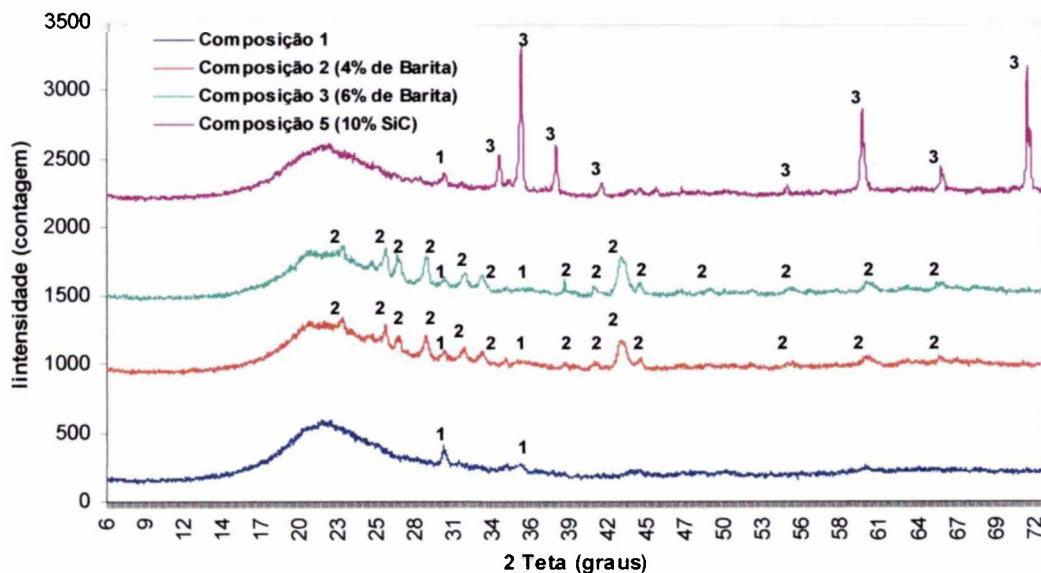


Figura 5.1 – Difractogramas de raios X das amostras após tratamento térmico a 815°C por 72 horas. 1 = $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 2 = BaSO_4 3 = SiC

5.1.2 Resultados Macroscópicos dos Ensaios de “cup-test”

Na Figura 5.2 é mostrada a seção transversal das amostras após ensaio do “cup test”. Na amostra 1, sem aditivo não-molhante, verificou-se a maior penetração pela liga de Al-5%Mg. O resultado da área da zona reagida, obtido por meio de um programa de análise de imagens (Qwin, Leica) (Tabela 6), foi muito superior em comparação às demais amostras.

Nas amostras 2 e 3, com adição de 4% e 6% de BaSO_4 , respectivamente, visualmente verificou-se serem similares. Porém, no cálculo da área da zona reagida, na amostra com 4% de BaSO_4 verificou-se um resultado, ligeiramente, melhor. Na amostra 5, com adição de 10% de SiC, é mostrado um comportamento similar à amostra 2.

Apesar da menor penetração da liga Al-5%Mg nas amostras 2, 3 e 5, foi observada uma pequena aderência do metal ao refratário.

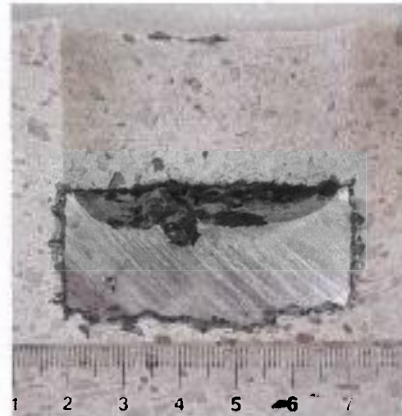
A amostra 4, na qual foi aplicado um recobrimento de BN, visualmente não se observou ataque do refratário. O resultado da área da zona reagida foi o menor em relação às outras amostras. Não houve aderência do metal no refratário, e após resfriamento, o metal foi retirado sem dificuldade do interior do orifício. Observou-se também nesta amostra um crescimento de “nódulos” cinzas escuros na superfície do banho da liga (Figura 5.2f).

Tabela 6 – Área reagida das amostras após ensaio de “cup test” a 815°C por 72 horas.

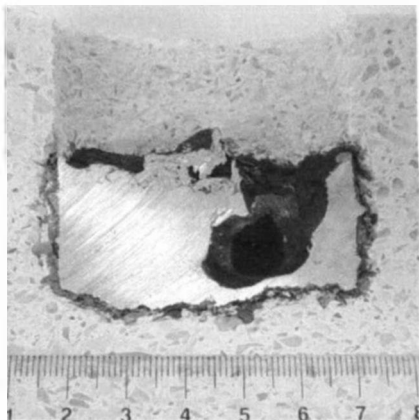
Amostra	Amostra 1. sem aditivo.	Amostra 2. 4% BaSO ₄	Amostra 3. 6% BaSO ₄	Amostra 4. recobrimento BN.	Amostra 5. 10% SiC.
Área reagida (mm ²)	609	165	208	9	169



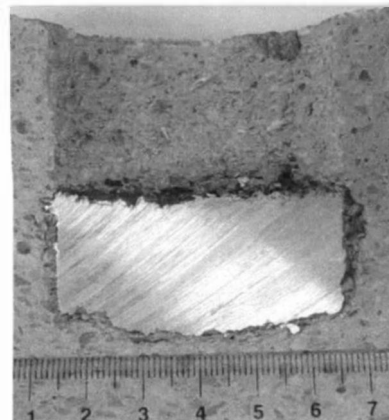
(a) Amostra 1. Amostra sem aditivo.



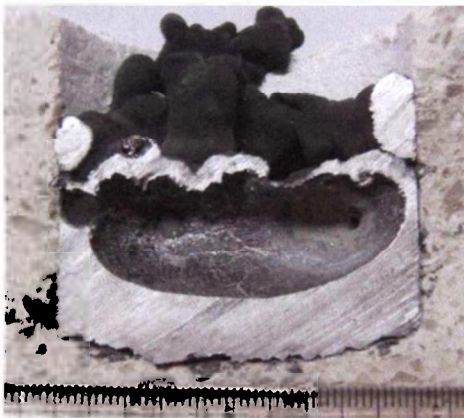
(b) Amostra 2. Com 4% de BaSO₄.



(c) Amostra 3. Com 6% de BaSO₄.



(d) Amostra 5. Com 10% de SiC.



(e) Amostra 4. Com recobrimento de BN.

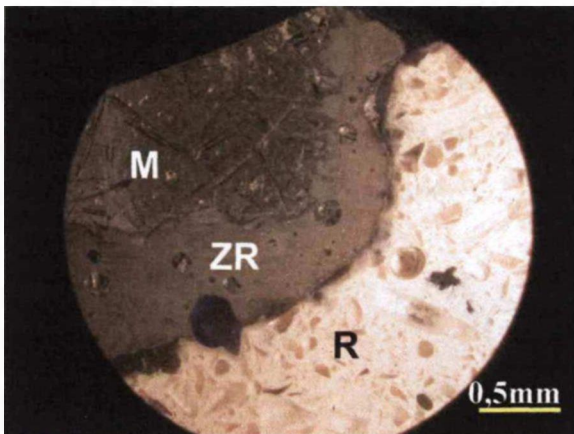


(f) Amostra 4. Com recobrimento de BN.

Figura 5.2 – Fotografias das seções transversais das amostras após ensaio de “cup test” a 815°C por 72 horas (a) a (e) e em (f) é mostrado a presença de “nódulos” escuros na superfície do banho da amostra 4 .

5.2 Características microestruturais da composição sem aditivo – Amostra 1

A Figura 5.3 mostra uma seção da amostra obtida por estereoscopia ótica após o ensaio de “cup test” na qual podemos observar três regiões distintas: refratário (R), zona reagida (ZR) e metal (M). Em cada uma destas regiões foi realizada difração de raios X, cujos resultados são mostrados na Figura 5.4.



M = Região do Metal
 ZR = Zona Reagida
 R = Refratário

Figura 5.3 – Fotografia obtida por estereomicroscopia ótica mostrando a seção do corpo-de-prova da amostra 1 após ensaio de “cup test”.

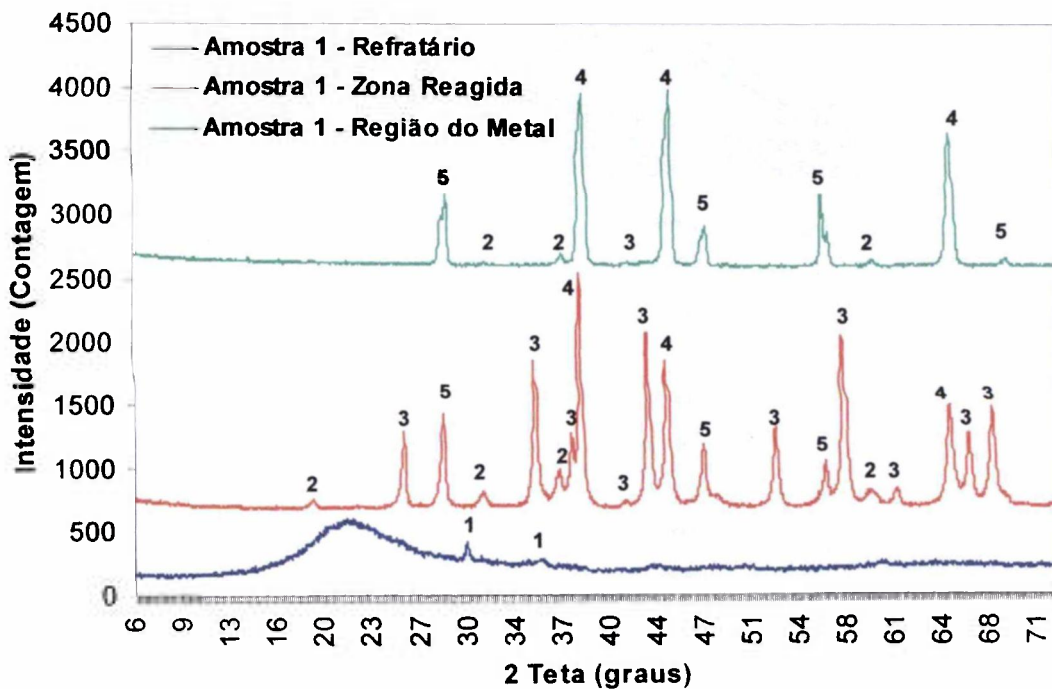
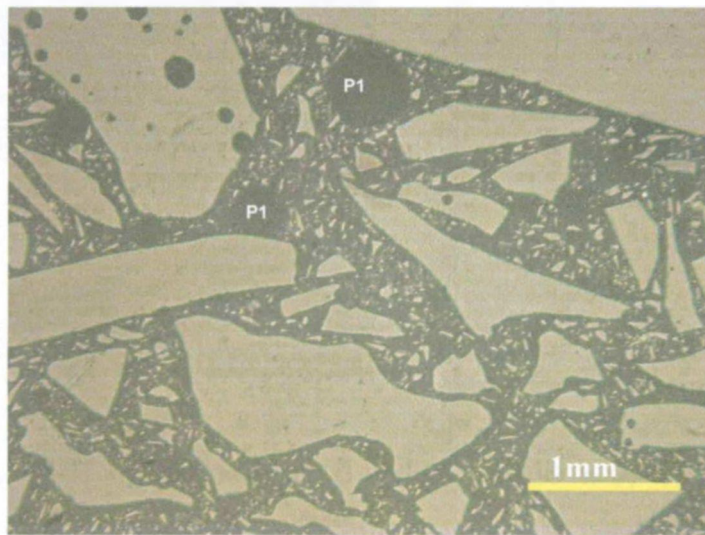


Figura 5.4 – Difração de raios X em cada região da amostra 1 após ensaio de “cup test”.

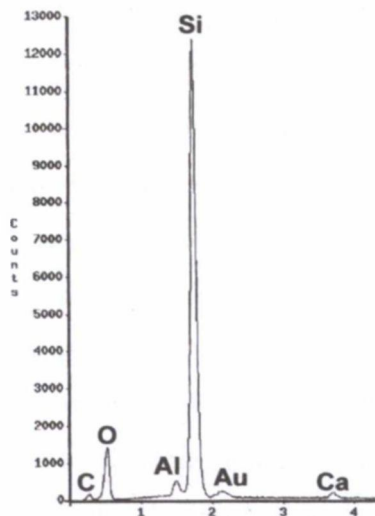
1 = $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 2 = MgAl_2O_4 3 = Al_2O_3 4 = Alumínio 5 = Silício

5.2.1 Região do Refratário (R)

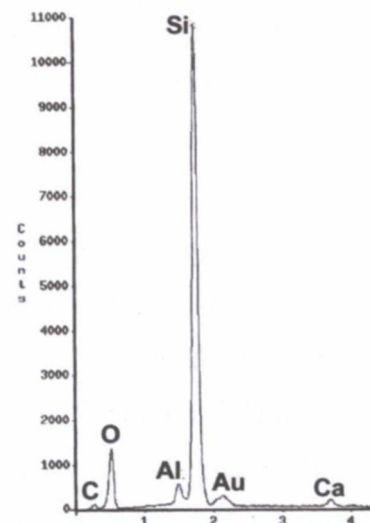
A Figura 5.5 mostra a região do refratário obtida por microscopia ótica da seção polida. A microestrutura do refratário apresenta poros circulares na matriz (indicado por P1 na figura 5.5) que são bolhas de ar em razão do processo de conformação por vibração. Podemos observar que os grãos de sílica apresentam-se alinhados ao plano de conformação do corpo-de-prova, possuem forma alongada e alguns possuem poros no seu interior. Os resultados da análise dispersiva (EDS), realizadas no refratário (Fig. 5.5b) e na matriz (Fig. 5.5c), mostraram a presença dos mesmos elementos. Os elementos Al e Ca são provenientes do cimento aluminato de cálcio.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.5 – Imagem da região do refratário (a) obtida por microscopia ótica da seção polida da amostra 1. Espectro de EDS geral do refratário (b) e da matriz do refratário (c).

5.2.2 Região do Metal (M)

A Figura 5.6 mostra a região da interface metal (M) e zona reagida (ZR) obtida por microscopia ótica da seção polida. Na análise por difração de raios X da região do metal (Figura 5.4) é mostrado a presença dos metais alumínio e silício e das fases espinélio e alumina. Na análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) realizada nesta região (Fig. 5.6b) verificou-se os mesmos elementos Al e Si, mais as presenças de Mn e Fe provenientes da liga de Al. Não foi detectada a presença de Mg mostrando que os 5% deste elemento presente na liga inicial Al-Mg foram consumidos durante o ensaio de “*cup test*”.

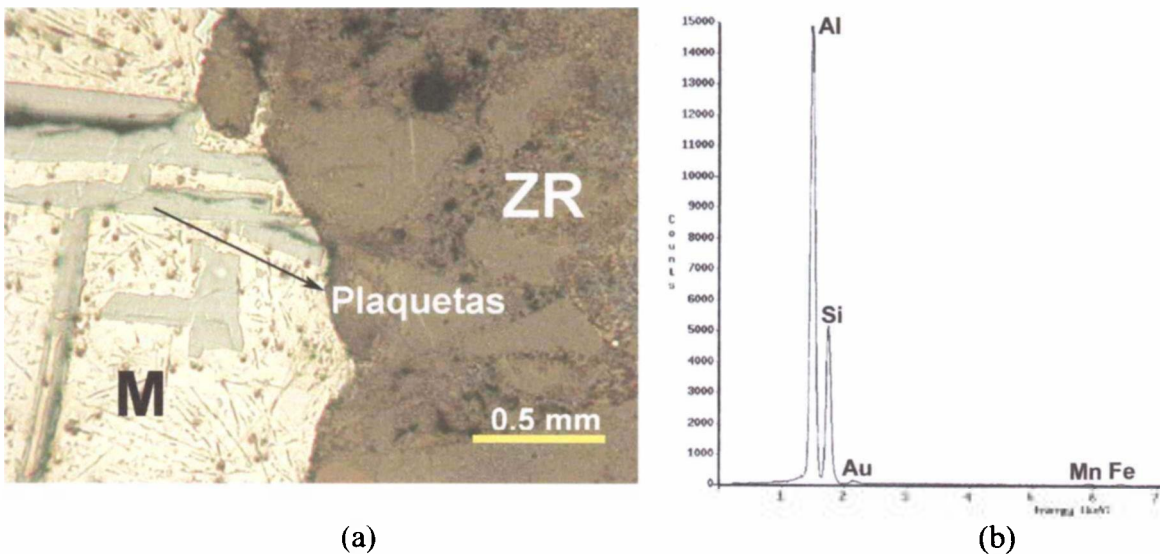


Figura 5.6 – Imagem da região do metal (a) obtida por microscopia ótica da seção polida da amostra 1 e espectro de EDS (b) da região do metal.

A Figura 5.7 mostra uma micrografia da região do metal em contato com a zona reagida obtida por microscopia eletrônica de varredura. Na região do metal podemos observar a presença de estruturas em forma de plaquetas. Na análise por EDS realizada nestas plaquetas, indicado pelo número 1 (Fig. 5.7b), é mostrado somente a presença do elemento Si e na região fora das plaquetas, indicados pelos números 7 e 8 (Fig. 5.7c), é mostrado a presença dos elementos Al e Si. Pelo diagrama de fase Al-Si (Figura 5.8), o alumínio é praticamente insolúvel no silício em qualquer temperatura. A presença das plaquetas grandes de Si e os resultados de difração de raios X (Figura 5.4) indicaram que a região trata-se de uma liga com composição hipereutética do sistema Al-Si, estando as plaquetas grandes de Si primário dispersas em uma matriz eutética contendo fases Al e Si. Como a composição da liga eutética deste sistema é Al-12%Si, o teor de Si na liga de Al após ensaio de “*cup test*” foi maior do que 12,6%. Este elevado teor de Si, ausente na liga inicial Al-5%Mg, foi proveniente da interação entre esta liga e o refratário de sílica. A

geração de Si metálico, junto com Al_2O_3 , é prevista pela reação de redução da SiO_2 pelo Al metálico (Equação 3). O Si gerado entra em solução no Al líquido e durante o resfriamento da liga metálica solidifica como partículas de Si.

É observada também a presença de outras estruturas de coloração mais claras na região do metal. A análise por EDS realizada na posição 2 da Fig. 5.7a mostra a presença dos elementos Al, Si, Fe e Mn (Fig. 5.7d). Em outra região mais clara, posição 5 na Fig. 5.7a, a análise por EDS mostra a presença dos elementos Zr, Al, Si e Ti (Fig. 5.7e).

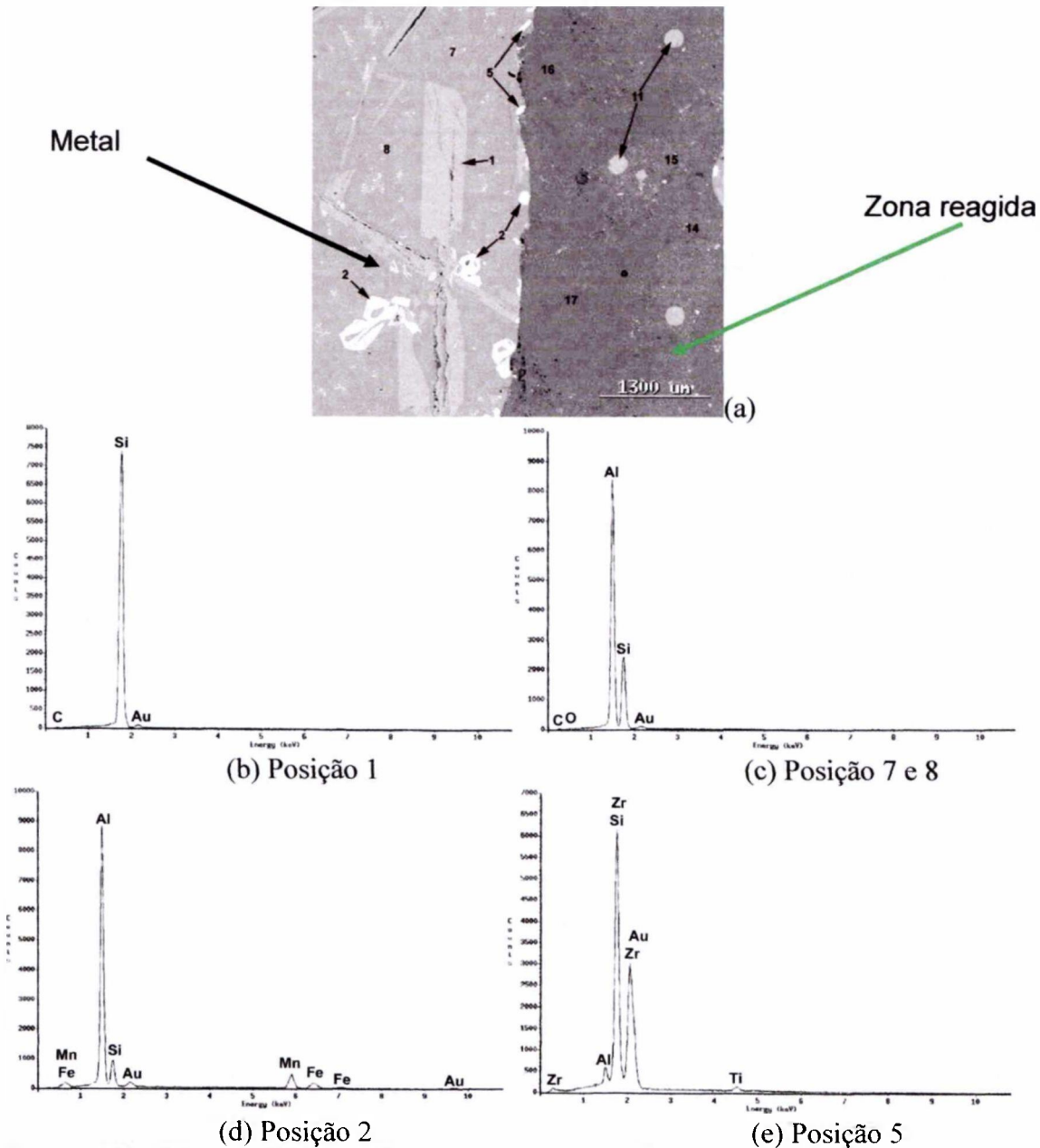


Figura 5.7 – Micrografia da região do metal em contato com a zona reagida da amostra 1 obtida por microscopia eletrônica de varredura (a) e espectros de EDS dos microconstituintes observados no metal: plaquetas de Si-1 (b), matriz eutética – 7 e 8 (c), e intermetálicos indicados em (a) com os números 2(d) e 5(e).

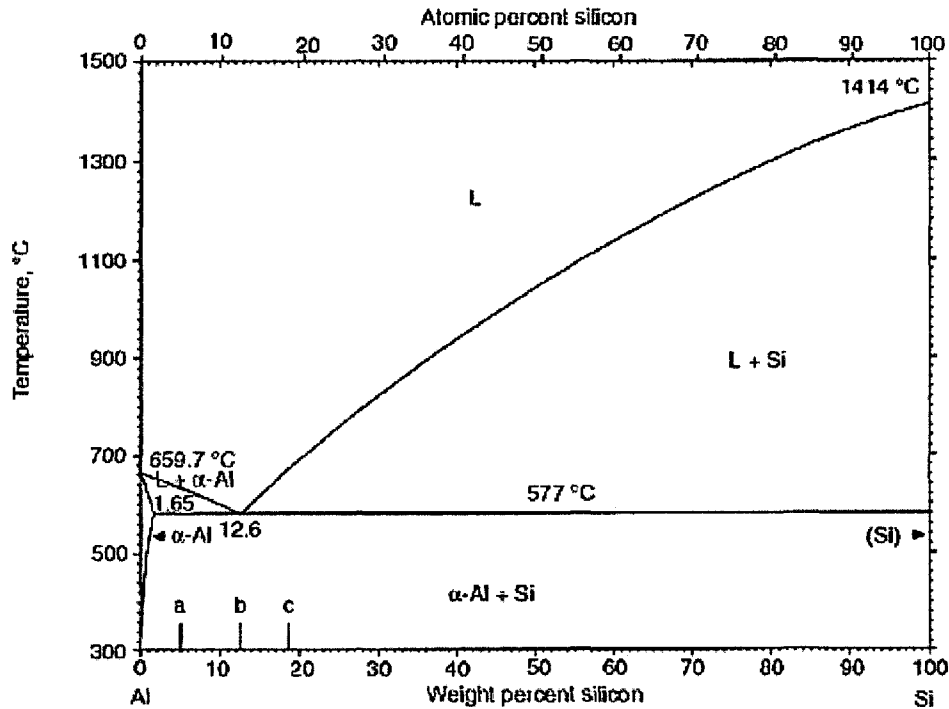


Figura 5.8 – Diagrama de Equilíbrio Al-Si [91].

5.2.3 Zona Reagida (ZR)

Na análise por difração de raios X da zona reagida (Figura 5.4) é mostrado a presença dos metais alumínio e silício e das fases coríndon (Al_2O_3) e espinélio (MgAl_2O_4).

Na figura 5.9 é mostrada uma micrografia da região do metal em contato com a zona reagida obtida por microscopia eletrônica de varredura. Pela microanálise química realizada nesta região, verificou-se a presença dos elementos oxigênio (O), magnésio (Mg), alumínio (Al) e silício (Si) (Fig. 5.9b).

Nesta micrografia, observa-se próximo ao metal uma região reagida com aparência de uma partícula alongada. A morfologia desta partícula é similar à dos grãos de sílica do refratário (Figura 5.5a). Provavelmente esta “partícula reagida” é um antigo grão de sílica, isto é um grão de sílica reagido. Na análise por EDS deste grão são mostrados a presença dos elementos oxigênio (O), magnésio (Mg), alumínio (Al) e silício (Si) (Fig. 5.9c), o que indica que o antigo grão de sílica do refratário foi reduzido a Al_2O_3 e espinélio e não houve mudança em sua morfologia.

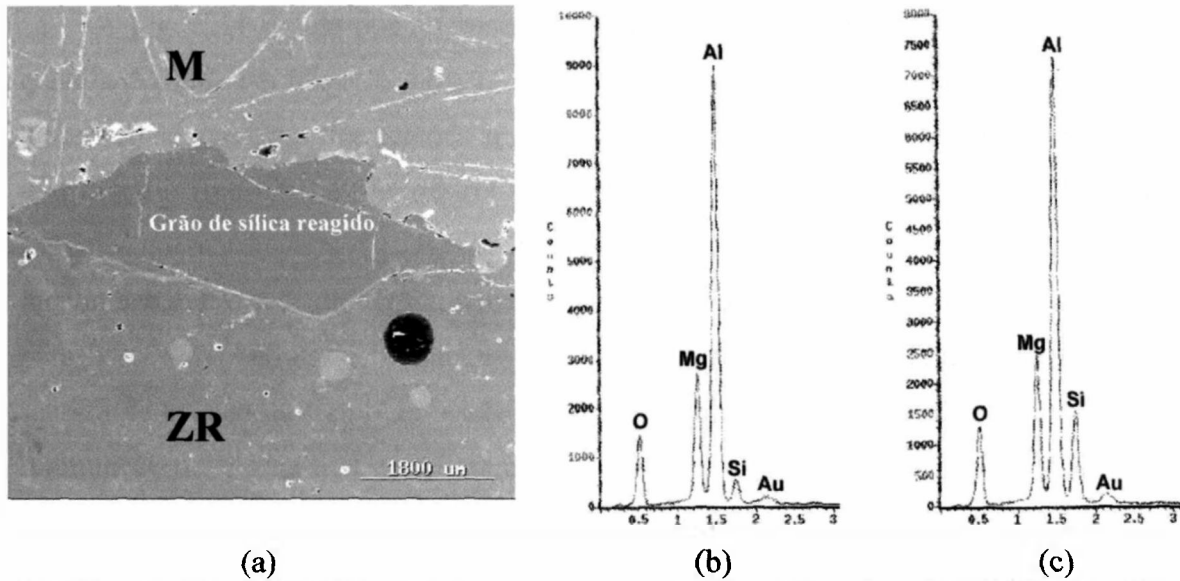


Figura 5.9 – Micrografia da região do metal em contato com a zona reagida da amostra 1 obtida por microscopia eletrônica de varredura (a) e espectros de EDS da zona reagida (b) e do grão de “sílica” (c).

Na Fig. 5.7, na região da zona reagida, as posições 16 e 17, próximas ao Metal, são também grãos de sílica reagidos. Na análise por EDS realizada nestas posições (Fig. 5.10a) são mostrados os mesmos elementos encontrados no EDS realizado no grão de sílica reagida da Fig. 5.9c. As posições 14 e 15 na zona reagida, mais distante do Metal, da Fig. 5.7 apresentam uma microestrutura diferenciada. Na análise por EDS realizada nessas posições (Fig. 5.10b) é mostrada também a presença dos elementos O, Mg, Al e Si. No grão de sílica reagido, posições 16 e 17, o pico do elemento Mg foi mais intenso que nas posições 14 e 15 e com o pico de Si ocorreu o contrário.

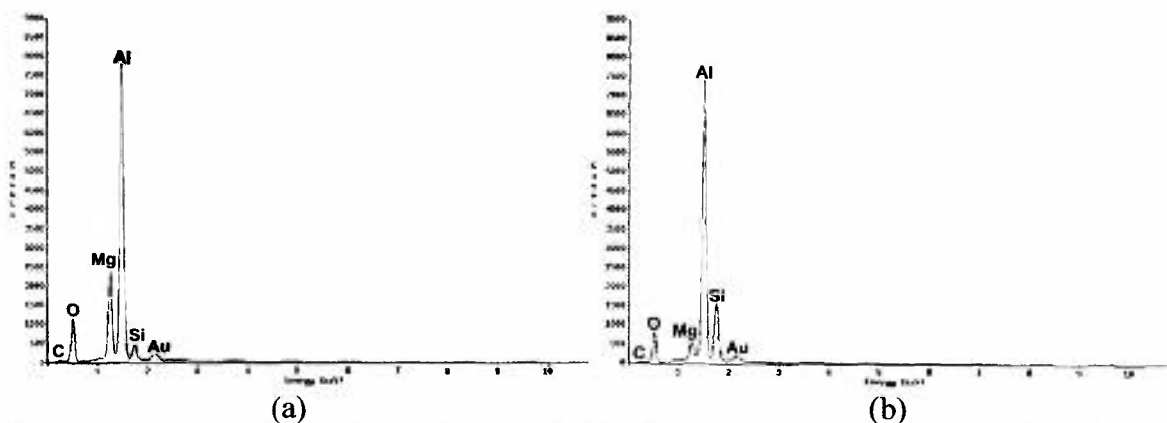


Figura 5.10 – Resultados das análises por EDS realizadas nas posições 16,17 (a) e 14 e 15 (b) da Figura 5.7a.

A Fig. 5.11 obtida por microscopia ótica da seção polida mostra a região da zona reagida dividida em três: C – próximo ao metal, B – no meio e A – próximo ao refratário. Observou-se que estas três regiões apresentaram microestruturas diferentes. Mais próxima ao refratário (letra A), a microestrutura foi mais grosseira, afinando em direção à região próxima ao metal (letra C). As análises por EDS, nessas regiões (Fig. 5.11b, c e d), mostraram que o teor de Mg na zona reagida diminuiu gradativamente do lado do metal para o lado do refratário, enquanto o teor de Si aumentou gradativamente no mesmo sentido de avanço da frente de reação. A diminuição de Mg deve estar relacionada com a diminuição de Mg na liga de Al enquanto o aumento de Si deve estar relacionado com a maior distância da liga de Al (região do metal). A presença do gradiente de Si indica que a difusão deste elemento até a região do metal é relativamente lenta.

Na zona reagida verificaram-se regiões aproximadamente esféricas indicadas com PI na micrografia da Fig. 5.11a, preenchidas por Si metálico ou pela liga Al-Si. Na maior região indicada com PI na Fig. 5.11a é observado plaquetas primárias de Si em matriz eutética Al-Si, além da presença de um poro residual (região escura). As regiões esféricas (PI) provavelmente são antigos poros esféricos presentes no refratário (regiões indicadas com P1 na Fig. 5.5a) que foram preenchidos (infiltrados) pelo metal líquido.

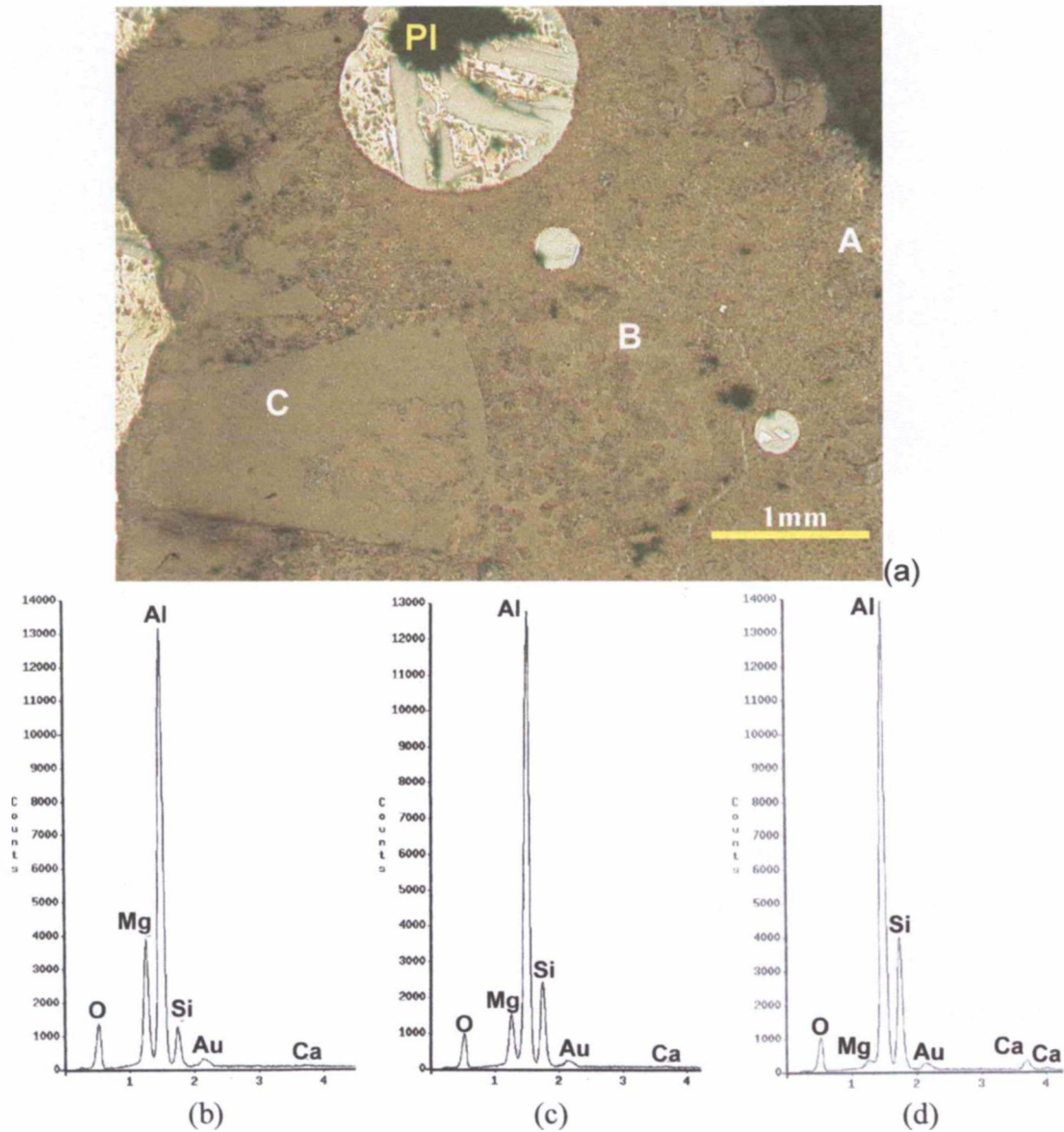


Figura 5.11 – Fotografia obtida por microscopia ótica da seção polida da Zona Reagida da amostra 1 mostrando três regiões: C – próximo ao metal (EDS Fig. 5.11b), B – no centro (EDS Fig. 5.11c) e A – próximo ao refratário (EDS Fig. 5.11d).

Na Figura 5.12a é apresentada uma micrografia ótica da ZR próxima ao metal e a Figura 5.12b uma micrografia obtida por MEV de uma região do interior de um antigo grão (agregado) de sílica localizado próximo à região do metal. Na antiga matriz do refratário (Figura 5.12a) verificou-se uma microestrutura mais grosseira do que a da região do antigo grão de sílica (Figura 5.12b). Esta diferença de “textura” resulta no contraste no qual se distingue os antigos agregados na ZR próxima ao metal (Figuras 5.9a, 5.11a e 5.12a).

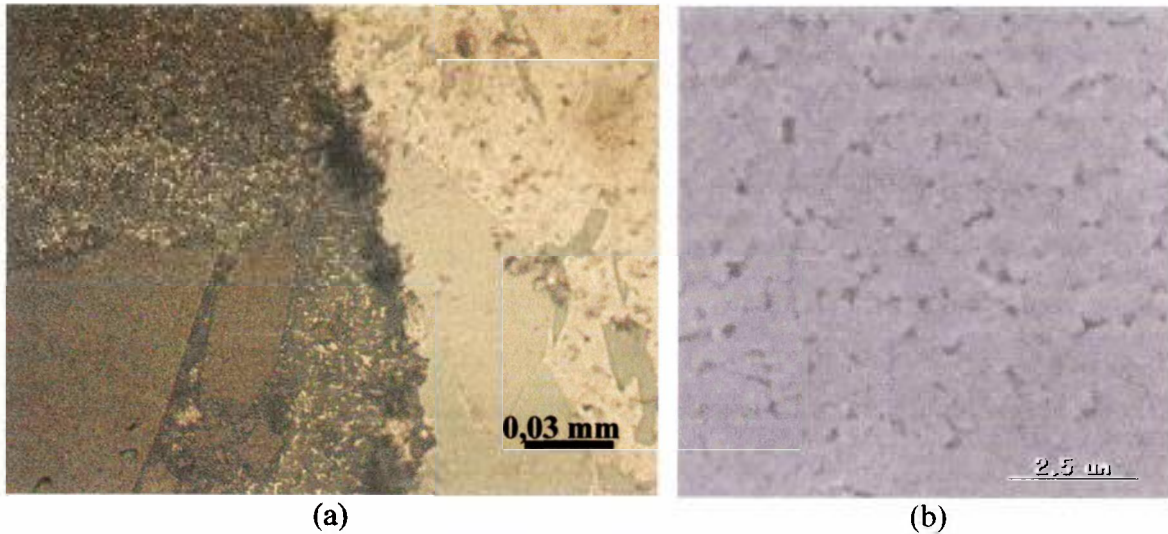


Figura 5.12 – Zona reagida junto à região do metal, MO (a), e detalhe de um antigo agregado de sílica, MEV-SEI (b). Em (b) a amostra foi atacada com solução de NaOH que dissolveu a região de Al metálico.

A Figura 5.13a obtida por microscopia ótica da seção polida mostra um grão de sílica parcialmente reagido na interface zona reagida com o refratário. Na zona reagida, o refratário atacado pelo alumínio aparece como um material compósito, com grãos finos de alumina e/ou espinelho envolvidos por uma rede metálica (fases Al e Si) interconectada como mostra a Figura 5.13b. Na ZR próximo ao refratário (Figura 5.13a) não se observou distinção entre os antigos agregados e a antiga matriz do refratário e a microestrutura foi mais homogênea e mais grosseira do que a microestrutura próxima do metal (Figura 5.12a).

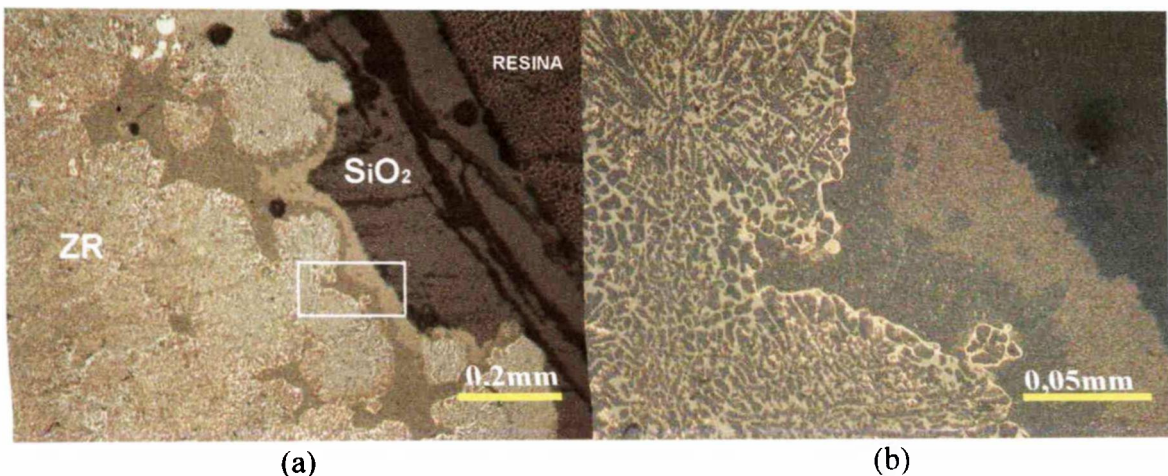


Figura 5.13 – Zona Reagida junto ao refratário da amostra 1. Em (b) é mostrado o detalhe ampliado indicado com o retângulo em (a).

A Fig. 5.14 mostra uma micrografia da rede interconectada da zona reagida obtida por microscopia eletrônica de varredura. Na microanálise química realizada na posição 1 é mostrada a presença sobretudo de Al seguido de Si e com pequenas frações de Mn e Fe, indicando ser uma região de liga de Al. Na Posição 2, pela microanálise química verificou-se especialmente Al seguido de Mg e O com traços de Si e Ca, indicando ser uma região espinélio. Na posição 3, na microanálise química é mostrada a presença sobretudo de Si e Zr seguidos de Al e traços de O, Mg e Ti, indicando ser uma região intermetálica rica em Si e Zr. Na posição 4, pela microanálise química verificou-se sobretudo Al seguido de O e traço de Si, indicando ser uma região de alumina.

A rede interconectada de fase metálica é uma das características do ataque da sílica por ligas de Al e possibilita que o Al líquido avance continuamente sobre os agregados e a matriz de sílica.

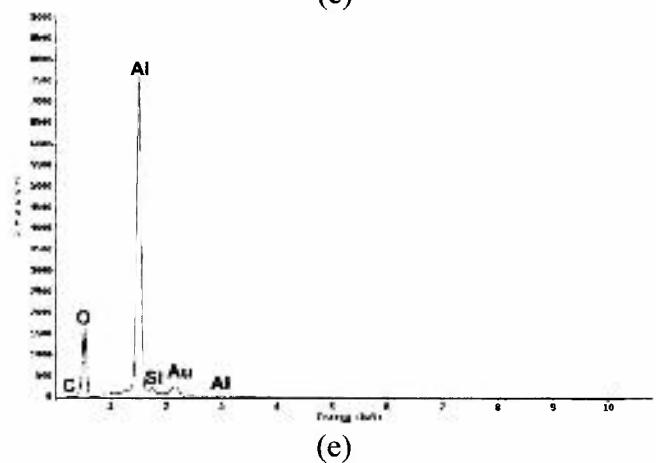
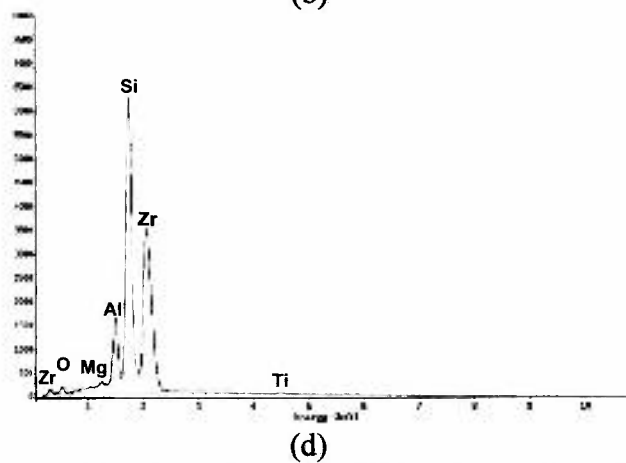
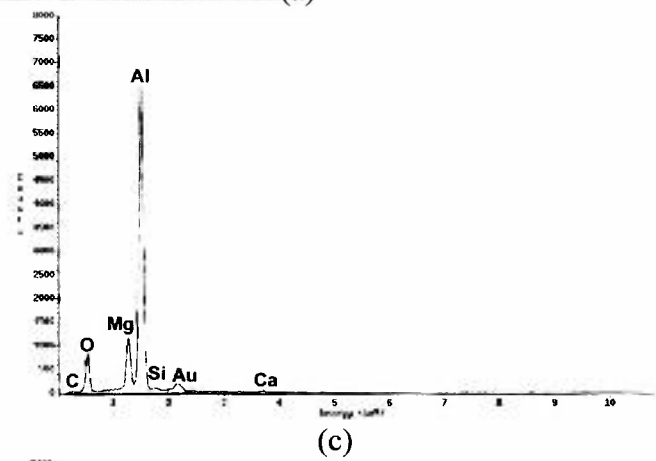
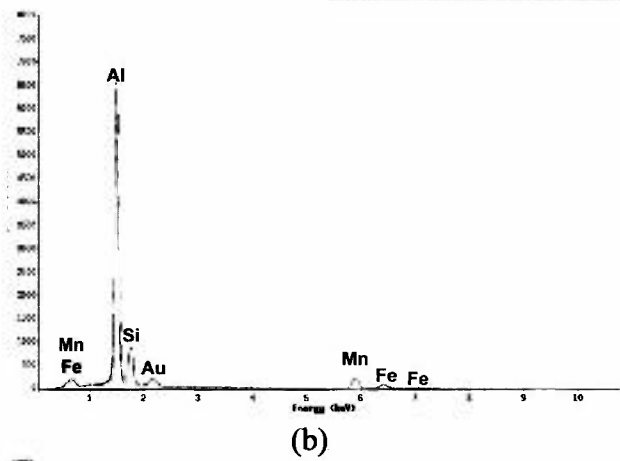
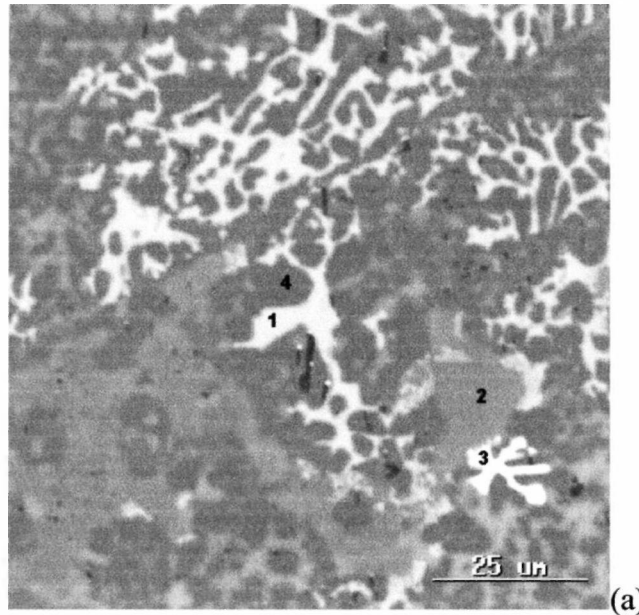


Figura 5.14 – Micrografia da rede interconectada da zona reagida da amostra 1 obtida por microscopia eletrônica de varredura (a) e espectros de EDS da Posição 1 (b), Posição 2 (c), Posição 3 (d) e Posição 4 (e).

Na Figura 5.15a é mostrado uma micrografia da zona reagida (ZR) da amostra 1, junto ao Refratário (R), obtida por elétrons secundários e na Figura 5.15b é mostrado a

mesma região, obtida por elétrons retroespalhados. Na análise por EDS desta região é mostrada a presença dos elementos Al, Mg, Si, O, Ca, e C e as imagens das Figuras 5.15c a h são as imagens de mapeamento de raios X destes elementos. O carbono foi proveniente da resina de embutimento infiltrada na trinca próxima à interface da zona reagida com o refratário (Figura 5.15h). Observou-se nas Figuras 5.15a e 5.15b que a trinca passou por um poro do refratário. A trinca percorreu em particular no refratário, próximo à interface com a ZR. Um pouco acima do poro interceptado pela trinca, há uma região do refratário que ficou do lado esquerdo da trinca (Figura 5.15b). A região do metal está no lado esquerdo das micrografias da Figura 5.15.

Pelas imagens de mapeamento de raios X observou-se que do lado do refratário há uma predominância de Si (Figura 5.15e) e O (Figura 5.15f) como esperado. Si também foi observado na ZR e as regiões com alta concentração de Si (Figura 5.15e) são Si metálico infiltrado nos antigos poros do refratário. O oxigênio esteve mais concentrado no refratário, pois na ZR, além de alumina e espinélio, havia Al e Si metálicos. Note que nos antigos poros do refratário infiltrado por Si ou liga Al-Si, praticamente não há oxigênio (Figura 5.15f). Observou-se que na ZR próximo à região do metal havia alta concentração de Mg (Figura 5.15d), além de Al (Figura 5.15c) e O (Figura 5.15f), e o baixo teor de Si (Figura 5.15e). Esta região com alto teor de Mg, provavelmente, é constituída sobretudo de espinélio além das fases metálicas Al e Si. Concentrações de Mg também foram observados próximo à frente de reação da ZR (Figura 5.15d). O Al foi detectado sobretudo na ZR (Figura 5.15c). Na região próxima ao metal, na qual havia muito Mg, a concentração de Al foi menor do que na área remanescente da ZR. Considerando que a concentração de Mg foi baixa e a de Al foi alta nesta área remanescente da ZR (Figura 5.15d), infere-se que ela era constituída especialmente de alumina, além das fases metálicas Al e Si. Pequenas regiões de Ca foram observadas no refratário e na ZR próxima ao refratário (Figura 5.15g). Estas regiões provavelmente são do cimento de aluminato de cálcio usado no refratário. Como as partículas só foram observadas próximo à frente de reação, provavelmente as partículas de aluminato de cálcio foram dissolvidas na liga de Al e o Ca foi redistribuído no metal fundido durante o ensaio de “*cup test*”. A ausência da fase CA na zona reagida (Figura 5.4) corrobora esta assertiva.

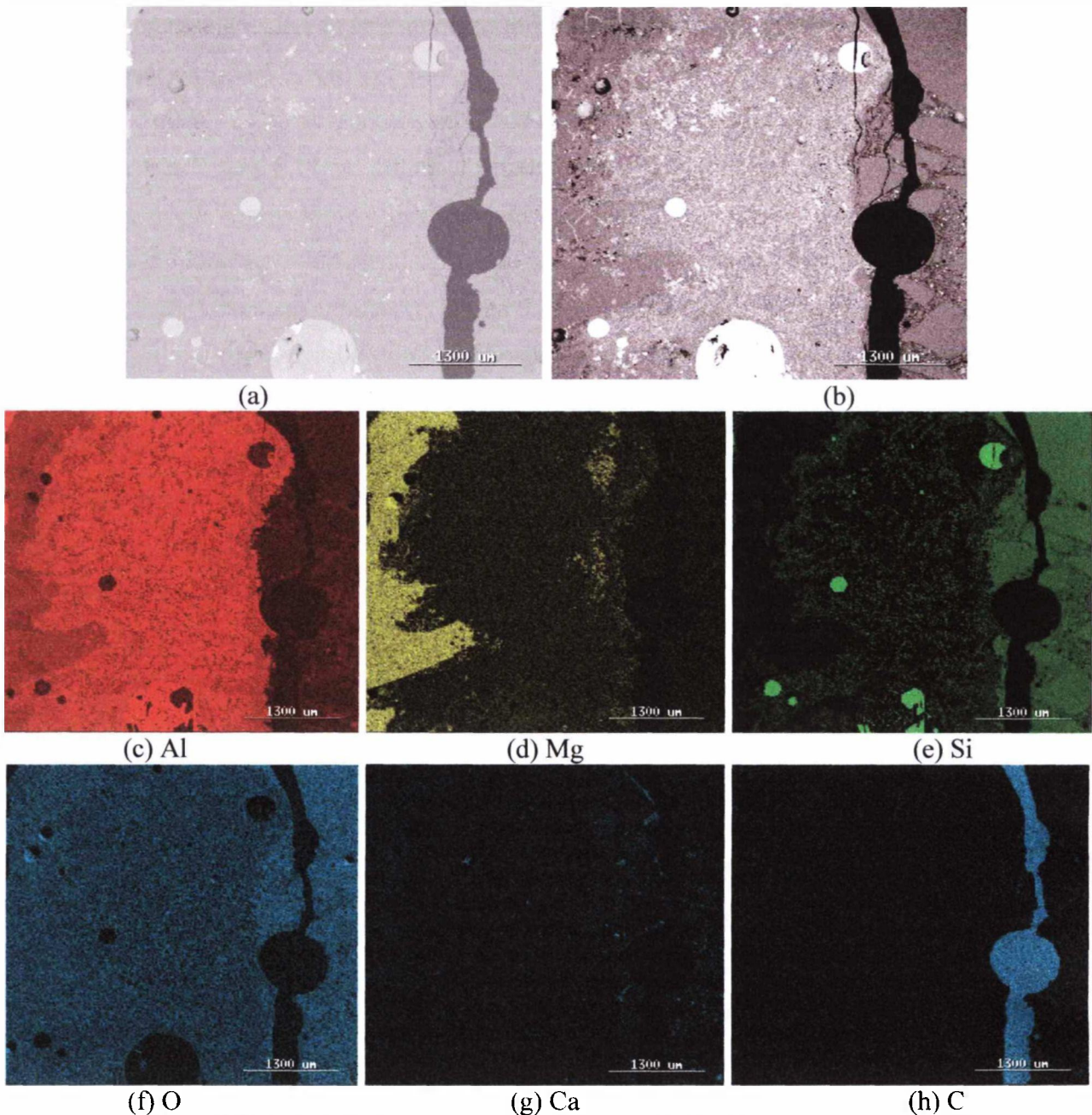


Figura 5.15 – (a) Micrografia da zona reagida junto ao Refratário da amostra 1 obtido por elétrons secundários. (b) Obtida por elétrons retroespalhados.

Mapeamento de raios X: (c)-Al , (d)-Mg, (e)-Si, (f)-O, (g)-Ca, (h)-C

Na Figura 5.16a é mostrado uma micrografia da zona reagida (ZR), junto ao Refratário (R) de região diferente da anterior (Figura 5.14), obtida por elétrons secundários e na Figura 5.16b é mostrada a mesma região, obtida por elétrons retroespalhados. Na análise por EDS desta região é mostrada a presença dos elementos Al, Si, Mg, O, Ca e C e as imagens das Figuras 5.16c a h são as imagens de mapeamento de raios X destes elementos da parte superior da micrografia observada na Figura 5.16a. O C foi proveniente

especialmente da resina de embutimento infiltrada na trinca próxima à interface entre a ZR e o refratário (Figura 5.16h).

Em geral, as observações quanto aos mapeamentos elementares foram similares às descritas na Figura 5.14. A principal diferença está relacionada com a frente de reação próxima a um agregado de sílica parcialmente reagido observado no lado esquerdo da trinca. Ao redor deste agregado observou-se uma camada com alta concentração de Ca (Figura 5.16g), contendo ainda Al (Figura 5.16c), Mg (Figura 5.16e) e O (Figura 5.16f). A origem da alta concentração de Ca não está clara, mas pode ter sido decorrente de uma região do refratário com uma maior fração de partículas de cimento de aluminato de cálcio. A camada com alta concentração de Ca sugere que a frente de reação segregou e concentrou Ca ao redor do agregado de sílica. Como a frente de reação nesta região com alta concentração de Ca está mais atrasada do que as regiões adjacentes (Figura 5.16b), infere-se que a camada com alto teor de Ca protegeu o agregado de sílica e retardou o processo de ataque pela liga de Al.

Características adicionais referentes ao ataque do refratário de sílica, sem aditivo, pela liga Al-5%Mg são:

- i) o ataque que leva à formação do compósito alumina-espinelio-Al-Si preserva a forma macroscópica da superfície do refratário (Figuras 5.3 e 5.7a), isto é não causa desagregação ou erosão do material do refratário;
- ii) o compósito formado é relativamente denso com pouca porosidade residual, pois a liga de Al infiltra não apenas os poros esféricos causados por bolhas de ar, mas também os vãos (poros) entre as partículas da matriz do refratário;
- iii) a região atacada (compósito metal-cerâmica) aparentemente apresenta propriedades mecânicas superiores ao do refratário, pois a fratura próxima à interface geralmente foi observada no lado do refratário (Figura 5.14b e 5.16b). As trincas observadas nas Figuras 5.14b e 5.16b podem ter sido formadas durante o resfriamento após ensaio “cup test” e/ou durante a etapa de corte da amostra. Em ambos os casos, entretanto, a causa da fratura foi decorrente da diferença de coeficiente de expansão térmica entre o compósito e o refratário, indicando um possível mecanismo de falha por lascamento que pode ocorrer durante a aplicação do refratário;
- iv) embora fora do escopo deste trabalho, as características da zona reagida sugerem que compósitos metal-cerâmica podem ser preparados a partir de concretos a base de sílica, apesar da sua porosidade inicial relativamente

alta. As rotas para produção destes compósitos geralmente utilizam blocos de sílica ou corpos sinterizados^[40].

Por isso, tem sido usada distância entre os amostras 1 e 3, para melhor do 4 a 6% de

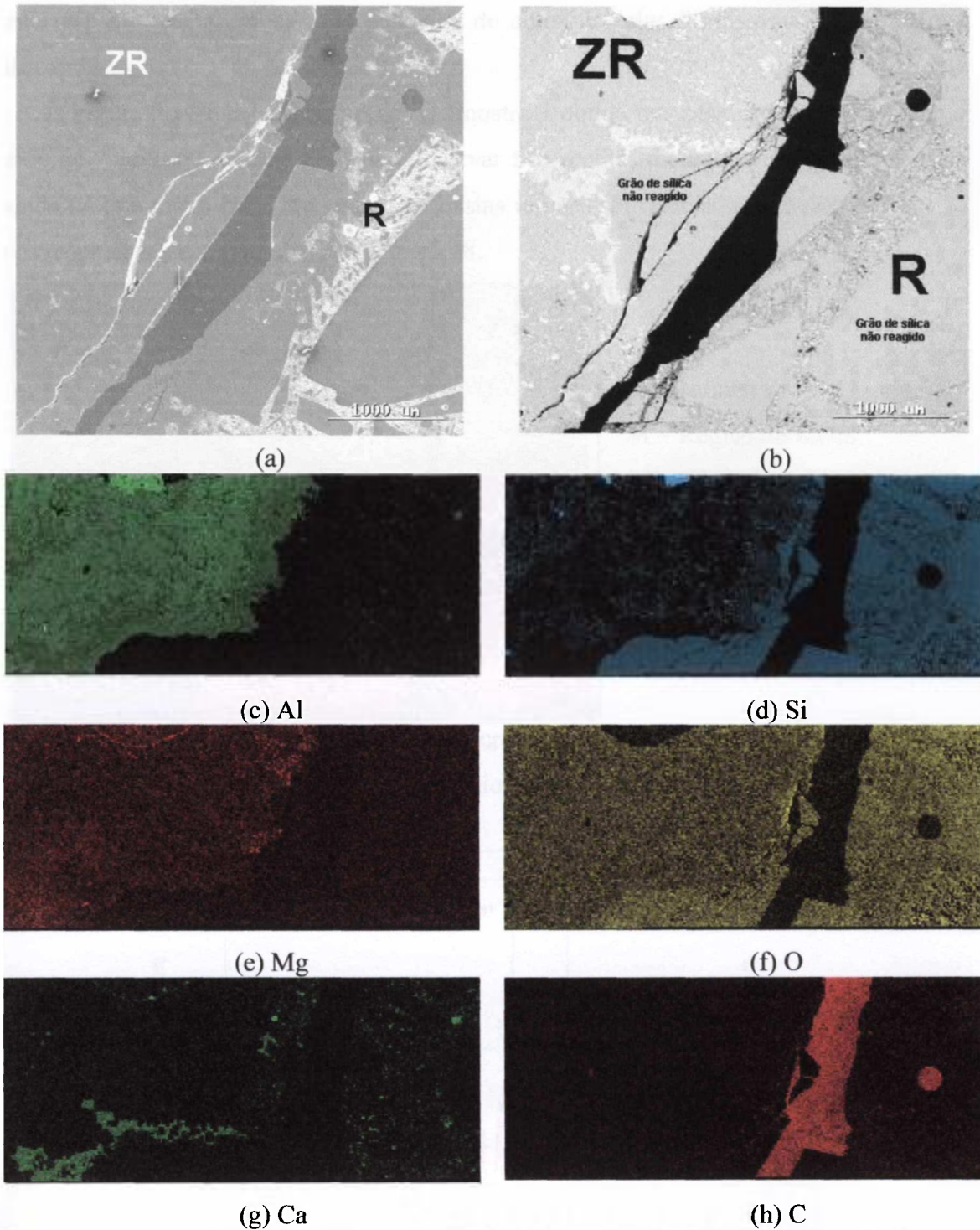


Figura 5.16 – (a) Micrografia da zona reagida junto ao Refratário obtido por elétrons secundários. (B) Obtida por elétrons retroespalhados. Mapeamento de raios X: (c) - Al , (d) - Si, (e) - Mg, (f) - O, (g) - Ca e (h) - C.

5.3 Características microestruturais das amostras com adições de 4% e 6% de Sulfato de bário (barita) — Amostras 2 e 3

Por não ter sido notada diferença entre as amostras 2 e 3, com adições de 4 e 6% de barita respectivamente, no ataque pela liga de alumínio, elas foram tratadas como uma única amostra.

A Figura 5.17 mostra uma seção da amostra 3 obtida por estereoscopia ótica após o ensaio de “*cup test*” na qual podemos observar três regiões distintas: refratário (R), zona reagida (ZR) e metal (M). Em cada uma destas regiões foi realizada difração de raios X, cujos resultados são mostrados na Figura 5.18.

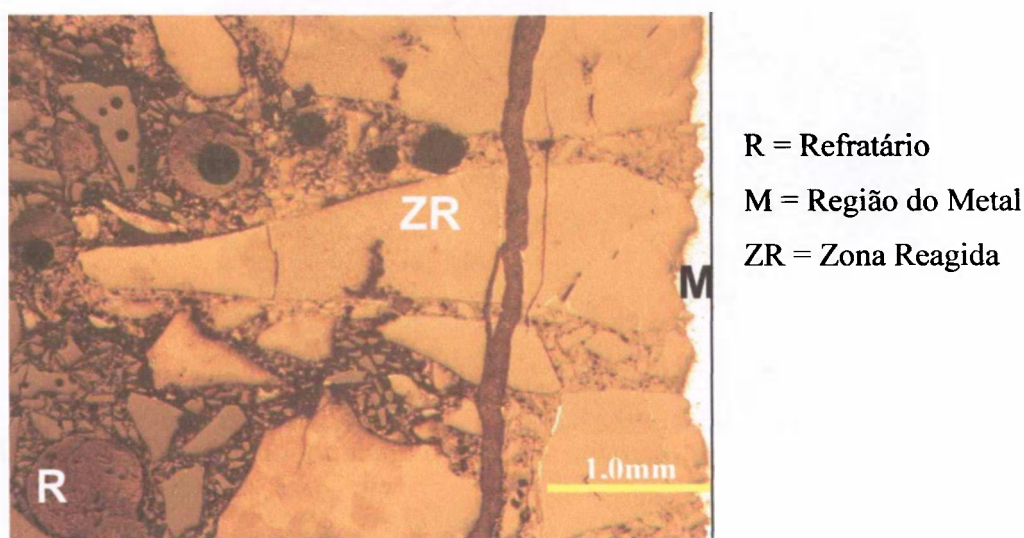


Figura 5.17 – Fotografia obtida por estereomicroscopia ótica mostrando a seção do corpo-de-prova da Amostra 3 após ensaio de “*cup test*”.

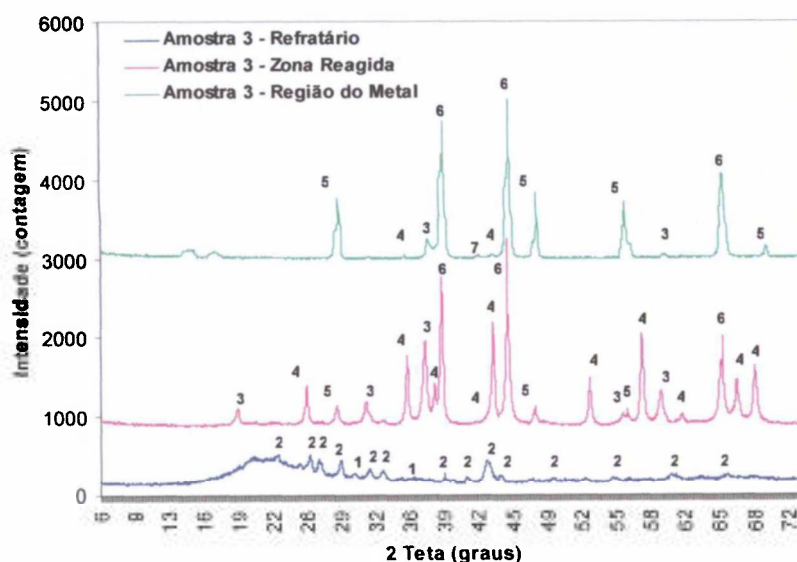


Figura 5.18 – Difração de raios X em cada região da Amostra 3 após ensaio de “*cup test*”.

1=CaO.Al₂O₃ 2=BaSO₄ 3=MgAl₂O₄ 4=Al₂O₃ 5=Si 6=Al 7=MgO

5.3.1 Região do Refratário (R)

A Figura 5.19 mostra a região do refratário obtida por microscopia ótica da seção polida. A microestrutura do refratário apresenta poros circulares na matriz (indicado por P na figura) provocado por bolhas de ar em razão do processo de conformação por vibração. Podemos observar que os grãos de sílica apresentam-se alinhados ao plano de conformação do corpo-de-prova, possuem forma alongada e alguns possuem poros no seu interior.

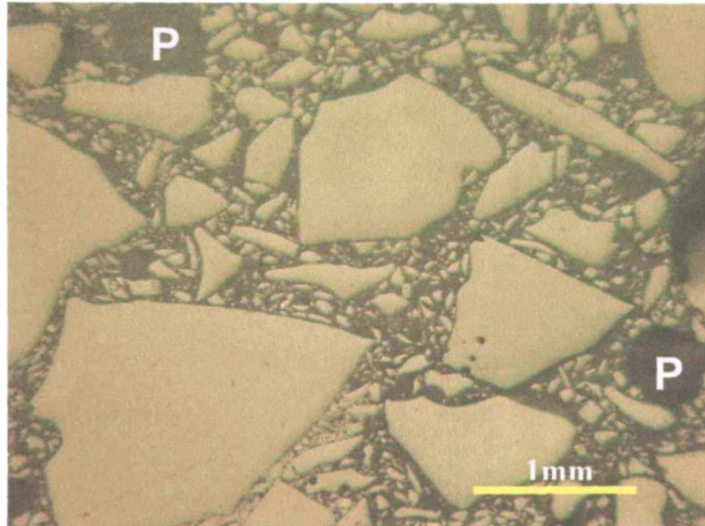


Figura 5.19 – Região do refratário obtida por microscopia ótica da seção polida.

A Figura 5.20a mostra uma micrografia da região do refratário obtida por elétrons secundários e a Figura 5.20b mostra a mesma região obtida elétrons retroespalhados. Pela imagem por elétrons retroespalhados nota-se na matriz do refratário a presença de partículas claras que não estavam presentes na amostra 1. Na análise por EDS realizada em uma partícula clara, Fig. 5.20d, verificou-se a presença dos elementos C, O, Ba e S indicando ser proveniente da barita. Na microanálise química realizada na matriz do refratário, Fig. 5.20c, verifico-se a presença dos elementos C, O, Ba, Al, Si, Ca e Fe. Os elementos Al e Ca são provenientes do cimento aluminato de cálcio.

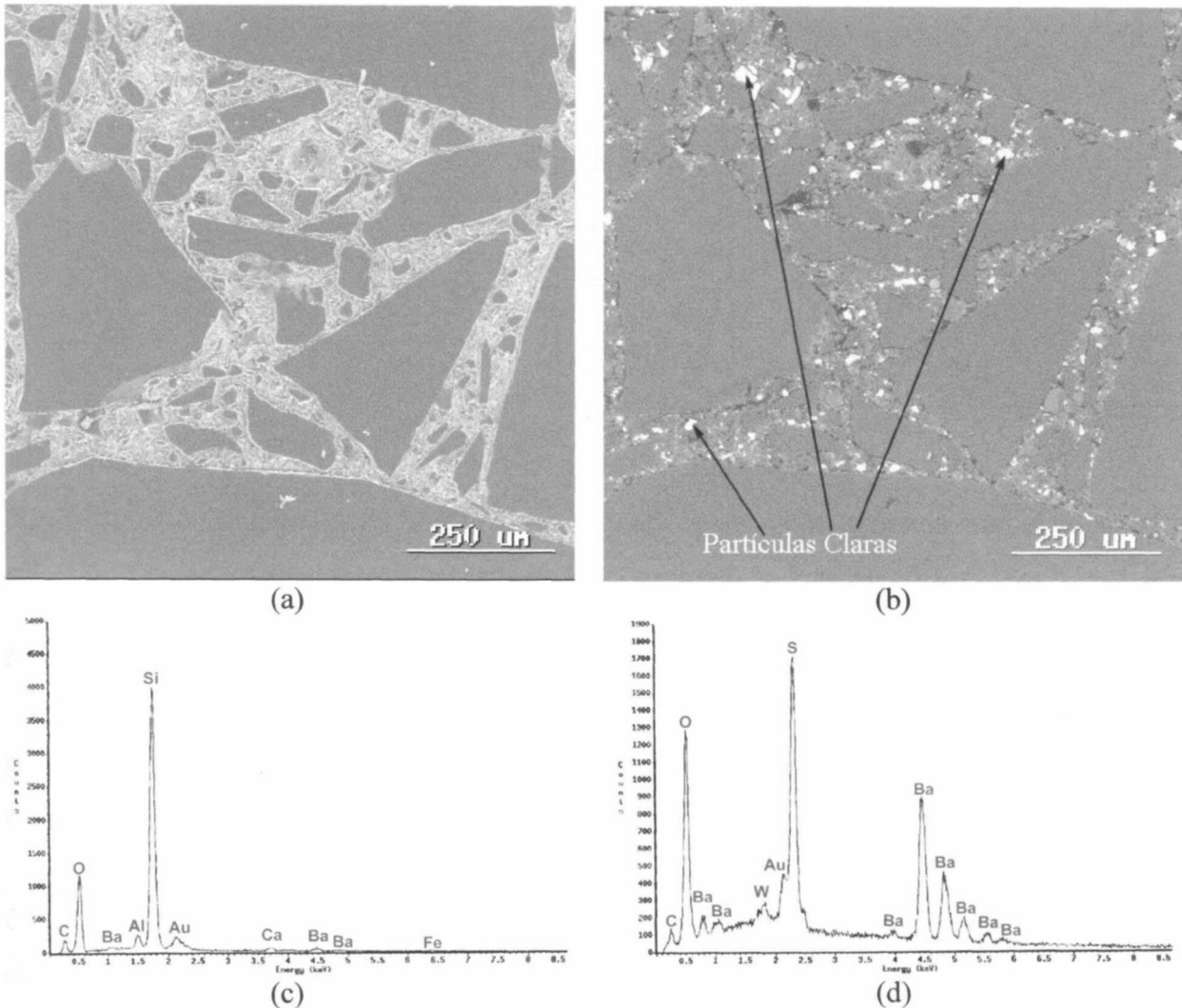


Figura 5.20 – Micrografia da região do refratário da amostra 3 obtida por elétrons secundários (a) e a mesma região obtida por elétrons retroespalhados (b). Espectro de EDS geral realizada na matriz do refratário, Figura (c) e em uma partícula clara, Figura (d).

A Figura 5.21a mostra uma micrografia da região do refratário da Figura 5.20 em maior aumento, obtido por elétrons retroespalhados.

Pela microanálise química realizada em uma partícula clara (indicado por 1 na Figura 5.21b) verificou-se os mesmos elementos encontrados na microanálise química realizada na partícula clara da Figura 5.20d, indicando ser a barita.

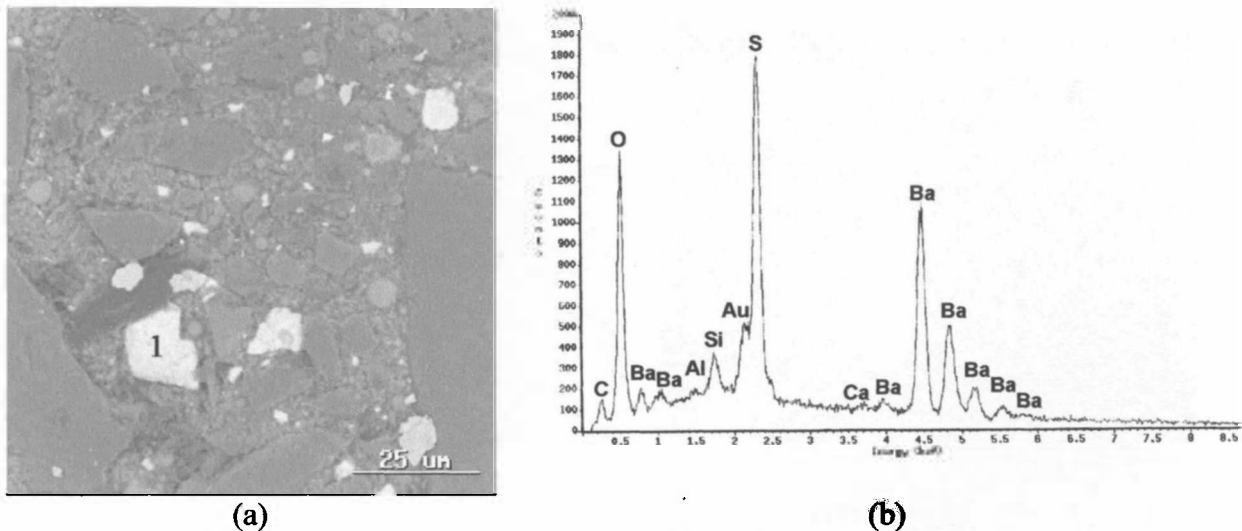


Figura 5.21 – Micrografia da região do refratário da amostra 3 obtida por elétrons retroespalhados (a) e espectro de EDS realizada na Posição 1(b).

5.3.2 Região do Metal (M)

Pela análise por difração de raios X da região do metal (Figura 5.18) verificou-se a presença dos metais alumínio e silício e das fases coríndon (Al_2O_3), espinélio (MgAl_2O_4) e MgO .

A Figura 5.22a mostra a região do metal (M) da amostra 3 obtida por microscopia ótica da seção polida. A Figura 5.22b mostra uma micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da região do metal da amostra 2 atacada com solução de NaOH . A solução de hidróxido de sódio (NaOH) lixiviou a fase metálica alumínio.

Na região do metal não se observa mais a presença de estruturas em forma de plaquetas, mas em forma de dendritas. Pelo diagrama de fase Al-Si (Figura 5.8), e os resultados de difração de raios X (Figura 5.18) a presença destas dendritas indicam que se trata de uma liga com composição hipoeutética do sistema Al-Si, estando as dendritas de Al separadas por um eutético fino Al-Si. Assim não é formado Si primário, mas Alfa primário. Uma vez que a composição da liga eutética é Al-12,6%Si, o teor de Si na liga de Al após ensaio de “*cup test*” foi menor do que 12,6%. Este menor teor de Si, em comparação ao encontrado na amostra 1, sem adição de barita, mostra que o ataque pela liga de alumínio no refratário foi menor nas amostras 2 e 3, com adição de barita, ou seja, o Si gerado na redução da SiO_2 pelo Al metálico, conforme a Equação 3, foi menor nas amostras com adição de barita.

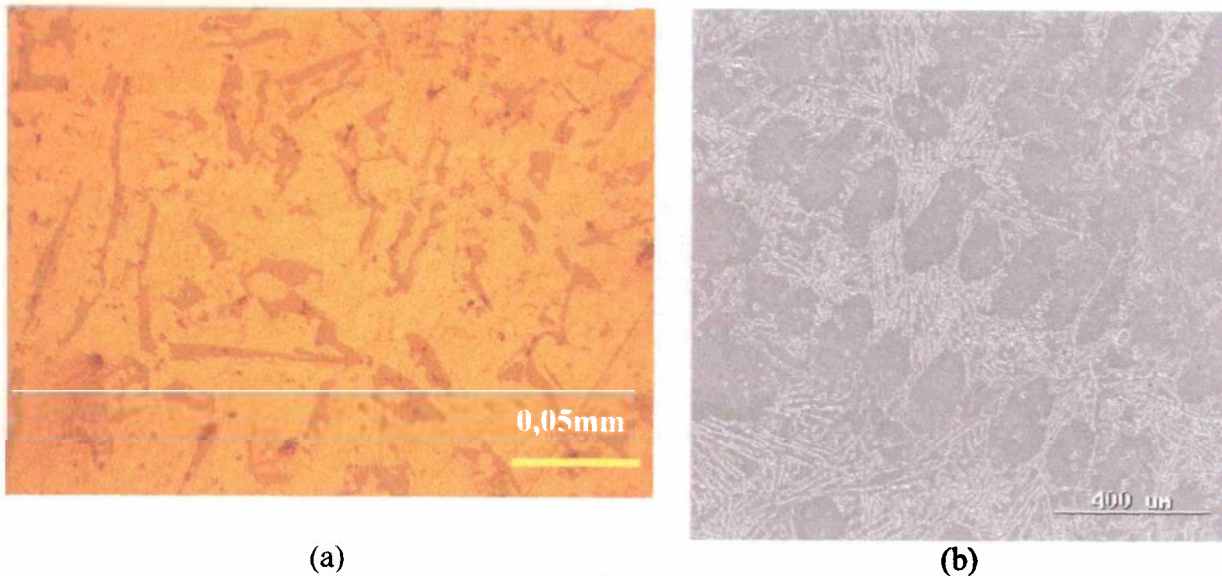


Figura 5.22 – Imagem da região do metal obtida por microscopia ótica da seção polida da amostra 3 (a) e imagem da região do metal obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra 2 (b) mostrando no metal as dendritas de Al separadas por um eutético fino Al-Si. Em (b) a amostra foi atacada com solução de NaOH que dissolveu a região de Al metálico.

5.3.3 Zona Reagida (ZR)

Pela análise por difração de raios X da zona reagida (Figura 5.18) verificou-se a presença dos metais alumínio e silício e das fases coríndon (Al_2O_3) e espinélio ($MgAl_2O_4$).

A zona reagida das amostras 2 (com 4% de $BaSO_4$) e 3 (com 6% de $BaSO_4$) foram muito menores que a zona reagida da amostra 1 (sem aditivo) como mostra a Figura 4.1.

A Figura 5.23a, obtida por microscopia ótica da seção polida, mostra a região da zona reagida entre o refratário e a região do metal da amostra 2. Pode-se observar, entre as duas regiões, a existência de grãos com morfologia similar aos grãos de sílica usados como agregados no refratário (Figura 5.20a) apresentando a mesma microestrutura mostrada na amostra 1 (Figura 5.11). Pelos resultados encontrados na difração de raios X (Figura 5.18), provavelmente estes seriam grãos de sílica do refratário que foram reduzidos a Al_2O_3 e espinélio sem mudança em sua morfologia.

Na Figura 5.23a nota-se uma fina camada na zona reagida próxima ao metal na qual tanto a matriz como os agregados do refratário foram atacados. Após esta camada, a matriz já não é tão atacada, mas os agregados maiores são atacados. Isto pode significar que a matriz está retardando o ataque pela liga de Al.

Na Figura 5.23b é mostrado o grão de sílica reagido identificado na Figura 5.23a em maior aumento para mostrar a rede de canais interconectados dentro do grão. Através desta rede metálica (fases Al e Si) de canais o Al líquido avança reduzindo o grão de SiO_2 .

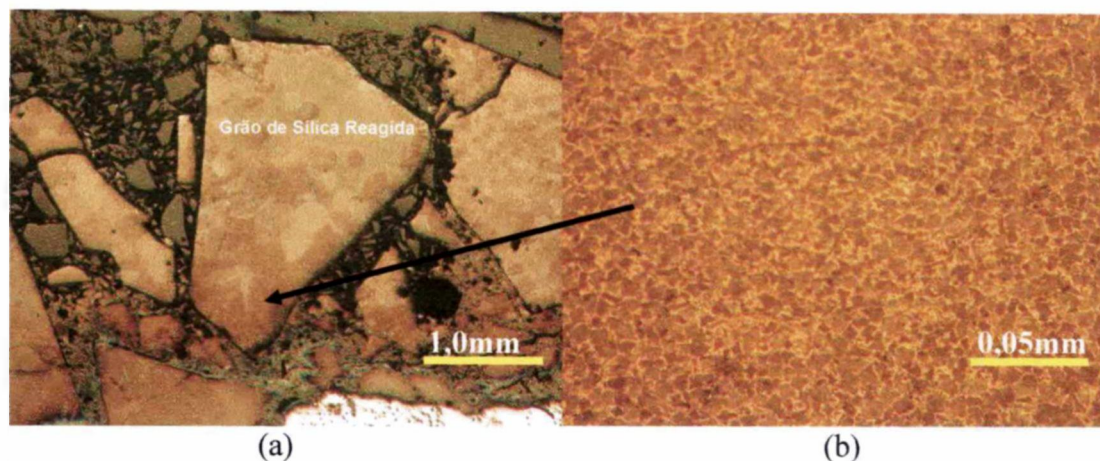


Figura 5.23 –. Microscopia ótica da seção polida da zona reagida entre o refratário e a região do metal da amostra 2 mostrando a presença de grãos de sílica reagido (a) e em (b) maior aumento para mostrar a rede de canais interconectados.

A Figura 5.24a mostra uma micrografia da zona reagida da amostra 3 obtida por elétrons secundários e a Figura 5.24b mostra a mesma região, obtida por elétrons retroespalhados. No lado direito da micrografia está o refratário e no lado esquerdo a região do metal. Na análise por EDS desta região verificou-se a presença dos elementos Al, Mg, Si, O, Ba, S e Ca e as imagens das Figuras 5.24c a h são as imagens de mapeamento de raios X destes elementos.

Podemos dividir a micrografia em duas regiões; lado direito que está próximo ao refratário e no qual a sílica não foi atacada, e lado esquerdo que está próximo ao metal em que a sílica foi atacada. Próximo ao refratário há predominância dos elementos Si (Figura 5.24e) e O (Figura 5.24f) mostrando que nesta região a SiO_2 não foi reduzida pela liga de Al. É observado nos grãos reagidos de sílica “veios” com somente a presença do elemento Si (Figura 5.24e), indicando tratar-se de Si metálico como também alguns “veios” com a presença somente do elemento Al (Figura 5.24c) indicando ser Al metálico. Estes “veios” são a rede de canais interconectados das fases Al e Si. Também nota-se nos grãos reagidos de sílica a presença conjunta dos elementos Al (Figura 5.24c), O (Figura 5.24f) e em menor proporção o elemento Mg (Figura 5.24d) indicando uma pequena formação de espinélio e uma maior formação do composto $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$. O elemento Ca (Figura 5.24i) aparece junto com Al (Figura 5.24c) e O (Figura 5.24f), podendo ser proveniente do cimento de aluminato de cálcio usado no refratário e que não foi atacado pela liga de Al.

Os elementos Ba (Figura 5.24g), S (Figura 5.24h) e O (Figura 5.24f), provenientes da barita (BaSO_4), aparecem juntos e na matriz do refratário e aparentemente não reagiram com a liga de Al. O Mg (Figura 5.24d) também é observado no lado esquerdo inferior, próximo à região do metal formando espinélio.

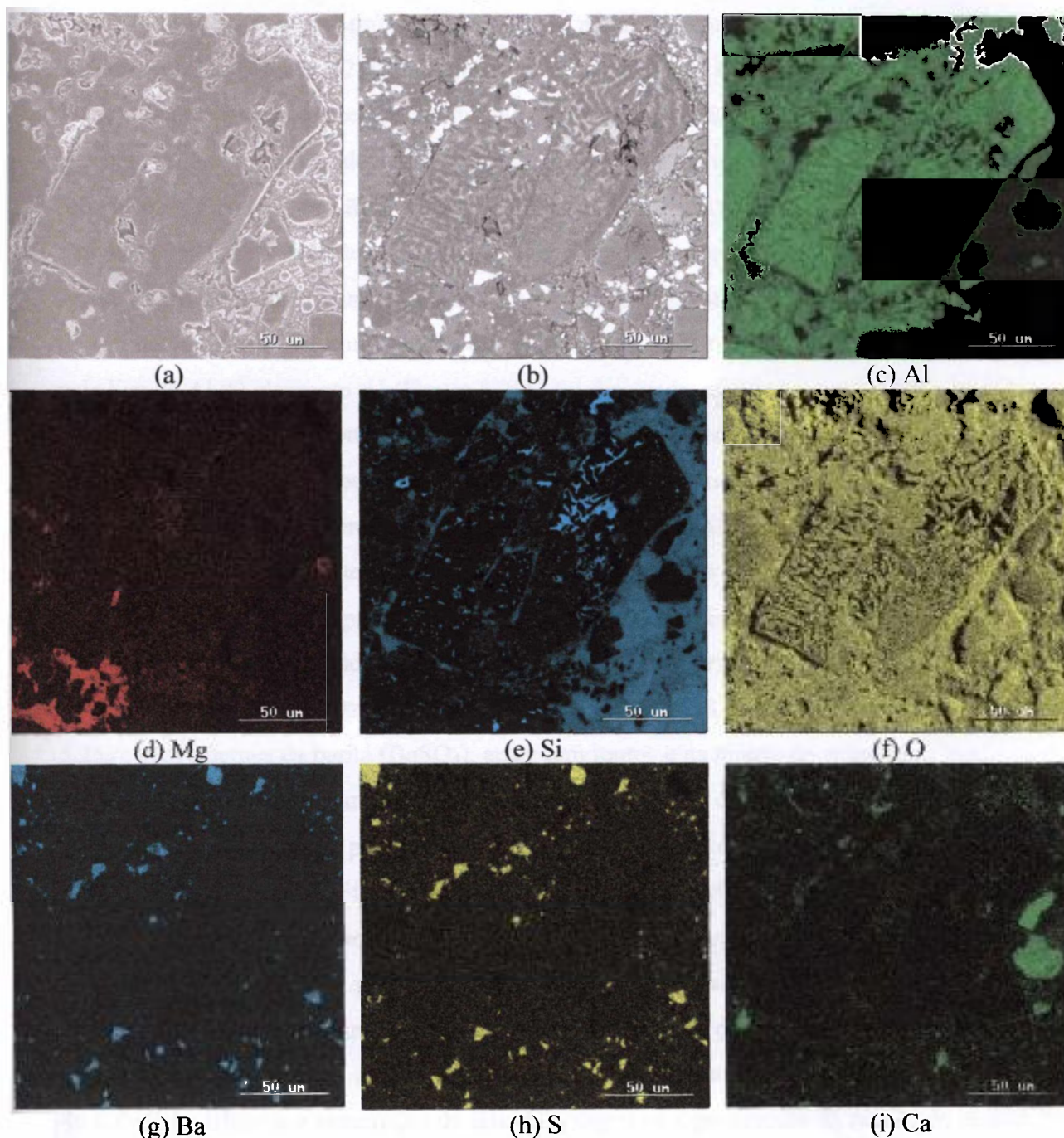


Figura 5.24 –Micrografia da Zona Reagida obtida por elétrons secundários (a) e por elétrons retroespalhados(b). Mapeamento de raios X: (c)-Al, (d)-Mg, (e)-Si, (f)-O, (g)-Ba, (h)-S e (i)-Ca.

A Figura 5.25a mostra uma micrografia da zona reagida da amostra 3, junto ao refratário, obtida por elétrons secundários e a Figura 5.25b mostra a mesma região, obtida

por elétrons retroespalhados. Na análise por EDS desta região verificou-se a presença dos elementos O, Si, Al, Mg, Ca, S, Ba, C e Zr e as imagens das Figuras 5.25c a k são as imagens de mapeamento de raios X destes elementos. A presença do elemento C é por causa da resina de embutimento infiltrada nas trincas e poros do refratário (Figura 5.25c).

Na frente de reação, próxima à região do metal, observou-se uma alta concentração do elemento Mg (Figura 5.25f) juntamente com os elementos O (Figura 5.25c) e Al (Figura 5.25e) e uma baixa concentração do elemento Si (Figura 5.25d). Isto foi observado especialmente nos grãos de sílica reagido, e em uma proporção menor na matriz do refratário. A frente de reação é constituída sobretudo de espinélio e Al_2O_3 , além das fases metálicas Al e Si. Os grãos de sílica foram transformados em Al_2O_3 e espinélio sem mudança em sua morfologia. O elemento O (Figura 5.25c) está mais concentrado na região do refratário juntamente com o elemento Si (Figura 5.25d) na região que não foi atacada pela liga de Al. O elemento Al (Figura 5.25e) foi detectado especialmente na zona reagida. Entre a região com alta concentração de Mg e a região do refratário que não foi atacada, encontramos uma região com alta concentração de Al e O e baixa concentração de Si. Esta região é constituída sobretudo por alumina, além das fases metálicas Si e Al. Concentrações dos elementos Ca (Figura 5.25g) e Zr (Figura 5.25k) foram encontradas na matriz do refratário. O Ca provavelmente é proveniente do cimento de aluminato de cálcio e o Zr é proveniente da sílica fume, uma vez que estas matérias-primas foram adicionadas na matriz no refratário. Os elementos Ba (Figura 5.25i), S (Figura 5.25h) e O (Figura 5.25c), provenientes da barita ($BaSO_4$), aparecem juntos e na matriz do refratário.

A zona reagida das amostras com barita (Figura 5.23a) é diferente da amostra 1, sem aditivo (Fig. 5.11a). Ao passo que na frente de reação da amostra 1 apresentou-se relativamente uniforme (Fig. 5.16a), a frente de reação das amostras com barita foi formada pelos grãos grandes de sílica reagidos, enquanto a reação da matriz do refratário estava atrasada em relação a esta frente (Fig. 5.20a). Pelo resultado obtido verificou-se que quando o metal líquido entra em contato com o grão grande de sílica, a reação de redução deste grão ocorre de forma relativamente rápida e que o sulfato de bário presente na matriz do refratário dificulta a penetração do alumínio líquido e a progressão da reação de ataque. Na análise de mapeamento de raios X da zona reagida (Figuras. 5.24 e 5.25) não se observou evidência de ocorrência de dissolução das partículas de barita. Este resultado sugere que as partículas de barita atuam como barreiras físicas, especialmente na matriz do refratário, para a penetração do metal fundido, provavelmente em virtude da baixa molhabilidade e reatividade desta fase pelo alumínio e suas ligas.

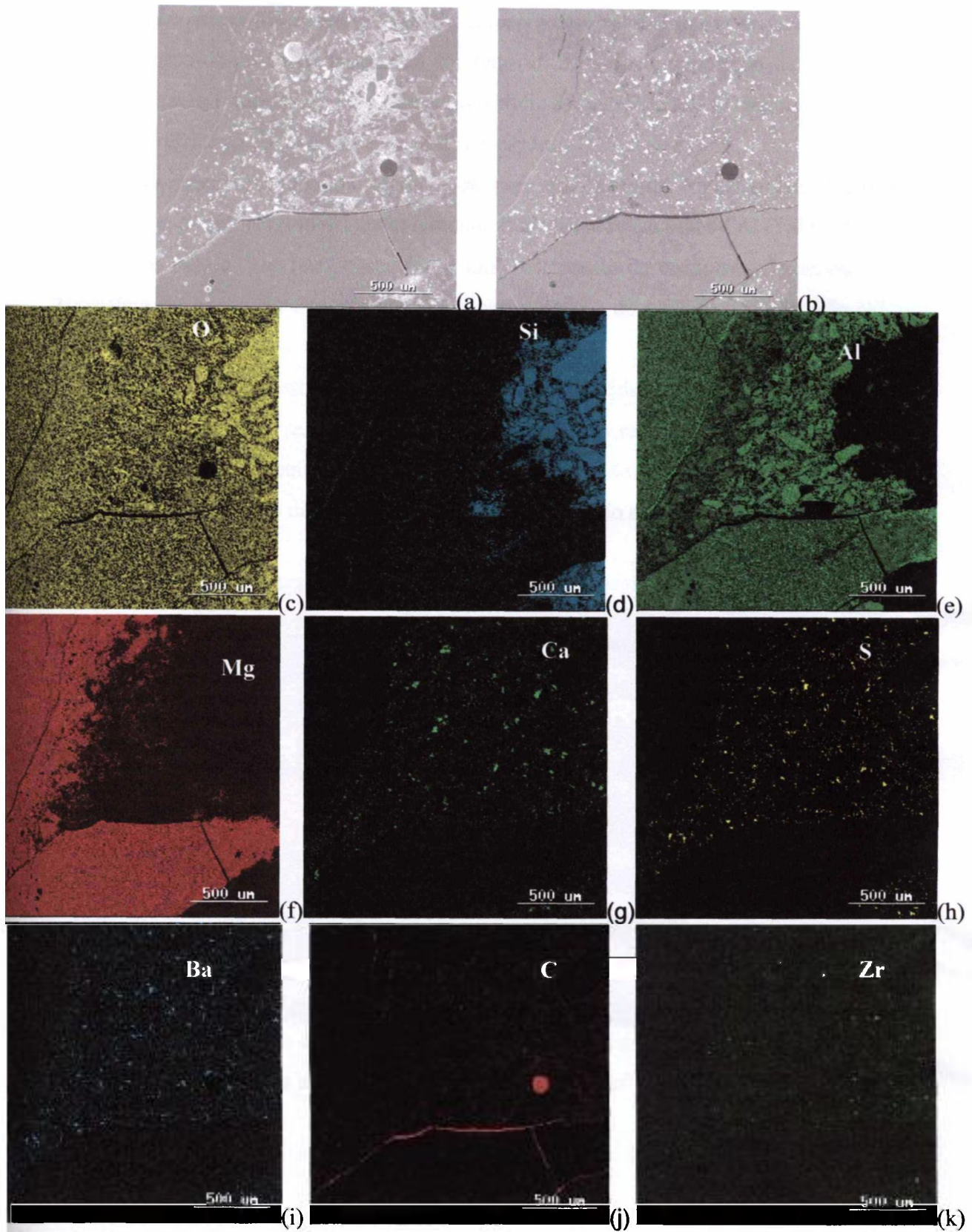


Figura 5.25 – (a) Micrografia da zona reagida obtida por elétrons secundários. (b) Obtida por elétrons retroespalhados. Mapeamento de raios X: (c) - O , (d) - Si, (e) - Al, (f) - Mg, (g) - Ca, (h) - S, (i) - (Ba), (j) - C e (k) - Zr.

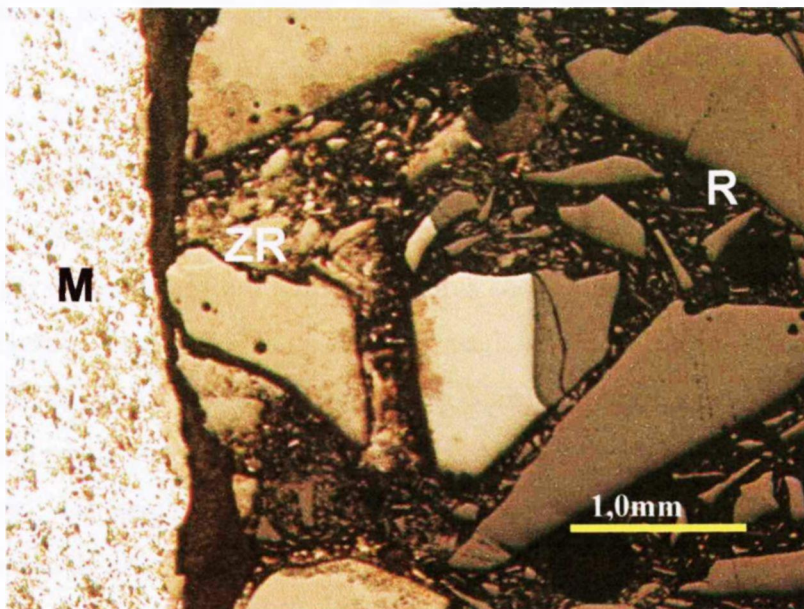
5.4 Características Microestruturais da amostra com revestimento de BN –Amostra 4

O corpo-de-prova da amostra 4 foi feito utilizando a composição da amostra sem adição de barita (amostra 1). No interior do orifício foi aplicado um revestimento de BN na parede do refratário com cerca de 1mm de espessura.

Pelos resultados obtidos verificou-se para esta amostra o melhor resultado após ensaio de “*cup test*” (Figura 4.1) com a menor área atacada pela liga de Al (Tabela 6).

Após ensaio “*cup test*” observou-se um crescimento de “nódulos” cinzas escuros na superfície do banho da liga alcançando a parte externa do orifício do refratário (Figura 4.1).

A Figura 5.26 mostra uma seção da amostra 4 obtida por estereomicroscopia ótica após o ensaio de “*cup test*” na qual são observadas três regiões distintas: refratário (R), zona reagida (ZR) e metal (M). Em cada uma destas regiões, como também na região dos “nódulos”, foi realizada difração de raios X como mostrado na Figura 5.27.



M = Região do Metal
 ZR = Zona Reagida
 R = Refratário

Figura 5.26 – Fotografia obtida por estereomicroscopia ótica mostrando a seção do corpo-de-prova da amostra 4 após ensaio de “*cup test*”.

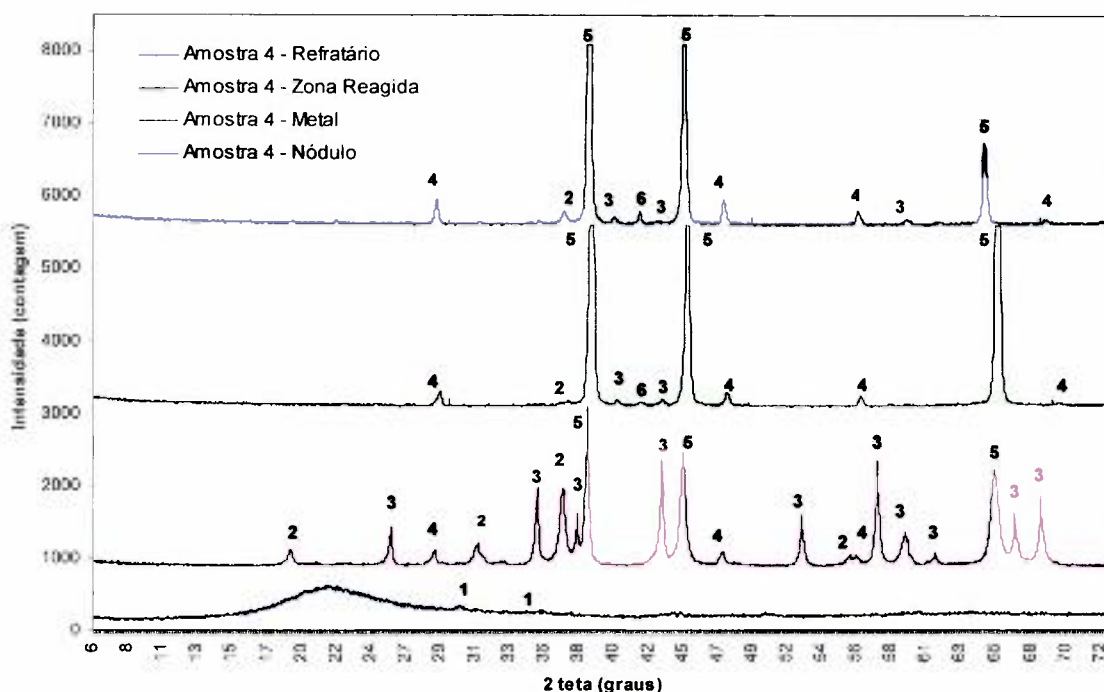


Figura 5.27 – Difração de raios X em cada região da amostra 4 após ensaio de “cup test”.

1= $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 2 = MgAl_2O_4 3 = Al_2O_3 4 = Si 5 = Al 6 = MgO

5.4.1 Região do Refratário (R)

Como na amostra 4 foi usada a mesma composição da amostra 1, a microestrutura da região do refratário em ambas amostras são similares. A microestrutura já foi descrita na amostra 1. Foram usados os mesmos resultados de difração de raios X e EDS. Nas análises por EDS, realizadas no refratário (Fig. 5.5b) e na matriz (Fig. 5.5c), mostraram a presença dos mesmos elementos Si, O, Al e Ca. Al e Ca são provenientes do cimento aluminato de cálcio. Os resultados de difração de raios X (Figura 5.27) confirmam a presença do cimento de aluminato de cálcio pela presença da fase CA ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$).

5.4.2 Região do Metal (M)

A Figura 5.28a mostra a região do metal obtida por microscopia ótica da seção polida. Na análise por difração de raios X da região do metal (Figura 5.27) verificou-se a presença dos metais alumínio e silício e das fases coríndon (Al_2O_3), espinélio (MgAl_2O_4) e MgO. A análise por EDS realizada nesta região (Figura 5.28b) apresenta os mesmos elementos Al e Si, mais as presenças de Mg e O. A presença do Mg é proveniente da liga inicial Al-5%Mg que provavelmente não foi todo consumido durante o ensaio de “cup test”. Comparando os espectros de EDS realizados na região do metal das amostras 1 (sem

aditivo) e 4 (com revestimento de BN) observa-se que na amostra 1 (Figura 5.6b) o pico do elemento Si é maior do que na amostra 4 (Figura 5.28b). A quantidade de Si que migrou para a liga de Al foi menor na amostra 4 que na amostra 1 e influenciou na microestrutura da liga resultante.

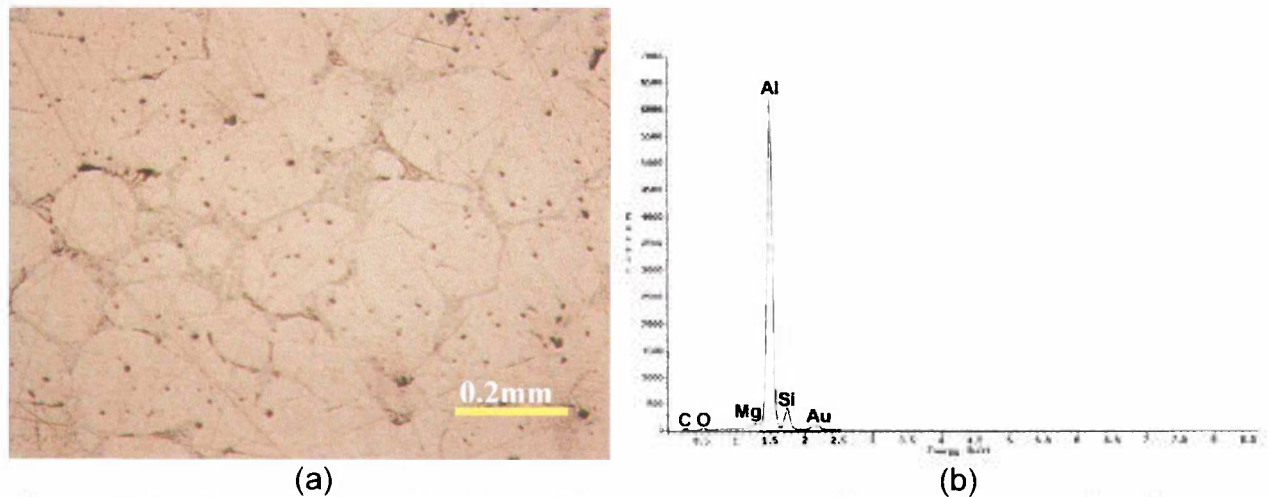


Figura 5.28 – Imagem da região do metal da amostra 4 obtida por microscopia ótica mostrando no metal as dendritas de Al separadas por um eutético fino de Al-Si (a) e espectro de EDS geral realizado nesta região (b).

A Figura 5.29a mostra uma micrografia da região do metal obtida por microscopia eletrônica de varredura. Na região do metal também não é observada mais a presença de estruturas em forma de plaquetas, mas sim uma estrutura em forma de dendritas como a amostra 3 (Figura 5.22). Pelo diagrama de fase Al-Si (Figura 5.8), e os resultados de difração de raios X (Figura 5.27) a presença destas dendritas indica que se trata de uma liga com composição hipoeutética do sistema Al-Si, estando as dendritas de Al separadas por um eutético fino Al-Si. Como na amostra 3, o teor de Si na liga de Al após ensaio de “cup test” foi menor do que 12,6%. Este menor teor de Si na liga resultante da amostra 4, mostrado pelo EDS da Figura 5.28b, quando comparado com o EDS da liga resultante da amostra 1, Figura 5.6b, confirma que o Si gerado na redução da SiO₂ pelo Al metálico foi menor na amostra 4 que na amostra 1.

A análise por EDS realizada na região clara (Figura 5.29b) apresenta os elementos Cr, Mn, Fe, Al e Si. Esta região entre as dendritas de Al se trata da liga Al-Si que ficou retida com intermetálicos Al-Fe-Mn (Al₁₅(Fe,Mn)₃Si₂ ou Al₅FeSi). A análise por EDS realizada na região eutética (Figura 5.29c) apresenta os elementos O, Mg, Al e Si. Os picos

maiores dos elementos Al e Si indicam que estes elementos compõem o eutético entre as dendritas de Al.

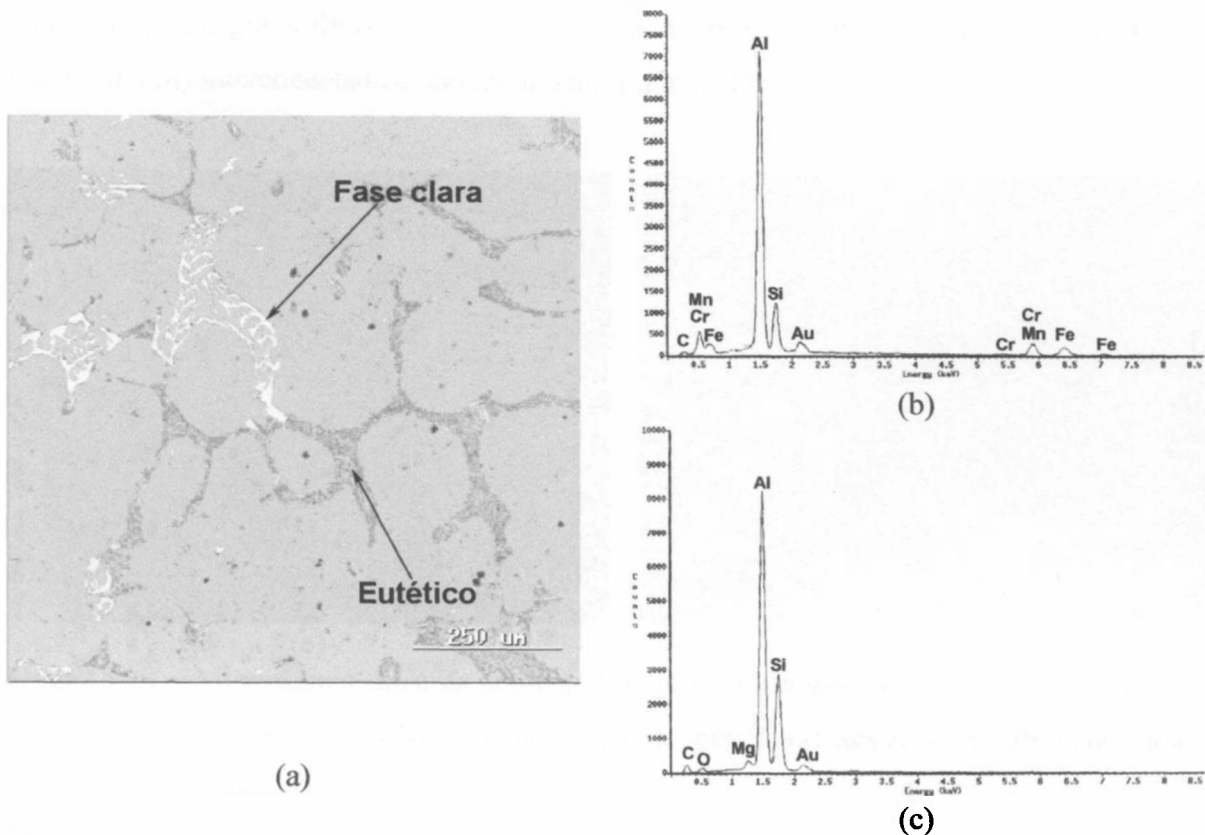


Figura 5.29 – Imagem da região do metal da amostra 4 obtida por microscopia eletrônica de varredura mostrando as dendritas de Al separadas por um eutético fino de Al-Si (a) e espectros de EDS realizados na região de fase clara (b) e no Eutético (c).

5.4.3 Zona Reagida (ZR)

Na análise por difração de raios X na zona reagida (Figura 5.27) verificou-se a presença dos metais alumínio e silício e das fases coríndon (Al_2O_3) e espinélio ($MgAl_2O_4$).

A zona reagida da amostra 4 (com revestimento de BN) foi menor que a zona reagida das outras amostras como mostra a Figura 4.1 e o cálculo da área da zona reagida na Tabela 6.

A Figura 5.30a obtida por microscopia ótica da seção polida mostra a região da zona reagida entre o refratário e a região do metal. Podemos observar a existência de grãos de sílica reagidos, entre as duas regiões, como também grãos parcialmente reagidos. Como nas amostras anteriores, estes grãos apresentam morfologia similar aos grãos de sílica usados no refratário e pelos resultados encontrados na difração de raios X (Figura 5.27)

estes seriam grãos de sílica do refratário que foram reduzidos a Al_2O_3 e espinélio sem mudança em sua morfologia. A microestrutura da zona reagida é similar a das amostras anteriores, com o refratário atacado pelo alumínio fundido parecendo como um material compósito, com grãos finos de alumina e/ou espinélio envolvidos por uma rede metálica (fases Al e Si) interconectada como mostra a Figura 5.30b.

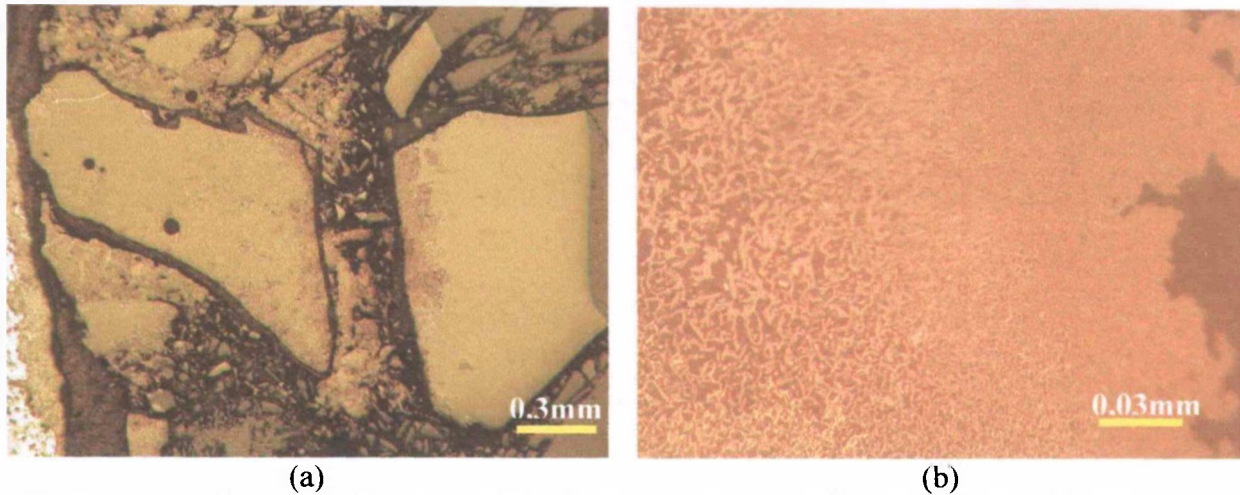


Figura 5.30 – Microscopia ótica da seção polida mostra a região da zona reagida entre o refratário e a região do metal (a) e rede metálica (fases Al e Si) interconectada como mostra (b).

A Figura 5.31a mostra uma micrografia de um grão de sílica reagido localizado na zona reagida obtida por elétrons secundários e a Figura 5.31b mostra a mesma região, obtida por elétrons retroespalhados. Esta amostra foi atacada com solução de NaOH que dissolveu a região do Al metálico. Nesta micrografia se observa a rede de canais interconectados e uma microestrutura mais fina do lado direito e mais grosseiro do lado esquerdo. Pela microanálise química realizada neste grão de sílica reagido verificou-se a presença especialmente dos elementos Al, Mg e O e traços Si (Figura 5.31c) indicando ser uma região de alumina e/ou espinélio com fases metálicas Al e Si. Pela microanálise química realizada na região clara verificou-se a presença especialmente dos elementos Al seguido de Mg e O e traços dos elementos Si, Mn e Fe (Figura 5.31d) indicando ser também uma região de alumina e/ou espinélio com fases metálicas Al e Si e com a presença de intermetálicos Mn e Fe. A presença de uma maior concentração de Mg pode ter influenciado para que a “textura” ficasse mais fina.

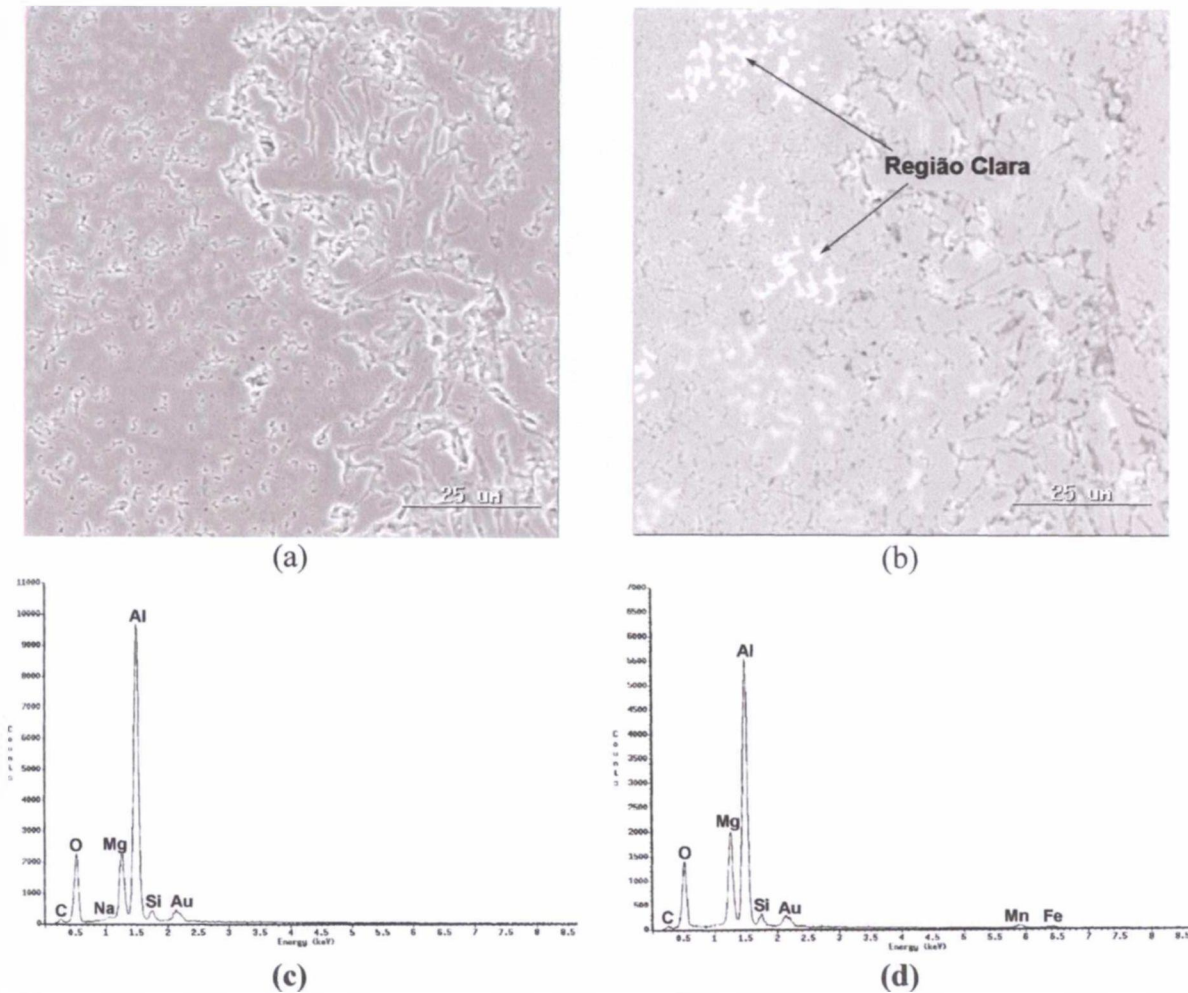


Figura 5.31 – Micrografia de um grão de sílica reagida obtida por elétrons secundários (a) e a mesma região (b), obtida por elétrons retroespalhados. A amostra foi atacada com solução de NaOH. Espectros de EDS no grão de sílica reagida (c) e na região clara (d).

A Figura 5.32a mostra uma micrografia de um grão de sílica reagido obtida por elétrons secundários e a Figura 5.32b mostra a mesma região, obtida por elétrons retroespalhados. Esta micrografia mostra a região com “textura” mais grosseira. A fase metálica, alumínio, foi lixiviado com a solução de hidróxido de sódio (NaOH). Pela microanálise química realizada neste grão de sílica reagido verificou-se especialmente a presença dos elementos Al seguido de O e traços de Si (Figura 5.32c). Esta microestrutura mostra uma estrutura interconectada com regiões de Al_2O_3 e regiões vazias ocupadas por Al que foi atacado.

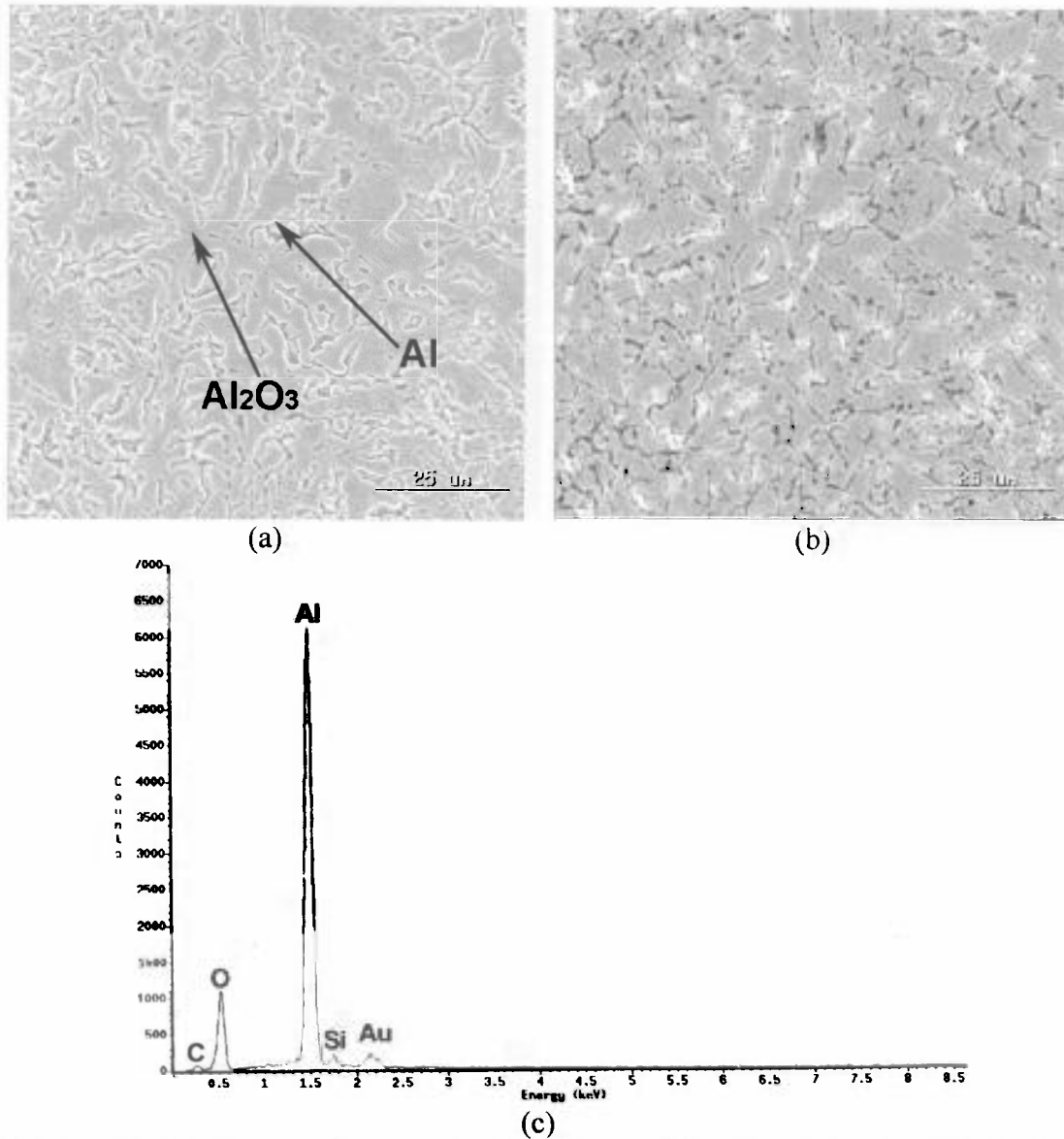


Figura 5.32 – Micrografia de um grão de sílica reagido obtida por elétrons secundários (a) e a mesma região (b), obtida por elétrons retroespalhados. A amostra foi atacada com solução de NaOH. Espectro de EDS no grão de sílica reagido (c).

A Figura 5.33 mostra uma micrografia da zona reagida próxima ao metal obtida por elétrons secundários (a) e a mesma região, obtida por elétrons retroespalhados (b). Pela microanálise química realizada nesta região verificou-se especialmente Al seguido de Mg e O com traços de Si e Ca, indicando ser uma região de Al_2O_3 e ou MgAl_2O_4 . A difração de raios X (figura 5.27) confirma a presença de silício e das fases coríndon (Al_2O_3) e espinélio (MgAl_2O_4). O elemento Ca pode ser proveniente do cimento de aluminato de cálcio usado no refratário. Na zona reagida se observam algumas regiões esféricas que provavelmente são antigos poros presentes no refratário que foram infiltrados pelo metal líquido.

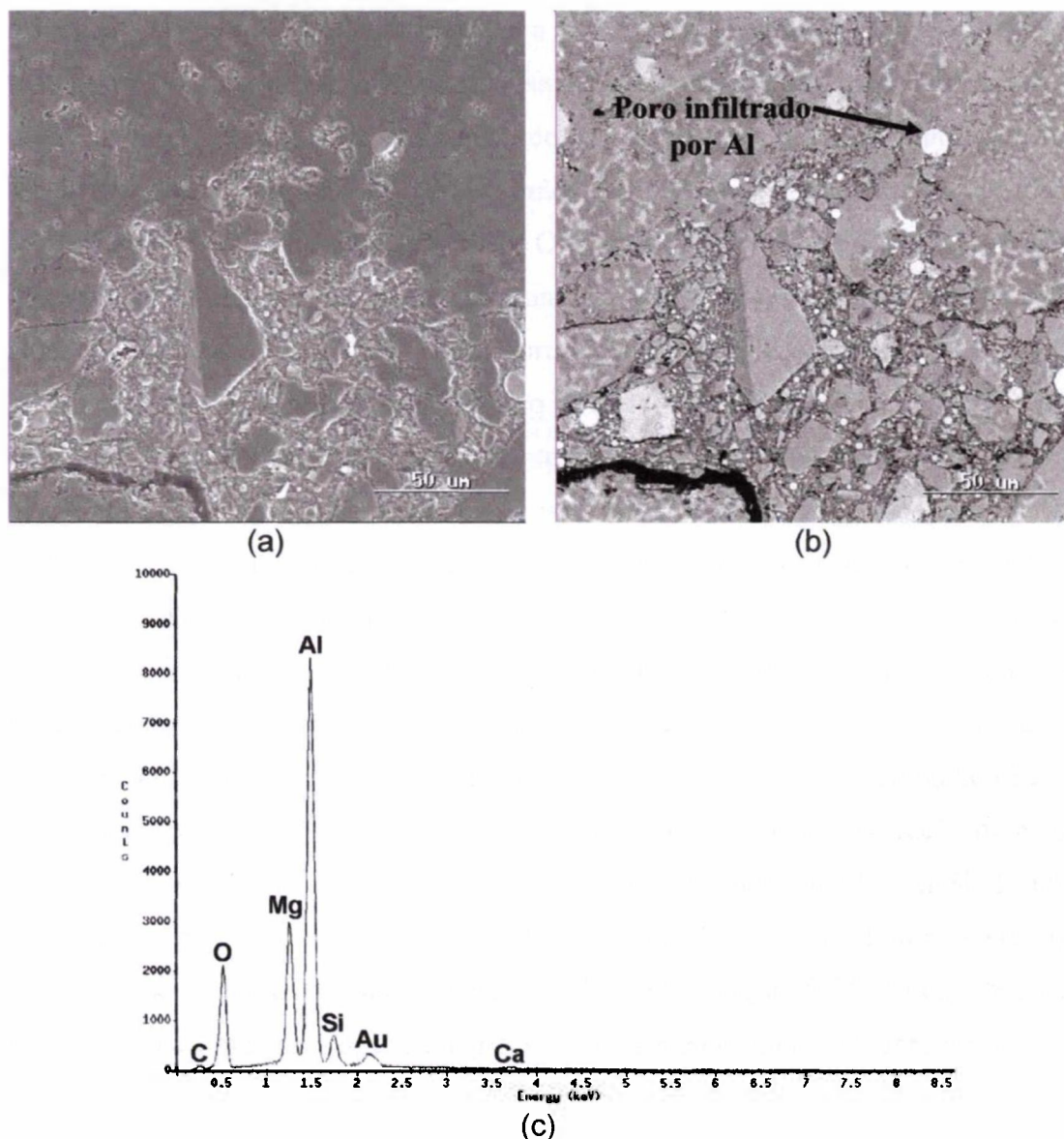


Figura 5.33 – Micrografia da zona reagida próxima ao metal obtida por elétrons secundários (a) e a mesma região, obtida por elétrons retroespalhados (b). Espectro de EDS geral da zona reagida (c).

A Figura 5.34a mostra uma micrografia da zona reagida (ZR), junto ao Metal (M), obtida por elétrons secundários e a Figura 5.34b mostra a mesma região, obtida por elétrons retroespalhados. Na análise por EDS desta região verificou-se a presença dos elementos Al, Mg, O, Si, Mn, Fe, Ca e C e as imagens das Figuras 5.34c a j são as imagens de mapeamento de raios X destes elementos. O carbono foi proveniente da resina de embutimento infiltrada na trinca formada próxima à interface da zona reagida com o metal como em um antigo poro de forma esférica (Figura 5.34j). Pelas imagens de mapeamento de raios X se observa que do lado do refratário existe uma predominância de Si (Figura

5.34f) e O (Figura 5.34e) indicando que a sílica não foi atacada. A concentração de O é maior no refratário que na zona reagida. Na zona reagida a reação parece iniciar em alguns grãos maiores de sílica da superfície do refratário que provavelmente não estavam recobertos pelo nitreto de boro. Nestes grãos observam-se regiões com alta concentração de Al (Figura 5.34c), Mg (Figura 5.34d) e O (Figura 5.34e) e uma baixa concentração de Si (Figura 5.34f) indicando ser uma região com a presença em especial de espinélio e alumina além das fases metálicas Si e Al em menores concentrações. Concentrações de Mg (Figura 5.34d) também foram observadas na região do metal juntamente com Al (Figura 5.34c) e O (Figura 5.34e), especialmente na região superior do metal que ficou em contato com a atmosfera. Estas regiões são constituídas especialmente de alumina, espinélio e MgO. No topo desta região, que está em contato com a atmosfera, a maior concentração de Mg e O e baixa concentração de Al provavelmente indica ser uma região de MgO. Abaixo desta região a concentração de Al aumenta indicando a formação de espinélio. Baixas concentrações de Mg (Figura 5.34d) também foram observadas no interior do metal, provavelmente provenientes do Mg da liga inicial Al-Mg. Na região do metal observou-se predominância de Al (Figura 5.34c) com regiões com menor concentração de Si (Figura 5.34f) mostrando tratar se das dendritas de Al separadas pelo eutético Al-Si. Também foi observada na região do metal a presença de Fe (Figura 5.34h) e Mn (Figura 5.34g), que são fases intermetálicas Al-Fe-Mn. Pequenas regiões de Ca (Figura 5.34i) foram observadas no refratário e na zona reagida. Estas regiões provavelmente são do cimento de aluminato de cálcio usado no refratário, pois só foram observadas na matriz do refratário. Os grãos de sílica reagidos, por apresentarem uma composição diferente, apresentam um coeficiente de expansão diferente em relação ao refratário. Quando se forma espinélio, a reação ocorre com aumento de volume. Foi observada ao redor destes grãos reagidos, falhas que provavelmente são por causa da reação de formação de espinélio.

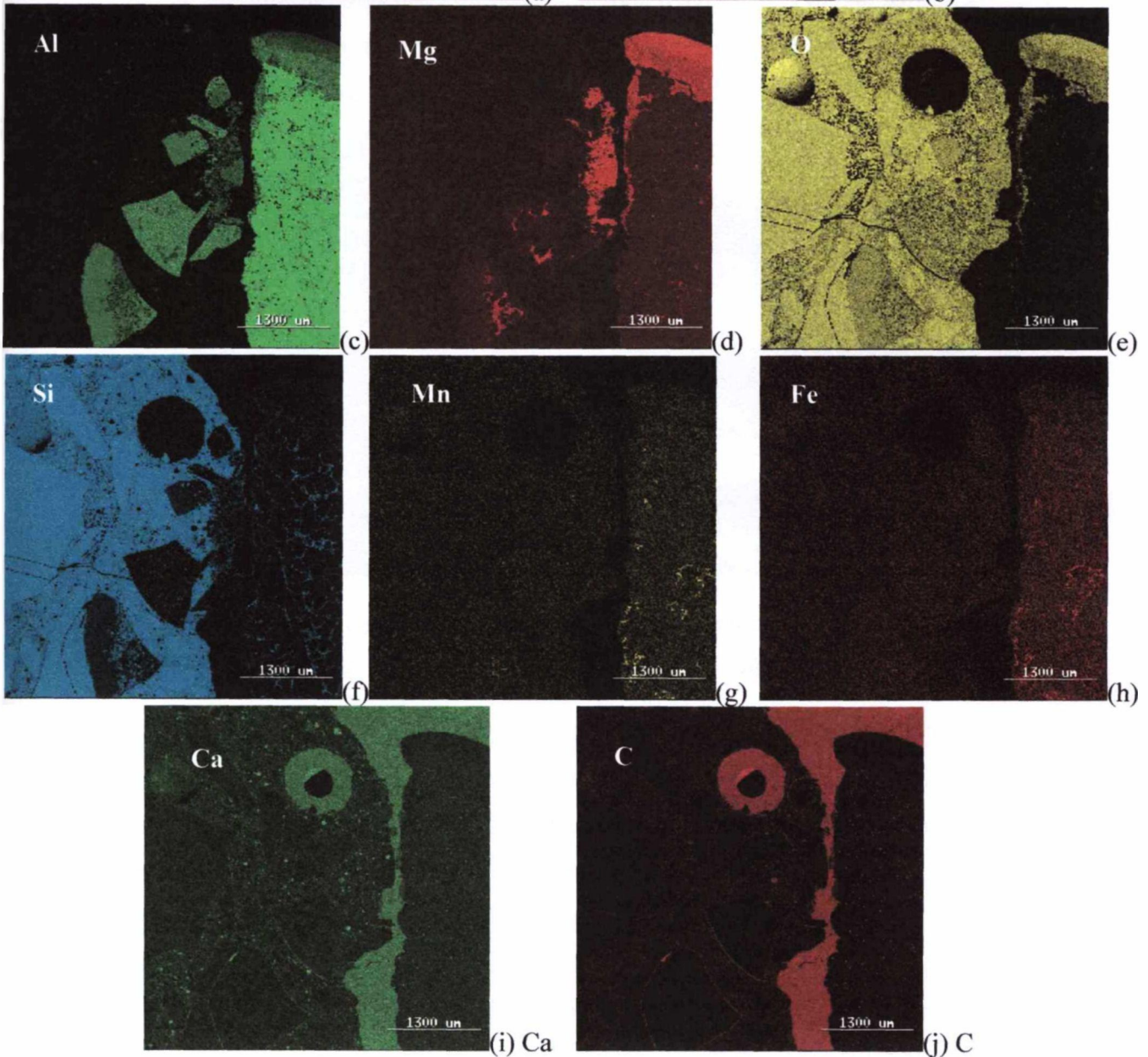
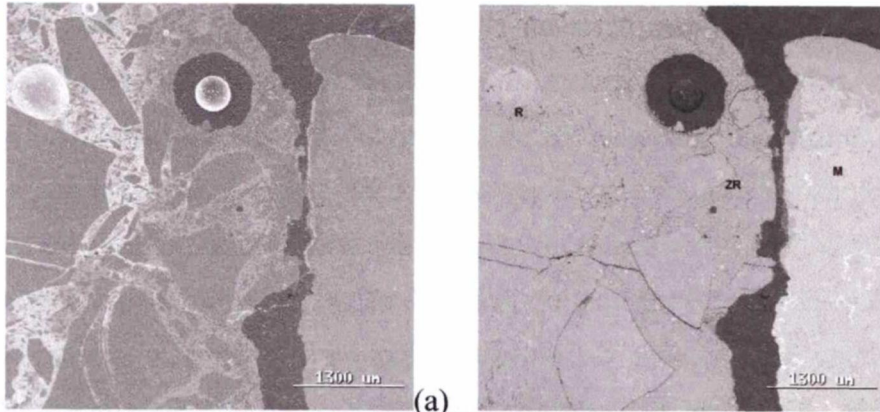


Figura 5.34 – (a) Micrografia da zona reagida (ZR), junto ao Metal (M), obtido por elétrons secundários e (b) mostra a mesma região, obtida por elétrons retroespalhados. Mapeamento de raios X: (c)-Al, (d)-Mg, (e)-O, (f)-Si, (g)-Mn, (h)-Fe, (i)-Ca e (j)-C.

A Fig. 5.35a mostra uma micrografia da interface metal – refratário obtida por elétrons secundários e a Fig. 5.35b mostra a mesma região, obtida por elétrons retroespalhados da amostra 4 com recobrimento de BN. Na parte superior da micrografia se observa a região do metal e logo abaixo uma região que foi preenchida pela resina de embutimento. Abaixo da resina se observa a região do refratário na qual os grãos de sílica não foram atacados pelo metal. Na região do refratário também é observada a existência de um poro de forma esférica provavelmente devido ao processo de conformação do refratário. Nestas micrografias não é observada a zona reagida. Esta região não foi atacada em virtude da eficiência do recobrimento de BN que impediu a redução da sílica presente no refratário pela liga de Al.

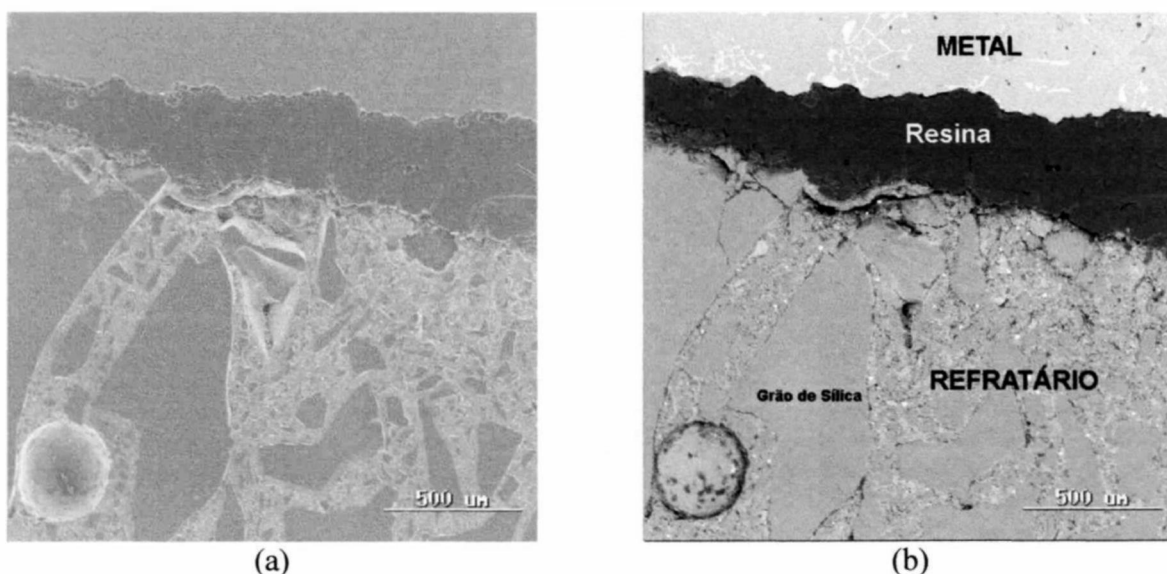


Figura 5.35 – Imagem da região da interface metal–refratário obtida por elétrons secundários (a) e a mesma região (b), obtida por elétrons retroespalhados.

A Fig. 5.36a mostra uma micrografia da interface refratário – metal da amostra 4 (com recobrimento de BN) na frente da reação, obtida por elétrons secundários e a Fig. 5.36b mostra a mesma região, obtida por elétrons retroespalhados. Na análise por EDS desta região verificou-se a presença dos elementos Al, O, Si, B, N e C e as imagens das Fig. 5.36c a h são as imagens de mapeamento de raios X destes elementos. O carbono foi proveniente da resina de embutimento que preencheu a região entre o metal e o refratário (Fig. 5.36h). Esta região foi identificada na parte superior da micrografia. Acima desta região encontrava a região de metal. Na parte inferior da micrografia se observa um grão de sílica (identificado na micrografia). Nesta região o O (Fig. 5.36d) esteve mais concentrado juntamente com o Si (Fig. 5.36e) indicando ser uma região de SiO_2 e que o grão de sílica não foi reduzido pelo Al metálico. O Al (Fig. 5.36c) foi detectado sobretudo

na interface do grão de sílica com a resina. No canto direito do grão de sílica foi observada uma concentração de Al (Fig. 5.36c) e O (Fig. 5.36d) e a ausência de concentração de Si (Fig. 5.36e) indicando que nesta pequena região a sílica foi atacada pela liga de Al resultando em alumina. Nesta região do refratário que esteve em contato com a liga de Al, foi aplicado o revestimento de BN. Apesar da análise por EDS ter detectado a presença dos elementos B (Fig. 5.36f) e N (Fig. 5.36g), pelas imagens de raios X não é possível confirmar a presença do revestimento de BN, mas o revestimento de nitreto de boro impediu que o grão de sílica fosse reduzido pelo alumínio.

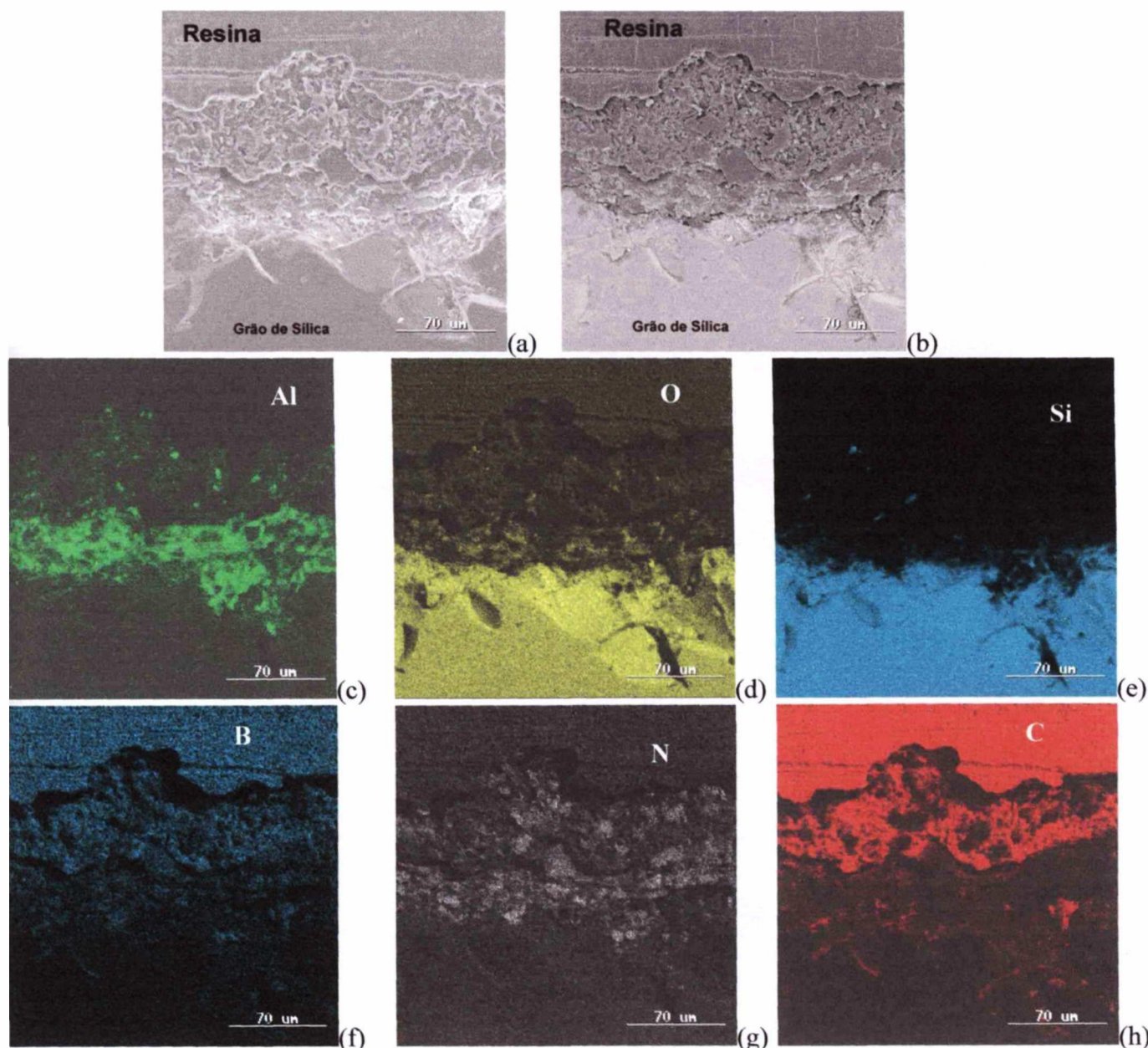


Figura 5.36 – (a) Micrografia da zona reagida (ZR), na frente da reação, obtida por elétrons secundários e (b) mostra a mesma região, obtida por elétrons retroespalhados. Mapeamento de raios X: (c)-Al, (d)-O, (e)-Si, (f)-B, (g)-N e (h)-C

5.4.4 Região do “Nódulo”

A Fig. 5.37a obtida por microscopia ótica da seção polida mostra uma região do “nódulo” que se formou sobre o banho de metal da amostra 4. A parte mais escura observada é proveniente da resina de embutimento que preencheu a região que estava em contato com a atmosfera. Na análise por difração de raios X (Fig. 5.28) verificou-se a presença dos metais Al e Si e das fases espinelio ($MgAl_2O_4$), coríndon (Al_2O_3) e MgO .

Na região entre o metal e a resina é observada que próximo ao metal a microestrutura apresenta uma “textura” mais grosseira e que se torna mais fina quando se aproxima da resina. Na Fig. 5.37b é mostrado em maior aumento, que na região próxima ao metal a microestrutura é mais grossa e são observados microcanais que provavelmente foram formados pela migração do metal do banho em direção a atmosfera. Na Fig. 5.37c, região da faixa mais próxima à atmosfera em maior aumento, mostra que a região exposta à atmosfera apresenta uma microestrutura mais fina.

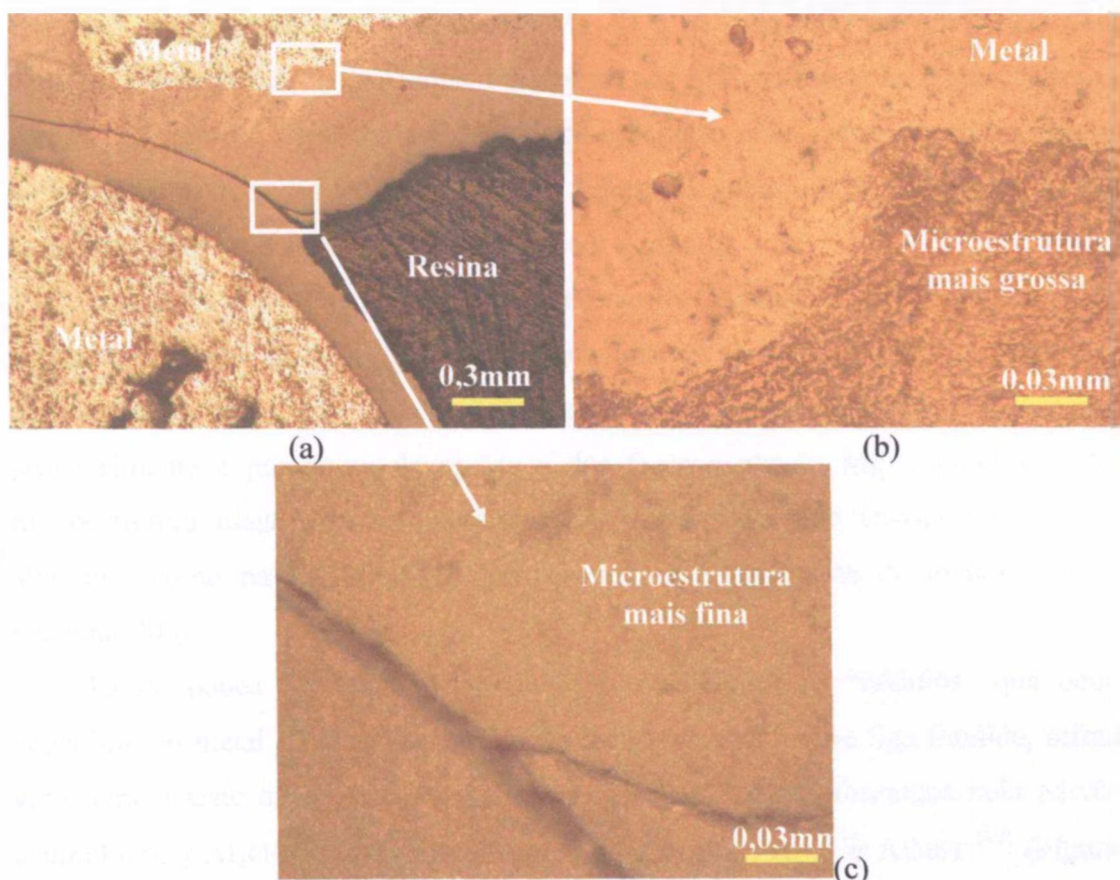


Figura 5.37 – Imagem (a) obtida por microscopia ótica da seção polida da região do “nódulo” que se formou sobre o banho de metal da amostra 4. Em (b) é mostrado a região próxima ao metal com maior aumento mostrando a microestrutura mais grosseira e em (c) é mostrado em maior aumento a região exposta à atmosfera com microestrutura mais fina.

A Figura 5.38a mostra uma micrografia do “nódulo” que se formou sobre a superfície do metal obtida por elétrons secundários e a Figura 5.38b mostra a mesma região, obtida por elétrons retroespalhados. O “nódulo” apresenta em sua extremidade, que ficou próxima a atmosfera, uma camada mais escura bem definida. Abaixo desta camada a região se torna mais clara. Foi realizada a análise por EDS em quatro posições com aparência diferente no “nódulo”. Pela análise por EDS realizada na camada mais escura, na região indicada com o número 1 (Figura 5.38c), verificou-se a presença sobretudo de Al seguido de Mg e O com uma pequena fração de Si indicando ser uma região de espinélio e ou alumina e provavelmente MgO. Pela análise por EDS realizada na região indicada pelo número 2 (Figura 5.38d) verificou-se a presença dos mesmos elementos encontrados em 1, mas com concentração menores dos elementos Mg e O indicando uma maior formação da fase alumina e provavelmente sem formação de MgO. Na análise por EDS realizada na região indicada pelo número 3 (Figura 5.38e) verificou-se a presença sobretudo do elemento Al com traços dos elementos Mg, O e Si indicando ser uma região com Al metálico e sem formação de óxidos. Na análise por EDS realizada na região indicada pelo número 4 (Figura 5.38f), que apresenta uma coloração mais escura, similar a das regiões indicadas pelos números 1 e 2, verificou-se a presença sobretudo de Al seguido de Mg, Si e O indicando ser uma região com Al metálico e espinélio.

Próximo à atmosfera (número 1) a presença dos elementos Mg e O são mais intensas e vão diminuindo gradativamente a medida que se aproxima do metal (número 3). A microestrutura mais fina na região exposta à atmosfera mostrada na Figura 5.37c provavelmente é por causa da presença das fases contendo Mg, espinélio e MgO. A microestrutura mais grosseira apresentando microcanais que transportam o metal de alumínio, como na Figura 5.37b, provavelmente é por causa da menor presença do elemento Mg.

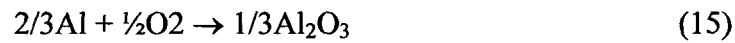
Existe pouca literatura examinando o crescimento de “nódulos” que ocorre na superfície do metal de alumínio na junção do ponto triplo entre liga fundida, refratário e atmosfera. Existe a hipótese de que estes “nódulos” sejam formados pela aderência e acúmulo de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[33], ou o mecanismo proposto por Perron e Allaire^[27] (Figura 3.4). Pelos resultados obtidos sugere-se um mecanismo similar ao proposto por Perron e Allaire^[27] para a formação dos “nódulos”.

Em virtude do Mg possuir uma forte afinidade pelo oxigênio, quando evapora da liga é oxidado em contato com a atmosfera formando uma camada de MgO no topo do “nódulo”, conforme:

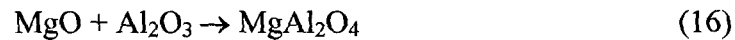


Na Figura 5.34, que mostra uma região da liga que esteve em contato com a atmosfera, o mapeamento de raios X dos elementos confirma a presença de MgO no topo.

O Al também é muito reativo com oxigênio, e Al_2O_3 é formada:



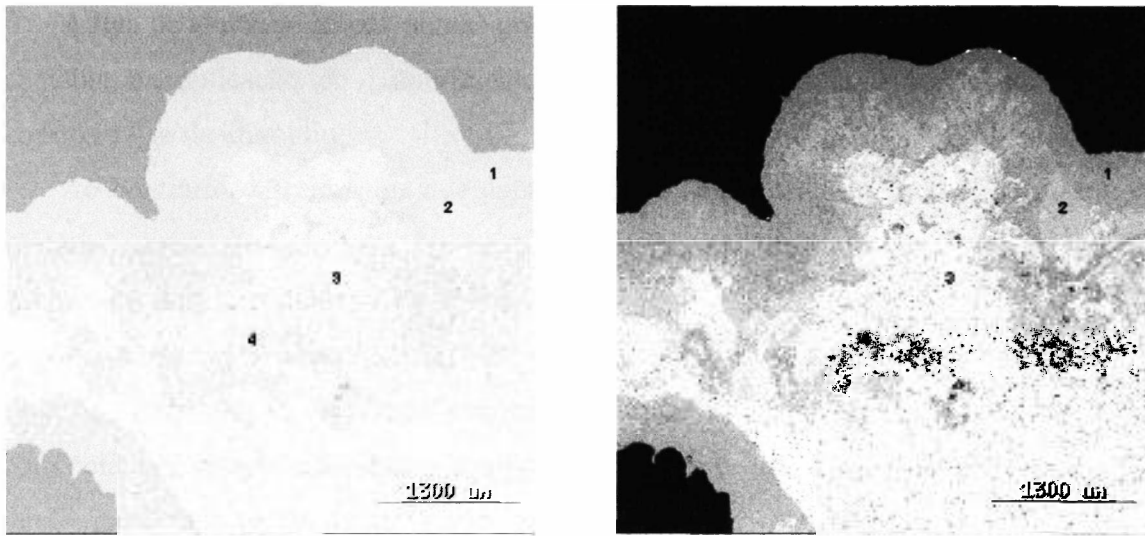
O MgO em contato com a Al_2O_3 forma uma camada de espinélio MgAl_2O_4 . Esta camada de espinélio é porosa e contém microcanais originários da migração do metal.



Quando o metal dentro dos microcanais atravessa a camada de espinélio e alcança a camada de MgO, coríndon é formado resultando em uma redução no conteúdo de MgO. Esta redução ocorre na interface óxido-metal na qual Mg e O são produzidos.

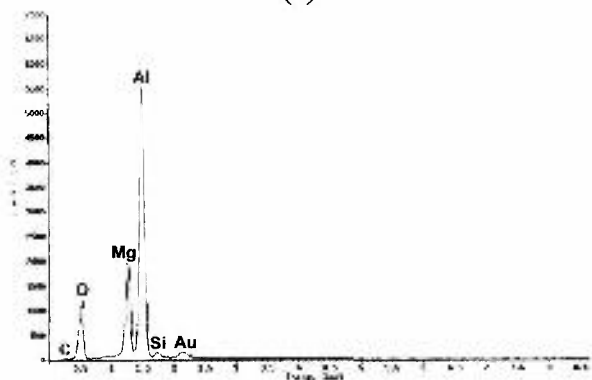


A coalescência dos nódulos ocorre e o excesso de Mg produzido na redução do MgO regenera no topo da camada e também fica preso abaixo desta camada permitindo a formação de espinélio.

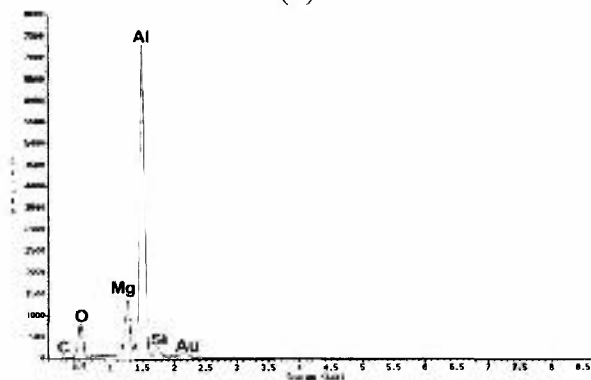


(a)

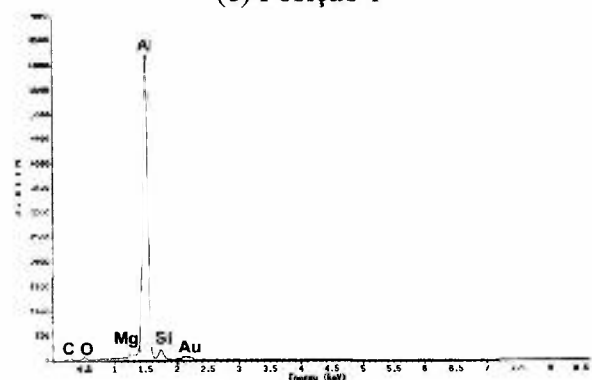
(b)



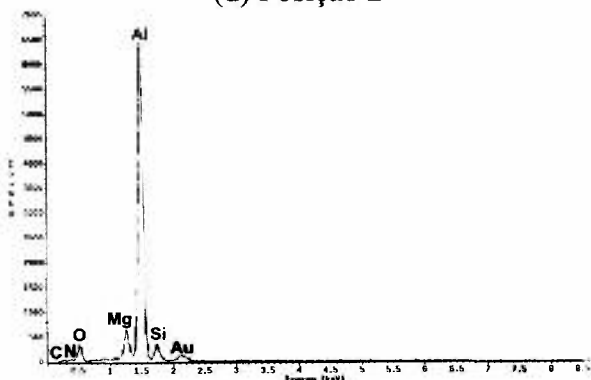
(c) Posição 1



(d) Posição 2



(e) Posição 3



(f) Posição 4

Figura 5.38 – Micrografia do “nódulo” que se formou sobre a superfície do metal obtida por elétrons secundários (a) e (b) mostra a mesma região, obtida por elétrons retroespalhados. Espectros de EDS do número 1 (c), número 2 (d), número 3 (e) e no número 4 (f).

O uso de recobrimento a base de nitreto de boro impediu o ataque pela liga de alumínio no refratário de sílica. A característica de baixa molhabilidade do nitreto de boro pela liga de alumínio foi o responsável por esse impedimento.

A liga de alumínio atacou alguns grãos maiores de sílica do refratário provavelmente por falha na aplicação do recobrimento. Estes grãos provavelmente devem ter sido expostos à liga de alumínio.

Ao contrário das amostras que continham aditivos, em que o ataque na matriz do refratário estava atrasado em relação aos agregados maiores, nesta amostra não foi evidenciado ataque na matriz do refratário.

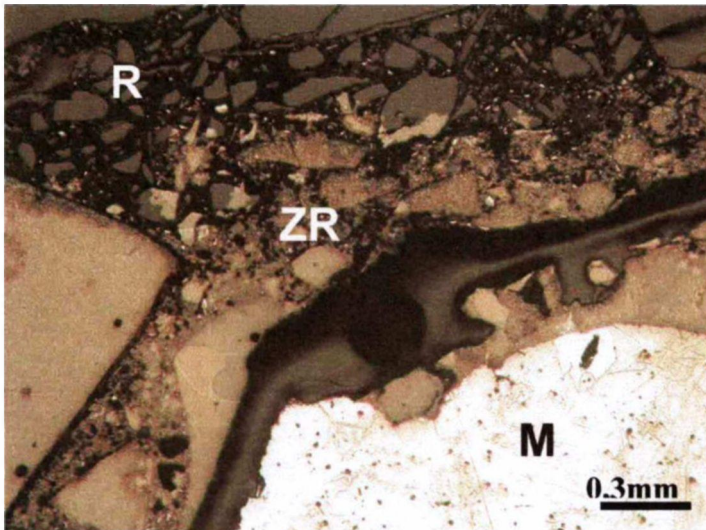
A ocorrência da formação de “nódulos” não está relacionada com a composição do refratário, pois não é verificada redução da sílica do refratário pelo alumínio. Sua ocorrência está relacionada com a composição da liga e com a presença de oxigênio. A grande quantidade de “nódulos” gerado no ensaio de “*cup test*” (Fig. 5.2f) mostra que é necessário que sua formação seja evitada, pois podem reduzir o volume do forno e sua remoção pode causar danos ao revestimento refratário. A diminuição na pressão parcial de oxigênio na atmosfera do forno pode ser um meio de minimizar sua formação.

5.5 Características Microestruturais da amostra com adição de 10% de SiC – Amostra 5

Na composição da amostra 5 foi adicionado 10% de SiC na matriz do concreto refratário em substituição a sílica eletrofundida.

Pelos resultados obtidos após ensaios de “*cup test*” (Fig. 4.1) e área da zona reagida (Tabela 6) verificou-se que a amostra 5 é similar às composições com adições de barita, amostras 2 e 3.

A Fig. 5.39 mostra uma seção da amostra 5, obtida por estereomicroscopia ótica, após o ensaio de “*cup test*” na qual podem ser observadas três regiões distintas: refratário (R), zona reagida (ZR) e metal (M). Em cada uma destas regiões foi realizada difração de raios X mostrado na Fig. 5.40.



M = Região do Metal

ZR = Zona Reagida

R = Refratário

Figura 5.39 – Fotografia obtida por estereomicroscopia ótica mostrando a seção do corpo-de-prova da Amostra 5 após ensaio de “cup test”.

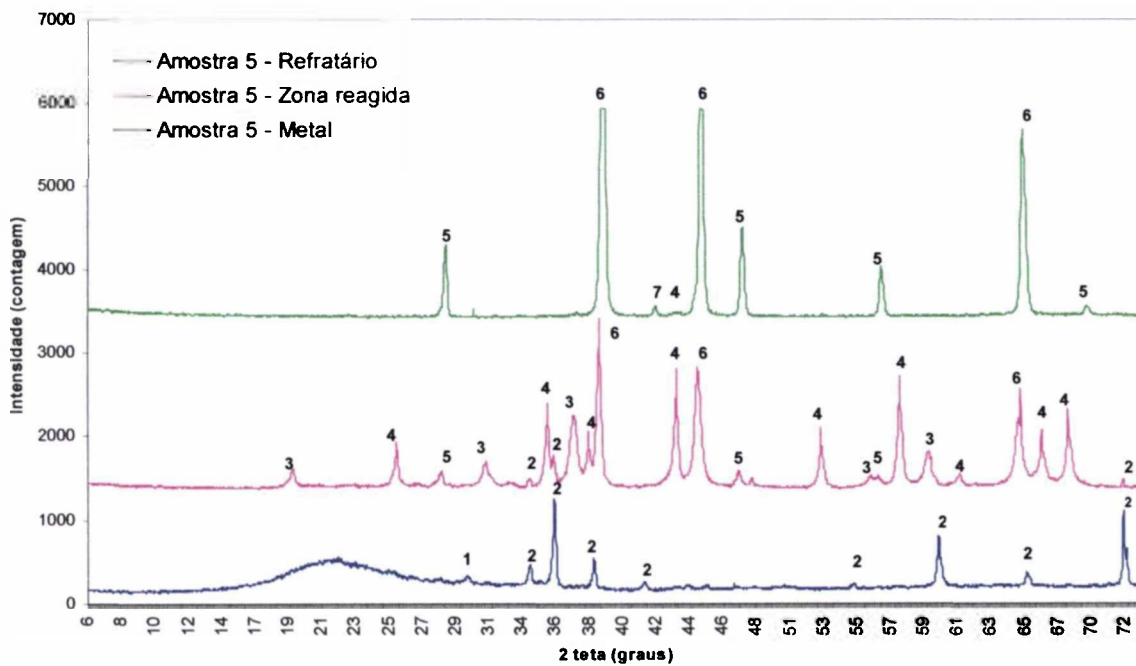


Figura 5.40 – Difração de raios X em cada região da amostra 5 após ensaio de “cup test”.

1=CaO.Al₂O₃ 2=SiC 3=MgAl₂O₄ 4=Al₂O₃ 5=Si 6=Al 7=MgO

5.5.1 Região do Refratário (R)

A Figura 5.41 mostra a região do refratário obtida por microscopia ótica da seção polida. A microestrutura do refratário é similar a das amostras anteriores apresentando poros circulares na matriz (indicado por P na figura) que são formados por causa das

bolhas de ar proveniente do processo de conformação por vibração. Grãos de SiC são visualizados na matriz do refratário (fase clara) e são indicados na figura.

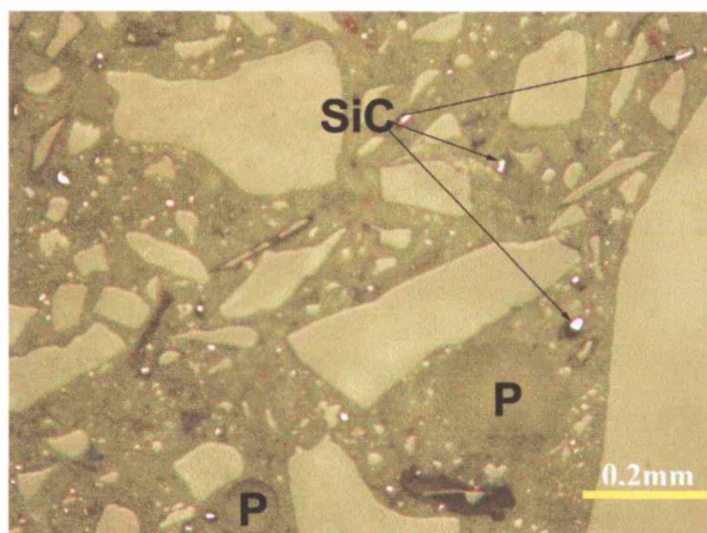


Figura 5.41 – Imagem da região do refratário obtida por microscopia ótica da seção polida da amostra 5 mostrando os grãos de SiC.

5.5.2 Região do Metal (M)

A Figura 5.42a e a Figura 5.42b mostram a região do metal obtida por microscopia ótica da seção polida. Na análise por difração de raios X da região do metal (Figura 5.40) verificou-se a presença dos metais alumínio e silício e das fases coríndon (Al_2O_3), espinélio (MgAl_2O_4) e MgO.

A presença de dendritas de Al separadas por um eutético fino de Al-Si foi observado na região do metal da amostra 5 (Figuras 5.42a e 5.43b). A presença destas dendritas indica que se trata de uma liga com composição hipoeutética do sistema Al-Si. Esta microestrutura foi similar a das amostras com adição de barita (amostras 2 e 3) e da amostra com revestimento de BN (amostra 4). Como nas amostras anteriores, o teor de Si na liga de Al após ensaio de “*cup test*” foi menor do que 12,6% (composição da liga eutética do sistema Al-Si é Al-12,6%Si conforme a Figura 5.8) confirmando que o Si gerado na redução da SiO_2 pelo Al metálico foi menor nestas amostras que na amostra 1.

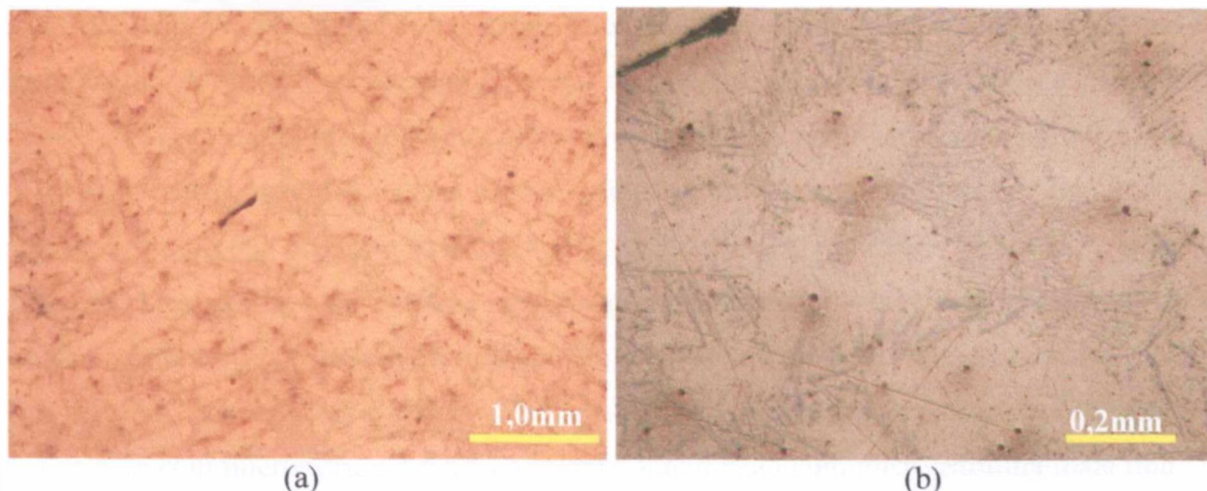


Figura 5.42 – Imagem da região do metal da amostra 5 obtida por microscopia ótica da seção polida (a) e mesma região com maior aumento (b).

5.5.3 Zona Reagida (ZR)

Na análise por difração de raios X da zona reagida (Fig. 5.40) verificou-se a presença dos metais alumínio e silício e das fases SiC, coríndon (Al_2O_3) e espinélio ($MgAl_2O_4$).

A zona reagida da amostra 5, com 10% de SiC, foi similar em área penetrada com as das amostras 2 (com 4% de $BaSO_4$) e 3 (com 6% de $BaSO_4$) como mostra a Fig. 4.1.

A Fig. 5.43 obtida por microscopia ótica da seção polida, mostra a interface zona reagida e refratário. Pode-se observar a existência de grãos maiores de sílica que reagiram totalmente e grãos que reagiram parcialmente. Entre estes grãos maiores o ataque na matriz foi diminuindo gradativamente. Também é observado na matriz, regiões mais claras que não foram atacadas e que provavelmente são partículas de SiC.

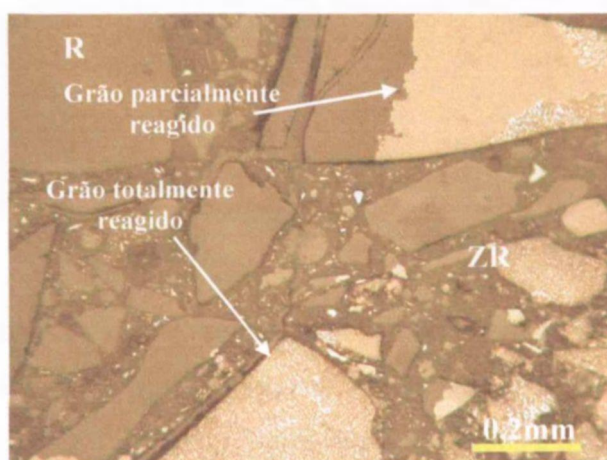


Figura 5.43 – Imagem da interface zona reagida e refratário obtida por microscopia ótica da seção polida mostrando grãos maiores de sílica que reagiram totalmente e grãos que reagiram parcialmente na matriz, e regiões mais claras que não foram atacadas e que provavelmente são partículas de SiC.

A Fig. 5.44a obtida por microscopia ótica da seção polida, mostra a região da zona reagida entre o refratário e a região do metal da amostra 5. Pode-se observar a existência de grãos com morfologia similar aos grãos de sílica usados como agregados no refratário (Fig. 5.41) apresentando a mesma microestrutura mostrada nas amostras 1 (Fig. 5.11), amostras 2 e 3 (Fig. 5.23a) e amostra 4 (Fig. 5.30a). Pelos resultados de raios X, estes grãos de sílica reagidos na interface zona reagida com o metal foram reduzido a Al_2O_3 e espinélio sem mudança em sua morfologia. Na Fig. 5.44a se observa dois grãos maiores de sílica reagido que parecem estar divididos em duas regiões com microestrutura diferente, uma região com microestrutura mais grosseira e uma região com microestrutura mais fina. A parte com microestrutura mais grosseira parece ser a parte que primeiro foi atacada. Entre estes dois grãos, a antiga matriz do refratário foi atacada e também apresenta uma microestrutura mais grosseira. Na Fig. 5.44b obtida por microscopia ótica da seção polida é mostrado que na zona reagida os grãos de sílica reagidos apresentam no seu interior a rede metálica (fases Al e Si) de canais interconectados pela qual o Al líquido avança reduzindo o grão de SiO_2 . Esta rede é observada no canto inferior direito da micrografia. Na Fig. 5.44b também é observada a presença de grãos de SiC da matriz do refratário na zona reagida que não foram atacados.

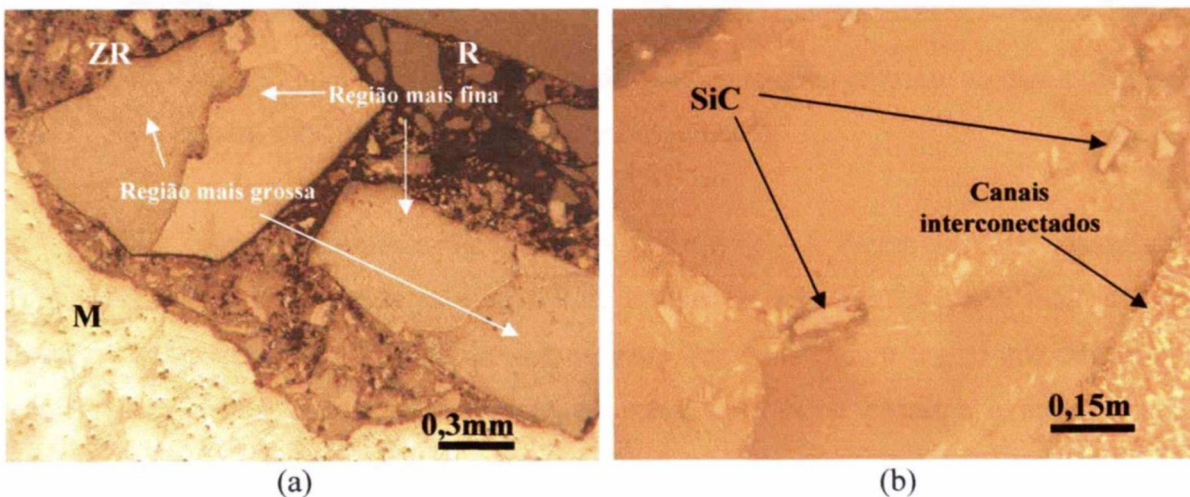


Figura 5.44 – (a). Microscopia ótica da seção polida mostra a região da zona reagida entre o refratário e a região do metal mostrando a presença de grãos de sílica reagida e em (b) a rede de canais interconectados e a presença de grãos de SiC que não reagiram.

Na Fig. 5.45a obtida por microscopia ótica da seção polida é mostrada a interface zona reagida com o metal e na Fig. 5.45b obtida por microscopia ótica da seção polida é mostrada esta região com maior aumento. A região escura que divide a zona reagida do metal foi preenchida pela resina de embutimento da amostra. Como a zona reagida apresenta a presença dos metais alumínio e silício e das fases SiC, coríndon (Al_2O_3) e espinélio ($MgAl_2O_4$) e o refratário apresenta sobretudo sílica, a separação entre estas duas regiões ocorreu provavelmente em virtude da diferença na dilatação entre as duas fases no resfriamento. Na Fig. 5.45b é observado na interface metal-zona reagida a presença de uma camada fina.

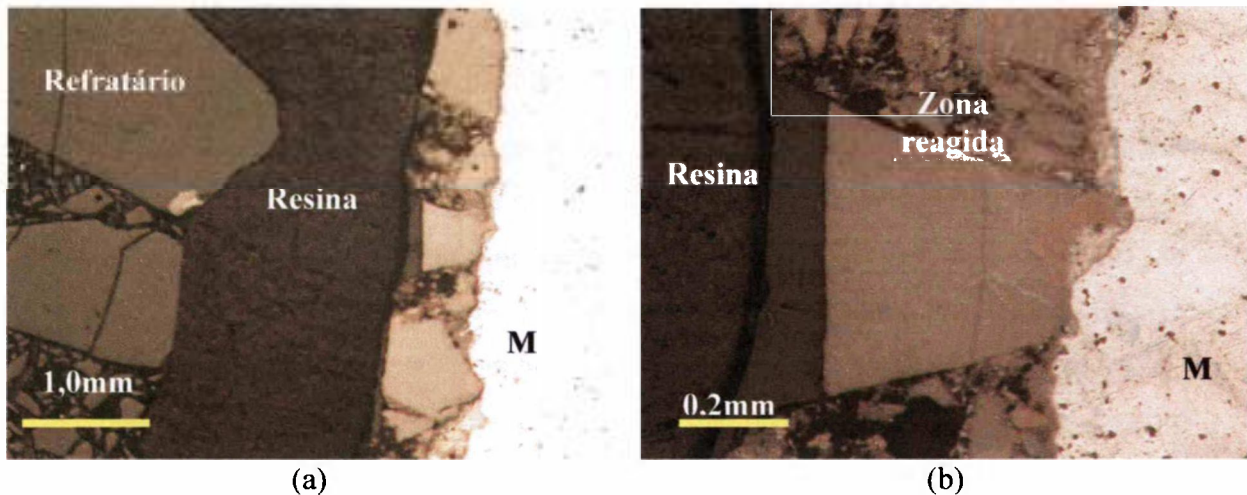


Figura 5.45 – Microscopia ótica da seção polida da zona reagida próxima ao metal (a) e (b) mostra esta mesma região com maior aumento.

Na Fig. 5.46a é mostrada a região próxima à superfície do banho de metal da amostra 5. Na Fig. 5.46b é mostrada esta superfície em maior aumento. A parte mais escura observada é proveniente da resina de embutimento que preencheu a região que estava em contato com a atmosfera. Na superfície do metal, que ficou próxima a atmosfera, é observado uma camada mais escura bem definida semelhante a camada que apareceu na amostra 4 (Fig. 5.38). Nesta região houve um crescimento de coríndon externo com o mesmo mecanismo de formação da amostra 4.

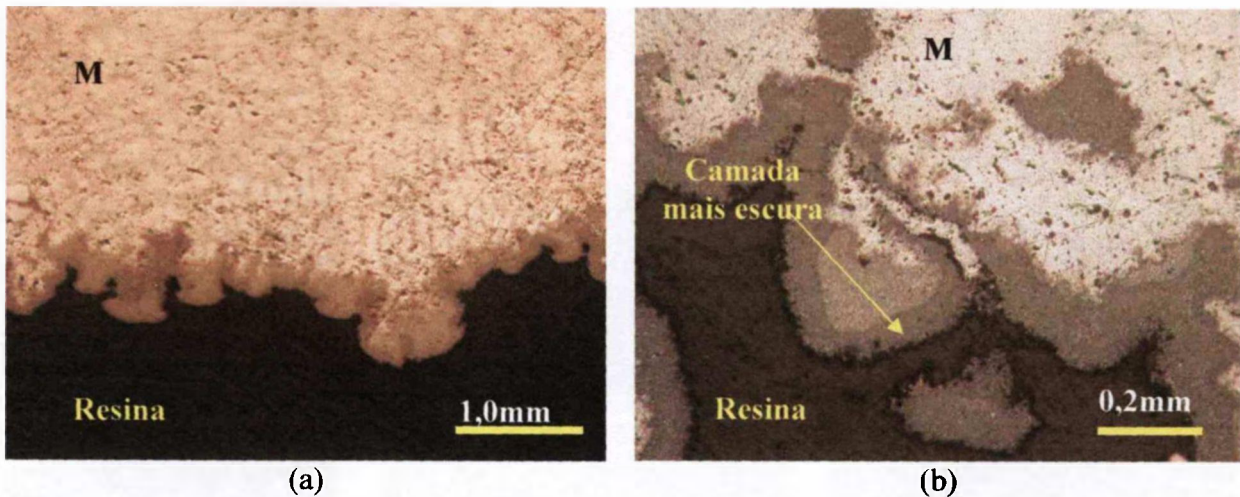


Figura 5.46 – (a) Imagem obtida por microscopia ótica da seção polida da região da superfície do banho de metal da amostra 5 mostrando o crescimento de coríndon externo. Em (b) é mostrado esta região em maior aumento.

Na Fig. 5.47a é mostrado uma micrografia da zona reagida da amostra 5 obtida por elétrons secundários e na Fig. 5.47b a mesma região por elétrons retroespalhados. No lado direito da micrografia está a região do metal e no esquerdo o refratário. Na análise por EDS desta região verificou-se a presença dos elementos O, Al, Si, C, Mg, Mn, Fe, Ca e Zr e as imagens das Fig. 5.47c a k são imagens de mapeamento de raios X destes elementos. O carbono é proveniente da resina de embutimento que preencheu especialmente um poro do refratário (Fig. 5.47i). A concentração de Mg é muito baixa e aparece do lado do metal em uma região que aparentemente não existe concentração de Al indicando não haver formação da fase espinélio. Do lado esquerdo da micrografia observa-se uma predominância dos elementos Si e O indicando que a sílica do refratário não foi atacada pela liga de alumínio. É indicado na Fig. 5.47b, por uma seta, um grão de sílica que não foi reagido totalmente. Pelas imagens de mapeamento de raios X observa-se que há predominância dos elementos O, Al e Si indicando que a sílica foi reduzida formando coríndon (Al_2O_3) além de Si e Al metálico. É observado no mapeamento do O e do Al regiões com formato de grãos com ausência destes elementos e com alta concentração de Si indicando serem partículas de SiC. Concentrações de Ca foram observados próximo ao refratário e são provavelmente regiões do cimento de aluminato de cálcio usado. Concentrações de Zr também foram observados e são provavelmente originários da sílica fume usada no refratário. Os elementos Fe e Mn aparecem no interior de um grão de sílica reagido em baixa concentração e distribuídos de forma homogênea proveniente da liga de Al formando intermetálicos de Al-Fe-Mn.

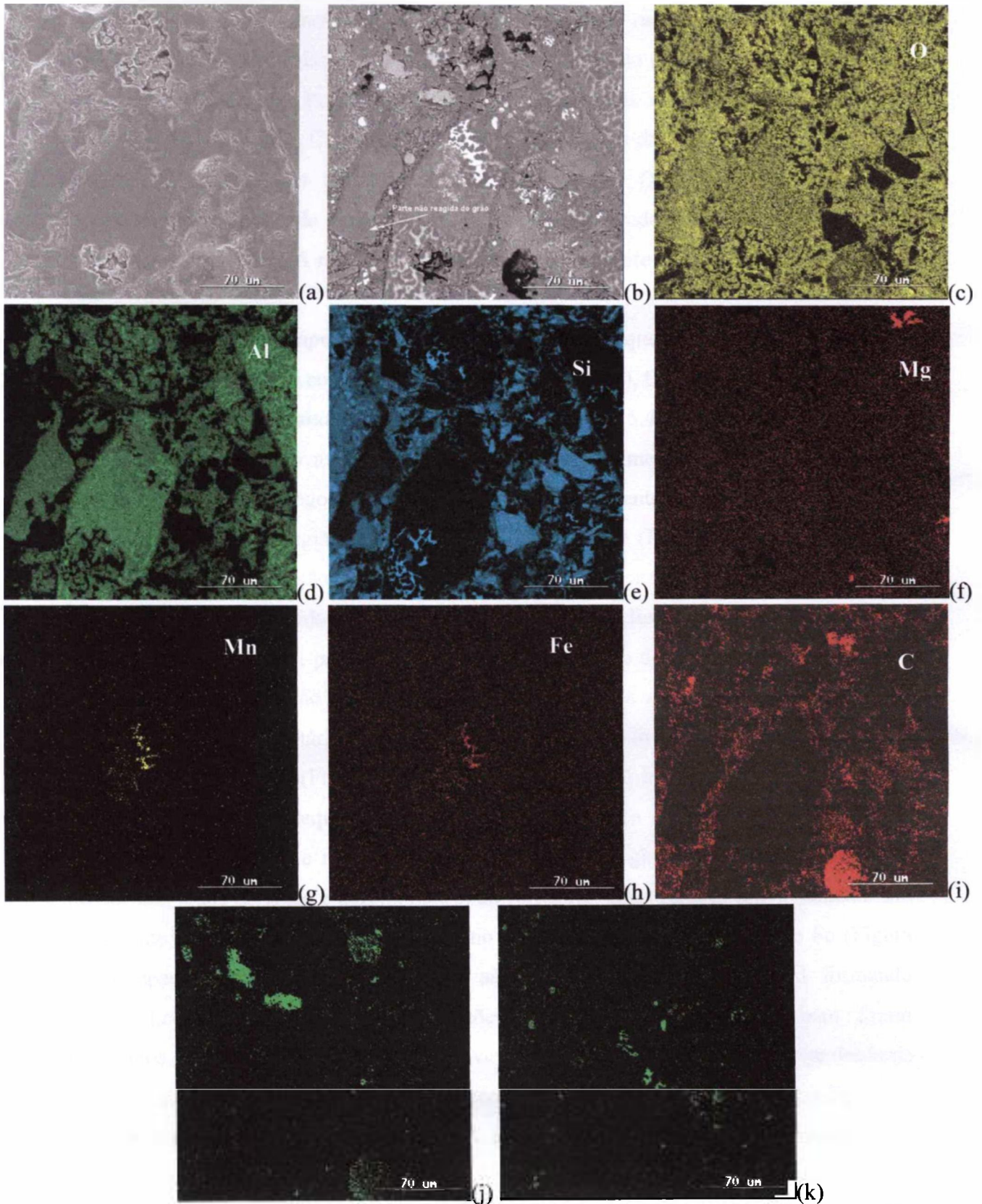


Figura 5.47 – (a) Micrografia da Zona Reagida obtida por elétrons secundários e (b) por elétrons retroespalhados. Mapeamento de raios X: (c)-O, (d)-Al, (e)-Si, (f)-Mg, (g)-Mn,, (h)-Fe, (i)-C, (j)-Ca e (k)-Zr.

Na Figura 5.48a é mostrado uma micrografia da zona reagida (ZR), junto ao metal, obtida por elétrons secundários e na Figura 5.48b é mostrado a mesma região, obtida por elétrons retroespalhados. Pela análise por EDS desta região verificou-se a presença dos elementos Al, O, Si, Mg, Ca, Mn, Fe, C e Zr e as imagens das Figuras 5.48c a k são as imagens de mapeamento de raios X destes elementos. O carbono foi proveniente especialmente da resina de embutimento da amostra infiltrado nas trincas próximos aos grãos de sílica reagidos. A região do metal está do lado direito das micrografias da Figura 5.48.

Pelas imagens de mapeamento de raios X observou-se que na zona reagida próximo à região do metal havia alta concentração de Mg (Figura 5.48f), O (Figura 5.48d) além de Al (Figura 5.48c) e uma baixa concentração de Si (Figura 5.48e). Esta região com alta concentração de Mg, provavelmente é constituída especialmente de espinélio, além das fases eutéticas Al e Si. Logo após esta região com alta concentração de Mg encontramos a frente de reação, uma região com alta concentração de O (Figura 5.48d) e Al (Figura 5.48c) e baixa concentração de Si (Figura 5.48e) além da ausência de Mg. Esta região, provavelmente é constituída de coríndon (Al_2O_3), além das fases eutéticas Al e Si. O Mg presente no metal líquido, participou da reação com o óxido de alumínio para a formação da fase espinélio (Equação 5) apenas na região próxima à região do metal. Após esta região encontra-se o refratário e pelas imagens de mapeamento de raios X observou-se que há predominância de Si (Figura 5.48e) e O (Figura 5.48d) indicando que a redução da sílica não aconteceu. Pequenas regiões com o elemento Ca (Figura 5.48g) foram observadas no refratário e na zona reagida. Como estas regiões não se encontravam no interior dos grãos de sílica e sim na matriz do refratário, estas regiões provavelmente são do cimento de aluminato de cálcio usado no refratário. Mn (Figura 5.48h) e Fe (Figura 5.48i), aparecem na região do metal e são provenientes da liga de Al formando intermetálicos de Al-Fe-Mn. Concentrações de Zr (Figura 5.48k) também foram observados na região do refratário e são provavelmente originários da sílica fume usada no refratário. Esta sílica fume continha uma porcentagem de 6,05% de ZrO_2 (Tabela 2).

Os resultados de difração de raios X da zona reagida (Figura 5.40) mostrando a presença das fases Coríndon (Al_2O_3), espinélio ($MgAl_2O_4$) e SiC além dos metais Al e Si confirmam os resultados de mapeamento de raios X nas Figuras 5.47 e 5.48.

Os grãos de SiC, usados como aditivo não-molhante na amostra 5, não foram atacados pela liga e impediram parcialmente a redução da sílica no refratário.

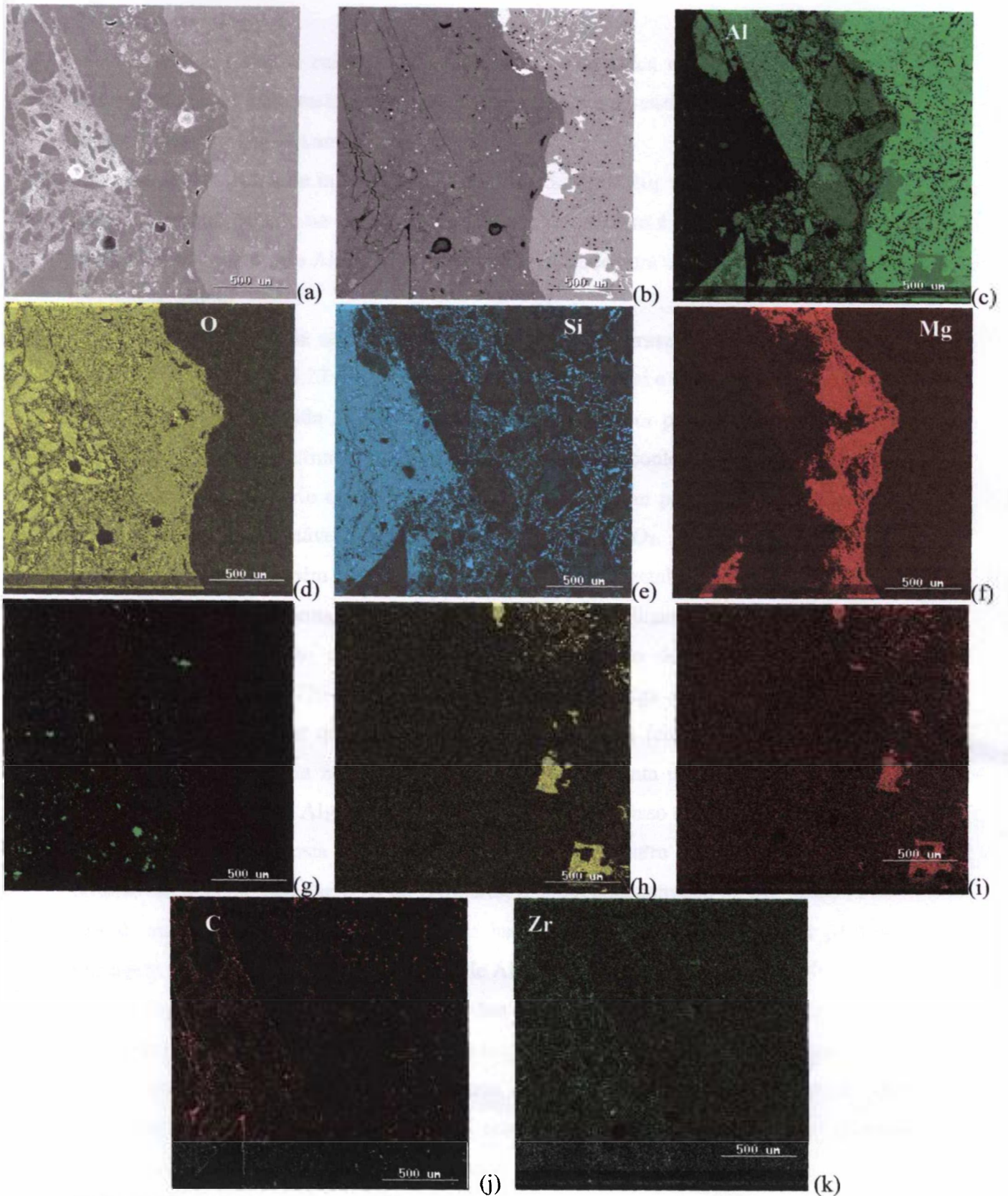


Figura 5.48 – (a) Micrografia da Zona Reagida (ZR), junto ao Metal, obtida por elétrons secundários e (b) por elétrons retroespalhados. Mapeamento de raios X: (c)-Al, (d)-O, (e)-Si, (f)-Mg, (g)-Ca, (h)-Mn, (i)-Fe, (j)-C e (k)-Zr.

5.6 Discussão Geral

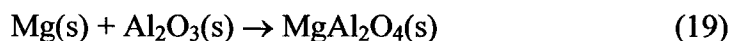
O ataque químico caracterizado pela redução da sílica em razão da redução dos óxidos refratários pelo metal de alumínio (crescimento de coríndon interno) ocorreu de modo similar em todas as amostras.

Pelos resultados de raios X (Fig. 5.4, 5.18, 5.27 e 5.40) verificou-se que quando a liga de alumínio penetra no refratário a base de sílica, a sílica é reduzida formando silício metálico e um composto $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$. O Si formado difunde para o banho de Al aumentando seu teor de silício.

Pelos resultados de raios X também se verificou a presença de espinélio na zona reagida (Fig. 5.4, 5.18, 5.27 e 5.40). O Mg presente na liga foi o responsável para formar o espinélio. Na zona reagida a quantidade de espinélio é maior perto do banho de metal e diminui em direção do refratário (Figura 5.11). Como a liga contém Mg, o MgO é formado na superfície do refratário que está em contato com o banho pela oxidação preferencial, pois o MgO é mais estável termodinamicamente que Al_2O_3 . A Al_2O_3 é formada pela redução da sílica e também pela oxidação preferencial do metal fundido^{[37][24]}. As reações de MgO com Al para formar Al_2O_3 ou MgAl_2O_4 são termodinamicamente impossíveis^[11], sendo assim a formação do espinélio ocorre pela reação do MgO com Al_2O_3 . Em temperaturas acima de 720-760°C, o conteúdo de Mg na liga diminui significativamente com o tempo, a não ser que adições suplementares sejam feitas, reduzindo-se assim a formação do espinélio na zona reagida. O espinélio apresenta uma cinética de formação muito mais rápida que a Al_2O_3 ^[33], e provavelmente seja por isso que só a primeira parte da zona reagida seja composta sobretudo por espinélio. Uma outra possibilidade é que o Mg difunde mais facilmente que o Al no refratário, e a alta concentração de Mg nessa camada reagida sugere que exista na estrutura uma barreira de transporte seletivo que permite a passagem de Mg restringindo a passagem de Al^[38]. A microestrutura do espinélio formado é mais fina, facilitando a evidência dos grãos de sílica reagidos e apresenta microcanais contendo o metal originário da migração do metal para a frente de reação.

Após esta região de espinélio na zona reagida, foi observada uma segunda parte composta sobretudo por $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ e Si. A reação continuou pelo transporte de Al pelos microcanais formados. O Si metálico formado na redução da sílica difundiu para o banho metálico. O ataque mais severo na amostra sem aditivo não-molhante é comprovado pela maior quantidade de Si que difundiu para o banho. Nesta amostra a liga resultante apresentou uma composição hipereutética do sistema Al-Si ao passo que, nas outras amostras a liga resultante apresentou uma composição hipoeutética do sistema Al-Si.

Na literatura, a reação com a formação do compósito Al_2O_3/Al é citada ocorrer com expansão de volume causando lascamento do revestimento refratário^{[29][31][32]}, mas segundo dados termodinâmicos, esta reação causa uma redução de volume de cerca de 26%^{[14][35]} que facilita a penetração do metal. Na literatura também é citado que o Mg presente na liga reage com Al_2O_3 formando espinélio, e esta reação ocorre com uma expansão de volume de cerca de 17% causando lascamento no refratário e promovendo a penetração do metal^{[15][13][37]}. Não foi observada na zona reagida nenhuma alteração de volume. Os grãos de sílica que reagiram formando espinélio não apresentaram sinais que ocorreu aumento de volume. Este fato é observado sobretudo nos grãos que reagiram parcialmente (Figura 5.43). Na produção de corpos de compósito metal-cerâmicos “*near net-shape*”, usando técnicas à base de oxidação, a geometria do corpo final é ditada pela geometria inicial da cerâmica ou compósito usado como sacrifício^[41]. O volume molar de um metal de Mg tende a ser maior que o volume molar de seu correspondente óxido, MgO. A redução do volume associado com a oxidação do Mg pode compensar o aumento no volume associado com a formação de espinélio. Como resultado, a mudança de volume associado com a formação de espinélio de uma mistura equimolar de MgO e Al_2O_3 é somente 0,5% como mostrado na reação^[92]:



$$100x\Delta V/V_0 = 100x\{V_m[MgAl_2O_4]-V_m[Mg]-V_m[Al_2O_3]\}/\{V_m[Mg]-V_m[Al_2O_3]\} \quad (20)$$

$$= 100x\{39,8-14,0-25,6\} / \{14,0+25,6\} = 0,5\% \quad (21)$$

$V_m[i]$ refere-se ao volume molar das espécies i em cm^3/mol

explicando porque não foi observado aumento de volume na formação de espinélio.

O que foi observado foi uma separação entre a zona reagida e o refratário por causa da diferença de expansão entre as duas regiões.

Na amostra 1, sem aditivo não-molhante, a região reagida foi muito superior comparando com as amostras com aditivo (barita e SiC) e com recobrimento de BN. A região contendo Al_2O_3/Al e Si foi muito maior que nas outras amostras. A reação prolongou-se mesmo quando não havia mais Mg na liga e, conseqüentemente a redução da SiO_2 presente no refratário foi muito maior e o teor de Si no banho também.

Não é verificado, como citado na literatura^[37], que a difusão do Si para o banho de metal cria vazios em razão da perda de massa do refratário. Verificou-se que não ocorre mudança na morfologia dos grãos de sílica reagidos (Figura 5.9 e Figura 5.23a).

Nas amostras com aditivos não-molhantes, verificou-se que a barita e SiC presentes na matriz do refratário diminuíram a cinética de reação de redução da SiO₂ presente no refratário. Nestas amostras notou-se uma reação preferencial pelos grãos maiores de sílica (Figura 5.23a, Figura 5.30a e Figura 5.44). Os grãos maiores reagiram muito mais que a matriz. Isto pode ser explicado pelo efeito benéfico dos aditivos presentes na matriz e que não protegem os grãos maiores. São observadas na zona reagida desta amostras, regiões em que os grãos maiores reagiram totalmente ou parcialmente e a matriz ao redor destes grãos não foi atacada (Figura 5.23a, Figura 5.30a e Figura 5.43). Este fato pode sugerir que a reação na matriz possa ser iniciada pelos grãos maiores.

Na literatura é citado que para temperaturas abaixo de 1000°C, o sulfato de bário (BaSO₄) reage com alumina e sílica nas partículas finas do refratário formando celsiana de bário (α -BaAl₂Si₂O₈) e que esta fase é que favorece a proteção em vez do sulfato de bário^[47]. Também é citado que o BaSO₄ promove a oxidação do Al fundido formando fases estáveis como BaAl₂O₄ (espinélio), BaO, Al₂S₃ e Al₂O₃^[59]. Pelos resultados obtidos de raios X verificou-se que o BaSO₄ não reagiu e nem se decompôs, permanecendo como sulfato, indicando funcionar como uma barreira física que protege sobretudo a matriz do refratário de sílica usado.

O SiC foi adicionado na matriz do refratário e pelos resultados obtidos no ensaio de “cup test” parece agir de maneira similar à barita.

Pelo resultado obtido da área da zona reagida da amostra sem aditivo em que foi aplicado o recobrimento de BN, verificou-se que esta amostra praticamente não foi atacada pela liga de alumínio (Figura 5.2). O recobrimento de BN aplicado impediu que a sílica do refratário fosse reduzida pelo alumínio fundido. Nesta amostra o ataque químico foi muito menor, localizado em regiões nas quais provavelmente houve falha do recobrimento de BN e deixou o refratário em contato com a liga de Al fundida. Mas o ataque químico também ocorre de modo similar às outras amostras. Como poucos grãos de sílica foram reduzidos a Al₂O₃, a formação de espinélio foi pequena e conseqüentemente uma parte do Mg em excesso da liga foi consumido no crescimento de “nódulos” (coríndon externo) na superfície do metal fundido, conforme é observado após ensaio de “cup test” (Figura 4.1). O Mg presente na liga em contato com o ar oxida formando MgO no topo do “nódulo” e reage com a Al₂O₃ formando uma camada de espinélio que contém microcanais que

transportam o metal fundido em direção a atmosfera. A formação de “nódulos” não está relacionada com a composição do refratário, pois não é verificada redução da sílica do refratário pelo alumínio. Sua ocorrência está relacionada com a composição da liga e com a presença de oxigênio. O crescimento de “nódulos” também é observado nas amostras que foram pouco atacadas contendo barita e SiC, mas com uma menor intensidade (Figura 5.46). Nas amostras com barita e SiC o mecanismo de formação de “nódulos” é igual ao da amostra com revestimento de BN e o crescimento é menor por causa do Mg da liga estar sendo consumido na zona reagida para formar espinélio.

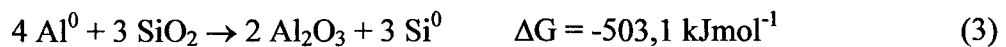
Na amostra com revestimento de BN também é observado um ataque preferencial nos grãos maiores de sílica e regiões em que os grãos maiores reagiram totalmente ou parcialmente e a matriz ao redor destes grãos não foi atacada reforçando a sugestão de que o ataque seja iniciado pelos grãos maiores (Figura 5.30).

Pelos valores de energia livre de Gibbs disponíveis na literatura^{[14][15][52]}, óxidos como ZrO₂, MgO, CaO, BaO e Al₂O₃ são consideráveis estáveis em contato com alumínio explicando porque o cimento de aluminato de cálcio e a Zr proveniente da microssílica não reagiram com o Al fundido.

5 CONCLUSÕES

A amostra sem aditivo e sem recobrimento foi severamente atacada pela liga Al-5%Mg nas condições experimentais adotadas neste trabalho. Apresentou uma área reagida de 609 mm². A amostra com 4% de BaSO₄ apresentou uma área de 165 mm², a com 6% de BaSO₄ uma área de 208 mm², a com SiC uma área de 169 mm² e a com recobrimento de BN uma área de 9 mm².

O mecanismo de ataque da liga de alumínio no refratário ocorreu de modo similar em todas as amostras. A sílica presente no refratário foi reduzida conforme a reação:



Na zona reagida, o refratário atacado pela liga de alumínio fundido aparece como um material compósito, com grãos finos de alumina e/ou espinélio envolvidos por uma rede metálica (fases Al e Si) interconectada que possibilita que a liga de Al líquido avance continuamente sobre os agregados e a matriz de sílica. O teor de Mg na zona reagida diminuiu gradativamente do lado do metal para o lado do refratário, enquanto o teor de Si aumenta gradativamente no mesmo sentido de avanço da frente de reação formando uma microestrutura diferenciada. Na primeira região da zona reagida o Mg presente na liga reage com o óxido de alumínio formando espinélio. Esta região apresenta uma microestrutura mais fina. Próximo à frente de reação, a zona reagida é composta sobretudo por alumina e por uma rede metálica (fases Al e Si) com uma microestrutura mais grosseira.

O Si metálico formado na redução da sílica difundiu para o banho metálico. O ataque mais severo na amostra sem aditivo é comprovado pela maior quantidade de Si que difundiu para o banho. A liga de alumínio resultante na amostra sem aditivo apresentou uma estrutura em formas de plaquetas grandes de Si dispersa em uma matriz de mistura eutética contendo as fases Al e Si indicando tratar-se de uma liga com composição hipereutética do sistema Al-Si ao passo que, nas amostras com barita (BaSO₄), SiC e recobrimento de BN a liga resultante apresentou estruturas de dendritas indicando que se trata de uma liga com composição hipoeutética do sistema Al-Si, estando as dendritas de Al separadas por um eutético fino Al-Si.

As amostras com barita e SiC foram pouco atacadas. Não foi notada diferença significativa entre adições de 4 e 6% de barita no ataque pela liga de alumínio. As presenças de barita e SiC na matriz do refratário diminuíram a cinética de reação de

redução da sílica. Os resultados sugerem que as partículas de barita e SiC atuam como barreiras físicas para a penetração do metal fundido, provavelmente em virtude da baixa molhabilidade desta fase pelo alumínio e suas ligas. A reação de redução ocorre inicialmente pelos grãos maiores por não estarem protegidos pelos aditivos.

Os grãos de sílica que reagiram formando espinélio não apresentaram aumento de volume e não ocorreu mudança em suas morfologias.

O recobrimento de nitreto de boro agiu como um excelente protetor contra o ataque da liga de alumínio impedindo que a sílica do refratário fosse reduzida. Como praticamente não houve ataque no refratário, o Mg da liga foi consumido no crescimento de “nódulos” de espinélio e alumina na superfície do banho. Os “nódulos” se formam inicialmente na superfície fundida e crescem para o exterior do orifício do “*cup test*”. Estes “nódulos” apresentam uma microestrutura com microcanais interconectados que transportam o metal fundido para a frente de reação permitindo a reação entre o metal fundido e a fase oxidante (ar).

A ocorrência da formação de “nódulos” não está relacionada com a composição do refratário, pois não é verificada redução da sílica do refratário pelo alumínio. Sua ocorrência está relacionada com a composição da liga e com a presença do oxigênio da atmosfera.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Marinho, L.K.T.; Bessa, O. Refratários na Indústria de Alumínio. *Anais do Encontro de Refrataristas e Usuários de Refratários* p.21. Associação Brasileira de Cerâmica - Campos do Jordão, 2000
- [2] Viverito, T. Refractories for the Aluminum Industry: An Overview , SEMIN.ABAL, 1995; SEMINARIO DE TECNOLOGIA DA INDUSTRIA DO ALUMÍNIO, 5, p183-210
- [3] Siljan, O. -J. Refractories Materials for the Primary Aluminium Industry. *Ceramic News- Special Refractories* v. 7, n. 2, p. 14, 2000.
- [4] Allaire, C. Refractory Lining for Alumina Electrolytic Cells. *J. Am. Ceram. Soc.* v.75, n.8, p.2308, 1992
- [5] Siljan, O. Reaction of Fireclay Refractories in Aluminium Reduction Cells. *UNITECR'95 Congress Proceedings, 1995*, p.280. Kyoto, Japan, 1995
- [6] Brunk, F., Becker, W., Lepère, K. Cryolite Influence on Refractory Bricks. Influence Of SiO₂ Content and Furnace Atmosphere. *Light Metals*, p. 315, 1993
- [7] Tabereaux, A. T. Reviewing Advances in Cathode Refractory Materials. *JOM.* v. 44, n. 11, 1992
- [8] Siljan, O., Schoning, C., Grande, T. State-of-the-Art Alumino-Silicate Refractories for Al Electrolysis Cells. *JOM.* v. 54, n. 5, p. 46, 2002.
- [9] Furness, A. G. Zircon Furnace Refractories for Continuous Aluminium Melting. *Light Metals*, p. 399, 1988
- [10] Edwards, L. C., Crozier, C. L. Evaluation of a Bauxite Low Cement Castable in Aluminium Smelting Applications. *Light Metals*, p. 407, 1992
- [11] Judd, M. S.; Nelson, J. A. Interaction of Molten Aluminum and Magnesium Oxide Refractories. *Ceramic Bulletin.* v. 55, n.7, p. 643, 1976
- [12] Gladfelder, L.A. Refractories for Aluminum Containing Furnaces. *Die Casting Engineer*, July/August, p.20, 1987
- [13] Patel, D.G.; Karpf, L.H. Applications of Bricks, Shapes and Monolithics Based on Mullite, High Alumina, and Zircon Material in the Aluminum Industry. *UNITECR'89 Congress Proceedings*, p.881, 1989
- [14] Siljan, O.; Rian, G.; Pettersen, D.T.; Solheim, A.; Schoning, C. Refractories for Molten Aluminium Contact Part I: Thermodynamics and Kinetics. *Refractories Applications and News*, v. 7, n. 6, p.17, 2002
- [15] Siljan, O.; Schoning, C. Refractories for Molten Aluminium Contact. Part II: Influence of Pore Size on Aluminium Penetration. *Refractories Applications and News*, v. 8, n. 1, p.21, 2003
- [16] Dennis, W.H. *Metallurgy of the Non-Ferrous Metals*. Sir Isaac Newton & Sons, 1961
- [17] European Aluminium Association (EAA). Disponível em:
<<http://www.eaa.net/home.htm>>. Acesso em 28 julho 2005.
- [18] Word-Aluminium.org Disponível em:

<<http://www.world-aluminium.org/production/smelting/technology.html>>. Acesso em 28 julho 2005.

[19] Associação Brasileira do Alumínio – ABAL. Disponível em:

<http://www.abal.org.br/noticias_abal/index.cfm?frame=notic11jun2005>. Acesso em 28 julho 2005.

[20] Brondyke, K. J.; McCormick, T. F. Melting, Remelting, Degassing, Fluxing and Handling in Aluminum, Vol. III Fabrication and Finishing edited by Kent R, Van Horn, American Society For Metals, Ohio, 1967

[21] United States Patent, McCollum, J. M.; Snyder, J. N. Aluminum Reverberatory Furnace. 4,900,249 Feb. 13, 1990.

[22] Thermal Ceramics Europe. Disponível em:

<http://www.thermalceramics.com/europe/products/holdingreverb.asp>>. Acesso em 28 julho 2005.

[23] Granitzki, K. –E. Refractories in the Foundry Industry. *Ceramic News- Special Refractories* v. 7, n. 2, p. 24, 2000.

[24] Pompe, R.; Carlsson, R.; Sandrén, A. On the Reactions Involving Refractories for Aluminum Casting. *UNITECR'89 Congress Proceedings*, p.906, 1999

[25] Sebbani, M. J. E.; Allaire, C.; Ntakaburimvo, N. Influence of firing temperature on correlation between thermal shock and mechanical impact resistance of refractory castables. *British Ceramic Transactions*. v. 99, n. 5, p. 215, 2000

[26] Muchiarone, J. Refractory Extends Aluminum Melting Furnace Life. *Industrial Heating–The International Journal of Thermal Technology*. Disponível em <<http://www.industrialheating.com/CDA/ArticleInformation/coverstory/BNPCoverStoryItem/0,2830,61133,00.html>>. Acesso em 28 julho 2005.

[27] Perron, M. E.; Allaire, C. Effect of cryolite on formation of Al₂O₃/Al composites produced by oxidation of molten Al-Mg alloy. *British Ceramic Transactions*. v. 100, n. 1, p. 16, 2001

[28] Jakovics, A.; Madzhulis, I.; Frishfelds, V.; Nacke, B. Influence of Melt Flow and Temperature on Erosion of Refractory and Deposit Formation in Aluminium Melting Furnaces. *Energy Conversion and Management*, v. 43, p.345, 2002

[29] Brondyke, K. J. Effect of Molten Aluminum on Alumina-Silica Refractories *J. Am. Ceram. Soc.* v.36, n.5, p.171, 1953

[30] Allaire, C.; Guermazi, M.; Corrosion of Furnace Refractories by Molten Aluminum. *Modern Casting*, v.90, n.4, p.45, 2000

[31] Criado, E.; Martínez, R. Corrosion of Refractory Lining in an Aluminium Melting Furnace. *UNITECR'99 Congress Proceedings*, p.376. Berlin, Germany 1999

[32] Pereira, A.P.F.A.; Baldo, J.B. O Efeito de Aditivos na Resistência à Corrosão por Alumínio Fundido de um Concreto Sílico Aluminoso de Baixo Cimento. *Anais do XII Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – Águas de Lindóia - 1996*

[33] Boileau, J. M. An Examination of Inclusions in a Quiescent Metal Furnace. American Foundry Society, 2001

- [34] Floka, L. I.; Nizhenko, V. I. Wetting of Al₂O₃-Based Oxide Ceramics by Molten Aluminum. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, v. 40, n. 5-6, p. 271, 2001
- [35] Afshar, S.; Allaire, C. The Corrosion of Refractories by Molten Aluminum. *JOM*. v. 48, n.5, p.23, 1996
- [36] Allahevrdi, M.; Afshar, S.; Allaire, C. Additives and the Corrosion Resistance of Aluminosilicate Refractories in Molten Al-5Mg. *JOM*. v. 50, n.2, p.30, 1998
- [37] Moya, J.S.; Steier, H.P.; Requena, J. Interfacial Reactions in Aluminum Alloys/Mullite-Zirconia Composites. *Composites: Part A*, v.30, p.439, 1999
- [38] O'Brien, M.H.; Akinc, M. Role of Ceria in Enhancing the Resistance of Aluminosilicate Refractories to Attack by Molten Aluminum Alloy. *J. Am. Ceram. Soc.* v.72, n.6, p.896, 1989
- [39] Oliveira, M.; Agathopoulos, S.; Ferreira, J.M.F. The Influence of BaO Additives on the Reaction of Al₂O₃-SiO₂ Ceramics with Molten Al and Al-Si Alloys. *Acta Materialia*, v. 50, p.1441, 2002
- [40] Cheng, X. M.; Wu, X. W.; Zhang, L. M.; Chen, T. Q. Synthesis of Al₂O₃/Al Composites by Reaction between SiO₂ and Molten Al. *Key Engineering Material*, v. 249, p. 269, 2003
- [41] United States Patent, Breslin, M. C. Process for Preparing Ceramic-Metal Composite Bodies. 5,214,011 May. 25, 1993.
- [42] Ha, -G.; Jung, -G.; Paik, U. Effect of Microstructure on Fracture Behavior of Al₂O₃/Al Composite by Reactive Metal Penetration. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 306, p.292, 2000
- [43] Baldo, J. B.; Albers, A. P. F.. A Low Cement Aluminum Silicate Refractory Castable with Improved Resistance to Molten Aluminum and Cryolite. In: UNITECR'97, 1997, NEW ORLEANS - LO - USA. Proceedings of The UNITECR'97. Pittsburg : The American Ceramic Society, 1997. v. 3. p. 1667-1676.
- [44] Allaire, C.; Desclaux, P. Effect of Alkalies and of a Reducing Atmosphere on the Corrosion of Refractories by Molten Aluminum. *J. Am. Ceram. Soc.* v.74, n.11, p.2781, 1991
- [45] Ketchion, S.; Coppack, J.; Willians, L. High Temperature Corrosion Resistance of Aluminium Contact Refractories *UNITECR'99 Congress Proceedings*, p.384. Berlin, Germany, 1999
- [46] Shimomura, S.; Kishimoto, T.; Nishida, H. Al₂O₃-AlN Ceramics as Lining Refractory Materials for Aluminium-Magnesium Melting Furnace. *UNITECR'95 Congress Proceedings, 1995*, p.289. Kyoto, Japan, 1995
- [47] Afshar, S.; Allaire, C. Furnaces: Improving Low Cement Castables by Non-Wetting Additives. *JOM*. v. 53, n.8, p.24, 2001
- [48] Wöhrmeyer, C.; Kreuels, N. The Use of Calcium Aluminate Solutions in the Aluminium Industry. *UNITECR'99, Congress Proceedings*, p. 386, 1999
- [49] United States Patent, Prior, H. D. , Fura, D. F. Cristobalite-Free Mullite Grain Having Reduced Reactivity to Molten Aluminum and Method of Producing the Same. 6,548,436 Apr. 15, 2003.

- [50] Canadian Patent, Talley, R. W.; Henrichsen, R. A.; Bakker, W. T. Refractories for Aluminum-Melting Furnaces. 1,105,500 July 21, 1981
- [51] Gabis, V.; Exner, I. Improvement of High Alumina Castable Resistance to Corrosion by Aluminium Alloys. *UNITECR'99 Congress Pro Containing Furnceedings*, p.380. Berlin, Germany, 1999
- [52] Afshar, S.; Allaire, C. The Corrosion of Refractory Aggregates by Molten Aluminum. *JOM*. v. 52, n.5, p.43, 2000
- [53] United States Patent, Schenck, et al. Boron nitride paste composition, boron nitride "shell" coated ceramic structure, and process of manufacturing. 6,576,330 June 10, 2003.
- [54] Rudolph, S. Composition and Application of Coatings Based on Boron Nitride. *Interceram* v. 42, n. 5, p. 302, 1993.
- [55] Rudolph, S. Boron Nitride. *Ceramic Bulletin*. v. 74, n.6, p. 115, 1995.
- [56] Rudolph, S.; Klein, F. Investigation of the Use of Boron Nitride in Foundry Coating for the Casting of Aluminium and Magnesium Alloy. *Gießerei-Praxis*, v. 6, p. 81, 1992
- [57] Rudolph, S. Boron Nitride. *Ceramic Bulletin*. v. 73, n.6, p. 89, 1994.
- [58] Sander, T. S.; Smith, J. D.; Zimmermann, J. W.; Fahrenholtz, W. G. Permeability of Ceramic Tubes for Low Pressure Casting of Aluminum. *Proceedings of the 2003 Unified International Technical Conference on Refractories*, p. 58, Osaka, Japan, 2003.
- [59] Aguilar-Santillan, J.; Bradt, R.C. Wetting of Al_2O_3 by Molten Aluminum: The Effects of $BaSO_4$ Additions. The St. Louis Section and Refractory Ceramic Division of The American Ceramic Society, St. Louis, Missouri on March 31st - April 1st, 2004, pag 35-63.
- [60] Afshar, S.; Gaubert, C; Allaire, C. The Effects of Fumed Silica and Barite on the Aluminum Resistance of Alumina Castables. *JOM*. v. 55, n.11, p.66, 2003
- [61] Zawrah, M. F. M.; Khalil, N. M. Preparation and Characterization of Barium Containing Refractory Materials. *Ceramics International*, v. 27, p. 309, 2001
- [62] Maucher, E. Melhora do Vazamento das Ligas de Alumínio com o Emprego de Bombas Dosadoras de Metal Líquido. *Fundição e Serviços* dez. 2001
- [63] El-Raghy, T.; Barsoum, M.W.; Sika, M. Reaction of Al with Ti_3SiC_2 in the 800-1000°C Temperature Range. *Mater. Sci. Eng. A* 298, p. 174, 2001
- [64] Yagishita, O. Silicon Carbide and Silicon Nitride Refractories for Non-Ferrous and Other Uses. *Taikabutsu Overseas*, v. 15, n. 4, p. 54, 1995
- [65] Perera, D. S.; Stewart, M.W.A. Reaction of Molten Cryolite with Non-Oxide Ceramics. *UNITECR'97 Congress Proceedings*, p.1693, 1997
- [66] Norton, F.H. *Refractories*, 4th ed., McGraw-Hill, 1968
- [67] Resende, W.S.; Zirpoli, C.; Silva, G.L.; Sucupira, S.A. New Refractories for Aluminum Melting Furnaces. *Refractories Applications and News*, v.7, n.1, p. 26, 2002
- [68] Laurent, V.; Rado, C.; Eustathopoulos, N. Wetting Kinetics and Bonding of Al and Al Alloys on α -SiC. *Mater. Sci. Eng. A* 205, p. 108, 1996
- [69] DeLiso, E.M.; Hammersmith, V.L. Testing Refractories for Molten Aluminum Contact. *Ceramic Bulletin*, v. 62, n. 7, p. 804, 1983

- [70] Oprea, G. Methods of Testing Cryolite Penetration of Potlining Refractories for Aluminum Electrolytic Cells. *UNITECR '97 Congress Proceedings*, p.1667, 1997
- [71] Larsen, D.A. Fine Pore Refractory Diffusers for Aluminum Degassing. *UNITECR '97 Congress Proceedings*, p.1711, 1997
- [72] Innocentini, M. D. M., Studart, A. R., Pileggi, R. G. et al. Perfil de permeabilidade em concretos refratários. *Cerâmica*, Mar 2001, vol.47, no.301, p.28-33.
- [73] Walz, W. Basic Principles for the Optimization of the Refractory Barrier in Aluminium Electrolytic Cells. *Interceram* v.50, n.3, p.170, 2001
- [74] Bradt, R. C. Twenty First Century Refractories, Dynamic “High-Tech” Composites. *Proceedings of the Second International Symposium on Refractories* (Beijing, China, 1992) pp 15-21
- [75] Bonadia, P., Studart, A. R., Pileggi, R. G. et al. Aplicação do conceito de distância de separação interagregado (MPT) a concretos refratários de alta alumina. *Cerâmica*, Fev 1999, vol.45, no.291, p.24-28.
- [76] Kronert, W. “Recent Progress in the use of Monolithic Refractories in Europe” in *Advances in Ceramics* vol.13, *New Developments in Monolithic Refractories* edited by Robert E. Fischer, The Am. Ceram. Soc. Inc. Columbus, Ohio 1985 p21-45.
- [77] Lee, W.E.; Moore, R.E. Evolution of in Situ Refractories in the 20th Century. *J. Am. Ceram. Soc.* v.81, n. 6, p. 1385, 1998
- [78] Hundere, A. M.; Myhre, B. Substitution Of Reactive Alumina with Microsilica in Low Cement and Ultra Low Cement Castables, Part II: The Effect of Temperature on Hot Properties. *UNITECR '97 Congress Proceedings*, p.91, 1997
- [79] Studart, A. R., Pileggi, R. G. and Pandolfelli, V. C. Development of multifunctional refractory castables. *Cerâmica*, Jan./Feb./Mar. 2001, vol.47, no.301, p.40-44. ISSN 0366-6913
- [80] Ramal JR, F. T., Pileggi, R. G., Gallo, J. B. *et al.* The particle size distribution effect on the rheology of refractory castables. *Cerâmica*, Oct./Dec. 2002, vol.48, no.308, p.212-216.
- [81] Myhre, B. Hot Strength and Bond-Phase Reactions in Low and Ultralow-Cement Castables. *UNITECR '93 Congress Proceedings*, p.583, São Paulo, Brazil, 1993
- [82] Gerotto, M. V., Pileggi, R. G. and Pandolfelli, V. C. Resistência mecânica a quente de concretos refratários aluminosos zero-cimento auto-escoantes contendo adições de microsilica e microsilica coloidal. *Cerâmica*, Jun 2000, vol.46, no.298, p.91-96.
- [83] United States Patent, Guillo, P.; Hankin, M. Refractory Material of Vitreous Silica. 6,008,152 Dec. 28, 1999.
- [84] Izhevskiy, V. A.; Genova, L. A.; Bressiani, J. C. ; Bressiani, A. H. A. Artigo revisão: carbetto de silício, estrutura, propriedades e processamento. *Cerâmica*, jan./fev./mar. 2000, v.46, n.297, p.4-13
- [85] aluMATTER. Disponível em:
<<http://aluminium.matter.org.uk/content/html/eng/default.asp?catid=76&pageid=-577539352>> Acesso em 23 agosto 2005.
- [86] Alcan. Disponível em:

<[http://www.alcan.com.br/brazil/alcan/corporate/sitebrasil.nsf/winstitutional?openform&sitealcanbrasil&\(institucional\)&chapaslatas](http://www.alcan.com.br/brazil/alcan/corporate/sitebrasil.nsf/winstitutional?openform&sitealcanbrasil&(institucional)&chapaslatas)> Acesso em 23 agosto 2005.

[87] aluMATTER. Disponível em:

<http://aluminium.matter.org.uk/aluselect/06_composition_browse.asp> Acesso em 23 agosto 2005.

[88] I. R. Oliveira, A. R. Studart, R. G. Pileggi, V. C. Pandolfelli, Dispersão e empacotamento de partículas – princípios básicos e aplicações no processamento cerâmico. *Fazendo Arte Editorial* (2000) 224 p.

[89] Bonadia Neto, P., Studart, A. R., Suster, M. et al. Processamento de concretos refratários zero-cimento contendo alumina e microsilica. *Cerâmica*, Mar 2000, vol.46, no.297, p.28-33.

[90] Sobarzo, P.M.P., Resende, W. S., Kazimoto, T. Efeitos das Distribuições Granulométricas de Máxima Densidade nas Características de Concretos Refratários. *Cerâmica*, v. 31, n. 185, p. 89, 1985.

[91] ASM International. Disponível em:

http://www.asminternational.org/Template.cfm?Section=ShopASM&template=Ecommerce/FileDisplay.cfm&file=6993_ch01_w.pdf. Acesso em 24 agosto 2005.

[92] Kumar, P., Sandhage, K. H. Near Net-Shaped Magnesium Aluminate Spinel by the Oxidation of Solid Magnesium-Bearing Precursors. *TMS Outstanding Student Paper Contest Winner-1998 Graduate Division* Disponível em:

<<http://www.tms.org/Students/Winners/Kumar/Kumar.html#ToC1>> Acesso em 24 agosto 2005