

Artigo revisão: Uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários

(Review article: Use of the wettability in the investigation of the corrosion behaviour of the refractory materials)

A. P. Luz¹, S. Ribeiro², V. C. Pandolfelli¹

¹Grupo de Engenharia de Microestrutura de Materiais - GEMM

Universidade Federal de S. Carlos - Departamento de Engenharia de Materiais

Rod. Washington Luiz, km 235, C. P. 676, S. Carlos, SP, 13565-905

²Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de S. Paulo

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

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

Resumo

Em função da corrosão acentuada apresentada pelos refratários utilizados nos processos siderúrgicos e diante da necessidade de se tentar minimizar e entender as interações entre escórias e metais fundidos com estes materiais, a técnica da molhabilidade parece ser uma boa alternativa a ser utilizada. São poucos os trabalhos encontrados que abordam o estudo de tais sistemas, mas este pode vir a ser o passo inicial para se tentar entender e reduzir a corrosão química sofrida pelos refratários. Desta forma, os conceitos teóricos, as técnicas experimentais e os fatores que influenciam o comportamento da molhabilidade são abordados nesta revisão. Para se aprofundar no estudo da corrosão do sistema escória/refratário é necessário entender os mecanismos da etapa de molhamento quando estes materiais entram em contato. Uma vez que este processo é fundamentalmente equacionado, então se podem entender os demais passos seqüenciais da corrosão e assim no desenvolvimento de materiais de alto desempenho.

Palavras-chave: molhabilidade, corrosão, refratários.

Abstract

Due to the high corrosion presented by refractory materials used in the steelmaking processes and the need to minimize and understand the interactions between molten slag and metals with these ceramics, the wettability technique seems to be appropriate. Nevertheless, there are few works applying this approach to refractory materials. Therefore, the use of this technique could be the first step to try to reduce the chemical corrosion that these materials are subjected. The theoretical concepts, experimental techniques and the factors that can influence the wetting behavior are discussed in the present review article. To understand the slag / refractory corrosion process, it is first necessary to understand the mechanisms of the wettability when these materials first come into contact. Once this process is fundamentally equated, then one can proceed to understand the sequential steps of the corrosion such as in the development of the high performance materials.

Keywords: wettability, corrosion, refractory materials.

INTRODUÇÃO

A corrosão dos refratários por escórias fundidas nos processos siderúrgicos não somente acelera o desgaste destes materiais, mas também pode resultar em inclusões óxidas ou não-metálicas no metal processado. Estas inclusões podem causar numerosos problemas de processamento na superfície de acabamento do material metálico e também podem servir como um ponto de iniciação para o processo de fadiga na subsequente aplicação do metal [1, 2]. Além disso, a reação de escórias com os refratários é sempre prejudicial ao tempo de vida útil destes materiais e assim o desenvolvimento de

novos refratários especialmente projetados para resistir ao ataque químico faz-se necessário. Uma maneira de diminuir a corrosão dos materiais aplicados nos canais de corrida do processo produtivo do aço nas indústrias siderúrgicas é por meio da adição de carbono as suas composições. A presença de carbono proporciona uma redução da molhabilidade pela escória e assim diminui a deterioração destes materiais [3-6]. Analisando por este ponto de vista, além de promover um incentivo econômico para reduzir a corrosão e aumentar a vida útil dos refratários, há também boas razões para o desenvolvimento destes materiais a partir da perspectiva de qualidade do metal que está sendo processado. Desta forma,

o entendimento dos mecanismos de corrosão dos refratários é a base para o estudo do fenômeno de molhamento do sistema escória/refratário.

Quando a escória entra em contato com o material refratário, o seguinte processo seqüencial se inicia: (1) ocorre o molhamento inicial seguido pela (2) penetração da escória na microestrutura, (3) verifica-se então a reação com o refratário e a (4) incorporação deste material pela escória [1, 2, 7-9]. Para se aprofundar no estudo do processo de corrosão escória/refratário inicialmente é necessário entender os mecanismos de molhamento quando estes materiais entram em contato. Uma vez que este processo é fundamentalmente equacionado, então se pode entender os demais passos seqüenciais da corrosão.

A avaliação da molhabilidade tornou-se importante, ao longo das últimas décadas, com o advento dos materiais compósitos, das junções metais/cerâmicas, das cerâmicas/cerâmicas, e também no estudo da sinterização via fase líquida [10-17]. O estudo do comportamento de molhamento constitui um dos aspectos científicos mais importantes do processamento de materiais que apresentam a formação de fases líquidas em alta temperatura. A molhabilidade depende diretamente do balanço das energias interfaciais sólido-líquido-vapor do sistema e os principais conceitos teóricos envolvidos nestes estudos são apresentados na seção a seguir.

CONCEITOS TEÓRICOS DA MOLHABILIDADE

A superfície de um sistema tem sempre um excesso de energia comparado ao seu interior e os átomos superficiais têm energia mais alta que os internos que estão rodeados de vizinhos. A energia de superfície γ é definida como um aumento da energia livre no sistema ΔG por unidade de nova área superficial criada dA , ou seja, é o trabalho reversível dw_r requerido para aumentar a superfície por unidade de área, e pode ser descrita pela seguinte equação [18-21]:

$$dw_r = -\Delta G = \gamma \cdot dA \tag{A}$$

Como ilustrado na Fig. 1, para cada interface sólido-vapor A_{SV} e interface líquido-vapor A_{LV} estão associadas as energias γ^{SV} e γ^{LV} . Quando uma gota toca a fase sólida (Fig. 1b), a área individual sólido e líquido desaparece, dando lugar a uma nova área sólido-líquido A_{SL} e a sua respectiva energia interfacial γ^{SL} . Baseado na Fig. 1, a equação que descreve a energia livre do sistema pode ser deduzida matematicamente [22]:

$$G_a = A_{LV} \gamma^{LV} + A_{SV} \gamma^{SV} \tag{B}$$

$$G_b = A_{SV} \gamma^{SV} + A_{LV} \gamma^{LV} + A_{SL} \gamma^{SL} \tag{C}$$

onde G_a e G_b são as energias livres de Gibbs antes e depois do molhamento, respectivamente, como mostrado na Fig. 1. Considerando que depois do molhamento $A_{SL} = 1$ e

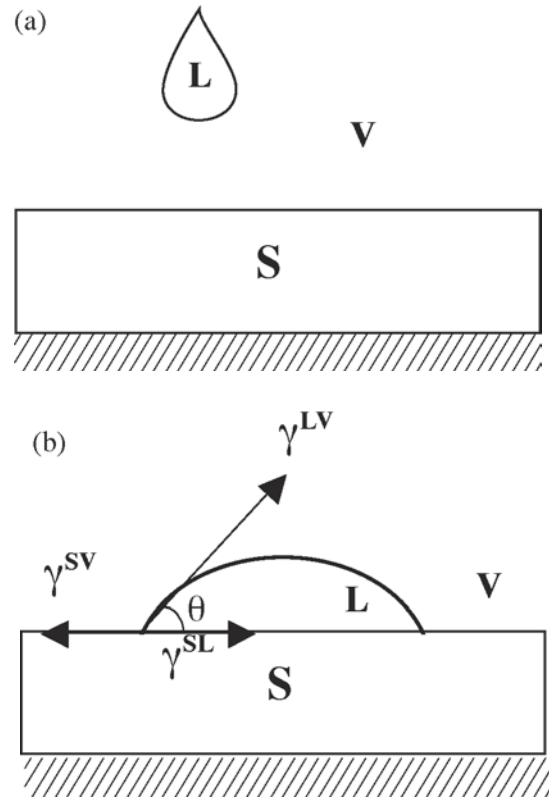


Figura 1: Representação do molhamento (a) antes e (b) depois da adesão [22].
 [Figure 1: Representation of the wetting (a) before and (b) after the adhesion [22].]

subtraindo este valor das áreas A_{SV} e A_{LV} iniciais, então:

$$G_b = (A_{SV} - 1)\gamma^{SV} + (A_{LV} - 1)\gamma^{LV} + \gamma^{SL} \tag{D}$$

Assim, a mudança na energia livre pode ser calculada:

$$\Delta G = G_b - G_a = (A_{SV} - 1)\gamma^{SV} + (A_{LV} - 1)\gamma^{LV} + \gamma^{SL} - A_{LV}\gamma^{LV} - A_{SV}\gamma^{SV} \tag{E}$$

$$\Delta G = \gamma^{SL} - \gamma^{SV} - \gamma^{LV} \tag{F}$$

As variáveis γ^{SL} e γ^{SV} são difíceis de serem determinadas,

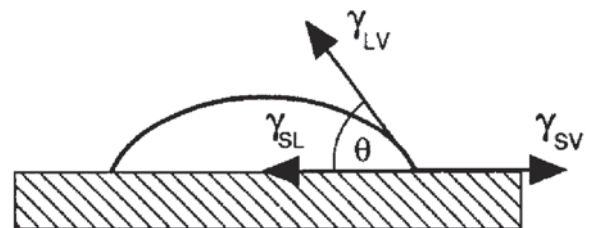


Figura 2: Representação das energias interfaciais e ângulo de contato [23].
 [Figure 2: Representation of the interfacial energies and contact angle [23].]

mas baseado na Fig. 2, ΔG pode ser calculado como função de γ^{LV} . Em uma situação de equilíbrio tem-se que:

$$\gamma^{SL} = \gamma^{SL} + \gamma^{LV} \cos \theta \therefore \gamma^{SL} - \gamma^{SV} = -\gamma^{LV} \cos \theta \quad (G)$$

Considerando que $\gamma^{SL} - \gamma^{SV} + \gamma^{LV} \cos \theta$ é o trabalho de adesão do sólido no líquido, tem-se:

$$w_A^{SL} = - \frac{\partial G}{\partial A_{SL}} \quad (H)$$

O trabalho de adesão, w_A , é um parâmetro que está relacionado com o nível de interação entre as superfícies em contato. Considerando um caso simples onde uma interface entre dois materiais é estabelecida por ligações químicas, w_A pode ser interpretado como o trabalho por unidade de área necessário para romper as ligações interfaciais e criar duas superfícies sem deformação plástica dos materiais base [24-26].

A partir da equação H avalia-se que:

$$\text{- Se } w_A^{SL} \text{ for positivo implica em } \frac{\partial G}{\partial A_{SL}} \text{ negativo; assim,}$$

a energia livre de Gibbs diminuirá à medida que a interface sólido-líquido aumentar e o líquido se espalhará espontaneamente.

- Se w_A^{SL} for igual a zero a configuração será estável (equilíbrio), sem variação da área da interface sólido-líquido.

- Se w_A^{SL} for menor que zero, o líquido contrai e diminui a área sólido-líquido.

O termo $\gamma^{SL} - \gamma^{SV}$ representa a força motora do molhamento [24-26]. O sistema molha quando este parâmetro ($\gamma^{LV} \cos \theta$) é maior que zero [16]. Substituindo a equação G na F, obtêm-se a Equação de Young:

$$-\Delta G = w_A^{SL} = \gamma^{LV} (1 + \cos \theta) \quad (I)$$

onde ΔG é a mudança na energia livre de Gibbs do sistema e θ é o ângulo de contato que representa a molhabilidade de uma superfície sólida por um líquido.

Por definição tem-se que [23-25, 27]: quando $\theta > 90^\circ$, não há o molhamento do sólido pelo líquido, ou seja, não ocorre o espalhamento do líquido (Fig. 3a); quando $\theta < 90^\circ$, há o molhamento e o líquido se espalha espontaneamente (Fig. 3b); quando $\theta \approx 0^\circ$, o líquido se espalha indefinidamente sobre o sólido, ou seja, o molhamento é total (Fig. 3c).

Dependendo da natureza da força de ligação entre as interfaces, o molhamento pode ainda ser dividido em duas classes:

Molhamento físico: o molhamento de sólidos por líquidos é possível por meio da dissociação completa ou parcial das ligações interatômicas dos sólidos. Na falta de reação ou transporte de massa dos átomos através da interface sólido-líquido, a energia atrativa para o molhamento é a interação física reversível, como as forças de Van der Waals [24, 27]. Neste caso, o molhamento é definido pelo ângulo de contato θ representado pela equação de

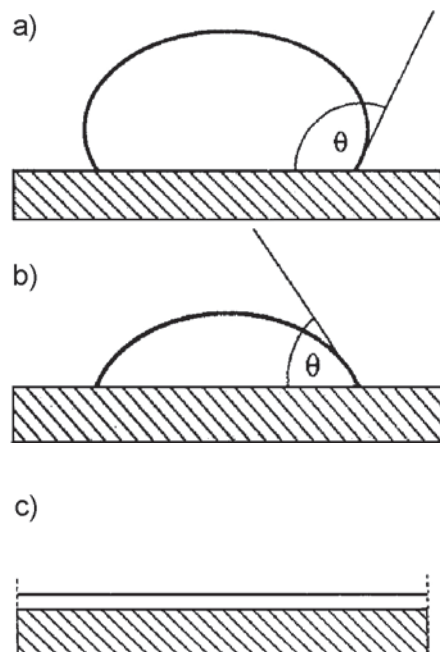


Figura 3: Representação do ângulo de contato (a) maior do que 90° , (b) menor do que 90° e (c) espalhamento total [23].

[Figure 3: Representation of the contact angle (a) higher than 90° , (b) lower than 90° and (c) total spreading [23].]

Young (equação H) e sob condições não reativas o molhamento ocorre quando $\gamma^{SV} > \gamma^{SL} > \gamma^{LV}$.

Molhamento químico: quando ocorrem reações químicas as condições de molhabilidade são alteradas e a energia livre de Gibbs da reação se torna a força motora para a diminuição da tensão interfacial sólido-líquido e também pelo aumento da molhabilidade [18, 24, 27-29]. Neste caso, a equação de Young deve ser corrigida conforme a equação seguinte, onde G_γ é a energia livre de Gibbs da reação [27, 30, 31]:

$$\gamma^{SV} - (\gamma^{SL} + \frac{-dG_\gamma}{dAdt}) = \gamma^{LV} \cos \theta \quad (J)$$

Uma aproximação simplificada para o sistema, usando a termodinâmica macroscópica, seria considerar que o molhamento é possível quando ΔG_γ é negativo para a reação na interface. Considerando uma reação genérica (equação K) tem-se M um metal qualquer e n e x os índices da equação [27, 28]:



A variação de energia livre realizada ou requerida quando o sólido reage com o líquido é dada pela equação L, onde a é a atividade dos constituintes. A reação irá continuar até que o equilíbrio termodinâmico seja alcançado, e então $\Delta G_\gamma = 0$ [30].

$$\Delta G_\gamma = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_{M_eO_x}^n a_M^n}{a_{MO_x}^x a_{M_e}^x} \quad (L)$$

Considerando que a menor tensão interfacial é a sólido/líquido γ^{SL} [31-33], então, $\Delta\gamma_{SL} \equiv \Delta G_r$. Contudo, o menor ângulo de contato possível num sistema reativo é dado por:

$$\cos \theta_{\min.} = \cos \theta_0 - \frac{\Delta\gamma_r}{\gamma^{LV}} - \frac{\Delta G_r}{\gamma^{LV}} \quad (M)$$

onde θ_0 é o ângulo de contato do líquido no substrato na ausência de qualquer reação, $\Delta\gamma_r$ leva em consideração as mudanças das energias interfaciais devido a reação e ΔG_r é a mudança da energia livre de Gibbs por unidade de área liberada pela reação nas proximidades imediatas da interface sólido/líquido. Em geral, isto indica que ΔG_r é um dos principais fatores que governam o molhamento em um sistema reativo [30, 31, 34]. Entretanto é difícil determinar este valor quantitativamente por meio de experimentos ou a partir de cálculos teóricos.

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

A molhabilidade pode ser estudada a partir de várias técnicas experimentais, sendo as mais conhecidas a elevação de um líquido em um capilar e o espalhamento de uma gota líquida sobre uma superfície sólida. Os métodos para caracterizar a molhabilidade são diversos e incluem algumas técnicas como a da gota séssil (sessile drop - SD), gota distribuída (dispensed drop - DP), gota transferida (transferred drop - TD), gota pendente (pendant drop - PD), máxima pressão da bolha (maximum bubble pressure - MBP), peso da gota (drop weight - DW), entre outras. Estas técnicas de medidas diversas introduzem uma considerável disparidade metodológica nas medidas de ângulo de contato e tensão superficial [1, 30, 35-39]. Adicionado a isto, embora as normas ASTM sejam aceitas para medidas de ângulo de contato em baixas temperaturas, nenhuma norma existe atualmente para as medidas em altas temperaturas.

O método mais utilizado para determinação da molhabilidade é o método da gota séssil [11, 13-18, 22, 24, 29-31, 34, 41, 42]. Este consiste em colocar o material de menor ponto de fusão sobre a superfície preparada do substrato sólido, aquecer até fundir o mesmo, e a seguir levar o sistema a temperatura de ensaio. Na Fig. 4 é mostrado um sistema experimental utilizado na determinação do comportamento da molhabilidade por este método. Algumas variações deste procedimento também são utilizadas, como o gotejamento do material de menor ponto de fusão sobre o substrato sólido na temperatura desejada evitando o contato prévio dos materiais. No entanto, estes estudos priorizam a determinação das tensões interfaciais entre diferentes materiais [36, 38].

Fundamentalmente, os valores experimentais dos ângulos de contato poder ser obtidos a partir [38]: medidas diretas da tangente da gota líquida com a superfície sólida do substrato (Fig. 5c); medidas das dimensões da gota a partir de sua imagem (Fig. 5b), com o cálculo do ângulo utilizando as equações N ou O; ou análises avançadas da forma simétrica da gota, a qual permite a determinação simultânea de três parâmetros importantes: θ , γ^{LV} e densidade do

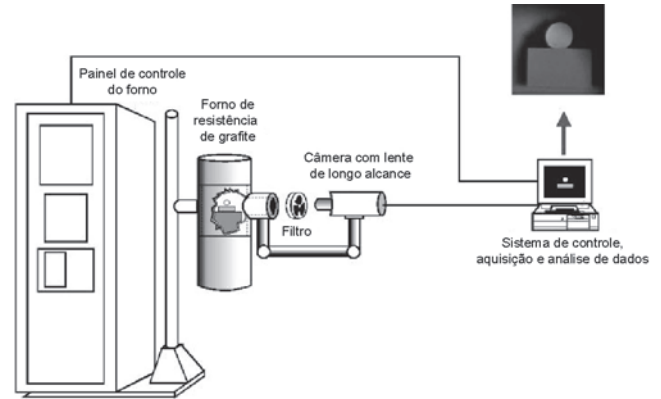


Figura 4: Desenho esquemático de um sistema experimental utilizado para testes de molhabilidade [22].

[Figure 4: Sketch of an wettability testing system [22].]

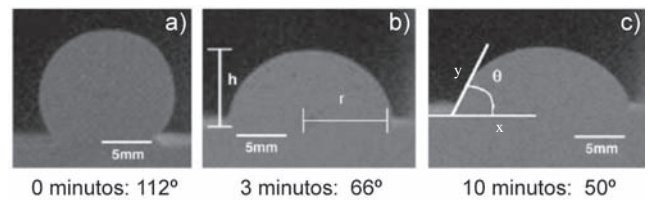


Figura 5: Evolução do formato da gota em função do tempo para o sistema Al-20Mg/TiC a 900 °C [40].

[Figure 5: Evolution of the drop as a function of time for the system Al-20Mg/TiC up to 900 °C [40].]

líquido ρ . Isto é feito pelo ajuste do formato da gota obtida experimentalmente comparando com uma gota teórica, de acordo com as equações de Laplace ou Dorsey [38, 42, 43].

$$\theta = 2 \cdot \left[\text{tg}^{-1} \left(\frac{y}{x} \right) \right] \quad (\theta < 90^\circ) \quad (N)$$

$$\theta = 90^\circ + 2 \cdot \left[\text{tg}^{-1} \left(\frac{y}{x} \right) \right] \quad (\theta > 90^\circ) \quad (O)$$

Existem poucos trabalhos relacionando a molhabilidade e o trabalho de adesão para materiais cerâmicos-cerâmicos [15, 16, 22, 41]; no entanto, podem ser encontrados muitos de metais líquidos com substratos cerâmicos, mostrando a influência das interfaces dessas duas classes de materiais [1, 18, 44-49]. O estudo da molhabilidade de escórias e aços fundidos com materiais refratários ainda é um assunto pouco explorado [1, 30, 31, 37, 50, 51] mas que merece atenção, pois esta parece ser a opção ideal para o entendimento das possíveis interações e compreensão do processo de corrosão destes materiais.

Dentre os trabalhos encontrados, um deles estuda o comportamento da molhabilidade de materiais refratários a base de SiAlON contendo teores que variam de 5-20%-p de carbono quando em contato com aços fundidos [51]. Foi

verificado pelos experimentos realizados que as cerâmicas de SiAlON contendo diferentes teores de carbono não foram molhadas pelo aço fundido ($\theta > 120^\circ$) mesmo com temperaturas superiores a 1550°C (Fig. 6). Desta forma observou-se que estas cerâmicas contendo carbono como aditivo apresentaram uma boa resistência a corrosão quando em contato com aços fundidos e este efeito pode em parte ser atribuído a formação *in situ* de uma camada contínua e de alta pureza de alumina, resultante da oxidação do SiAlON. A menor molhabilidade apresentada pelas amostras contendo 10-20%-p de carbono leva a diminuição da interação entre a matriz de SiAlON e o aço líquido e a redução da sua contaminação quando este material refratário se encontra em sua aplicação prática [51].

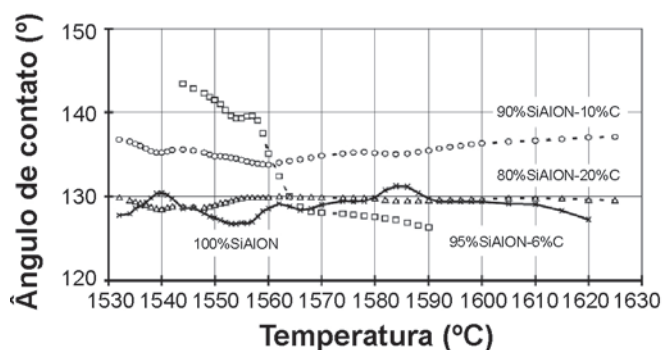


Figura 6: Evolução do ângulo de contato com a temperatura [51].
[Figure 6: Evolution of the contact angle vs. temperature [51].]

FATORES QUE INFLUENCIAM O COMPORTAMENTO DA MOLHABILIDADE

Os principais fatores que podem afetar o comportamento de molhabilidade de um sólido por um líquido são: rugosidade e heterogeneidade da superfície do substrato, reações entre líquido e o sólido, atmosfera do ensaio, tempo e a temperatura.

Rugosidade e heterogeneidades do substrato

A influência da rugosidade e de heterogeneidades das superfícies sólidas na molhabilidade tem sido fonte de vários estudos ao longo dos últimos anos [30, 31, 35, 52-56]. De acordo com estes trabalhos, os substratos preparados para os testes de molhamento devem ser: lisos, planos, horizontais, quimicamente homogêneos, de preferência inertes e estáveis em altas temperaturas na atmosfera a ser testada. Porém as superfícies dos sólidos não são perfeitas e em virtude disso pode haver alterações locais nas energias superficiais, proporcionando então a obtenção de valores de ângulo de contato diferentes de uma condição de equilíbrio. A esta variação do molhamento é dado o nome de histerese do ângulo de contato, e ela é definida como sendo a diferença entre o maior e o menor valor de θ para uma determinada condição experimental [35, 38, 42, 55].

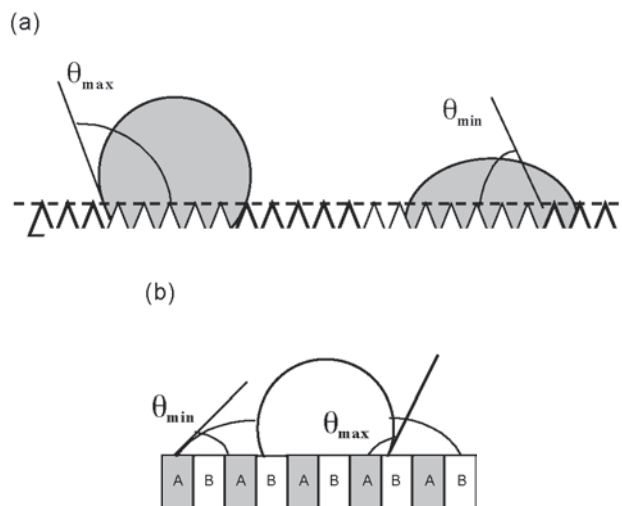


Figura 7: Esquema ilustrativo de fatores que provocam a histerese do ângulo de contato ($\Delta\theta = \theta_{\max} - \theta_{\min}$): (a) rugosidade da superfície do substrato e (b) heterogeneidade química da superfície [38].

[Figure 7: Schematic drawing of the factors that result contact angle hysteresis ($\Delta\theta = \theta_{\max} - \theta_{\min}$): (a) substrate surface roughness and (b) chemical heterogeneity of substrate surface [38].]

Os dois principais fatores que podem causar a histerese do ângulo de contato são [38, 42]: não homogeneidade topográfica, causada pela rugosidade do substrato ou porosidade superficial (Fig. 7a); não homogeneidade química devido a presença de contaminantes, segregação e inclusões na superfície do sólido (Fig. 7b).

Os primeiros trabalhos que abordaram a influência da rugosidade e da heterogeneidade das superfícies sólidas na molhabilidade afirmam que a equação de Young deve ser corrigida e um novo fator referente a rugosidade da superfície deve ser considerado na determinação do ângulo de contato [31, 35].

$$\frac{\gamma_{lv} \cos\theta_w}{\delta} = \gamma_{sv} \cdot \gamma_{sl} \quad (P)$$

onde δ é definido como a razão da área superficial verdadeira do sólido pela área aparente e θ_w é o ângulo de contato corrigido. Além disso, o ângulo de contato é sempre menor para tamanhos de gota maior, pois em gotas maiores o efeito da rugosidade do substrato é minimizado. Porém há um limite para se aumentar as dimensões da gota, pois o efeito da ação da gravidade pode atuar no favorecimento do espalhamento do líquido e assim o molhamento passa a ser diferente de uma condição ideal [57].

A presença de poros na superfície dos substratos também é um fator agravante que contribui para a histerese do ângulo de contato. Os materiais refratários que são aplicados na indústria siderúrgica apresentam elevados valores de porosidade quando comparados com cerâmicas técnicas como SiC, Si₃N₄, entre outras. Os poros superficiais contribuem para alterar o comportamento de espalhamento do líquido da mesma forma que a rugosidade, provocando

alterações locais nas energias superficiais.

Para superfícies heterogêneas alguns autores [35, 58] afirmam ainda que o modelamento matemático que melhor representa o comportamento de molhamento é dado por:

$$\cos \theta_c = a \cos \theta_a + b \cos \theta_b \quad (Q)$$

onde a e b são as frações da área superficial dos dois tipos de superfícies tais como $a + b = 1$, e θ_c é o ângulo de contato corrigido para um equilíbrio do ângulo de contato para superfícies heterogêneas, mas sem rugosidade.

Muitas são as tentativas de se fazer o modelamento que melhor descreva o comportamento de molhabilidade em diferentes tipos de superfícies sólidas, mas a maioria dos estudos apresentados é realizada em superfícies polidas, e assim o fator rugosidade passa a ser desconsiderado nos resultados experimentais [15, 16, 22, 29, 34]. Além disso, muitos estudos qualitativos caracterizam a rugosidade da superfície dos substratos sólidos com termos como “polido com pasta de diamante até 1 μm ”, “superfície espelhada” e “acabamento óptico”, os quais levam a diferentes tipos de acabamentos e consequentemente a obtenção de diferentes valores de ângulo de contato para um mesmo sistema em estudo [35, 38].

Reações entre líquido e o substrato sólido

Para sistemas reativos durante o teste de molhabilidade pode ocorrer a reação química entre o substrato sólido e o líquido. Alguns efeitos são observados a partir da reação entre os materiais e eles podem ser definidos como: dissolução do substrato para dentro da gota, que afeta o molhamento e pode diminuir o valor do ângulo de contato; formação de produtos de reação interfaciais, que possuem diferentes propriedades comparadas ao substrato inicial e que podem proporcionar um aumento no espalhamento do líquido sobre o sólido [34, 38] (Fig. 8).

Para sistemas reativos alguns autores [34, 59] afirmam que muitas vezes a medida do ângulo de contato é determinada pelo produto de reação e não pelo substrato sólido em si, uma vez que como visto na Fig. 8b, em alguns casos o líquido fica em contato direto com esta nova fase formada na interface.

Atmosfera do ensaio

Os gases presentes na atmosfera em que é realizado o ensaio de molhabilidade, particularmente a pressão parcial de oxigênio (P_{O_2}), podem afetar diretamente os valores das energias interfaciais γ^{LV} , γ^{SV} e γ^{SL} . Assim, a atmosfera tem influência significativa no comportamento do ângulo de contato, uma vez que de acordo com as equações que descrevem a molhabilidade (equações H e M) sempre se considera a variação das energias interfaciais líquido-vapor [24, 60-62].

Quando o experimento é realizado em atmosfera oxidante alguns fenômenos físico-químicos que ocorrem durante o

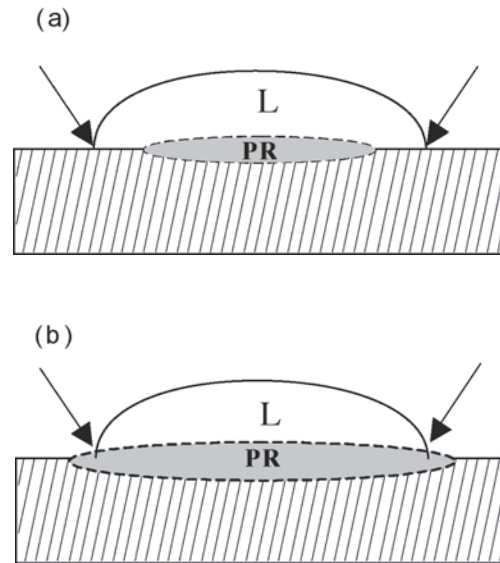


Figura 8: Efeito da estrutura e dimensões da região do produto de reação nas medidas do ângulo de contato. L = material líquido, PR = produto de reação [38].

[Figure 8: Effect of the structure and dimensions of reaction product region on the contact angle measurements. L = liquid material, PR = reaction product [38].]

aquecimento e/ou na temperatura do ensaio podem contribuir para provocar uma interpretação equivocada dos resultados experimentais. Alguns exemplos destes fenômenos são [38]: oxidação do substrato, particularmente aqueles que possuem alta afinidade ao oxigênio quando examinados em ambientes contendo O_2 , H_2O e CO_2 ; oxidação da gota (Figs. 9a e 9b), que é mais comum em materiais metálicos como Al e suas ligas; remoção da superfície de substratos oxidados em sistemas sob vácuo ou em atmosferas redutoras melhorando o molhamento [62]; remoção da superfície oxidada da gota metálica (por exemplo, Al – sob vácuo em temperaturas maiores que 827 $^{\circ}\text{C}$ [63]); oxidação secundária da gota devido a remoção da superfície de substratos oxidados como mostrado na Fig. 9c [38, 62]; efeito de P_{O_2}

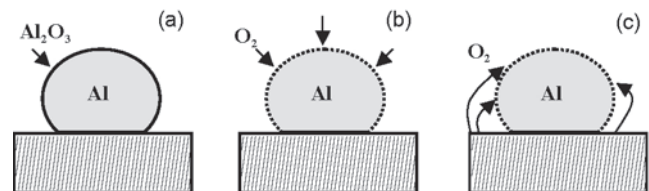


Figura 9: (a) formação de uma camada oxidada na gota de Al, e (b-c) oxidação secundária durante o teste de molhabilidade devido: (b) transferência de oxigênio contido na atmosfera e (c) remoção da superfície de substratos oxidados, tal como TiO_2 [38].

[Figure 9: (a) Formation of the primary oxide film on Al drop, and (b-c) secondary oxidation during wettability test due to: (b) oxygen transfer from test chamber atmosphere and (c) deoxidation of oxide substrate such as TiO_2 [38].]

na tensão superficial do líquido e, como consequência, no comportamento de espalhamento do líquido sobre o sólido.

Em algumas situações o uso de agentes seqüestradores de oxigênio (“getters”, por exemplo Ti e Zr) próximo ao conjunto substrato + gota podem reduzir efetivamente o efeito da oxidação sobre os materiais testados [64]. Em outros casos, para minimizar o efeito de oxidação alguns testes de molhabilidade precisam ser realizados em vácuo ou em atmosferas que contenham gases inertes de alta pureza. O efeito da atmosfera no comportamento de molhabilidade pode ser verificado com a mudança da cor dos materiais devido as reações de redução que estes podem sofrer e ainda pode ser observado diferentes formas da gota depois dos experimentos em diferentes atmosferas [62].

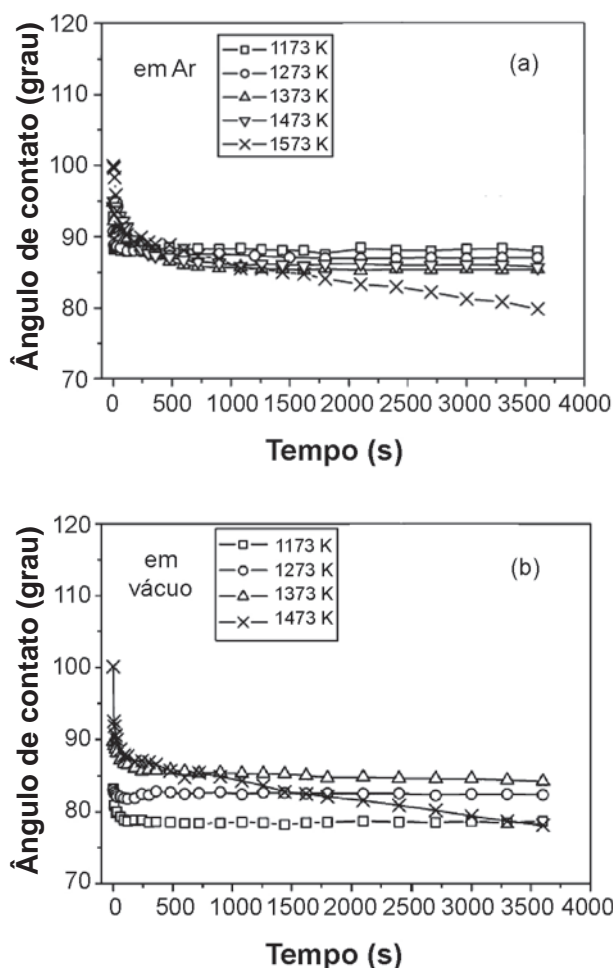


Figura 10: Variação do ângulo de contato do Al sobre TiO_2 com o tempo em várias temperaturas em atmosfera de (a) argônio e (b) vácuo [62].

[Figure 10: Variation of the Al contact angle on TiO_2 as a function of time in different temperatures in (a) argon and (b) vacuum atmosphere [62].]

O efeito da atmosfera no comportamento do ângulo de contato de amostras do sistema alumínio/ TiO_2 pode ser verificado na Fig. 10. Os valores do ângulo de contato

dos ensaios realizados em vácuo são inferiores do que os experimentos em argônio, os quais por sua vez, são menores do que os em argônio-3% H_2 (Fig. 11). Neste caso o comportamento da molhabilidade do sistema Al / TiO_2 pode ser atribuído a cinética de oxidação do alumínio e a reação entre o metal e o TiO_2 .

Contudo, deve-se ter um cuidado especial na realização dos experimentos de molhabilidade, pois os gases presentes na atmosfera podem provocar alterações significativas no comportamento de espalhamento do líquido o que pode levar uma interpretação errônea dos dados obtidos.

Tempo

O comportamento de formação do líquido e do espalhamento do mesmo sobre a superfície do sólido sofre mudanças drásticas com a variação do tempo e da temperatura. Em altas temperaturas e tempos prolongados pode-se observar a variação do formato da gota líquida principalmente devido a infiltração do líquido nos poros do substrato e/ou também pela evaporação do material, que resulta na obtenção de valores de θ distintos de uma situação em equilíbrio. Em temperaturas elevadas há uma crescente diminuição da viscosidade do líquido formado, proporcionando um aumento na velocidade de espalhamento deste sobre o sólido.

Para uma melhor avaliação do comportamento da molhabilidade é necessário o uso de equipamentos que possibilitem o acompanhamento de todo o processo que se inicia com a formação do líquido, com posterior deformação da gota até a etapa em que pode ocorrer a evaporação do líquido com o passar do tempo. Neste último ponto é possível verificar que o diâmetro da gota permanece constante, mas há uma variação visível de sua altura e do pseudo-ângulo formado (θ_r) (Fig. 11).

Existe uma grande dificuldade de estabelecer uma correlação da dependência do tempo com a cinética de molhamento para vários sistemas apresentados na literatura. Para o conjunto escória/grafite devido a natureza complicada da reação e a diversidade das condições experimentais, não há um acordo entre os vários autores sobre o mecanismo de

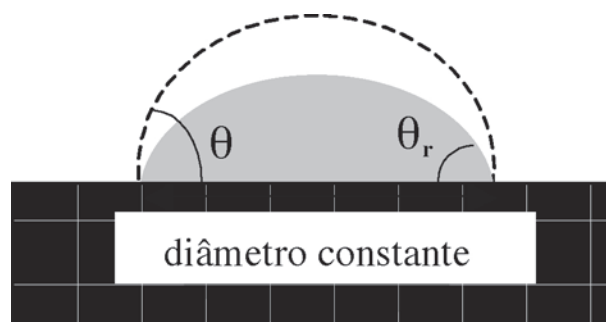


Figura 11: Variação do ângulo de contato devido a evaporação do material resultando na diminuição do volume do líquido [38].

[Figure 11: Variation of the contact angle due to liquid evaporation resulting in decrease of the drop. [38].]

reação e os passos limitantes do processo de molhamento [30, 31]. Tal inconsistência nos resultados pode ser atribuída parcialmente ao efeito do fenômeno interfacial escória/carbono, que depende da composição química da escória e outros fatores incluindo o tipo de material a base de carbono.

Temperatura

Na maioria dos trabalhos encontrados o efeito da temperatura no comportamento da molhabilidade está relacionado com o aumento do espalhamento do líquido e conseqüente diminuição do ângulo de contato [15, 34, 40, 51, 52]. Medidas precisas da temperatura são extremamente importantes para análise dos dados experimentais. O efeito da temperatura pode ser observado claramente na seqüência de imagens exibidas na Fig. 12 obtidas a partir de estudos realizados em várias temperaturas para o sistema (Y_2O_3+AlN) / SiC [15].

Neste caso, o maior espalhamento do líquido com o aumento da temperatura pode estar associado com a presença de fases sólidas na gota (Y_2O_3-AlN) que causam a diminuição das energias de superfície γ^{LV} e γ^{SL} em temperaturas menores que a temperatura de fusão do material da gota. Esta variação das energias superficiais contribui para o rápido espalhamento e proporciona a obtenção de pequenos valores de ângulo de contato [15].

A influência do tempo e da temperatura no comportamento de espalhamento do líquido sobre um sólido depende diretamente do sistema em estudo e também da possibilidade de haver reações entre as fases envolvidas. Em alguns sistemas é desejável a ocorrência de reações entre o sólido e o líquido, pois a formação de uma nova fase na interface dos materiais proporcionará uma mudança no balanço das energias interfaciais e assim o espalhamento será favorecido [34].

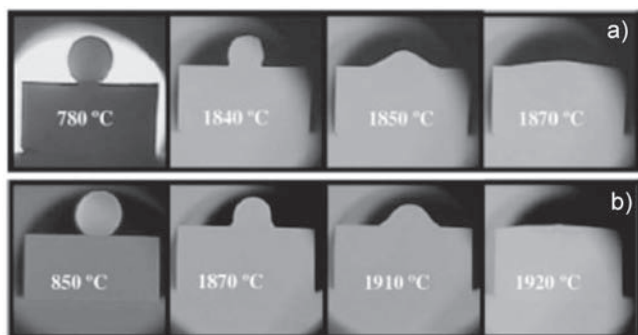


Figura 12: Imagens seqüenciais da evolução do formato da gota durante os testes de molhabilidade para (a) (50-50%-mol Y_2O_3-AlN) / SiC e (b) (57-43%-mol Y_2O_3-AlN) / SiC com o aumento da temperatura [15].

[Figure 12: Sequential images of the drop shape evolution during wettability tests for: (a) (50-50%-moles Y_2O_3-AlN) / SiC and (b) (57-43%-moles Y_2O_3-AlN) / SiC, as a function of the temperature [15].]

TENDÊNCIAS

Diante de todas as informações apresentadas e da

necessidade de se minimizar e entender as interações entre escórias e metais fundidos com os materiais refratários utilizados nos processos siderúrgicos, a técnica de molhabilidade pode vir a ser uma alternativa a ser aplicada na avaliação do desempenho dos refratários. Ainda são poucos os trabalhos encontrados na literatura que abordam o estudo de tais sistemas [30, 31, 51], mas este pode ser o passo inicial para se tentar entender e prevenir a corrosão química sofrida por tais materiais. Assim será possível, além do desenvolvimento de refratários de melhor desempenho e com maior tempo de vida útil, mas também de garantir a qualidade do processamento dos materiais metálicos.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP pelo apoio recebido.

REFERÊNCIAS

- [1] F. H. Almusalami, R. C. Bradt, "Initiation of a model olivine-based copper slag/mag-chrome refractory reaction", in Proc. of the Copper 2003, Santiago, Chile (2003) 473-483.
- [2] S. Zhang, W. E. Lee, "Influence of additives on corrosion resistance and corroded microstructures of MgO-C refractories", J. Eur. Ceram. Soc. **21** (2001) 2393-2405.
- [3] E. M. M. Ewais, "Carbon based refractories", J. Ceram. Soc. Japan **112**, 10 (2004) 517-532.
- [4] S. Zhang, W. E. Lee, "Carbon containing castables: current status and future prospects", Brit. Ceram. Trans. **101**, 1 (2002) 1-8.
- [5] Y. E. Pivinskii, O. G. Us'yarov, "A new generation of unshaped refractories", Refract. Ceram. **47**, 1 (2006) 30-35.
- [6] J. N. Niu, S. Terayama, T. Kiminami, N. Muroi, "Effect of graphite grains on properties of castables for a blast furnace trough", J. Techn. Assoc. Refract. **22**, 3 (2002) 219-222.
- [7] M. Guo, S. Parada, P. T. Jones, J. Van Dyck, E. Boydens, D. Durinck, B. Blanpain, P. Wollants, "Degradation mechanisms of magnesia-carbon refractories by high-alumina stainless steel slags under vacuum", Ceram. Int. **33**, 6 (2007) 1007-1018.
- [8] C. Chan, B. B. Argent, W. E. Lee, "Influence of additives on slag resistance of $Al_2O_3-SiO_2-SiC-C$ refractory bond phases under reducing atmosphere", J. Am. Ceram. Soc. **81**, 12 (1998) 3177-3188.
- [9] C. F. Chan, B. B. Argent, W. E. Lee, "Prediction of the effect additives on slag resistance of $Al_2O_3-SiO_2-SiC-C$ bond phases in air", Calphad **27**, 1 (2003) 115-125.
- [10] M. Brochu, M. D. Pugh, R. A. L. Drew, "Joining silicon nitride ceramic using a composite powder as active brazing alloy", Mater. Sci. Eng. A **324**, 1-2 (2004) 34-42.
- [11] R. Klein, M. Desmaison-Brut, P. Ginet, A. Bellosi, J. Desmaison, "Wettability of silicon nitride ceramic composites by silver, copper and silver copper titanium alloys", J. Eur. Ceram. Soc. **25**, 10 (2005) 1757-1763.
- [12] K. Konopla, A. Olszówka-Myalska, M. Szafran, "Ceramic-metal composites with an interpenetrating

network”, *Mater. Chem. Phys.* **81**, 2-3 (2003) 329-332.

[13] A. Koltsov, M. Dumont, F. Hodaj, N. Eustathopoulos, “Influence of Ti on wetting of AlN by Ni-base alloys”, *Mater. Sci. Eng. A* **415**, 1-2 (2006) 171-176.

[14] R. Voytovych, F. Robaut, N. Eustathopoulos, “The relation between wetting and interfacial chemistry in the CuAgTi/alumina system”. *Acta Mater.* **54**, 8 (2006) 2205-2214.

[15] R. M. Balestra, S. Ribeiro, S. P. Taguchi, F. V. Motta, C. Bormio-Nunes, “Wetting behaviour of Y_2O_3 /AlN additive on SiC ceramics”, *J. Eur. Ceram. Soc.* **26**, 16 (2006) 3881-3886.

[16] S. P. Taguchi, F. V. Motta, R. M. Balestra, S. Ribeiro, “Wetting behaviour of SiC ceramics Part II - Y_2O_3/Al_2O_3 and Sm_2O_3/Al_2O_3 ”, *Mater. Lett.* **58** (2004) 2810-2814.

[17] J. Li, J. Gao, “Influence of sintering atmospheres on the wetting behaviors of titanium dioxides by molten metals”, *Mater. Lett.*, **60**, 11 (2006) 1323-1326.

[18] P. R. Chidambaram, G. R. Edwards, D. L. Olson, “Thermodynamic criterion to predict wettability at metal-alumina interfaces”, *Metal. Trans. B* **23B** (1992) 215-22.

[19] W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York EUA (1975) 235.

[20] G. Castellan, *Fundamentos de físico-química*, 1^a Ed. (1986), Técnicos e Científicos Editora, S. Paulo (1994) 528.

[21] M. Gindl, “A comparison of different methods to calculate the surface free energy of wood using contact angle measurements”, *Colloids and Surfaces A* **181** (2001) 279-287.

[22] F. V. Motta, R. M. Balestra, S. Ribeiro, S. P. Taguchi, “Wetting behaviour of SiC ceramics. Part I E_2O_3/Al_2O_3 additive system”, *Mater. Lett.* **58** (2004) 2805-2809.

[23] M. N. Rahaman, *Ceramic Processing and Sintering*, 1^a Ed., Marcel Dekker, Nova York, EUA (1995) 770.

[24] R. M. Nascimento, A. E. Martinelli, A. J. A. Buschinelli, “Review article: recent advances in metal-ceramic brazing”, *Cerâmica* **49** (2003) 178-198.

[25] A. M. Hadian, A. L. Drew, “Thermodynamic modelling of wetting at silicon nitride/Ni-Cr-Si alloy interfaces”, *Mater. Sci. Eng. A* **189** (1994) 209-217.

[26] J. W. Nowok, “Mass transport phenomena at the liquid metal/substrate (metal carbide)”, *Mater. Sci. Eng. A* **232**, 1-2 (1997) 157-162.

[27] C. G. Aneziris, F. Homola, “High temperature wettability of refractories in contact with melts”, *Handbook*, German Ceram. Soc., Technical Ceramic Materials, Kriegesmann, Cap. 5.4.2.1 (2005) 1-32.

[28] V. Leroux, J. C. Labbe, T. T. Nguyen, M. E. R. Shanahan, “Wettability of non-reactive Cu/Si-Al-O-N systems I. Experimental results”, *J. Eur. Ceram. Soc.* **34**, 6 (2001) 911-916.

[29] P. Xiao, B. Derby, “The wetting of silicon nitride by chromium-containing alloys”, *J. Mater. Sci.* **30**, (1995) 5915-5922.

[30] N. Siddiqi, B. Bhoi, R. K. Paramguru, V. Sahajwalla, O.

Ostrovski, “Slag-graphite wettability and reaction kinetics - part 1, Kinectis and mechanism of molten FeO reduction reaction”, *Ironmaking Steelmaking* **27**, 5 (2000) 367-372.

[31] N. Siddiqi, B. Bhoi, R. K. Paramguru, V. Sahajwalla, O. Ostrovski, “Slag-graphite wettability and reaction kinetics - part 2, Wettability influenced by reduction kinectis”, *Ironmaking Steelmaking* **27**, 6 (2000) 437-441.

[32] C. Rado, B. Duvet, H. Eustathopoulos, “The role of compound formation in reactive wetting: The Cu/SiC system”, *Acta Mater.* **48**, 18-19 (2000) 4483-4491.

[33] D. Suttor, G. S. Fischman, “Densification and sintering kinetics in sintered silicon nitride”, *J. Am. Ceram. Soc.* **75**, 5 (1992) 1063-67.

[34] A. P. Luz, S. Ribeiro, “Wetting behaviour of silicon nitride ceramics by Ti-Cu alloys”, *Ceram. Int.* (2006) doi:10.1016/j.ceramint.2006.10.022.

[35] J. Long, M. N. Hyder, R. Y. M. Huang, P. Chen, “Thermodynamic modeling of contact angles on rough, heterogeneous surfaces”, *Adv. Colloid Interface Sci.* **118**, 1-3 (2005), 173-190.

[36] E. Y. Arashiro, N. R. Demarquette, “Use of the pendant drop method measure interfacial tension between molten polymers”, *Mater. Res.* **2**, 1 (1999) 23-32.

[37] J. Santillan-Aguilar, R. C. Bradt, “Wetting of Al_2O_3 by molten aluminum: the effects of $BaSO_4$ additions”, *in* 40th Ann. Symp. Refractories, St. Louis, EUA (2004) 35-63.

[38] N. Sobczak, M. Singh, R. Asthana, “High-temperature wettability measurements in metal/ceramic systems - some methodological issues”, *Current Opinion Solid State Mater. Sci.* **9** (2006) 241-253.

[39] D. N. Rao, “Measurements of dynamic contact angles in solid-liquid-liquid systems at elevated pressures and temperatures”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **206** (2002) 203-216.

[40] A. Contreras, C. Angeles-Chávez, O. Flores, R. Perez, “Structural, morphological and interfacial characterization of Al-Mg/TiC composites”, *Mater. Charact.* **58**, 8-9 (2007) 685-693.

[41] S. Ribeiro, S. P. Taguchi, F. V. Motta, R. M. Balestra, “The wettability of SiC ceramics by molten $E_2O_3(ss)/AlN$ ($E_2O_3(ss)$ = solid solution of rare earth oxides)”, *Ceram. Int.* **33**, 4 (2007) 527-530.

[42] N. Eustathopoulos, N. Sobczak, A. Passerone, K. Nogi, “Measurement of contact angle and work of adhesion at high temperature”, *J. Mater. Sci.* **40** (2005) 2271-2280.

[43] J. M. Alvarez, A. Amirfazli, A. W. Neumann, “Automation of the axisymmetric drop shape analysis-diameter for contact angle measurements”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **156** (1999) 163-176.

[44] P. Nicolopoulos, S. Agathopoulos, G. N. Angelopoulos, A. Naoumidis, H. Grubmeier, “Wettability and interfacial energies in SiC-liquid metal systems”, *J. Mater. Sci.* **27**, 1 (1992) 139-145.

[45] D. S. Han, “The wettability of silicon-carbide by liquid aluminum - the effect of free alloy additions to the aluminum”, *J. Mater. Sci.* **28**, 10 (1993) 2654-2658.

[46] A. C. Ferro, B. Derby, “Wetting behavior in the Al-Si/

SiC system-interface reactions and solubility effects”, *Acta Metall. Mater.* **43**, 8 (1995) 3061-3073.

[47] L. Mouradoff, P. Tristand, J. Desmaison, C. Labble, M. Desmaison-Brut, R. Rezakhanlou, “Interaction between liquid aluminium and non-oxide ceramic (AlN, Si₃N₄, SiC)”, *Corrosion Adv. Ceram.* **13** (1996) 177-185.

[48] C. J. Lopez, H. Jones, H. V. Atkison, “Wettability of silica substrates by silver-copper based brazing alloys in vacuo”, *J. Am. Ceram. Soc.* **83**, 12 (2000) 2913-2918.

[49] A. Contreras, E. Bedolla, R. Perez, “Interfacial phenomena in wettability of TiC by Al-Mg alloys”, *Acta Mater.* **52**, 4 (2004) 985-994.

[50] F. Almusalami, R. C. Bradt, “A sessile drop approach to the initiation of a model slag/refractory reaction”, *in Proc. UNITECR 2003, Japan* (2003) 21A-16.

[51] A. A. Amadeh, J. C. Labbe, P. E. Quintard, “Behaviour of the wettability of a SiAlON-base ceramic by molten steel”, *J. Eur. Ceram. Soc.* **25**, (2005) 1041-1048.

[52] H. Nakae, R. Inui, Y. Hirata, H. Saito, “Effect of surface roughness on wettability”, *Acta Mater.* **46**, 7 (1998) 2313-2318.

[53] Q. Bénard, M. Folis, M. Grisel, “Roughness and fibre reinforcement effect onto wettability of composite surfaces”, *Appl. Surf. Sci.* **253** (2007) 4753-4758.

[54] W. Li, A. Amirfazli, “A thermodynamic approach for determining the contact angle hysteresis for superhydrophobic surfaces”, *J. Colloid Interface Sci.* **292** (2005) 195-201.

[55] A. Henning, K. J. Eichhorn, U. Staudinger, K. Sahre, M. Rogalli, M. Stamm, A. W. Neumann, K. Grundke, “Contact Angle Hysteresis: Study by dynamic cycling contact angle measurements and variable angle spectroscopic ellipsometry

on polyimide”, *Langmuir* **20** (2004) 6685-6691.

[56] E. L. Decker, S. Garoff, “Contact line structure and dynamics on surfaces with contact angle hysteresis”, *Langmuir* **13** (1997) 6321-6332.

[57] J. P. Garandet, B. Drevet, N. Eustathopoulos, “On the validity of Young’s equation in the presence of gravitational and other external force fields”, *Scripta Mater.* **38**, 9 (1998) 1391-1397.

[58] H. Czachor, “Modelling the effect of pore structure and wetting angles on capillary rise in soils having different wettabilities”, *J. Hydrology* **328** (2006) 604-613.

[59] P. R. Chidambaram, A. Meier, G. R. Edwards, “The nature of interfacial phenomena at copper-titanium/alumina and copper-oxygen/alumina interfaces”, *Mater. Sci. Eng. A* **206**, 2 (1996) 249-258.

[60] H. L. Lee, S. W. Nam, B. S. Hahn, “Joining of silicon carbide using MgO-Al₂O₃-SiO₂ filler”, *J. Mater. Sci.* **33**, 20 (1998) 5007-5014.

[61] J. Li, J. Gao, “Influence of sintering atmospheres on the wetting behaviors of titanium dioxides by molten metals”, *Mater. Lett.* **60** (2006) 1323-1326.

[62] P. Shen, H. Fujii, K. Nogi, “Wettability of polycrystalline rutile TiO₂ by molten Al in different atmospheres”, *Acta Mater.* **54** (2006) 1559-1569.

[63] V. Laurent, D. Chatain, C. Chatillon, N. Eustathopoulos, “Wettability of monocrystalline alumina by aluminium between its melting point and 1273K”, *Acta Mater.* **36**, 7 (1988) 1797-1803.

[64] J. John, H. Hausner, “Influence of oxygen partial pressure on the wetting behavior in system Al/alumina”, *J. Mater. Sci. Lett.* **5** (1986) 549-551.

(*Rec. 02/09/2007, Ac. 30/11/2007*)