

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

**Uso de materiais refratários recuperados em concretos
para canais de corrida**

Pedro Henrique Gomes

SÃO CARLOS -SP
2021

Uso de materiais refratários recuperados em concretos para canais de corrida

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, como requisito para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Victor Carlos
Pandolfelli

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

Folha de aprovação

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, como requisito para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais, apresentado em 17/11/2021:

Victor Carlos Pandolfelli

Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli
Universidade Federal de São Carlos

Tomaz Toshimi Ishikawa

Prof. Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa
Universidade Federal de São Carlos

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer em primeiro lugar a Deus, por sempre me guiar, iluminar meus pensamentos e por me dar forças em todas as fases da minha jornada, me auxiliando a chegar até aqui.

Queria agradecer aos meus pais Aluísio e Angelita, por sempre estarem presentes ativamente em minha vida e por sempre me apoiar em todas as minhas decisões, acreditando e me impulsionando sem medir esforços. Agradeço pelos conselhos, sabedoria e orações, os quais foram muito importantes em minha jornada.

Também agradeço a toda minha família, que sempre esteve presente me confortando, auxiliando e guiando, suporte o qual foi de fundamental importância e um dos pilares que me motiva e me dá forças para sempre progredir da melhor forma possível.

Dentro do meu desenvolvimento acadêmico, também gostaria de expressar minha imensa gratidão a todos os Professores que fizeram parte de minha jornada e acreditaram no meu potencial, dentre eles à Prof.^a. Dra. Ruth H. G. A. Kiminami, o Prof. Dr Mário Godinho Jr, Prof. Dr Guilherme Zepon, Prof. Dr Tomaz Toshimi Ishikawa e a Dra. Cláudia Patrícia Fernandez Perdomo. Em especial, gostaria de agradecer ao Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli, por sempre acreditar em mim, pelo incentivo a progredir cada vez mais, pelos ensinamentos, paciência e grande orientação, sem os quais não seria possível a conclusão desta monografia. Também queria agradecer à Saint Gobain pela grande oportunidade de estágio, ao meu gestor Eric Sako, Heloísa Orsolini e a todos os outros colegas de trabalho, pelo convívio, pelas conversas, orientações e aprendizado, que sempre me motivaram e me impulsionaram, além de também contribuírem imensamente para a conclusão deste trabalho.

Por fim, aos meus grandes amigos das minhas cidades do coração, Pirassununga e Tambaú, queria agradecer imensamente a todo o apoio e todas as alegrias compartilhadas, sem vocês eu não seria o mesmo. Em especial aos meus amigos Lucas, Willian, Giovanni, Bruno e Jhonny, os quais estiveram sempre presentes. Além disso, também queria agradecer a todos os amigos e colegas da faculdade, assim como a todos que fizeram parte e contribuíram de alguma forma nessa longa jornada.

RESUMO

Visando uma produção mais sustentável, em um setor cuja a demanda por matérias primas naturais é muito alta em todo o mundo, tal projeto teve como objetivo explorar a viabilidade do aumento da adição de materiais recuperados em concretos para canais de corrida, bem como explorar a adição de um material recuperado antes não utilizado para esta aplicação, com o intuito de reutilizar resíduos refratários diversificados e poupar matérias primas virgens. O trabalho teve como foco, investigar o impacto do aumento na adição de chamote de carro torpedo ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$) para 10%, assim como também analisar a adição de 10% de um novo material, o chamote AZS ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$), no concreto a base de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$. Este concreto é amplamente utilizado em canais de corrida devido às suas boas propriedades de resistência à oxidação, choque térmico, mas principalmente, resistência ao ataque de ferro gusa e escória. Para tal, foram realizados estudos e ajustes de empacotamento através do software EMMA (Elkem Materials Mixture Analyzer), visando obter uma maior eficiência na substituição das matérias primas originais do concreto, pelos materiais a serem reutilizados, a fim de obter um acomodamento adequado das partículas e, conseqüentemente, um empacotamento o mais próximo possível do concreto original. Desta forma, procurou-se obter níveis de porosidade aparente similares, ou até mesmo inferiores aos do concreto original, de modo a obter propriedades adequadas de resistência mecânica, à corrosão e à oxidação. Além do estudo de empacotamento, utilizado como ferramenta inicial, também foi realizada uma análise das matérias primas do concreto, utilizando análise de dados em Python, objetivando otimizar as propriedades de fluidez do material com a adição dos recuperados. Sendo assim, foram investigadas as influências causadas nas propriedades do concreto, devido a adição destes recuperados e às alterações que foram necessárias no decorrer dos ajustes de empacotamento. Onde mesmo com a elevação no teor dos recuperados, foi possível obter elevada fluidez, redução da porosidade aparente, redução da oxidação do material, assim como desgastes ao ataque de gusa e escória próximos aos obtidos com o concreto original.

Palavras-chave: Concreto. Chamote de Carro Torpedo. Chamote AZS.

ABSTRACT

In order to achieve a sustainable production, in a sector where the demand for natural raw materials is very high worldwide, this project aimed to explore the feasibility of increasing the addition of recovered materials in castable refractory for application in main runners, as well as exploring the addition of a recovered material previously not used for this application, in order to reuse diversified refractory waste and save raw materials. The work focused on investigating the impact of increasing the addition of torpedo car chamotte ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$) to 10%, as well as analyzing the addition of 10% of a new material: AZS chamotte ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$), to $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ based castable. This refractory is widely used in main runners due to its good properties of resistance to carbon oxidation, thermal shock, but mainly, resistance to pig iron and slag attack. Therefore, studies and packing adjustments were performed using the EMMA (Elkem Materials Mixture Analyzer) software, with the goal of obtain a higher efficiency in the replacement of the original raw materials of the castable, by the material to be reused, in order to obtain an adequate accommodation of the particles and, consequently, a packing as close as possible to the original castable. Thus, it was sought to obtain apparent porosity levels similar, or even lower than those of the original castable, in order to obtain adequate properties of mechanical strength, corrosion and oxidation resistance. Besides the packing study, used as an initial tool, an analysis of the castable raw materials was also performed, using data analysis in Python, aiming to optimize the flow properties of the material with the addition of the recovered materials. Thus, the influences caused in the properties of castable refractory, due to the addition of these recovered materials and the changes that were necessary during the packing adjustments were investigated. Even with the increased content of recovered materials, it was possible to obtain high fluidity, reduced apparent porosity, reduced carbon oxidation of the material, as well as wear to the attack of pig iron and slag close to those obtained with the original castable.

Keywords: Castable Refractory. Torpedo Car Chamotte. AZS Chamotte.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTO	ii
RESUMO	iii
ABSTRACT	iv
1 INTRODUÇÃO	1
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	5
2.1 INDÚSTRIA REFRAATÁRIA E RECICLAGEM.....	5
2.1.1 Contexto Histórico	5
2.1.2 Reciclagem e Otimização de Refratários	6
2.1.3 Desenvolvimento de Novas Tecnologias	11
2.2 CONCRETOS Al_2O_3 -SiC-C.....	14
2.2.1 Conceitos Gerais	14
2.2.2 Componentes dos Concretos	15
2.2.3 Aplicação, Instalação e Mecanismo de Cura	17
2.2.4 Adição de Materiais Recuperados	20
2.3 MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO DOS REFRAATÁRIOS.....	23
2.3.1 Oxidação	24
2.3.1.1 Conceitos Gerais e Propriedades do Carbono.....	24
2.3.1.2 Mecanismo de Oxidação.....	25
2.3.1.3 Grafitizabilidade.....	27
2.3.1.4 Fontes Particuladas de Carbono.....	29
2.3.1.5 Antioxidantes	31
2.3.1.6 Considerações Adicionais.....	33
2.3.2 Corrosão	34
2.3.2.1 Conceitos Gerais e Mecanismo de Corrosão.....	34
2.3.2.2 Molhabilidade.....	37
2.4 EMPACOTAMENTO DE PARTÍCULAS.....	42
2.4.1 Conceitos Gerais	42
2.4.2 Fatores que Influenciam o Empacotamento	43
2.4.3 Modelos de Empacotamento	47
3 MATERIAIS E MÉTODOS	51
3.1 OTIMIZAÇÃO DE EMPACOTAMENTO.....	51
3.2 ENSAIOS DE FLUIDEZ, RESISTÊNCIA MECÂNICA, DENSIDADE E POROSIDADE APARENTE.....	52
3.3 ENSAIOS DE RESISTÊNCIA MECÂNICA A QUENTE, OXIDAÇÃO E CORROSÃO.....	55
3.4 SIMULAÇÕES EM FACTSAGE E ANÁLISE DE DRX.....	57
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	59
4.1 RESULTADOS INICIAIS.....	59
4.1.1 Adição de Chamote de Carro Torpedo	59
4.1.2 Adição de Chamote AZS	66
4.2 REAJUSTES NA FORMULÇÃO.....	76
4.2.1 Adição de Chamote de Carro Torpedo	76
4.2.1.1 Otimização do Empacotamento.....	76
4.2.1.2 Resultados dos Ensaio de Back-up.....	78
4.2.1.3 Resistência Mecânica à Flexão à Quente, Oxidação e	

	Corrosão.....	80
4.2.1.4	Análise Utilizando FactSage.....	84
4.2.2	Adição de Chamote AZS.....	86
4.2.2.1	Otimização do Empacotamento.....	86
4.2.2.2	Resultados dos Ensaios de Back-up.....	88
4.2.2.3	Resistência Mecânica à Flexão à Quente, Oxidação e Corrosão.....	89
4.2.2.4	Análise Utilizando FactSage.....	94
5	CONCLUSÃO.....	97
6	REFERÊNCIAS.....	99

1 INTRODUÇÃO

Existe uma grande demanda por materiais refratários em todo o mundo, seja na indústria de vidros, cimento ou nas siderurgias. São materiais de extrema importância e que suportam condições e solicitações extremamente agressivas em altas temperaturas, o que faz com que haja um alto nível de desgaste destes materiais, podendo ser aplicados para isolar, manter ou transmitir calor (materiais isolantes térmicos, trocadores de calor e paredes de fornos), assim como para suportar cargas em altas temperaturas (sólida ou líquida, estática ou dinâmica) ou ainda, para conter, conduzir e/ou tratar fluidos em altas temperaturas (painéis de aço, cadinhos de alto-forno e canais de corrida por exemplo).

Estudos estimam que várias toneladas de resíduos refratários são geradas por ano (LEAL,2020; HORCKMANS et al.,2019), e que mesmo com o aprimoramento e otimização da vida útil destes materiais, ainda assim, há um consumo e demanda crescente destes. Apesar de todo material refratário apresentar grande potencial para reutilização, foi apenas nas últimas duas décadas quando a reciclagem passou a tomar uma posição de maior destaque, devido ao fato do preço das matérias primas virgens ter se elevado, a abundância de matérias primas de qualidade ter diminuído e por conta do aumento nos custos para o descarte destes materiais em aterros sanitários, visto que são materiais inertes em sua grande maioria.

Sendo assim, a reutilização de materiais refratários descartados passou a tomar uma posição de destaque e de grande almejo, visto que é uma possibilidade muito promissora da reutilização de materiais com boas propriedades refratárias, além de reduzir custos e ainda contribuir para uma produção mais sustentável, reduzindo o consumo de matérias primas virgens naturais e energia. No entanto, há um grande desafio tecnológico pela frente, pois a reciclagem destes materiais ainda é muito custosa e depende de um processo de classificação dos materiais que, ainda hoje, é realizada manualmente sendo, portanto, susceptível a erros que podem ocasionar queda nas propriedades dos materiais, comprometendo assim a qualidade do produto final (LEAL, 2020).

Muito se tem estudado sobre o desenvolvimento de novas tecnologias para o barateamento dos custos de produção de produtos reciclados, visto o crescente custo de matérias primas naturais. Atualmente existem vários estudos que estão sendo realizados, visando a reutilização dos resíduos gerados em aplicações de alto desempenho como uma saída econômica e ambiental, já que as sucatas/resíduos

são mais baratos e reaproveitam materiais com alto potencial de aplicação (LEAL, 2020; HORCKMANS *et al.*, 2019). Na prática já foi possível comprovar a viabilidade da adição de resíduos refratários provindos de carros torpedos, painéis de gusa, painéis de aço e válvulas gaveta, porém, apesar da então aplicação destes recuperados, ainda existem certos pontos a serem aprimorados, pois devido aos processos atuais de classificação dos materiais e a depender da própria morfologia e porosidade dos mesmos, sua adição pode causar queda nas propriedades dos materiais aos quais estes serão adicionados.

Apesar disso, um estudo realizado empregando $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-C}$ como materiais recuperados em concretos refratários, demonstrou um incremento em propriedades como desgaste a corrosão e resistência ao dano por choque térmico, assim como também foi notada a ausência de efeitos negativos nas propriedades dos revestimentos refratários, devido ao fato dos recuperados terem sido permanecidos conservados na microestrutura (LEAL, 2020). Isto indica uma possibilidade muito promissora do aumento do teor de materiais recuperados em refratários, desde que sejam bem classificados e compatíveis com o material base utilizado.

O concreto refratário ao qual este trabalho se refere, é um concreto composto basicamente por $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$, e é utilizado como revestimento de canais de corrida. O canal de corrida é responsável por escoar todo o metal líquido e escória produzidos no alto-forno das siderurgias, sendo o metal líquido escoado até os carros torpedo, equipamento que realiza o transporte do metal líquido até a etapa de aciaria, para a produção do aço. Sendo assim, o concreto deve suportar todas as solicitações provindas do ambiente extremamente agressivo ao qual se encontra, visto que é responsável por escoar várias toneladas de metal líquido por dia, sendo exposto a temperaturas entre 1500°C e 1650°C , com grandes choques térmicos, onde é posto em contato com substâncias extremamente corrosivas e reativas, que causam um desgaste acentuado, sofrendo também com a oxidação, devido a exposição ao oxigênio atmosférico em altas temperaturas. Portanto, a vida útil destes concretos é baixa, de aproximadamente cerca de um mês, onde são necessários constantes reparos, o que faz com que este seja um material de considerável demanda na indústria siderúrgica.

Desta forma, de acordo com o cenário cada vez mais atrativo para a utilização e diversificação de materiais recuperados em aplicações de alto desempenho, este

trabalho propõe analisar o efeito da adição de agregados de chamote de carro torpedo ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$), chamote CT, e chamote AZS ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$) em concretos refratários de canal de corrida. São materiais que além de apresentarem composições químicas similares e compatíveis com a composição do concreto analisado, também apresentam uma disponibilidade considerável em volume para a aplicação em questão.

Outro fator importante e que deve ser considerado na escolha do material recuperado a ser utilizado em uma produção de alta demanda, é a sua disponibilidade. Visto que a sua disponibilidade em volume depende dos reparos e da vida útil dos equipamentos onde são aplicados originalmente, é interessante estudar as possibilidades de diversificar cada vez mais os tipos de materiais recuperados que podem ser utilizados, visando a adição de diferentes recuperados constantemente e, apesar disso, manter as propriedades finais dos materiais adequadas, poupando matérias primas virgens e reduzindo custos durante o processo.

Neste contexto, a revisão bibliográfica procura apresentar uma contextualização do cenário da produção, consumo e reciclagem dos materiais refratários, bem como apresentar e proporcionar o entendimento de propriedades importantes sobre os concretos refratários, assim como os efeitos da adição de materiais recuperados em sua formulação. Além disso, o trabalho também pretende despertar o interesse em relação a possibilidade da diversificação e de novas possibilidades de aplicação de materiais recuperados, bem como demonstrar seu alto potencial de aplicação no meio refratário.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 INDÚSTRIA REFRAATÁRIA E RECICLAGEM

2.1.1 Contexto Histórico

Materiais refratários são muito requisitados, pois são os únicos aptos a suportarem todas as condições que envolvem processamentos em altas temperaturas. Possuem diversas aplicações, estando presentes desde a produção de vidros, cimentos, metais e até mesmo na indústria aeroespacial.

Devido a estas características particulares, seu uso é imprescindível e, por isso, existe uma alta demanda por estes materiais, o que significa que também existe uma alta produção de resíduos e descarte de materiais refratários após sua vida útil, em sua primeira aplicação. Estima-se que sejam geradas por ano, cerca de 28 milhões de toneladas de refratários gastos (LEAL, 2020; HORCKMANS *et al.*, 2019), porém apesar do valor considerável a reutilização/reciclagem de tais materiais só passou a ser vista como uma opção em um passado bem recente.

O primeiro país que passou a estudar e utilizar a reciclagem de materiais refratários em larga escala foi o Japão, após a crise do petróleo da década de 1970, investindo fortemente na pesquisa e aplicação (LEAL, 2020; SUGITA, 2008). No entanto, no contexto mundial da época, apesar dos elevados volumes de resíduos gerados, a reciclagem não era cogitada devido à abundância de matérias primas naturais e de baixo custo, à facilidade do descarte dos resíduos gerados, devido a inércia química da grande maioria destes materiais, além também dos baixos custos para o descarte em aterros e também aos custos consideráveis para o reprocesso de tais materiais, que na época eram injustificáveis.

No contexto mundial, somente na década de 1980 iniciaram-se estudos sobre a reciclagem de materiais refratários, devido à preocupação com a toxicidade de refratários contendo cromo e seu descarte no meio ambiente. Devido a esta preocupação e a redução de espaço para o descarte em aterros, iniciaram as primeiras pesquisas e também patentes sobre novas técnicas e tecnologias para a reciclagem destes materiais. No entanto, até a década de 1990 cerca de 99% dos resíduos refratários ainda eram descartados em aterros nos EUA, devido à falta de incentivos econômicos e ambientais (LEAL, 2020).

Anos	Canadá	China	França	Alemanha	Japão	Coreia do Sul	Estados Unidos	Total
1985-1989				1				1
1990-1994					2			2
1995-1999	1		2	3	3		1	10
2000-2004			1		11	1	1	14
2005-2009		6			11	1		18
2010-2014		20			8			28
2015-2016		10			2	2		14

Figura 1: Número de patentes de reciclagem de refratários
Fonte: (LEAL, 2020) adaptado de (HORCKMANS *et al.*, 2019)

Devido ao alto consumo dos refratários e também à exploração de matérias primas naturais, a abundância de matérias primas de qualidade passou a diminuir com o tempo, além disso o seu custo e o custo para seu descarte passaram a se elevar. Somado a isso, também houve aumento do rigor das leis ambientais o que fez com que métodos e tecnologias de reciclagem dos resíduos gerados se tornassem cada vez mais foco de estudos e, desta forma, se tornaram mais atrativos para produção em larga escala.

2.1.2 Reciclagem e Otimização de Refratários

Inicialmente, assim como ainda ocorre atualmente, houve grande aplicação e desenvolvimento na otimização dos materiais utilizados, visando prolongar a vida útil dos mesmos assim como redução dos custos de produção. Com o foco no aprimoramento dos materiais refratários, já na década de 1970, o consumo de refratários por tonelada de metal produzido, passou de 30 Kg para 25 Kg, chegando hoje a um consumo de menos de 10 Kg por tonelada de metal produzido, nos Estados Unidos e Japão (LEAL, 2020; Dominguez *et al.*, 2010; Koros, 2003), impactando assim, no tempo de vida útil dos materiais, interferindo diretamente no consumo de matérias primas naturais e na energia gasta durante a produção, o que proporcionou uma produção mais sustentável e econômica.

No contexto atual, onde cada vez mais se estudam possibilidades para a otimização na produção de energia, visando fontes limpas e renováveis, além da redução da emissão de carbono na atmosfera, a indústria refratária se encontra conectada com todos estes pontos, no âmbito da reciclagem e reuso de resíduos

refratários para a aplicação dentro de seu ciclo produtivo. O impacto da redução no consumo de matérias primas virgens naturais, devido à reciclagem, afeta diversos setores: passando pelas empresas que produzem matérias primas, reduzindo a extração das mesmas e, conseqüentemente, a emissão de gases gerados pelos maquinários utilizados, assim como a energia gasta em seu funcionamento; empresas produtoras de refratários, as quais utilizarão matérias primas já processadas, reduzindo custos de produção com matérias primas, evitando gastos de energia com tratamentos térmicos e também reduzindo liberação de gases como CO₂; e, por último, as empresas que consomem os refratários, as quais irão descartar uma quantidade menor de resíduos no meio ambiente, assim como também evitarão gastos com aterros sanitários, podendo ainda otimizar sua eficiência produtiva com a decorrente otimização dos materiais refratários reciclados. Toda essa alteração na logística de consumo afeta a quantidade de energia utilizada em todo o ciclo, bem como a liberação de carbono, que está ligada principalmente à processos envolvendo altas temperaturas, durante processos oxidativos e de combustão, sejam eles pela oxidação dos materiais contendo carbono ou pela combustão de gases, que são utilizados como combustíveis para gerar calor aos processos de produção e consumo dos refratários.

Apesar das grandes vantagens da reciclagem dos materiais, ainda hoje a aplicação desta prática dentro do ciclo produtivo da indústria refratária é baixa, sendo a maior parte dos materiais reutilizada em aplicações menos nobres como agregados em leitos de estradas, segundo (Dominguez et al., 2010), e condicionadores de escória, segundo (HORCKMANS *et al.*, 2019; Nakamura et al., 1999), onde desta forma seu potencial de aplicação não é muito bem explorado. Um grande exemplo é a indústria japonesa, que vem a muito tempo estudando a reciclagem destes materiais, sendo hoje muito pouco ou nada descartado em aterros, no entanto, ainda grande parte dos materiais que são recuperados não são aplicados dentro de aplicações refratárias (HANAGIRI *et al.*, 2008), como pode-se ver na figura esquemática abaixo:

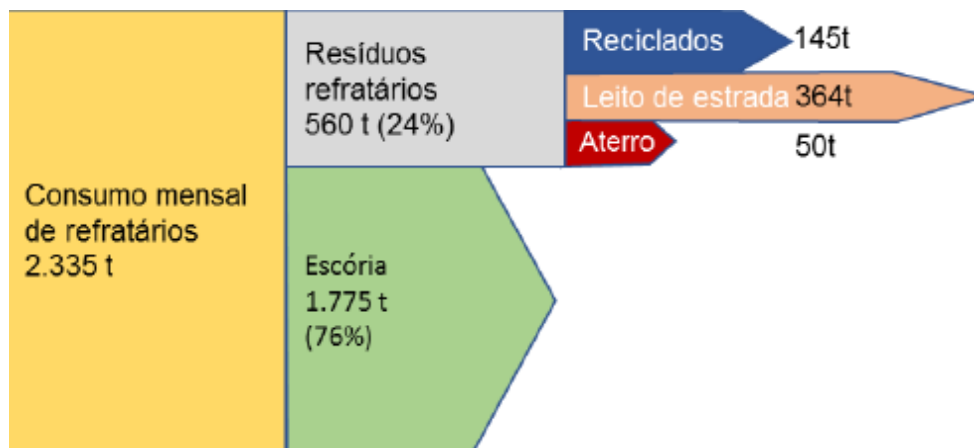


Figura 2: Fluxo de utilização e destino dos materiais refratários após o uso.
 Fonte: (LEAL, 2020) adaptado de (HANAGIRI *et al.*, 2008).

Como mostra a figura acima, de todo o resíduo refratário que é gerado através do seu consumo, apenas 9% (50t) são descartados em aterros, 26% são utilizados na fabricação de novos produtos refratários (145t – Reciclagem) e o restante, 64% (364t), são reutilizados em aplicações que não contemplam todo o potencial destes materiais.

No Brasil os refratários são majoritariamente consumidos pela indústria siderúrgica, onde seu consumo teve um salto de 412 mil toneladas no ano de 1998 para 500 mil toneladas no ano de 2008. Apesar da tendência geral da redução do consumo específico de materiais refratários, devido aos avanços em tecnologias e melhorias na eficiência destes materiais, pesquisas mostram que há uma tendência no aumento do consumo destes materiais em cerca de 3,3% a.a até o ano de 2030, tomando-se como base a expectativa de crescimento na produção de aço e cimento no período, crescimento do PIB e na diminuição do consumo específico com base na maior eficiência dos materiais (LEAL, 2020; LOBATO, 2009).

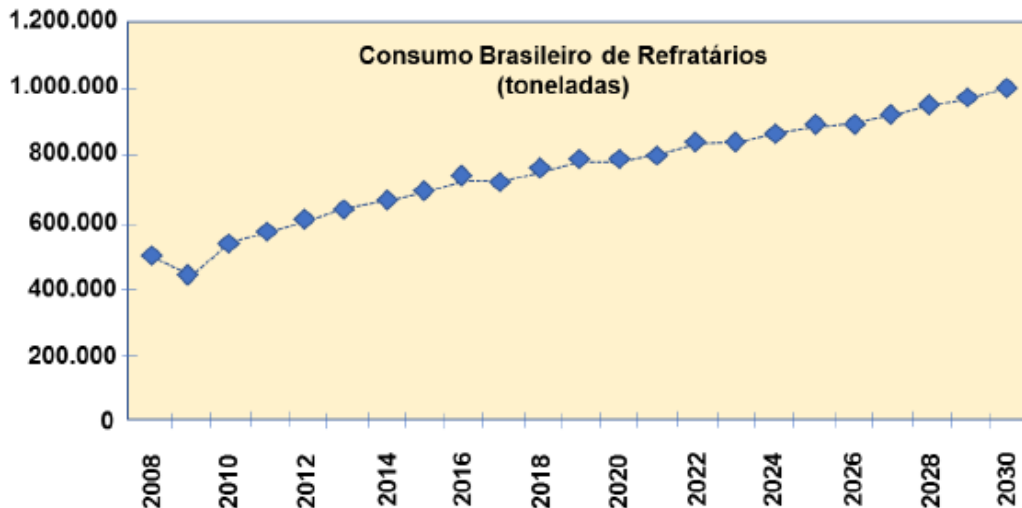


Figura 3: Projeção de consumo de refratários de 2008 até 2030.
 Fonte: (LEAL, 2020) adaptado de (LOBATO, 2009)

Atualmente são consumidos, em média, cerca de 450.000 toneladas de materiais refratários por ano no Brasil, sendo que cerca de 32% deste consumo (aproximadamente 144.000 toneladas) se transformam em sucata e têm o potencial para a reciclagem, onde parte da sucata é coletada, classificada e reutilizada, e a outra parte que não possa ser classificada ou contenha grande contaminação, é descartada. Devido as diversas aplicações destes materiais, existe também uma grande gama de tipos de sucatas geradas pela indústria siderúrgica, que se não classificadas corretamente podem gerar problemas em suas aplicações futuras, o que mostra a grande dificuldade e importância da etapa de classificação.

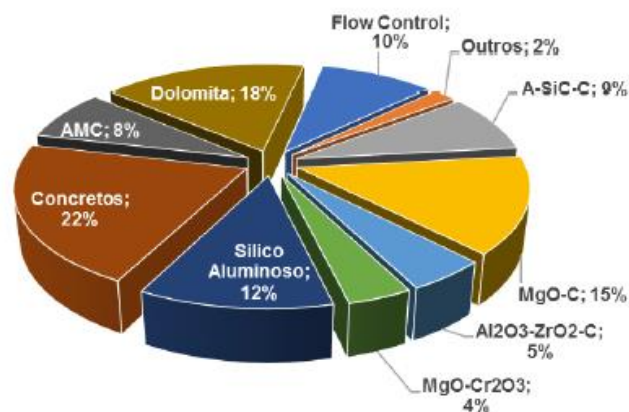


Figura 4: Resíduos refratários gerados na siderurgia, classificados por classe química
 Fonte: (LEAL, 2020) adaptado de (SÁ et al., 2007)

Apesar do grande potencial econômico e ambiental da reciclagem de materiais refratários, visto a grande variedade e diversidade de resíduos/sucata produzidos,

um fator que deve ser levado em consideração e que rege a viabilidade da aplicação destes materiais, é a complexidade da aplicação dos mesmos como um material reciclado, aliado também com o valor de mercado do material. Assim, caso a sucata gerada seja difícil de ser classificada e separada, apresente uma grande contaminação ou uma composição química difícil de ser compatibilizada com outros materiais, além de um alto custo, então a oportunidade de aplicação deste material passa a ser menos viável, como pode ser melhor visualizado no gráfico esquemático da figura abaixo.

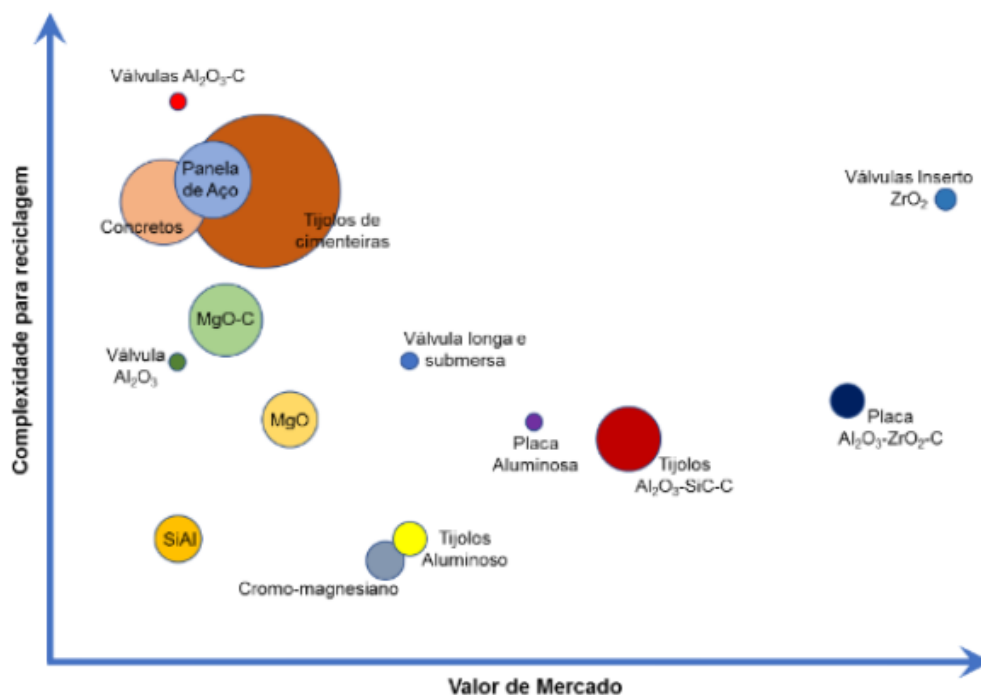


Figura 5: Relação entre complexidade da reciclagem e o valor agregado dos resíduos gerados.

Fonte: (LEAL, 2020) adaptada de (LIMA, 2010)

Sendo assim, quanto maior a complexidade de reciclagem e o custo do material, menores serão as possibilidades de aplicação do mesmo. Nota-se pelo gráfico que dentre os resíduos analisados, os resíduos dos tijolos de carro torpedo possuem baixa complexidade para a reciclagem, embora seu valor de mercado não seja dos menores. Porém, devido ao fato de sua composição química ser basicamente a mesma dos concretos para canais de corrida, o qual este trabalho aborda, há um grande potencial de reuso da sucata deste material, o que justifica a sua inserção, visto que o custo da sucata é inferior ao custo de matérias primas virgens de alta qualidade.

2.1.3 Desenvolvimento de Novas Tecnologias

Grande parte das dificuldades encontradas para a ampla difusão da reciclagem de materiais refratários, estão no desenvolvimento de novas tecnologias que barateiem o custo do processamento dos resíduos, mais especificamente, no desenvolvimento de tecnologias mais eficientes e automatizadas, no que diz respeito a classificação química dos resíduos. A reciclagem e a reinserção de materiais refratários no ciclo produtivo podem ser realizadas sem perdas significativas de propriedades, desde que a composição química do recuperado refratário seja muito bem conhecida sendo, por isso, necessário que as etapas de seleção e pré-tratamento sejam realizadas de forma rigorosa (LEAL, 2020).

Em uma planta de reciclagem de resíduos refratários existem basicamente duas etapas:

- 1) Pré-classificação de acordo com o tipo de refratário;
- 2) Tratamento automatizado dos fluxos de materiais pré-classificados em processos como: trituração, peneiramento, separação magnética, remoção de impurezas indesejadas através da separação de cores.

A primeira etapa consiste basicamente em pré-classificar os resíduos de acordo com a origem do refratário, no entanto essa etapa é realizada de maneira manual e precária, sendo necessário um conhecimento prévio muito aprofundado sobre os materiais por parte do operador, o que faz com que esta etapa seja muito susceptível a erros. Outro ponto importante é que mesmo após essa pré-classificação inicial, que é de extrema importância para todo o restante do processo, comumente ocorre a contaminação de diferentes tipos de materiais com pedaços de metal e escória, o que por sua vez ocasionará perdas de propriedades no material final ao qual estes resíduos recuperados serão adicionados (LEAL, 2020).

A segunda etapa, é uma etapa que atualmente já está mais desenvolvida e possui um maior grau de automatização, devido ao foco dado a ela no passado no tratamento dos resíduos refratários. Atualmente notou-se que mesmo com o maior desenvolvimento da segunda etapa, é de extrema importância que a primeira também tenha um maior nível de tecnologia envolvido, visto que o desempenho dos materiais depende de uma classificação rigorosa. Sendo assim, faz-se necessário o desenvolvimento de novas tecnologias que possibilitem um nível mais rigoroso de classificação dos resíduos refratários, de forma barata e de preferência

automatizada, viabilizando os processos de reciclagem e aumentando a precisão e velocidade do processo, de forma a expandir as possibilidades da implementação desta prática no mercado.

Várias pesquisas vêm sendo feitas, a fim de se desenvolver uma tecnologia capaz de proporcionar a classificação de diversos tipos de refratários de maneira rápida e barata, onde dentre elas já surgiram a técnica de análise por cores e também utilizando o LIBS (Espectroscopia de Ruptura Induzida a Laser).

Em geral, a análise por cores é dificultada devido a descoloração por conta da poeira ou ainda pela similaridade de cores dos materiais, onde mesmo entre refratários com composições químicas distintas, como por exemplo diversos tipos de refratários com a presença do carbono, estes apresentam uma similaridade de coloração devido à presença deste elemento. Análises químicas são muito mais confiáveis, porém técnicas de análise de superfície como fluorescência de raios x, não são representativas visto que a superfície do material pode apresentar contaminação por outros materiais, além de poder levar cerca de minutos para cada análise, o que torna tal processo inviável em uma escala industrial (LEAL, 2020).

Nos últimos anos várias técnicas utilizando LIBS surgiram, esta técnica consiste na introdução de um laser de alta potência, pulsado para remover uma pequena porção superficial do material, cerca de 100 μ m, de modo a se obter uma análise de uma camada mais interna e, portanto, de composição química mais confiável, garantindo que a região de análise seja uma região onde não houve interação/contaminação por outros materiais. O laser de alta potência que atua na faixa de GW/cm² aquece o material excitando-o, e a detecção é baseada em linhas espectrais emitidas por elementos específicos do material excitado (LEAL, 2020).

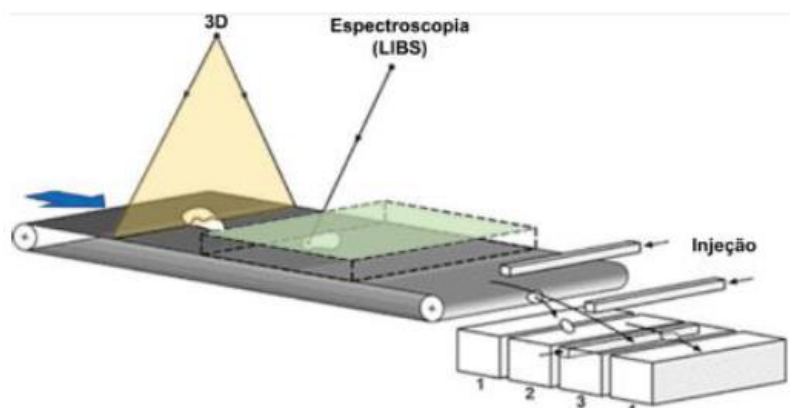


Figura 6: Esquema de classificação LIBS
 Fonte: (LEAL, 2020) adaptada de (HORCKMANS *et al.*, 2019)

O esquema acima representa um modelo genérico da classificação utilizando LIBS, onde os objetos são postos na esteira se movendo da esquerda para a direita à uma velocidade de 5 m/s. A câmera 3D mede a formato e a posição das partículas e um feixe de laser pulsado (LIBS) irradia as partículas em uma determinada área, o espectro que emerge das partículas é analisado e, desta forma, o material é classificado, onde uma vantagens deste método é que ele possui uma sensibilidade para elementos como Al e o Mg, fornecendo análises mais precisas (LEAL, 2020).

Dentre os avanços e melhorias obtidos com esta tecnologia, já foi possível identificar com mais de 95% de precisão a uma velocidade de 3 m/s, materiais das classes Al_2O_3 -MgO-C, MgO-C e Al_2O_3 -C (LEAL, 2020; GUNTHER *et al.*, 2016). Em outras análises com modificações realizadas, foi possível classificar 30t de tijolos mistos de dolomita, magnésia e alumina com uma vazão de 10t/h, onde a velocidade da correia foi de 10 m/s (LEAL, 2020; HORCKMANS *et al.*, 2019).

Apesar do desenvolvimento de novas tecnologias para o âmbito da reciclagem, estas ainda não estão consolidadas e ainda há grandes desafios a serem superados na questão de qualidade e competitividade de materiais refratários reciclados. Assim, mais à frente serão abordados os principais pontos e propriedades a serem considerados na adição de materiais recuperados em concretos a base de Al_2O_3 -SiC-C.

2.2 CONCRETOS $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$

2.2.1 Conceitos Gerais

Os concretos de estudo, que são a base de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$, são amplamente utilizados em canais de corrida devido às suas propriedades refratárias e resistência à corrosão, quando em contato com o metal líquido e escória em altas temperaturas (DA SILVA et al.,2014; SÁ, 2007).

Sua ampla utilização se deve às propriedades conferidas pelo conjunto de materiais que é utilizado em sua formulação, sendo a alumina um material de elevada refratariedade e também de alta resistência ao ataque químico, devido a sua grande inércia química, além de possuir alta resistência ao choque térmico. O carbetto de silício, um material de elevada dureza que também suporta altas temperaturas, promove aumento da resistência à erosão, confere uma boa resistência ao choque térmico, devido a sua boa condutividade térmica e, além disso, também possui alta resistência ao ataque químico contra líquidos corrosivos, sendo que nas temperaturas de trabalho também está associado à proteção contra a oxidação do carbono presente nestes materiais (DA SILVA et al.,2014; YAMAGUCHI, 1984).

Por último, mas não menos importante, a presença do carbono nestes materiais é de grande valor, pois o carbono além de auxiliar na resistência contra o choque térmico e, portanto, promover um aumento na vida útil do material, também possui baixa molhabilidade, principalmente à escória, o que por sua vez promove uma redução na área de contato entre o refratário e este líquido corrosivo, reduzindo o desgaste do material e também a infiltração no mesmo (DA SILVA et al.,2014).

Além da composição base destes concretos, que é selecionada pensando nas aplicações e solicitações aos quais o material será exposto, ainda assim, são também adicionados aditivos para otimizar as propriedades do material, resultando em uma maior resistência a oxidação e corrosão, além de trabalhabilidade e tempos de cura adequados. Visando, desta forma, obter materiais cada vez mais otimizados, competitivos e que tenham sua vida útil estendida.

Dentre a classe dos materiais monolíticos, os concretos são os materiais de maior destaque, são muito versáteis e descritos com base na NBR 10237 (2014) como materiais refratários não conformados e de pega hidráulica, devido as fases hidratadas que são formadas quando postos em contato com água, gerando seu

processo de cura e ganho de resistência mecânica a verde.

Os concretos são misturas de um ou mais tipos de agregados de diferentes granulometrias, com a utilização de aditivos não necessariamente cerâmicos e de um ligante, que neste caso é o cimento de aluminato de cálcio (CAC) (LUZ, 2010). Onde esta mistura é vendida pronta para o cliente, sendo apenas necessário a adição de um teor adequado de água, que geralmente é calculado com base na massa de ligante hidráulico utilizado na formulação e também das especificações do cliente.

A microestrutura de um concreto é bastante complexa, mas pode ser considerada como um conjunto de grãos (agregados) dispostos em uma matriz composta por materiais de granulometria mais fina, como por exemplo matérias primas de granulometria fina (em pó), aditivos antioxidantes, agentes sinterizantes, matérias primas fontes de carbono e também o ligante utilizado (LEAL, 2020; THUMMEN *et al.*, 2006). Como nestes materiais a principal causa de desgaste é devido aos processos corrosivos, é interessante que haja uma disposição adequada entre as várias granulometrias de agregados e finos, de modo a se obter um bom empacotamento reduzindo, portanto, a porosidade do material e, conseqüentemente, a superfície de contato susceptível à oxidação e corrosão destes refratários. Porém estes são pontos que serão melhor abordados posteriormente em outros tópicos.

2.2.2 Componentes dos Concretos

Os agregados são as matérias primas de granulometrias mais grosseira dentro da composição dos concretos, onde seu diâmetro e morfologia podem variar bastante conforme o tipo de material, porém seu diâmetro médio não pode ultrapassar a marca de 3,81 cm (LEAL, 2020). O concreto pode conter um ou mais tipos de agregados diferentes, assim como também algumas granulometrias distintas de agregados para obter um melhor empacotamento do material.

Existem diversos tipos de agregados que podem ser utilizados em concretos, sua utilização deve ser guiada com base nas propriedades dos materiais que os compõem e as respectivas propriedades que o material final deverá conter. Para a escolha do tipo de agregado que deverá compor o material, deve-se analisar propriedades como: o ponto de fusão do material do agregado, o coeficiente de expansão térmica e condutividade térmica, onde em materiais isolantes por exemplo o coeficiente deverá ser baixo para manter o isolamento (LEAL, 2020).

Agregados geralmente utilizados em concretos refratários são compostos por argilominerais, que em altas temperaturas sofrem reações e passam a apresentar características cerâmicas. Alguns materiais utilizados como agregados são por exemplo a mulita, silicato de alumínio cristalino, coríndon, cromita, magnésia sinterizada, dolomita sinterizada, carbetos de silício e forsterita (LEAL, 2020; BAZANT & KAPLAN, 1996). Porém neste caso, como o concreto analisado foi um concreto de base Al_2O_3 -SiC-C, os agregados utilizados em sua composição foram agregados com grande concentração de alumina e carbetos de silício, além de outras matérias primas finas adicionais de composição química parecida, bem como aditivos e o ligante CAC.

Generalizando, segundo (BAZANT & KAPLAN, 1996), os principais pontos a serem analisados na escolha de um material agregado a ser adicionado na formulação de um concreto são:

- Mudanças na composição química e na estrutura física do material, que podem ocorrer em altas temperaturas, formando fases refratárias ou de baixo ponto de fusão;
- Alterações volumétricas de expansão ou retração que podem ocorrer e danificar o material, gerando tensões residuais e/ou defeitos;
- Resistência a ambientes agressivos (corrosivos) e também a abrasão;
- Capacidade do agregado de formar ligações cerâmicas com o ligante utilizado, em temperaturas superiores a $1000^\circ C$, de forma a aumentar a coesão dos agregados na matriz;
- Granulometria e dimensão máxima dos agregados.

Sendo está última, um fator que irá influenciar na quantidade de água a ser adicionada para garantir uma fluidez adequada e, portanto, uma trabalhabilidade adequada, onde um concreto deve possuir agregados densos e com uma fração superfina dispersa em água (LEAL, 2020).

Os agregados desempenham um papel estrutural dentro do concreto, elevando a resistência mecânica e auxiliando nas propriedades de resistência à corrosão do material, devido a sua baixa área superficial, se comparados com matérias primas finas. Além disso, também são responsáveis por atuar em propriedades de isolamento e expansão térmica do material, visto que estão presentes em grandes quantidades no concreto. Desta forma, além de todas as

considerações realizadas, a composição química destes ainda deve ser compatível com os materiais aos quais entrarão em contato durante sua aplicação, assim quanto mais compatível a composição química, maior será a durabilidade do refratário perante o ataque química sofrido (LEAL, 2020).

Além dos agregados, existem ainda os aditivos e os ligantes, sendo este último o material responsável pela união entre agregados, finos e aditivos. São geralmente óxidos capazes de sofrer hidratação e, desta forma, promover a coesão do material e, conseqüentemente, o ganho de resistência mecânica a verde do mesmo (OLIVEIRA & PANDOLFELLI, 2007). Existem algumas classes de ligantes, os ligantes hidráulicos, ligantes coloidais e ligantes químicos.

Os ligantes hidráulicos funcionam com base na adição de água, como por exemplo os cimentos, que se dissolvem na água adicionada e posteriormente se precipitam, gerando maior coesão da matriz e formando fases hidratadas que conferem o ganho de resistência mecânica ao concreto. Mas também existem os não hidráulicos, como por exemplo os ligantes coloidais, geralmente compostos por partículas nanométricas de alumina ou sílica coloidal, que são materiais altamente reativos devido à elevada área superficial das nanopartículas, onde seu mecanismo se dá através de processos de coagulação e/ou gelificação, que promovem o ganho de resistência mecânica ao material. Os ligantes químicos por sua vez, como por exemplo fosfatos, silicatos e sulfatos, possuem um mecanismo que age através de reações entre ácidos e bases, promovendo a precipitação de fases que geram o ganho de resistência mecânica. Além destes, existe ainda um outro ligante, que é a alumina hidratável, composta basicamente por uma fase de transição da alumina, a ρ -Alumina, e possui um mecanismo parecido com aquele dos cimentos, promovendo a precipitação de fases hidratadas (OLIVEIRA & PANDOLFELLI, 2007).

Apesar da grande variedade de ligantes, os cimentos de aluminato de cálcio (CAC), que mesmo apesar da presença do óxido de cálcio em sua composição, o qual favorece a formação de fases de baixo ponto de fusão e pode ocasionar deterioração das propriedades mecânicas dos concretos refratários em altas temperaturas, ainda são os mais utilizados como ligantes. Ainda assim, este é um cimento aluminoso com propriedades refratárias, possuindo flexibilidade de composições, sendo versátil e de fácil aplicação, que é capaz de promover elevadas resistências mecânicas a verde em um curto espaço de tempo, além de possuir um baixo custo e ainda promover resistência ao ataque de agentes corrosivos quando

em uso (LEAL, 2020; OLIVEIRA & PANDOLFELLI, 2007).

Por fim, os aditivos são compostos adicionados aos concretos com o objetivo de otimizar e aprimorar as propriedades destes. Sendo assim, podem ser adicionados aditivos antioxidantes como alumínio metálico, silício metálico e alguns carbetos, mas também agentes sinterizantes, agentes dispersantes e aceleradores e/ou retardantes de pega, que irão controlar o mecanismo de hidratação das partículas do ligante. Dessa forma, além de otimizar as propriedades finais dos concretos, os aditivos podem influenciar na reologia destes materiais, fator muito importante e que pode ditar a técnica de aplicação dos mesmos, podendo facilitar ainda mais sua aplicação, como por exemplo no caso dos concretos bombeáveis, que possibilitam sua aplicação em peças distantes dos locais de mistura, de maneira fácil, rápida e de baixo custo (OLIVEIRA & PANDOLFELLI, 2007).

Os aditivos plastificantes podem promover o aumento da trabalhabilidade e da resistência, bem como redução nos teores de água necessários para uma boa trabalhabilidade e fluidez. Os aditivos químicos podem exercer grande influência nas características de processamento dos concretos, visto que podem influenciar em propriedades como estado de dispersão das partículas, homogeneidade, propriedades reológicas, comportamento de pega e também no consumo de água. (LEAL, 2020; OLIVEIRA & PANDOLFELLI, 2007)

2.2.3 Aplicação, Instalação e Mecanismo de Cura

Sendo assim, para a instalação destes materiais são necessárias algumas etapas: Adição de água (dosagem e mistura), moldagem e cura, secagem e sinterização. O material já é vendido misturado e ensacado, restando apenas seu preparo e aplicação, que são realizados nas próprias usinas siderúrgicas, onde o concreto será posto como revestimento do canal de corrida.

Após a adição da quantidade especificada de água, bem como sua mistura, o concreto é vertido nos moldes que são posicionados dentro do canal de corrida. Sendo o canal de corrida, o local responsável por escoar todo o ferro gusa produzido na etapa de redução, realizada nos Alto Fornos, para o carro torpedo, equipamento que realizará o transporte do metal ainda no estado líquido até a aciaria. Onde a partir daí passará por processos de purificação, retirada de carbono e ajustes químicos, sendo ao final de todos os processos, obtido o aço como produto final.

Após verter todo o concreto para o molde do canal, inicia-se a etapa de cura do material, que acontece com base na hidratação do agente ligante, cimento de aluminato de cálcio. A hidratação do cimento ocorre em três etapas: A dissolução dos íons do cimento na água, nucleação das fases hidratadas e, por fim, a precipitação das fases hidratadas, que irá conferir a coesão e resistência mecânica ao material.

Sendo assim, quando o cimento entra em contato com a água da mistura, as fase anidras de aluminato de cálcio passam a se dissociar em íons (Ca^{2+}) e ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$). As fases anidras vão se dissolvendo, até que o ponto de saturação seja atingido, onde a partir daí, devido à alta concentração dos íons no líquido, inicia-se o processo de nucleação das fases hidratadas. A partir da nucleação inicia-se o crescimento das fases hidratadas que são precipitadas na matriz do concreto, o que faz com que a concentração dos íons das fases anidras dissolvidas na água volte a ficar a baixo do ponto de saturação, permitindo que mais fases anidras sejam dissolvidas e perpetuem o processo até que a maioria das fases sejam dissolvidas, se não todas. Com isso, as fases hidratadas que precipitam tendem a formar fortes ligações com os materiais vizinhos, o que corrobora para a cura do material e ganho de resistência mecânica a verde (OLIVEIRA & PANDOLFELLI, 2007; PARKER & SHARP, 1982; GEORGE, 1994).

Após a moldagem e cura do concreto, é necessário realizar um processo de secagem do material, para que toda a água remanescente e possíveis voláteis sejam retirados de forma gradual, evitando que sejam criadas pressões e tensões internas no material, reduzindo assim riscos de explosão e colapso quando exposto a altas temperaturas em altas taxas de aquecimento. Por último, é realizado o processo de sinterização do material, onde quando exposto a altas temperaturas ocorrem transformações químicas e físicas na microestrutura, que são movidas pela redução da área superficial do material com o crescimento do tamanho médio de partículas (coarsening), criação de áreas de contorno de grão através da eliminação de interfaces sólido/vapor (porosidade), promovendo a densificação do material. Além disso, também ocorre a criação de novas ligações cerâmicas, assim como transformações de fases, podendo ocasionar a formação de fases sólidas mais estáveis (refratárias), líquidos transientes e/ou permanentes.

Como dito anteriormente, o uso de certos aditivos pode influenciar na trabalhabilidade dos materiais monolíticos, como no caso dos concretos, proporcionando uma maior facilidade de aplicação e instalação em detrimento de

peças moldadas, como os tijolos e peças de geometrias mais complexas. Assim os processos de aplicação e moldagem de peças moldadas são mais lentos, dependem de mais mão de obra, estocagem e são mais dispendiosos. Além das vantagens operacionais, o constante desenvolvimento nas propriedades termomecânicas dos monolíticos acabam por fundamentar a crescente preferência por estes (LEAL, 2020).

2.2.4 Adição de Materiais Recuperados

De acordo com a Portland Cement Association (1979) citado por (BAZANT & KAPLAN,1996), a formulação do concreto refratário objetiva promover a mistura de maior economia e viabilidade possíveis para a produção de um concreto que atenda aos requisitos mínimos e necessários, promovendo um desempenho adequado para condições particulares de uso. No entanto, devido à alta complexidade deste material, visto as múltiplas variáveis envolvidas em sua formulação e também aos altos requisitos exigidos em sua aplicação, ainda não foi possível desenvolver uma formulação que atenda a todas solicitações e requisitos das condições de uso.

Sabendo-se disto e também analisando o cenário atual, onde somente promover o desenvolvimento de produtos com vidas úteis mais longas e otimizadas não é o suficiente, várias pesquisas têm sido feitas de modo a introduzir materiais reciclados em concretos, promovendo assim um equilíbrio entre a otimização dos materiais e também a redução no consumo de matérias primas naturais virgens.

Segundo (HANAGIRI *et al.*, 2008), os resíduos refratários que apresentam maior compatibilidade para serem aplicados em materiais novos, são resíduos de granulometrias mais grosseiras, de modo a serem aplicados como agregados nos concretos, como pode ser visualizado na figura abaixo.

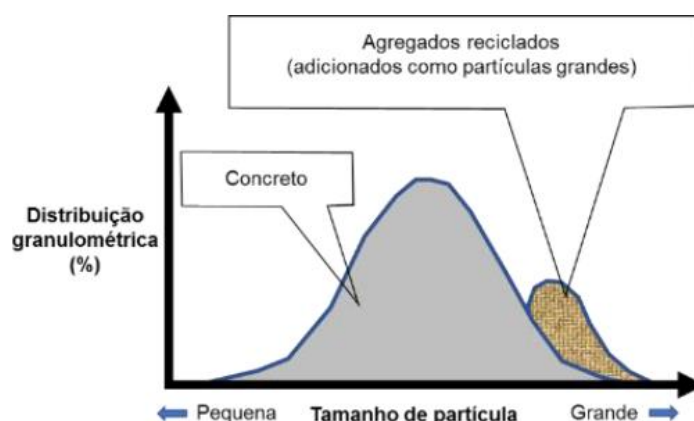


Figura 7: Distribuição de partículas dos concretos refratários e dos agregados reciclados
 Fonte: (LEAL, 2020) adaptada de (HANAGIRI *et al.*, 2008)

Ainda segundo o mesmo estudo mencionado acima, alguns refratários apresentam maior facilidade de serem reciclados do que outros, como é o caso de refratários como Al_2O_3 , MgO e SiC . Porém refratários contendo maior teor de sílica podem apresentar maior dificuldade de serem incorporados, devido à presença de impurezas que podem deteriorar as propriedades do material, como por exemplo causar uma maior formação de fase líquida em altas temperaturas.

Tendo como base estas informações, a adição de chamotes de carro torpedo, que atualmente já realizada em teores próximos a 6% em concretos a base de Al_2O_3 - SiC -C, se apresenta de forma mais promissora ainda, por apresentar composição muito similar à do concreto e ainda uma base química composta majoritariamente por Al_2O_3 e SiC que, segundo o estudo mencionado acima, são materiais de fácil inserção como reciclados. Analisando o chamote AZS, que também foi um material de estudo para inserção como recuperado no mesmo concreto, sua escolha foi baseada na presença majoritária de Al_2O_3 , que como já foi apresentado, é um material refratário de fácil inserção e compatibilidade para reciclagem, além também da presença considerável de ZrO_2 , material nobre no meio refratário, com boas propriedades refratárias e resistência ao ataque químico de líquidos corrosivos. Apesar da presença majoritária de Al_2O_3 e ZrO_2 , também houve a presença de certo teor de SiO_2 em sua composição, porém como teores próximos também foram verificados no chamote de carro torpedo, como impurezas, optou-se por analisar o material devido ao seu aparente potencial para o uso.

Outra evidência encontrada que encorajou a investigação da elevação do teor de chamote CT para 10%, assim como o uso de 10% do chamote AZS nos concretos, foram resultados evidenciados por (HANAGIRI *et al.*, 2008) mostrando que desde que

bem selecionados e classificados, a adição de teores entre 10-20% de materiais reciclados em concretos não apresentou efeitos negativos nas propriedades finais, como pode ser visto na figura logo abaixo.

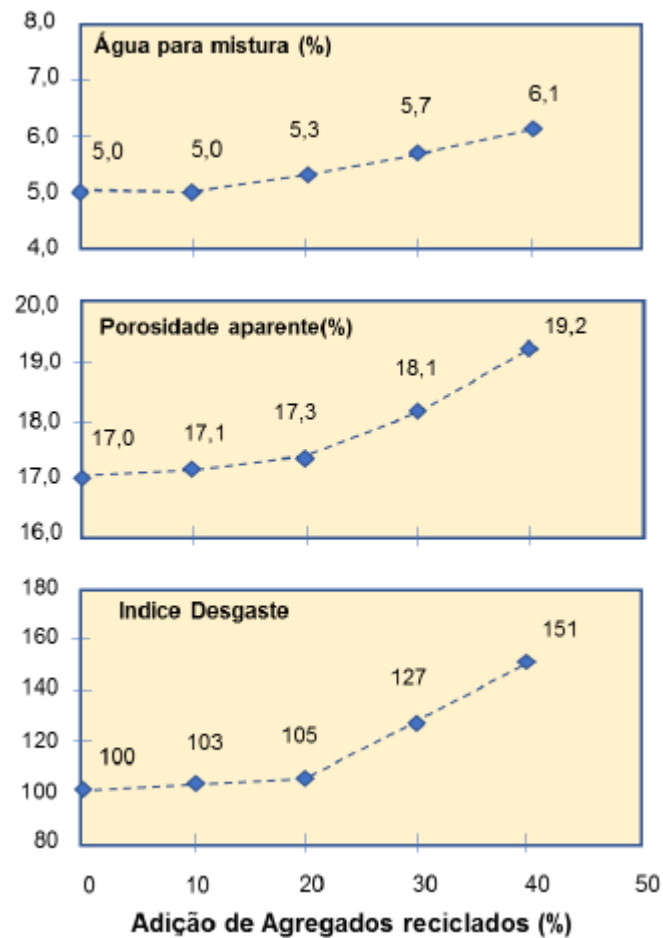


Figura 8: Influência da adição de agregados reciclados nas propriedades de concretos refratários.

Fonte: (LEAL, 2020) adaptada de (HANAGIRI *et al.*, 2008)

Desta forma, os estudos encontrados apresentaram a base e o encorajamento necessários para a investigação da influência destes chamotes, chamote CT e chamote AZS, em concretos para canais de corrida fazendo-se ainda o uso de estudos de empacotamento através do software EMMA, objetivando obter um material menos poroso e, portanto, com melhores propriedades de resistência mecânica, à oxidação e ao desgaste por corrosão, como será melhor explicado nos tópicos a seguir.

2.3 MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO DOS REFRAATÓRIOS

Os materiais refratários possuem uma posição de destaque, pois são materiais que resistem a condições extremas como elevadas temperaturas, sendo também colocados em contato com substâncias muito reativas e corrosivas (líquidos e gases), além de serem submetidos a grandes variações de temperatura. Desta forma, os refratários são imprescindíveis em vários processos produtivos envolvendo o emprego de altas temperaturas, visto que nenhuma outra classe de materiais poderia ser exposta a estas condições de trabalho.

Assim, apesar de suportarem tais solicitações, estes materiais estão sujeitos a uma alta taxa de desgaste, devido às condições as quais são expostos. Tendo em vista estes fatos, cada vez mais são requisitados refratários com propriedades otimizadas, onde o desenvolvimento destes deve proporcionar maior estabilidade mecânica e resistência ao desgaste, para que assim se possa aumentar a produtividade dos processos aos quais estão envolvidos, bem como promover uma maior economia de energia devido à redução de paradas para reparos e etapas de pré-aquecimento dos equipamentos, o que também promoverá uma produção mais sustentável (FREDMAN, 2000).

Para promover o desenvolvimento de refratários cada vez mais eficientes e com propriedades otimizadas, visando uma vida útil mais longa, é necessário entender os mecanismos de desgaste destes materiais, para que assim possam ser traçadas estratégias que promovam melhores resistências contra os mesmos. Desta forma, analisando concretos aplicados em canais de corrida, apesar de todas as variáveis e condições envolvidas, os principais mecanismos que causam a degradação destes tipos de materiais são os processos de corrosão, físicos (erosão e abrasão) e, principalmente, químicos (ataque químico por escórias e metais líquidos). Além disso, outro fator que possui grande influência no desgaste é a oxidação do material, onde devido as altas temperaturas aplicadas e o contato com o oxigênio atmosférico, o carbono que atua proporcionando uma série de benefícios aos concretos, inclusive proteção contra os ataques químicos das escórias, é retirado do material ocorrendo, portanto, queda nas propriedades do mesmo.

Tendo em vista o que foi dito, abaixo serão apresentados e também explicados os mecanismos de cada um dos processos de desgaste citados acima, corrosão e oxidação, para que assim os principais pontos de desgaste analisados fiquem

evidenciados, proporcionando um melhor entendimento dos resultados obtidos com o concreto analisado.

2.3.1 Oxidação

2.3.1.1 Conceitos Gerais e Propriedades do Carbono

Muitos refratários contêm carbono em sua composição, pois a adição deste elemento é fundamental para que os materiais atinjam seu potencial e propriedades adequadas em algumas aplicações, desta forma seu uso vem sendo fundamental para que a indústria refratária atinja seus níveis de produtividade. Muito tem sido estudado sobre a substituição de algumas fontes de carbono que geram um ambiente de trabalho insalubre, devido aos gases tóxicos liberados como é o caso do piche, e também visando a redução na emissão de carbono durante a produção dos refratários, evitando ao máximo os processos de oxidação. Porém devido as suas características únicas, tais fontes ainda são muito requisitadas hoje em dia.

O carbono é muito requisitado na indústria siderúrgica, devido as suas propriedades de baixa molhabilidade e resistência ao choque térmico, visto os vários ciclos térmicos que os refratários enfrentam em suas condições de trabalho, bem como também o contato com agentes extremamente agressivos e corrosivos que aceleram os processos de desgaste e degradação dos mesmos. Atualmente são conhecidas cinco formas alotrópicas do carbono, sendo a forma de lamina hexagonais, que caracteriza o carbono grafite, a mais adequada por promover as melhores propriedades aos refratários (PANDOLFELLI & BITENCOURT, 2013). Tais propriedade serão listadas a seguir:

- O carbono grafite possui uma grande estabilidade térmica, sendo sublimado apenas em temperaturas da ordem de 3700°C, ocorrendo sua fusão apenas quando aplicadas pressões consideráveis; (PIERSON, 1993; PANDOLFELLI & BITENCOURT, 2013).

- Maior resistência à oxidação;

- Além de possuir um baixo coeficiente de expansão térmica, possui também uma elevada condutividade térmica e uma estrutura cristalina flexível. Essas propriedades em conjunto possibilitam uma maior resistência a altas temperaturas e ao choque térmico, bem como elevadas solicitações mecânicas e um melhor

acomodamento dos componentes na microestrutura, otimizando assim as propriedades termomecânicas dos materiais (OLIVEIRA et al., 2000; EWAIS, 2004; ANEZIRIS et al., 2004; PANDOLFELLI & BITENCOURT, 2013);

- A elevada condutividade térmica pode ainda proporcionar uma boa condução de calor da face quente para a face fria, possibilitando o aumento da viscosidade do metal/escória líquidos em contato com a face quente, como até mesmo sua solidificação. Desta forma é possível a formação de uma camada protetora ao refratário frente ao ataque de outras substâncias (CHEN et al., 2010; PANDOLFELLI & BITENCOURT, 2013);

- Seu baixo coeficiente de expansão térmica, sua estrutura cristalina flexível e sua compressibilidade em planos perpendiculares aos planos de grafenos, permite uma melhor acomodação dos componentes do refratário na microestrutura, bem como também permite uma melhor absorção da expansão volumétrica dos óxidos presentes no refratário. O que possibilita uma microestrutura mais coesa, e auxilia nas propriedades mecânicas evitando a formação de tensões internas com o aumento volumétrico dos componentes (OLIVEIRA et al., 2000; EWAIS, 2004; PANDOLFELLI & BITENCOURT, 2013)

- Possui ainda baixa energia superficial, devido a sua estrutura cristalina laminar que são conectadas por forças fracas, Van der Waals, onde suas partículas são geradas preferencialmente pela quebra dessas ligações de baixa intensidade, gerando estruturas lamelares não empilhadas com baixa concentração de ligações insatisfeitas em sua superfície e, portanto, de baixa energia superficial. Tornando-o assim não molhável por uma grande variedade de líquidos, o que inclui uma vasta gama de óxidos fundidos que compõem as escórias da siderurgia, assim como a maioria dos metais de ligas não ferrosas. (LUZ, 2010; OLIVEIRA et al., 2000)

2.3.1.2 Mecanismo de oxidação do Refratário

No entanto, existem várias formas alotrópicas do carbono e as propriedades citadas acima são as propriedades proporcionadas pela forma alotrópica grafitizada do carbono, ou seja, nem todas as formas alotrópicas poderão proporcionar todas estas propriedades de forma otimizada. Desta forma, observa-se que todas essas propriedades começam a decair conforme se caminha do grafite monocristalino até o grafite amorfo, devido a menor estabilidade proporcionada por sua estrutura menos

cristalina. Além disso, também foi observado que além do decaimento de todas estas propriedades citadas, também há o aumento da oxidação das formas de carbono que menos se aproximam de sua forma grafitizada, devido às imperfeições de sua estrutura e do crescimento da área superficial que entra em contato com o oxigênio, se tornando mais susceptível à oxidação, assim como por conta do aumento da densidade de sítios reativos em sua estrutura no decorrer deste processo (PANDOLFELLI & BITENCOURT, 2013).

A oxidação direta do carbono se inicia a partir de 400°C em contato com o oxigênio, porém em temperaturas superiores a 1200°C a oxidação indireta se torna predominante, onde o carbono contido no material passa a reagir com a escória e também com outros gases presentes (LUZ & PANDOLFELLI, 2007; SADRNEZHAAD et al., 2006). A perda do carbono através do processo de oxidação faz com que o refratário fique mais susceptível ao ataque de escória, devido ao aumento da molhabilidade do material, ao passo que também gera um aumento na porosidade, ocasionando redução da resistência mecânica e a geração de uma superfície de contato maior, aumentando também a tendência à oxidação e corrosão devido a maior exposição e contato com agentes corrosivos e oxidantes.

Uma outra grande limitação, segundo (PANDOLFELLI & BITENCOURT, 2013), é que apesar da baixa molhabilidade que o carbono pode proporcionar para uma grande variedade de líquidos, isso não se aplica para ligas ferrosas, principalmente aquelas com baixo teor de carbono. O que caracteriza uma grande preocupação para aplicações de concretos contendo carbono em canais de corrida, pois o produto principal a ser escoado por estes canais é o ferro gusa, uma liga ferrosa, porém com alto teor de carbono.

O contato destes metais líquidos com o carbono poderia promover a dissolução deste carbono, deixando o material vulnerável ao contato com outros líquidos e, portanto, susceptível a corrosão (ZHAO & SAHAJWALLA, 2003). No entanto a combinação do carbono com outros óxidos estáveis, como por exemplo Al_2O_3 e MgO , os quais possuem grande estabilidade em contato com o oxigênio, assim como uma baixa molhabilidade em relação ligas ferrosas líquidas, acabam por promover grandes vantagens reduzindo a dissolução do carbono por estes metais líquidos, além de também reduzirem o contato direto do carbono com gases oxidantes, auxiliando na redução dos processos oxidativos. (POPEL et al., 1974). Sendo assim, fica estabelecido um mecanismo de proteção mútua, onde enquanto o

carbono proporciona baixa molhabilidade contra a escória e também todas as outras propriedades citadas anteriormente, os óxidos presentes nos refratários proporcionam baixa molhabilidade contra ligas ferrosas líquidas e também contra o contato direto do carbono para com o oxigênio.

2.3.1.3 Grafitizabilidade

Entre o carbono amorfo e o carbono grafite, existe uma imensa variação de estruturas intermediárias que podem ser obtidas com base na escolha do tipo de fonte de carbono a ser utilizada. As estruturas entre o carbono amorfo e o carbono grafite são denominadas estruturas não grafíticas, não podendo ser amorfas por já possuírem certo grau de organização em curto alcance, porém também não podendo ser consideradas grafíticas por serem estruturas que ainda apresentam certa característica amorfa.

Existem, portanto, duas classes de carbono: Os carbonos grafitizáveis e os não grafitizáveis. Os grafitizáveis são fontes de carbono que mesmo com a carbonização, ainda apresentam um carbono não cristalino, mas que através de tratamentos em alta pressão e temperatura podem sofrer grafitização (temperaturas por volta de 2200°C), como é o caso do piche de alcatrão e do piche de petróleo. Já no caso das fontes não grafitizáveis, como é o caso dos termofixos, o carbono não cristalino (não grafítico) produzido através da carbonização não pode ser grafitizado, mesmo se exposto a temperaturas da ordem de 3000°C. (HARRIS, 2005)

Como pode-se concluir, independente da fonte utilizada, sendo ela grafitizável ou não, não seria possível produzir um carbono grafítico para o uso em refratários, visto que os materiais refratários utilizados na siderurgia operam em temperaturas inferiores a 2000°C, que é a temperatura necessária para a grafitização das fontes grafitizáveis. Mesmo assim, as estruturas obtidas com estas duas classes de fontes de carbono possuem muitas diferenças, pois apesar de não se apresentarem na forma grafítica, existem muitas variações estruturais que podem ser obtidas. Podendo assim, os carbonos de fontes diferentes se comportarem de maneiras diferentes, a depender da estrutura obtida para cada uma delas no decorrer do uso do refratário em alta temperaturas, gerando propriedade distintas aos materiais.

Pode-se confirmar essa diferença através da análise da figura abaixo, uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), onde

duas fontes de carbono não grafíticas, uma sendo a antracita (fonte grafitizável) e outra sendo a fonte sucrose (fonte não grafitizável), foram processadas a 1000°C, sendo que ao final apresentaram estruturas distintas, porém não grafíticas devido à temperatura empregada em seu processamento. Ao analisar ambas, pode-se notar que o carbono provindo da antracita, por ser um carbono provindo de uma fonte grafitizável, apresentou maior similaridade de propriedades com o carbono grafite, se comparado com o carbono provindo da sucrose. Isso ocorre devido a maior ordenação e empacotamento de sua estrutura, proporcionando uma maior anisotropia, o que confere melhores propriedades ao carbono, como por exemplo maior condutividade térmica, menor coeficiente de expansão térmica, melhores propriedades mecânicas, dentre outros (PANDOLFELLI & BITENCOURT, 2013).

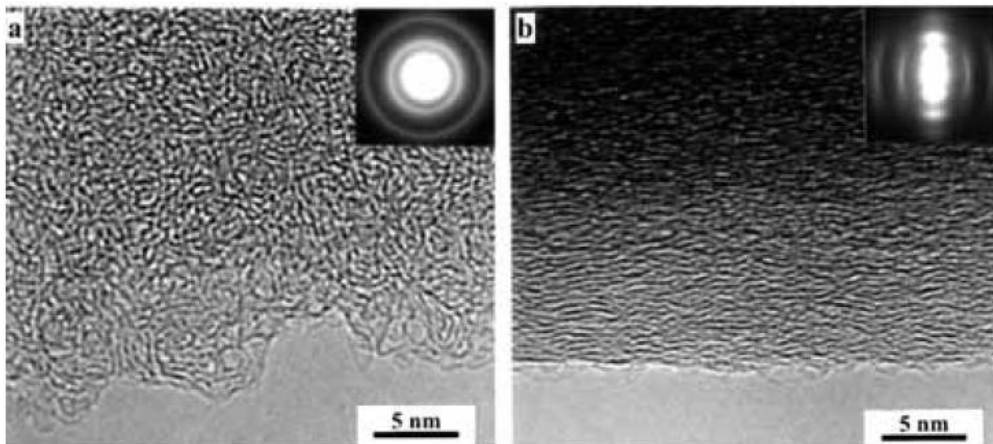


Figura 9: Imagens obtidas através de HRTEM e padrões de difração de amostras de (a) Sucrose e b) Antracita, ambas processadas a 1000°C.

Fonte: (PANDOLFELLI & BITENCOURT, 2013; HARRIS, 2005).

Desta forma, fica clara a obtenção de melhores propriedades quando utilizadas fontes de carbono grafitizáveis, porém é importante ressaltar que essas melhores propriedades obtidas não provêm, necessariamente, da obtenção do carbono grafitado, mas sim de um carbono com uma estrutura melhor organizada, com um grau adequado de cristalização, bom empacotamento, menos defeitos microestruturais e com maiores propriedades anisotrópicas.

2.3.1.4 Fontes de Carbono Particuladas

Fontes particuladas são as fontes utilizadas na composição dos concretos refratários, as quais são menos afetadas durante o processo de queima do refratário, se comparado com o piche e a resina, que não estão no estado sólido e atuam também como ligantes. Além disso, as particuladas oferecem uma fonte de carbono que pode fornecer propriedades muito superiores se comparadas as obtidas com os ligantes orgânicos (piche/resina). Algumas fontes encontradas na literatura (PANDOLFELLI & BITENCOURT, 2013) estão listadas abaixo:

- Grafite em Flakes (forma grafítica);
- Grafite Microcristalino (Amorfo);
- Negro de Fumo (não grafítica);
- Coque de Petróleo (não grafítica);
- Antracita (não grafítica);
- Resinas termofixas (não grafítica).

A melhor fonte se caracteriza pelos Flakes, pois já estão na forma de grafite, que é a melhor fase para obtenção das propriedades otimizadas que o carbono pode oferecer à estrutura do material refratário. Além disso, por ser um material de elevada pureza e cristalinidade, essa fonte passa por alterações mínimas durante a queima (variações volumétricas, mudança de fases, eliminação de voláteis, etc), reduzindo também o risco de formação de fases indesejáveis e que possam causar algum dano durante o processo.

Outra vantagem é a melhor proteção ao refratário, devido a menor tendência a oxidação por conta da estrutura mais estável do grafite e a menor superfície de contato com gases oxidantes, visto sua menor porosidade de partículas. Além do fato de que a estrutura grafítica tende a iniciar mais efetivamente sua oxidação em temperaturas da ordem de 600-700°C, enquanto estruturas não grafíticas (intermediárias) tendem a ter essa oxidação, de forma mais considerável, em temperaturas em torno de 300-400°C, o que representa uma possível maior oxidação do material contendo este tipo de carbono, fazendo com que este fique mais exposto ao ataque de líquidos e agentes corrosivos.

Porém apesar de todas as vantagens, a baixa molhabilidade em relação aos dispersantes utilizados, como a água ou orgânicos (piche e resina), e a morfologia da fonte de carbono utilizada podem ser um problema. Pois morfologias irregulares,

ou muito distintas de uma morfologia esférica, e a baixa interação com o agente dispersante, dificultam uma boa dispersão e homogeneização devido à segregação, ao atrito e difícil deslocamento das partículas em meio a todas as outras do refratário. Assim, estes fatores podem contribuir para uma baixa dispersão do carbono no material, limitando, desta forma, o escoamento de suspensões contendo este tipo de carbono, o que pode prejudicar a fluidez do concreto, a homogeneização da mistura e a própria densificação do material. [COOPER, 1980; ZOGLMEYR, 1993; PANDOLFELLI & BITENCOURT, 2013).

No caso dos concretos refratários este pode ser um grande problema, visto que apesar de ser necessário para a proteção contra a corrosão, o uso do carbono pode influenciar negativamente na sua fluidez, visto sua baixa molhabilidade por água. A fluidez em concretos é de grande importância, visto que afeta diretamente a trabalhabilidade do material e, portanto, seu processamento e aplicação, sendo assim é necessário que este material tenha uma fluidez considerável e estável, o que por si só acaba gerando um terceiro problema. Por conta da diferença de densidades entre os óxidos contidos no refratário e o carbono, este último naturalmente tende a ficar sobrenadante, onde quando necessário uma maior adição de água para se obter uma homogeneização e fluidez adequadas, isto acaba por intensificar o problema da diferença de densidade dos materiais presentes, ocasionando maior segregação (Zang e Lee, 2002; PANDOLFELLI & BITENCOURT, 2013).

Na literatura já foi reportado, segundo (PANDOLFELLI & BITENCOURT, 2013), que a adição de Flakes de grafite, contendo carbono na forma de grafite e com morfologia na geometria lamelar, gerou a necessidade de triplicar o teor de água para obtenção de uma fluidez adequada ao concreto, em comparação com o teor utilizado quando utilizadas fontes menos cristalinas como o negro de fumo e o grafite microcristalino. Apesar de contornar o problema, o aumento excessivo no teor de água deve ser analisado com cuidado, a fim de se evitar problemas como a elevação da porosidade do material e a geração de pressões internas, devido ao vapor d'água gerado com elevação da temperatura nas etapas de secagem e queima do material.

As fontes de carbono com um teor de cristalinidade inferior às dos Flakes, como o negro de fumo e o grafite microcristalino, possuem propriedades inferiores devido a suas imperfeições da rede cristalina, como por exemplo menor resistência à oxidação, condutividade térmica, assim como um teor mais elevado de impurezas. O que pode resultar na liberação de uma maior quantidade de voláteis, que podem

gerar maior teor de porosidade no material, assim como uma maior área susceptível à oxidação e conseqüentemente à corrosão, além de também proporcionarem uma quantidade inferior de carbono fixo ao material (PATEL, 2005; PANDOLFELLI & BITENCOURT, 2013). No entanto, apesar de propriedades inferiores, a menor cristalinidade destas fontes de carbono pode favorecer uma melhor dispersão do mesmo na matriz refratária, devido a maior concentração de grupos polares nas superfícies dos defeitos e imperfeições destas estruturas com menor cristalinidade. Isto auxilia sua dispersão por conta de uma maior interação com o meio dispersante, como por exemplo a água, que é um líquido polar, resultando em uma maior molhabilidade por estes dispersantes (PANDOLFELLI & BITENCOURT, 2013).

2.3.1.5 Antioxidantes

Analisando todos os ganhos e benefícios que a presença do carbono traz para o material refratário, auxiliando na resistência contra o choque térmico, sua estabilidade dimensional e, principalmente, contra a molhabilidade de agentes corrosivos, é de extrema importância garantir uma alta taxa de fixação deste elemento no material refratário, porém conseguir uma boa fixação não é uma condição suficiente para garantir a longevidade do material. Para isso é importante que durante toda sua aplicação este elemento continue presente na microestrutura, para garantir todos seus ganhos em propriedades.

Sendo assim o grande desafio, perante todos os desafios apresentados aqui, é o de evitar ao máximo o processo de oxidação, que é um dos mecanismos de degradação mais presentes no meio refratário e também um dos mais difíceis de ser evitado, principalmente quando há a presença de carbono não grafítico, onde quanto menos cristalino, mais reativo será o carbono e, portanto, mais susceptível à oxidação.

Existem vários aditivos antioxidantes que atuam por diferentes mecanismos e também em diferentes faixas de temperaturas, que podem ser agregados aos refratários objetivando reduzir ao máximo a taxa de oxidação do material. Alguns mecanismos dos antioxidantes serão citados abaixo: (EWAIS, 2004; LUZ & PANDOLFELLI, 2007).

- Reação do agente antioxidante com o CO atmosférico de modo a recuperar o carbono e reprecitá-lo na sua forma sólida no material refratário;

- Reação direta com o carbono para a formação de carbetos, substâncias mais estáveis e, portanto, mais resistentes à oxidação;
- Reações que gerem fases de maior volume específico ou ainda deposição de substâncias que ocupem os poros, aumentando a densificação do material e reduzindo superfícies de contato com possíveis substâncias oxidantes;
- Reações que gerem fases líquidas que preencham os poros e/ou recubram o carbono, formando uma barreira física contra possíveis substâncias oxidantes;
- Agentes que reajam formando compostos que protejam o refratário, promovendo maior resistência à oxidação e corrosão (whiskers de AlN, SiC e MgAl₂O₄);
- Reações que reduzam a pressão de oxigênio na interface onde as reações de oxidação ocorrem, reduzindo, portanto, a própria oxidação do material pela redução do contato com o oxigênio.

Alguns dos antioxidantes mais utilizados são pós metálicos, carbetos e também os boretos, no entanto eles devem ser utilizados cuidadosamente. Inicialmente deve-se analisar a composição do material em questão, assim como as suas temperaturas e condições de trabalho. Desta forma, pode-se prever possíveis reações dos antioxidantes com o material refratário e também analisar quais os antioxidantes mais adequados a se adicionar ao material, com base em suas temperaturas de atuação, visando a maior faixa de atuação possível para proteção mais eficiente do carbono, com base nas temperaturas de trabalho do refratário (EWAIS, 2004; LUZ & PANDOLFELLI, 2007).

Dentre os metais que podem atuar como antioxidantes podem ser citados o Al, Mg e Si, que além de possuírem um baixo custo ainda podem auxiliar em propriedades de resistência mecânica e à erosão do material. No entanto, o uso destes metais não é aconselhável quando há o risco de hidratação, devido à expansão volumétrica que podem sofrer, causando problemas na integridade mecânica do material. A única exceção é a do alumínio metálico, pois quando adicionado em conjunto com alguns carbetos de outros metais, resulta na formação de compostos mais complexos e que ainda possuem propriedades antioxidantes, sendo então benéficos para o refratário (LUZ & PANDOLFELLI, 2007). Já dentre os carbetos, os principais utilizados são o SiC e o de B₄C, onde o SiC age de maneira similar ao silício metálico, porém com a vantagem de não sofrer por processos de

hidratação, garantindo assim que todo o aditivo esteja disponível para agir como um antioxidante. Já no caso do B_4C , este reage de duas maneiras diferentes: Reagindo com o oxigênio e, assim, evitando a oxidação direta do carbono; e também recuperando o carbono por meio de reações com o CO gasoso; onde em ambos os casos há a formação de uma fase protetora de B_2O_3 sobre a superfície quente do refratário, superfície que é a região susceptível à oxidação, por conta da temperatura e contato direto com o oxigênio.

Além disso, compostos como o B_2O_3 e outros formados pelo Boro, como por exemplo ZrB_2 , MgB e CaB_6 , que possuem baixo ponto de fusão e podem gerar fases líquidas que atuam protegendo o carbono através de uma barreira física contra o oxigênio, ou ainda podem penetrar nos poros reduzindo a superfície de contato de oxidação. No entanto, o excesso de formação de fases líquidas pode acabar por prejudicar a resistência mecânica em altas temperaturas, assim com a resistência a corrosão, dependendo das temperaturas de trabalho dos refratários em questão. Sabendo disso, é interessante ressaltar que estudos têm comprovado que a adição conjunta de antioxidantes metálicos e os compostos por boro, acabam por gerar melhores resistências à oxidação, mas também à corrosão. Como é o caso do alumínio metálico, que como citado anteriormente, apresenta propriedades otimizadas quando combinado com carbetos de outros metais. Outro ponto importante é a granulometria dos aditivos, onde aditivos de granulometrias finas acabam por agir de forma mais eficiente, devido a sua maior área superficial (EWAIS, 2004; LUZ & PANDOLFELLI, 2007).

2.3.1.6 Considerações Adicionais

Considerando todos os fatores mostrados, percebe-se que os processos de oxidação e corrosão estão interconectados, visto que uma maior oxidação sofrida e a consequente perda do carbono propicia um processo mais intenso de corrosão química e também física, devido à exposição direta frente a agentes corrosivos como gusa e escória líquidos, como será mostra no próximo tópico.

2.3.2 Corrosão

2.3.2.1 Conceitos Gerais e Mecanismo de Corrosão

Outro mecanismo de desgaste que está ligado à oxidação e, que além dela, também é causa de grande deterioração e redução da vida útil de diversos refratários, é a corrosão. Processo pelo qual ocorre a perda de massa do material, devido a um ataque físico, desgaste mecânico por conta de erosão/abrasão, e principalmente por ataque químico, devido à ação de um agente corrosivo, que neste caso são a escória e também o ferro gusa no estado líquido.

O ataque físico pode ser reduzindo através da redução da porosidade no material e de uma seleção adequada de matérias primas, com elevada dureza e resistência mecânica em altas temperaturas, além também do incremento na resistência ao ataque químico. No entanto, o ataque químico é um processo mais complexo de ser barrado, sendo este a principal causa de desgaste, podendo contribuir também para o aumento do desgaste físico. O ataque químico ocorre em algumas etapas: 1) por meio do molhamento inicial; 2) pela penetração da escória no material, através de poros, trincas e rugosidades; 3) Devido à alta temperatura, a escória/gusa e o material tendem a reagir, de modo a entrar em um equilíbrio químico, sendo por isso muito importante que a composição e pH do refratário sejam similares, principalmente, aos da escória, aproximando ambos do ponto de saturação (equilíbrio), de modo a minimizar a reação escória/refratário; 4) assim a reação refratário/escória ocasiona a dissolução do refratário na escória até que o equilíbrio da reação seja atingido (LUZ, 2010; ZHANG & LEE, 2001; CHAN et al., 1998; CHAN et al., 2003; GUO et al., 2007; NEVES, 2011).

O desgaste mais agressivo é ocasionado pela escória, sendo que no decorrer do processo o refratário é dissolvido na escória até que a reação chegue ao equilíbrio, momento onde é atingido o ponto de saturação da escória em relação ao refratário, e a reação para, até que o sistema saia novamente do equilíbrio.

Desta forma um dos meios de controlar o desgaste via corrosão química é controlando a composição química do refratário e/ou da escória, de modo a se obter uma composição o mais próximo possível da saturação dos elementos que compõem o refratário (BROSNAN, 2004). Além disso, uma escória ideal não deve possuir uma baixa viscosidade, pois quanto mais fluida for, maior será seu poder de penetração

em poros, rugosidades e imperfeições da estrutura refratária, o que irá aumentar seu poder de infiltração e, portanto, a deterioração dos materiais.

Como já mencionado anteriormente, um dos mecanismos para se reduzir este processo de desgaste é através da adição de carbono ao material, por conta das propriedades de baixa molhabilidade que este elemento proporciona reduzindo, desta forma, a superfície de contato com o metal líquido e a escória (LUZ, 2010; EWALS, 2004; NIU et al., 2002; PIVINSKII & US'YAROV, 2006). A corrosão em materiais contendo carbono ocorre em três estágios: 1) A exposição a altas temperaturas e ao ar atmosférico acaba por oxidar parte do carbono retido no material, resultando em uma maior molhabilidade e susceptibilidade aos processos corrosivos; 2) Com a maior molhabilidade a escória pode penetrar mais facilmente no material e, com isso, iniciar os processos de dissolução do refratário na escória, até que o equilíbrio seja atingido; 3) Com a dissolução do material, principalmente a região da matriz, inicia-se o processo de erosão, ocorrendo o arrancamento de agregados da matriz e expondo novas regiões aos processos corrosivos (LEE et al., 2004);

Uma outra alternativa muito útil, porém, que será tratada mais à frente, é a redução da superfície de contato do refratário para com a escória, por meio da redução da porosidade do material através de um melhor empacotamento. Desta forma, evita-se uma maior interação do refratário com a escória e gusa, bem como também a infiltração destas substâncias no material.

A porosidade é definida pelo tamanho de poros e também a sua conectividade uns com os outros. Assim, um material com grande porosidade possibilita que líquidos e gases possam penetrar de maneira facilitada e mais profundamente no revestimento refratário, o que gera uma maior superfície de contato não somente para processos de ataque químico, mas também para a oxidação do material quando expostos a certos gases em alta temperatura.

As profundidades de penetração assim como a natureza da corrosão irão ditar o grau de degradação do refratário, sendo possível, desta forma, equacionar e prever as principais variáveis que poderão influenciar neste desgaste através da equação abaixo, que é baseada na combinação de equações para fluxo laminar capilar horizontal de Poiseuille e a equação geral de Laplace, segundo (LEAL, 2020).

$$L^2 = (r \cos \theta / 2)(\lambda_{LV}/\eta_L).t$$

Equação 1

Onde L^2 é a profundidade de penetração do agente corrosivo, r é o raio do capilar, θ é o ângulo de contato entre o líquido corrosivo e o refratário, λ_{LV} é a tensão superficial do líquido corrosivo, η é a viscosidade do líquido corrosivo e t é o tempo de exposição do refratário ao agente corrosivo.

O processo de corrosão ocorre preferencialmente em regiões da matriz, que por ser composta por materiais de granulometria mais fina, são mais reativos e possuem maior rugosidade e área superficial. Isso faz com que haja uma maior interação do refratário/agente corrosivo, ocasionando maior dissolução dos elementos da matriz e o desgaste acentuado dos agregados, fazendo com que haja um arredondamento dos agregados e infiltração nas regiões da matriz, como pode ser visto na figura abaixo.

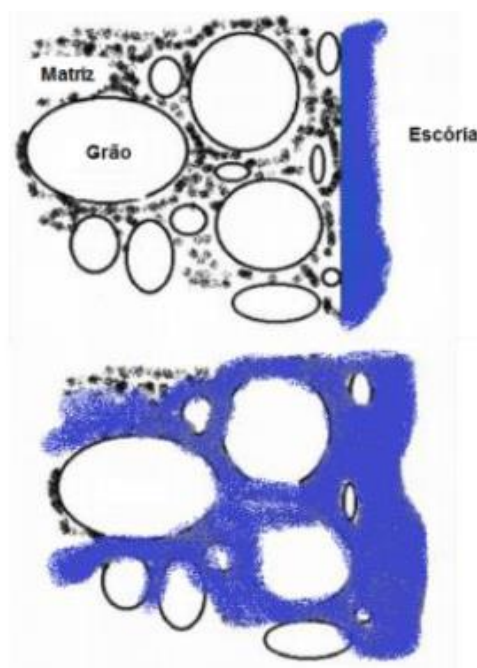


Figura 10: Mecanismo de ataque químico (corrosão) da escória nos refratários.
Fonte: (LEAL, 2020) adaptado de (LEE et al.,2004)

Com o passar do tempo e a infiltração da escória/gusa no material, bem como o desgaste dos agregados, irá ocorrer o processo de erosão do material. Neste processo, devido à dissolução dos elementos da matriz e a infiltração no material, os agregados cuja a escória/gusa já penetrou ao redor são, aos poucos, retirados da matriz do refratário, o que proporciona uma nova superfície de contato entre refratário

e os agentes corrosivos, dando continuidade no processo nesta nova região, que agora também fica exposta e susceptível ao desgaste.

Além do desgaste acentuado, que estes processos podem ocasionar nos refratários, eles também são causas de contaminação nos produtos produzidos nas siderurgias, podendo ser a causa de inclusões óxidas e/ou não metálicas nos metais produzidos e, desta forma, causar diversos problemas no processamento destes materiais, assim como queda em suas propriedades, podendo servir como pontos de inícios de defeitos, principalmente relacionados a fadiga (LUZ, 2010; ZHANG & LEE, 2001; ALMUSALAMI, 2003). Sendo assim, além do incentivo econômico para a otimização e extensão da vida útil dos refratários, um outro motivo que impulsiona a otimização das propriedades anticorrosivas nos refratários, é a melhoria na qualidade dos produtos produzidos.

2.3.2.2 Molhabilidade

Desta forma é de extrema importância o entendimento dos processos corrosivos, assim como se dá o molhamento dos refratários pelos agentes que promovem este mecanismo de desgaste, visando otimizar os materiais, reduzindo seu desgaste.

A molhabilidade irá depender diretamente do balanço de energias entre o sólido (refratário), o líquido (gusa/escória) e o vapor do sistema. A superfície dos materiais sempre terá um excesso de energia se comparado com seu interior (bulk), pois no interior dos materiais todos os átomos possuem átomos vizinhos que satisfazem suas necessidades por realizar ligações e se manter em um estado mais estável e de menor energia. No entanto, os átomos da superfície não possuem todos os vizinhos necessários para satisfazer suas necessidades por ligações e, portanto, possuem uma energia mais alta.

Sendo assim, a energia de superfície (γ) é definida como o aumento da energia livre do sistema (ΔG) por unidade de área gerada (dA), ou seja, a energia requerida para criar uma nova superfície é o trabalho reversível (Dw_r) por unidade de área, que pode ser representada pela equação 2 abaixo (LUZ, 2010; CHIDAMBARAM & EDWARDS, 1992; CASTELLAS, 1994):

$$dw_r = - \Delta G = - \gamma \cdot dA$$

Equação 2

Assim, no sistema cada interface sólido-vapor (A_{SV}) e líquido-vapor (A_{LV}) estão associadas a uma energia superficial que é respectiva de cada interface γ^{SV} e γ^{LV} . Quando uma gota de líquido toca a face sólida, cria-se então uma nova interface (A_{SL}) que por sua vez está associada a uma energia superficial γ^{SL} . Assim, a equação que descreve a energia livre do sistema pode ser descrita com base em (LUZ, 2010; MOTTA et al., 2004), logo abaixo:

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

Equação 3

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

Equação 4

Onde G_a e G_b são as energias livres de Gibbs antes e depois do molhamento, sendo que para o cálculo da energia depois do molhamento supõe-se que a área sólido-líquido seja igual a 1. Faz-se então a subtração da área A_{SL} , das outras áreas iniciais, A_{SV} e A_{LV} , o que resulta na equação que representa a mudança de energia livre do sistema, segundo (LUZ, 2010):

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

Equação 5

Assim, tomando-se a figura abaixo como base, pode-se calcular ΔG em função de γ^{LV} , em uma situação de equilíbrio ($\Delta G=0$), de modo a se encontrar o trabalho de adesão do sólido no líquido, segundo (LUZ, 2010):

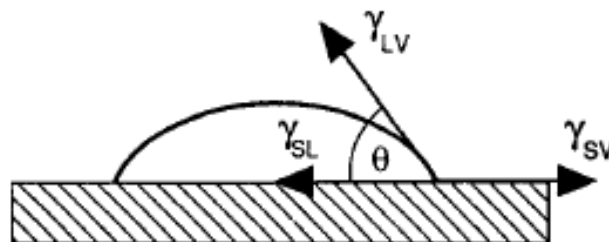


Figura 11: Representação das energias interfaciais e ângulo de contato.

Fonte: (RAHAMAN, 1995; LUZ, 2010)

Sendo assim, segundo (LUZ, 2010), tem-se que:

$$\gamma^{SV} = \gamma^{SL} + \gamma^{LV} \cos \theta \quad \text{Equação 6}$$

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

$$W_A^{SL} = - \frac{\partial G}{\partial A_{SL}} \quad \text{Equação 7}$$

Onde W_A é o trabalho de adesão, que é um parâmetro diretamente relacionado com a interação entre duas superfícies postas em contato. Desta forma, W_A pode ser interpretado como o trabalho necessário, por unidade de área, para romper as ligações interfaciais entre estas duas superfícies em contato, criando assim duas novas superfícies sem que haja a deformação plástica dos materiais base que estarão em contato (LUZ, 2010; NASCIMENTO et al., 2003; HADIAN & DREW, 1994; NOWOK, 1997).

Desta forma, analisando em termos de energia superficial terão três possibilidades de interações e, portanto, de molhabilidade:

- $W_A^{SL} > 0$, que significa que o termo a direita da equação 7 é negativo, sendo assim, a energia livre de Gibbs tenderá a diminuir conforme a interface sólido-líquido aumentar, fazendo com que o espalhamento do líquido sobre o sólido ocorra de forma espontânea. Em outras palavras, ocorrerá molhabilidade entre o sólido e o líquido de maneira espontânea;

- $W_A^{SL} = 0$, o sistema estará no equilíbrio e, portanto, não irá ocorrer variação da interface sólido-líquido;

- $W_A^{SL} < 0$, é o caso oposto ao primeiro, sendo que ocorre redução da energia livre de Gibbs com a retração do líquido no sólido. Sendo assim, esta situação configura uma situação de baixa interação entre sólido e líquido e, portanto, de baixa molhabilidade.

A análise de molhabilidade pode ser realizada ainda em termos do ângulo de

contato entre os meios em questão (sólido, líquido e gasoso), segundo (LUZ, 2010), que é obtido de acordo com a equação de Young abaixo, obtida através da combinação das equações 6 e 7:

$$-\Delta G = W_A^{SL} = \gamma^{LV} \cos \theta \quad \text{Equação 8}$$

Sendo ΔG a variação da energia livre de Gibbs do sistema e θ o ângulo de contato gerado no ponto triplo de contato entre as fases em equilíbrio, neste caso. Sendo assim também pode-se analisar a molhabilidade com base neste ângulo de molhamento, tendo-se três possibilidades por definição (LUZ, 2010; RAHAMAN, 1995):

- $\theta > 90^\circ$, Neste caso não ocorre o molhamento pelo líquido, não ocorrendo o espalhamento devido a retração do líquido sobre o sólido;
- $\theta < 90^\circ$, Neste caso há o molhamento sendo que o líquido se espalha espontaneamente sobre o sólido;
- $\theta = 0^\circ$, Neste caso o líquido se espalha indefinidamente sobre o sólido tendendo a formar uma lamina de líquido plana e paralela sobre a superfície do sólido.

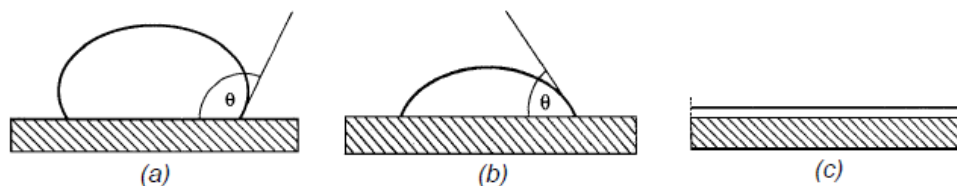


Figura 12: Representação do ângulo de contato a) Maior que 90° , b) Menor que 90° e c) Igual a 0° (Espalhamento total)
 Fonte: (RAHAMAN, 1995; LUZ, 2010)

Analisando estes dois modos de interpretação sobre o molhamento de sólidos por líquidos, pode-se inferir que existem duas classes de molhamentos. O molhamento físico, no qual não há reações químicas entre o sólido e o líquido, sendo que desta forma a interação entre sólido-líquido ocorre por meio de uma energia reversível, como por exemplo as forças de Van der Waals (LUZ, 2010; NASCIMENTO et al., 2003; ANEZIRIS et al., 2005), onde neste caso o molhamento pode ser definido pelo ângulo de molhamento obtido através da equação de Young (Equação 8), sendo

que sob condições não reativas, o molhamento ocorre quando as energias superficiais são $\gamma^{SV} > \gamma^{SL} > \gamma^{LV}$.

Porém no caso do molhamento químico, ocorrem reações químicas entre o sólido e o líquido, sendo assim as condições de molhamento são alteradas, o que faz com que a energia livre de Gibbs se torne a força motriz que tende a diminuir a tensão superficial entre sólido e líquido de modo a estabilizar o sistema, podendo desta forma favorecer ou não a molhabilidade, dependendo do sistema (LUZ, 2010; CHIDAMBARAM et al., 1992; NASCIMENTO et al., 2003; ANEZIRIS et al., 2005).

Visto isso, existem alguns fatores que podem alterar o comportamento e a molhabilidade do sistema, segundo (LUZ et al., 2012), como por exemplo:

- Composição química e viscosidade da escória/gusa líquidos;
- Características estruturais do refratário, como por exemplo rugosidade e porosidade, que podem oferecer uma superfície de contato maior para com as fases líquidas, assim como uma susceptibilidade maior para infiltração dos líquidos corrosivos. Outro fator é a heterogeneidade da microestrutura, onde caso haja regiões de diferenças químicas no material refratário, o comportamento frente a molhabilidade pode ser alterado, podendo ocorrer reações entre o sólido e o líquido, dissolvendo parte do refratário ou gerando-se novas fases, o que irá gerar regiões de diferentes molhabilidades (LUZ et al., 2012; LUZ, 2010):
 - A interação com os gases presentes na atmosfera, que pode afetar o equilíbrio das fases (RAHAMAN, 1995; SIDDIQI et al., 2000; LUZ, 2010);
 - O tempo de exposição ao líquido na temperatura de trabalho, onde a molhabilidade pode ser alterada devido a penetração e maior contato com o material no decorrer do tempo (LUZ et al., 2012; LUZ, 2010);
 - A temperatura de trabalho, que pode influenciar na viscosidade do líquido presente e que, conseqüentemente, afeta diretamente a molhabilidade. Assim como pode favorecer reações e uma maior interação entre as fases presentes, podendo alterar a energia livre de Gibbs do sistema e afetar, conseqüentemente, a molhabilidade (LUZ et al., 2012; LUZ, 2010).

Desta forma, observa-se que a molhabilidade de um sólido por um líquido altamente reativo e em altas temperaturas, é um evento complexo e que ainda depende de vários fatores e condições, referentes não somente à composição

química entre as fases em questão, mas também à morfologia do material. Sendo de extrema importância a confecção de materiais com um bom empacotamento e, portanto, de reduzida porosidade, com bom acabamento superficial e também com a presença de carbono em quantidade adequada para a redução do desgaste.

2.4 EMPACOTAMENTO DE PARTÍCULAS

2.4.1 Conceitos Gerais

O estudo do empacotamento de partículas é algo que vem sendo explorado a bastante tempo, tendo grande importância para os materiais refratários, visto que pode influenciar em várias propriedades que irão ditar o desempenho e a longevidade do material final. O estudo de empacotamento dos materiais parte do princípio de que toda matéria prima que irá compor o refratário possui partículas de diferentes tamanhos e formas, onde desta forma as propriedades do refratário irão depender parcialmente das partículas dos diferentes materiais que o compõem, assim como das reações entre os mesmos (STROEVEN, 1999).

Mais especificamente, o estudo de empacotamento é o estudo da correta seleção das proporções e dos tamanhos entre matérias primas de diferentes granulometrias. Onde tem-se como objetivo selecionar granulometrias, de modo que o espaço contido entre partículas grandes possam ser ocupados por partículas menores e, analogamente, os espaços contidos entre as partículas menores possam ser ocupados por partículas ainda menores, de modo a ocorrer este processo sucessivamente. Resultando assim em uma estrutura densa e de baixa porosidade. (MCGEARY, 1961)

Sendo assim, como dito anteriormente, o estudo de empacotamento dos materiais é de fundamental importância, pois pode promover a confecção de materiais densos, como por exemplo os concretos aplicados em canais de corrida, projetados para suportar diversos mecanismos de desgaste como oxidação e corrosão durante seu uso. Mas também pode auxiliar na confecção de materiais isolantes térmicos, onde seu nível de porosidade deve ser maior, visando barrar de forma mais efetiva a condutividade térmica entre dois ambientes ao qual o material se encontra.

O empacotamento do material irá influenciar diretamente, portanto, na reologia dos concretos, podendo ditar a quantidade de água a ser adicionada, mas também irá afetar sua porosidade, permeabilidade e resistência mecânica, impactando nas propriedades de resistência ao desgaste dos materiais quando em uso. Sendo assim, entendendo os princípios e fatores que podem afetar o empacotamento do material é possível controlar o mesmo e, portanto, suas propriedades e desempenho.

2.4.2 Fatores que influenciam no empacotamento

Ao longo do tempo muitos estudos foram realizados visando, através de modelos matemáticos, prever o empacotamento dos materiais assim como entender seu efeito nas propriedades dos mesmos, sendo que para o entendimento da forma como este ocorre, foram utilizados os conceitos da física clássica, considerando a estabilidade de formas, trabalhabilidade e demanda por água nas misturas dos concretos (LEAL, 2020). Assim, os principais fatores de influência no empacotamento levados em consideração são:

- Distribuição granulométrica;
- Morfologia e Densidade das Partículas;
- Vibração.

Levando-se em consideração a distribuição granulométrica, é possível obter diferentes tipos de empacotamento a depender dos diferentes tamanhos de partículas envolvidos na formulação dos concretos. Inicialmente considerando modelos com partículas esféricas, o primeiro tipo de empacotamento que se pode pensar é um empacotamento obtido com uma monodispersão (partículas com o mesmo diâmetro), que resultará na densidade relativa teórica do material. No entanto, vários fatores podem vir a alterar a condição de empacotamento obtida com uma monodispersão de partículas esféricas, ocasionando na obtenção de variações na densidade do material.

Na prática, obter partículas de apenas um único tamanho não é impossível, sendo assim, a primeira consideração relacionada à mudança de densidade do material para com o empacotamento, é a variação granulométrica sempre presente nos materiais, resultando em um impacto direto na densidade dos mesmos, onde a

depende das distribuições granulométricas presentes será possível obter densidades de empacotamento maiores ou menores que a obtida com a monodispersão original, considerando ainda modelos de partículas esféricas (LEAL, 2020). Assim para se obter densidades de empacotamento maiores, basta que os espaços vazios entre as partículas sejam preenchidos com partículas menores sendo, por isso, importante averiguar a proporção ideal entre os tamanhos de partículas e distribuições granulométricas presentes (MCGEARY, 1961).

Desta forma, caso os tamanhos entre as partículas não sejam apropriados, sendo introduzidas partículas com tamanhos maiores que os vazios pré-existentes entre as partículas originais, por exemplo, ocorrerá a tendência de surgir novos vazios, onde a porosidade do material irá aumentar e a densidade relativa diminuir. Isso ocorrerá devido ao deslocamento das partículas maiores de suas posições originais, ocasionando novos vazios entre ambos os tipos de partículas. Uma boa ilustração de alguns casos possíveis está representada na figura logo abaixo.

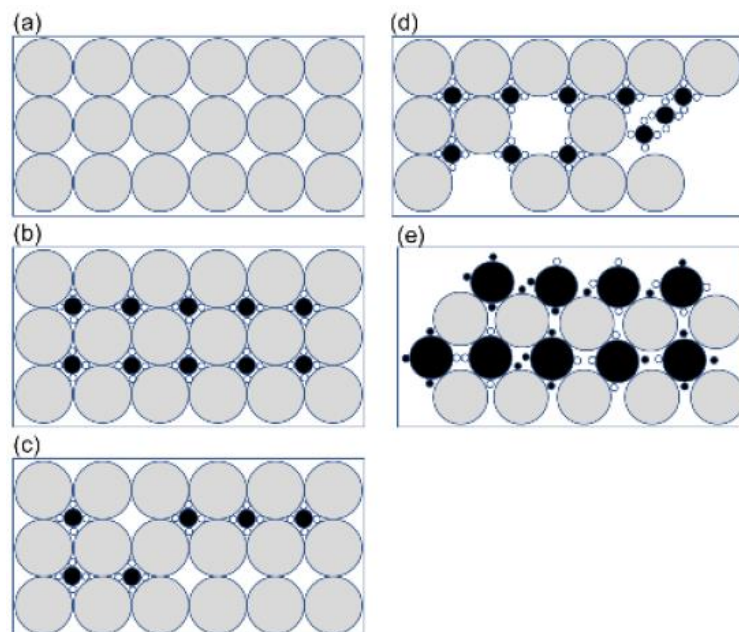


Figura 13: Efeito da quantidade e do tamanho de partículas na eficiência do empacotamento: (a) Sistema Monodisperso; (b) Máxima densidade de empacotamento teórica; (c) Deficiência de partículas pequenas; (d) Deficiência de partículas grandes; (e) Distribuição inadequada do tamanho de partículas.

Fonte: (LEAL, 2020)

Outro fator a ser considerado é a morfologia das partículas, pois até o presente momento somente havia sido considerado a presença de partículas de formato esférico. Segundo (LEAL, 2020), apesar da falta de estudos na literatura que mostrem

com exatidão os efeitos quantitativos da morfologia sobre a densidade de empacotamento, sabe-se que qualitativamente um melhor empacotamento sempre será obtido através de partículas com formatos próximos ao esférico, como pode-se ver na figura abaixo:

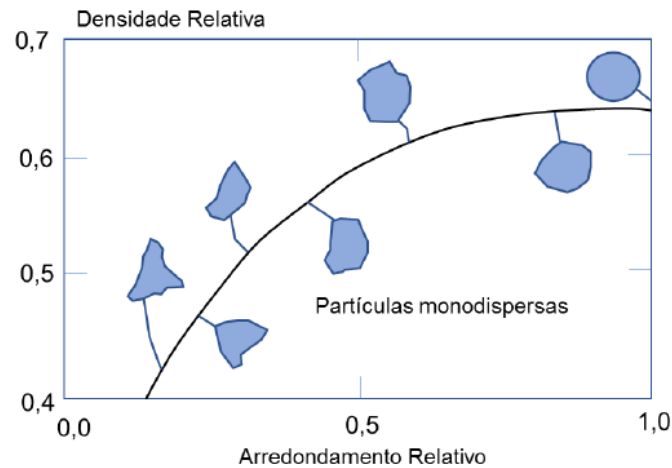


Figura 14: Efeito da morfologia das partículas na densidade relativa do material.
Fonte: (LEAL, 2020)

O menor empacotamento obtido com partículas de morfologias não esféricas, é proveniente do atrito entre as irregularidades de suas superfícies, que impedem o melhor acomodamento das mesmas na microestrutura do material, gerando assim uma densidade menor devido ao não preenchimento adequado dos espaços adjacentes entre os particulados. Assim, para gerar um melhor acomodamento e uma reologia mais adequada ao processamento do material, pode ser necessário a adição de uma quantidade maior de água e/ou um maior tempo de vibração do material para preenchimento adequado dos moldes e acomodação das partículas. Outro ponto importante que deve ser considerado é a granulometria das partículas em questão, pois granulometrias mais finas, de partículas irregulares, resultarão em uma maior área superficial gerando, portanto, mais pontos de contato entre as partículas e prejudicando ainda mais a obtenção de uma maior densidade de empacotamento, devido ao maior atrito e dificuldade de acomodação (LEAL, 2020).

Além disso, deve-se ficar atento às densidades dos vários materiais envolvidos na formulação de um concreto, pois grandes diferenças de densidades entre as partículas podem levar a segregações e, portanto, gradientes de densidades ao invés da obtenção de um material homogêneo, podendo levar a regiões de maiores ou menores porosidades, assim como regiões com diferenças químicas, gerando

diferentes concentrações de determinadas matérias primas ao decorrer do corpo do material, o que irá afetar as propriedades finais e o desempenho (PILEGGI *et al.*, 2002).

Além de todos estes fatores, outro que pode exercer grande influência na densidade de empacotamento final do material é a técnica de compactação, que para o caso dos concretos pode ser tratada como a vibração necessária para um bom acomodamento e preenchimento das partículas nos moldes das peças a serem confeccionadas. No geral a vibração é aplicada em concretos, pois devido as características de densidade e morfologia das partículas presentes, estas necessitam da aplicação de energia para que possam vencer as forças de atritos provenientes do contato umas com as outras e resultar em um empacotamento otimizado, visto que na prática as partículas possuem morfologias irregulares e não esféricas. (LEAL, 2020)

Observou-se que o comportamento de uma mistura bimodal de partículas não esféricas se comportou da mesma forma que uma mistura bimodal de partículas esféricas, onde os picos de máxima densidade ocorreram com posições parecidas. No entanto, as densidades obtidas com a mistura de partículas não esféricas foram menores se comparada com a mistura de partículas esféricas, devido as problemáticas discutidas acima (PILEGGI *et al.*, 2002).

Na prática não é possível que todas as partículas tenham a tendência ao formato esférico. Na verdade, as partículas poderão ter uma grande variedade de morfologias e, sendo assim, o empacotamento deverá ser pensado e controlado com base nestas partículas. Apesar de constatar a tendência comportamental dos sistemas bimodais citados acima, na prática haverá uma grande variedade de morfologias e distribuições de partículas que possibilitarão uma infinita gama de combinações, o que torna impossível realizar considerações precisas sobre tais sistemas, devido à falta de teorias sobre o tema. Assim a única afirmação que se possa fazer sobre sistemas com partículas de várias morfologias e distribuições granulométricas, é que conforme a quantidade de partículas não esféricas aumenta no sistema, menor será a densidade de empacotamento obtida.

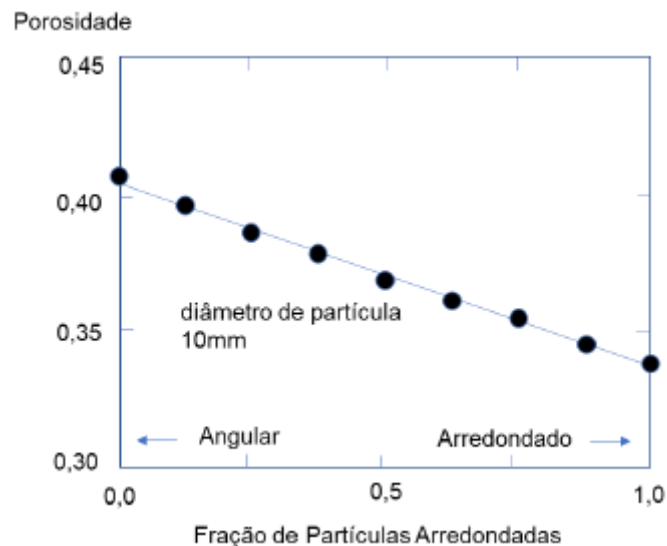


Figura 15: Porosidade de uma mistura em função da composição entre partículas angulares e arredondadas.
Fonte: (LEAL, 2020)

No entanto, existem vários modelos matemáticos que a partir de sistemas de partículas esféricas, conseguem realizar afirmações e considerações de modo a se ter uma noção básica do empacotamento otimizado que um sistema poderá desenvolver. Os primeiros estudos relacionados ao assunto geraram duas abordagens diferentes: A primeira originando um modelo discreto, considerando as partículas individualmente, tendo como resultado o modelo de Furnas; e a segunda, na qual se considerou distribuições contínuas de partículas, sendo responsável por originar os modelos de Andreasen e sua derivação, o modelo de Alfred (Andreasen modificado).

2.4.3 Modelos de Empacotamento

Sabe-se que a porosidade de um material pode afetá-lo de várias formas, sendo extremamente decisiva para sua aplicação. Materiais isolantes, por exemplo, devem possuir porosidade acentuada com poros de tamanhos homogêneos e bem distribuídos em sua matriz, de modo a conseguir evitar uma boa condutividade térmica e, portanto, conseguir realizar um bom isolamento de temperatura entre dois ambientes. Por outro lado, materiais a serem aplicados em contato direto com substâncias líquidas e gasosas em alta temperatura, devem ser densos e com baixo nível de porosidade, visando otimizar sua resistência mecânica e reduzir a superfície de contato e penetração, de modo a evitar um maior contato com substâncias

corrosivas e oxidantes, evitado assim uma maior taxa de desgaste do refratário.

Deste modo, o estudo de empacotamento é de fundamental importância para o desempenho dos materiais refratários e pode determinar não somente as propriedades finais dos mesmos, mas como no caso dos concretos, ditar suas propriedades reológicas com base na morfologia e distribuição de partículas, determinando, desta forma, as características de seu processamento.

Assim, sabendo-se da importância do modelamento e previsão da densidade de empacotamentos que serão possíveis para um sistema, serão apresentados dois modelos teóricos que visam auxiliar o entendimento das propriedades dos materiais, com base na previsão de seus empacotamentos otimizados. No entanto, é importante ressaltar que ambos os modelos que serão apresentados não conseguem prever os empacotamentos reais a serem obtidos, eles são somente uma base que servirá de guia para a obtenção de um melhor empacotamento, já que nestes modelos não são levadas em consideração as morfologias das partículas, sendo todas elas consideradas como partículas perfeitamente esféricas.

As equações abaixo representam respectivamente os modelos de Furnas (Equação 9) e o modelo de Andreasen (Equação 10):

$$CPFT (\%) = 100 \times \left(\frac{D^{\log r} - D_s^{\log r}}{D_L^{\log r} - D_s^{\log r}} \right) \quad \text{Equação 9}$$

$$CPFT (\%) = 100 \times \left(\frac{D}{D_L} \right)^q \quad \text{Equação 10}$$

O CPFT é a porcentagem de partículas menores que as partículas de diâmetro D analisadas, a serem adicionadas na mistura de modo a se obter um empacotamento otimizado. D_L é o diâmetro das maiores partículas presentes na mistura, D_s é o diâmetro das menores partículas presentes na mistura, r é o valor da razão do volume de partículas obtidas entre duas malhas de peneiras consecutivas e o valor de q é o coeficiente de distribuição das partículas da mistura.

No entanto, estudos recentes mostraram matematicamente que as equações dos modelos citados acima convergem para um mesmo resultado e são, portanto, duas formas de ver o mesmo resultado convergindo para uma mesma equação. Assim, a equação derivada das duas equações citadas acima é um aperfeiçoamento

dos modelos, sendo chamado de modelo de Alfred ou modelo de Andreasen modificado, onde além de levar em consideração um tamanho mínimo de partículas para modelo de Andreasen, também serve como uma revisão matemática para o modelo de Furnas (LEAL, 2020).

$$CPFT (\%) = 100 \times \left(\frac{D^q - D_s^q}{D_L^q - D_s^q} \right) \quad \text{Equação 11}$$

Como dito anteriormente a distribuição de partículas é um dos fatores que tem impacto direto na densidade de empacotamento e sendo assim o coeficiente de distribuição (q) gera um impacto sobre o empacotamento obtido. Através de simulações computacionais, verificou-se que para distribuições infinitas de partículas, a obtenção de um empacotamento máximo seria dado para um valor de (q) igual a 0.37. Apesar de se saber que são valores e aproximações teóricas, visto que na prática não haverá uma distribuição infinita de partículas, estas considerações são de grande valia para estimar-se as propriedades e empacotamentos de vários sistemas reais.

Assim, além do empacotamento pode-se também tirar conclusões acerca da reologia dos concretos com base no coeficiente (q), onde para valores próximos de 0.30 os concretos obtidos possuem características de concretos vibrados. Analogamente para valores de (q) abaixo de 0.25, os concretos passam a ter características de concretos auto escoantes (FENIS et al.,2013). A redução do coeficiente de distribuição de partículas (q), gera uma mistura com uma concentração maior de partículas finas, que apesar de apresentarem uma área superficial maior, são consideradas esféricas e atuam impedindo o contato entre os agregados, onde devido a sua morfologia atuam reduzindo o atrito entre os mesmos, fazendo com que deslizem mais facilmente uns em relação aos outros, gerando concretos com maior fluidez.

Considerando-se as densidades de empacotamento obtidas experimentalmente com cada modelo de empacotamento apresentado, observou-se que a ordem de eficiência entre os modelos é Alfred> Andreasen>Furnas (CASTRO & PANDOLFELLI, 2009), desta forma, neste trabalho serão apresentados resultados obtidos com base no modelo de Alfred, devido à maior eficiência mostrada.

Assim, constata-se a grande importância do estudo de empacotamento para

as propriedades dos refratários, no entanto, um grande problema encontrado na prática se deve a reprodutibilidade dos empacotamentos obtidos na teoria, visto a grande dificuldade de se obter matérias prima com distribuições granulométricas precisas, assim como obtê-las com uma única morfologia específica, no decorrer dos diversos lotes de matérias primas obtidos com o tempo. É necessário que haja um maior rigor na técnica de cominuição de matérias primas, para que o produto final represente um empacotamento mais próximo ao estudado teoricamente e seja também mais reprodutível (FENNIS et al.,2013).

Mesmo assim, apesar das limitações encontradas na prática, o estudo de empacotamento realizado através do software EMMA (Elkem Materials Mixture Analyzer) se mostrou de grande valia neste trabalho, servindo como um bom guia e também utilizado como base de comparação em relação aos empacotamentos obtidos para o concreto original analisado, sendo possível otimizar o empacotamento mesmo com adições superiores de material recuperado.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Otimização de Empacotamento

Visando a otimização do empacotamento, visto que a adição de materiais recuperados pode levar a uma série de problemas quando não realizada de maneira correta e proporcional, como será discutido mais à frente. Realizou-se, através do software EMMA, ajustes na formulação do concreto com o objetivo de substituir parcialmente matérias primas de composição química e granulometrias similares às dos chamotes adicionados em cada caso. Para com isto, minimizar variações na composição química do material e ainda obter uma densidade de empacotamento igual ou superior à obtida no material original.

Inicialmente buscou-se na biblioteca do software, o qual já continha uma gama de matérias primas e suas respectivas distribuições granulométricas cadastradas, as matérias primas da formulação original do concreto em uso. Assim, utilizando o modelo de Alfred (Andreasen modificado) com um valor pré-estabelecido de 0.26 para o coeficiente de distribuição granulométrica (q) e tamanhos máximos (D_L) e mínimos (D_s) de $8000\mu\text{m}$ e $0,10\mu\text{m}$ respectivamente, tanto para o concreto original quanto para as formulações ajustadas. Construiu-se a curva de empacotamento do concreto original, que foi utilizada como base de comparação para as curvas que seriam feitas com a inserção dos chamotes na formulação.

Assim, para os chamotes CT e AZS realizou-se a análise de suas distribuições granulométricas, a fim de cadastrá-las na biblioteca do software e, desta forma, ser possível confeccionar as curvas de empacotamento com sua inserção ao material refratário. Feito isto e sabendo que os chamotes eram constituídos de altos teores de alumina, procurou-se substituir, principalmente, matérias primas ricas em alumina, cujas granulometrias estivessem compreendidas na distribuição granulométrica dos chamotes ou próximas a ela, optando-se por não substituir matérias primas ricas em carbetos de silício, pois as granulometrias destas matérias primas não eram tão compatíveis com a granulometria do chamote e, também, porque o teor de carbetos de silício presente no chamote não foi considerado alto o suficiente para substituição parcial de uma matéria prima com alto teor de carbetos de silício.

Com base nisso, foram obtidas curvas de empacotamento para a inserção de

ambos os chamotes separadamente, procurando manter a curva o mais próximo possível da curva obtida com a formulação original do concreto, visando manter as propriedades do material. Além disso, como já era sabido, a inserção de materiais recuperados poderia prejudicar a fluidez dos concretos e, sendo assim, também se tomou o cuidado de manter a formulação com uma quantidade adequada de matérias primas mais finas. Objetivando, além da obtenção de um empacotamento adequado, também obter propriedades de fluidez adequadas à boa trabalhabilidade do material.

É importante ressaltar que o software utilizado não leva em consideração a morfologia das partículas, pois existe uma quantidade considerável de possibilidades a serem analisadas, com cada possível variação para a morfologia das mesmas. Além disso, a morfologia não é um fator controlado com muito rigor pelos fornecedores de matérias primas, assim para realizar análises e afirmações mais confiáveis, as partículas são todas consideradas esféricas pelo software.

Foram realizados diversos ajustes, onde no final foi necessário realizar pequenas alterações em matérias primas de granulometria mais fina e também de agregados mais grosseiros, se comparado com as granulometrias dos chamotes adicionados, de modo a conseguir obter curvas próximas à obtida com o material original. Assim, as melhores formulações foram selecionadas para dar prosseguimento aos ensaios de fluidez e, conseqüentemente, aos ensaios de Back-up, que compreendem os ensaios de resistência mecânica à flexão e compressão e densidade e porosidade aparentes, bem como posteriormente aos ensaios envolvendo altas temperaturas.

3.2 Ensaios de Fluidez, Resistência Mecânica, Porosidade e Densidade Aparente

Após a obtenção de várias curvas de empacotamento, através de diversos ajustes na formulação do concreto para a adição dos chamotes, as curvas que mais se aproximaram da curva original foram selecionadas para a realização dos ensaios de fluidez. Assim, as formulações selecionadas foram pesadas e misturadas a seco em um misturador bicônico, para uma melhor homogeneização.

Após isso, a mistura foi recolhida e levada a um misturador planetário onde ocorreu a mistura a seco durante um minuto e, posteriormente, passou-se a adicionar gradualmente um teor de 5.8% em peso de água, durante três minutos. O teor de

água adicionado foi padronizado para todas as formulações, também baseado em valores pré-determinados pelos padrões da empresa, onde a padronização serviu como base para evitar a introdução de qualquer tipo de variável que pudesse interferir nas propriedades do material.

Após isso realizou-se o ensaio de fluidez para cada formulação, onde tomou-se como base a norma NBR 13320, preenchendo-se o molde metálico, mostrado na figura 16 abaixo, com o concreto, sob o equipamento de bancada, também ilustrado na figura 16 abaixo. Após o preenchimento adequado do molde e a acomodação do material em seu interior, o molde foi retirado, liberando o concreto e, sendo então realizadas quinze batidas com o equipamento de bancada, de modo a fazer com que o concreto se espalhasse pela plataforma do equipamento. Após isso, utilizando um paquímetro, as dimensões do espalhamento do concreto sob a plataforma foram mensuradas e, portanto, sua fluidez analisada, onde para este tipo de concreto a fluidez ideal se encontra em um espalhamento entre 150-180 mm após a realização de quinze batidas no equipamento de bancada. Além disso, o tempo de cura do material também foi analisado, sendo postos em uma estufa à 60°C, onde nestas condições o intervalo de tempo ideal para o processo de cura é de 70-120 minutos.



Figura 16: Equipamento de bancada à esquerda e o molde para realização do ensaio de fluidez à direita.

Após os ensaios, as formulações que proporcionaram valores de fluidez dentro do intervalo padrão, 150-180mm, foram selecionadas e deram prosseguimento aos ensaios de back-up. Para estes ensaios foram moldados corpos de prova em triplicata para cada temperatura de análise, sendo assim foram moldados seis corpos de prova por formulação.

Os corpos de prova para este conjunto de ensaios são do formato de paralelepípedos, de dimensões 160x40x40 milímetros. Os corpos de provas foram moldados e vibrados, sendo deixados por um período de 24h no molde até que o processo de cura do material, a temperatura ambiente, estivesse concluído. Após isso, as peças foram desmoldadas e levadas para a estufa, em uma temperatura de 110°C, por um período de 24h para a secagem dos corpos. Onde quando concluída a secagem dos corpos, três dos seis corpos de prova, de cada formulação, foram levados para o processo de queima à 1450°C durante 3h, em uma caixa preenchida com grafite para evitar a oxidação durante o tratamento térmico.



Figura 17: Corpo de prova para ensaios de Back-up

Sendo assim foram realizados ensaios de resistência mecânica à flexão e à compressão segundo a norma NBR 11222, utilizando para isso o equipamento Kratos. Inicialmente foi realizado o ensaio de resistência mecânica à flexão de três pontos, onde a partir deste os corpos foram partidos ao meio obtendo-se, portanto, duas metades separadas de cada corpo de prova. Cada uma das metades ainda foi utilizada, onde uma das metades de cada corpo foi usada para realizar os ensaios de compressão, segundo a mesma norma e também utilizando o equipamento Kratos, e

a outra foi utilizada para realização dos ensaios de densidade e porosidade aparente, segundo a norma NBR 16661.

3.3 Ensaio de Resistência Mecânica a Flexão a Quente, Corrosão e Oxidação

Analogamente ao que foi feito anteriormente para os ensaios de back-up, utilizou-se as formulações selecionadas para os ensaios realizados em altas temperaturas. Sendo assim, foram moldados novos corpos de provas para cada tipo de ensaio de acordo com as normas de cada um.

Para os ensaios de resistência mecânica à flexão à quente (HotMor), foram moldados corpos de prova em triplicata para cada formulação selecionada. Estes também possuíam morfologia de paralelepípedo, porém de dimensões 160x25x25mm. Após a moldagem e desmoldagem, os corpos também passaram pelo mesmo processo de secagem em estufa à 110°C por 24h e, posteriormente, por uma pré-queima à 1450°C por 3h, onde neste caso todos os corpos foram pré-queimados.

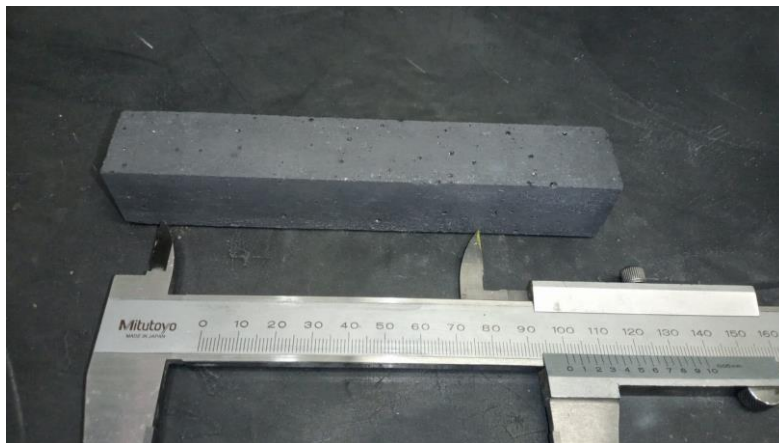


Figura 18: Corpo de prova para ensaios de resistência mecânica a flexão a quente (MRQ).

Neste ensaio foi utilizada como base a norma NBR 9642, onde os corpos de prova após a pré-queima foram postos em uma caixa preenchida com grafite, evitando assim a oxidação do material durante o ensaio. A caixa com os corpos foi levada ao equipamento para realização do ensaio, onde aqueceu até a temperatura de 1450°C e permaneceu neste patamar por 30 minutos antes de iniciar o ensaio. Após isso mediu-se, com base na força aplicada e nas dimensões dos corpos de

prova, a resistência mecânica a flexão a quente para cada formulação.

Para o ensaio de oxidação foram moldados corpos de prova no formato cúbico, de dimensões 50x50x50mm, foram moldados em triplicata para cada formulação e para cada tempo de ensaio analisado. O procedimento realizado foi o mesmo, a não ser pela temperatura utilizada na pré-queima do material neste caso, onde utilizando uma caixa de queima preenchida por grafite, a pré-queima foi realizada à 1000°C por 3h. Após a pré-queima, foram realizados ensaios durante 4h e 8h em uma temperatura de 1000°C, onde para mensurar a oxidação sofrida, antes do ensaio foram medidas a largura e altura dos corpos de prova, considerando que essas foram as dimensões iniciais onde o carbono estava presente no material, ou seja, no material como um todo. Após o ensaio os corpos foram cortados ao meio, assim a largura e altura da camada não oxidada puderam ser mensuradas. Desta forma, tendo-se como base as medidas anteriores e posteriores ao ensaio, calculou-se a porcentagem de oxidação sofrida pelo material.

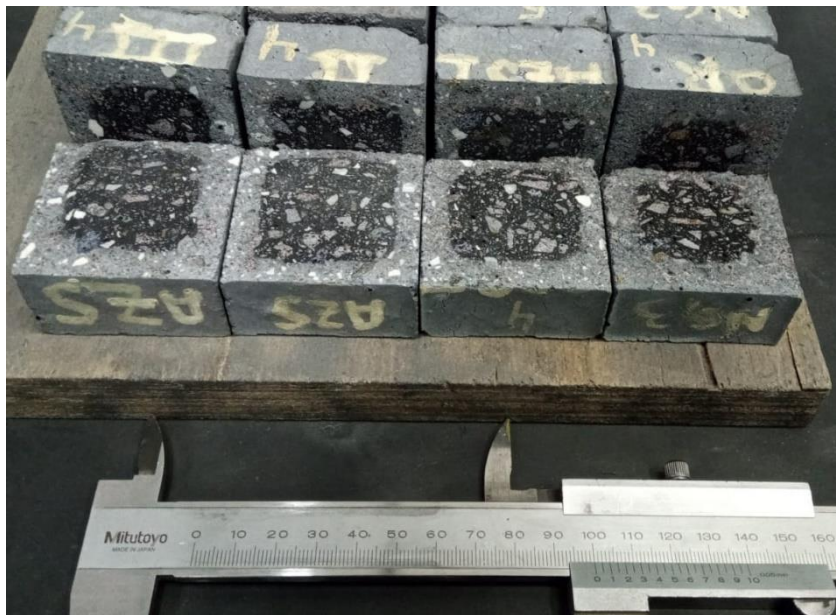


Figura 19: Corpos de prova após a realização dos ensaios de oxidação, evidenciando a camada oxidada.

Para o ensaio de corrosão foram confeccionados quatro corpos de prova no formato trapezoidal, com dimensões de 120 mm (Comprimento), 51 mm (Base maior), 31 mm (Base menor) e 20 mm (Espessura). Após desmoldagem e secagem em estufa por 24h, os corpos passaram por um processo de pré-queima à 350°C por 3h, para eliminação de voláteis e possível decomposição de fases, evitando o colapso

do material em altas taxas de aquecimento, que são enfrentadas durante o ensaio.

O ensaio de corrosão foi realizado em um forno rotativo, portanto de corrosão dinâmica, com a utilização de um maçarico para o aquecimento do conjunto. Para cada ensaio foram utilizadas duas peças de cada formulação, onde quando juntas formavam um corpo de prova romboédrico, como pode ser visto na figura 20 abaixo, sendo em seu centro colocados o ferro gusa e a escória para o ensaio.



Figura 20: Corpo de prova para o ensaio de corrosão ao lado esquerdo e o conjunto completo montado para o ensaio ao lado direito.

Antes dos ensaios, cada peça foi marcada com distâncias de 20mm, 40mm e 60mm em relação a uma de suas extremidades de comprimento, e suas espessuras foram mensuradas nesses pontos. Após os ensaios, cada peça foi cortada ao meio e então mensurou-se novamente a espessura de cada peça, nos pontos marcados, até a região de infiltração pela escória e/ou gusa, visando determinar o nível de desgaste sofrido em relação à peça antes do ensaio.

Foram realizados ensaios de ataque à gusa, onde foi utilizada uma proporção de 80% de ferro gusa e 20% de escória, mas também ensaios de ataque à escória, onde foi utilizada a proporção de 70% escória e 30% de ferro gusa, ambos em temperaturas médias entre 1500°C a 1550°C.

3.4 Simulações em FactSage e Análise de DRX

Visando um melhor entendimento dos resultados obtidos, também se realizou uma investigação das fases presentes nos chamotes adicionados, através de

análises de Difração de Raios-x (DRX), análises químicas, assim como também simulações termodinâmicas computacionais, utilizando o software FactSage para averiguar as fases formadas nos concretos.

Utilizando o software FactSage pode-se prever certas tendências interessantes. Para a análise termodinâmica neste software, primeiro foi necessário realizar a análise química teórica do concreto original assim como também dos materiais de interesse, ou seja, dos concretos com adição dos chamotes.

Feito isto, os dados das análises químicas foram fornecidos ao software para a realização das análises termodinâmicas. É importante ressaltar que o software trabalha considerando longos períodos de tempo, que são necessários para a formação de fases no equilíbrio termodinâmico e, além disso, não considera fatores como, por exemplo, as diferentes granulometrias e as diferentes fontes de matérias primas utilizadas. Assim o software pode conceder informações interessantes, como a tendência na formação de fases dos materiais no equilíbrio termodinâmico, as temperaturas de formação de fases líquidas, assim como suas viscosidades em determinadas temperaturas, sendo um software muito útil de se trabalhar. Porém tais resultados, devidos às considerações estabelecidas pelo software, não necessariamente ocorrerão da mesma forma na prática, visto que na prática as diferentes granulometrias, os tempos de queima e também as diferentes fontes de determinadas matérias primas, afetam as fases a serem formadas. Sendo assim, este software apresenta tendências que possam auxiliar nas análises dos resultados práticos e gerar uma compreensão maior das propriedades dos materiais.

Assim, com tais resultados foi possível analisar e comparar a tendência na formação de fases com os resultados obtidos na prática, avaliando os impactos dos ajustes realizados nas propriedades das amostras testes em comparação com o material original.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 RESULTADOS INICIAIS

Inicialmente foram realizados alguns ajustes na formulação e, destes ajustes inicialmente propostos, apenas algumas formulações foram selecionadas para o prosseguimento nos ensaios seguintes, de acordo com suas curvas de empacotamento e os resultados iniciais de fluidez obtidos. Desta forma, investigando-se o comportamento e as propriedades do material nos ensaios subsequentes, foi possível um melhor entendimento para realizar a adequação da formulação da melhor maneira possível, de acordo com as necessidades em relação as propriedades obtidas.

Assim, os resultados iniciais que serão apresentados, bem como sua discussão, servirão de base para compreender e também justificar as decisões tomadas nos novos ajustes realizados, que foram feitos após a conclusão deste primeiro grupo de ensaios, visando a otimização das propriedades do concreto. Desta forma, serão apresentados e discutidos a seleção das formulações, bem como os resultados do conjunto de ensaios de back-up, resistência mecânica a flexão a quente, oxidação, corrosão e a investigação das fases formadas com as alterações realizadas.

4.1.1 Adição de Chamote de Carro Torpedo

Os ajustes para inserção de 10% de chamote de carro torpedo (chamote CT), de granulometria 4MF, nos concretos foram feitos com base no software EMMA, onde para a obtenção de uma curva de empacotamento próxima à curva do concreto original e que ainda possibilitasse uma fluidez adequada, foi necessário realizar algumas alterações adicionais do que apenas a substituição parcial dos alos marrons similares, em composição química e granulometria, ao chamote. Foram obtidas várias curvas semelhantes à do concreto original, mas para que se atingisse uma fluidez adequada, foi necessário reduzir certo teor do alo marrom mais grosseiro da formulação, em torno de 5%-7%, e ainda elevar a presença de microsíllica, matéria-prima mais fina da composição e de grande impacto na fluidez, em cerca de 150%.

Por se tratar de informações confidenciais, as curvas de empacotamento não

poderão ser apresentadas neste trabalho, porém serão apresentadas informações comparativas de determinados pontos da curva do concreto contendo chamote CT, em relação a curva do concreto original, de modo a poder observar as semelhanças entre as duas. As curvas obtidas com o software são gráficos de Tamanhos de Partículas (μm) x Quantidade de Partículas Passantes (%), assim quando um ponto do eixo X (tamanho de partícula) é analisado, consegue-se inferir qual a porcentagem da formulação possui tamanhos de partículas menores que a deste ponto analisado. Assim, serão apresentados alguns pontos específicos das curvas e a quantidade de partículas passantes referentes a estes pontos.

Tabela 1: Pontos de análise obtidos com as curvas de empacotamento do concreto original e do concreto com adição de 10% de chamote de carro torpedo (Chamote CT).

Pontos Analisados (μm)	Concreto Original (Passantes %)	Concreto 10% CT (Passantes %)
1	2,36	3,44
10	14,48	15,36
100	34,92	33,95
1000	53,20	51,16

Pode-se observar a proximidade obtida com a curva original de acordo com a proximidade da quantidade de partículas passantes em cada ponto analisado. Onde apesar da retirada de certo teor de agregados grosseiros da formulação contendo o chamote, o ponto 1000 μm indica uma presença maior de agregados iguais e/ou maiores que 1000 μm , pois a quantidade de partículas passantes neste ponto é menor se comparado ao concreto original. Além disso, pode-se ver a influência causada pela adição da microsíllica na quantidade de passantes no ponto 1 μm , onde por possuir uma granulometria mais fina que 1 μm , a quantidade de passantes neste ponto se elevou, o que refletiu diretamente no aumento da fluidez, como será visto logo a seguir.

Apesar da possível redução das propriedades em alta temperatura, devido à redução de agregados e o aumento de microsíllica, estas foram alterações que auxiliaram na obtenção de uma melhor compreensão das propriedades do concreto e também serviram de base para futuras alterações mais eficientes. No entanto, apesar da presença da microsíllica apresentar risco de queda nas propriedades, ela

também está associada a formação da mulita, fase refratária e de grande benefício às propriedades em altas temperaturas, o que em conjunto com a obtenção de uma fluidez adequada reforçou a opção pelo aumento desta matéria prima na formulação.

Tabela 2: Resultados de fluidez para as amostras de concreto com 10% de chamote de carro torpedo, elevando-se o teor de microsilica das amostras.

10% de chamote de carro torpedo	Concreto Original	Acréscimo de 50% de SiO₂ (10% CT)	Acréscimo de 100% de SiO₂ (10% CT)	Acréscimo de 150% de SiO₂ (10% CT)
Teor de água	5.8%	5.8%	5.8%	5.8%
Fluidez obtida	177 mm	148 mm	157 mm	170 mm
Intervalo de tempo de pega aceitável	70-120 min	70-120 min	70-120 min	70-120 min
Tempo de pega	50 min	50 min	55 min	80 min

Através da tabela acima, nota-se o efetivo aumento da fluidez do concreto contendo 10% de chamote CT, devido ao aumento no teor de microsilica. Acréscimos de 100% no teor de microsilica já seriam suficientes para obter uma fluidez adequada ao concreto, porém devido ao teor de água estar em seu máximo, para este tipo de concreto, e a fluidez com a adição de 100% no teor de microsilica ainda se encontrar distante do valor obtido para com o concreto original, optou-se por utilizar a formulação com adição de 150% no teor de microsilica. Notou-se também o aumento do tempo de pega associado com o aumento da microsilica, porém este fator pode ser facilmente corrigido, readequando os agentes retardadores/acelerados de pega.

Assim, foram realizados os ensaios iniciais para verificação da eficiência do empacotamento obtido, através dos ensaios de densidade e porosidade aparentes, e também para a verificação do impacto das alterações realizadas nas resistências mecânicas à flexão e compressão, do material.

Tabela 3: Resultados obtidos com os Ensaio de Back-up: Ensaio de Resistência Mecânica a Compressão (MRC), Resistência Mecânica a Flexão (MRF), Porosidade Aparente (PA) e Densidade Aparente (DA), para o concreto original e para o concreto com adição de 10% do chamote CT e aumento de 150% no teor de microsilica, realizados após estufa (110°C) e após queima (1450°C).

Temperatura	Concreto Original		Concreto 10% Chamote CT	
	110°C	1450°C	110°C	1450°C
MRC (MPa)	20,17 ± 5,48	54,14 ± 0,24	29,00 ± 2,52	71,82 ± 0,13
MRF (MPa)	6,16 ± 0,18	10,73 ± 0,56	8,61 ± 0,71	14,00 ± 0,55
PA (%)	9,58 ± 0,25	17,12 ± 0,21	7,79 ± 0,06	15,39 ± 0,2
DA(g/cm³)	2,89 ± 0,01	2,86 ± 0,01	2,84 ± 0	2,83 ± 0,01

Comparando os resultados, percebe-se o grande potencial do estudo de empacotamento, visto que o material já em baixas temperaturas, como após passar pela estufa à 110°C, onde nenhum mecanismo de sinterização ou transformação de fase ainda havia se iniciado, obteve queda na porosidade aparente e também o conseqüente ganho em resistência mecânica, fatores que podem ser atribuídos a uma melhor acomodação das partículas do material, provenientes de um empacotamento otimizado. Após a queima dos materiais foi observado o mesmo padrão de comportamento, onde todas as propriedades foram otimizadas, sendo apresentados resultados iniciais muito promissores devido, possivelmente, a um maior processo de sinterização e também ao melhor empacotamento.

Sendo assim, deu-se prosseguimento aos ensaios de resistência mecânica a flexão a quente (MRQ), oxidação e corrosão, visando investigar as propriedades de resistência ao desgaste destes materiais em altas temperaturas e também analisar as influencias das alterações realizadas no material.

Tabela 4: Resultados obtidos com os Ensaio de Resistência Mecânica a Flexão a Quente (MRQ) (1450°C), Oxidação (1000°C) e Corrosão (entre 1450°C-1550°C) para o concreto original e para o concreto com adição de 10% do chamote CT e aumento de 150% no teor de microsilica

Formulações/ Ensaio	MRQ (MPa)	Ensaio de Oxidação (%)		Ensaio de Corrosão (%) (Desgaste em relação a peça antes do ensaio)	
		4h	8h	Ataque Gusa	Ataque Escória
Original	2,78 ± 0,25	21,34 ± 0,77	26,38 ± 0,11	28,26 ± 0,07	16,06 ± 0,05
10% Chamote	2,26 ± 0,22	17,57 ± 0,86	26,02 ± 2,85	34,15 ± 0,05	21,89 ± 0,03

Com os resultados mostrados acima, observou-se que apesar da adição de

150% no teor de microsíllica, não houve queda considerável na resistência mecânica a flexão a quente, visto que a presença de sílica em altos teores pode propiciar a formação de uma maior quantidade de fase líquida, devido a formação de compostos de baixo ponto de fusão, o que por sua vez pode acarretar em uma redução das propriedades mecânicas devido à queda de rigidez e coesão da estrutura do material.

Com a melhora do empacotamento e sua conseqüente redução de porosidade, esperava-se a tendência de uma maior resistência à oxidação no material, visto sua menor área de contato com possíveis agentes oxidantes, como por exemplo o oxigênio. Outra consideração a ser feita, é que com a adição de chamote de carro torpedo, também estava sendo inserido no material outra fonte de carbono, porém um carbono que já havia sido processado e passado por diversos ciclos térmicos, em sua primeira aplicação. Desta forma, era esperado que o carbono introduzido através do chamote, possísse uma estrutura com melhores propriedades de resistência a oxidação, baixa molhabilidade, baixo coeficiente de expansão térmica e boa condutividade térmica, devido a sua tendência em possuir uma estrutura mais próxima do carbono grafitico, com um maior teor de anisotropia (PANDOLFELLI & BITENCOURT, 2013). Sendo assim, pode-se observar um comportamento otimizado de resistência à oxidação em ambos os tempos de ensaio.

Apesar dos bons resultados obtidos para a resistência a oxidação, assim como também a otimização do empacotamento gerada com a redução da porosidade, foram obtidos resultados de desgaste superiores aos do concreto original. No geral, a redução da área superficial de contato com agentes corrosivos, bem como a redução da oxidação, são fatores que auxiliam no bom desempenho contra o desgaste à corrosão. Porém, como na nova formulação elevou-se em 150% o teor de microsíllica, isto pode ter contribuído para a formação de um maior teor de fase líquida e também, possivelmente, para a redução do pH do concreto, devido a acidez da sílica, podendo resultar em níveis mais altos de desgaste, principalmente à escória. Outra alteração realizada na formulação foi a redução no teor dos agregados mais grosseiros, o que pode ter contribuído para um aumento a área superficial do material. Desta forma, a combinação destes fatores pode ter sido suficiente para o aumento da região da matriz no material bem como o aumento da quantidade de fases líquidas, ocasionando na queda das propriedades de resistência à corrosão, apesar dos resultados promissores vistos com a porosidade aparente, oxidação e o MRQ.

Para averiguar melhor as hipóteses do aumento no nível do desgaste via corrosão, foram realizadas análises via DRX do chamote de carro torpedo, visando analisar a presença de alguma fase indesejada imprevista até o momento, assim como também sua análise química e análise de porosidade de alguns alos substituídos pelo chamote, assim como a porosidade do próprio chamote. Para fundamentar e auxiliar ainda mais, também foram realizadas análises no software de simulação termodinâmica FactSage, visando obter informações adicionais sobre as temperaturas de formação e a quantidade das possíveis fases líquidas presentes no concreto original e também no concreto com adição do chamote.

Tabela 5: Porosidade aparente das partículas de determinadas matérias primas substituídas e porosidade aparente do chamote CT introduzido no concreto.

Matérias Primas	Porosidade Aparente das Partículas (%)
Chamote CT 4 MF	11,09%
Alo mais grosseiro do concreto	6,19%
Alo similar substituído	4,69%

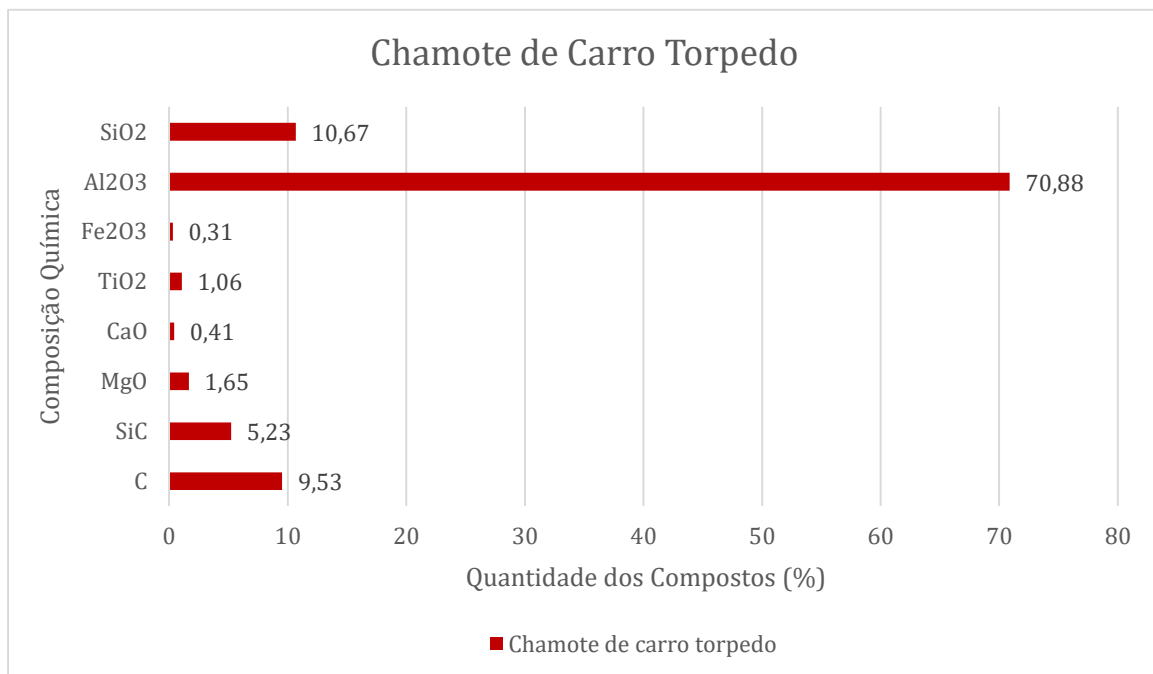


Figura 21: Análise química do chamote de carro torpedo

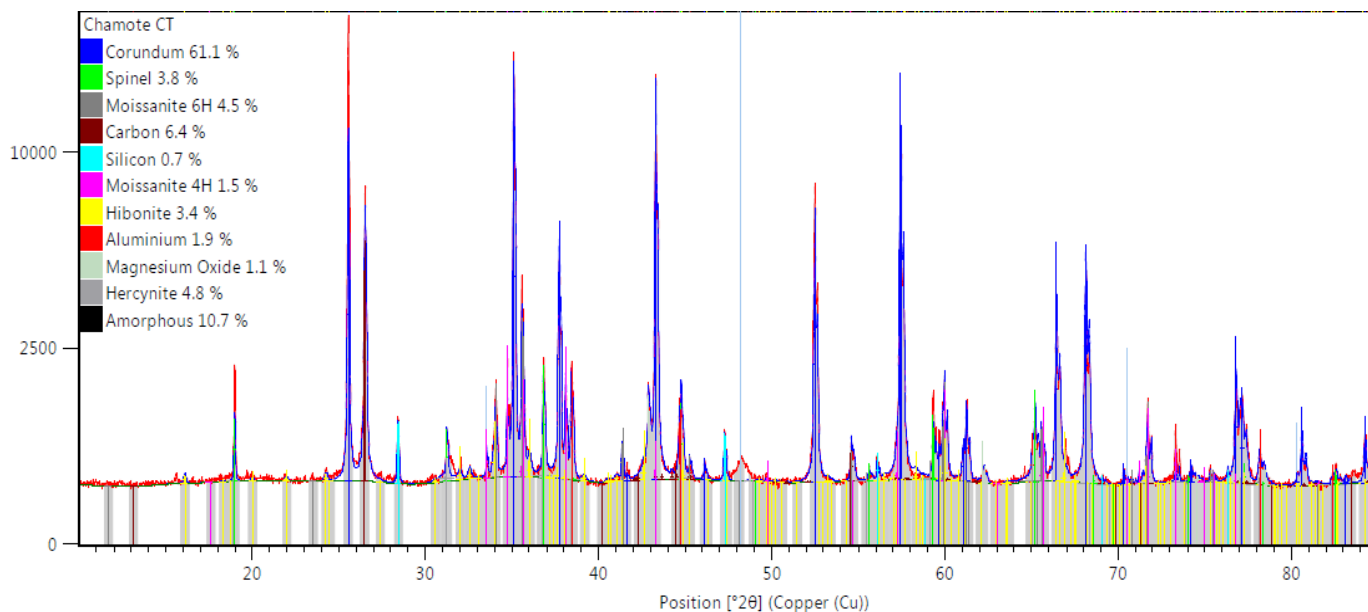


Figura 22: Difração de Raios-x do chamote de carro torpedado.

Analisando os dados obtidos do chamote CT, conclui-se que apesar do alto teor de alumina, como já era o esperado, o chamote tem em si uma alta concentração de sílica, em torno de 10%. Além disso, um outro fator que corrobora para o fato da sílica presente ser um agravante do problema, é que a porcentagem de fase vítrea presente no chamote, de acordo com o DRX, é próxima ao teor de sílica do chamote, o que indica que grande parte deste composto possa estar contribuindo para a formação da fase vítrea em altas temperaturas. Assim, além do aumento da microsílca na formulação ajustada com o estudo de empacotamento, também haveria a adição de um teor deste composto devido a adição do chamote, podendo assim contribuir para a deterioração das propriedades de resistência à corrosão vistas nos resultados do ensaio.

Outro fator que pode ser considerado, é o fato de algumas das matérias primas que foram substituídas apresentarem um nível menor de porosidade aparente, se comparado às partículas do chamote. Assim, ao se substituir parcialmente tais matérias primas pela adição do chamote, seria introduzida uma matéria prima de maior área superficial e, portanto, de maior susceptibilidade à corrosão e infiltração de gusa e escória, o que poderia contribuir para o aumento do desgaste do material.

Para reforçar tal hipótese, foram realizados ensaios de simulação termodinâmica no software FactSage, os quais mostraram um aumento da presença de fase líquida nos concretos com a adição do chamote. Para a análise do concreto original, havia-se a tendência de formação de cerca de 5% de fase vítrea, mas para

a análise do concreto com adição do chamote e os devidos ajustes, o software verificou a tendência de formação de cerca de 8,2% de fase vítrea. Além disso, também foram investigadas a viscosidade de ambas as fases vítreas em seu estado líquido, em altas temperaturas, suas composições e também suas temperaturas de formação.

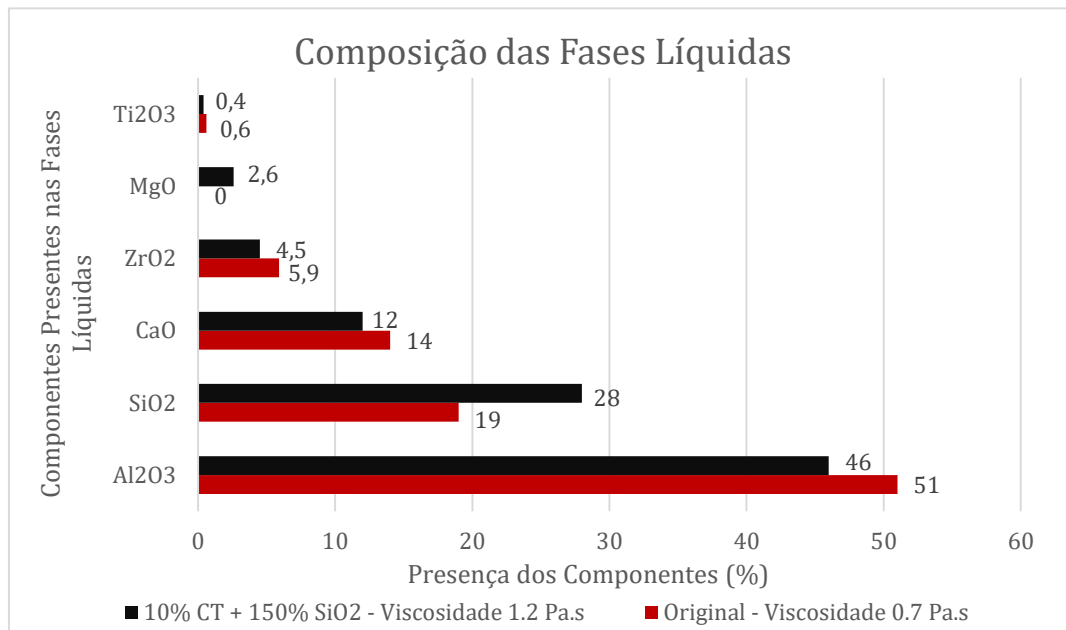


Figura 23: Composição das fases líquidas segundo o software FactSage na temperatura de 1550°C.

Desta forma, através da simulação termodinâmica, foi possível constatar que a tendência no aumento da quantidade de fase vítrea presente nos concretos vem acompanhada do aumento no teor da sílica no material, corroborando para a ideia de que sua maior quantidade, aliada à redução na presença dos agregados mais grosseiros propiciou, em parte, o aumento do desgaste sofrido à corrosão. Sendo assim, essas considerações levaram à melhores adequações na formulação, o que proporcionou a realização de novos ajustes que serão mostrados mais à frente.

4.1.2 Adição de Chamote AZS

Simultaneamente ao que foi realizado para com a adição do chamote CT, também foi realizado o estudo de empacotamento para a inserção de 10% do chamote AZS no mesmo tipo de concreto. O processo realizado foi o mesmo, porém este material não havia sido utilizado para aplicação em concretos anteriormente, desta forma, não se tinha um conhecimento prévio dos desafios a serem superados

com sua inserção nos concretos, diferente do ocorrido no caso do chamote CT.

Assim, para sua inserção foram realizadas as mesmas considerações feitas ao chamote CT, onde inicialmente seria necessário otimizar o empacotamento da formulação, visando uma maior densificação do material e otimização de suas propriedades de resistência mecânica e ao desgaste por oxidação/corrosão, além de obter uma fluidez adequada. Sendo após estas etapas iniciais, também realizados os ensaios de back-up e os ensaios em altas temperaturas, para averiguar o comportamento do material com a adição do novo chamote e os ajustes realizados para sua inserção.

Assim, para a inserção do chamote AZS também foram realizadas diversas formulações utilizando o software EMMA, sempre buscando obter uma curva de empacotamento o mais próximo possível da curva do material original. Analogamente ao considerado para o chamote CT, neste caso também se considerou que a adição das partículas do chamote AZS poderia causar quedas nas propriedades de fluidez do concreto, apesar de neste caso não haver a presença do carbono na composição do chamote. A presença do carbono, devido a sua baixa molhabilidade, pode ser um fator limitante na obtenção de uma fluidez adequada, visto que a baixa interação deste elemento com o agente dispersante pode ocasionar uma má homogeneização e, com isso, segregação devido a diferença de densidades das partículas envolvidas, além de prejudicar o bom acomodamento das partículas, ocasionando em um aumento no nível de porosidade e, portanto, queda nas propriedades do material final.

Assim, apesar disso, procurou-se reduzir levemente o teor dos agregados mais grosseiros da formulação e realizar a substituição parcial dos alos marrons de granulometrias mais similares às introduzida com o chamote. Neste caso inicial, foram introduzidas três granulometrias do chamote AZS, sendo a granulometria 4/10, 10/35 e 35MF, onde, diferente do chamote CT, estas compunham uma faixa granulométrica mais estreita, podendo substituir de maneira mais sutil e gradual os alos marrons de granulometrias parecidas com as adicionadas com o chamote. Além disso, optou-se por utilizar a granulometria 35MF, granulometria mais fina dentre as adicionadas com o chamote, de modo a auxiliar a fluidez do material sem a necessidade de uma grande redução no teor dos agregados mais grosseiros da formulação.

Outra questão que foi considerada, foi a presença de uma quantidade

considerável de sílica na composição do chamote, ainda superior à contaminação encontrada no chamote CT. Assim, para o auxílio na obtenção de uma fluidez e empacotamento adequados, além também de propriedades adequadas em altas temperaturas, procurou-se não alterar o teor de microsílica adicionada e, em detrimento disto, elevar-se o teor de alumina calcinada na formulação. A alumina calcinada neste caso, foi a segunda matéria prima mais fina encontrada no concreto, responsável por auxiliar a fluidez e o empacotamento, devido a sua distribuição granulométrica específica e fina, sendo também responsável pelo reforço da matriz, devido a sua alta reatividade e suas propriedades refratárias auxiliando, portanto, nas propriedades de resistência mecânica e resistência ao desgaste do material.

Através dos ajustes realizados, foram selecionadas duas formulações diferentes para estudos, pois estas resultaram em curvas próximas às obtidas com o material original e, além disso, também resultaram em boas propriedades de fluidez. Assim, a primeira formulação chamada de Amostra 10.1, se deu com a substituição parcial dos alos marrons e adição de 10% de chamote AZS, como citado anteriormente. A segunda formulação, chamada de amostra 10.2, foi basicamente a mesma formulação, porém com o aumento de 1% no teor de alumina calcinada.

Tabela 6: Pontos de análise obtidos com as curvas de empacotamento do concreto original e dos concretos com adição de 10% de chamote AZS, Amostra 10.1 e Amostra 10.2.

Pontos Analisados (μm)	Concreto Original (Passantes %)	Concreto 10% AZS (Amostra 10.1) (Passantes %)	Concreto 10% AZS (Amostra 10.2) (Passantes %)
1	2,36	2,16	2,23
10	14,48	13,37	14,19
100	34,92	39,01	39,85
1000	53,20	53,19	57,79

Assim, nota-se que apesar de ambas possuírem a formulação minimamente alterada, sendo diferenciadas apenas pelo aumento da alumina calcinada, a presença da alumina impactou diretamente na maior presença de partículas finas, na região abaixo de 10 μm , porém nota-se que existe um teor geral maior dos finos quando se observa a maior quantidade de passantes abaixo do ponto 1000 μm , os quais possivelmente foram distribuídos gradualmente entre os pontos analisados.

Apesar da possível redução das propriedades em altas temperaturas, devido

ao maior teor de sílica na composição do chamote e também devido ao uso de um chamote de granulometria mais fina, 35 MF, sabendo de sua maior reatividade e concentração de sílica. Os resultados que serão mostrados contribuirão para o melhor entendimento das influências da adição deste chamote no concreto, visto que até então era um material nunca utilizado para esta aplicação.

Tabela 7: Resultados de fluidez para as amostras de concreto com 10% de chamote AZS

10% de Chamote AZS	Concreto Original	10% AZS (Amostra 10.1)	10% AZS – Adição de 1% Alumina Calcinada (Amostra 10.2)
Teor de água	5.8%	5.8%	5.8%
Fluidez obtida	177 mm	158 mm	198 mm
Intervalo de tempo de pega aceitável	70-120 min	70-120 min	70-120 min
Tempo de pega	50 min	65 min	75 min

Nota-se que diferente do chamote CT, mesmo sem a elevação no teor de matérias primas mais finas, neste caso a amostra 10.1, a fluidez já se encontrava dentro do intervalo desejado, entre 150-180 mm. No entanto com a elevação em 1% no teor de alumina calcinada, a fluidez ultrapassou o limite superior do intervalo desejado, confirmando ser de grande auxílio para com as propriedades de fluidez.

Mesmo com tamanha elevação nas propriedades de fluidez da amostra 10.2, há de se considerar que o teor de água utilizado nas formulações estava em seu nível máximo, sendo assim, as propriedades de fluidez poderiam ser reduzidas a um nível mais adequado caso o teor de água também fosse reduzido. Por conta disto, e também pelo chamote AZS ser um material, até então, novo nesta aplicação, a formulação 10.2 foi levada adiante para o estudo, passando por todos os ensaios subsequentes.

Assim, foram realizados os ensaios iniciais para verificação da eficiência do empacotamento obtido, através dos ensaios de densidade e porosidade aparentes, e também para a verificação do impacto das alterações realizadas nas resistências mecânicas, à flexão e compressão, do material.

Tabela 8: Resultados obtidos com os Ensaio de Back-up: Ensaio de Resistência Mecânica a Compressão (MRC), Resistência Mecânica a Flexão (MRF), Porosidade Aparente (PA) e Densidade Aparente (DA), obtidos após estufa (110°C) e após queima (1450°C).

10% Chamote AZS	Concreto Original		Concreto 10% AZS Amostra 10.1		Concreto 10% AZS Amostra 10.2	
	110°C	1450°C	110°C	1450°C	110°C	1450°C
MRC (MPa)	20,17 ± 5,48	54,14 ± 0,24	16,84 ± 1,14	53,23 ± 3,58	26,65 ± 0,76	59,74 ± 1,23
MRF (MPa)	6,16 ± 0,18	10,73 ± 0,56	4,84 ± 0,23	12,03 ± 1,12	7,79 ± 0,38	12,39 ± 0,84
PA (%)	9,50 ± 0,24	17,12 ± 0,21	9,20 ± 0,29	14,96 ± 0,17	9,62 ± 0,38	16,87 ± 0,13
DA(g/cm³)	2,89 ± 0,01	2,86 ± 0,01	2,89 ± 0,00	2,87 ± 0,01	2,87 ± 0,01	2,86 ± 0,00

Observa-se que em ambos os casos a porosidade aparente obtida já a 110°C foi muito próxima à obtida para com o concreto original, sendo até mesmo ligeiramente inferior para o caso da amostra 10.1, corroborando para a conclusão da eficácia do estudo de empacotamento realizado. Apesar dos empacotamentos próximos obtidos, as resistências mecânicas para a amostra 10.1, para os corpos de prova expostos à temperatura de 110°C, foram inferiores se comparadas ao concreto original, fato possivelmente atrelado à ligeira redução dos agregados mais grosseiros que auxiliam nas propriedades de resistência mecânica ao material. No entanto, após a queima e, portanto, após os processos de sinterização e transformações físico-químicas, o material adquiriu propriedades de resistência mecânica muito próximas à do concreto original, bem como também uma grande redução no nível de porosidade aparente, onde devido a uma maior presença de sílica, esta possivelmente pode ter contribuído para o preenchimento de poros e maior densificação do material.

Analisando a amostra 10.2 pode-se notar que mesmo sem uma redução da porosidade a 110°C, suas propriedades mecânicas foram superiores às do concreto original, mostrando que a alumina calcinada auxiliou não somente na fluidez do material, mas também no reforço da matriz, mesmo em baixas temperaturas. Após a queima, as propriedades de resistência mecânica permaneceram ainda superiores, mostrando o efeito do reforço da alumina calcinada, além também da redução porosidade obtida por meio da sinterização.

Sendo assim, deu-se prosseguimento aos ensaios de resistência mecânica a flexão a quente, oxidação e corrosão, visando investigar as propriedades de resistência ao desgaste destes materiais em altas temperaturas e também analisar

as influencias das alterações realizadas no material.

Tabela 9: Resultados obtidos com os Ensaio de Resistência Mecânica a Flexão a Quente (MRQ) (1450°C), Oxidação (1000°C) e Corrosão (entre 1450°C-1550°C), para o concreto original e para as amostras 10.1 e 10.2 com adição de 10% de chamote AZS

Formulações/ Ensaio	MRQ (MPa)	Ensaio de Oxidação (%)		Ensaio de Corrosão (%) (Desgaste em relação a peça antes do ensaio)	
		4h	8h	Ataque Gusa	Ataque Escória
Original	2,78 ± 0,25	21,43 ± 0,77	26,38 ± 0,11	26,85 ± 0,05	23,97 ± 0,03
Amostra 10.1	2,43 ± 0,20	17,42 ± 1,18	21,28 ± 0,45	31,73 ± 0,05	28,03 ± 0,03
Amostra 10.2	2,70 ± 0,30	22,50 ± 0,20	30,17 ± 1,08	32,34 ± 0,05	32,52 ± 0,03

Analisando os resultados obtidos acima, pode-se notar que mesmo apesar da inserção de um chamote com quantidades consideráveis de sílica em sua composição, os valores de resistência mecânica a flexão a quente obtidos não mostraram ser muito divergentes em relação ao concreto original. Analisando a amostra com o aumento no teor da alumina calcinada, o valor obtido é mais o próximo, corroborando para a conclusão de que a presença da alumina calcinada auxilia no reforço da matriz, proporcionando a formação de fases refratárias e também auxiliando na densificação do material, através da sinterização.

Analisando os resultados obtidos com a oxidação dos materiais, pode-se notar que a amostra 10.1 sofreu uma oxidação inferior à sofrida pelo concreto original, o que pode ser atribuído ao melhor empacotamento obtido e a grande redução em sua porosidade aparente, como pode-se verificar através dos ensaios de back-up, visto que os aditivos antioxidantes foram mantidos constantes em todas as amostras. Assim, a redução da área superficial diminui o contato do material com o oxigênio, o que acarreta na redução da reação do carbono com o oxigênio em altas temperaturas, reduzindo-se os processos oxidativos.

Analisando o caso da amostra 10.2, era esperado que a presença de um maior teor de alumina calcinada contribuísse para uma maior redução da porosidade, visto sua alta reatividade e o auxílio em processos de sinterização. No entanto observou-se que mesmo com sua adição, o material após a queima apresentou uma porosidade maior do que a obtida com a amostra 10.1 e próxima à porosidade do concreto original. Assim era esperado que a oxidação sofrida pela amostra 10.2

resultasse em valores próximos aos obtidos com o concreto original, porém inferiores, visto que os teores dos antioxidantes não foram alterados e sua porosidade se mostrou ligeiramente inferior à do concreto original.

Analisando os resultados de corrosão ao ataque de gusa e escória, mesmo com a redução da porosidade em ambas as amostras e a consequente melhoria na resistência à oxidação obtida com a amostra 10.1, os desgastes sofridos em ambos os ataques foram superiores aos sofridos pelo material original. Ainda assim, apesar dos resultados superiores de desgaste, pode observar que entre as amostras 10.1 e 10.2, devido a maior redução da porosidade e a consequente, redução da oxidação sofrida pela amostra 10.1, o desgaste sofrido pelo ataque à escória foi inferior nesta última amostra. Enquanto o desgaste sofrido pelo ataque do ferro gusa foi similar entre as duas amostras, visto que a maior proteção ao ataque de gusa se dá pela presença de óxidos refratário, como a alumina e a zircônia neste caso.

Esperava-se que com a redução da porosidade do material através da obtenção de um melhor empacotamento e, sua consequente redução da superfície de contato para a oxidação e corrosão, poderia-se obter resultados de desgaste mais próximos aos do concreto original, visto a inserção de materiais reciclados ao concreto. No entanto, deve-se levar em consideração que analogamente ao realizado para a inserção do chamote CT, neste caso também se reduziu o teor dos agregados mais grosseiros da formulação, além de ter-se inserido um chamote com um teor maior de sílica, fatores estes que podem ter contribuído respectivamente para o aumento da área superficial do material, bem como para o aumento na quantidade de fase líquida presente na microestrutura em altas temperaturas, prejudicando desta forma a resistência ao desgaste do material. Outro fator a se considerar é que com a adição de um teor maior de sílica ao material, seu pH tende a se tornar mais ácido e, portanto, mais incompatível com o pH da escória que neste caso é básico, contribuindo assim para o aumento nas taxas de desgaste do material, por conta da maior dissolução do material na escória.

Para uma melhor compreensão e entendimento dos resultados obtidos, foi realizada uma análise via DRX do chamote em questão, bem como sua análise química e também a análise de porosidade aparente das partículas do chamote e de dois dos alos substituídos, visando investigar a presença de compostos e fases indesejáveis e também o aumento da área superficial do concreto. Além disso, também foi realizada análise de simulação termodinâmica comparando-se a

tendência na formação das fases presentes na amostra e no material original, bem como a tendência na formação de fase líquida, sua viscosidade e temperaturas de formação, visando entender melhor o comportamento vislumbrado.

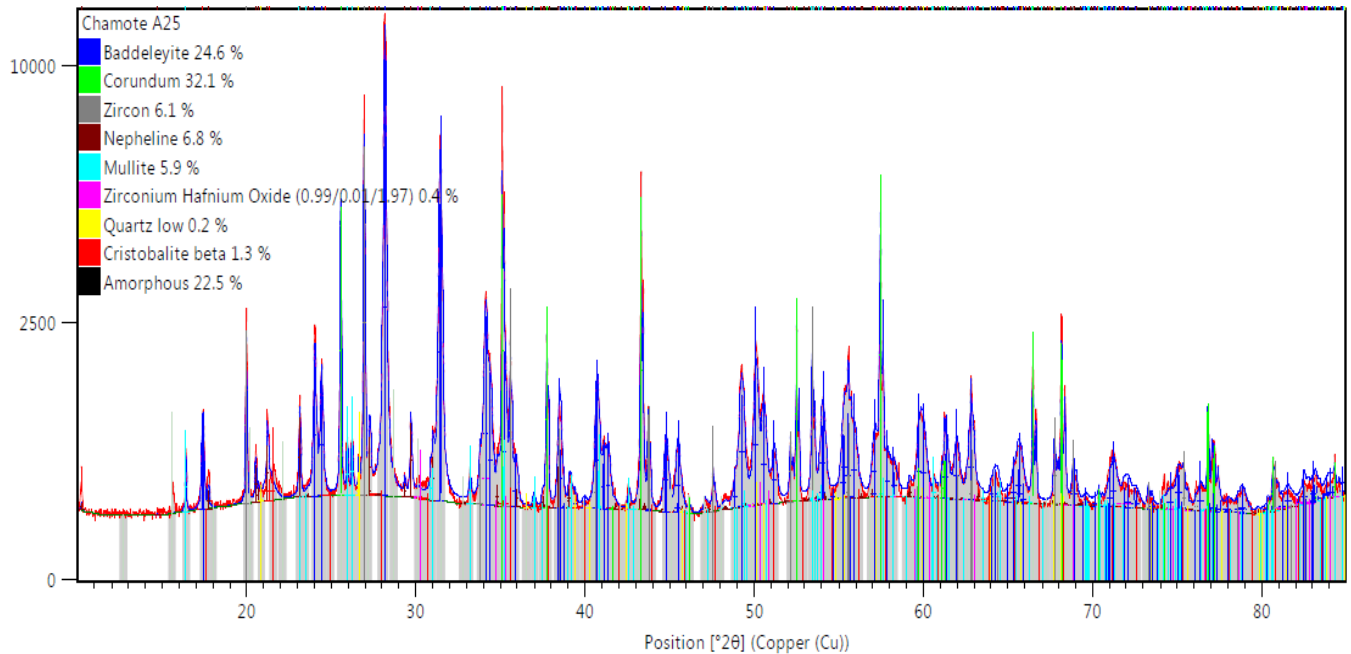


Figura 24: Difração de Raios-x do chamote AZS.

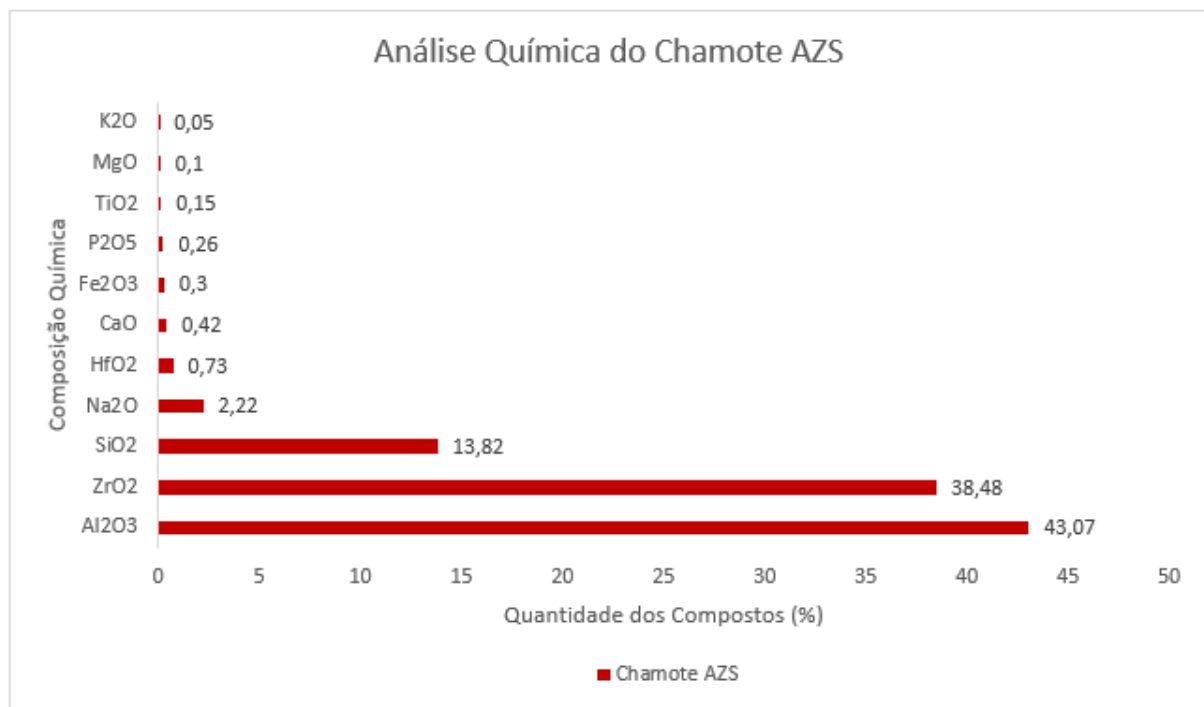


Figura 25: Análise química do chamote AZS.

Tabela 10: Porosidade das partículas de determinadas matérias primas substituídas e porosidade do chamote AZS introduzido no concreto.

Matérias Primas	Porosidade Aparente das Partículas (%)
Chamote AZS 4/10	3,14
Alo Mais grosseiro do concreto	6,19
Alo similar substituído	4,69

Analisando as fases e a composição química do chamote AZS, observa-se que além da presença de uma quantidade considerável de sílica, há também a presença de alguns óxidos contaminantes como por exemplo Na_2O , K_2O , Fe_2O_3 e CaO que podem contribuir para a formação de fases de baixo ponto de fusão e, conseqüentemente, a formação de fases líquidas em altas temperaturas. Além disso, também foi verificada a presença de fases como a Nepheline, sendo esta basicamente um feldspato alcalino, e a presença de uma grande quantidade de fase vítrea, cerca de 22,5%, o que corrobora para a ideia da presença da sílica aliada a estes outros compostos ser um fator limitante para as propriedades dos concretos.

Neste caso, devido ao tamanho das partículas dos chamotes AZS, só foi possível realizar a análise de porosidade aparente para o chamote AZS 4/10. Observa-se que diferente ao ocorrido para o chamote CT as partículas do chamote AZS 4/10 apresentam uma menor porosidade se comparada aos alos substituídos, porém é importante ressaltar que também estavam sendo introduzidas partículas mais finas do chamote AZS, visto a introdução de teores das granulometrias 10/35 e 35 MF. Sendo assim, pode-se considerar que estava-se aumentando a área superficial do concreto e, conseqüentemente, sua susceptibilidade ao desgaste frente ao ataque por gusa e escória.

No entanto para ter-se um entendimento melhor do impacto da adição deste chamote no concreto, também se realizou a análise em simulação termodinâmica através do software FactSage. Onde neste caso, como a composição química entre as amostras 10.1 e 10.2 eram muito similares, distinguindo-se apenas pela elevação de 1% no teor de alumina calcinada, o software não foi capaz de distinguir a diferença nesta fonte de matéria prima, visto que o impacto na composição química foi mínimo. Desta forma, considerou-se apenas uma formulação teste, para a simulação da tendência de formação das fases e comparação com o material original, onde

realizando esta comparação pode-se observar que a quantidade de fase líquida passou de 5% no material original para cerca de 9.85% na amostra teste, corroborando para as suspeitas em relação a maior quantidade de fases líquidas presentes no concreto.

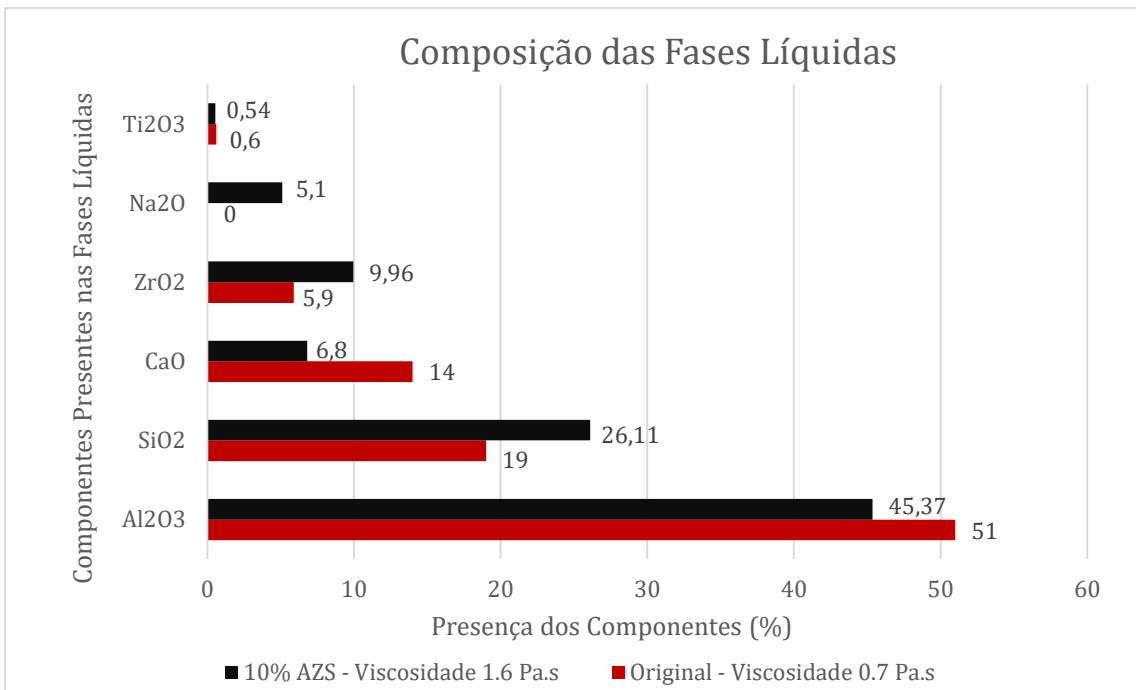


Figura 26: Composição das fases líquidas segundo o software FactSage na temperatura de 1550°C.

Assim, observa-se que apesar da maior viscosidade para a fase vítrea formada na amostra teste, sua quantidade é muito maior nesta amostra podendo prejudicar as propriedades do concreto. Além disso, como o suspeitado a presença de sílica é muito maior na composição do líquido da amostra teste, além deste também possuir a presença do componente alcalino Na₂O, que também contribui para a formação de fase de baixo ponto de fusão.

Sendo assim foi necessário pensar em novos ajustes, a fim de em ambos os casos de inserção dos chamotes, reduzir a presença da microsílca na formulação, visando a redução da quantidade de fase líquida formada no material, manter os teores do alo marrom mais grosseiro próximos aos teores do concreto original, visando elevar a resistência mecânica do material e reduzir sua área superficial suscetível ao desgaste e oxidação, além disso, também buscar matérias primas que pudessem auxiliar na obtenção de uma fluidez e empacotamento adequados, visto a intenção da redução da microsílca e obter uma presença maior de agregados na formulação.

4.2 REAJUSTES NA FORMULAÇÃO

Visando uma melhor adequação da formulação, devido a necessidade da redução da microsíllica e também o aumento do teor dos agregados mais grosseiros da formulação, para teores mais próximos ao teor original em ambos os casos, buscou-se analisar, através da análise de dados em Python, matérias primas que pudessem conferir melhores propriedades de fluidez ao concreto. Desta forma, foram analisados diversos lotes do concreto em questão, que foram produzidos com o passar dos anos e encontrou-se uma variação na formulação, onde com esta variação eram obtidos valores maiores de fluidez.

Por motivos de confidencialidade, não será possível apresentar os gráficos analisados em Python, mostrando os teores utilizados de cada matéria prima. No entanto, dentre todas as análises realizadas foram selecionadas as matérias primas que mais influenciaram nas propriedades de fluidez, onde dentre elas se destacaram a alumina calcinada, a microsíllica, o alo marrom 200 MF e o negro de fumo. Desta forma, para suprir a redução nos teores de microsíllica nas formulações, foram realizados ajustes nos teores de alumina calcinada, a substituição parcial de um dos alos originais pela inserção de certa porcentagem do alo 200 MF, assim com substituições parciais na fonte original de carbono para a inserção de certas porcentagens de negro de fumo, como será melhor descrito a seguir.

4.2.1 Adição de Chamote de Carro Torpedo

4.2.1.1 Otimização do Empacotamento

Analogamente ao realizado anteriormente, foi feito o mesmo procedimento para a construção das curvas de empacotamento, onde os alos marrons originais, cujas granulometrias se encontravam dentro ou próximas da distribuição granulométrica do chamote CT 4MF, foram substituídos parcialmente para que se pudesse realizar a inserção de 10% do chamote CT na formulação do concreto. Além disso, também procurou-se reduzir os teores de microsíllica para teores mais próximos ao do concreto original, realizando para isso, a inserção do alo marrom 200MF, de negro de fumo, o qual substituiu parcialmente a fonte original de carbono presente no concreto, e também variações na adição de alumina calcinada. Desta forma procurou-se estabelecer uma formulação padrão com base nas formulações

investigadas, com valores fixos do alo 200 MF, microsílica (adicionando apenas 50% a mais em relação ao original) e negro de fumo (substituindo em um terço a fonte original de carbono), realizando-se variação apenas nos teores de alumina calcinada, pois dentre todas as matérias primas das formulações investigadas, esta foi a matéria prima que dados os teores adicionados, poderia ser mais amplamente variada sem ocasionar decréscimos nas propriedades do concreto.

Assim, foram construídas diversas curvas de empacotamento, porém foram selecionadas somente três formulações para testes, formulações as quais resultaram em curvas próximas às curvas do concreto original, assim como propriedades adequadas de fluidez ao concreto. Desta forma as composições selecionadas foram:

Amostra 1 (CT1): Concreto c/ 10% Chamote CT

Amostra 2 (CT2): Concreto c/ 10% Chamote CT + 1% Alumina Calcinada

Amostra 3 (CT3): Concreto c/ 10% Chamote CT + 2% Alumina Calcinada

Tabela 11: Pontos de análise obtidos com as curvas de empacotamento do concreto original e com as formulações teste CT1, CT2 e CT3.

Pontos Analisados (µm)	Original (Passantes %)	Amostra CT1 (Passantes %)	Amostra CT2 (Passantes %)	Amostra CT3 (Passantes %)
1	2,36	2,80	2,88	2,97
10	14,48	14,79	15,57	16,34
100	34,92	35,24	36,01	36,74
1000	53,20	52,10	52,12	52,92

Tabela 12: Resultados de fluidez para o concreto original e para as formulações teste CT1, CT2 e CT3

10% de Chamote CT	Composição Original	Amostra CT1	Amostra CT2	Amostra CT3
Teor de água	5.8%	5.8%	5.8%	5.8%
Fluidez obtida	156 mm	170 mm	167 mm	171 mm
Intervalo de tempo de pega aceitável	70-120 min	70-120 min	70-120 min	70-120 min
Tempo de pega	75 min	90 min	90 min	70 min

Foram realizados novos ensaios de fluidez para o concreto original em conjunto com as novas formulações, para manter constante os mesmos lotes de matérias primas nas formulações, a fim de manter a sistematização dos procedimentos e evitar a introdução de mais variáveis às análises. Pode-se notar que apesar de manter-se o teor dos agregados mais grosseiros próximos aos teores do concreto original, as alterações realizadas puderam proporcionar resultados de empacotamento muito próximos aos obtidos com o concreto original e a fluidez obtida foi maior, o que pode contribuir também para um melhor empacotamento visto que as partículas do sistema podem se acomodar melhor.

Com isso, deu-se prosseguimento aos ensaios utilizando-se estas três formulações teste para a inserção de chamote CT.

4.2.1.2 Resultados dos Ensaios de Back-up

Analogamente ao realizado antes, foram realizados os ensaios de Resistência Mecânica a Compressão (MRC), Resistência Mecânica a Flexão (MRF), Porosidade Aparente (PA) e Densidade Aparente (DA), após secagem na estufa a 110°C e após a queima a 1450°C.

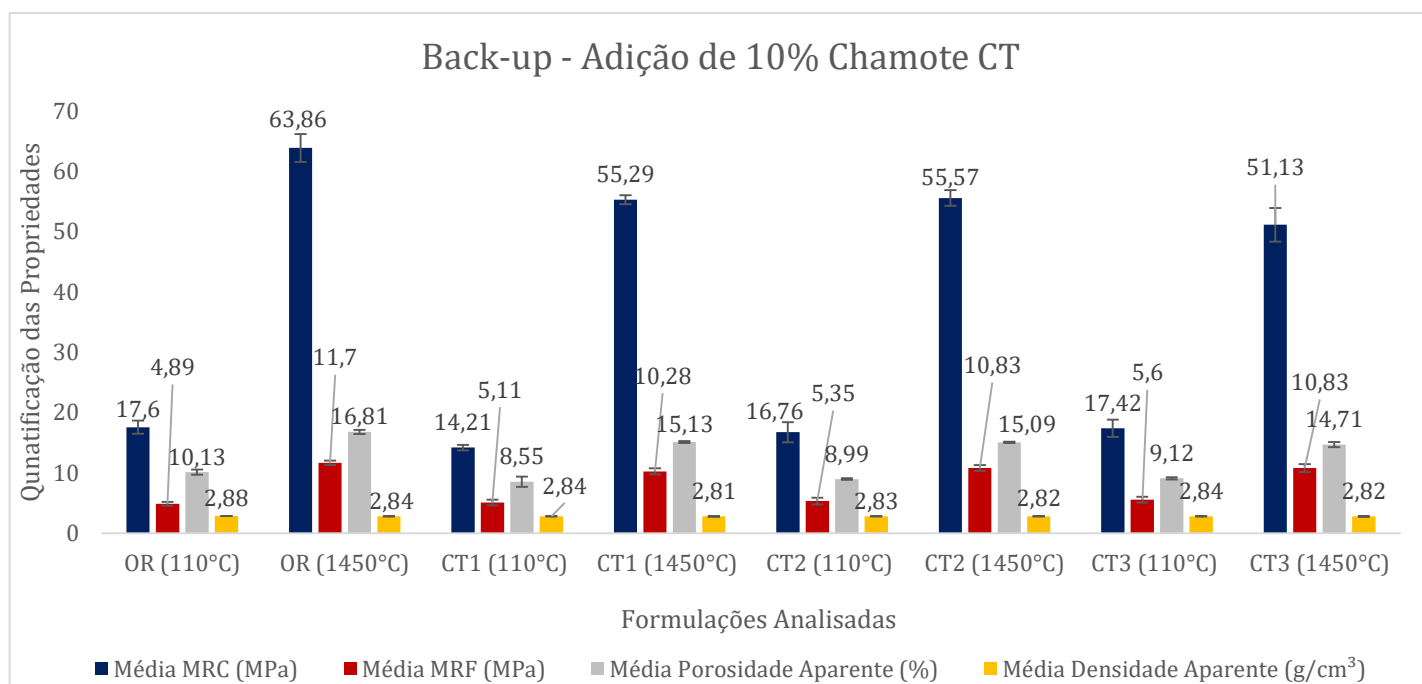


Figura 27: Resultados dos ensaios de Back-up para o concreto original (OR) e para as amostras teste CT1, CT2 e CT3, após secagem na estufa a 110°C e após a queima a 1450°C.

Analisando os resultados, observa-se que há queda na porosidade aparente em todas as amostras, mesmo para os corpos de prova que passaram somente pela secagem em estufa à 110°C, mostrando o efeito do estudo de empacotamento realizado. Analisando os resultados após a queima à 1450°C, pode-se notar uma redução sutil na porosidade com o aumento da alumina calcinada.

Apesar da queda nos níveis de porosidade do material com a crescente adição de alumina calcinada nas amostras CT1, CT2 e CT3 respectivamente, notou-se redução das resistências mecânicas a compressão em ambas as temperaturas analisadas, e a flexão após a queima a 1450°C. Isto pode ser atribuído à adição do negro de fumo, matéria prima cuja adição pode dificultar os processos de sinterização do material, o que também poderia explicar a ausência de uma redução mais efetiva na porosidade com o aumento contínuo da alumina calcinada, bem como um crescente reforço da matriz devido a uma maior sinterização. Porém, mesmo com a redução nas propriedades mecânicas, pode-se concluir que, no geral, os ajustes realizados atenderam aos seus objetivos devido à redução da porosidade aparente, o que sugere uma maior densidade de empacotamento do material.

4.2.1.3 Resistência Mecânica à Flexão à Quente, Oxidação e Corrosão

Também foram investigadas novamente as propriedades de Resistência Mecânica a Flexão a Quente (MRQ), oxidação e corrosão, visando analisar o comportamento das amostras em altas temperaturas, bem como suas resistências à oxidação e à corrosão de acordo com os novos ajustes realizados.

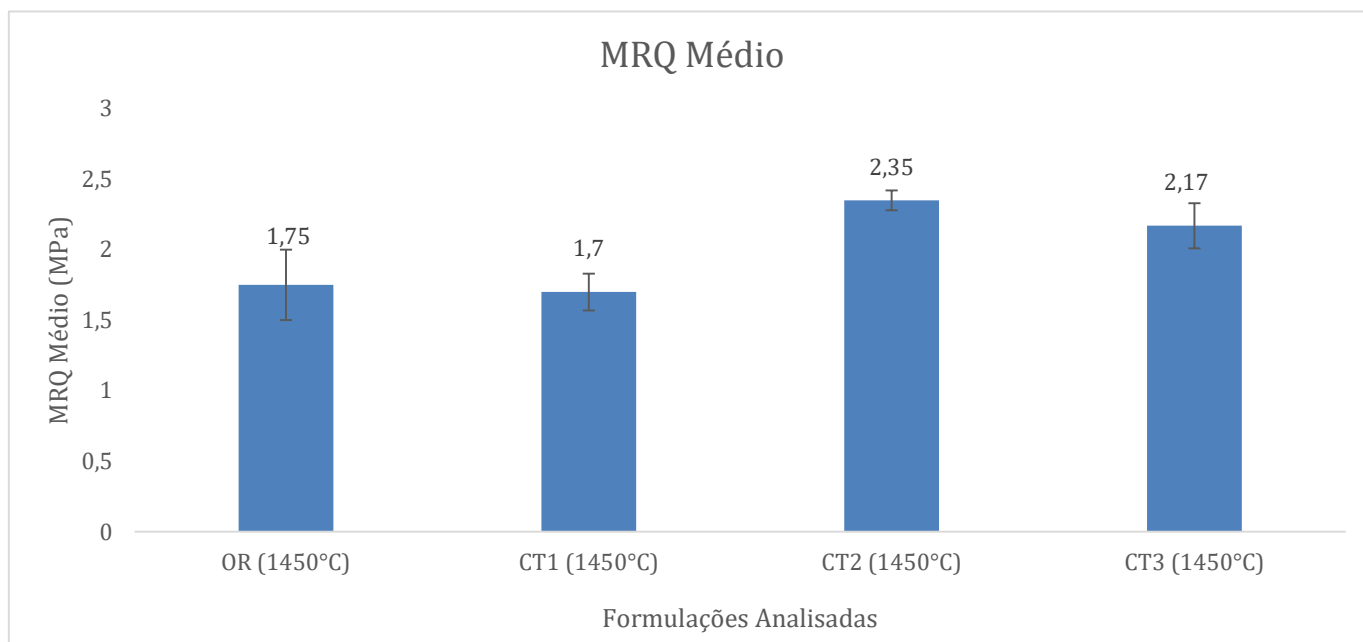


Figura 28: Resultados dos ensaios de MRQ realizados a 1450°C para o concreto original (OR) e para as amostras teste CT1, CT2 e CT3.

Observa-se que houve ganho nas propriedades de resistência mecânica a flexão à quente, o que sugere que as alterações realizadas para a redução da microsílca e, conseqüentemente, evitar a formação de uma maior quantidade de fase líquida obtiveram resultado. Além disso, como a única diferença entre as amostras se deu na adição crescente de alumina calcinada, percebe-se que mesmo apesar da queda nas propriedades de resistência mecânica vistas nos ensaios de back-up, que foram atribuídos a presença do negro de fumo como agente dificultador da sinterização, houve uma crescente resistência mecânica do material acompanhando à crescente adição de alumina calcinada, observando o efeito esperado do reforço da matriz devido à maior reatividade da alumina, que atua como agente de sinterização.

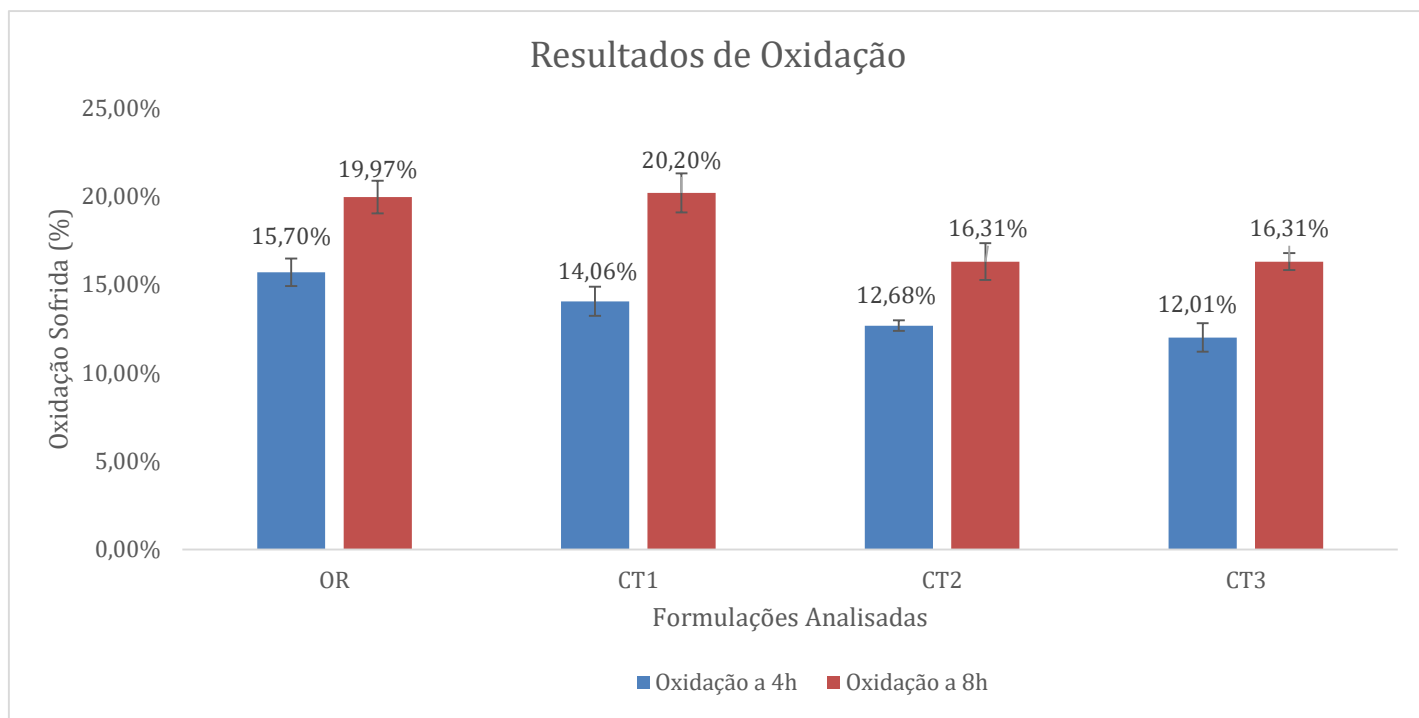


Figura 29: Resultados de Oxidação obtidos em ensaios à 1000°C durante 4h e 8h para o concreto original (OR) e para as amostras CT1, CT2 e CT3.

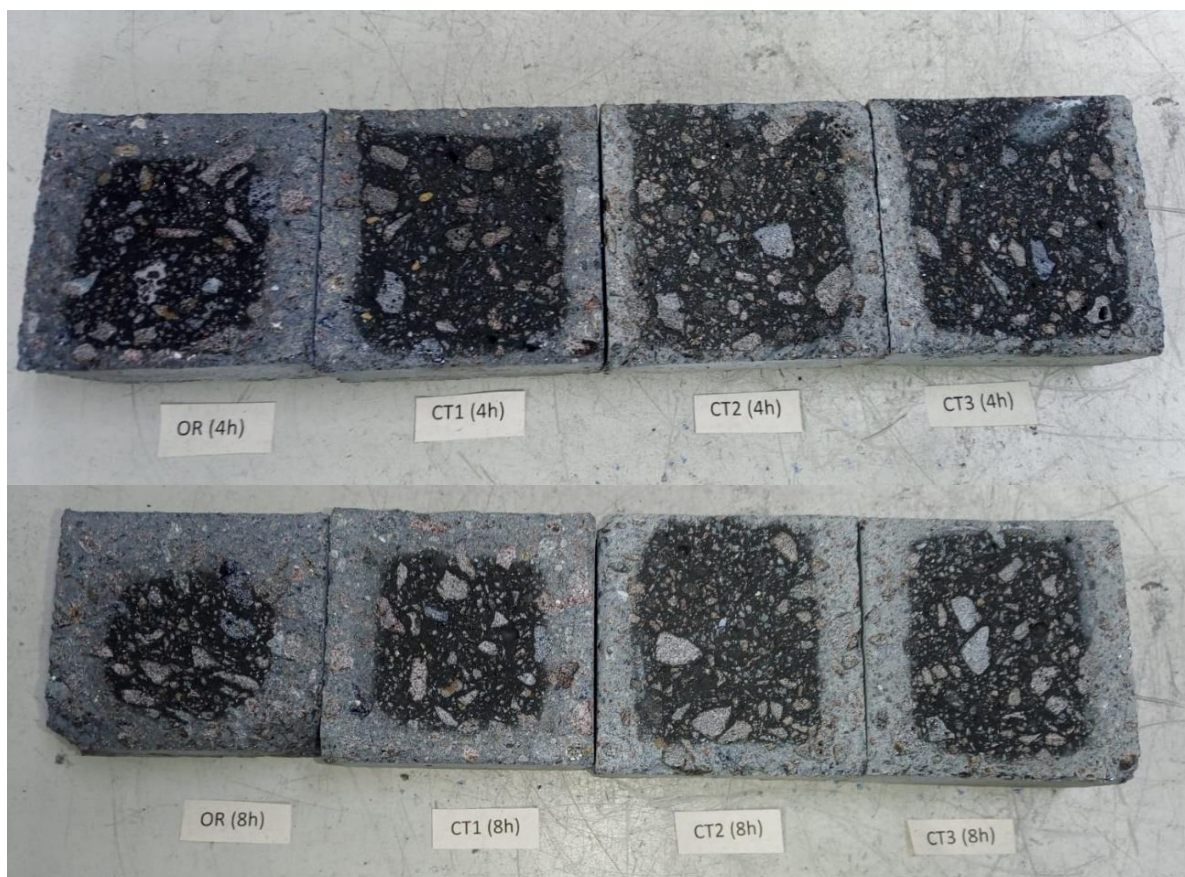


Figura 30: Fotos dos resultados de Oxidação obtidos em ensaios à 1000°C durante 4h e 8h para o concreto original (OR) e para as amostras CT1, CT2 e CT3.

Através da redução da porosidade aparente, obtida com os estudos de empacotamento, foi possível reduzir a superfície de contato para a oxidação, podendo-se concluir que houve a tendência da redução da porosidade com a elevação do teor da alumina calcinada, e assim o nível de oxidação praticamente se estabilizou para elevações entre 1% e 2% desta matéria prima. Além disso, existem outros dois fatores que podem contribuir para a redução da oxidação neste caso: sendo o primeiro, a inserção de uma fonte de carbono provinda do chamote CT, a qual em sua primeira aplicação foi exposta a vários ciclos térmicos, podendo contribuir para a obtenção de uma estrutura com melhores propriedades de resistência à oxidação; e o segundo é a inserção do negro de fumo no material, uma fonte de carbono mais pura e com menor presença de voláteis, se comparada à fonte de carbono original do concreto, o que pode resultar em um maior teor de carbono fixo no material e menor porosidade, devido à redução na saída dos voláteis, por conta da substituição parcial da fonte de carbono original.

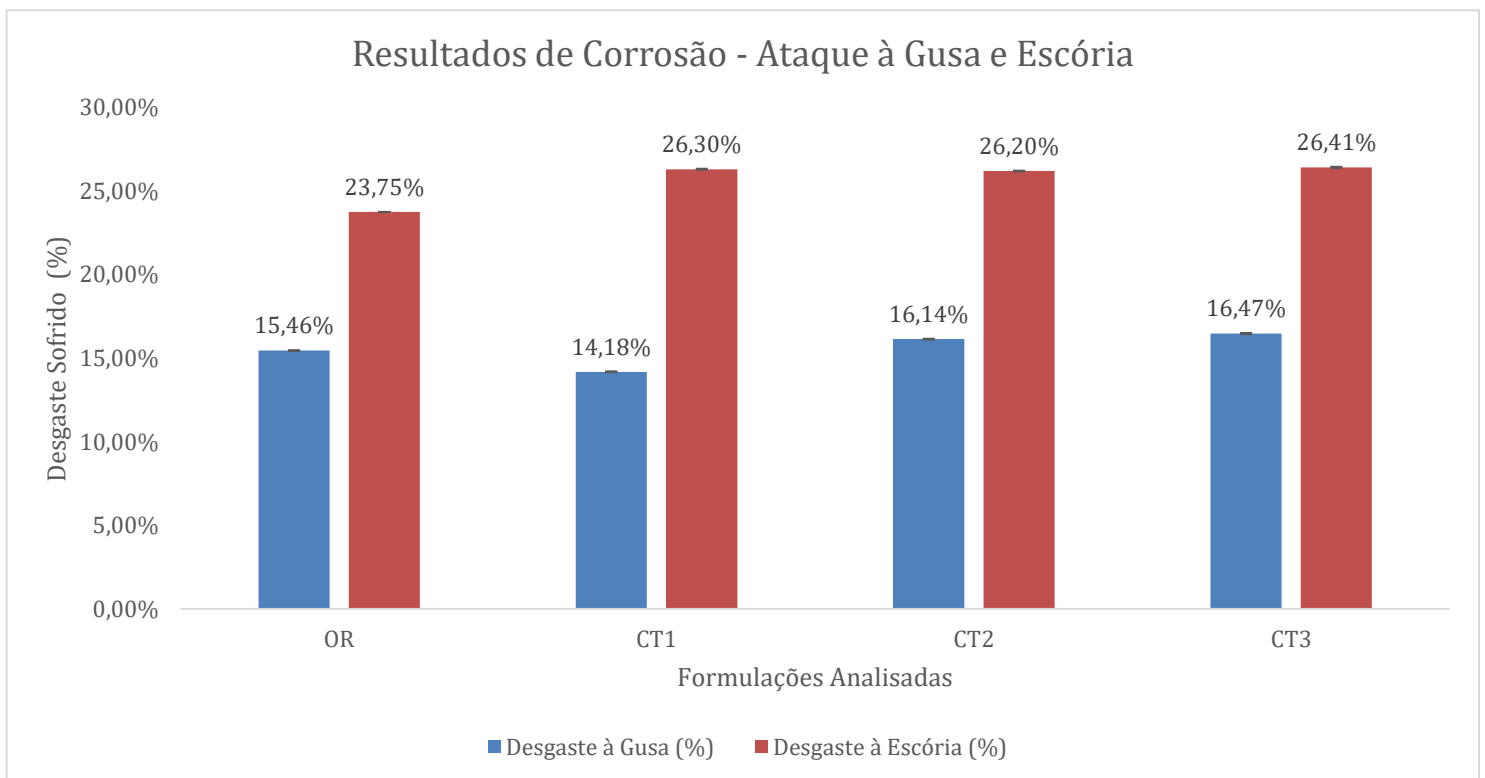


Figura 31: Resultados de desgaste ao ataque de gusa e escória, realizado entre 1500°C-1550°C, para o concreto original (OR) e para as amostras CT1, CT2 e CT3.

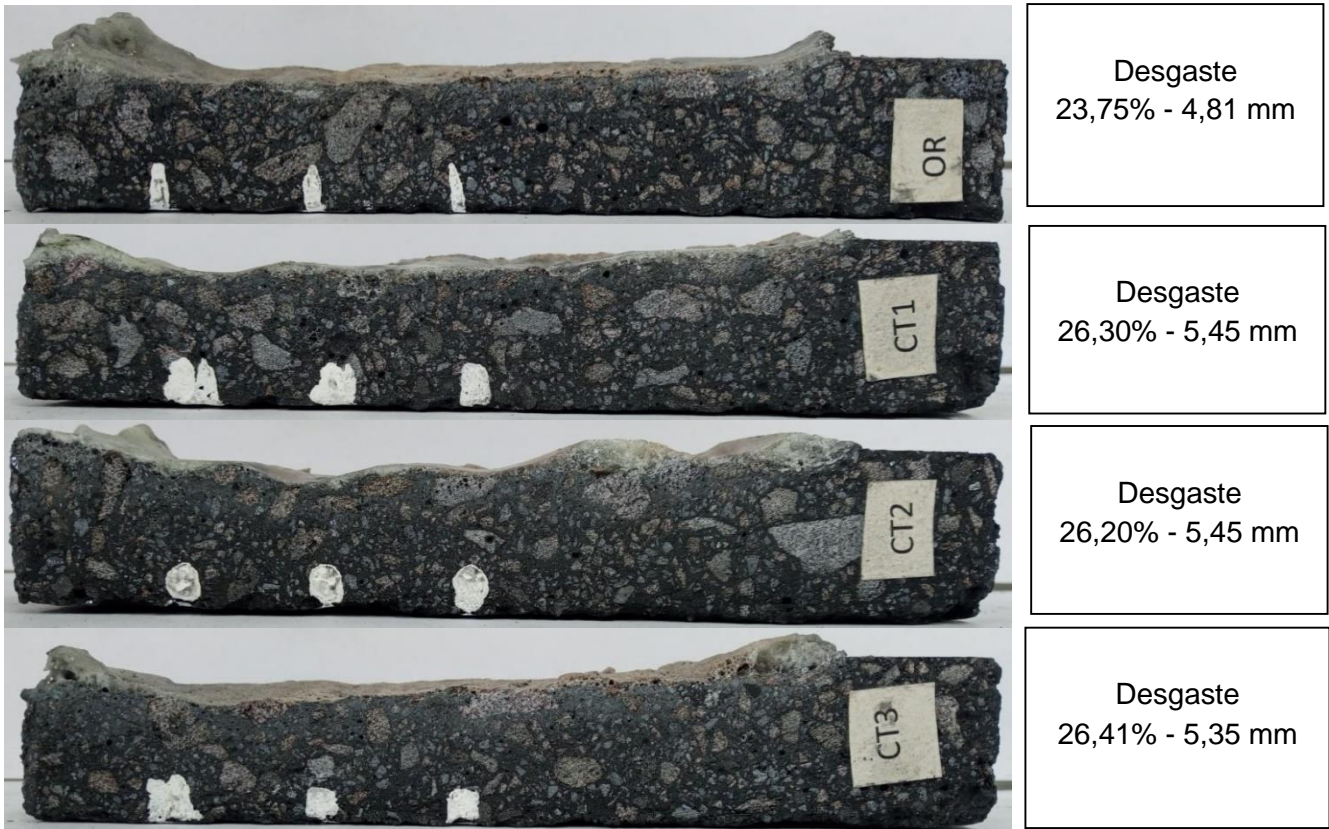


Figura 32: Fotos dos resultados de desgaste ao ataque de escória em relação à espessura original de cada peça.

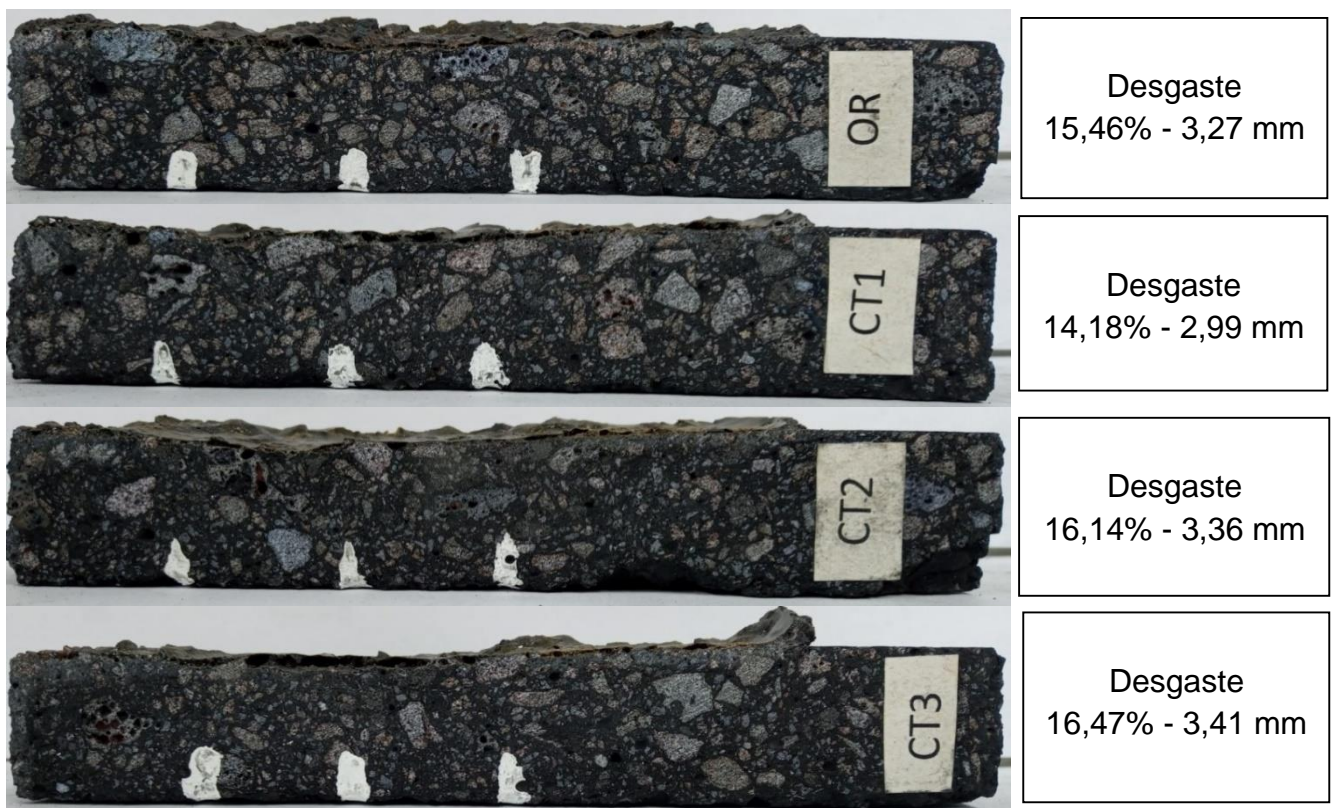


Figura 33: Fotos dos resultados de desgaste ao ataque de gusa em relação à espessura original de cada peça

Analisando os resultados acima, a tendência no desgaste à escória parece permanecer similar entre as amostras, mesmo com a tendência de oxidação do material, visto que a crescente redução da porosidade e da oxidação nas amostras CT1, CT2 e CT3, nesta ordem respectivamente, auxiliam em uma maior resistência ao desgaste por conta da redução da superfície de contato e da maior proteção contra a molhabilidade do material frente a escória (LUZ, 2010; EWAIS, 2004; NIU et al., 2002; PIVINSKII & US'YAROV, 2006). Comparando com os resultados obtidos no desgaste à gusa, percebe-se um comportamento similar de desgaste do material frente ao ataque, visto que a proteção contra a molhabilidade proporcionada pela presença do carbono é efetiva somente contra a escória (PANDOLFELLI & BITENCOURT, 2013). Desta forma, mesmo com a redução contínua da porosidade nas amostras e o reforço da matriz com o aumento da alumina calcinada, não foi possível proporcionar a redução esperada no desgaste à gusa, visto que o aumento do desgaste pareceu acompanhar o aumento da adição da alumina calcinada, talvez pelo aumento dos finos que tenha proporcionado o, também, aumento da região da matriz, cujo desgaste é mais pronunciado.

Considerando todos os resultados obtidos, pode-se constatar que apesar do desgaste sofrido com a escória, os ajustes realizados foram eficientes, conseguindo elevar a resistência mecânica a flexão a quente das amostras, otimizar sua resistência à oxidação e ainda proporcionar uma considerável redução no desgaste sofrido contra o ataque de gusa e escória, quando comparado com os resultados obtidos inicialmente, gerando resultados bem mais próximos aos do concreto original. Sendo assim, visando entender melhor os impactos causados com os novos ajustes realizados, também foram analisadas simulações termodinâmicas através do software FactSage, visando entender melhor as diferenças obtidas entre as amostras teste e o material original.

4.2.1.4 Análise utilizando FactSage

Após os resultados obtidos, investigou-se através do software FactSage a tendência na formação das fases dos concretos, com o objetivo de comparar as diferenças obtidas das amostras confeccionadas, para com o concreto original. Investigou-se e comparou-se, principalmente, o teor de fase líquida presente nos concretos, bem como sua temperatura de formação, viscosidade e composição.

Apesar do grande auxílio, o software não consegue identificar fatores como granulometrias e nem diferentes fontes de matérias primas, sendo assim, devido à grande similaridade em termos de composição química entre as amostras, o software não foi capaz de encontrar grandes divergências entre as três composições analisadas, CT1, CT2 e CT3. Desta forma, para efeito de comparação com o concreto original, foi utilizada a formulação da amostra CT3.

Devido a fatores de confidencialidade, as fases presentes no concreto original e também na amostra confeccionada, não poderão ser mostrados. Porém, notou-se que apesar da adição de 50% a mais de microsilica, bem como a contaminação de sílica presente no chamote, não houve a formação de uma maior quantidade de fase líquida no concreto contendo chamote CT. Além disso, observou-se quase o dobro da fase mulita presente no concreto contendo o chamote, o que corrobora para a hipótese de que a microsilica, adicionada em proporções adequadas, pode contribuir para a nucleação e crescimento dessa fase e, portanto, na maior tendência de formação mulita no concreto.

Além disso, a temperatura de formação da fase líquida na amostra teste foi praticamente a mesma temperatura da formação da fase líquida no concreto original, mostrando a eficiência dos ajustes realizados para a adição do chamote CT.

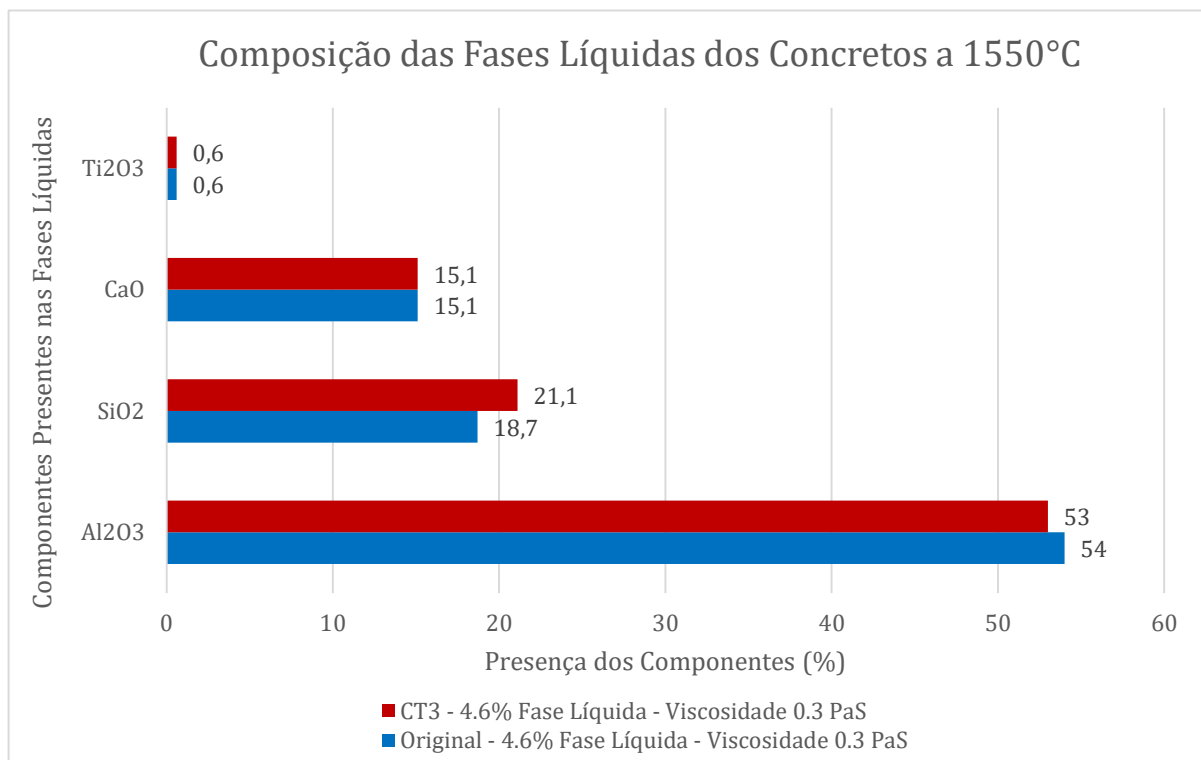


Figura 34: Composição da fase líquida do concreto original e da amostra teste, segundo análise do software FactSage a 1550°C.

Analisando a composição das fases líquidas presentes no concreto original e no concreto da formulação CT3, verifica-se a grande similaridade química entre as fases líquidas formadas, o que por sua vez justifica a grande similaridade nas quantidades de fases líquidas formadas em cada concreto, que foi de 4.6%, assim como a sua temperatura de formação e viscosidade. Esta maior similaridade obtida para com o concreto original, também corrobora para os melhores resultados obtidos com os ataques a gusa e a escória, onde aliado aos resultados de porosidade e oxidação, foi possível obter desgastes muito mais próximos aos sofridos pelo concreto original.

4.2.2 Adição de Chamote AZS

4.2.2.1 Otimização do Empacotamento

Analogamente ao realizado antes, foi feito o mesmo procedimento para a construção das curvas de empacotamento, onde os alos marrons originais, cujas granulometrias se encontravam dentro ou próximas das distribuições granulométricas dos chamotes AZS 4/10 e 10/35, foram substituídos parcialmente para que se pudesse realizar a inserção de 10% do chamote AZS na formulação do concreto. Nestes novos ajustes, optou-se por não utilizar o chamote 35 MF, pois por ser um chamote de granulometria mais fina e por possuir uma quantidade considerável de sílica e compostos alcalinos em sua composição, sua presença poderia afetar de forma negativa o desempenho em altas temperaturas, devido a sua maior reatividade quando comparado às outras granulometrias de chamote.

Além disso, também procurou-se reduzir os teores de microsíllica para teores mais próximos ao do concreto original e até inferiores, realizando para isso, a inserção das mesmas matérias primas utilizadas para o caso do chamote CT: o alo marrom 200MF, variações na adição do negro de fumo, o qual substituiu parcialmente a fonte original de carbono presente no concreto, e também realizando a mesma elevação no teor da alumina calcinada feita anteriormente nos primeiros ajustes. Desta forma, procurou-se estabelecer uma formulação padrão com base nas formulações investigadas, com valores fixos do alo 200 MF e alumina calcinada, porém variando-se os teores de microsíllica (adicionando teores iguais à formulação original e também 25% menores) e negro de fumo (substituindo em um sexto e um

terço a fonte original de carbono), além de manter o teor do alo mais grosseiro próximo ao teor original do concreto.

Assim foram construídas diversas curvas de empacotamento, porém foram selecionadas somente três formulações para testes, formulações as quais resultaram em curvas próximas às curvas do concreto original, assim como propriedades adequadas de fluidez ao concreto. Desta forma as composições selecionadas foram:

Amostra 1 (AZS1): Concreto c/ 10% Chamote AZS + Teor Original de microsíllica;

Amostra 2 (AZS2): Concreto c/ 10% Chamote AZS + 1/6 Negro de Fumo + Redução de 25% na microsíllica;

Amostra 3 (AZS3): Concreto c/ 10% Chamote AZS + 1/3 Negro de Fumo + Redução de 25% na microsíllica;

Tabela 13: Pontos de análise obtidos com as curvas de empacotamento do concreto original e com as formulações teste AZS1, AZS2 e AZS3.

Pontos Analisados (µm)	Original (Passantes %)	Amostra AZS1 (Passantes %)	Amostra AZS2 (Passantes %)	Amostra AZS3 (Passantes %)
1	2,36	2,25	2,15	2,26
10	14,48	14,31	14,25	14,60
100	34,92	38,80	38,89	39,29
1000	53,20	54,36	54,96	55,90

Tabela 14: Resultados de fluidez para o concreto original e para as formulações teste AZS1, AZS2 e AZS3

10% de chamote AZS	Composição Original	Amostra AZS1	Amostra AZS2	Amostra AZS3
Teor de água	5.8%	5.8%	5.8%	5.8%
Fluidez obtida	156 mm	156 mm	157 mm	169 mm
Intervalo de tempo de pega aceitável	70-120 min	70-120 min	70-120 min	70-120 min
Tempo de pega	75	50	65	90

Verificou-se assim, que mesmo com a redução de 25% no teor de microsilica foi possível obter propriedades semelhantes e superiores de fluidez com o uso do negro de fumo, que apesar de ser uma matéria prima fonte de carbono e, portanto, proporcionar baixa molhabilidade, o que poderia comprometer as propriedades de fluidez, é uma matéria prima de granulometria fina e de partículas esféricas, o que em suma contribui bastante para a obtenção de boas propriedades de fluidez.

4.2.2.2 Resultados dos Ensaios de Back-up

Analogamente ao realizado antes, foram realizados os ensaios de Resistência Mecânica a Compressão (MRC), Resistência Mecânica a Flexão (MRF), Porosidade Aparente (PA) e Densidade Aparente (DA) após secagem na estufa a 110°C e após a queima a 1450°C.

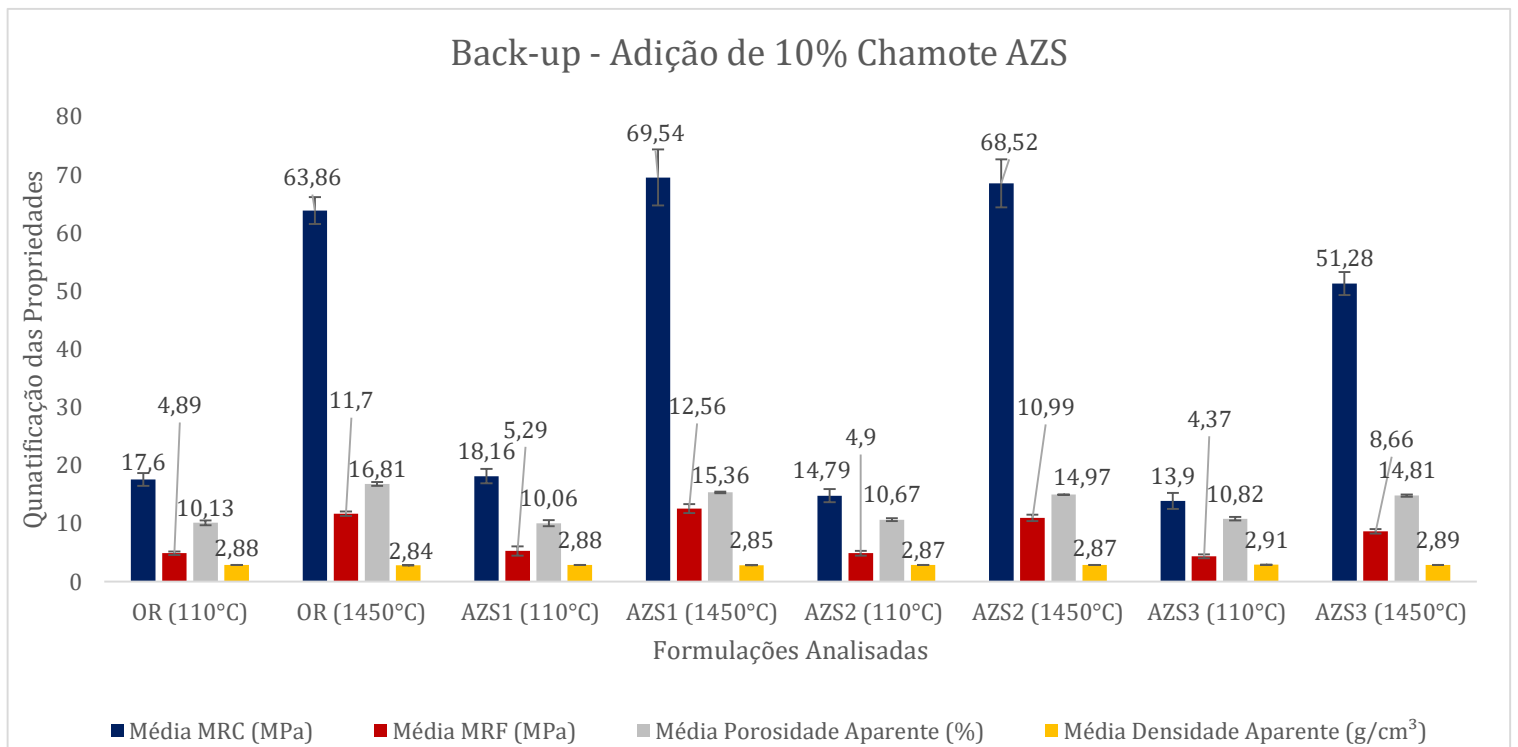


Figura 35: Resultados dos ensaios de Back-up para o concreto original (OR) e para as amostras teste AZS1, AZS2 e AZS3, após estufa a 110°C e queima a 1450°C.

Apesar das curvas de empacotamento semelhantes e também das boas propriedades de fluidez obtidas com as amostras em análise, notou-se que as porosidades aparentes obtidas com os corpos de prova após a secagem na estufa, se mostraram levemente superiores, porém muito próximas à porosidade do concreto

original. Apesar disso, os resultados de porosidade aparente para os corpos de prova após a queima, mostraram sofrer progressiva redução mesmo apesar da redução da microsílca, componente que poderia gerar a formação de fase líquida e preencher os poros, ocasionando em uma maior sinterização do material. No entanto, há de se considerar que o crescente emprego do negro de fumo, por ser uma fonte de carbono mais pura e com menor liberação de voláteis, se comparada a original empregada, pode ter contribuído para a redução da porosidade durante o aquecimento, visto que com sua crescente adição o nível de voláteis liberados possivelmente passou a diminuir e, com isso, tem-se a tendência em obter uma redução na porosidade do material.

Além disso notou-se, como no caso da adição do chamote de carro torpedo, que a crescente adição de negro de fumo culmina em enfraquecer a matriz do material, reduzindo assim principalmente sua resistência mecânica a compressão.

4.2.2.3 Resistência Mecânica à Flexão à Quente, Oxidação e Corrosão

Também foram investigadas novamente as propriedades de Resistência Mecânica a Flexão a Quente (MRQ), oxidação e corrosão, visando analisar o comportamento das amostras em altas temperaturas, bem como suas resistências à oxidação e à corrosão de acordo com os novos ajustes realizados.

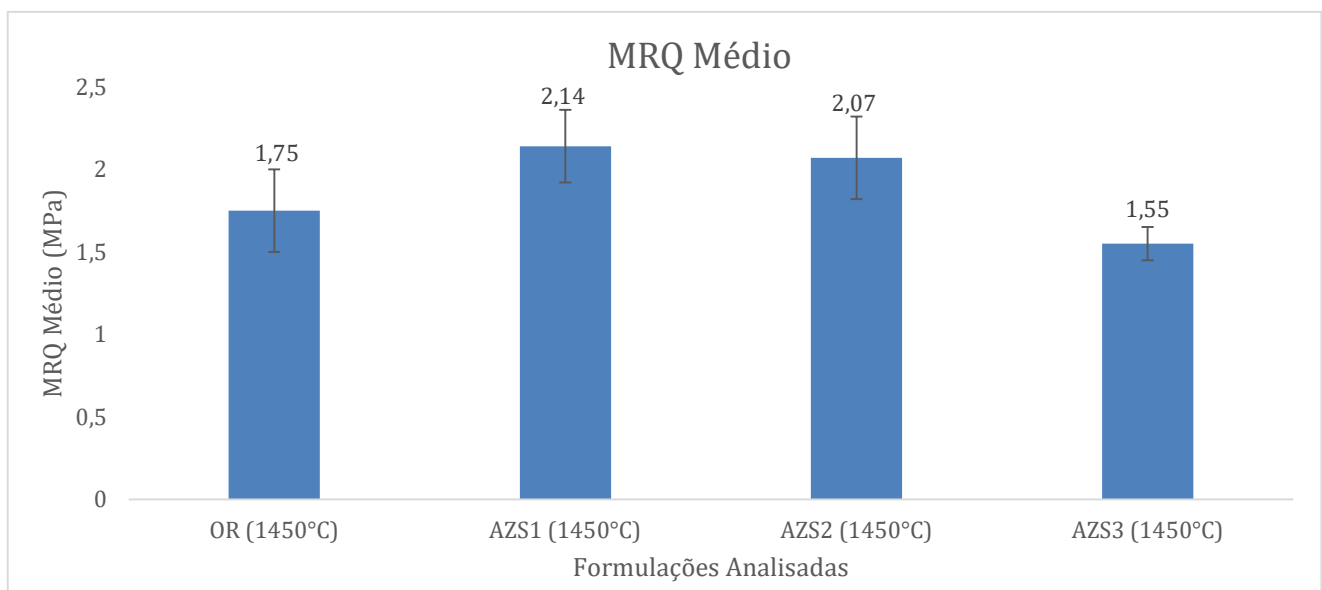


Figura 36: Resultados dos ensaios de MRQ, realizados a 1450°C, para o concreto original (OR) e para as amostras teste AZS1, AZS2 e AZS3.

Nota-se que com o aumento em 1% da alumina calcinada, foi possível obter resultados otimizados em relação ao concreto original, porém como analisado nos resultados de back-up, a crescente adição de negro de fumo acaba por enfraquecer a matriz e, desta forma, causar certa redução nas propriedades de resistência mecânica do material, mesmo com a redução dos níveis de porosidade após a queima. Aliado a isso, também houve a redução no teor de microsílca adicionada, matéria prima de alta reatividade, que apesar de poder contribuir para a formação de fases líquidas no material, também pode contribuir para a formação da fase refratária mulita, em temperaturas acima de 1100°C. Sendo assim, apesar de terem sido obtidos resultados promissores e, em sua maioria, superiores aos resultados do concreto original, este conjunto de fatores pode ter contribuído para a redução das propriedades de resistência mecânica a flexão a quente nas amostras AZS1, AZS2 e AZS3 respectivamente.

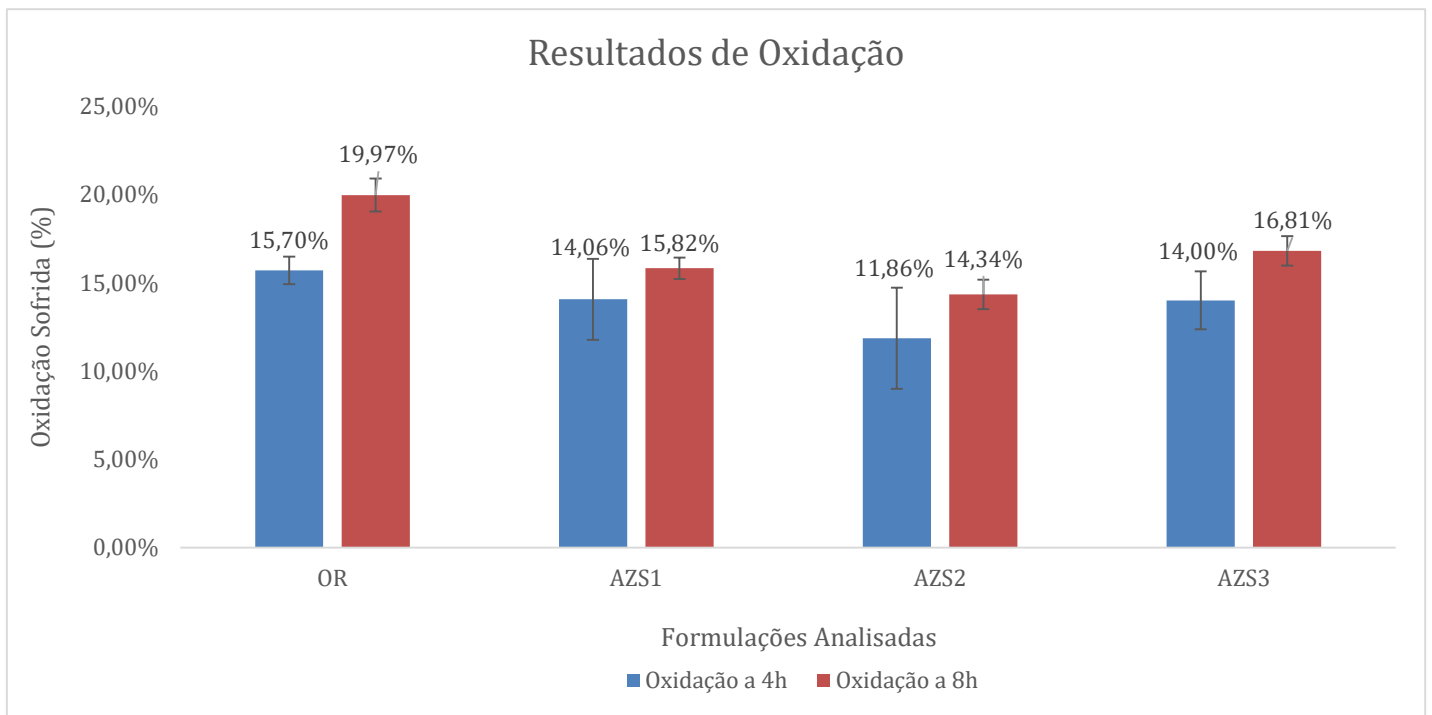


Figura 37: Resultados de Oxidação obtidos em ensaios à 1000°C durante 4h e 8h para o concreto original (OR) e para as amostras AZS1, AZS2 e CAZS3.

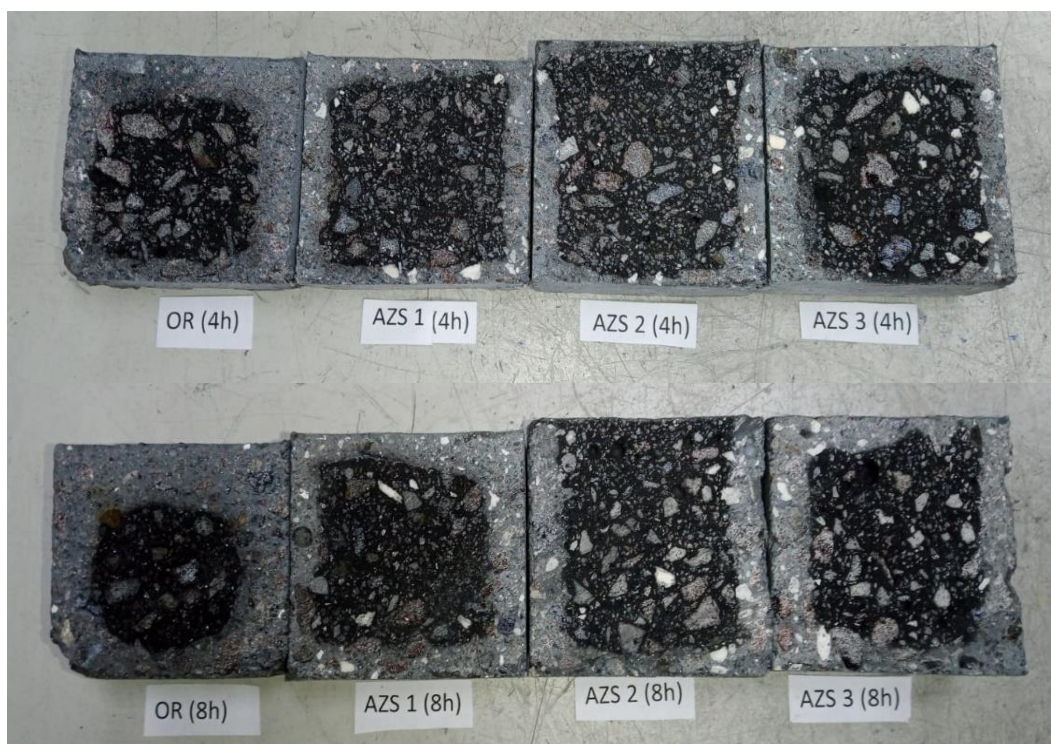


Figura 38: Foto dos resultados de oxidação obtidos em ensaios à 1000°C durante 4h e 8h para o concreto original (OR) e para as amostras AZS1, AZS2 e CAZS3.

Analisando os resultados obtidos, observa-se que mesmo sem a adição do negro de fumo foi possível a redução dos níveis de oxidação à níveis inferiores aos sofridos pelo concreto original, revelando que a redução nos níveis de porosidade do material teve grande relevância neste contexto. No entanto, a combinação da redução de porosidade aparente com a substituição parcial da fonte original de carbono pelo negro de fumo na amostra AZS2, se mostrou a mais eficaz contra o processo de oxidação, onde apesar de não ser a amostra com a maior redução de porosidade após a queima, foi a que resultou na maior resistência à oxidação. Outra observação realizada, foi que mesmo com a maior redução de porosidade e maior adição de negro de fumo, a oxidação da amostra AZS3 voltou a crescer, revelando que existe um ponto ótimo da adição de negro de fumo para a obtenção de uma resistência à oxidação otimizada, fato que não pode ser observado nas amostras de chamote CT, devido ao fato da concentração de negro de fumo ter sido mantida constante.

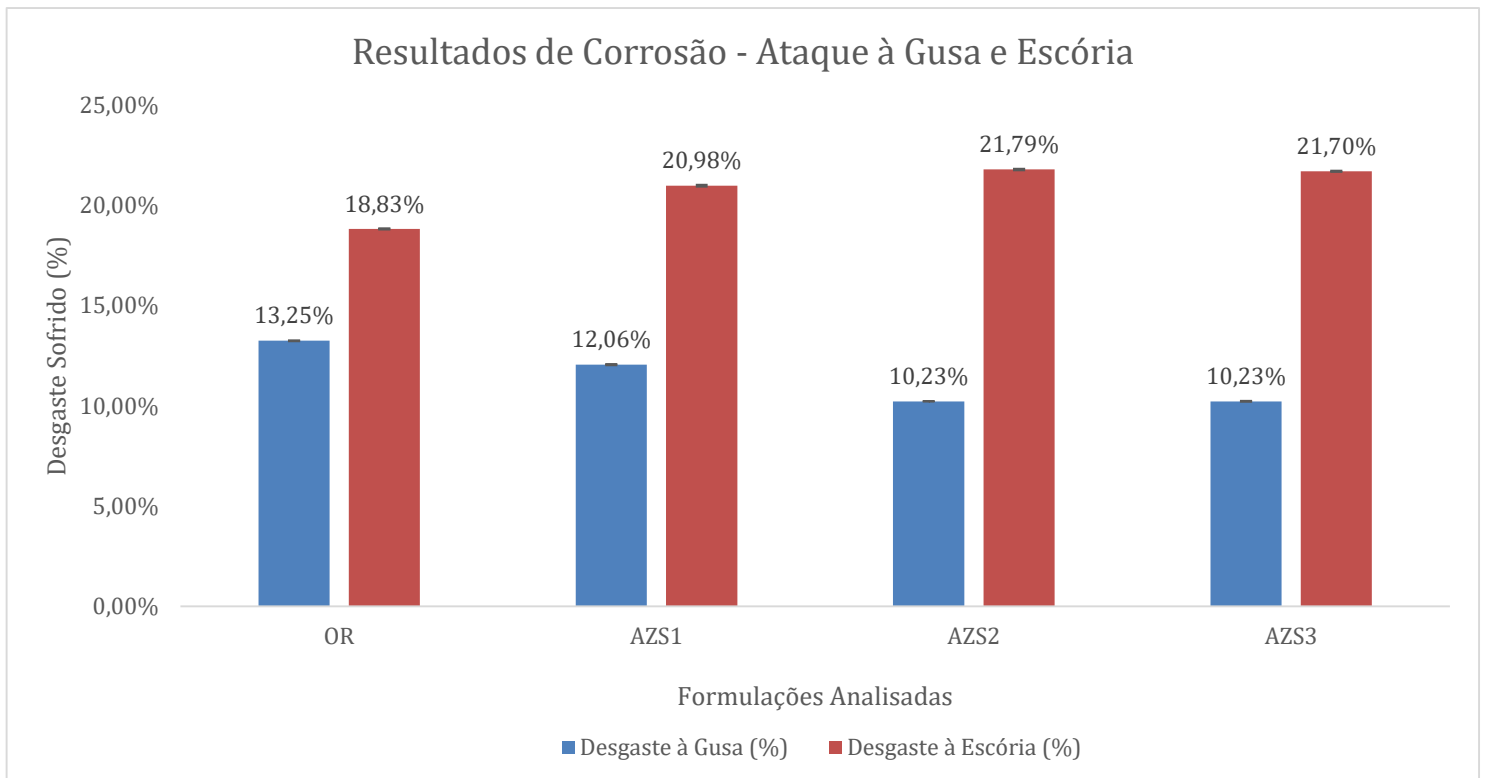


Figura 39: Resultados de desgaste ao ataque de gusa e escória, realizados entre 1500°C e 1550°C, para o concreto original (OR) e para as amostras AZS1, AZS2 e AZS3.

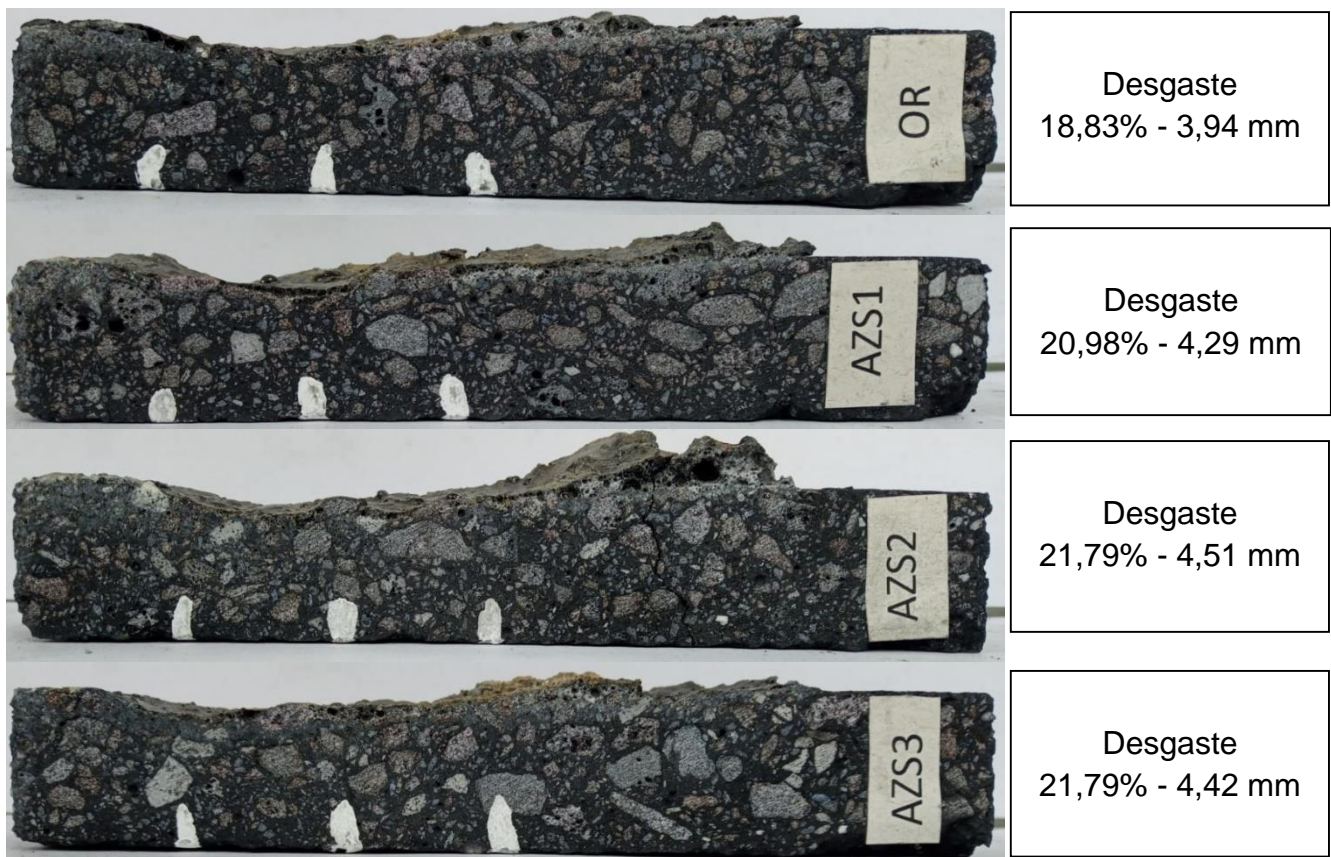


Figura 40: Fotos dos resultados de desgaste ao ataque de escória em relação à espessura original de cada peça.

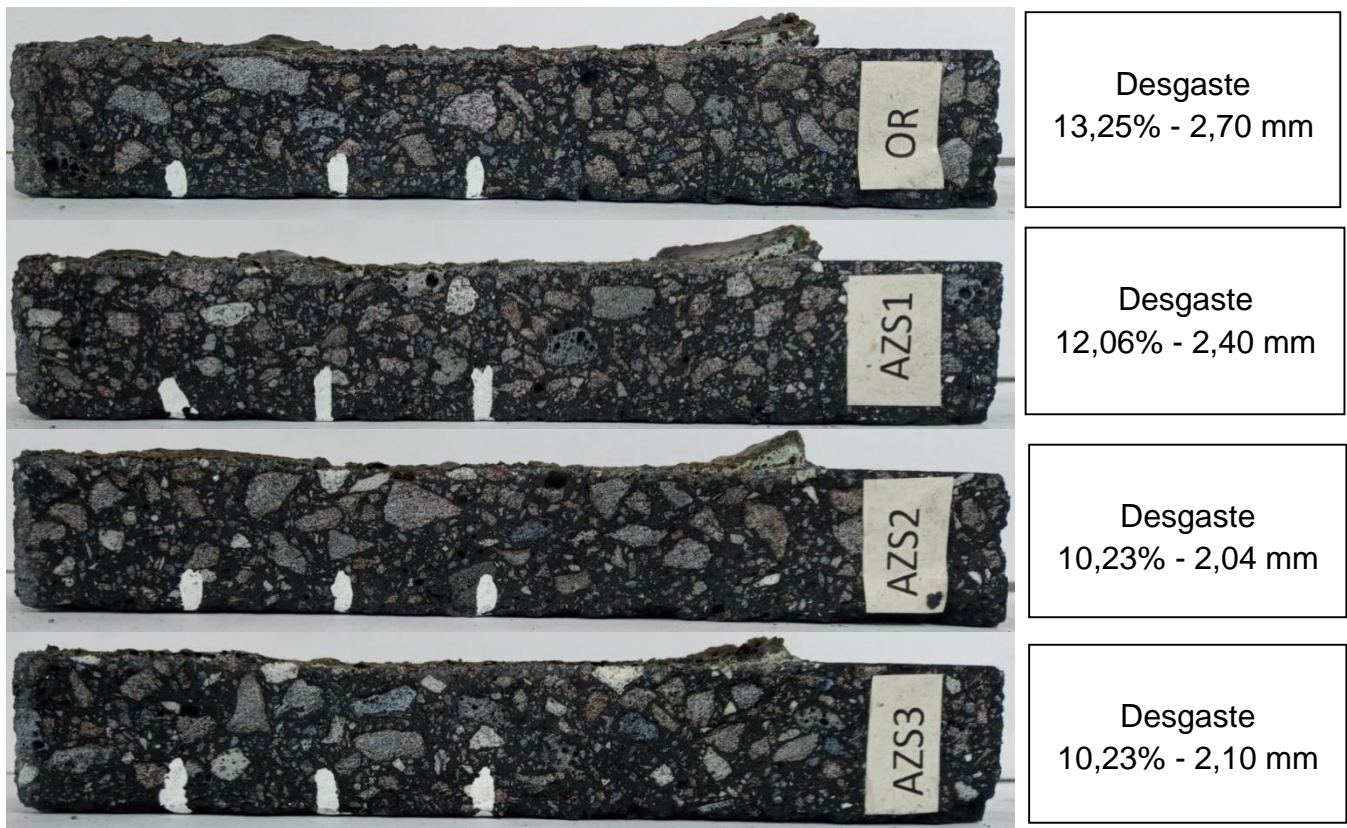


Figura 41: Fotos dos resultados de desgaste ao ataque de gusa em relação à espessura original de cada peça

Apesar da presença do carbono ser mais eficiente contra a molhabilidade da escória, notou-se que o desgaste sofrido pela escória permaneceu próximo entre as amostras, porém nas amostras com adição de negro de fumo e redução de microsilica, o desgaste tendeu a ser levemente maior, apesar da maior resistência à oxidação obtida com estas amostras e a menor porosidade. Isso mostra que a crescente adição do negro de fumo pode ter propiciado uma proteção inferior contra a molhabilidade, se comparado com a fonte de carbono original do concreto.

Analisando os desgastes sofridos com o ataque de gusa, notou-se resultados promissores, obtendo-se desgastes inferiores aos obtidos para com o concreto original, sendo os desgastes das amostras AZS2 e AZS3 ligeiramente inferiores, visto que seus níveis de porosidade também se mostraram inferiores, o que contribui para a redução da superfície de contato ao ataque de gusa.

Considerando todos estes fatores e comparando-se os resultados atuais com os obtidos inicialmente, pode-se notar a redução nos desgastes sofridos pelos concretos, concluindo-se que as alterações realizadas foram eficazes e auxiliaram na obtenção de propriedades otimizadas.

4.2.2.4 Análise utilizando FactSage

Analogamente ao realizado para o concreto com chamote CT, investigou-se através do software FactSage a tendência na formação das fases dos concretos, com o objetivo de comparar as diferenças obtidas das amostras confeccionadas, para com o concreto original. Investigou-se e comparou-se, principalmente, o teor de fase líquida presente nos concretos, bem como sua temperatura de formação, viscosidade e composição.

Apesar do grande auxílio, para o caso das amostras contendo chamote AZS, o software também não foi capaz de encontrar grandes divergências entre as três composições analisadas, AZS1, AZS2 e AZS3. Desta forma, para efeito de comparação com o concreto original, foi utilizada a formulação da amostra AZS3.

Devido a fatores de confidencialidade, as fases presentes no concreto original e também na amostra confeccionada, não poderão ser mostrados. Porém, notou-se que com a redução na adição de microsíllica o teor da fase mulita, presente na amostra AZS3, também sofreu ligeira redução. Fato que também corroborou para a hipótese de que a adição correta e adequada de microsíllica pode contribuir para a formação da fase mulita.

Apesar da redução na microsíllica adicionada, houve aumento no teor da fase líquida presente na amostra, se comparado com o concreto original, onde o teor de fase líquida no concreto original foi de 4.6% e na amostra AZS3 a fase líquida se encontrou em 9.2%.

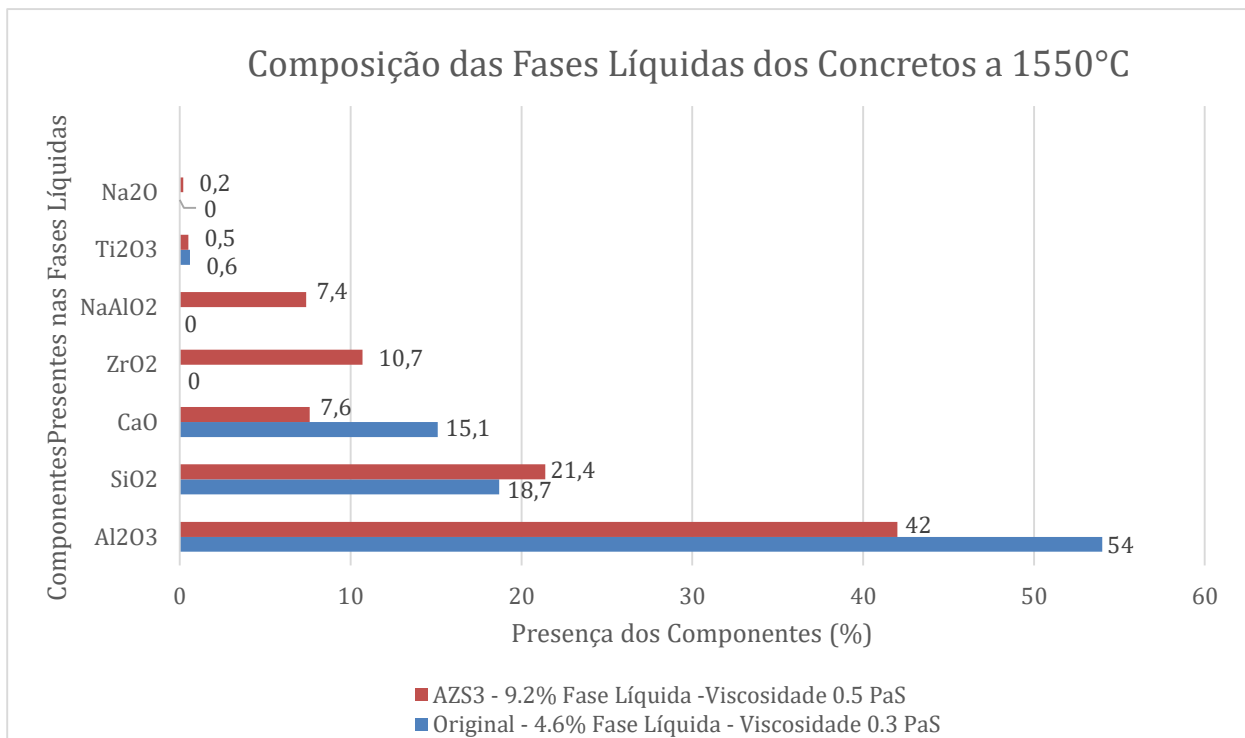


Figura 42: Composição das fases líquidas segundo análise do software FactSage a 1550°C.

Analisando a composição da fase líquida, obtida através do software FactSage, observa-se que a fase líquida contém um teor próximo de sílica se comparado ao concreto original. No entanto, também contém compostos alcalinos contendo sódio, que são compostos de baixo ponto de fusão e, por isso, contribuem para a formação de uma maior quantidade de fase líquida no material, mesmo com a redução da adição de microsílica.

Assim, a presença destes compostos contribui para a formação de uma maior quantidade de fase líquida no material, assim como sua formação em temperaturas inferiores à temperatura de formação da fase líquida no concreto original. Sendo que no concreto original, a temperatura de formação de fase líquida verificada foi em 1275°C e no concreto com adição de chamote AZS, a temperatura verificada foi 1157°C.

No entanto, apesar da maior formação de fase líquida, com os novos ajustes foi possível a obtenção de desgastes mais próximos ao desgaste sofrido com o concreto original, o que mostra a eficiência e otimização das propriedades obtidas para o concreto com a adição de 10% do chamote AZS.

5 CONCLUSÕES

Assim, pode-se concluir que a aplicação de um estudo de empacotamento na adição de ambos os materiais recuperados em concretos, foi de extrema importância para a maior densificação do material e, conseqüentemente, para a otimização de suas propriedades, a ponto de se obter propriedades similares e, até mesmo, otimizadas em relação ao concreto original. Aliado a isto, outro fator de grande importância foi a análise de matérias primas alternativas para a obtenção de propriedades de fluidez adequadas, visto a grande queda de fluidez obtida com a adição do chamote AZS e, principalmente, com a adição do chamote CT.

A inserção dessas matérias primas auxiliou na obtenção de um melhor empacotamento e fluidez, o que possibilitou a redução na adição de microsilica aos concretos e contribuiu para redução da quantidade de fases líquidas formadas em altas temperaturas, fator que comprovou ser de grande impacto nas propriedades dos concretos. Desta forma, foi possível a redução do desgaste dos materiais e obtenção de propriedades equiparáveis às do concreto original.

Através das modificações realizadas com a adição dos materiais recuperados foi possível:

- Redução de até 2% em relação a porosidade aparente do concreto em ambos os casos;

- Obtenção de resistências mecânicas a flexão à quente, próximas e, até mesmo, superiores às obtidas com o material original.

- Otimização nas propriedades de resistência à oxidação, obtendo níveis de oxidação entre 3.6% e 5.6% inferiores ao material original;

- Desgastes ao ataque de gusa e escória relativamente próximos aos obtidos com o material original. Onde com a adição do chamote CT, foram obtidos níveis de desgaste à gusa similares aos sofridos pelo material original, enquanto os desgastes sofridos com o ataque à escória foram somente cerca de 3% (cerca de 0.6 mm) superiores aos sofridos pelo concreto original.

- Analisando os resultados de ataque à gusa e escória obtidos para o material com adições de chamote AZS, pode-se concluir que os desgastes sofridos à gusa foram cerca de 1-3% inferiores aos do material original (cerca de 0.3 - 0.6 mm), enquanto os desgastes sofridos com o ataque à escória foram de cerca de 2-3%

superiores (cerca de 0.4 – 0.7 mm).

Analisando todos os ganhos em propriedades que foram possíveis, ao realizar o adequado estudo de empacotamento para a elevação no teor dos materiais recuperados dentro do concreto refratário, conclui-se que foi possível realizar a adição de 10% de chamote de carro torpedo, assim como a adição de 10% de chamote AZS, sem causar perdas consideráveis nas propriedades do concreto analisado.

Sendo assim, isto mostra o grande potencial que pode ser alcançado com a reutilização de materiais refratários em aplicações para o meio refratário, representando um enorme ganho em termos ambientais, reduzindo a emissão de carbono, poupando energia e matérias primas naturais, bem como ganhos econômicos.

6 REFERÊNCIAS

- [1] LEAL, J.F.C. **Avaliação dos Efeitos da Adição de Agregados Reciclados de Al₂O₃-SiC-C e Al₂O₃-ZrO₂-C em Concretos Refratários**. 2020. 123 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.
- [2] HORCKMANS, L.; NIELSEN, P.; DIERCKX, P.; DUCASTEL, A. Recycling of refractory bricks used in basic steelmaking: A review. **Resources, Conservation & Recycling**, n. 140, p. 297-304, 2019.
- [3] SUGITA, K. Historical overview of refractory technology in the steel industry. **Nippon Steel Tech. Report**, n. 98, p. 8-17, 2008.
- [4] Dominguez, M.I., Romero-Sarria, F., Centeno, M.A., Odriozola, J.A. Physicochemical characterization and use of wastes from stainless steel mill. **Environ.Prog. Sustain. Energy**, vol. 29, p. 471–480, 2010.
- [5] Koros, P.J. Dusts, scale, slags, sludges... not wastes, but sources of profit. **Metall.Mater. Trans. B**. v. 34 (6), p. 769–779, 2003.
- [6] Nakamura, Y., Hirai, N., Tsutsui, Y., Uchinokura, K., Tamura, S.-I. Recycling of refractories in the steel industry. **Indust. Ceram.** v. 19, p. 111–114, 1999.
- [7] HANAGIRI, S.; MATSUI, T.; SAKAKI, S.; MATSUDA T.; NAKAGAWA H.; SHIMPO, A.; Recent improvement of recycling technology for refractories. **Technical Report Nippon Steel Corporation**, n. 98, p. 93-98, 2008.
- [8] LOBATO, E. **Desenvolvimento de estudos para elaboração do plano duodecenal (2010-2030) de geologia, mineração e transformação mineral**. Projeto de Assistência Técnica ao Setor de Energia. Ministério de Minas e Energia, 2009.
- [9] SÁ, R. G.; LENZ, S. G. F. B.; BITTENCOURT, L. R. M.; BRANT, P. O. R. C.; JUNIOR, A. O. F.; LIMA, D. F.; LEE, W. E. Recycling of spent refractories from metallurgical. In: UNITECR. 8., 2007, Dresden. **Proceedings [...]** Management and technological approach: 2007, p. 120-130.
- [10] LIMA, D. F. Reciclagem de refratários após uso - Desenvolvendo Sustentabilidade: Caracterização dos co-produtos refratários produzidos na aciaria, *In*: SEMINÁRIO DE ACIARIA INTERNACIONAL, 41., 2010, Resende. **Anais [...]**. Refratários: 2010, p. 96-106.
- [11] GUNTHER, J. U.; SCHILDER, C.; FELERABEND, A.; BOHLING, C. Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). *In*: RECYCLING OF REFRACTORY MATERIAL OUTBREAK. 2016, Rotterdam. **Proceedings [...]** Mineral Recycling Forum: 2016, p. 104-109.

- [12] DA SILVA, R.C.; MULLER, M.; FRADE, S.B.; FOLGUERAS, M.V.; FRASSON, S.C.; TUPY S/A.; UDESC.; SAINT GOBAIN DO BRASIL. **Efeito da Compactação na Resistência ao Ataque de Escória em Refratários Al₂-C-SiC**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. 53., 2014, Bento Gonçalves. **Anais** [...].2014, p. 1656-1667.
- [13] SÁ, G. M. de. **Efeitos dos antioxidantes metálicos e da resina fenólica nas propriedades de refratários de Al₂O₃-SiC-C**, MG. 2007. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais). Universidade Federal de Ouro Preto, 2007.
- [14] YAMAGUCHI, A. **Behaviors of SiC and Al Added to Carbon-Containing Refractories**. Taikabutsu Overseas, v. 4, N. 3, p. 14-17, 1984.
- [15] ABNT. NORMA NBR 10237: **Materiais Refratários- Classificação**. Rio de Janeiro, 2014.
- [16] LUZ, A. P. **Concretos Avançados com Alto Teor de Carbono**. 2010. 211 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de Sao Carlos, São Carlos.
- [17] THUMMEN, F; OLAGNON, C; GODIN, N. Cyclic fatigue and lifetime of a concrete refractory. **Journal of European Ceramic Society**, v. 26, p. 3357-3363, 2006.
- [18] BAZANT, Z. P.; KAPLAN, M. F. **Concrete at high temperatures: material properties and mathematical models**. Longman Group Limited, 1996.
- [19] OLIVEIRA, I. R., PANDOLFELLI, V. C.; **Reologia de concretos refratários na presença de diferentes tipos de aditivo e ligante hidráulico**. *Cerâmica*, v. 57, p. 263-269, 2007.
- [20] K. M. Parker, J. H. Sharp. **Refractory calcium aluminate cements**. *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, v. 81, p. 35-42, 1982.
- [21] C. M. George. **Aspects of calcium aluminate cement hydration**, in *Refractories Symposium*, The American Ceramic Society, St. Louis, (1994) 1-21.
- [22] FREDMAN, S. **Refractories Recycling**. *J. Metallurgy*, v. 29, p. 232-258, 2000.
- [23] C. S. Bitencourt, V. C. Pandolfelli. **Refratários contendo carbono: propriedades, características e variáveis em sua composição**. *Cerâmica*, v. 59, p. 84-114, 2013.
- [24] H. O. Pierson. **Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes: properties, processing and application**, 1st Ed., Noyes Publ., Park Ridge (1993).
- [25] I. R. Oliveira, A. R. Studart, F. A. Silva Júnior, V. C. Pandolfelli. **Artigo revisão: Estabilização de suspensões aquosas contendo grafite**. *Cerâmica*, v. 46, n. 300 p. 186-195, 2000.

- [26] E. M. M. Ewais. **Carbon based Refractories**. J. Ceram.Soc. Jap, v. 112, n. 10 p. 512-532, 2004.
- [27] C. G. Aneziris, D. Borzov, M. Hampel, J. Ulbricht. **Flexibility of MgO-C refractories due to bending tests**. Proc. 47th Int. Coll. Refractories, Ed. Verlag Stahleisen, Aachen, Alemanha, 2004, p. 51-54.
- [28] X. Chen, Y. Li, Y. Li, S. Sang, L. Zhao, S. Li, S. Jin, S. Ge. **Effect of carbon aggregates on the properties of carbon refractories for a blast furnace**. Metal. Mat. Trans. B, v. 41 (2), p. 420-429, 2010.
- [29] A. P. Luz, V. C. Pandolfelli. **Artigo Revisão: Atuação dos antioxidantes em refratários contendo carbono**, Cerâmica, v. 53, p. 334-344, 2007.
- [30] S. K. Sadrnezhaad, S. Mahshid, B. Hashemi, Z. A. Nemati. **Oxidation mechanism of C in MgO-C refractory bricks**. J. Am. Ceram. Soc, v. 89 (4), p.1308-1316, 2006.
- [31] L. Zhao, V. Sahajwalla. **Interfacial phenomena during wetting of graphite/alumina mixtures by liquid iron**. ISIJ Int, v. 43 (1), p. 1-6, 2003.
- [32] S. I. Popel', B. V. Tsarevskii, V. G. Babkin. **Wetting of refractory oxides by metal and slag melts**. Refract. Ind. Ceram, v. 15, p. 577-582, 1974.
- [33] P. J. F. Harris. **New perspectives on the structure of graphitic carbons**. Crit. Rev. Solid State Mater. Sc, v. 30 (4), p. 235-253, 2005.
- [34] C. F. Cooper, **Graphite containing Refractories**. Refract.J, v. 55 (6), p. 11-21, 1980.
- [35] G. Zoglmeyr. **Technical and environmental aspects of the use of phenolic resins in modern-day Refractories**. Interceram, v. 42 (3), p.145-149, 1993.
- [36] S. Zhang, W. E. Lee. **Carbon containing castables:current status and future prospects**. Brit. Ceram. Trans. J, v 101 (1), p. 1-8, 2002.
- [37] S. H. Patel. **Surface property modifiers**. in M. Xanthos, "Functional fillers for plastics", 1st Ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Alemanha, 2005, p. 373-406.
- [38] ZHANG, S.; LEE, W.E. **Influence of additives on corrosion resistance and corroded microstructures of MgO-C refractories**. J. Euro. Ceram. Soc, v. 21, p. 2393-2405, 2001.
- [39] CHAN, C.; ARGENTE, B.B.; LEE, W.E. **Influence of additives on slag resistance of Al₂O₃-SiO₂-SiC-C refractory bond phases under reducing atmosphere**. J. Am. Ceram. Soc, v. 81 (12), p. 3177-3188, 1998.

[40] CHAN, C.F.; ARGENTE, B.B.; LEE, W.E. **Prediction of the effect additives on slag resistance of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiC-C}$ bond phases in air.** Calphad, v. 27 (1), p. 115-125, 2003.

[41] GUO, M.; PARADA, S.; JONES, P.T.; VAN DICK, J.; BOYDENS, E.; DURINCK, D.; BLANPAIN, B.; WOLLANTS, P. **Degradation mechanisms of magnesia-carbon refractories by high-alumina stainless steel slags under vacuum.** Ceramics International, v. 33 (6), p. 1007-1018, 2007.

[42] E. S. Neves. **Estudo da corrosão de refratários à base de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}/\text{C}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ incorporados por partículas de espinélio de alumínio e magnésio.** 2011. p. 56. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Estadual de São Paulo, Lorena, 2011.

[43] BROSNAN, D. A. **Corrosion of refractories**, Refractories Handbook, New York: C.A. Schacht, 2004.

[44] EWAIS, E.M.M. **Carbon based refractories.** J. Ceram. Soc. Of Japan, v. 112 (10), p. 517-532, 2004.

[45] NIU, J.; TERAYMA, S.; KIMINAMI, T.; MUROI, N. **Effect of graphite grains on properties of castable for a blast furnace trough.** J. Tech. Assoc. Refrac., Japan, v. 22 (3), p. 2012-222, 2002.

[46] PIVINSKII, Y. E.; US'YAROV, O. G. **A new generation of unshaped refractories.** Refractories and Industrial Ceramics, v. 47 (1), p. 30-35, 2006.

[47] LEE, B. H.; LEE, C. G.; KIM, K. Y.; EUN, T. H.; JANG, B. G.; CHO, Y. H.; PARK, Y. S.; LEE, W. E.; ZHANG, S. *In: INTERNATIONAL CONFERENCE MOLTEN SLAGS, 7., 2004, London. Proceedings [...]* Fluxes and Salts: 2004, p. 309-319.

[48] ALMUSALAMI, F. H.; BRADT, R. C. **Initiation of a model Olivine-based copper slag/ mag-chrome reaction refractory**, In Proceeding of copper 2003, Santiago-Chile, p. 473-483, 2003.

[49] CHIDAMBARAM, P. R.; EDWARDS, G.R.; OLSON, D.L. **Thermodynamic criterion to predict wettability at metal-alumina interfaces.** Metallurgical Transaction B, v.23, p. 215-222, 1992

[50] CASTELLAS, G. **Fundamentos de físico-química**, 1ª Ed. 1986, Técnicos e Científicos Editora, São Paulo (1994), p. 528.

[51] MOTTA, F.V.; BALESTRA, R.M.; RIBEIRO, S.; TAGUCHI, S.P. **Wetting behaviour of SiC Ceramics. Part I $\text{E}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ additive system.** Materials Letters, v. 58, p. 2805-2809, 2004.

[52] RAHAMAN, M.N. **Ceramic processing and sintering**, 1ª Ed., Marcel Dekker, Nova York (1995), p. 770.

- [53] NASCIMENTO, R.M.; MARTINELLI, A.E.; BUSCHINELLI, A.J.A. **Review article: recente advances in metal-ceramic brazing.** Cerâmica, v.49, p. 178-198, 2003.
- [54] HADIAN, A.M.; DREW, A.L. **Thermodynamic modelling of wetting at silicon nitride/Ni-Cr-Si alloy interfaces.** Materials Science Engineering A, v.189, p. 209-217, 1994.
- [55] NOWOK, J.W. **Mass transport phenomena at the liquid metal/substrate (metal carbide).** Materials Science Engineering A, v. 232 (1-2), p. 157-162, 1997.
- [56] ANEZIRIS, C.G.; HOMOLA, F. **High temperature wettability of Refractories in contact with melts,** Handbook of German Ceramic Society, Technical Ceramic Materials, Kriegesmann, Capítulo 5.4.2.1 (2005) 1-32.
- [57] LUZ, A. P.; RIBEIRO, S.; DOMICIANO, V. G.; BRITO, M. A. M.; Pandolfelli, V. C. **Avaliação do molhamento da matriz de um concreto refratário (Al₂O₃-SiC-SiO₂-C) por escórias sintéticas contendo distintos teores de MgO.** Cerâmica, v. 58, p. 144-150, 2012.
- [58] N. Siddiqi, B. Bhoi, R. K. Paramguru, V. Sahajwalla, O. Ostrovski. **Slag-graphite wettability and reaction kinetics - part 2. Wettability influenced by reduction kinetics.** Ironmaking Steelmaking, v.27 (6), p. 437-441, 2000.
- [59] STROEVEN, P.; SPACE S. M. **System for simulation of aggregated matter applications to cement hydration.** Ceramic Concrete, v. 8, p. 1299-1304, 1999.
- [60] MCGEARY, R. K. **Mechanical packing of spherical particles.** Journal of The American Ceramic Society, v. 44, p. 513-522, 1961.
- [61] PILEGGI, R. G.; STUDART, A. R.; INOCENTINNI, M. D. M.; PANDOLFELLI, V. C. **Concretos de alto desempenho – Um novo conceito em refratários.** Cerâmica, v. 48, p. 305-310, 2002.
- [62] FENNIS, S. A. A. M.; WALRAVEN, J. C.; DEN UIJL, J. A. **Compaction-interaction packing model: regarding the effect of fillers in concrete mixture design.** Materials and Structures, v. 46, p. 463-478, 2013.
- [63] CASTRO, A. L., PANDOLFELLI, V. C. **Revisão: Conceitos de dispersão e empacotamento de partículas para a produção de concretos especiais aplicados na construção civil.** Cerâmica, n. 55, p. 18-32, 2009.
- [64] ABNT. NORMA NBR 13320. **Materiais refratários - Determinação da fluidez de concretos refratários convencionais e concretos de fluência livre.** Rio de Janeiro, 2012
- [65] ABNT. NORMA NBR 9997. **Cimento aluminoso - Determinação da consistência normal e dos tempos de pega.** Rio de Janeiro, 2015
- [66] ABNT. NORMA NBR 11222. **Materiais refratários densos não-conformados –**

Determinação das resistências à flexão e a compressão a temperatura ambiente. Rio de Janeiro, 2010.

[67] ABNT. NORMA NBR 8382. Materiais refratários não conformados – Determinação da densidade aparente. Rio de Janeiro, 2010.

[68] ABNT. NORMA NBR 16661. Materiais refratários densos conformados - Determinação do volume aparente, volume aparente da parte sólida, densidade de massa aparente, densidade aparente da parte sólida, porosidade aparente e absorção. Rio de Janeiro, 2017.

[69] ABNT. NORMA NBR 9642. Materiais refratários — Determinação da resistência à flexão a quente. Rio de Janeiro, 2012.

