

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

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DA ADIÇÃO DE MICROSSÍLICA EM
CONCRETOS CONTENDO $ZnAl_2O_4$**

DIOGO SCHIAVON FINI

SÃO CARLOS -SP

2022

AVALIAÇÃO DO EFEITO DA ADIÇÃO DE MICROSSÍLICA EM CONCRETOS REFRACTÁRIOS CONTENDO $ZnAl_2O_4$

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.

Orientadora: Ana Paula da Luz

São Carlos-SP

2022



ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO (TCC)

NOME: Diogo Schiavon Fini

RA: 756192

TÍTULO: Avaliação do efeito da adição de microssilica em concretos contendo $ZnAl_2O_4$

ORIENTADOR(A): Profa. Dra. Ana Paula da Luz

CO-ORIENTADOR(A):

DATA/HORÁRIO: 18/04/2022, 14h

BANCA – NOTAS:

	Monografia	Defesa
Profa. Dra. Ana Paula da Luz	9,0	9,0
Prof. Dr. Marcio Raymundo Morelli	9,0	9,0
Média	9,0	9,0

Certifico que a defesa de monografia de TCC realizou-se com a participação a distância dos membros Profa. Dra. Ana Paula da Luz e Prof. Dr. Marcio Raymundo Morelli e depois das arguições e deliberações realizadas, os participantes à distância estão de acordo com as informações redigidas nesta ata de defesa.

Profa. Dra. Ana Paula da Luz

AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos primeiramente à minha orientadora, Professora Ana Paula da Luz, que desde há alguns anos vem sempre me motivando e incentivando a dar o meu melhor, me direcionando e instruindo no campo de pesquisa. Foram vários anos de trabalho em diversos projetos, sendo todos de extrema contribuição para meu crescimento pessoal e profissional.

Em segundo momento, gostaria de agradecer à minha família, em especial aos meus pais, Clóvis e Veridiana, ao meu irmão, Thiago, e à minha prima, Júlia. Todo incentivo e inspiração vem por parte deles, me motivando a crescer cada dia mais.

Finalmente, gostaria de agradecer aos amigos que conheci durante a graduação. Foram várias fases da vida, diversas experiências e inúmeras histórias que levarei pelo resto da minha vida.

RESUMO

O consumo de refratários é parte significativa do custo de produção de aço, sendo que as aciarias consomem em média entre 5 e 15 kg de refratário por tonelada de aço produzida. Estes materiais são submetidos a ambientes com altos gradientes térmicos, constantes choques térmicos e presença de agentes corrosivos, além de estarem sujeitos a sollicitações mecânicas, como no caso de painéis de fundição, onde o refratário deve suportar a carga do metal fundido. O espinélio é uma fase com grande potencial de uso nestes materiais, uma vez que apresenta excelentes propriedades em altas temperaturas em função da sua estrutura cristalina. O espinélio $ZnAl_2O_4$ (ZA) é de grande interesse, uma vez que pode ser obtido a partir de óxidos acessíveis e apresenta uma baixa temperatura de formação. Este trabalho teve como objetivo avaliar concretos do sistema Al_2O_3 -ZnO com a adição de microssílica, a fim de verificar o efeito desse aditivo na sinterização e na formação *in situ* do espinélio ZA. Para isto, foram avaliadas 3 formulações: (i) AZA, (ii) AZCS e (iii) AZMAS, onde AZCS usava cimento de aluminato de cálcio como agente ligante enquanto que os demais usavam alumina hidratável; além disso, no concreto AZMAS houve adição de MgO a fim de formar espinélio do tipo $MgAl_2O_4$, em conjunto com o ZA. Cada uma das formulações foi avaliada por meio de ensaios de fluidez, flexão de 3 pontos, módulo elástico, porosidade aparente, variação linear dimensional e corrosão. A partir dos resultados obtidos, verificou-se que o concreto AZCS apresenta maior resistência mecânica, enquanto que o AZMAS apresentou melhor desempenho contra corrosão. A presença de microssílica levou a um melhor acomodamento das fases de espinélio durante a sinterização, no entanto sua presença também prejudicou o desempenho dos concretos contra a corrosão.

Palavras-chave: Concreto refratário. Espinélio. Microssílica. Propriedades Mecânicas. Corrosão.

RESUMO EM LÍNGUA ESTRANGEIRA

El consumo de refractarios es parte significativa del costo de producción de acero, de forma que las acerías consumen en promedio entre 5 y 15 kg de refractarios por tonelada de acero producida. Estos materiales son sometidos a ambientes con altos gradientes térmicos, constantes choques térmicos y con presencia de agentes corrosivos, además de estar bajo sollicitaciones mecánicas, como en el caso de ollas de fundición, donde el refractario debe soportar la carga del metal fundido. El espinélio es una fase con gran potencial de uso en estos materiales, ya que presentan excelentes propiedades en altas temperaturas en función de su estructura cristalina. El espinélio $ZnAl_2O_4$ (ZA) es de gran interés, ya que puede ser obtenido a partir de óxidos accesibles y presenta una baja temperatura de formación. Este trabajo tuvo como objetivo evaluar concretos del sistema Al_2O_3 - ZnO con la incorporación de microsilica, con el intuito de verificar el efecto de este aditivo en la sinterización y en la formación *in situ* del espinélio ZA. Para esto, fueron evaluadas 3 formulaciones: (i) AZA, (ii) AZCS e (iii) AZMAS, donde AZCS utilizaba cemento de aluminato de calcio como agente ligante, mientras que los demás utilizaban alúmina hidratable; además, en el concreto AZMAS hubo incorporación de MgO con la finalidad de formar espinelio del tipo $MgAl_2O_4$ en conjunto con el ZA. Cada una de las formulaciones fue evaluada a través de ensayos de fluidez, flexión en 3 puntos, módulo de elasticidad, porosidad aparente, variación linear dimensional y corrosión. A partir de los resultados obtenidos, fue verificado que el concreto AZCS presenta una mejor resistencia mecánica, mientras que el AZMAS presentó mejor desempeño contra corrosión. La presencia de microsilica llevó a una mejor acomodación de las fases de espinelio durante la sinterización, no obstante, su presencia también perjudicó el desempeño de los concretos contra la corrosión.

Palabras clave: Concreto refractario. Espinelio. Microsilica. Propiedades Mecánicas. Corrosión.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura cristalina do espinélio (Sako, 2012).	5
Figura 2 – Influência do (a) teor de espinélio e (b) tamanho de partícula do mesmo na resistência à corrosão e à penetração de escória em concretos refratários Al_2O_3 -MgO (Zhang & Lee, 2004).	6
Figura 3 - Posicionamento da sede de válvula no fundo da panela antes da primeira corrida (Sako, 2012).7	
Figura 4 – Efeito da adição de microsílica na formação da fase CA_6 em concretos aluminosos contendo CAC como ligante: (a) com microsílica e (b) sem microsílica (Cintra, Braulio, Brito, et al., 2008).	10
Figura 5 – Índices de corrosão e penetração em função do teor de microsílica incorporado (Yan et al., 2008).	11
Figura 6 - Resistência mecânica a verde de concretos Al_2O_3 -MgO ligados por cimento de aluminato de cálcio (CAC) e alumina hidratável (AH) (Braulio, 2008).	13
Figura 7 – Avaliação no teor de microsílica na resistência mecânica a verde de concretos Al_2O_3 -MgO ligados por (A) Cimento de Aluminato de Cálcio e (B) Alumina Hidratável (Braulio, 2008).	13
Figura 8 – Avaliação no teor de microsílica na resistência mecânica em diferentes temperaturas para concretos Al_2O_3 -MgO ligados por (A) CAC e (B) alumina hidratável (Braulio, 2008).	14
Figura 9 – Avaliação do teor de microsílica na resistência mecânica em altas temperaturas de concretos alumina-magnésia ligados com (A) CAC e (B) alumina hidratável (Braulio, 2008).	14
Figura 10 – Variação linear dimensional e porosidade aparente de acordo com o teor de sílica em concretos alumina-magnésia ligados por alumina hidratável (Braulio, 2008).	15
Figura 11 – Expansão linear dos concretos alumina-magnésia ligados com CAC e contendo diferentes teor de microsílica. Os testes foram efetuados via (a) ensaio de sinterabilidade e (b) medições de amostras antes e após a queima em diferentes temperaturas (Sako et al., 2009).	15
Figura 12 – Taxa de expansão de concretos alumina-magnésia, contendo cimento de aluminato de cálcio e diferentes teores de microsílica (Braulio, 2008).	16
Figura 13 – Representação do ângulo de contato (a) maior que 90° , (b) menor que 90° e (c) espalhamento total (Luz et al., 2008).	19
Figura 14 – Avaliação da área infiltrada por escória quando as amostras de concreto foram (a) calcinadas ($600^\circ C$ por 5h) ou (b) queimadas ($1500^\circ C$ por 5h). Testes de corrosão realizados a $1500^\circ C$ por 2h (Pinto et al., 2022).	20
Figura 15 – Microestrutura do concreto alumina-espinélio (pré-formado) com 0 e 1%-p. de microsílica após a queima a $1500^\circ C$ durante 5 horas. AT: alumina tabular e MA: espinélio $MgAl_2O_4$ (Sako, 2012). .	22
Figura 16 – Velocidade de propagação das ondas de ultrassom em função do tempo de cura das amostras. A temperatura do ambiente foi mantida em $\sim 22^\circ C$ durante os ensaios.	27

Figura 17 - Variação linear dimensional (VLD) para as diferentes composições submetidas a temperaturas de queima de 800, 1000, 1200 e 1500°C por 5 horas.	28
Figura 18 – Resultados do modulo elástico a quente das amostras dos concretos aluminosos contendo ZnO e microssílica. As amostras foram curadas a 30°C durante 24h e secas a 110°C por outras 24h antes dos ensaios.	32
Figura 19 – (a) Resistência à flexão à frio e (b) porosidade aparente das amostras dos concretos preparados após secagem e queima em diferentes temperaturas.	32
Figura 20 – Imagens destacando a área de infiltração de escória nas amostras calcinadas (600°C) e sinterizadas (1500°C) das composições AZAS, AZCS e AZMAS após testes de corrosão conduzidos a 1500 °C por 2h.	34
Figura 21 – Avaliação da área infiltrada por escória quando as amostras dos concretos foram (a) calcinadas a 600°C por 5h ou (b) queimadas a 1500°C durante 5h. Os testes de corrosão foram realizados a 1500°C por 2h.	35

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Composições dos concretos refratários analisados no trabalho.	23
Tabela 2 – Componentes finos ($d < 200 \mu\text{m}$) contidos na matriz dos concretos estudados.....	25
Tabela 3 – Composição química da escória sintética utilizada.	25
Tabela 4 – Teor de água utilizado na preparação dos concretos e fluidez vibrada correspondente.	26
Tabela 5 - Fases identificadas na fração da matriz das composições testadas	29

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	3
2.1 MATERIAIS REFRACTÁRIOS	3
2.1.1 Concretos com espinélio	5
2.1.2 Espinélio $ZnAl_2O_4$	8
2.1.3 Microsílica	9
2.2 PROPRIEDADES DOS CONCRETOS ESPINELIZADOS	11
2.2.1 Propriedades Mecânicas e Expansão Linear	11
2.2.2 Corrosão	16
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
4.1 FLUIDEZ E TEMPO DE CURA	26
4.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS	28
4.3 RESISTÊNCIA À CORROSÃO	33
5. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS	36

1. INTRODUÇÃO

O consumo de refratários é parte significativa do custo de produção de aço, sendo que as aciarias consomem em média entre 5 e 15 kg de refratário por tonelada de aço produzida, sendo grande parte deste consumo em painéis (BRAGANÇA, 2012a). Sendo assim, o desenvolvimento de refratários com propriedades otimizadas é acompanhado de uma redução significativa de gastos, tanto do ponto de vista financeiro como energético.

Do ponto de vista industrial, tem sido evidenciado que os refratários monolíticos apresentam maior facilidade de aplicação, pelo que está sendo observada a substituição dos materiais conformados por este tipo de refratário. Com isto, os concretos refratários têm conquistado espaço em processos industriais que operam em elevadas temperaturas, visto que a sua utilização reduz o tempo ocioso de equipamentos industriais (p.e., maior facilidade para executar manutenções pontuais e menor tempo necessário para a etapa de instalação) e não requerem a presença de juntas de expansão, como no caso de tijolos. A redução no número de juntas de expansão contidas na estrutura de um revestimento cerâmico é uma característica de grande interesse, uma vez que a presença delas pode levar a uma maior exposição do refratário ao desgaste por corrosão (STUDART; PILEGGI; PANDOLFELLI, 2001).

O espinélio é uma fase com grande potencial de uso em concretos refratários, uma vez que apresenta excelentes propriedades em altas temperaturas em função da sua estrutura cristalina: alta estabilidade química e resistência à corrosão (SAKO, 2012). Grande parte dos estudos registrados atualmente avaliam a utilização do espinélio $MgAl_2O_4$, uma vez que suas propriedades tem atendido às necessidades impostas pela indústria. No entanto, a fim de otimizar o tempo de produção do concreto, assim como reduzir gastos no seu processamento, novos estudos têm sido realizados para verificar a possibilidade da utilização do espinélio $ZnAl_2O_4$, o qual apresenta menor temperatura de formação e é obtido a partir de óxidos mais acessíveis.

O uso de microsílica nas formulações de concretos refratários é outro fator que também vem chamando a atenção em pesquisas recentes. Há autores que afirmam que o uso deste aditivo contribui com um aumento na fluidez do concreto, uma vez que devido ao formato esférico de suas partículas, este atua como uma espécie de lubrificante na composição. Além disso, a microsílica permite uma melhor sinterização no processo de queima, uma vez que este material gera fases líquidas a baixas temperaturas, contribuindo, assim, com um melhor transporte de partículas e melhor acomodamento das novas fases geradas (BRAULIO, 2008).

Sendo definido este contexto, o presente trabalho busca avaliar formulações de concretos refratários do sistema Al_2O_3 -ZnO com a adição de microsílica, a fim de levar à formação *in situ* de espinélio $ZnAl_2O_4$.

Neste sentido, serão realizados ensaios para verificar propriedades mecânicas, variação linear dimensional, módulo elástico e corrosão do material. Os resultados obtidos serão comparados com os obtidos nos estudos de Pinto et al (2022) e de de Mauro (2021), os quais também avaliaram concretos com espinélio de aluminato de zinco.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 MATERIAIS REFRAATÁRIOS

De acordo com a norma ASTM C71-12 (2018), materiais refratários são compostos não metálicos que apresentam propriedades físicas e químicas que permitem a sua aplicação em temperaturas acima de 583°C (ou 1000°F). Sendo assim, estes materiais usualmente possuem elevado ponto de fusão elevada resistência mecânica e rigidez em grandes faixas de temperatura (PELLISSARI, 2019).

Uma das classificações mais comuns para as cerâmicas refratárias é quanto à sua forma, podendo estas serem (i) conformadas ou moldadas, (ii) não moldadas ou monolíticas ou (iii) fibrosas (DOS SANTOS, 2016). O primeiro grupo se refere aos refratários fornecidos em formatos pré-definidos, instalados somente após sua queima ou cura pelo fabricante, como é o caso dos tijolos. Por outro lado, os materiais monolíticos são aqueles que são fornecidos em formatos não definidos, sendo sua conformação feita no local da aplicação durante a instalação; por exemplo, os concretos e argamassas. Finalmente, os refratários fibrosos são fornecidos em forma de fibras ou mantas.

Segundo Studart et al. (2001), a facilidade de aplicação dos materiais monolíticos tem sido uma justificativa para a substituição dos conformados por refratários deste tipo. Com isto, os concretos refratários têm conquistado espaço em processos industriais que operam em elevadas temperaturas, visto que a sua utilização reduz o tempo ocioso de equipamentos industriais (p.e., maior facilidade para executar manutenções pontuais e menor tempo necessário para a etapa de instalação) e não requerem a presença de juntas de expansão, como no caso de tijolos. A redução no número de juntas de expansão contidas na estrutura de um revestimento cerâmico é uma característica de grande interesse, uma vez que a presença delas pode levar a uma maior exposição do refratário ao desgaste por corrosão.

De forma geral, tanto os refratários moldados, quanto os não moldados são compostos por agregados, partículas finas, agentes ligantes e outros aditivos químicos. Os agregados se referem às partículas mais grosseiras, as quais representam de 60 a 80% da formulação, e concedem mecanismos de aumento de resistência ao choque térmico e de corrosão. A matriz é composta por partículas finas, inferiores a 100 µm, as quais preenchem os vazios presentes entre os agregados, tornando o refratário mais denso (SAKO e PANDOLFELLI, 2014). Devido à alta área superficial e, conseqüentemente, à maior reatividade das partículas presentes na matriz, é nesta região onde ocorrem as principais reações e a formação *in-situ* de novas fases.

O agente ligante é o responsável por induzir a coesão entre os componentes presentes no concreto refratário, podendo ser este baseado em piche, resinas fenólicas, fosfatos, sulfatos, soluções coloidais, alumina hidratável ou cimentos de aluminato de cálcio (CAC). O emprego destes cimentos levou a uma

evolução no desenvolvimento de refratários monolíticos, devido à otimização no tempo de cura e propriedades mecânicas destes materiais. Embora o efeito ligante dos CACs seja muito eficiente, as novas formulações apontam para um uso reduzido deste material, visto que o óxido de cálcio presente nos cimentos pode ocasionar a deterioração das propriedades dos refratários em altas temperaturas quando combinado com alguns óxidos (LEE et al., 2001).

Os concretos podem ser classificados de acordo com a quantidade de cimento contido na sua formulação, podendo ser convencionais ($\text{CaO} > 2,5\%$), de baixo cimento ($2,5\% > \text{CaO} > 1,0\%$), ultrabaixo cimento ($1,0\% > \text{CaO} > 0,2\%$) ou livres de cimento ($0,2\% > \text{CaO}$). Os concretos contidos neste último grupo são isentos de CAC ou utilizam uma mistura deste cimento com outros agentes ligantes, como alumina hidratável ou magnésia (DOS SANTOS, 2016).

As aluminas hidratáveis são geralmente produzidas pela calcinação rápida de gibsita, resultando em uma fase de transição com alta área superficial, chamada ρ -alumina. O seu efeito ligante deriva da sua capacidade de reidratar quando em contato com água ou vapor de água, onde é gerada uma fase do tipo gel denominada pseudo-bohemita e uma fase cristalina: baierita. Em conjunto, estas fases levam a um aumento da resistência mecânica à verde do material, uma vez que os poros e defeitos interfaciais são preenchidos pelo gel e são formadas estruturas do tipo “colmeia” na superfície dos agregados, conectando os grãos adjacentes uns aos outros e à matriz em seu entorno (CARDOSO et al., 2004). No entanto, o uso de alumina hidratável pode trazer efeitos negativos devido à alta liberação de calor durante a hidratação e da taxa de hidratação não controlada, além de riscos de explosão durante a secagem decorrentes da baixa permeabilidade do material (XU et al., 2019).

Visto que os concretos refratários são utilizados em ambientes altamente agressivos: expostos ao contato direto com metais fundidos, escórias líquidas e demais substâncias corrosivas, além de estarem expostos a altas temperaturas, o que favorece a ocorrência das reações químicas; estes materiais devem ser preferencialmente inertes, com elevada densidade e baixa permeabilidade. Deste modo, as substâncias presentes no ambiente de aplicação dos refratários terão maior dificuldade de penetrar no material, reduzindo a área efetiva em que podem ser provocadas as reações químicas e, conseqüentemente, aumentando a resistência à corrosão do mesmo. Nos processos siderúrgicos, por exemplo, os refratários são submetidos ao contato com escórias fundidas, o que não somente acelera o desgastes destes materiais, mas também pode resultar em inclusões óxidas ou não-metálicas no metal processado, pelo que o refratário utilizado deve ser projetado para resistir a este tipo de ataque químico (LUZ; RIBEIRO; PANDOLFELLI, 2008).

2.1.1 Concretos com espinélio

O espinélio é um material com grande potencial de uso em concretos refratários, pois esta fase composta por um óxido ternário, cuja fórmula química é do tipo AB_2O_4 , apresenta características interessantes, como alta estabilidade química e resistência à corrosão em função da sua estrutura cristalina (Sako, 2012). Neste sentido, “A” representa um cátion metálico bivalente (p. e.: Mg, Fe, Zn, Mn e Ni) que ocupa, normalmente, uma vacância tetraédrica e “B” se refere a um cátion metálico trivalente (p. e.: Al, Fe e Cr) que ocupa uma vacância octaédrica de uma estrutura cúbica (LIMA, 2007), conforme apresentado na Figura 1.

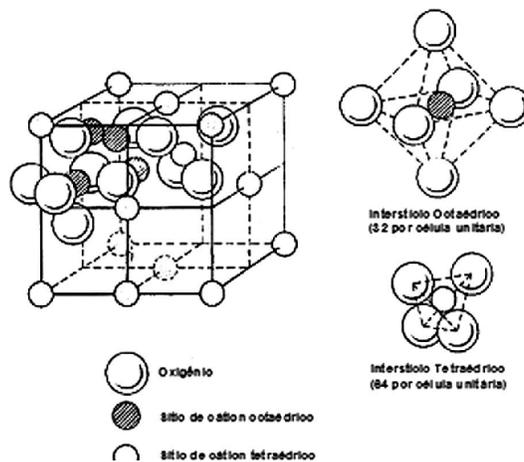


Figura 1 – Estrutura cristalina do espinélio (SAKO, 2012).

Apesar dessa ser a estrutura tradicional, existe ainda a possibilidade de obtermos uma estrutura espinélio-inverso onde os íons “A” e metade dos íons “B” se situam nas vacâncias octaédricas, enquanto que o restante de “B” se acomoda nas vacâncias tetraédricas. Vários compostos podem ser classificados como espinélio, como é o caso do $MgAl_2O_4$, $FeAl_2O_4$, $FeFe_2O_4$, $ZnAl_2O_4$, entre outros. No entanto, a maioria dos estudos relacionados ao desenvolvimento de concretos refratários tem sido realizada explorando o uso do espinélio $MgAl_2O_4$ (BRAULIO, 2008; LIMA, 2007; SAKO, 2012; SAKO et al., 2010).

A incorporação de espinélio em um material pode ser realizada de duas formas: (i) formação de espinélio *in situ* pela reação dos constituintes originais do concreto a elevadas temperaturas ou (ii) pela adição de espinélio pré-formado como matéria-prima (CINTRA et al., 2008). As principais vantagens de um concreto espinelizado *in situ* são suas melhores propriedades anticorrosivas devido à formação de um espinélio homogeneamente disperso pela matriz, além da densificação e tenacificação da matriz decorrente do caráter expansivo desta transformação (SAKO et al., 2010). No entanto, essa expansão pode causar

microtrincamentos e resultar na deterioração das propriedades do concreto quando não acomodada corretamente.

Por outro lado, a adição de um espínélio pré-formado tem como vantagens a possibilidade de se ter esta fase em temperaturas inferiores as de sua obtenção e o fato de não haver risco de formação de microtrincas pelo efeito expansivo da espínelização. Porém, o processo de pré-espínelização acarreta em um alto consumo de energia e, conseqüentemente, um aumento no custo de produção, além de suas propriedades não serem tão eficientes quanto as de um espínélio formado *in situ* (SAKO et al., 2010).

Independente da origem do espínélio presente, é possível verificar um aumento na resistência à corrosão do concreto refratário. No trabalho de Zhang e Lee (2004), foi demonstrado que o aumento no teor de espínélio em refratários resulta em uma melhoria na resistência à corrosão destes materiais, devido a um aumento na viscosidade local da escória. Entretanto, foi verificado que existe um teor de espínélio ótimo, próximo a 20% em peso, e concentrações superiores contribuem para um aumento na infiltração de escória dentro do concreto, como mostrado na Figura 2a.

Além do teor de espínélio presente, a granulometria do mesmo também influencia na resistência à corrosão do material. Zhang e Lee (2004) afirmam que espínélios com granulometrias finas apresentam um desempenho mais eficiente do que partículas grandes. No entanto, a presença de espínélio fino pode levar a uma sinterização excessiva, a qual pode favorecer o trincamento do material e, conseqüentemente, aumentar os níveis de penetração de escória. Foi verificado ainda que a presença de grãos grosseiros de espínélio induziram um aumento na resistência à corrosão quando comparados a concretos com ausência desta fase. A análise da influência da granulometria do espínélio contido no concreto refratário frente à resistência a penetração de escória está indicado na Figura 2b abaixo.

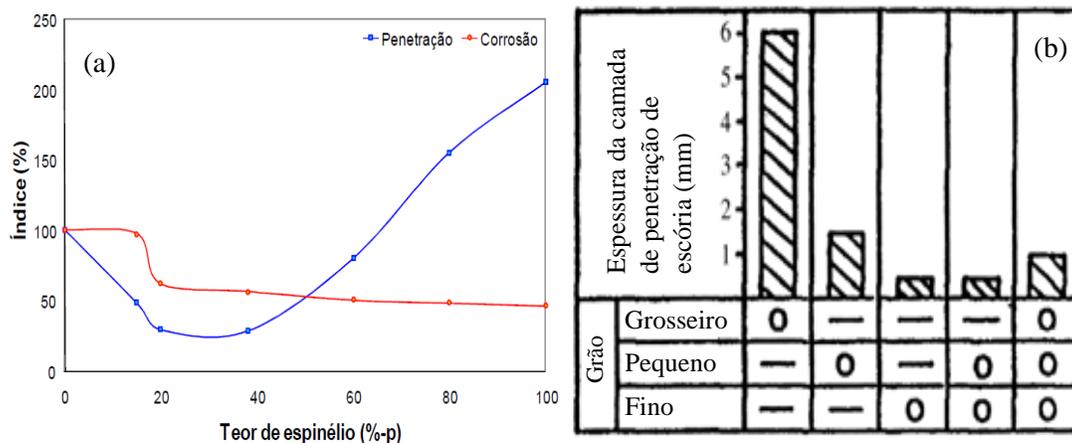


Figura 2 – Influência do (a) teor de espínélio e (b) tamanho de partícula do mesmo na resistência à corrosão e à penetração de escória em concretos refratários Al₂O₄-MgO (ZHANG e LEE, 2004).

Os concretos utilizados nas sedes de válvula em painéis de aço contam com a presença de espinélio, sendo este formado *in situ*. Neste cenário, a formação de espinélio é dada no primeiro ciclo de aquecimento, com o concreto já instalado no fundo da panela, como mostrado na Figura 3. Desta forma, devido à constrição imposta pelos tijolos ao redor da sede, a expansão da transformação de espinelização gera tensões compressivas sobre o material, as quais reduzem o tamanho das juntas de expansão e aumentam a resistência ao dano por choque térmico (XU et al., 2021b).



Figura 3 - Posicionamento da sede de válvula no fundo da panela antes da primeira corrida (SAKO, 2012).

Nesta aplicação, os concretos espinelizados devem estar aptos a suportar as severas solicitações termomecânicas de uso, dentre as quais se destacam o elevado gradiente térmico gerado pela diferença de temperatura entre o metal fundido contido no interior da panela e a parte externa da panela e o choque térmico, relacionado com a ciclagem térmica (CINTRA et al., 2008a).

A expansão volumétrica atrelada à formação de espinélio não depende apenas da densidade e volumes molares dos óxidos presentes, mas também de vários outros fatores como granulometria e reatividade dos reagentes, agente ligante presente e adição de microssílica. Ao se utilizar cimento de aluminato de cálcio (CAC) como ligante, por exemplo, foi observado na literatura (SAKO et al., 2009) que há a formação de cristais de hexaluminato de cálcio (CA_6), no formato acicular, na microestrutura dos refratários a temperaturas superiores a $1400^{\circ}C$. Foi evidenciado, também, o crescimento destes cristais na matriz e em direção ao interior dos grãos de alumina tabular, levando à sua desintegração (BRAULIO et al., 2007). No entanto, alguns autores sugerem que caso a formação de CA_6 seja controlada, esta pode contribuir com a resistência à corrosão e ao choque térmico do material, devido à baixa solubilidade desta fase em escórias ferrosas e à tenacificação concedida pelos grãos agulhados.

Além de CAC, outro ligante comumente utilizado em concretos refratários é alumina hidratável, que, como ressaltado anteriormente, leva à formação de baierita e uma fase-gel que reduz a permeabilidade do material. Sendo assim, estes refratários podem apresentar um alto desempenho de resistência à corrosão, uma vez que, após a decomposição das fases hidratadas derivadas da ação deste ligante, a elevada área superficial da alumina resultante favorece uma maior densificação da microestrutura durante a sinterização, fechando os canais que poderiam ser caminhos para a infiltração da escória. No entanto, o uso deste ligante traz consigo algumas desvantagens como o risco de explosão durante a secagem, a necessidade de incorporar maiores teores de água e dispersante, maiores tempos de mistura e um decréscimo na resistência mecânica em temperaturas intermediárias (300-1000°C) relacionadas à decomposição das fases hidratadas (ISMAEL et al., 2007).

Como mencionado anteriormente, a maior parte dos estudos disponíveis e voltados ao desenvolvimento e avaliação de concretos espinelizados são focados na análise do espinélio $MgAl_2O_4$ (MA), o qual apresenta elevada temperatura de fusão (2135°C), alta dureza e excelente estabilidade química (Sako, 2012; Zhang e Lee, 2004). Porém, a temperatura necessária para que ocorra a formação efetiva deste espinélio é de aproximadamente 1200°C, o que acarreta num alto gasto energético para a sua formação. Sendo assim, este trabalho visa dar sequência aos estudos de Mauro et al. (2021) e Pinto et al. (2022) na análise do espinélio $ZnAl_2O_4$ (ZA), cuja temperatura de formação é inferior (<1000°C) e este é gerado a partir de óxidos acessíveis: ZnO e Al_2O_3 .

2.1.2 Espinélio $ZnAl_2O_4$

O espinélio de aluminato de zinco ou $ZnAl_2O_4$ (ZA) tem sido alvo de pesquisas devido a sua aplicabilidade em concretos refratários, catalisadores, pigmentos, sensores termo-ópticos, lentes ópticas e dispositivos com baixa constante dielétrica (XU et al., 2021a). Na indústria óptica, este espinélio tem se mostrado mais interessante que o $MgAl_2O_4$ em virtude de seu maior índice de refração e menor perda dielétrica, assim como melhor estabilidade térmica da frequência de ressonância. Em relação a suas propriedades mecânicas e termomecânicas, o $ZnAl_2O_4$ é atraente devido a seu módulo elástico, dureza e módulo de ruptura similares aos apresentados pelo $MgAl_2O_4$ (XU et al., 2021b).

Desta forma, o aluminato de zinco tem alto potencial para ser explorado em materiais refratários, uma vez que sua baixa temperatura de formação (~900°C) quando comparada a outros espinélios ($MgAl_2O_4$ = 1200°C), possibilita sua obtenção com menores gastos energéticos. Além disso, este espinélio conta com propriedades interessantes em refratários como condutividade térmica de 20-25 $W m^{-1} K^{-1}$ (XU et al.,

2021b), baixo coeficiente de expansão térmica: $7 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ na faixa de 25 a 900°C e elevado ponto de fusão: 1950°C (LI et al., 2021), além de poder ser formado *in situ* a partir de óxidos de fácil acesso e baixo custo.

De acordo com Li et al. (2021) a formação de ZnAl_2O_4 ocorre em três fases: (i) formação de uma solução sólida de óxido de zinco em óxido de alumínio entre 600 e 700°C , (ii) uma estrutura de espinélio desorganizada entre 700 e 800°C e (iii) organização da estrutura de espinélio em temperaturas superiores a 800°C . Sendo assim, a formação *in situ* de ZA leva à formação de ligações no concreto e, conseqüentemente, contribui para um aumento na resistência mecânica do mesmo em temperaturas superiores a 700°C .

Estudos realizados por Pinto et al. (2022) e de Mauro (2021) avaliaram o comportamento de resistência à corrosão de concretos aluminosos contendo ZnAl_2O_4 (ZA), variando o ligante utilizado (CAC e alumina hidratável) e a adição ou não de MgO com o intuito de formar combinadamente ZA + MgAl_2O_4 (MA) na microestrutura. Por meio de simulações termodinâmicas e ensaios práticos a 1500°C (cup-test – amostras livres ou sob constrição), os autores indicaram que os melhores resultados de resistência à corrosão foram obtidos quando coexistiam as fases de espinélio ZA e MA e os ensaios foram conduzidos sob constrição (situação próxima a verificada na prática para concretos usados em sedes de válvula em fornos panela), enquanto que uma maior infiltração da escória foi observada em concretos ligados por cimento de aluminato de cálcio em ambas condições testadas (livre ou sob constrição).

De acordo com outro estudo (GHOSH et al., 2000), a adição de ZnO em concretos Al_2O_3 -MgO contribuiu com uma maior densificação e aumento da resistência à flexão do material. Cinibulk (CINIBULK, 1998) também reportou que a adição deste e de outros óxidos em concretos ligados por CAC acelerou a formação de CA_6 e reduziu a temperatura de sinterização. Por outro lado, Wang e demais colegas (WANG et al., 2020) estudaram o comportamento de um concreto MgAl_2O_4 - CaAl_2O_9 contendo óxido de zinco. Estes autores identificaram uma redução na porosidade aparente e aumento da resistência à flexão, assim como um aumento na formação de MA e a transformação de grãos aciculares de CA_6 para um formato equiaxial.

Desta forma, é possível evidenciar alguns estudos que analisam a atuação do óxido de zinco em concretos aluminosos com a possível formação de espinélio ZA, no entanto, as cinéticas das reações, assim como os seus mecanismos ainda não são completamente conhecidos.

2.1.3 Microssílica

Estudos realizados por Braulio e colegas (BRAULIO et al., 2008) avaliaram o comportamento de concretos refratários do sistema Al_2O_3 -MgO ao ser incorporado microssílica em suas formulações. Os

autores afirmam que o aditivo contribui com um aumento na fluidez do concreto, uma vez que devido ao formato esférico de suas partículas este atua como uma espécie de um lubrificante (reduzindo o atrito entre as partículas dos agregados) na composição. Além disso, a microsílica tem se visto interessante em composições do sistema alumina-magnésia por reduzir a hidratação do MgO, o que facilita a acomodação da fase hidratada deste óxido, já que se trata também de uma reação expansiva (BRAULIO et al., 2008; DOS SANTOS, 2016).

Outros trabalhos (CINTRA et al., 2008b; SOUZA et al., 2013) mostram que em concretos aluminosos ligados por cimento de aluminato de cálcio com a adição de baixos teores de microsílica tem-se a interação dos compostos do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, de forma que ocorre a competição da sílica e da alumina por reagir com o óxido de cálcio, inibindo a formação de CA_2 e levando, por sua vez, à formação de fases de baixo ponto de fusão. Sendo assim, foi verificada uma redução na expansão volumétrica do material quando este foi exposto a altas temperaturas. Entretanto, as fases líquidas geradas devido a adição de microsílica levaram a maiores taxas expansivas durante a formação de CA_6 , sendo os grãos desta fase identificados na matriz do material com formatos aciculares (Fig. 4a). Em contrapartida, na ausência de sílica, os cristais de hexaluminato de cálcio se formaram em direção ao interior dos agregados de alumina tabular (Fig. 4b), o que traz efeitos negativos às propriedades anticorrosivas (BRAULIO et al., 2008) (CINTRA et al., 2008a).

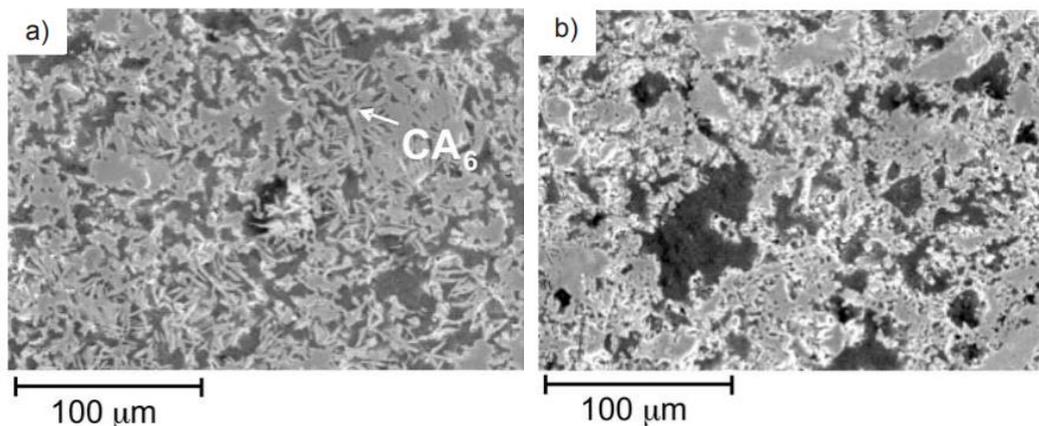


Figura 4 – Efeito da adição de microsílica na formação da fase CA_6 em concretos aluminosos contendo CAC como ligante: (a) com microsílica e (b) sem microsílica (CINTRA et al., 2008a).

Outro benefício da utilização de microsílica em concretos refratários que serão expostos ao contato com escórias líquidas foi observado por Yan e seus colegas (YAN; LI; HAN, 2008), sendo que a viscosidade da escória se viu aumentada devido à reação da mesma com SiO_2 . Os autores constataram que houve uma variação da resistência à corrosão e à penetração de escória ao alterar os teores de microsílica incorporado às formulações refratárias, conforme apresentado na Figura 5. Segundo eles, a fase líquida formada em altas

temperaturas, pela reação dos componentes do refratário com a microssílica, atua de duas formas: (i) promovendo uma sinterização com fase líquida do concreto, o que reduz a sua porosidade e, conseqüentemente, aumenta a resistência à corrosão e à penetração de escória; e (ii) aumentando o teor de fase líquida disponível, a área de contato entre escória e a matriz também aumenta, reduzindo a resistência à corrosão. Sendo assim, com teores entre 0,65 e 2,60%-p. de microssílica o efeito do primeiro caso prevalece, enquanto que com teores superiores a 3,90% o segundo efeito se torna mais efetivo.

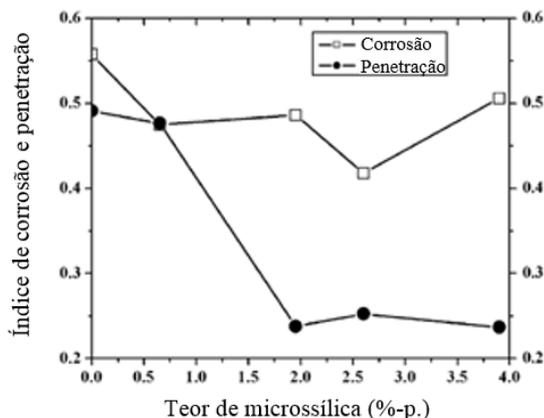


Figura 5 – Índices de corrosão e penetração em função do teor de microssílica incorporado (YAN; LI; HAN, 2008).

Além disso, o aumento da concentração de SiO_2 na escória pode ocasionar um aumento da sua viscosidade, o que dificulta sua movimentação em direção ao interior da estrutura do refratário e, conseqüentemente, leva a uma redução de danos por penetração de escória e por corrosão. A composição do refratário pode contribuir com esse efeito, uma vez que compostos como alumina e espinélios aluminosos atuam retirando óxidos como CaO , FeO e MnO da escória, o que leva ao aumento da concentração de SiO_2 na escória, favorecendo o efeito descrito anteriormente (DÍAZ et al., 2007). Pode-se inferir que este efeito também pode ser atingido ao se utilizar microssílica na formulação de concretos refratários espinelizados, uma vez que parte da sílica presente poderá ser incorporada na escória, levando ao aumento de sua viscosidade.

2.2 PROPRIEDADES DOS CONCRETOS ESPINELIZADOS

2.2.1 Propriedades Mecânicas e Expansão Linear

Como discutido anteriormente, a formação *in situ* de espinélio leva à modificação da microestrutura do concreto refratário, o que pode interferir nas propriedades mecânicas do mesmo. Sendo assim, aspectos

como variação linear dimensional (VLD), módulo elástico, resistência mecânica à verde, porosidade à verde e resistência ao choque térmico podem ser influenciados pelas transformações de fases presentes. Além disso, outros fatores como o tipo de ligante, aditivos, tempo de cura e temperatura de queima também apresentam um papel importante na determinação do comportamento mecânico do material.

Em materiais refratários, é comum observar a utilização de mecanismos de tenacificação para dificultar a propagação de trincas geradas pelas tensões termomecânicas decorrentes de choques térmicos e demais solicitações impostas pelo ambiente de aplicação. A adição de agregados, geração de microtrincas, aumento da porosidade e incorporação de fases com formato de agulhas (whiskers) são alguns exemplos desses mecanismos (CINTRA et al., 2008b). Nos concretos aluminosos ligados por CAC, a fase cristalina CA_6 atua com essa finalidade, uma vez que seu formato acicular e alongado desvia a propagação da trinca do plano principal, aumentando a energia necessária para fraturar o concreto. No entanto, foi visto que a reação de CaO com microsilica e alumina leva à formação de fases de baixo ponto de fusão, o que leva a uma queda na resistência mecânica a altas temperaturas (CINTRA et al., 2008a).

Na literatura, pouco tem sido explorado sobre as propriedades mecânicas dos concretos contendo espinélio $ZnAl_2O_4$. No trabalho de Pinto et al. (2022), foram analisados concretos contendo deste tipo, onde foi verificado que o melhor desempenho em relação à resistência mecânica foi visto em concretos ligados por cimento de aluminato de cálcio. No entanto, em tal estudo não foram reportadas informações sobre a incorporação de microsilica e seu efeito nas propriedades deste tipo de refratário, sendo este o foco do presente estudo. Para ter uma ideia prévia do comportamento que estes concretos podem chegar a ter, primeiramente deve-se conhecer o efeito da microsilica nas propriedades mecânicas de outros concretos, como nos refratários do sistema Al_2O_3 -MgO, conforme mostrado a seguir.

No trabalho de Braulio (BRAULIO, 2008), foram avaliadas as propriedades mecânicas de concretos refratários do sistema Al_2O_3 -MgO variando-se o tipo de ligante e a incorporação ou não de microsilica. A Figura 6 apresenta a diferença entre os comportamentos de resistência mecânica para concretos ligados por CAC e por alumina hidratável para diferentes tempos de cura quando as amostras foram mantidas a temperatura $110^\circ C$. Nota-se que a utilização do cimento levou a um enrijecimento mais lento, no entanto, após 6 dias apresentou um melhor desempenho. Isto se deve ao fato de que a alumina hidratável apresenta uma alta área superficial, o que lhe concede uma maior reatividade e, conseqüentemente, um menor tempo de enrijecimento. No entanto, após o quinto dia foi verificada uma queda na resistência mecânica dos concretos ligados com AH, o que indica que a utilização apenas deste ligante não é suficiente para conter a hidratação da magnésia e que há necessidade de cuidados nas condições de processamento desses concretos.

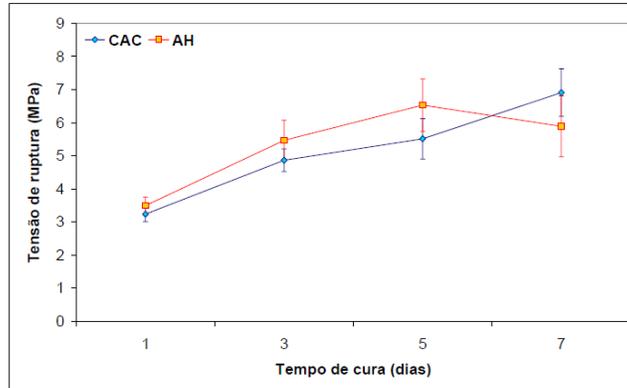


Figura 6 - Resistência mecânica a verde de concretos Al_2O_3 -MgO ligados por cimento de aluminato de cálcio (CAC) e alumina hidratável (AH) (BRAULIO, 2008).

A Figura 7 mostra a resistência mecânica para concretos Al_2O_3 -MgO com diferentes ligantes e teores de microsilica incorporados às composições. Para os concretos contendo cimento de aluminato de cálcio, a redução no teor de sílica resultou em uma queda da resistência mecânica do quinto para o sétimo dia de cura, o que indica que a microsilica atuou reduzindo a hidratação de magnésia. O mesmo comportamento foi visto ao se substituir o cimento por alumina hidratável.

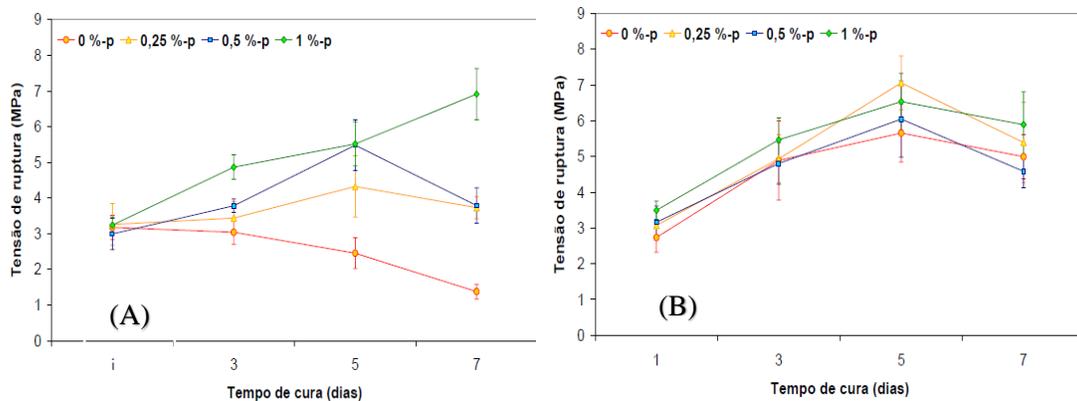


Figura 7 – Avaliação no teor de microsilica na resistência mecânica a verde de concretos Al_2O_3 -MgO ligados por (A) Cimento de Aluminato de Cálcio e (B) Alumina Hidratável (BRAULIO, 2008).

A autora (BRAULIO, 2008) menciona ainda que os concretos ligados por alumina hidratável apresentaram redução na resistência mecânica em temperaturas entre 300 e 1000°C, a qual pode ser atribuída à decomposição de fases hidratadas no material (ISMAEL et al., 2007). Em relação ao teor de microsilica presente em cada concreto nestas temperaturas, foi evidenciada uma queda na resistência mecânica conforme diminui-se o teor do aditivo, como destacado na Figura 8.

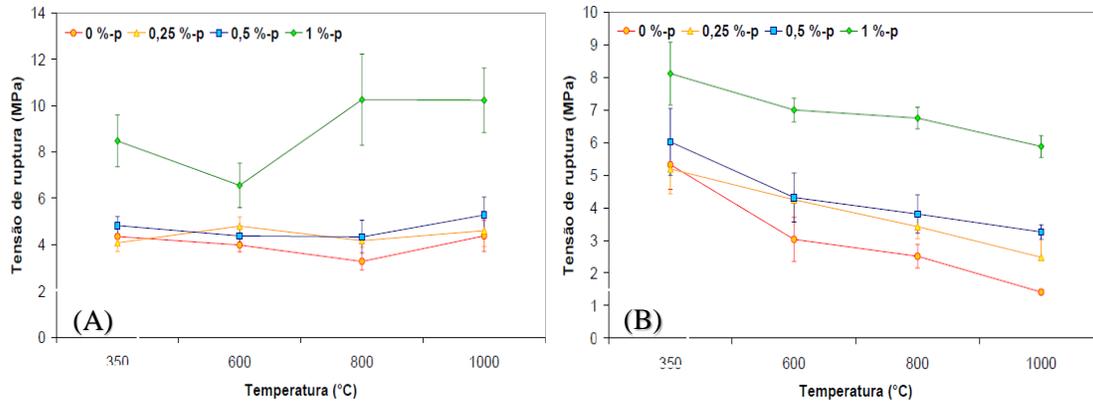


Figura 8 – Avaliação no teor de microssílica na resistência mecânica em diferentes temperaturas para concretos Al₂O₃-MgO ligados por (A) CAC e (B) alumina hidratável (BRAULIO, 2008).

Já em temperaturas mais altas, verificou-se que os concretos Al₂O₃-MgO contendo cimento de aluminato de cálcio e altos teores de microssílica (0,5 e 1%-p.) apresentaram uma queda na resistência mecânica a partir dos 1300°C. Este comportamento pode ser atribuído à expansão excessiva ocasionada pelo aumento na formação das fases CA₆ e espinélio, o que levou à formação de defeitos dentro da microestrutura. Por outro lado, com a adição de microssílica em concretos ligados por alumina hidratável foi observado um aumento na resistência mecânica conforme aumentou-se a temperatura. Os comportamentos descritos estão apresentados na Figura 9.

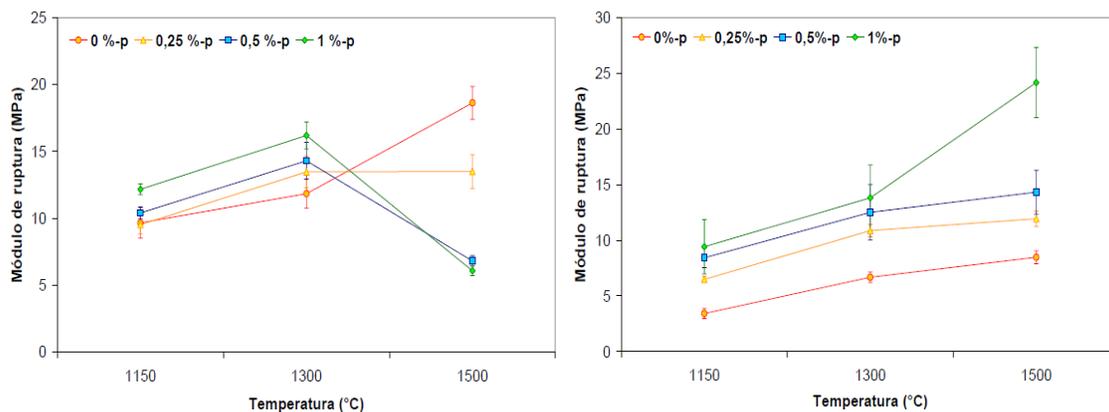


Figura 9 – Avaliação do teor de microssílica na resistência mecânica em altas temperaturas de concretos alumina-magnésia ligados com (A) CAC e (B) alumina hidratável (BRAULIO, 2008).

A adição de microssílica aos concretos espinelizados ligados com AH também acarreta em mudanças na variação linear dimensional dos mesmos, como mostrado na Figura 10a. Nota-se que com o aumento no teor de microssílica houve uma diminuição na expansão linear e uma redução na porosidade aparente (Fig. 10b). Este efeito pode ser explicado pela formação de uma fase líquida, a qual atua de duas maneiras: (i) acomodando a fase espinélio e (ii) contribuindo para a obtenção de menor expansão devido à

sinterização (BRAULIO, 2008; SAKO, 2012). Desta forma, o líquido formado devido a presença de microsilica permitiu a formação de concretos mais densos e com maior resistência mecânica, levando a um aumento na resistência mecânica em temperaturas entre 1150 e 1500°C.

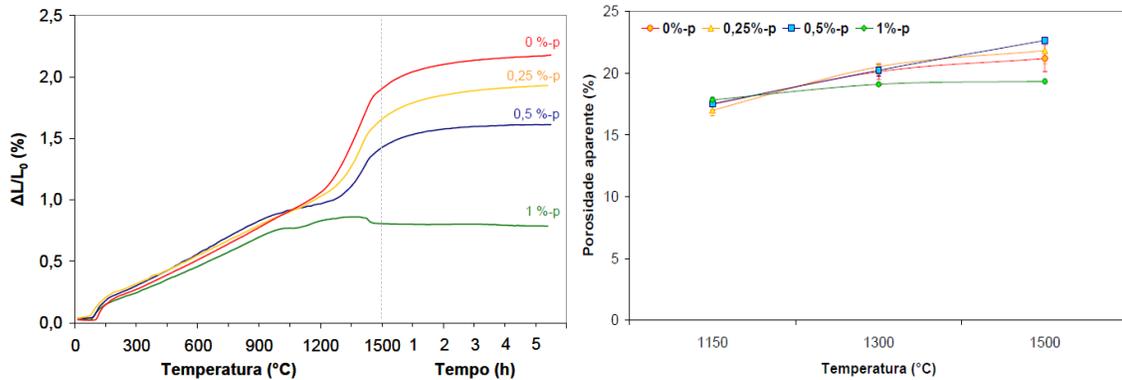


Figura 10 – Variação linear dimensional e porosidade aparente de acordo com o teor de sílica em concretos alumina-magnésia ligados por alumina hidratável (BRAULIO, 2008).

Sako (SAKO et al., 2009) estudou o efeito da adição de diferentes teores de microsilica em concretos do sistema Al_2O_3 -MgO ligados por CAC. A Figura 11 apresenta a variação linear dimensional das amostras obtidas via ensaios de sinterabilidade ou pela medição das dimensões das peças antes e após a queima em diferentes temperaturas. Os resultados obtidos estão em sintonia com as argumentações apresentadas na seção 2.1.3, uma vez que foi evidenciada uma redução na variação linear em temperaturas inferiores a 1150°C (decorrentes da competição por CaO e conseqüente redução na formação de CA_2), enquanto que em temperaturas mais altas, a microsilica contribuiu para acelerar a formação de CA_6 e aumentar a expansão linear das amostras analisadas.

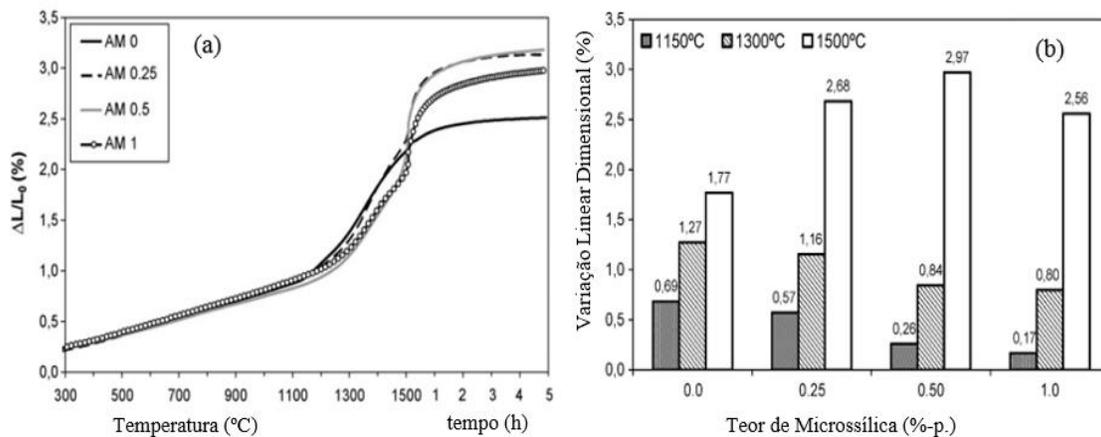


Figura 11 – Expansão linear dos concretos alumina-magnésia ligados com CAC e contendo diferentes teor de microsilica. Os testes foram efetuados via (a) ensaio de sinterabilidade e (b) medições de amostras antes e após a queima em diferentes temperaturas (SAKO et al., 2009).

A mesma tendência foi comprovada por Braulio et al. (BRAULIO, 2008), onde os resultados da taxa de variação linear dos concretos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ contendo microssílica indicaram a presença de dois picos principais de expansão, os quais são atribuídos à formação de espinélio e de CA_6 , enquanto que o pico que ocorre entre 900 e 1000°C tem sua origem devido à formação de CA_2 . Observou-se também que, com o aumento de microssílica, o pico referente à formação de fase CA_2 tende a diminuir ou desaparecer, o que evidencia a competição entre sílica e alumina para reagir com CaO (BRAULIO, 2008).

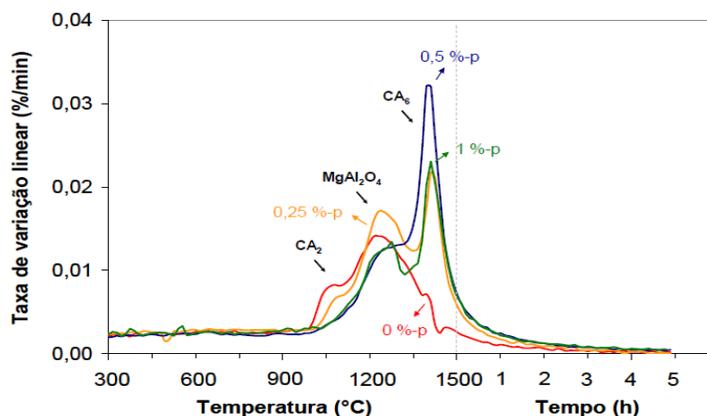


Figura 12 – Taxa de expansão de concretos alumina-magnésia, contendo cimento de aluminato de cálcio e diferentes teores de microssílica (BRAULIO, 2008).

A reação de formação do espinélio é acompanhada de uma expansão volumétrica e, caso esta fase seja adequadamente acomodada, ela pode ser eficaz na densificação do material, uma vez que poros e canais permeáveis podem ter seus tamanhos reduzidos. A expansão excessiva, por outro lado, pode ocasionar microtrincamentos e defeitos que podem vir a prejudicar o desempenho dos concretos refratários quando em uso.

2.2.2 Corrosão

Dentro dos diversos campos de aplicação de concretos refratários, a resistência à corrosão se torna uma propriedade essencial para o melhor funcionamento do sistema e para promover um maior tempo de vida útil destes materiais. De acordo com o tipo de refratários a região em que o mesmo atua, o grau de corrosão pode variar bastante na degradação do material. Nas painéis de refino secundário de aço, por exemplo, os principais mecanismos de desgaste do revestimento refratário estão relacionados aos constantes ciclos de choque-térmico, ao ataque corrosivo das escórias básicas e à penetração de escória e metal líquido (Sako e Pandolfelli, 2014). Além disso, regiões específicas podem estar sujeitas a solicitações diferentes, como é o caso do fundo da panela que deve suportar o impacto do metal durante o carregamento ou as áreas próximas do local de vazamento de aço que estão sujeitas ao ataque erosivo.

De forma geral, o desgaste de refratários se dá gradualmente devido à corrosão química, sendo que em alguns casos este processo é acelerado devido a danos em consequência das oscilações térmicas. Pode-se dizer, ainda, que o processo de infiltração de escória leva ao trincamento do refratário, com posterior deterioração do material e nova infiltração, de modo que este mecanismo aumenta o desgaste do refratário (BRAGANÇA, 2012a). Neste cenário, a velocidade das reações de corrosão vai depender das propriedades e concentrações do refratário e da escória (ou metal líquido) e da temperatura, assim como de outros fatores como a presença de impurezas e a área das superfícies de contato. Por outro lado, a taxa de reação irá depender da difusão dos reagentes, da velocidade da reação química e da velocidade de saída dos produtos da zona de reação.

As reações de corrosão ocorrem em direção ao atingimento de um equilíbrio químico, pelo que é possível prever as fases que serão formadas, suas proporções e a composição resultante da escória a partir de diagramas de equilíbrios e simulações termodinâmicas (LEE e ZHANG, 1999). No entanto, é difícil prever os mecanismos pelos quais ocorrem as reações de corrosão, pelo que se torna de difícil compreensão a identificação de quais parâmetros são de mais relevância durante esse processo (BRAGANÇA, 2012a). No trabalho de Lee e Zhang (1999), o processo de corrosão ocorre em duas etapas, sendo a primeira relacionada à penetração de escória líquida ou metal fundido dentro do refratário e em segundo momento a dissolução do refratário no líquido.

2.2.2.1 Penetração de escória na estrutura do refratário

Os principais canais por onde se dá o início da penetração de escória ao refratário correspondem aos poros abertos e microtrincas. Neste caso, a taxa de penetração de escória pode ser expressa pela lei de Poiseuille, seguindo a relação abaixo:

$$\frac{dl}{dt} = \frac{r^2 \Delta P}{8\eta l} \quad (\text{Equação 1})$$

onde r se refere ao raio do poro ou microtrinca, ΔP à pressão de sucção desse vazio, η à viscosidade dinâmica da escória líquida, l à profundidade de penetração da escória e t ao tempo. Por mais que a equação mostre um método prático de se calcular o grau de infiltração do líquido dentro da estrutura do refratário, ela não leva em consideração o efeito da textura e microestrutura do material, de forma que propriedades como tamanho de grão acabam sendo desconsideradas (LEE e ZHANG, 1999).

Segundo Yan e outros (YAN; LI; HAN, 2008), a matriz desempenha uma função mais importante no processo de corrosão do que os agregados, uma vez que ao ser composto por partículas finas, estas apresentam maior área superficial, levando a maiores sítios reacionais com a escória. Os autores também

ressaltam que a resistência à corrosão e à penetração de escória está diretamente ligada à porosidade, tamanho de poro, quantidade de escória presente e viscosidade da mesma, o que está alinhado com o descrito por Lee e Zhang.

Outra observação importante em relação à Equação 1 é que a altas temperaturas a taxa de penetração aumenta, visto que a viscosidade da escória diminui. Sendo assim, no momento do primeiro contato entre o refratário e a escória a altas temperaturas, a penetração do material corrosivo se dá de forma rápida pelo efeito de sucção comentado anteriormente; no entanto, conforme o líquido avança em direção ao interior do refratário, onde a temperatura é inferior, a viscosidade da escória aumenta, levando a uma diminuição na taxa de infiltração. Analisando esse cenário, pode-se deduzir que um material refratário com baixa condutividade térmica pode levar à redução de infiltração de escória, uma vez que a temperatura interna será mais baixa.

O ângulo de molhabilidade do refratário em relação à escória é outro aspecto que pode modificar a forma em que se dá a penetração de escória. Segundo Luz e colegas (LUZ; RIBEIRO; PANDOLFELLI, 2008), no momento do contato entre o refratário e a escória ocorrem quatro processos sequenciais: (i) molhamento inicial, (ii) penetração de escória na microestrutura, (iii) reação escória-refratário e (iv) incorporação de produtos reacionais na escória. Sendo assim, caso o primeira etapa seja dificultada, os processos posteriores também irão ser reduzidos, o que pode levar a uma redução de danos do refratário por corrosão. A Equação 2 exibe a Equação de Young, pela qual é possível determinar se haverá espalhamento ou não do líquido sobre a superfície do sólido no momento de contato.

$$-\Delta G = w_A^{SL} = \gamma^{LV} (1 + \cos\theta) \quad (\text{Equação 2})$$

onde ΔG é a variação na energia livre de Gibbs do sistema, w_A^{SL} é um parâmetro que mostra o nível de interação entre as superfícies em contato (neste caso a interação do refratário e da escória), γ^{LV} é a energia de superfície na interface líquido-vapor e θ é o ângulo de contato que representa a molhabilidade de uma superfície sólida por um líquido. A partir da equação, tem-se que quando $\theta > 90^\circ$ não há molhamento, enquanto que $\theta < 90^\circ$ indica que o líquido se espalha espontaneamente e $\theta = 0^\circ$ significa que o molhamento é total, ou seja, o líquido se espalha indefinidamente (LUZ; RIBEIRO; PANDOLFELLI, 2008). A Figura 13 mostra de forma esquemática o efeito de cada faixa de valores de θ .

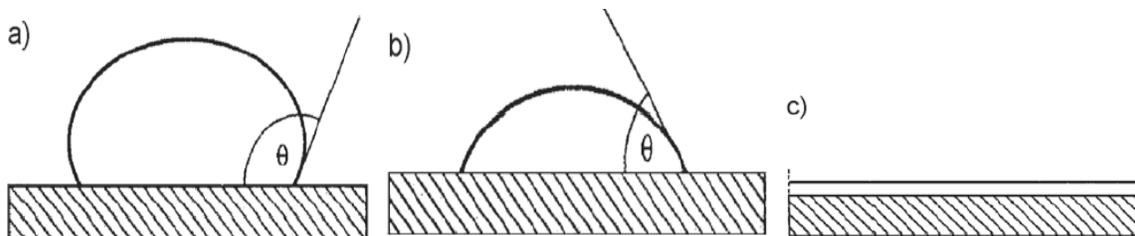


Figura 13 – Representação do ângulo de contato (a) maior que 90°, (b) menor que 90°C e (c) espalhamento total (LUZ; RIBEIRO; PANDOLFELLI, 2008).

2.2.2.2 Dissolução de refratários na escória

Segundo Lee e Zhang (LEE e ZHANG, 1999), a dissolução dos refratários na escória líquida é controlada por dois fatores: (i) cinéticas de reações químicas na interface de contato dos reagentes e (ii) transporte ou difusão do material reagido pelo líquido. Neste cenário a semelhança ou diferença entre as naturezas do refratário e da escória desempenha um papel importante, uma vez que se ambos os compostos são de mesmo caráter (ácido ou básico) a reação tende a ocorrer mais lentamente, no entanto, se as naturezas forem opostas a taxa de dissolução é mais rápida. Sendo assim, refratários com composições a base de MgO ou CaO, os quais apresentam comportamentos básicos a altas temperaturas, tendem a resistir melhor em aplicações envolvendo escórias básicas; enquanto que refratários contendo SiO₂ apresentam um melhor desempenho em ambientes ácidos.

A corrosão ativa (ou direta) ocorre quando o produto da reação escória-refratário sai livremente da zona de reação, sendo ela altamente severa. Neste caso, a taxa de difusão pode ser expressada pela relação a seguir (Equação 3):

$$J = K \left(\frac{A_c}{A_0} \right) C_m \quad \text{(Equação 3)}$$

onde, J é a taxa de dissolução, K a constante de difusão, A_c a área atual do refratário, A₀ a área aparente do refratário e C_m a concentração de reagente no líquido. Irregularidades na superfície, como trincas e poros, levam a um aumento da razão A_c/A₀, contribuindo para um aumento da taxa de dissolução; enquanto que características microestruturais, como orientação cristalográfica, contorno de grão e formato de grão, não são consideradas na equação (LEE e ZHANG, 1999).

Outra situação é observada quando o transporte difusivo do material reagido através da escória ocorre de forma mais lenta que a reação química, sendo que o ataque é controlado pelo transporte difusivo. Neste cenário, a camada sólida de material reagido cresce na interface refratário-escória, podendo ela ficar

aderida na superfície do refratário. Desta maneira, prevalece um mecanismo de corrosão indireto, no qual ocorre a condição de passivação e a taxa de corrosão diminui devido à presença da barreira física imposta pela camada sólida na interface reacional (BRAGANÇA, 2012). Quando prevalece o mecanismo de corrosão indireto, a taxa de dissolução é dada por:

$$J = \frac{D(C_s - C_m)}{\delta} \quad (\text{Equação 3})$$

sendo, D o coeficiente de difusão, C_s a concentração de saturação do refratário no líquido e δ a espessura da camada sólida formada. Quando utilizado um refratário compatível com a escória presente no ambiente de aplicação, a concentração de reagente na escória é praticamente igual à concentração de saturação da mesma ($C_s \cong C_m$), de forma que a taxa de difusão (J) se torna muito baixa.

2.2.2.3 Resistência de Refratários Espinelizados contra Corrosão

Como destacado na seção 2.1.1 os concretos espinelizados são utilizados em aplicações como sede de válvulas, onde são submetidos a altos gradientes térmicos e choques térmicos (CINTRA et al., 2008a). Nos estudos realizados por Pinto et al. (2022), foi avaliada a resistência à corrosão de concretos refratários contendo espinélio $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ em duas condições: (i) amostras mantidas livres e (ii) amostras sob constrição, sem liberdade de expansão durante o aquecimento. Algumas amostras foram calcinadas a 600°C por 5h e outras queimadas a 1500°C por 5h, conforme mostrado na Figura 14.

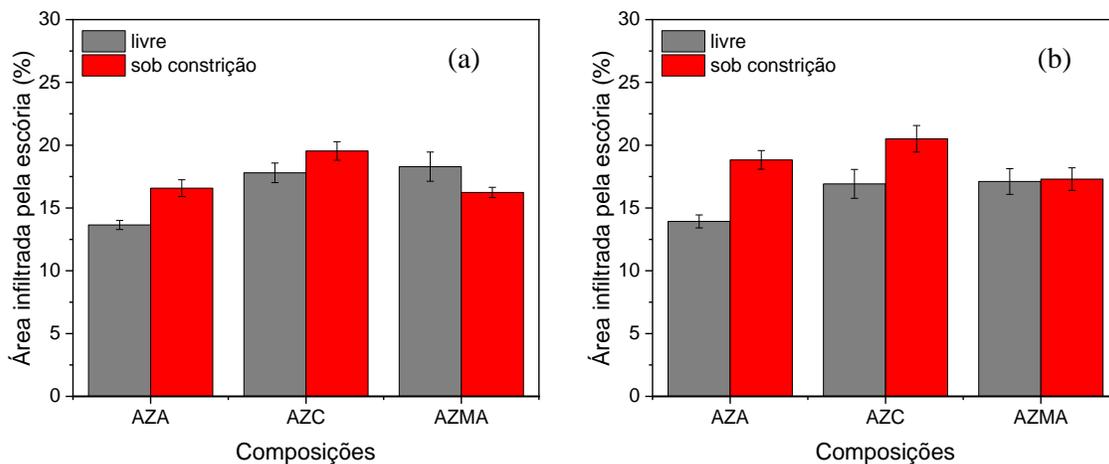


Figura 14 – Avaliação da área infiltrada por escória quando as amostras de concreto foram (a) calcinadas (600°C por 5h) ou (b) queimadas (1500°C por 5h). Testes de corrosão realizados a 1500°C por 2h (PINTO et al., 2022).

No cenário das amostras sem constrição, foi verificado que o melhor desempenho foi atribuído às amostras AZA, independentemente do tratamento térmico prévio; enquanto que as amostras mais danificadas foram as do tipo AZMA, principalmente em amostras apenas calcinadas (onde o espinélio seria formado *in situ* durante o ensaio). Segundo a autora, essa maior penetração de escória nas amostras apenas calcinadas ocorre devido à presença de vazios na microestrutura, a qual favorece uma maior infiltração do líquido.

No trabalho elaborado por Sako (SAKO, 2012), foi avaliada a resistência à corrosão e à penetração da escória (sendo esta de caráter básico) em concretos aluminosos ligados por CAC e contendo espinélio $MgAl_2O_4$, formado *in situ* e/ou pré-formado. Os resultados obtidos indicam que houve diferença nos mecanismos da corrosão, uma vez que na matriz das amostras onde foi produzida a fase *in situ* não havia presença de alumina livre, sendo a mesma composta apenas por espinélio e CA_6 em temperaturas ao redor de $1500^\circ C$. Desta forma, a dissolução de alumina do refratário para o líquido foi baixa, ocorrendo, por outro lado, o consumo de CaO da escória para a precipitação de CA_2 , além do aprisionamento de íons de ferro e manganês. A camada de CA_2 precipitada na interface refratário-escória contribuiu com um aumento na resistência à corrosão, uma vez que o mecanismo deste processo passou a ser do tipo indireto, com a presença de uma barreira física entre o refratário e o líquido.

Em relação aos compostos nos quais a fase de espinélio presente era pré-formada, houve um maior consumo de alumina proveniente do refratário, o que levou à formação da fase CA_6 sem haver precipitação da fase CA_2 . Além disso, a formação excessiva de fase CA_6 em formatos aciculares levou ao trincamento de agregados, o que favoreceu à penetração de escória para dentro do material (SAKO, 2012).

Foi avaliado também o efeito da incorporação de microssílica na formulação dos concretos refratários contendo espinélio pré-formado. A Figura 15 mostra as imagens de MEV das microestruturas dos concretos quando houve adição de SiO_2 e quando o mesmo era ausente. Nas imagens é possível notar como a microssílica favorece a formação de CA_6 na matriz, enquanto que o concreto sem este aditivo apresentou a formação de hexaluminato de cálcio nas fronteiras dos agregados.

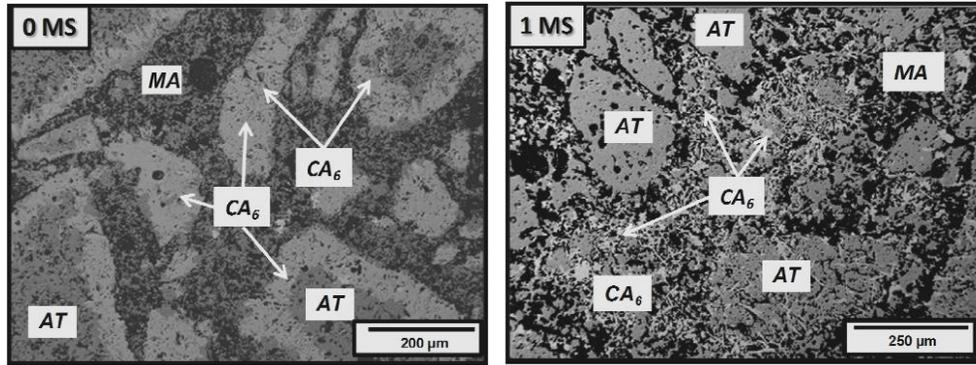


Figura 15 – Microestrutura do concreto alumina-espínélio (pré-formado) com 0 e 1%-p. de microssílica após a queima a 1500°C durante 5 horas. AT: alumina tabular e MA: espínélio $MgAl_2O_4$ (SAKO, 2012).

Essas diferenças na microestrutura levam a comportamentos diferentes dos concretos quando submetidos ao contato com escórias, conforme destacado pelo autor:

“Quando recoberto por cristais CA_6 , os agregados de alumina tabular reagem com a escória rica em CaO e geram uma camada densa de CA_2 como produto de dissolução indireta na interface. Essa camada compacta atua como barreira protetora contra futuras infiltrações, promovendo um excelente índice de corrosão para o concreto sem microssílica. De forma contrária, (...) a ausência de CA_6 nos agregados de alumina do concreto com microssílica geram consequências negativas durante o contato com a escória: o trincamento por formação excessiva de CA_6 como produto de reação e ciclos sucessivos de penetração e reação” (SAKO, 2012).

Sendo assim, a incorporação de microssílica em concretos refratários pode trazer efeitos positivos no auxílio à formação de espínélio, como apresentado anteriormente, no entanto, a sua presença pode trazer consequências negativas durante a aplicação em ambientes corrosivos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Baseado no modelo de empacotamento de Alfred (Dinger e Funk, 1992), foram elaboradas 3 formulações de concretos, as quais continham alumina tabular ($d < 6\text{mm}$), alumina reativa (CT3000SG), alumina calcinada (CL370) e óxido de zinco (99,5% de pureza, LabSynth, Brasil). Além disso, utilizou-se como agente ligante o cimento de aluminato de cálcio (CAC, Secar 71, Ymerys Aluminates, França) ou alumina hidratável (AH, Alphabond 300, Almatiss, Alemanha). As formulações foram elaboradas a fim de se obter um teor de espinélio próximo de 20%-peso, de forma que a resistência à corrosão fosse otimizada nestes concretos. Desta maneira, cerca de 9,4%-p de ZnO (99,5% de pureza, LabSynth, Brasil) ou a combinação de 4,7%-p de ZnO + 3,0%-p de MgO foram adicionados às composições como indicado na Tabela 1.

Tabela 1 - Composições dos concretos refratários analisados no trabalho.

Matérias-primas (%-p.)	Concreto AZAS	Concreto AZCS	Concreto AZMAS
Alumina tabular ($d < 6\text{ mm}$)	79,6	79,6	81,3
Aluminas finas (CT3000SG e CL370)	4	4	4
ZnO ($d < 20\ \mu\text{m}$)	9,4	9,4	4,7
Cimento de aluminato de Cálcio (CAC)	-	6	-
MgO ($d < 212\ \mu\text{m}$)	-	-	3
Alumina Hidratável (AH)	6	-	6
Microsílica	1	1	1
Dispersante (Castament FS 60)	0,2	0,2	0,2

Inicialmente foi realizada a pesagem das respectivas matérias-primas, seguindo as proporções de acordo com as formulações estabelecidas. Para o processamento das composições, utilizou-se um reômetro desenvolvido para a preparação de concretos refratários. O teor de água adicionada foi ajustado para se obter uma medida de fluidez vibrada de ~150%, sendo esta medição realizada seguindo o procedimento descrito na norma ASTM 1445, o qual consiste no preenchimento de um cone de diâmetro inferior de 100 mm com a mistura do concreto, sendo este posteriormente retirado e, após o concreto fluir sob vibração por 1 minuto, o espalhamento do material é medido. Foi adicionado, ainda, um aditivo dispersante (Castament FS60, Basf, Alemanha) para garantir uma melhor dispersão das matérias primas e a obtenção de uma mistura homogênea.

A moldagem dos concretos variou de acordo com o ensaio respectivo que seria aplicado a cada corpo de prova. Sendo assim, as misturas foram moldadas na forma de: (i) barras (150 mm x 25 mm x 25 mm) para ensaio de flexão em três pontos, porosidade e densidade aparentes e para medição da variação linear dimensional; e (ii) cilindros (diâmetro e altura de 50 mm) com furo central de 20 mm de diâmetro e 25 mm de profundidade, destinado ao ensaio de corrosão.

A cura das amostras foi realizada por um período de 24h a 50°C, sendo que as amostras contendo cimento foram mantidas em uma câmara climática com umidade relativa de 80% para garantir uma adequada hidratação do ligante. Acompanhou-se o comportamento de enrijecimento dos refratários no equipamento UltraTest (Ultrasonic Measuring Test System IP-8, Alemanha) a temperatura ambiente (~22°C), o qual realiza medições da velocidade de propagação de ondas de ultrassom no material em função do tempo. Após curados e desmoldados, os corpos de prova passaram por um processo de secagem a 110°C durante 24 horas e posteriormente foram queimados a 800, 1000, 1200 e 1500°C, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 2°C/min.

Para a obtenção da variação linear dimensional (VLD), foram realizadas medições do comprimento das barras antes e após queima em cada uma das temperaturas definidas acima. A resistência mecânica a frio dos concretos curados e secos foi avaliada por meio do ensaio de flexão em três pontos (ASTM C133-97) no equipamento MTS-810 (Material Test System, EUA), sendo utilizadas 5 amostras em formato de barra para cada composição e temperatura de queima. Parte das amostras fraturadas foi reaproveitada para a análise de porosidade e densidade aparentes, seguindo a norma ASTM C830 e utilizando-se querosene como líquido de imersão ($\rho = 0,8 \text{ g/cm}^3$).

A análise de difração de raios X (DRX) foi realizada para verificar as fases cristalinas formadas durante a queima dos materiais nas diferentes temperaturas. Para isto, foram preparadas composições simplificadas dos concretos, tomando como base os componentes finos e mais reativos de cada composição, conforme apresentado na Tabela 2. Após a mistura dos pós com água em um misturador de bancada, as composições preparadas foram moldadas na forma de cilindros de dimensões 30 mm x 30 mm, os quais passaram por processos de queimas de 1000, 1200 e 1500°C durante 5 horas. Em seguida, as amostras foram moídas para sua posterior análise no equipamento D8 Focus (Bruker, Alemanha), utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ [$\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$], filtro de níquel, 40mA, 40 mV, $2\theta = 4-80^\circ$ e passo de varredura de 0,02.

Para a medição *in situ* do módulo de Young a quente foi utilizada a técnica de ressonância de barras (Scanelastic, ATCP, Brasil), seguindo a norma ASTM C 1198-91. Este ensaio foi realizado durante os ciclos de aquecimento (desde temperatura ambiente até 1400°C, a 2°C/min) e resfriamento dos corpos de prova secos para verificar o efeito da sua sinterização e a evolução das transformações de fase.

Tabela 2 – Componentes finos ($d < 200 \mu\text{m}$) contidos na matriz dos concretos estudados.

Matérias-primas (%-p.)	Concreto AZAS	Concreto AZCS	Concreto AZMAS
Alumina tabular ($d < 200 \mu\text{m}$)	44,9	44,9	49,5
Alumina Calcinada (CL370)	8,1	5,4	8,1
Alumina Reativa (CT3000SG)	2,7	5,4	2,7
Óxido de Zinco ($d < 20 \mu\text{m}$)	25,4	25,4	12,7
Cimento de aluminato de Cálcio (Secar 71)	-	16,2	-
Magnésia ($d < 212 \mu\text{m}$)	-	-	8,1
Alumina Hidratável (Alphabond 300)	16,2	-	16,2
Microsílica	2,7	2,7	2,7

Finalmente, para avaliar a resistência dos concretos à corrosão, foram separadas amostras em dois grupos: (i) calcinadas a 600°C e (ii) queimadas a 1500°C ; ambos submetidos a tratamentos térmicos nas respectivas temperaturas mencionadas com taxa de aquecimento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ e patamar de 5 horas. Foram avaliadas 2 amostras para cada condição estudada, de forma que o interior de cada amostra cilíndrica foi preenchido com 8 g de escória sintética (Tabela 3) e o conjunto concreto-escória foi colocado em um forno elétrico, o qual foi aquecido até 1500°C a uma taxa de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ e deixado na temperatura final durante 2 horas. Após o resfriamento, as amostras foram cortadas e suas seções transversais foram analisadas com auxílio do software Image J 1.42q (Wayne Rasband, National Institutes of Health, EUA) para determinar a área infiltrada pela escória.

Tabela 3 – Composição química da escória sintética utilizada.

Óxidos (%- peso)	SiO₂	TiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	CaO	MgO	K₂O	SO₃	F
Escória	28.8	0.6	10.7	1.2	42.7	7.2	0.6	1.6	6.2

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 FLUIDEZ E TEMPO DE CURA

Na Tabela 4 estão apresentados os teores de água adicionados a cada tipo de composição e seus respectivos valores de fluidez vibrada. Pode-se notar que foi requerida a adição de uma maior quantidade de água na preparação dos concretos ligados por alumina hidratável (AZAS e AZMAS) quando comparado com aquele contendo cimento de aluminato de cálcio (AZCS). Porém, apesar dessas diferenças, a fluidez dos concretos com o primeiro ligante se manteve inferior ou bem próxima a aquelas com CAC. Em outros estudos foi verificado a mesma tendência e diversos autores sugerem que essa maior quantidade de água utilizada no processamento dos concretos contendo AH está relacionada a elevada área superficial específica (de 100 a 200 m²/g) e reatividade do ligante. (CARDOSO et al., 2004; ISMAEL et al., 2007; PINTO et al., 2022; XU et al., 2019).

Tabela 4 – Teor de água utilizado na preparação dos concretos e fluidez vibrada correspondente.

Composição	Teor de Água (%-p.)	Fluidez Vibrada (%)
AZAS	5,0	149
AZCS	4,4	156
AZMAS	5,2	159

Além disso, notou-se que devido à presença de microssílica, foi necessária a adição de mais água (próximo a 0,4%-p) na etapa de processamento das composições para se atingir essa faixa de valores de fluidez vibrada (~140-160%), quando comparado com concretos similares preparados sem SiO₂ (PINTO et al., 2022). Este efeito se deve provavelmente a mesma razão mencionada acima, onde a elevada área superficial e reatividade das partículas da SiO₂ resultaram em uma maior demanda de água para molhar e dispersar este material.

Durante o período de cura, foi também possível observar um comportamento distinto entre as amostras contendo diferentes ligantes. A Figura 16 indica que houve um início de enrijecimento mais rápido para as amostras ligadas por alumina hidratável, sendo este observado a partir da segunda hora de cura aproximadamente. Nos estudos realizados por Pinto e colegas (PINTO et al., 2022) foi evidenciado um comportamento similar, em que os concretos contendo AH apresentaram um aumento na velocidade de ultrassom antes que os concretos contendo CAC. Além disso, as composições com AH ainda apresentaram uma queda na velocidade de propagação do ultrassom durante a cura, o que pode estar relacionado com a retração das amostras (ocasionando um possível afastamento das amostras dos sensores) ou geração de

defeitos na microestrutura do material, como microfissuras. Com a adição de microssílica verificou-se que houve uma redução na intensidade desta queda na velocidade de propagação do ultrassom (Fig. 16, comportamento observado entre 8-16h de cura), o que pode ser atribuído à melhor compactação ou empacotamento das partículas devido a presença das partículas esféricas de sílica.

Outra variação no comportamento de enrijecimento das amostras contendo magnésia (AZMAS) foi verificado quando se adicionou microssílica a composição. Observou-se um segundo aumento na velocidade do ultrassom a partir das 16 horas aproximadamente, enquanto este mesmo efeito foi identificado por volta de 8 horas após o início da cura para uma composição equivalente sem SiO_2 (PINTO et al., 2022). Como mencionado na seção 2.1.3, a microssílica desempenha um papel importante no controle de hidratação da magnésia, de forma que esta reação se torna mais lenta e controlada com a presença desse agente. Neste caso, o aumento da velocidade do ultrassom pode estar atrelado à hidratação da magnésia, a qual leva à formação de brucita, sendo esta uma transformação expansiva que preenche poros e aumenta a densidade a verde do material.

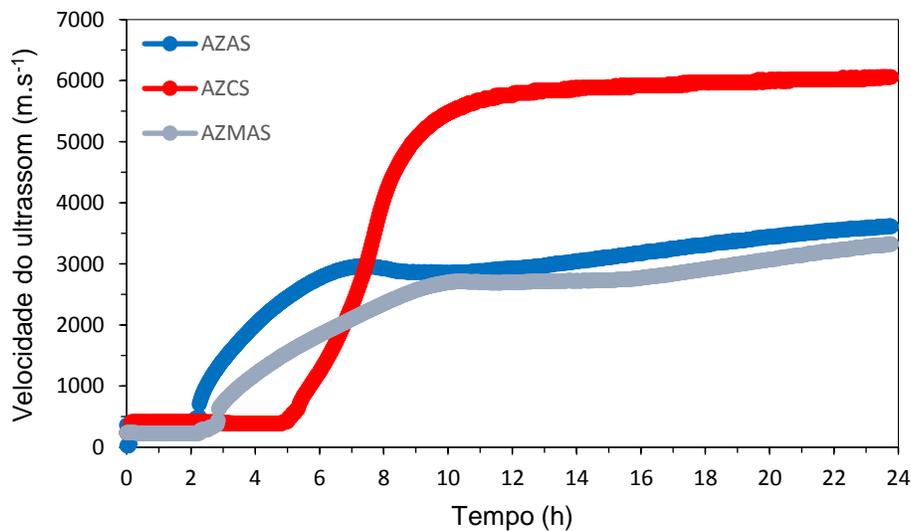


Figura 16 – Velocidade de propagação das ondas de ultrassom em função do tempo de cura das amostras. A temperatura do ambiente foi mantida em $\sim 22^\circ\text{C}$ durante os ensaios.

Assim como nos estudos de Pinto (PINTO et al., 2022), verificou-se que a pesar do concreto ligado por CAC presente um tempo de cura mais lento nas condições avaliadas, com o avanço do tempo de cura foi verificado que as amostras ligadas por AH apresentaram velocidades de ultrassom inferiores após 24h. A diferença nos tempos de cura de cada tipo de ligante é atribuída aos diferentes mecanismos de hidratação que cada um deles apresenta no contato com a água, sendo que com a presença de CAC a hidratação é regulada pela saturação em relação à dissolução do cimento e posteriormente pela saturação em relação à

formação de hidratos (sendo a reação de nucleação destes hidratos de elevada energia de ativação) o que acarreta em tempos mais longos de enrijecimento (GARCIA; OLIVEIRA; PANDOLFELLI, 2007).

4.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS

A Figura 17 apresenta os resultados da variação linear dimensional (VLD) das amostras após a queima em diferentes temperaturas. A composição contendo cimento de aluminato de cálcio (AZCS) apresentou reduzida retração após queima a 800°C, mas a expansão das peças foi identificada a partir de 1000°C, sendo intensificado este comportamento à medida que se aumentou a temperatura de queima até 1500°C. A microsilica contida no concreto AZCS pode promover um melhor rearranjo das partículas devido ao favorecimento da formação de uma fase líquida durante o tratamento térmico das amostras. No entanto, a partir de certa temperatura, este líquido atua também aumentando a velocidade de formação de fase expansivas como CA_2 , CA_6 e espinélio na matriz do concreto, o que leva à expansão linear observada em altas temperaturas (BRAULIO, 2008; SAKO et al., 2009; YAN; LI; HAN, 2008).

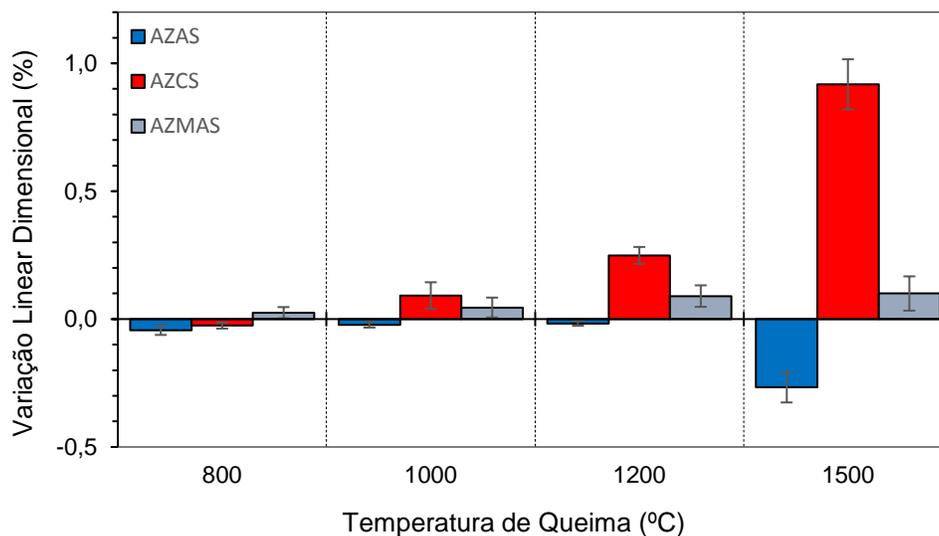


Figura 17 - Variação linear dimensional (VLD) para as diferentes composições submetidas a temperaturas de queima de 800, 1000, 1200 e 1500°C por 5 horas.

Analisando as amostras ligadas com alumina hidratada (AZAS e AZMAS, Fig. 17), observa-se que elas apresentaram comportamentos diferentes entre si, decorrentes da presença ou não de MgO. Sendo assim, no concreto em que essa fase era presente (AZMAS) identificou-se uma pequena, porém contínua expansão do material conforme se aumentou a temperatura de queima. Por outro lado, as amostras

queimadas do AZAS apresentaram retração em todas as condições de queima analisadas, mesmo havendo a previsão da formação da fase espinélio em sua microestrutura.

Para compreender melhor os mecanismos associados a essas variações no comportamento dos refratários estudados, foram realizados ensaios de difração de raios X para identificar as fases cristalinas geradas nos materiais. A Tabela 5 mostra as fases identificadas na matriz dos concretos preparados com microsílica (AZAS, AZCS e AZMAS) ou sem este aditivo (AZA, AZC e AZMA - (PINTO et al., 2022)) e quando queimadas em 1000, 1200 e 1500°C por 5h.

Tabela 5 - Fases identificadas na fração da matriz das composições testadas.

Composições	Temperaturas de queima (°C)		
	1000°C	1200°C	1500°C
AZA*	α -Al ₂ O ₃ (+++), ZnAl₂O₄ (+++), Na ₂ Al ₂₂ O ₃₄ (+), ZnO (+)	ZnAl₂O₄ (+++), α -Al ₂ O ₃ (++) Na ₂ Al ₂₂ O ₃₄ (+)	ZnAl₂O₄ (+++), α -Al ₂ O ₃ (++)
AZC*	α -Al ₂ O ₃ (+++), ZnAl₂O₄ (++) Na ₂ Al ₂₂ O ₃₄ (+), ZnO (+)	ZnAl₂O₄ (+++), α -Al ₂ O ₃ (++) CaAl ₄ O ₇ (+)	ZnAl₂O₄ (+++), CaAl ₄ O ₇ (++) CaAl ₁₂ O ₁₉ (+), α -Al ₂ O ₃ (+)
AZMA*	α -Al ₂ O ₃ (+++), ZnAl₂O₄ (+++), MgO (+) Na ₂ Al ₂₂ O ₃₄ (+), ZnO (+)	α -Al ₂ O ₃ (+++), ZnAl₂O₄ (+++), Na ₂ Al ₂₂ O ₃₄ (+), MgO (+), MgAl₂O₄ (+)	α -Al ₂ O ₃ (+++), ZnAl₂O₄ (+++), MgAl₂O₄ (+++)
AZAS	α -Al ₂ O ₃ (+++), ZnAl₂O₄ (+++), Na ₂ Al ₂₂ O ₃₄ (+), ZnO (+)	ZnAl₂O₄ (+++), α -Al ₂ O ₃ (++)	ZnAl₂O₄ (+++), α -Al ₂ O ₃ (++)
AZCS	α -Al ₂ O ₃ (+++), ZnO (+++), ZnAl₂O₄ (++) Na ₂ Al ₂₂ O ₃₄ (+)	ZnAl₂O₄ (+++), α -Al ₂ O ₃ (++) CaAl ₂ O ₄ (+)	ZnAl₂O₄ (+++), CaAl ₁₂ O ₁₉ (++) α -Al ₂ O ₃ (+), Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ (+)
AZMAS	α -Al ₂ O ₃ (+++), ZnAl₂O₄ (+++), MgO (+) Na ₂ Al ₂₂ O ₃₄ (+)	α -Al ₂ O ₃ (+++), ZnAl₂O₄ (+++), Na ₂ Al ₂₂ O ₃₄ (+), MgO (+), MgAl₂O₄ (+)	α -Al ₂ O ₃ (+++), ZnAl₂O₄ (+++), MgAl₂O₄ (+++), MgO (+), Na ₂ Al ₂₂ O ₃₄ (+)

XRD JCPDS files: α -Al₂O₃ = 81-1667; Na₂Al₂₂O₃₄ = 31-7263; ZnO = 79-206; ZnAl₂O₄ = 74-1136; CaAl₂O₄ = 70-134, CaAl₄O₇ = 76-706; CaAl₁₂O₁₉ = 84-1613; Ca₂Al₂SiO₇ = 79-1725, MgO = 87-651; MgAl₂O₄ = 75-1798.

*Dados apresentados por (PINTO et al., 2022)

Entre parênteses está indicado esquematicamente o nível de intensidade dos picos de difração detectados (+++ = alto, ++ = moderado, + = baixo).

Analisando as composições AZMA e AZMAS, observa-se que nos concretos contendo microsilica todo o óxido de zinco foi consumido para a formação de espinélio $ZnAl_2O_4$ já na temperatura de $1000^\circ C$. Isto indica que a possível formação de uma fase líquida, decorrente da presença da microsilica, promoveu um aumento na velocidade das cinéticas das reações, levando ao consumo mais rápido de ZnO . A presença de $MgAl_2O_4$ somente foi identificada a partir de $1200^\circ C$ e a intensidade dos picos referentes a essa fase aumentou com o tratamento térmico realizado a $1500^\circ C$. Porém, no caso do material AZMS ainda se verificou que nem todo o MgO foi consumido devido a limitada quantidade de alumina disponível na matriz (Tabela 5). Possivelmente, este óxido ainda irá reagir com as partículas de alumina mais grosseiras contidas na composição completa do concreto AZMAS para a formação da fase espinélio. A formação das fases $ZnAl_2O_4$ e $MgAl_2O_4$ justificam a expansão das amostras da composição AZMS em altas temperaturas.

Os concretos AZA e AZAS apresentaram as mesmas fases formadas após a etapa de queima. Porém, mesmo com a formação de espinélio ($ZnAl_2O_4$), observou-se uma maior retração nas amostras contendo microsilica, o que indica uma maior sinterização desse material. Por sua vez, as principais diferenças observadas para os resultados das fases contidas nas composições AZC e AZCS foram: (i) o tipo de aluminato de cálcio formado a $1200^\circ C$ ($CaAl_4O_7$ e $CaAl_2O_4$, respectivamente); e (ii) a presença de um aluminosilicato de cálcio ($Ca_2Al_2SiO_7$) em adição a fase espinélio e $CaAl_{12}O_{19}$ (CA_6) no concreto contendo microsilica após queima a $1500^\circ C$. Consequentemente, a expansão do concreto AZCS foi maior nesta faixa de temperatura, quando comparado com os materiais com AH como ligante.

De forma geral, os resultados obtidos estão em sintonia aos apresentados no trabalho de de Mauro (DE MAURO, 2021), os quais foram obtidos por simulações termodinâmicas. Nos concretos onde não há presença de microsilica, referentes ao trabalho de Pinto et al. (PINTO et al., 2022), todas as fases geradas são as mesmas previstas nas simulações de de Mauro. Com a adição de microsilica, de Mauro sugere que nas amostras AZAS seria formada uma fase mulita ($Al_6Si_{12}O_{13}$), além do espinélio de aluminato de zinco; no entanto, esta fase não foi evidenciada no ensaio de difração de raios X realizado. Além disso, foi observada a formação das fase $Ca_2Al_2SiO_7$ e $Na_2Al_{22}O_{34}$ em altas temperaturas nos concreto AZCS e AZMAS, respectivamente, sendo que estas fases não estavam previstas nas simulações de de Mauro. Fora essas ressalvas, todas as demais fases formadas estão alinhadas com as simulações mencionadas.

A Figura 18 mostra os resultados das medições *in situ* do módulo elástico a quente dos concretos preparados, sendo que todos eles passaram previamente pelas etapas de cura a $30^\circ C$ durante 24 horas e secagem a $110^\circ C$ por mais 24 horas. Indicada pela curva em vermelho, a composição AZCS apresentou um maior módulo elástico inicial, o que indica que o cimento de aluminato de cálcio concedeu um maior efeito ligante nessas condições. Conforme aumentou-se a temperatura, nota-se uma queda no módulo elástico, decorrente da decomposição das fases hidratadas presentes (entre 200 e $400^\circ C$, aproximadamente). De

forma semelhante, as demais formulações (AZAS e AZMAS) também sofreram quedas no módulo de Young decorrentes do mesmo motivo, no entanto, em faixas de temperaturas diferentes (entre 300 e 700°C para o AZAS e entre 200 e 300°C para o AZMAS).

Conforme aumentou-se a temperatura, houve o início do rearranjo das partículas na microestrutura e transformações associadas ao processo de sinterização das cerâmicas, no qual ocorre a consolidação de ligações químicas do material. Neste processo, é verificado um aumento na densidade do material, uma vez que ocorre o crescimento de grãos e amolecimento da sua superfície, o que contribui para um aumento na área de contato entre eles (maior compactação) e redução no tamanho e número de poros. Sendo assim, foi evidenciado um aumento no módulo elástico a partir de 700°C para os concretos AZCS e AZMAS, e a acima de 800°C para o AZAS. Ao se aumentar ainda mais a temperatura, observou-se uma segunda queda de E a partir de 1100°C, a qual pode estar associada com a formação de fases líquidas na microestrutura (amolecimento) do material ou à formação de defeitos.

Conforme verificado em outros trabalhos da literatura, a queda nos módulos elásticos dos concretos AZAS e AZMAS em temperaturas elevadas ocorreu devido a presença de fases de baixo ponto de fusão obtidas como produtos das reações da microsilica com os óxidos de alumínio, zinco e magnésio (BRAULIO, 2008; BRAULIO et al., 2008; SAKO et al., 2009; XU et al., 2019). Adicionalmente, o concreto AZCS pode ter sofrido microtrincamentos como resultado da expansão excessiva associada a formação conjunta de CA_6 , $MgAl_2O_4$ e $ZnAl_2O_4$, de forma semelhante ao observado no trabalho de Pinto et al. (PINTO et al., 2022).

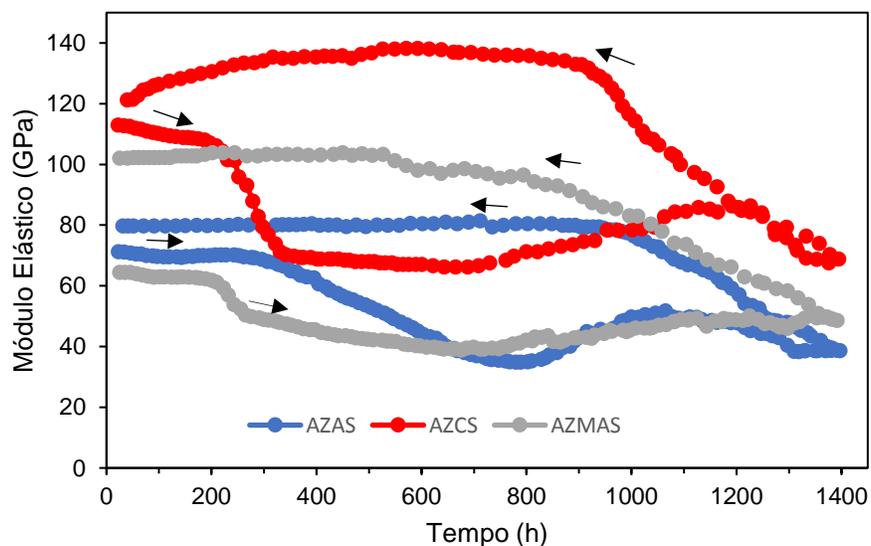


Figura 18 – Resultados do módulo elástico a quente das amostras dos concretos aluminosos contendo ZnO e microssilica. As amostras foram curadas a 30°C durante 24h e secas a 110°C por outras 24h antes dos ensaios.

Ensaio de flexão de 3 pontos (Figura 19a) e de porosidade aparente (Figura 19b) foram também efetuados para analisar a influência da adição de microssilica em concretos com formação *in situ* de espinélio $ZnAl_2O_4$. De forma geral, o uso de cimento de aluminato de cálcio como ligante resultou em concretos mais resistentes do que os que utilizavam alumina hidratável. Este comportamento também foi observado em trabalhos anteriores (BRAULIO, 2008; PINTO et al., 2022), onde o CAC se mostrou com uma melhor ação ligante. A adição de microssilica ocasionou uma redução da porosidade dos concretos AZCS quando comparados ao equivalente sem este aditivo (PINTO et al., 2022), o que indica que o aditivo contribuiu para um melhor empacotamento das partículas, além de acomodar melhor as expansões de outras fases formadas em altas temperaturas.

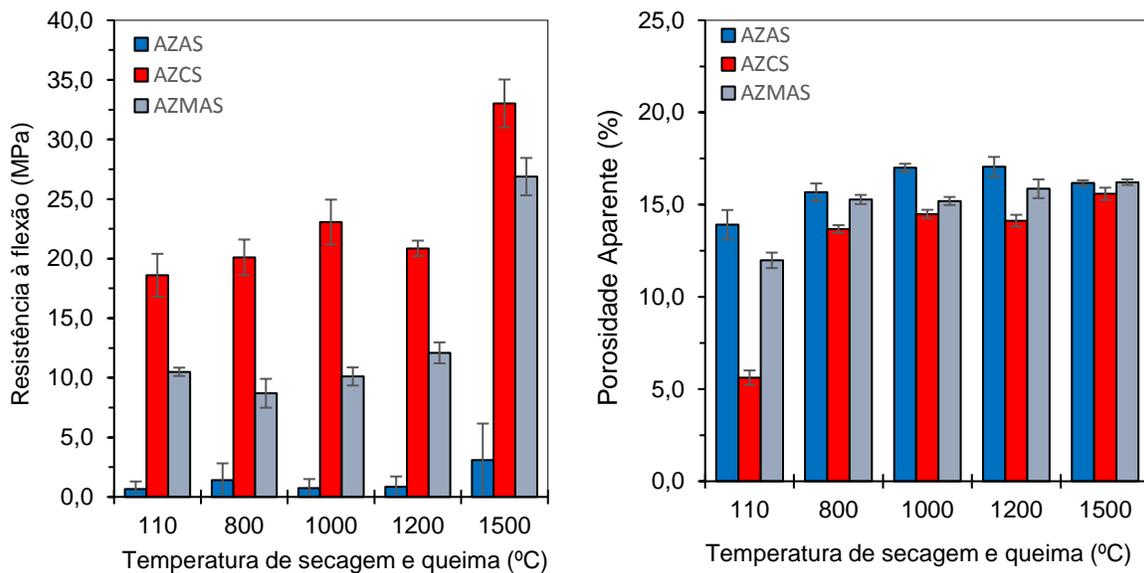


Figura 19 – (a) Resistência à flexão à frio e (b) porosidade aparente das amostras dos concretos preparados após secagem e queima em diferentes temperaturas.

Os concretos ligados por alumina hidratável (AZAS e AZMAS) apresentam baixos valores de resistência mecânica nas amostras queimadas a 800 e 1000°C (Fig. 19a), o que pode ser atribuído à decomposição de fases hidratadas da alumina (ISMAEL et al., 2007) e às transformações das fases de transição da alumina ($\theta-Al_2O_3 \rightarrow \alpha-Al_2O_3$), respectivamente (XU et al., 2019). Além disso, pode-se observar que para o concreto AZMAS, houve um grande aumento na resistência mecânica quando queimado a 1500°C, o que está relacionado à formação conjunta dos dois espinélios previstos ($MgAl_2O_4$ e $ZnAl_2O_4$)

(LIMA, 2007; BRAULIO et al., 2008). A composição AZAS foi a que apresentou o pior desempenho quanto à resistência mecânica, sendo este comportamento diferente do observado em trabalhos conduzidos para refratários $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$ (BRAULIO, 2008; SOUZA et al., 2013) onde a incorporação de microsílica proporcionou uma melhora das propriedades mecânicas dos materiais. Na simulação de de Mauro (DE MAURO, 2021), foi evidenciado que na composição AZAS, a quantidade de fase líquida formada é baixa (1,77%-p.) quando comparada às demais composições. Neste cenário, a sinterização via fase líquida pode não ter sido tão efetiva quanto para as demais composições, uma vez que o líquido presente não era suficiente para favorecer o transporte efetivo de partículas durante esse processo. Sendo assim, pode que nas amostras do concreto AZAS, a consolidação das ligações químicas não ocorreu da melhor maneira e isto pode ser identificado ao se observar a tabela 5, onde é mostrado que neste concreto houve a identificação de altas concentrações de Al_2O_3 , mesmo que em altas temperaturas, o que indica que grande parte deste composto não reagiu.

4.3 RESISTÊNCIA À CORROSÃO

A fim de se avaliar a resistência à corrosão dos concretos formulados, foram submetidas amostras calcinadas (600°C por 5h) e sinterizadas (1500°C por 5h) ao contato com escórias líquidas a 1500°C. Os concretos apenas calcinados ainda não apresentavam a(s) fase(s) espinélio(s) em sua microestrutura, sendo esperado que a espinelização *in situ* ocorresse durante o ensaio de corrosão e interação do refratário com a escória. Por sua vez, as composições pré-queimadas já possuíam a microestrutura mais estável com a presença do(s) espinélio(s) e das fases indicadas na Tabela 5 antes mesmo do contato com a escória. Estas distintas condições foram analisadas para se entender melhor a influência das transformações microestruturais no comportamento de desgaste dos refratários. Após os ensaios de corrosão, as amostras foram posteriormente cortadas e calculou-se a área penetrada pela escória, além de ser efetuada uma conferência visual do dano provocado pelo líquido corrosivo. A Figura 20 apresenta as imagens de alguns dos corpos de prova após o ataque da escória.

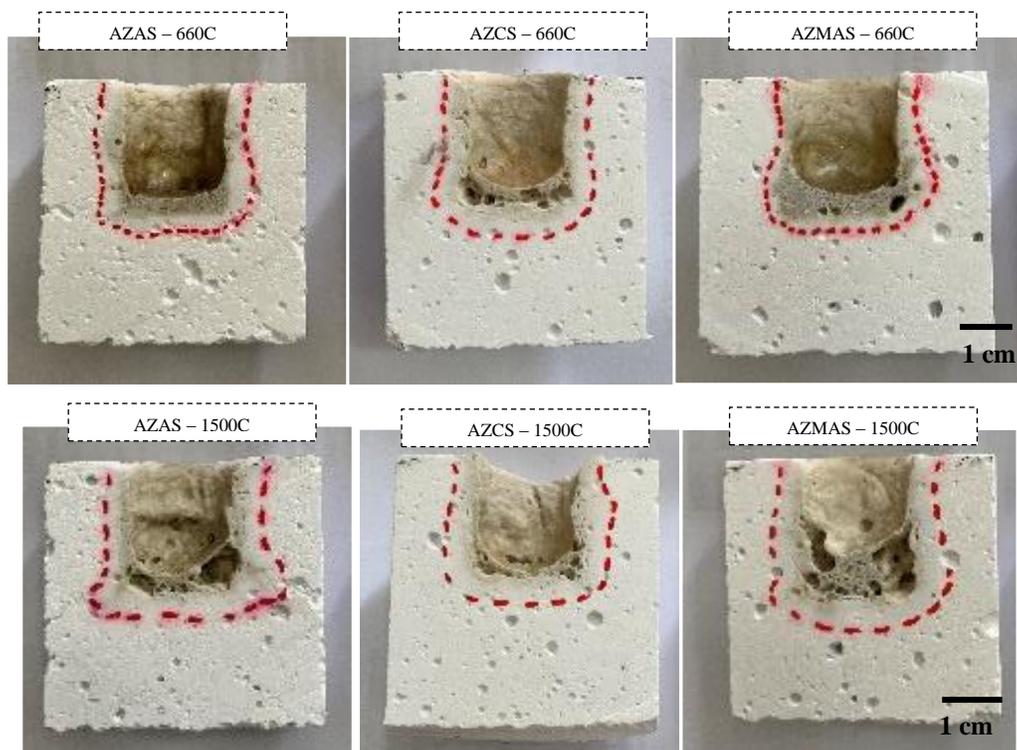


Figura 20 – Imagens destacando a área de infiltração de escória nas amostras calcinadas (600°C) e sinterizadas (1500°C) das composições AZAS, AZCS e AZMAS após testes de corrosão conduzidos a 1500°C por 2h.

As imagens ilustram a região onde houve a infiltração da escória na microestrutura das amostras, sendo verificado um ataque mais acentuado nas amostras AZAS pré-queimadas, onde houve a penetração do líquido em canais que chegavam mais próximos a superfície externa do concreto. Por outro lado, os concretos AZCS e AZMAS suportaram melhor as condições impostas. A Figura 21 mostra de maneira quantitativa o dano provocado pela infiltração da escória nos concretos.

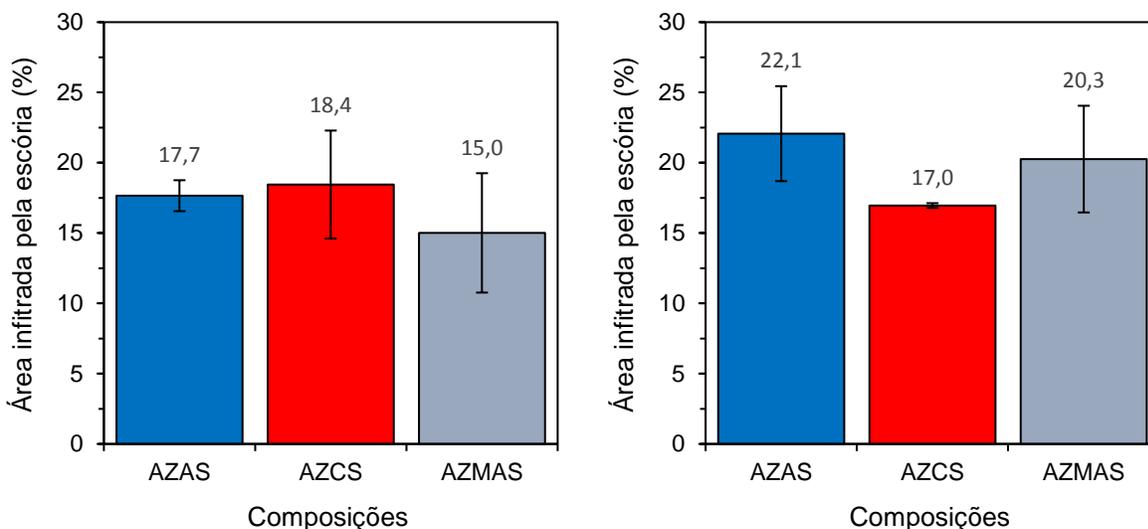


Figura 21 – Avaliação da área infiltrada por escória quando as amostras dos concretos foram (a) calcinadas a 600°C por 5h ou (b) queimadas a 1500°C durante 5h. Os testes de corrosão foram realizados a 1500°C por 2h.

Quando analisada a situação em que as amostras passaram apenas por um tratamento térmico de calcinação, os refratários sofreram variações dimensionais decorrentes das transformações de fase, seguindo o comportamento descrito nas Figuras 17 e 18. A composição que sofre menores variações dimensionais e apresenta menor nível de porosidade aparente é o AZMAS, conseqüentemente, este refratário obteve um melhor desempenho contra a penetração de escória, uma vez que a escória apresenta menores caminhos livres para se infiltrar. O concreto AZCS foi o que sofreu maiores infiltrações, possivelmente devido à alta expansão que o material sofre em altas temperaturas, acompanhada da maior quantidade de líquido previsto para ser formado em sua microestrutura (13,47%-p.) devido a combinação das matérias-primas existentes, conforme foi evidenciado nas simulações de de Mauro (DE MAURO, 2021).

Por outro lado, o comportamento contra corrosão desses materiais mudou quando os concretos passaram por uma etapa de pré-sinterização. Neste caso, o melhor desempenho foi observado pelo concreto AZCS, o qual apresentava menor porosidade (Figura 19b). No mesmo sentido, o concreto AZAS obteve a maior área infiltrada, decorrente dos seus altos valores de porosidade e possíveis microtrincamentos na microestrutura, os quais podem também ter levado à sua baixa resistência mecânica.

5. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foram avaliadas 3 formulações de concretos refratários do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ com a adição de microssílica, a fim de entender os mecanismos na sinterização e corrosão impostos pela incorporação do aditivo. Nesse sentido, foram avaliadas tanto propriedades mecânicas, via ensaios de flexão de 3 pontos, variação linear dimensional, porosidade aparente e módulo elástico; como também a resistência à corrosão.

Os resultados indicaram que para cada ligante utilizado (alumina hidratável ou cimento de aluminato de cálcio) foi necessária uma quantidade diferente de água para atingir a faixa de fluidez vibrada desejada, sendo a alumina hidratável responsável por um maior consumo de água devido a sua elevada área superficial. De igual maneira, o ligante desempenhou um papel fundamental na determinação da resistência mecânica e no comportamento do módulo elástico do material, uma vez que o concreto AZCS apresentou um comportamento distinto dos concretos AZAS e AZMAS, os quais continham alumina hidratável como ligante, sendo que o concreto contendo cimento de aluminato de cálcio apresentou maior resistência mecânica. Por outro lado, o concreto pré-queimado com maior desempenho contra corrosão foi o AZMAS, o que pode ser atribuído à ação dos dois espinélios (ZnAl_2O_4 e MgAl_2O_4) em conjunto.

Embora a incorporação da microssílica fez com que maiores teores de água fossem adicionados na preparação dos concretos quando comparados aos concretos produzidos por Pinto (2022) , a sua presença contribuiu para uma sinterização via fase líquida, a qual possibilitou um melhor transporte de partículas e um melhor acomodamento das fases expansivas formadas, como os espinélios e o CA_6 , além de contribuir com uma menor variação linear dimensional. No entanto, em relação à resistência à corrosão, verificou-se que a presença de microssílica levou a uma maior penetração de escória durante os ensaios realizados.

REFERÊNCIAS

- BRAGANÇA, S. R. Corrosão de refratários utilizados na siderurgia. Parte I: Propriedades microestruturais. **Cerâmica**, v. 58, p. 280–285, 2012a.
- BRAGANÇA, S. R. Corrosão de refratários utilizados na siderurgia. Parte II: Propriedades físicas dos refratários e fatores operacionais. **Cerâmica**, v. 58, p. 459–464, 2012b.
- BRAULIO, M. A. L. et al. Expansion behavior of cement bonded alumina-magnesia refractory castables. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 86, 2007.
- BRAULIO, M. A. L. **Concretos refratários aluminosos espinelizados**. Dissertação (Mestrado)—São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 2008.
- BRAULIO, M. A. L. et al. Microsilica effects on cement bonded alumina-magnesia refractory castables Low cement refractories View project. **Journal of the Technical Association of Refractories**, v. 28, p. 180–184, 2008.
- CARDOSO, F. A. et al. Drying behavior of hydratable alumina-bonded refractory castables. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 5, p. 797–802, 2004.
- CINIBULK, M. K. Effect of Precursors and Dopants on the Synthesis and Grain Growth of Calcium Hexaluminate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, p. 3157–3168, 1998.
- CINTRA, G. B. et al. Espinelização in-situ e seu efeito na resistência ao choque térmico de concretos refratários. **Cerâmica**, v. 54, p. 287–295, 2008a.
- CINTRA, G. B. et al. Teor de cimento e seus efeitos sobre a resistência ao choque térmico de concretos espinelizados in-situ. **Cerâmica**, v. 54, p. 427–434, 2008b.
- DE MAURO, C. L. **Avaliação do comportamento de corrosão de concretos refratários contendo ZnAl₂O₄ via simulações termodinâmicas**. Trabalho de Conclusão de Curso—São Carlos - SP: Universidade Federal de São Carlos, 2021.
- DÍAZ, L. A. et al. Effect of spinel content on slag attack resistance of high alumina refractory castables. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 16, p. 4623–4631, 2007.
- DINGER, D. R.; FUNK, J. E. Particle Packing, part II: Review of packing of polydisperse particle systems. **InterCeram - International Ceramic Review**, v. 41, p. 95–97, 1992.
- DOS SANTOS, T. **Controle da hidratação do Óxido de Magnésio: fundamentos físico-químicos e aplicação tecnológica**. Dissertação (Mestrado)—São Carlos - SP: Universidade Federal de São Carlos, 2016.
- GARCIA, J. R.; OLIVEIRA, I. R.; PANDOLFELLI, V. C. Processo de hidratação e os mecanismos de atuação dos aditivos aceleradores e retardadores de pega do cimento de aluminato de cálcio. **Cerâmica**, v. 53, p. 42–56, 2007.
- GHOSH, A. et al. The effect of ZnO addition on the densification and properties of magnesium aluminate spinel. **Ceramics International**, v. 26, p. 605–608, 2000.
- ISMAEL, M. R. et al. Agentes ligantes para concretos refratários: sílica coloidal e alumina hidratável. **Cerâmica**, v. 53, p. 142–146, 2007.

- LEE, W. E. et al. Castable refractory concretes. **International Materials Review**, v. 46, p. 145–167, 2001.
- LEE, W. E.; ZHANG, S. Melt corrosion of oxide and oxide-carbon refractories. **International Materials Review**, v. 44, p. 77–104, 1999.
- LIMA, A. N. C. **Obtenção e caracterização de espinélio MgAl₂O₄ nanoestruturado através de síntese por combustão em solução**. Dissertação (Mestrado)—Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.
- LI, Y. et al. Effect of Zn(OH)₂ on properties of corundum based castables bonded with calcium aluminate cement. **Ceramics International**, v. 47, n. 1, p. 57–63, 1 jan. 2021.
- LUZ, A. P.; RIBEIRO, S.; PANDOLFELLI, V. C. Artigo Revisão - Uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários. **Cerâmica**, v. 54, p. 174–183, 2008.
- PELISSARI, P. I. **Desenvolvimento de cerâmicas refratárias engenheiradas densas e porosas**. Tese de Doutorado—São Carlos -SP: Universidade Federal de São Carlos, 2019.
- PINTO, V. et al. Binder effect on ZnAl₂O₄-containing high-alumina refractory castables. **Ceramics International**, v. 48, p. 11401–11409, 2022.
- SAKO, E. Y. et al. Microsilica role in the CA6 formation in cement-bonded spinel refractory castables. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, n. 15–16, p. 5552–5557, 1 ago. 2009.
- SAKO, E. Y. et al. Formação in-situ ou adição de espinélio pré-formado: o que é melhor para concretos refratários aluminosos? **Cerâmica**, v. 56, p. 23–27, 2010.
- SAKO, E. Y. **Concretos Refratários Espinelizados: projeto da microestrutura e análise da corrosão**. Dissertação (Mestrado)—São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 2012.
- SAKO, E. Y.; PANDOLFELLI, V. C. Artigo revisão - A relação entre a corrosão e a microestrutura: a chave para o desenvolvimento de concretos refratários espinelizados de alto desempenho. **Cerâmica**. [s.l: s.n.].
- SOUZA, T. M. et al. Fontes de magnésia e seu potencial para produção de concretos espinelizados in-situ sem a adição de cimentos refratários. **Cerâmica**, v. 59, p. 372–381, 2013.
- STUDART, A. R.; PILEGGI, R. G.; PANDOLFELLI, V. C. Desenvolvimento de concretos refratários multifuncionais. **Cerâmica**, v. 47, p. 40–44, 2001.
- WANG, X. JUN et al. Sintering mechanism and properties of MgAl₂O₄–CaAl₁₂O₁₉ composites with ZnO addition. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 40, n. 15, p. 6149–6154, 1 dez. 2020.
- XU, N. et al. Hydration mechanism and sintering characteristics of hydratable alumina with microsilica addition. **Ceramics International**, v. 45, n. 11, p. 13780–13786, 1 ago. 2019.
- XU, P. et al. Theoretical study on composition-dependent properties of ZnO·nAl₂O₃ spinels. Part I: Optical and dielectric. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 104, n. 10, p. 5099–5109, 1 out. 2021a.
- XU, P. et al. Theoretical study on composition-dependent properties of ZnO·nAl₂O₃ spinels. Part II: Mechanical and thermophysical. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 104, n. 12, p. 6455–6466, 1 dez. 2021b.

YAN, W.; LI, N.; HAN, B. Influence of microsilica content on the slag resistance of castables containing porous corundum-spinel aggregates. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 5, n. 6, p. 633–640, 2008.

ZHANG, S.; LEE, W. E. Spinel-Containing Refractories. In: **Refractories Handbook**. Editora CRC Press. Nova Iorque, NY: [s.n.], p. 215–258.