

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**CONCRETOS REFRAATÓRIOS AVANÇADOS COM ALTO TEOR DE
CARBONO**

Ana Paula da Luz

São Carlos
2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

**CONCRETOS REFRAATÓRIOS AVANÇADOS COM ALTO TEOR DE
CARBONO**

Ana Paula da Luz

Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de DOUTOR EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli

Agência Financiadora: FAPESP

São Carlos
2010

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

L979cr

Luz, Ana Paula da.

Concretos refratários avançados com alto teor de carbono / Ana Paula da Luz. -- São Carlos : UFSCar, 2010.
211 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,
2010.

1. Materiais refratários. 2. Concretos refratários. 3.
Carbono. 4. Oxidação. 5. Molhabilidade. 6. Termodinâmica -
simulação por computador. I. Título.

CDD: 620.143 (20^a)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais,
Luiz e Terezinha.

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Engenharia de Materiais pela Escola de Engenharia de Lorena –
EEL-USP (2006), Engenheira Industrial Química pela Faculdade de Engenharia
Química de Lorena – FAENQUIL (2004).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
ANA PAULA DA LUZ
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 12 DE MARÇO DE 2010.

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli
Orientador
PPG-CEM/DEMa-UFSCar



Dr. Paschoal Bonadia Neto
Magnesita Refratários S.A.



Prof. Dr. Sebastião Ribeiro
PPGEM/EEL-USP



Prof. Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa
PPG-CEM/DEMa-UFSCar



Prof. Dr. José de Anchieta Rodrigues
PPG-CEM/DEMa-UFSCar

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Luiz e Terezinha, que sempre apoiaram e incentivaram minhas escolhas.

Ao Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli, pela orientação e confiança depositada em meu trabalho.

Ao Prof. Dr. Sebastião Ribeiro, à Prof. Dr.(a). Ivone Regina de Oliveira e Dr.(a) Alessandra Lorenzetti de Castro, pela amizade, discussões produtivas e conselhos prestados.

Aos amigos do Grupo de Engenharia de Microestrutura de Materiais (GEMM), pelos momentos agradáveis de convivência.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Ao GEMM, na pessoa do Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli, e à *Federation for International Refractory Research and Education (FIRE)*, em especial o Dr. Michel Rigaud, pelo apoio e oportunidade concedida para a realização do estágio no exterior.

À *École Nationale Supérieure de Céramique Industrielle (ENSCI – França)*, aos Drs. Christian Gault, Marc Huger e aos MSc. Malgorzata Anna Piechowiak, Lise Guichaoua e Sebastien Goudale pelo apoio e atenção que foram essenciais em vários momentos.

À agência de fomento FAPESP pelo apoio financeiro para a realização do trabalho.

À empresa Magnesita S.A., nas pessoas de Luis Rodolfo M. Bittencourt, Modestino A. M. Brito e Vitor G. Domiciano, pela parceria estabelecida com o grupo de pesquisa GEMM-UFSCar e pela sua significativa contribuição no fornecimento de materiais-primas, realização de ensaios e discussões de vários resultados apresentados neste trabalho.

As empresas Alcoa (Brasil), Treibacher (Brasil), Elkem Refractories (Noruega), Kerneos (França), Nacional de Grafite (Brasil) e Unimetal (Brasil) pelo fornecido de algumas matérias-primas utilizadas neste trabalho.

RESUMO

Concretos refratários do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiC-C}$ são utilizados no processo siderúrgico em equipamentos responsáveis pelo transporte de escórias e metais fundidos. Muitas são as tentativas em aumentar o teor de carbono destes materiais, visando garantir um melhor desempenho frente ao contato com escórias líquidas e o banho, devido a limitada molhabilidade das partículas de carbono. Porém, o carbono é altamente susceptível à oxidação, e assim, algumas medidas como o uso de aditivos antioxidantes tornam-se necessárias para manter este elemento na estrutura dos refratários ao longo do processo de operação. Neste trabalho propôs-se o estudo e desenvolvimento de formulações de concretos do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiC-C}$ contendo 7 e 10%-p de uma mistura de fontes de carbono (piche, coque e negro de fumo). Além disso, a evolução das transformações decorrentes do emprego de três antioxidantes (Si, B_4C e borossilicato de sódio) de forma isolada ou combinada foi investigada por meio de vários ensaios experimentais e práticos (com a aplicação de uma das composições em uma bica basculante em uma empresa siderúrgica), além do uso de simulações termodinâmicas efetuadas utilizando-se o programa FactSage[®]. A técnica da molhabilidade, pelo método da gota sésil, também foi utilizada na avaliação da interação entre escórias e refratários. Foi verificado que os concretos que continham a adição conjunta dos três antioxidantes estudados apresentaram menor oxidação e excelentes propriedades termomecânicas. No entanto, quando uma das composições foi aplicada em uma bica basculante verificou-se uma superior perda de massa, em relação à composição comercial utilizada, devido ao lascamento do refratário. A ação conjunta da excessiva sinterização em algumas regiões do concreto e a corrosão química no contato com metal/escória fundidos contribuíram para o desgaste deste material. Adicionalmente, cálculos termodinâmicos indicaram que os antioxidantes $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, Al_2OC , TiO_2 , entre outros, são boas opções para o sistema refratário avaliado neste trabalho.

ADVANCED HIGH CARBON-CONTAINING REFRACTORY CASTABLES

ABSTRACT

Refractory castables in the Al_2O_3 - SiO_2 - SiC - C system are applied in the iron making process, including runners for molten slags and metals. Over the past years, several attempts to increase the carbon content of these materials have been performed, aiming to attain good performance when in contact with slags and bath, due to the low wettability of the carbon particles. However, carbon is highly vulnerable to oxidation. Therefore some actions, such as the use of antioxidants, are necessary to keep this element in the refractory microstructure during service. In this work the main objective is the design and development of castable formulations in the system Al_2O_3 - SiO_2 - SiC - C containing 7 and 10 wt% of a mixture of carbon sources (pitch, coke and carbon black). Besides that, the evolution of the refractories' reactions, associated to the use of one of the following antioxidants (Si, B_4C and sodium borosilicate glass) or their combination, was investigated by several experimental and practical (i.e. application of one composition on a tilting runner in a metallurgical company) tests and by the thermodynamic simulations developed in the FactSage[®] software. The wettability technique, using the sessile drop method, was also applied in the evaluation of the interactions between slags and the castables. It was verified that the combined use of three antioxidants resulted in lower oxidation and excellent thermo-mechanical properties for the designed castables. However, when one of the compositions were applied in a tilting runner equipment, a superior mass loss was observed due to the refractory peeling. The excessive sintering of some parts of the castable (and the chemical corrosion at the contact with molten metal/slag led to the wearing of this material. Additionally, thermodynamic calculations pointed out that the $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, Al_2OC , TiO_2 , and other antioxidants are good options for the refractory system investigated in this work.

PUBLICAÇÕES

- LUZ, A.P.; PANDOLFELLI, V.C. Thermodynamic evaluation of SiC oxidation in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4\text{-SiC-C}$ refractory castables, aceito para publicação na revista **Ceramics International**, 2010.
- LUZ, A.P.; DOMICIANO, V.G.; BRITO, M.A.M.; PANDOLFELLI, V.C. Thermo-mechanical properties and post-mortem evaluation of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiC-C}$ refractory castable. **Journal of the Technical Association of Refractories – Japan**, v. 29, n. 3, p. 83-86, 2009.
- LUZ, A.P.; VALENZUELA, F.A.O.; DOMICIANO, V.G.; BRITO, M.A.M.; PANDOLFELLI, V.C. Thermo-mechanical-chemical characterization of high-carbon-containing refractory castables. **Journal of the Technical Association of Refractories – Japan**, v. 29, n. 2, p. 3-7, 2009.
- LUZ, A.P.; VALENZUELA, F.A.O.; DOMICIANO, V.G.; BRITO, M.A.M.; PANDOLFELLI, V.C. Improved oxidation resistance of high-carbon-containing castables via antioxidant blend. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 88, p. 40-46, 2009.
- LUZ, A.P.; PANDOLFELLI, V.C. Simulação termodinâmica e sua aplicação na avaliação do desempenho de materiais refratários, aceito para publicação na revista **Cerâmica**, 2009.
- LUZ, A.P.; RIBEIRO, S.; DOMICIANO, V.G.; BRITO, M.A.M.; PANDOLFELLI, V.C. Slag melting temperature and contact angle on high carbon containing refractory substrates, aceito para publicação na revista **Cerâmica**, 2009.

- LUZ, A.P.; RIBEIRO, S.; PANDOLFELLI, V.C. Uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários. **Cerâmica**, v. 54, p. 174-183, 2008.
- LUZ, A.P., PANDOLFELLI, V.C. Atuação dos antioxidantes em refratários contendo carbono. **Cerâmica**, v. 53, p. 334-344, 2007.
- LUZ, A.P.; VALENZUELA, F.A.O.; DOMICIANO, V.G.; BRITO, M.A.M.; PANDOLFELLI, V.C. Thermo-mechanical behavior of Al_2O_3 - SiO_2 -SiC-C refractory castables. In Proceedings of Unified International Technical Conference on Refractories – UNITECR 2009. Salvador, Brasil, p. 1-4, 2009.
- LUZ, A.P.; RIBEIRO, S.; DOMICIANO, V.G.; BRITO, M.A.M.; PANDOLFELLI, V.C. Slags wettability on high carbon containing castable matrix. In Proceedings of Unified International Technical Conference on Refractories – UNITECR 2009. Salvador, Brasil, p.1-4, 2009.
- DOMICIANO, V.G.; BRITO, M.A.M.; AVILA, T.A.; LUZ, A.P.; PANDOLFELLI, V.C. Does the MgO content of the blast furnace slag affect the performance of main troughs? In Proceedings of Unified International Technical Conference on Refractories – UNITECR 2009. Salvador, Brasil, p. 1-4, 2009.

SUMÁRIO

	Pág.
BANCA EXAMINADORA:	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xvii
ÍNDICE DE FIGURAS	xix
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	xxvii
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Concretos Refratários	5
2.1.1 Considerações Gerais.....	5
2.2 Concretos Refratários Contendo Carbono	7
2.2.1 Fontes de Carbono e sua Molhabilidade em Meio Aquoso	9
2.2.2 Susceptibilidade à Oxidação do Carbono em Concretos Refratários.....	11
2.2.3 Uso de Antioxidantes para o Controle da Oxidação do Carbono	12
2.2.3.1 Antioxidantes Metálicos.....	12
2.2.3.2 Antioxidantes Não-Metálicos.....	16
2.2.4 Propriedades Químicas dos Concretos Refratários	20
2.2.4.1 Corrosão	21
2.2.4.2 Molhabilidade	22
2.2.4.2.1 Conceitos Fundamentais.....	22

2.2.4.2.2 Técnicas Experimentais.....	27
2.2.4.2.3 Fatores que Influenciam a Molhabilidade	28
2.2.4.2.4 Avaliação da Molhabilidade de Materiais Refratários	31
2.3 Emprego de Simulação Termodinâmica na Avaliação dos Concretos Refratários.....	33
2.3.1 Previsão do Papel dos Antioxidantes nas Propriedades dos Refratários Contendo Carbono	34
3 MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1 Matérias-primas.....	37
3.1.1 Distribuição de Tamanho de Partículas, Área Superficial e Densidade Real dos Materiais.....	38
3.2 Concretos Refratários Contendo Carbono.....	43
3.2.1 Formulação de Concretos Refratários Contendo Diferentes Tipos e Teores de Antioxidantes.....	43
3.2.2 Processamento das Composições de Concretos Refratários.....	44
3.2.3 Avaliação das Propriedades dos Concretos Refratários.....	45
3.2.3.1 Determinação da Fluides dos Concretos.....	45
3.2.3.2 Etapa de Moldagem, Cura e Secagem das Amostras.....	45
3.2.3.3 Porosidade e Densidade Aparente (ABNT – NBR6115, NBR6220)	46
3.2.3.4 Resistência a Oxidação.....	46
3.2.3.5 Módulo de Ruptura por Compressão Diametral (ASTM C 496-90)	47
3.2.3.6 Resistência à Flexão a Quente (ASTM C583-80).....	48
3.3 Ajuste Granulométrico e Elaboração de Composições Refratárias Contendo Tamanho Máximo de Partícula igual a 4,75 mm	48
3.3.1 Ensaio complementares	50
3.3.1.1 Resistência à Flexão a Frio (ASTM – C133)	50
3.3.1.2 Resistência ao Choque Térmico (ASTM C1171-91 e ASTM C1100-88).....	50
3.3.1.3 Determinação do Módulo Elástico	51

3.3.1.4	Análise Termogravimétrica.....	54
3.3.1.5	Difração de raios X.....	54
3.3.1.6	Simulações Termodinâmicas	55
3.3.1.7	Resistência à Corrosão (ASTM C874-85).....	55
3.3.1.8	Resistência ao Efeito de Lascamento (<i>Peeling</i>).....	56
3.3.1.9	Molhabilidade	58
3.3.1.10	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	63
3.4	Elaboração de Composições Refratárias Contendo Tamanho Máximo de Partícula Superior a 8 mm e 7%-p de carbono	63
3.4.1	Processamento dos concretos refratários	64
3.4.2	Avaliação das Propriedades dos Concretos Contendo Agregados Maiores que 8 mm	64
3.4.3	Análise Post-Mortem do Concreto 7SBC	66
3.5	Avaliação Termodinâmica da Oxidação do SiC em Concretos dos Sistemas Al_2O_3 -SiC-C e Al_2O_3 - $MgAl_2O_4$ -SiC-C.....	68
3.6	Previsões Termodinâmicas e Avaliação do Comportamento dos Antioxidantes Quando Adicionados a Concretos do Sistema Al_2O_3 - SiO_2 -SiC-C69	
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	71
4.1	Determinação do Teor Ótimo de Antioxidantes para os Concretos Contendo 10%-p de Carbono	71
4.1.1	Efeito da Adição do Si.....	71
4.1.2	Efeito da Adição de Antioxidantes a Base de Boro	77
4.1.3	Avaliações Complementares das Composições que Apresentaram Melhores Resultados nos Ensaios de Oxidação	82
4.2	Propriedades dos Concretos Contendo 10%-p de Carbono e Tamanho Máximo de Partículas Igual a 4,75 mm	86
4.2.1	Fluidez das Composições 10C e 10SBC	86
4.2.2	Propriedades Termomecânicas	88
4.2.2.1	Módulo Elástico e Simulação Termodinâmica.....	92

4.2.2.1.1 Decomposição das Fases Hidratadas – Região I (Temperatura Ambiente até 500°C)	93
4.2.2.1.2 Atuação dos Antioxidantes e Início da Oxidação do Carbono – Região II (de 500°C até 1100°C)	95
4.2.2.1.3 Diminuição da Viscosidade da Fase Líquida e Formação de Mulita – Região III (de 1100°C até 1500°C)	103
4.2.2.1.4 Aumento da Viscosidade do Líquido – Região IV (de 1500°C até 600°C)	107
4.2.2.1.5 Formação de Microtrincas – Região V (de 600°C até Temperatura Ambiente)	108
4.2.2.1.6 Segundo Ciclo Térmico	109
4.2.3 Corrosão.....	112
4.2.4 Molhabilidade	117
4.2.4.1 Acabamento da Superfície do Sólido.....	117
4.2.4.2 Substrato Sólido - Concreto e Amostras da Matriz	120
4.2.4.3 Molhabilidade Sobre a Matriz dos Concretos 10C e 10SBC	126
4.2.4.3.1 Evolução do Ângulo de Contato	126
4.2.4.3.2 Previsões termodinâmicas.....	134
4.3 Propriedades dos Concretos Contendo 7%-p de Carbono e Tamanho Máximo de Partículas Superior a 8 mm.....	139
4.3.1 Fluidez das Composições.....	140
4.3.2 Propriedades Termomecânicas.....	142
4.4 Análise Post-Mortem do Concreto Refratário 7SBC.....	150
4.4.1 Resistência ao Lascamento ou <i>Peeling</i>	156
4.5 Avaliação Termodinâmica da Oxidação do SiC em Concretos dos Sistemas Al ₂ O ₃ -SiC-C e Al ₂ O ₃ -MgAl ₂ O ₄ -SiC-C	162
4.5.1 Comportamento da Oxidação do SiC em Presença de CO _(g)	164
4.5.1.1 Atmosfera Redutora Contendo 2g (0,08 moles) de CO _(g)	168
4.5.1.2 Atmosfera Redutora Contendo 4g (0,16 moles) de CO _(g)	170

4.5.1.3 Atmosfera Redutora Contendo 7g (0,28 moles) de CO _(g)	171
4.5.1.4 Atmosfera Redutora Contendo 10g (0,40 moles) de CO _(g)	173
4.5.1.5 Comparação Entre os Resultados Experimentais e as Previsões Termodinâmicas.....	175
4.6 Avaliação Termodinâmica da Atuação dos Antioxidantes no Sistema Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -SiC-C	177
4.6.1 Antioxidantes Metálicos e suas Ligas (Al, Si, Mg, Al-Si, Al-Mg e Si-Mg)	179
4.6.2 Carbetos, Boretos e Nitretos	184
4.6.3 Combinação entre Diversos Antioxidantes e Outros.....	189
5 CONCLUSÕES.....	193
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	197
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	199

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 3.1 Matérias-primas empregadas na formulação dos concretos refratários contendo carbono.	37
Tabela 3.2 Área superficial e densidade real das matérias-primas utilizadas na composição dos concretos.....	40
Tabela 3.3 Propriedades físicas dos antioxidantes.....	42
Tabela 3.4 Propriedades físicas das diferentes fontes de carbono.....	43
Tabela 3.5 Composição base dos concretos refratários contendo distintos tipos e teores de antioxidantes.	44
Tabela 3.6 Composições dos concretos contendo alto teor de carbono (10%-p) e tamanho máximo de partícula de 4,75 mm.	49
Tabela 3.7 Dimensões dos entalhes das amostras dos concretos.	57
Tabela 3.8 Composição da matriz ($d_{50} < 75 \mu\text{m}$) dos concretos 10C e 10SBC.60	
Tabela 3.9 Composição química das escórias sintéticas.....	61
Tabela 3.10 Composições de concretos refratários do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiC-C}$ contendo 7%-p de carbono e tamanho máximo de partículas superior a 8 mm.	64
Tabela 3.11 Composição do concreto 7SBC aplicado na bica basculante.	66
Tabela 3.12 Composição dos concretos avaliados nas simulações termodinâmicas (%-peso) [99].	69
Tabela 3.13 Composição do concreto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiC-C}$ que foi avaliado nas simulações termodinâmicas.....	70
Tabela 4.1 Módulo de ruptura das amostras obtidas após secagem e após queima em atmosfera oxidante.....	90
Tabela 4.2 Fração molar dos constituintes da fase líquida (em termos de óxidos) presente nos concretos 10C e 10SBC.....	104
Tabela 4.3 Informações das transformações observadas na evolução do módulo elástico para as amostra obtidas após cura.	110

Tabela 4.4 Previsão termodinâmica do ponto de fusão das escórias sintéticas.	126
Tabela 4.5 Possíveis fases formadas na interface dos materiais de acordo com as previsões termodinâmicas.	135
Tabela 4.6 Composição química das amostras do refratário utilizado na bica basculante.	151
Tabela 4.7 Propriedades do concreto 7SBC após teste em uma bica basculante.	152
Tabela 4.8 Valores do módulo elástico dos concretos 10C e 10SBC após queima a 1400°C em atmosfera redutora.....	157
Tabela 4.9 Resumo dos resultados obtidos no programa FactSage® e comparação com dados experimentais.	176
Tabela 4.10 Previsões termodinâmicas da temperatura onde há a presença de líquido na estrutura do concreto Al_2O_3 - SiO_2 - SiC - C e de sua composição química quando são adicionados distintos antioxidantes ao refratário.....	180

ÍNDICE DE FIGURAS

Pág.

Figura 2.1 Microestrutura de tijolos de MgO-C contendo Si queimados a 1200°C por 3 horas em atmosfera redutora. (a) muitos grãos de Si ainda permanecem na amostra, embora SiC, SiO ₂ e Mg ₂ SiO ₄ começam a aparecer; (b) whiskers de Si ₃ N ₄ são observados na superfície de fratura do tijolo. G = grafite, FM = MgO fundida, SM = MgO sinterizada, M ₂ S = Mg ₂ SiO ₄ [13].	15
Figura 2.2 Porcentagem de perda de carbono de amostras de refratários de MgO-C com e sem antioxidantes, oxidadas a 1300 e 1500°C por 6 horas [24].	18
Figura 2.3 Micrografia da superfície de um tijolo refratário de MgO-C contendo 3%-peso de B ₄ C após teste de oxidação a 1500°C por 6 horas. M ₃ B = 3MgO.B ₂ O ₃ [24].	19
Figura 2.4 Representação do molhamento (a) antes e (b) depois da adesão [63].	23
Figura 2.5 Representação das energias interfaciais e ângulo de contato [64].	24
Figura 2.6 Representação do ângulo de contato (a) maior do que 90°, (b) menor do que 90° e (c) espalhamento total [64].	25
Figura 2.7 Evolução do formato da gota em função do tempo para o sistema Al-20Mg/TiC a 900°C [79].	28
Figura 2.8 Efeito da estrutura e dimensões da região do produto de reação nas medidas do ângulo de contato. L = material líquido, PR = produto de reação [75].	29
Figura 2.9 Variação do ângulo de contato devido a evaporação do material resultando na diminuição do volume do líquido [75].	30
Figura 2.10 Evolução do ângulo de contato com a temperatura [81].	32
Figura 2.11 Fases formadas na queima de refratários de MgO-C, a 1500°C, em atmosfera oxidante.	35
Figura 3.1 Distribuição de tamanho de partículas discreta das matérias-primas: (a) Alumina, (b) Carbetto de Silício e (c) Cimento e Microssílica.	39
Figura 3.2 Distribuição de tamanho de partículas acumulada das matérias-primas empregadas nas composições dos concretos refratários.	40

Figura 3.3 Distribuição de tamanho de partículas (a) discreta e (b) acumulada dos materiais antioxidantes.	41
Figura 3.4 Distribuição de tamanho de partículas (a) discreta e (b) acumulada das fontes de carbono.	42
Figura 3.5 Esquema do sistema para a medida de resistência mecânica por compressão diametral.	47
Figura 3.6 Equipamento utilizado para os ensaios de choque térmico – <i>ribbon test</i>	51
Figura 3.7 Princípio de medida do módulo de Young por ultrassom em alta temperatura.	52
Figura 3.8 Dimensões do guia de alumina e das amostras do concreto [97]. ..	53
Figura 3.9 Equipamento usado nos ensaios de corrosão em forno rotativo.	56
Figura 3.10 Dimensões das amostras utilizadas nos ensaios de avaliação da resistência ao lascamento.	57
Figura 3.11 Amostra do concreto 10SBC posicionada na entrada do forno durante teste de choque térmico para avaliação do efeito do lascamento.	58
Figura 3.12 Desenho esquemático do sistema experimental utilizado para os testes de molhabilidade.	59
Figura 3.13 Fases cristalinas presentes nas escórias sintéticas: M = melilita ($\text{Ca}_8\text{Al}_6\text{MgSi}_5\text{O}_{28}$); S = espinélio (MgAl_2O_4); A = anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$).	61
Figura 3.14 Locais da bica basculante onde foram coletadas amostras para análise post-mortem do refratário.	67
Figura 3.15 Imagens do material refratário coletado após uso da bica basculante durante 28 dias.	68
Figura 4.1 Diagrama de Pourbaix para o silício [100].	72
Figura 4.2 Efeito da adição de silício no comportamento de fluidez livre dos concretos refratários (teor de água usado = 6,3%-p).	73
Figura 4.3 Efeito da adição de silício na porosidade e resistência mecânica dos corpos de prova obtidos após secagem.	74
Figura 4.4 Resistência à oxidação de amostras contendo diferentes teores do antioxidante Si: (a) área oxidada em função da temperatura e (b) imagens da evolução da oxidação das amostras contendo 5%-p de silício.	75

- Figura 4.5 (a) Área oxidada em função da temperatura dos concretos contendo Si e B₄C como antioxidantes e (b) imagens das amostras após queima em atmosfera oxidante..... 79
- Figura 4.6 Micrografias obtidas por MEV (modo elétrons secundários) do concreto contendo 2%-p de B₄C tratado termicamente a 800°C / 5 horas em atmosfera oxidante. (A = alumina, S = SiC e C = carbono)..... 80
- Figura 4.7 (a) Área oxidada dos concretos contendo Si e BS como antioxidantes e (b) imagens dos corpos de prova da composição contendo os três aditivos - Si, B₄C e BS..... 81
- Figura 4.8 Micrografias obtidas por MEV (modo elétrons secundários) da amostra do concreto contendo 5 Si + 1 B₄C + 1 BS (%-p) tratado termicamente a 1200°C por 5 horas: (a) região oxidada, (b) interface entre região oxidada e não oxidada e (c) interior da amostra. (A = alumina, S = SiC, Si = silício, C = carbono)..... 82
- Figura 4.9 Evolução da porosidade aparente em função da temperatura dos concretos contendo 10%-p de C após queima em atmosfera oxidante. 83
- Figura 4.10 Efeito da adição de antioxidantes na resistência mecânica dos corpos de prova: (a) a frio e (b) a quente..... 84
- Figura 4.11 Fluides e teor de água dos concretos comerciais (A e B) e das composições desenvolvidas neste trabalho (10C e 10SBC)..... 87
- Figura 4.12 Porosidade aparente dos corpos de prova obtidos após secagem (150°C) e queima (1400°C)..... 89
- Figura 4.13 Área oxidada (%) das amostras dos concretos contendo carbono – antes e após os ensaios de choque térmico (10 ciclos)..... 90
- Figura 4.14 Imagens dos corpos de prova antes e após dos ensaios de choque térmico (*Ribbon test*)..... 91
- Figura 4.15 Evolução do módulo elástico em função da temperatura sob atmosfera oxidante: (a) 10C e (b) 10SBC para amostras obtidas após cura e secagem. 94
- Figura 4.16 (a) Ganho de massa do B₄C e silício e (b) perda de massa da mistura de pós das fontes de carbono utilizadas nos concretos estudados (coque, piche e negro de fumo) em função da temperatura. 96
- Figura 4.17 Diagramas da evolução do (a) B₄C e (b) Si em função da temperatura e da pressão parcial de oxigênio. 97

- Figura 4.18 Evolução das fases previstas termodinamicamente em função da temperatura para o concreto (a) 10C e (b) 10SBC em atmosfera oxidante. 99
- Figura 4.19 Difratoograma das amostras 10C (a, c, e) e 10SBC (b, d, f) queimadas em atmosfera oxidante. B = $(Al_2O_3)_2(B_2O_3)$, A = alumina, S6 = SiC 6H, S4 = SiC 4H, S = silício e M = mulita. 101
- Figura 4.20 Viscosidade da fase líquida formada nas composições dos concretos 10C e 10SBC em função da temperatura. 105
- Figura 4.21 Porosidade aparente das amostras dos concretos 10C e 10SBC após queima em diversas temperaturas em atmosfera oxidante. 107
- Figura 4.22 Imagem das seções transversais das amostras obtidas após dois ciclos térmicos em atmosfera oxidante. 112
- Figura 4.23 Representação esquemática da maneira como pode ocorrer o processo de corrosão local, na interface líquido-metal-refratário [114]. 113
- Figura 4.24 (a) Desgaste dos concretos refratários e (b) imagens das amostras após ensaio em forno de indução. 114
- Figura 4.25 (a) Desgaste após ensaio em forno rotativo e (b) imagens dos corpos de prova obtidos após os ensaios. 116
- Figura 4.26 Ângulo de contato versus temperatura em substratos retificados e polidos da matriz do concreto 10SBC. 119
- Figura 4.27 Evolução do molhamento da escória ES05 na matriz da composição 10SBC: (a) 930°C, (b) 1255°C, (c) 1275°C, (d) 1337°C, (e) 1431°C, (f) 1480°C, (g) 1550°C e (h) 1550°C depois de 10 minutos nesta temperatura. 120
- Figura 4.28 Fotografias das amostras após teste com a escória ES05 sobre: (a) matriz e (b) concreto 10SBC. 121
- Figura 4.29 Comportamento do ângulo de contato em função da temperatura nos substratos retificados do concreto 10SBC. 121
- Figura 4.30 Evolução da molhabilidade da escória ES0 no substrato retificado do concreto 10SBC: (a) 820°C, (b) 1194°C, (c) 1225°C, (d) 1228°C, (e) 1230°C, (f) 1389°C, (g) 1468°C e (h) 1550°C. 123
- Figura 4.31 Fotos das amostras obtidas após três testes distintos (temperatura máxima atingida = 1530°C) envolvendo a escória ES0 e o concreto 10SBC. 123

Figura 4.32 Ângulo de contato versus temperatura da escória ES0 no substrato retificado do concreto 10SBC em 3 experimentos diferentes.	124
Figura 4.33 Ângulo de contato versus temperatura da escória ES0 sobre a matriz retificada do concreto 10SBC com seu desvio padrão – considerando 3 experimentos.....	125
Figura 4.34 Evolução do ângulo de contato das escórias sintéticas sobre a matriz do concreto 10C a: (a) 1450°C, (b) 1550°C e (c) 1650°C.....	128
Figura 4.35 Evolução do ângulo de contato das escórias sintéticas sobre a matriz do concreto 10SBC a: (a) 1450°C, (b) 1550°C e (c) 1650°C.....	130
Figura 4.36 Relação entre teor de MgO das escórias sintéticas e ângulo de contato do líquido sobre matriz em diferentes temperaturas (a) 10C e (b) 10SBC.....	131
Figura 4.37 Efeito da infiltração do líquido fundido nos poros da amostra refratária durante os ensaios de molhabilidade. (a) gota antes da penetração do líquido, (b) mudança na altura da gota após infiltração e (c) espalhamento e mudanças do diâmetro e altura do líquido quando submetido ao contato com um substrato não poroso (comportamento ideal).....	133
Figura 4.38 Interface entre escória-refratário após ensaio de molhabilidade com a escória ES05 a 1550°C, (a) 10C e (b) 10SBC.	134
Figura 4.39 (a) teor total de líquido e (b) teor de Al ₂ O ₃ presente no líquido após contato das escórias sintéticas com a matriz dos refratários 10C e 10SBC. .	136
Figura 4.40 Imagem da região da interface entre a escória ES05 e a matriz do 10C após ensaio a 1550°C.	138
Figura 4.41 Mudanças na viscosidade das escórias sintéticas devido ao aumento da temperatura e ao teor de MgO contido nestes materiais.....	138
Figura 4.42 Fluidez e teor de água consumido na preparação dos concretos contendo 7%-p de carbono.	141
Figura 4.43 Porosidade aparente para as amostras obtidas após secagem e queima em atmosfera redutora.	142
Figura 4.44 Resistência mecânica dos concretos obtida nos testes de compressão a temperatura ambiente.....	143
Figura 4.45 Resistência mecânica dos concretos avaliada nos teste de flexão em 3 pontos na temperatura ambiente.	143

Figura 4.46 Avaliação de (a) E e (b) Perda de E dos concretos refratários após ensaios de choque térmico.....	145
Figura 4.47 Área oxidada (%) após 20 ciclos térmicos.....	146
Figura 4.48 Módulo de ruptura à quente obtido pelo ensaio de flexão em 3 pontos em atmosfera oxidante a 1485°C.....	146
Figura 4.49 (a) Desgaste (%) dos concretos refratários e (b) imagens das amostras após os ensaios em forno de indução.	147
Figura 4.50 (a) Desgaste dos refratários em ensaio em forno rotativo e (b) Imagens das amostras após o teste.....	148
Figura 4.51 Micrografias das amostras da análise post-mortem: (a) - (b) área oxidada e (c) - (d) face inferior. (A) Al ₂ O ₃ , (S) SiC e (P) poros.....	153
Figura 4.52 (a) ferro-gusa (R) e refratário próximo a interface ferro-concreto e (b) microestrutura do concreto coletado na região face quente (região 1). (A) Al ₂ O ₃ , (S) SiC e (C) carbono.....	154
Figura 4.53 Fotografia da amostra do concreto 10SBC logo após a retirada do forno.	157
Figura 4.54 Fotografias das amostras 10SBC após 5 (a, b, c) e 15 (d, e, f) ciclos térmicos para os três entalhes avaliados.....	158
Figura 4.55 Imagens da região oxidada do concreto 10SBC após 15 ciclos térmicos - entalhe (a) A, (b) B e (c) C.....	159
Figura 4.56 Imagens da região oxidada do concreto 10C após 15 ciclos térmicos, entalhe (a) A, (b) B e (c) C.....	160
Figura 4.57 Evolução das fases dos concretos (a) AL e (b) SP a 1500°C em função do aumento de CO _(g) da atmosfera redutora.	165
Figura 4.58 Evolução das fases dos concretos AL em função da temperatura em atmosfera redutora: (a) 2g ou 0,08 moles, (b) 4g ou 0,16 moles, (c) 7g ou 0,028 moles e (d) 10g ou 0,4 moles de CO(g).....	167
Figura 4.59 Evolução das fases dos concretos SP em função da temperatura em atmosfera redutora: (a) 2g ou 0,08 moles, (b) 4g ou 0,16 moles, (c) 7g ou 0,028 moles e (d) 10g ou 0,4 moles de CO(g).....	169
Figura 4.60 Teor total de líquido previsto no equilíbrio termodinâmico no concreto contendo Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -SiC-C + 2%-p de antioxidante, na temperatura	

1650°C e em função da temperatura na qual há a presença de líquido no refratário.....	182
Figura 4.61 Imagens dos corpos de prova do concreto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiC-C}$ contendo 10%-p de carbono e 2%-p da liga Si-Mg como antioxidante, após queima em atmosfera oxidante.....	183
Figura 4.62 Imagens dos corpos de prova do concreto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiC-C}$ contendo 10%-p de carbono e 2%-p da liga Al-Mg como antioxidante, após queima em atmosfera oxidante.....	183
Figura 4.63 Diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_4\text{C}_3$. (a) equilíbrio metaestável e (b) equilíbrio estável [128].....	186
Figura 4.64 Previsão termodinâmica da evolução das fases do concreto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiC-C}$ contendo 10%-p de carbono e 2%-p de antioxidantes em atmosfera oxidante. (a) $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ e (b) Al_2OC	188
Figura 4.65 Previsão termodinâmica da evolução das fases do concreto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiC-C}$ contendo 10%-p de carbono e 2%-p de TiO_2 em atmosfera oxidante.	190
Figura 4.66 (a) estruturas de SiC com formato <i>dumbbell-shaped</i> obtida após queima do refratário de MgO-C a 1500°C e (b) Ti(CN) com formato <i>felt-like</i> presente no refratário de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-C}$ queimado a 1350°C [131].	191

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

BTC – Baixo Teor de Cimento

UBTC – Ultra-Baixo Teor de Cimento

CVD – Chemical Vapor Deposition

p_{O_2} – Pressão Parcial de Oxigênio

A.Ox. - Antioxidante

HBL – Hydrophilic-Lyophobic Balance

DTP – Distribuição de Tamanho de Partículas

CAC – Cimento de Aluminato de Cálcio

AMR – Alumina Eletrofundida Marrom

CC – Coque Calcinado

NF – Negro de Fumo

PV – Piche Verde

d_{10} – Diâmetro de partículas correspondente a 10% do percentual de massa acumulada

d_{50} – Diâmetro de partículas correspondente a 50% do percentual de massa acumulada

d_{90} – Diâmetro de partículas correspondente a 90% do percentual de massa acumulada

%-p – Porcentagem em Peso

d_p – Diâmetro da Partícula

BS – Borossilicato de Sódio

PA – Porosidade Aparente

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

EDS – Espectrômetro de Energia Dispersiva

A – Concreto Comercial Contendo 4%-p de Carbono e Sem Antioxidante (Tamanho Máximo de Partícula = 4,75mm)

B – Concreto Comercial Contendo 5%-p de Carbono e 1%-p de B_4C (Tamanho Máximo de Partícula = 4,75mm)

D – Concreto Comercial Contendo 4%-p de Carbono e Sem Antioxidante (Tamanho Máximo de Partícula Maior que 8 mm)

γ - Energia de Superfície

ΔG - Energia Livre do Sistema

dA – Variação da Área Superficial Criada

dw_r – Trabalho Reversível

A_{SV} – Área Interface Sólido-Vapor

A_{LV} – Área Interface Líquido-Vapor

A_{SL} – Área Interface Sólido-Líquido

γ^{SV} – Energia de Superfície Sólido-Vapor

γ^{LV} – Energia de Superfície Líquido-Vapor

γ^{SL} – Energia de Superfície Sólido-Líquido

G_a – Energia Livre de Gibbs Antes do Molhamento

G_b – Energia Livre de Gibbs Depois do Molhamento

w_A^{SL} – Trabalho de Adesão

θ – Ângulo de Contato

G_r – Energia Livre de Gibbs da Reação

dt – Variação do tempo

T – Temperatura

R – Constante dos Gases

a_M – Atividade Química

SD – Gota Sésil (*Sessile Drop*)

DP – Gota Distribuída (*Dispensed Drop*)

TD – Gota Transferida (*Transferred Drop*)

PD – Gota Pendente (*Pendant Drop*)

MBP – Máxima Pressão da Bolha (*Maximum Bubble Pressure*)

DW – Peso da gota (*Drop Weight*)

d – Dimensões Laterais do Corpo de Prova

λ_{US} – Comprimento de Onda

K_0 – Constante

t – Tempo

Q – Energia de Ativação

R – Constante dos Gases

1 INTRODUÇÃO

Uma das principais motivações para o estudo de concretos refratários contendo elevados teores de carbono está baseado no desempenho da indústria siderúrgica. O setor siderúrgico é o maior usuário de refratários e o custo específico do aço depende fortemente da qualidade destes materiais, da redução do tempo e da frequência de paradas dos equipamentos do processo produtivo, sendo estes aspectos fundamentais para se obter um produto final com custo competitivo.

A necessidade de produzir aços de alta qualidade e a um custo baixo vem exigindo melhorias constantes na qualidade dos concretos refratários. O bom desempenho de tijolos contendo carbono (por exemplo, MgO-C e Al₂O₃-C) tem despertado o interesse em adicionar este elemento à composição de concretos refratários, visto que a adição de carbono contribui para o aumento da condutividade térmica, da resistência ao dano por choque térmico e aumento da resistência ao ataque por escória em função de sua inferior molhabilidade por óxidos fundidos [1-5].

Muitas são as tentativas para se aumentar o teor de C empregado nestas composições refratárias (teor > 4%-peso), cujo objetivo principal é melhorar a resistência ao ataque pela escória fundida [1, 6, 7]. No entanto, um problema associado à incorporação deste material está relacionado a sua alta susceptibilidade à oxidação em altas temperaturas. A consequência imediata da oxidação do carbono é a perda de resistência mecânica decorrente do aumento de porosidade, resultando na redução da resistência à penetração do ar e escória, o que intensifica o processo de deterioração do material refratário. Portanto, a vantagem da adição de carbono em concretos refratários depende fortemente do controle de sua oxidação sob condições operacionais.

Uma das alternativas empregadas na tentativa de controlar a oxidação do carbono é com o uso de substâncias conhecidas como antioxidantes, que reagem preferencialmente com o oxigênio ou com o carbono, diminuindo sua taxa de oxidação [1]. Os principais antioxidantes utilizados são pós metálicos

(Al, Si, Mg e ligas metálicas) ou uma combinação destes com substâncias não-metálicas como SiC, B₄C, etc [6, 8]. Estes aditivos atuam em diversas faixas de temperaturas e afetam o comportamento dos concretos refratários de maneiras distintas.

Sabe-se que não há um antioxidante válido para todas as composições refratárias e situações. Trabalhos recentes revelam que a mistura de vários antioxidantes é uma solução válida e as misturas de antioxidantes metálicos e não-metálicos são as mais efetivas [8 - 11]. Porém, estudos mais detalhados são necessários para se chegar a resultados satisfatórios.

Cálculos termodinâmicos não são usados somente para avaliar a corrosão dos refratários e prever o comportamento de reação dos antioxidantes a elevadas temperaturas, mas também podem ajudar na seleção de antioxidantes apropriados para refratários contendo carbono. A desvantagem desta ferramenta está no fato de que ela não fornece qualquer informação dos aspectos cinéticos e da distribuição de cada produto de reação formado, e assim, não pode revelar o efeito de cada fase na microestrutura dos refratários em elevadas temperaturas [12, 13]. Para o completo entendimento dos mecanismos de reação dos antioxidantes em elevadas temperaturas, ambas análises, termodinâmica e experimental, são necessárias. Conseqüentemente, o entendimento atual da seqüência de reação e evolução microestrutural está longe de ser completado.

Adicionalmente, concretos contendo carbono são normalmente aplicados em canais de corrida e/ou equipamentos responsáveis pelo transporte de escórias e metais líquidos [14, 15]. Os principais mecanismos de desgaste destes refratários podem resumidamente ser descritos em duas etapas: (a) com o início da oxidação do carbono em temperaturas maiores que 600°C e (b) com a corrosão e erosão gerada no contato com escórias e metais [16]. Em função da corrosão acentuada apresentada pelos refratários utilizados nos processos siderúrgicos e diante da necessidade de se tentar minimizar e entender as interações entre escórias e metais fundidos com os concretos contendo carbono, a técnica da molhabilidade parece ser uma alternativa pouco explorada, mas que pode fornecer informações

complementares, facilitando o entendimento dos mecanismos atuantes na etapa de interação entre os líquidos e os concretos refratários.

1.1 Objetivos

Assim, visando buscar um maior entendimento das transformações e do desempenho dos concretos contendo carbono, neste trabalho foram estabelecidos os seguintes objetivos:

- (a) Investigar a atuação isolada e/ou combinada de três diferentes antioxidantes na inibição da oxidação do carbono, usando para isso avaliações experimentais e cálculos termodinâmicos.
- (b) Avaliar a influência dos antioxidantes no comportamento termomecânico dos concretos contendo alto teor de carbono, por meio de diversas técnicas experimentais.
- (c) Estudar a molhabilidade e as possíveis interações entre escórias e os concretos refratários, analisando o comportamento do ângulo de contato;
- (d) Realizar uma análise sistêmica, empregando simulações termodinâmicas, para os diversos aditivos antioxidantes que podem ser adicionados às composições refratárias, a fim de apontar quais aditivos são os mais indicados para garantir o melhor desempenho dos concretos do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiC-C}$ contendo elevado teor de carbono.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Concretos Refratários

2.1.1 Considerações Gerais

As indústrias siderúrgica, do cimento, do vidro, petroquímica, entre outras, onde são necessários revestimentos com excelentes propriedades térmicas dependem diretamente dos materiais refratários. Estes podem ser utilizados para isolar, manter ou transmitir calor (revestimentos isolantes térmicos, trocadores de calor, abóbadas de fornos, paredes e teto de fornos elétricos); para suportar cargas (sólida ou líquida, estática ou dinâmica) a elevadas temperaturas, ou ainda, para conter, conduzir ou tratar de fluídos (cadinhos de alto-fornos, canais de corrida, painéis de degaseificação) em elevadas temperaturas [1].

Ao longo dos últimos anos nota-se o contínuo empenho da indústria de refratários para aumentar a produtividade e aplicar novas tecnologias, com o objetivo de economizar recursos e melhorar a qualidade dos seus produtos. Dentre as diversas classes de refratários, o emprego de monolíticos (concretos, massas de socagem e projeção, argamassas, entre outros) vêm se intensificando em muitos países, ultrapassando 50% da produção total destes materiais [1, 2]. A razão para o aumento da utilização de monolíticos em diversas aplicações pode ser explicada considerando-se as vantagens que estes apresentam em relação aos pré-moldados:

- não necessitam de conformação prévia e queima, podendo ser facilmente produzidos, proporcionando uma redução substancial de gastos com estocagem e mão-de-obra;
- rapidez na instalação e grande liberdade de design para geometrias complexas;
- ausência de juntas de expansão;
- menor custo e facilidade para manutenção;

- redução do tempo de parada dos equipamentos revestidos com concreto refratário.

O sucesso dos monolíticos se deve a avanços significativos no tipo e qualidade de suas matérias-primas (agregados, ligantes e aditivos) assim como na inovação de suas técnicas de instalação. Dentre os refratários monolíticos os concretos são os que mais se destacam. Por definição, concretos refratários são materiais que apresentam pega hidráulica, sendo constituídos por partículas finas (matriz) e agregados, além de conter aditivos e agentes ligantes [1].

Tanto as partículas finas que compõem a matriz quanto os agregados podem ser escolhidos a partir de matérias-primas naturais (bauxita, argilas aluminosas, magnesita, grafite, coque, etc.) ou sintéticas (aluminas eletrofundidas, aluminas tabulares, SiC, sinter de MgO, microsílica, entre outras). Um aspecto crítico para um bom desempenho do concreto é a escolha das matérias-primas, sua alta qualidade, pureza e as respectivas frações volumétricas dos diferentes tamanhos de partículas. As frações granulométricas são escolhidas tomando-se como base a distribuição espacial das partículas e o preenchimento gradativo dos interstícios de modo a aumentar a densidade de empacotamento. As propriedades reológicas dos concretos são influenciadas diretamente pela distribuição granulométrica escolhida e pela presença de agregados, cujas características e tendências de segregação têm um importante papel na fluidez do material [4].

Adicionalmente, a utilização de aditivos químicos como defloculantes e dispersantes possibilita que concretos refratários com elevada fluidez e densidade de empacotamento sejam produzidos empregando-se teores mínimos de água [4]. O aumento da densidade de empacotamento e a redução no consumo de água facilitam o processo de secagem além de atribuir superiores propriedades mecânicas após instalação.

Além disso, ganhos significativos de refratariedade têm sido obtidos através da redução do teor de CaO nos concretos [17]. O desenvolvimento de composições contendo baixo e ultra-baixo teor de cimento (BTC e UBTC, respectivamente) tem promovido sensíveis melhorias no desempenho de

refratários monolíticos. Uma característica importante do BTC e UBTC é a pequena adição de água requerida para mistura e preparação do concreto, o que contribui para a obtenção de menor porosidade e conseqüente aumento da resistência mecânica e à corrosão [1, 18].

2.2 Concretos Refratários Contendo Carbono

Nas últimas décadas os avanços tecnológicos na área de concretos refratários mostram uma grande tendência para a utilização de materiais mais densos e com superiores propriedades mecânicas a altas temperaturas. Por outro lado, o desempenho dos concretos pode ser prejudicado, resultando na perda de suas propriedades refratárias e redução da resistência à corrosão, devido à possibilidade de reações entre o CaO (normalmente proveniente do agente ligante – cimento de aluminato de cálcio), Al_2O_3 do refratário e o SiO_2 contido em pequenos teores nas composições destes materiais. Este problema reduz a vida útil e limita a aplicação dos concretos em muitas etapas do processo siderúrgico. Portanto, tem-se observado uma busca contínua por refratários que apresentem elevada resistência à corrosão por escórias e agentes agressivos.

O uso de carbono tem sido responsável por uma considerável melhoria nas propriedades de tijolos refratários [5, 6]. Assim, o desempenho bem sucedido de tijolos contendo carbono tem despertado o interesse pelo desenvolvimento de concretos refratários que contenham elevados teores deste material.

A baixa molhabilidade das partículas de carbono possibilita um aumento significativo da resistência à infiltração e ataque por escória líquida. Entretanto, a tentativa de incorporar carbono em concretos refratários gera novos problemas, que vão desde sua baixa molhabilidade em água, o que dificulta a dispersão eficiente de suas partículas no concreto, a baixa resistência à oxidação do carbono a altas temperaturas (> 600°C) e a forte

tendência à corrosão em água das partículas metálicas (Al, Si, Mg e ligas metálicas) comumente empregadas como antioxidantes para o carbono.

Concretos refratários do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiC-C}$ vêm recebendo grande destaque nos últimos anos por serem amplamente utilizados como revestimento de canais de corrida de altos-fornos, em virtude principalmente de sua elevada refratariedade aliada a baixa expansão térmica ($< 4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), alta condutividade térmica ($> 10 \text{ W.m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), resistência ao choque térmico e ao ataque por escória e metal fundido [14, 16, 19].

Tais refratários são considerados compósitos singulares e cada matéria-prima contribui com suas características típicas. A alumina (Al_2O_3) apresenta alta refratariedade, dureza, resistência ao ataque químico e elevado ponto de fusão. A sílica (SiO_2) possui elevada pureza e boa resistência ao choque térmico quando se combina com a alumina formando mullita. O carbeto de silício (SiC) exibe alta dureza, resistência mecânica à alta temperatura, boa resistência ao choque térmico, coeficiente de expansão térmica relativamente baixo e alta condutividade térmica. As fontes de carbono, como por exemplo o grafite (C), contribuem para a redução da expansão térmica e para o aumento da condutividade térmica, da resistência ao choque térmico, da energia de fratura, assim como da resistência ao ataque por escória decorrente da sua inferior molhabilidade por óxidos fundidos [1]. Assim, a associação dessas matérias-primas vem possibilitando melhorias no desempenho dos materiais refratários.

De acordo com trabalhos realizados até o momento, o desempenho de concretos refratários contendo elevados teores de carbono ($> 4,0\%$ – peso) é semelhante ao de materiais comerciais [1, 14]. Porém, alguns pontos negativos foram observados, como a elevada porosidade desenvolvida, resultado do superior consumo de água apresentado pelas formulações, o que provoca a diminuição da resistência mecânica, da resistência ao ataque por escória e a oxidação do concreto refratário [1]. Além disso, alguns estudos sugerem que a resistência ao ataque por escória dos refratários de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-SiO}_2\text{-C}$ está relacionada diretamente com o teor de carbono e os aditivos antioxidantes adicionados à composição do concreto. A penetração de escória nos concretos

refratários ocorre principalmente devido ao baixo teor de carbono resultante no material, decorrente das reações de oxidação indireta sofridas pelo carbono a elevadas temperaturas [14, 16].

Assim, a incorporação de altos teores de carbono aos concretos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiC-C}$, sua proteção e permanência na microestrutura do refratário em altas temperaturas, ainda são desafios que precisam ser investigados e superados.

2.2.1 Fontes de Carbono e sua Molhabilidade em Meio Aquoso

Dentre as fontes de carbono existentes, o grafite e o coque são aquelas que encontram maior número de aplicações na área de refratários. Dependendo de sua cristalinidade e atividade superficial, estes materiais apresentam diferentes comportamentos de molhabilidade e dispersão em meio aquoso.

O grafite pode ser encontrado na natureza (grafite natural) ou ser sintetizado (grafite sintético) a partir da queima a altas temperaturas (2500°C – 3000°C) do coque de petróleo e carvão de piche [20]. O cristalito de grafite é constituído por camadas ou planos paralelos de anéis benzênicos condensados. A pequena distância entre os átomos de uma mesma camada ($1,415\text{\AA}$) é uma consequência da forte ligação de caráter covalente entre eles. No entanto, a ligação entre os átomos das camadas paralelas é fraca em virtude da atuação predominante de forças secundárias de Van der Waals [21].

As ligações primárias entre os átomos de carbono do grafite atuam apenas no plano basal de sua estrutura cristalina, com isso não há a geração de ligações insatisfeitas entre os átomos quando esta estrutura é seccionada em planos paralelos ao plano basal. Conseqüentemente, as lamelas de grafite originadas após a ruptura das forças secundárias entre os planos basais apresentam inferior energia superficial na região das faces quando comparado à dos outros materiais, como os óxidos [17]. A sua reduzida energia superficial atenua significativamente a necessidade das partículas reagirem ou serem

molhadas por outros materiais para minimizar a energia livre do sistema. Isto resultará na dificuldade encontrada para efetuar a dispersão e homogeneização das partículas de grafite em meio aquoso, o que compromete o comportamento reológico de concretos contendo esta matéria-prima.

Por sua vez, o coque apresenta uma estrutura menos ordenada que o grafite, resultando num maior número de sítios ativos e uma superior molhabilidade de suas partículas. O mesmo pode ser dito de outras fontes não cristalinas de carbono, como o negro de fumo e o piche. Essa característica destes materiais facilita o processamento e a interação destas fontes com os aditivos contidos nas suspensões refratárias.

A baixa molhabilidade do carbono, especialmente o grafite, em meio aquoso impede a obtenção de uma distribuição homogênea de suas partículas no concreto, o que leva, na maioria dos casos, à segregação de uma camada de carbono na microestrutura final do sólido. Além disso, mesmo quando uma boa homogeneização é obtida, torna-se necessário a adição de um alto teor de água para se atingir níveis razoáveis de fluidez do concreto. A adição de água em excesso, por sua vez, eleva os custos referentes à etapa de secagem além de comprometer o desempenho do material em função da possibilidade de explosão do concreto durante aquecimento inicial e deterioração de suas propriedades nas condições de uso [1].

Vários métodos vêm sendo investigados como meio de superar as barreiras associadas à baixa molhabilidade e dispersão do carbono em água [6]:

- a produção de aglomerados de partículas finas de grafite na forma de “briquettes” e “micropellets” na tentativa de aumentar o teor total de carbono no concreto reduzindo a área de interface grafite/água [1, 7]. Porém, a principal desvantagem deste método é a distribuição não homogênea do carbono e geração de grande porosidade no concreto, o que prejudica a resistência a corrosão do material;

- a utilização de várias técnicas de recobrimento (Sol-Gel, *Chemical Vapor Deposition* – CVD) que promovam a formação de uma camada de óxido (Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2) ou não-óxido (SiC) sobre a superfície das partículas

de grafite, que seja facilmente molhada pela água [8]. Adicionalmente, alguns óxidos, tais como TiO_2 e ZrO_2 , quando na presença do carbono doam elétrons para o mesmo, gerando uma distribuição eletrônica estável que favorece a inibição da oxidação do carbono [22]. O carbono recoberto apresenta melhor resistência à oxidação, porém em muitos casos este efeito é limitado, especialmente a elevadas temperaturas. Além disso, a fraca ligação entre o carbono e a camada de recobrimento, resulta na diminuição da resistência mecânica dos refratários [6];

- o emprego de agentes de superfície (surfactantes) que possibilitem à redução da tensão interfacial entre a superfície das partículas de carbono e a água [7]. A escolha de um surfactante apropriado possibilita melhorar a molhabilidade e dispersão das partículas de carbono em concreto a um custo relativamente baixo, além de o seu uso ser considerado prático e rápido.

2.2.2 Susceptibilidade à Oxidação do Carbono em Concretos Refratários

Outro problema associado à incorporação de carbono em concretos refratários está relacionado a sua grande susceptibilidade à oxidação em altas temperaturas. A oxidação direta do carbono com o oxigênio gasoso (Eq. 2.1) inicia-se entre 400 e 1200°C e $pO_2 \geq 10^{-4}$ atm. A temperaturas superiores a 1400°C, a oxidação indireta torna-se rapidamente predominante e o carbono reage então com o óxido sólido ou líquido ou sub-óxidos gasosos presentes no sistema. A oxidação direta ou indireta tem efeitos cruciais na degradação do material refratário [9 –11].



A oxidação dos concretos refratários leva a diminuição da resistência mecânica e à penetração de ar e escória, devido ao aumento da porosidade decorrente da perda de carbono. Desta forma, a intenção de incorporar

elevados teores de carbono aos concretos refratários torna-se mais problemática, visto que um aumento da porosidade provavelmente intensificaria o processo de deterioração do material, comprometendo seu desempenho.

2.2.3 Uso de Antioxidantes para o Controle da Oxidação do Carbono

Uma forma efetiva de prevenir a oxidação do carbono consiste no uso de substâncias conhecidas como antioxidantes, os quais reagem preferencialmente com o oxigênio ou com o carbono, diminuindo sua velocidade de consumo ou taxa de oxidação deste componente. Alguns dos produtos gerados pelas reações com os antioxidantes também apresentam expansão volumétrica, o que reduz a porosidade do sistema e, assim, a permeabilidade e difusão do oxigênio no refratário.

Os antioxidantes mais utilizados em refratários são pós metálicos (Al, Mg, Si, ou ligas metálicas), carbetos (SiC, B₄C), boretos (ZrB₂, CaB₂) ou uma combinação destes. A seleção do antioxidante varia de acordo com o material da matriz do refratário. Por exemplo, pós metálicos de Mg e Al são freqüentemente adicionados a refratários de MgO-C, enquanto SiC e B₄C são usados em refratários de Al₂O₃-C [23]. Vários trabalhos foram desenvolvidos visando o entendimento do comportamento da atuação destes aditivos, porém a maioria destes estudos foram realizados para o sistema MgO-C [7-10, 17-22]. Cada antioxidante atua em diferentes faixas de temperatura, portanto, o uso de mais de um tipo de antioxidante pode complementar a ação destes materiais na prevenção da oxidação do carbono.

2.2.3.1 Antioxidantes Metálicos

Os pós de Al, Mg, Si e suas ligas são muito usados como antioxidantes devido ao seu custo relativamente baixo e proteção efetiva, que proporciona

um aumento na resistência mecânica e à oxidação dos refratários. Entretanto, sua utilização em concretos refratários é limitada pela sua forte tendência em reagir com a água durante a etapa de processamento das composições [12, 13, 24-26]. Assim, faz-se necessário que a reação destes antioxidantes com a água seja a mínima possível, a fim de que a maior parte do pó metálico possa ainda atuar como inibidor da oxidação do carbono em elevadas temperaturas.

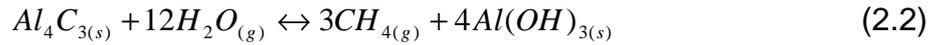
Na tentativa de viabilizar o uso de pós metálicos em concretos refratários contendo carbono, diferentes tratamentos superficiais tem sido propostos na literatura como forma de inibir sua reação com a água. Um tratamento recomendado consiste na utilização de alcoóxidos metálicos como precursores para a obtenção de um recobrimento a base de óxido (Al_2O_3 , SiO_2 e TiO_2) sobre as partículas dos antioxidantes [4, 26, 27]. Embora eficientes em evitar a oxidação, tais recobrimentos não resistem a etapa de mistura dos concretos, deixando novamente a superfície dos metais exposta a ação da água [27, 28].

Na literatura é possível encontrar vários trabalhos dedicados ao estudo da atuação do alumínio como antioxidante [24, 29-33]. Nestes trabalhos existe um consenso de que há um valor ótimo na quantidade de Al a ser adicionado aos refratários e, deve-se considerar os seguintes aspectos:

- o tamanho das partículas do pó (recoberto ou não);
- as etapas de processamento do refratário;
- porosidade inicial das peças.

O excesso de Al poderá levar a diminuição da resistência à corrosão e até a diminuição da resistência mecânica do material devido a formação de poros abertos. Alguns fabricantes sugerem que o teor ótimo deve variar na faixa de 3 a 5%-peso para cada composição [8].

No entanto, além de sofrer corrosão quando em contato com água, outro problema do uso de Al como antioxidante persiste na formação da fase Al_4C_3 , que é facilmente hidratada em temperatura ambiente (Eq. 2.2). A hidratação desta fase leva a formação de $\text{Al}(\text{OH})_3$, que provoca a expansão volumétrica e o possível aparecimento de trincas no refratário.



Alguns estudos sugerem que o pó de alumínio é mais eficaz do que os pós de magnésio e silício, entretanto cada antioxidante atua em diferentes faixas de temperatura. O uso de mais de um tipo de antioxidante pode complementar a ação destes materiais na prevenção da oxidação do carbono.

O pó de silício também tem sido usado com sucesso em materiais refratários [12, 13, 16, 24, 34]. Além de apresentar uma maior resistência a corrosão por água do que o Al, as reações intermediárias do Si são diferentes em natureza e ocorrem em temperaturas distintas [13]. A atuação do silício é descrita com maiores detalhes pelas equações a seguir.

Aproximadamente a 1100°C o Si pode reagir com o C para formar SiC (Eq. 2.3).



O SiC formado se apresentará na forma de “whiskers” e atuará diretamente não só na prevenção da oxidação do carbono, mas também no aumento da resistência mecânica dos refratários [29].

Com o aumento da temperatura, o SiC reage com o nitrogênio ou CO(g) da atmosfera formando Si₃N₄ e SiO₂ respectivamente (Eq. 2.4 e 2.5). Posteriormente, SiO₂ pode ainda reagir com o MgO ou Al₂O₃ do refratário para formar as fases Mg₂SiO₄ (Eq. 2.6) e mulita (Al₆Si₂O₁₃ – Eq. 2.7), respectivamente.



A microestrutura de tijolos de MgO-C contendo 5%-peso de Si (Fig. 2.1) e queimados em 1200°C apresenta as fases Si, SiC, Si₃N₄, SiO₂ e Mg₂SiO₄.

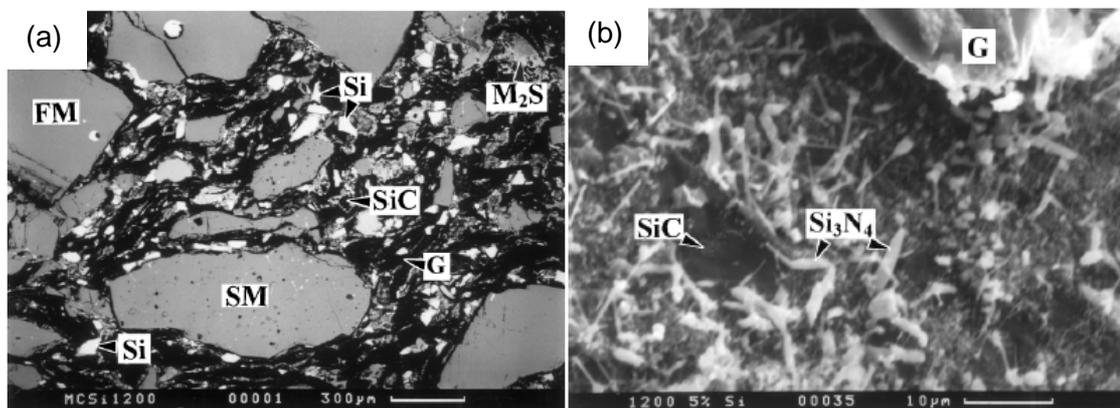
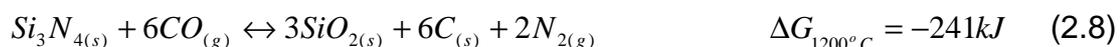


Figura 2.1 Microestrutura de tijolos de MgO-C contendo Si queimados a 1200°C por 3 horas em atmosfera redutora. (a) muitos grãos de Si ainda permanecem na amostra, embora SiC, SiO₂ e Mg₂SiO₄ comecem a aparecer; (b) whiskers de Si₃N₄ são observados na superfície de fratura do tijolo. G = grafite, FM = MgO fundida, SM = MgO sinterizada, M₂S = Mg₂SiO₄ [13].

Depois que todo o SiC for transformado a Si₃N₄ e/ou SiO₂, o Si₃N₄ poderá ser oxidado a SiO₂ (Eq. 2.8) o qual reagirá com MgO ou Al₂O₃, conforme descrito anteriormente.



Cálculos termodinâmicos revelam que o Si₃N₄ pode torna-se instável a partir de 1500°C (dependendo da pressão parcial de CO ou O₂ contida na atmosfera) e com o aumento da temperatura ele será convertido novamente em SiC [12]. Para explicar o comportamento de resistência à oxidação das amostras contendo silício também deve ser mencionado que, dependendo da pressão parcial de oxigênio e temperatura de oxidação o processo pode ser classificado como ativo ou passivo [32].

A oxidação ativa ocorre com a remoção de $\text{SiO}_{(g)}$ da amostra. Durante o processo de oxidação há um aumento na pressão de $\text{CO}_{(g)}$ dentro da amostra devido a reação do carbono com o oxigênio. Assim, a oxidação de SiC dentro da amostra torna-se ativa através da reação descrita pela Eq. 2.9.



Por outro lado, na oxidação passiva uma fina camada de SiO_2 forma-se nas partículas de SiC provocando uma diminuição da oxidação. Devido a alta pressão parcial de O_2 na atmosfera do forno, a pressão nas regiões próximas da superfície da amostra também será alta e assim a seguinte reação poderá ocorrer:



A formação de SiO_2 próximo a superfície terá um efeito retardador na oxidação do refratário. E quanto maior o teor de Si adicionado a composição menor será a espessura desta camada de SiO_2 e assim a taxa de oxidação será controlada pela difusão do oxigênio através desta [32].

2.2.3.2 Antioxidantes Não-Metálicos

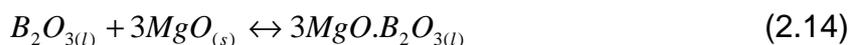
O uso de antioxidantes não metálicos é freqüentemente associado com a formação de fases líquidas, provenientes da reação destes materiais com o oxigênio e dos óxidos formados com os outros componentes do refratário a elevadas temperaturas. Tais líquidos atuam no preenchimento dos poros abertos e conseqüentemente na prevenção da oxidação do carbono. Entretanto, a formação destas fases afeta negativamente a resistência à corrosão e a resistência mecânica dos refratários a elevadas temperaturas.

O SiC possui a tendência em formar a fase SiO₂ sob condições oxidantes e sua ação como agente bloqueador dos poros dos tijolos refratários é bem estudada, pelo menos acima de 1500°C [8, 23]. A atuação do SiC como antioxidante em materiais refratários, é similar aos mecanismos descritos anteriormente para o Si, conforme as Eq. 2.4 – 2.10. E, como para outros antioxidantes, existe um teor ótimo de SiC a ser adicionado à uma composição de um refratário.

Por outro lado, antioxidantes como o B₄C não agem somente como agentes oxidantes de CO(g), mas também estimulam a formação de uma camada óxida densa na superfície quente do refratário. Cálculos termodinâmicos indicam que o B₄C pode reagir com o oxigênio da atmosfera até antes do carbono, em temperaturas menores que 600°C (Eq. 2.11) [37]. Análises termogravimétricas comprovam que a oxidação ocorre na seguinte seqüência: B₄C, carbono, Al-Si, Al, SiC [35]. Ainda, a aproximadamente 500°C o B₄C pode reagir com o CO(g) ou N₂(g) da atmosfera para formar B₂O₃ ou BN, respectivamente.



O B₂O₃ formado poderá reagir com os componentes do refratário, como por exemplo o MgO, para formar a fase 3MgO.B₂O₃ (Eq. 2.14), cujo ponto de fusão é 1360°C. A formação da fase 3MgO.B₂O₃ é rápida e em apenas 15 minutos, na temperatura de 1000°C, a reação é praticamente completada [13, 24, 36].



B₄C é um antioxidante efetivo e susceptível a oxidação, porém assim como os demais aditivos a base de boro, ele é caro e a formação de fases

líquidas (B_2O_3 e $3MgO.B_2O_3$) contribui para a queda da resistência mecânica e à corrosão dos refratários [33, 37, 38].

A avaliação da atuação dos antioxidantes pode ser feita verificando-se a perda de carbono sofrida pelos materiais refratários. Uma comparação entre vários antioxidantes é mostrada na Fig. 2.2. Pode-se observar que o B_4C é o antioxidante mais efetivo, seguido pelo Si, Al e SiC. O carbetto de boro apresentou inclusive um comportamento melhor na temperatura de $1500^\circ C$, quando comparado com os resultados obtidos a $1300^\circ C$.

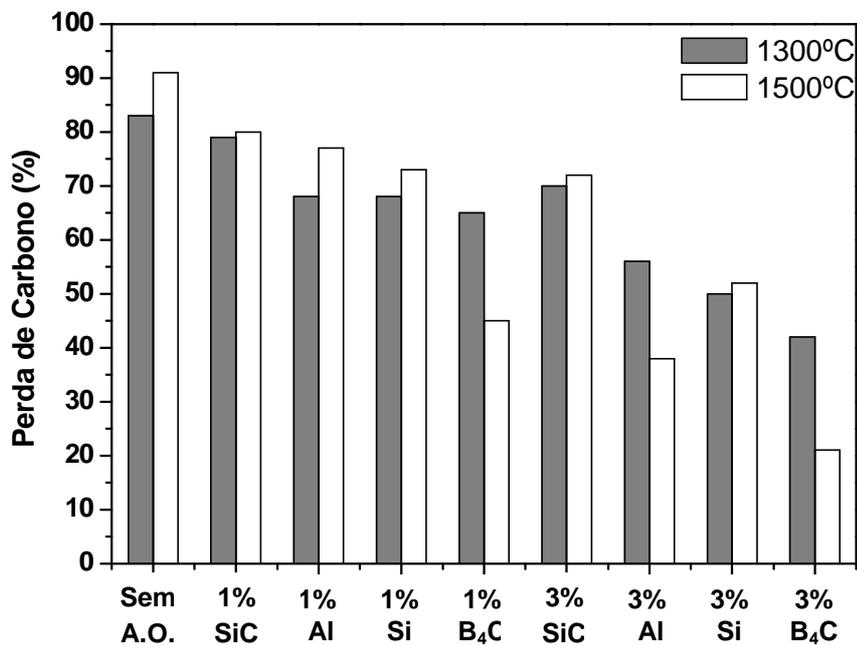


Figura 2.2 Porcentagem de perda de carbono de amostras de refratários de MgO-C com e sem antioxidantes, oxidadas a 1300 e $1500^\circ C$ por 6 horas [24].

Acredita-se que isto ocorre devido a formação da fase $3MgO.B_2O_3$ que acima do seu ponto de fusão atua como uma barreira ao oxigênio [24]. Foi verificado que esta fase no seu estado líquido preenche os poros e forma uma fina camada sobre a superfície do refratário em $1500^\circ C$ (Fig. 2.3), assim o oxigênio presente não pode se difundir para o interior do material.

A combinação de pó de alumínio recoberto e B_4C é uma das alternativas mais efetivas para a diminuição da oxidação do carbono em concretos refratários [8, 31, 33].

Sabe-se ainda que não há um antioxidante válido para todos os materiais e todas as situações. Resultados recentes revelaram que o uso combinado de vários aditivos é uma solução válida e as misturas de antioxidantes metálicos e não-metálicos são as mais interessantes do ponto de vista prático [8, 39-41].

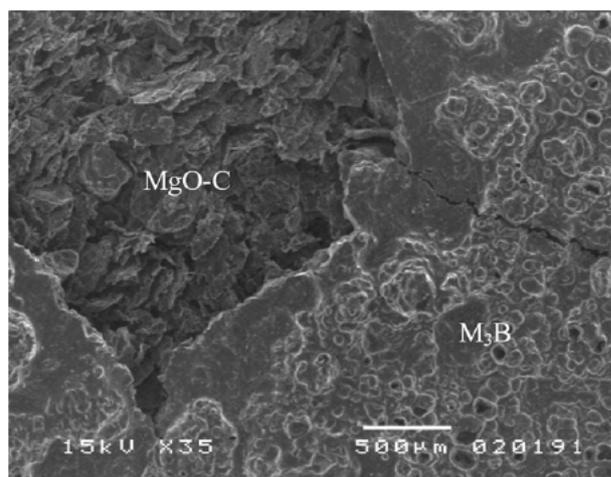


Figura 2.3 Micrografia da superfície de um tijolo refratário de MgO-C contendo 3%-peso de B_4C após teste de oxidação a $1500^\circ C$ por 6 horas. $M_3B = 3MgO.B_2O_3$ [24].

O ideal seria combinar aditivos que proporcionem proteção ao carbono em temperaturas menores, como a formação de um líquido que atue sob fortes condições redutoras abaixo de $1400^\circ C$ e um sólido que proporcione um melhor resultado em condições oxidantes acima de $1400^\circ C$. A fase líquida formada em temperaturas menores deve envolver o carbono, ser fluída o suficiente para selar os poros dos refratários e se tornar sólida quando em contato com a atmosfera oxidante. Porém, estudos mais detalhados são necessários para se chegar a resultados satisfatórios.

2.2.4 Propriedades Químicas dos Concretos Refratários

Concretos do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiC-C}$ são amplamente utilizados em canais de corrida de alto-forno devido a sua fácil instalação, cura, secagem e bom comportamento quando em contato com escórias e metais líquidos. As condições operacionais dos canais de corrida compreendem: variações de temperatura entre 20 e 1550°C e também algumas regiões são expostas ao contato com atmosfera oxidante (face superior dos refratários) e redutora (superfície abaixo da interface líquido – ar) [14, 15]. Para cobrir todas as exigências operacionais, muitos esforços têm sido realizados no desenvolvimento e avaliação de concretos refratários contendo carbono [15, 42].

As propriedades físicas (resistência mecânica a frio e a quente, resistência ao choque térmico, etc.) e químicas (resistência à oxidação e à corrosão) dos concretos contendo carbono dependem fortemente dos componentes básicos e dos aditivos (p.e., antioxidantes) adicionados as composições dos refratários.

A avaliação da resistência à flexão e à compressão, resistência ao choque térmico, módulo elástico, etc., são alguns dos ensaios normalmente empregados na avaliação destes materiais, seja a temperatura ambiente (após a secagem e/ou queima dos corpos de prova) ou também em elevadas temperaturas sob atmosfera oxidante ou redutora [14, 15, 42 - 44].

Resumidamente, o desgaste de concretos contendo carbono pode ser descrito por dois processos: (a) oxidação do carbono em temperaturas maiores que 600°C e (b) corrosão (física e química) por metais e escórias líquidas. Os mecanismos predominantes na interface escória – metal – refratário são: erosão, aparecimento de trincas ou lascamento (peeling-off), sendo este último resultante do excesso de sinterização ou aumento das tensões internas devido aos ciclos de aquecimento e resfriamento [45]. Concretos que apresentem alta resistência à corrosão e ao lascamento ainda precisam ser desenvolvidos e estudados.

2.2.4.1 Corrosão

Vários esforços têm sido realizados ao longo dos últimos anos na avaliação do comportamento de corrosão dos concretos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiC-C}$ [3, 16, 46 - 48]. Conforme citado anteriormente, uma maneira de diminuir o desgaste dos materiais aplicados nos canais de corrida do processo produtivo do aço é por meio da adição de carbono as suas composições. A presença de carbono proporciona uma redução da molhabilidade pela escória e assim diminui a deterioração dos refratários [5, 6, 45, 49].

Por sua vez, a corrosão dos refratários por escórias fundidas nos processos siderúrgicos não somente acelera o desgaste destes materiais, mas também pode resultar em inclusões óxidas ou não-metálicas no metal processado. Estas inclusões podem causar numerosos problemas de processamento na superfície de acabamento do material metálico e também podem servir como um ponto de iniciação para o processo de fadiga na subsequente aplicação do metal [12, 50].

Analisando por este ponto de vista, além de promover um incentivo econômico para aumentar a vida útil dos refratários, há também boas razões para o desenvolvimento destes materiais a partir da perspectiva de qualidade do metal que está sendo processado. Desta forma, o entendimento dos mecanismos de corrosão é a base para o estudo do fenômeno de molhamento do sistema escória-refratário.

Quando a escória entra em contato com o material refratário, o seguinte processo seqüencial se inicia: (1) ocorre o molhamento inicial, seguido pela (2) penetração da escória na microestrutura, (3) verifica-se então a reação com o refratário e a (4) incorporação deste material pela escória [12, 16, 36, 51]. Infelizmente, nenhum dos ensaios convencionais (em forno de indução e rotativo) fornece informações fundamentais sobre o contato inicial entre os refratários com metais e escórias líquidas. Portanto, uma alternativa para ser aplicada na avaliação da interação entre líquidos e concretos refratários é a técnica de molhabilidade, cujos detalhes são abordados nas seções a seguir.

Para se aprofundar no estudo do processo de corrosão escória/refratário inicialmente é necessário entender os mecanismos de molhamento quando estes materiais entram em contato. Uma vez que este processo é fundamentalmente equacionado, então pode-se proceder no entendimento dos demais passos seqüenciais da corrosão.

2.2.4.2 Molhabilidade

A avaliação da molhabilidade tornou-se importante ao longo das últimas décadas com o advento dos materiais compósitos, das junções metais-cerâmicas, cerâmicas-cerâmicas e também no estudo da sinterização via fase líquida [52 - 59]. O estudo do comportamento de molhamento constitui um dos aspectos científicos mais importantes do processamento de materiais que apresentam a formação de fases líquidas em alta temperatura. A molhabilidade depende diretamente do balanço das energias interfaciais sólido – líquido – vapor do sistema e os principais conceitos teóricos envolvidos nestes estudos são apresentados a seguir.

2.2.4.2.1 Conceitos Fundamentais

A superfície de um sistema tem sempre um excesso de energia comparado ao seu interior e os átomos superficiais têm energia mais alta que os internos que estão rodeados de vizinhos. A energia de superfície (γ) é definida como um aumento da energia livre no sistema (ΔG) por unidade de nova área superficial criada (dA), ou seja, é o trabalho reversível (dw_r) requerido para aumentar a superfície por unidade de área, e pode ser descrita pela seguinte equação [60-62]:

$$dw_r = -\Delta G = \gamma.dA \quad (2.15)$$

Como ilustrado na Fig. 2.4, para cada interface sólido-vapor (A_{SV}) e interface líquido-vapor (A_{LV}) estão associadas as energias γ^{SV} e γ^{LV} .

Quando uma gota toca a fase sólida (Fig. 2.4b), ocorre a formação de uma nova área sólido-líquido (A_{SL}) com a sua respectiva energia interfacial γ^{SL} . Baseado nisso, a equação que descreve a energia livre do sistema pode ser deduzida matematicamente como [63]:

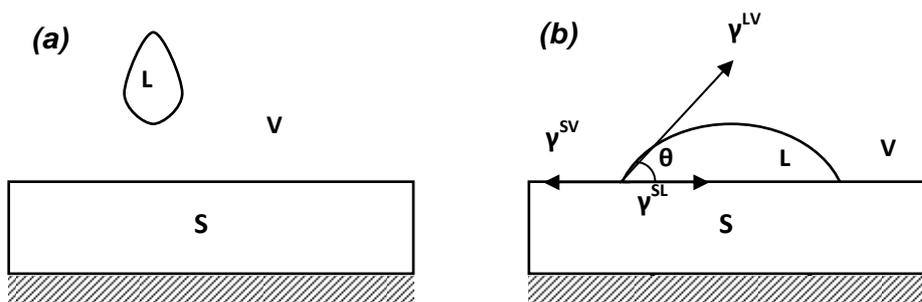


Figura 2.4 Representação do molhamento (a) antes e (b) depois da adesão [63].

$$G_a = A_{LV} \gamma^{LV} + A_{SV} \gamma^{SV} \quad (2.16)$$

$$G_b = A_{SV} \gamma^{SV} + A_{LV} \gamma^{LV} + A_{SL} \gamma^{SL} \quad (2.17)$$

onde G_a e G_b são as energias livres de Gibbs antes e depois do molhamento, respectivamente, como mostrado na Fig. 2.4. Considerando que depois do molhamento $A_{SL} = 1$ e subtraindo este valor das áreas A_{SV} e A_{LV} iniciais, então:

$$G_b = (A_{SV} - 1) \gamma^{SV} + (A_{LV} - 1) \gamma^{LV} + \gamma^{SL} \quad (2.18)$$

Assim, a mudança na energia livre pode ser calculada como:

$$\Delta G = G_b - G_a = (A_{SV} - 1) \gamma^{SV} + (A_{LV} - 1) \gamma^{LV} + \gamma^{SL} - A_{LV} \gamma^{LV} - A_{SV} \gamma^{SV} \quad (2.19)$$

$$\Delta G = \gamma^{SL} - \gamma^{SV} - \gamma^{LV} \quad (2.20)$$

As variáveis γ^{SL} e γ^{SV} são difíceis de serem determinadas, mas baseado na Fig. 2.5, ΔG pode ser calculado como função apenas de γ^{LV} . Em uma situação de equilíbrio tem-se que:

$$\gamma^{SV} = \gamma^{SL} + \gamma^{LV} \cos \theta \quad \therefore \quad \gamma^{SL} - \gamma^{SV} = -\gamma^{LV} \cos \theta \quad (2.21)$$

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

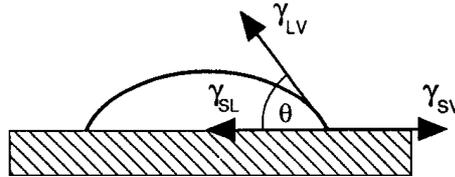


Figura 2.5 Representação das energias interfaciais e ângulo de contato [64].

$$w_A^{SL} = -\frac{\partial G}{\partial A_{SL}} \quad (2.22)$$

O trabalho de adesão, w_A , é um parâmetro que está relacionado com o nível de interação entre as superfícies em contato. Considerando um caso simples onde uma interface entre dois materiais é estabelecida por ligações químicas, w_A pode ser interpretado como o trabalho por unidade de área necessário para romper as ligações interfaciais e criar duas superfícies sem deformação plástica dos materiais base [65-67].

A partir da Equação 2.22 avalia-se que:

- Se w_A^{SL} for positivo, implica que $\frac{\partial G}{\partial A_{SL}}$ será negativo, assim a energia livre de Gibbs diminuirá à medida que a interface sólido-líquido aumentar e o líquido se espalhará espontaneamente.
- Se w_A^{SL} for igual a zero a configuração será estável (equilíbrio), sem variação da área da interface sólido-líquido.
- Se w_A^{SL} for menor que zero, o líquido contrai e diminui a área sólido-líquido.

O termo $\gamma^{SL} - \gamma^{SV}$ representa a força motora do molhamento [65-67]. O sistema molha quando este parâmetro ($\gamma^{LV} \cos \theta$) é maior que zero. Substituindo a Eq. 2.21 na 2.20, obtêm-se a Equação de Young:

$$-\Delta G = w_A^{SL} = \gamma^{LV} (1 + \cos \theta) \quad (2.23)$$

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

Por definição tem-se que [64]:

- Quando $\theta > 90^\circ$ - não há o molhamento do sólido pelo líquido, ou seja, não ocorre o espalhamento do líquido (Fig. 2.6a);
- Quando $\theta < 90^\circ$ - há o molhamento e líquido se espalha espontaneamente (Fig. 2.6b);
- Quando $\theta \approx 0^\circ$ - o líquido se espalha indefinidamente sobre o sólido, ou seja, o molhamento é total (Fig. 2.6c).

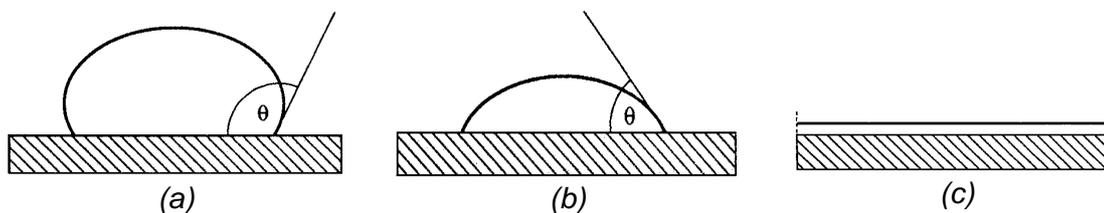


Figura 2.6 Representação do ângulo de contato (a) maior do que 90° , (b) menor do que 90° e (c) espalhamento total [64].

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

Molhamento Físico - O molhamento de sólidos por líquidos é possível por meio da dissociação completa ou parcial das ligações interatômicas dos sólidos. Na falta de reação ou transporte de massa dos átomos através da interface sólido-líquido, a energia atrativa para o molhamento é a interação

física reversível, como as forças de Van der Waals [65, 68]. Neste caso, o molhamento é definido pelo ângulo de contato θ representado pela equação de Young (Eq. 2.23) e sob condições não reativas o molhamento ocorre quando $\gamma^{SV} > \gamma^{SL} > \gamma^{LV}$.

Molhamento Químico - Quando ocorrem reações químicas as condições de molhabilidade são alteradas e a energia livre de Gibbs da reação se torna a força motora para a diminuição da tensão interfacial sólido-líquido e também pelo aumento da molhabilidade [60, 65, 68]. Neste caso a equação de Young deve ser corrigida, conforme a equação seguinte, onde G_r é a energia livre de Gibbs da reação [68-70]:

$$\gamma^{SV} - \left(\gamma^{SL} + \frac{-dG_r}{dAdt} \right) = \gamma^{LV} \cos \theta \quad (2.24)$$

Considerando que a menor tensão interfacial é a sólido / líquido (γ^{SL}) [68, 69], então, $\Delta\gamma_{SL} \cong \Delta G_r$. Contudo, o menor ângulo de contato possível num sistema reativo é dado por:

$$\cos \theta_{\min.} = \cos \theta_0 - \frac{\Delta\gamma_r}{\gamma^{LV}} - \frac{\Delta G_r}{\gamma^{LV}} \quad (2.25)$$

onde θ_0 é o ângulo de contato do líquido no substrato na ausência de qualquer reação, $\Delta\gamma_r$ leva em consideração as mudanças das energias interfaciais devido a reação e ΔG_r é a mudança da energia livre de Gibbs por unidade de área liberada pela reação nas proximidades imediatas da interface sólido/líquido. Em geral, isto indica que ΔG_r é um dos principais fatores que governam o molhamento em um sistema reativo [69-71]. Entretanto é difícil determinar este valor quantitativamente por meio de experimentos ou a partir de cálculos teóricos.

2.2.4.2.2 Técnicas Experimentais

A molhabilidade pode ser estudada a partir de várias técnicas experimentais, sendo as mais conhecidas: a elevação de um líquido em um capilar e o espalhamento de uma gota líquida sobre uma superfície sólida. Os métodos para caracterizar a molhabilidade são diversos e incluem algumas técnicas como a da gota séssil (*sessile drop* - SD), gota distribuída (*dispensed drop* - DP), gota transferida (*transferred drop* - TD), gota pendente (*pendant drop* - PD), máxima pressão da bolha (*maximum bubble pressure* - MBP), peso da gota (*drop weight* - DW), entre outras. Estas técnicas de medidas diversas introduzem uma considerável disparidade metodológica nas medidas de ângulo de contato e tensão superficial [29, 69, 72-76]. Adicionado a isto, embora as normas ASTM sejam aceitas para medidas de ângulo de contato em baixas temperaturas, nenhuma norma existe atualmente para as medidas em altas temperaturas.

O método mais utilizado para determinação da molhabilidade, segundo a literatura, é o método da gota séssil [53, 55-60, 63, 65, 69-71, 77]. Este consiste em colocar o material de menor ponto de fusão sobre a superfície preparada do substrato sólido, aquecer até fundir o mesmo, e a seguir levar o sistema a temperatura de ensaio. Algumas variações deste procedimento também são utilizadas, como o gotejamento do material de menor ponto de fusão sobre o substrato sólido na temperatura desejada evitando o contato prévio dos materiais. No entanto, estes estudos priorizam a determinação das tensões interfaciais entre diferentes materiais [73, 75].

Fundamentalmente, os valores experimentais dos ângulos de contato podem ser obtidos a partir [73]:

- medidas diretas da tangente da gota líquida com a superfície sólida do substrato (Fig. 2.7c);
- medidas das dimensões da gota a partir de sua imagem (Fig. 2.7b), com o cálculo do ângulo utilizando as Equações 2.26 ou 2.27; ou
- análises avançadas da forma simétrica da gota, a qual permite a determinação simultânea de três parâmetros importantes: θ , γ^{LV} e

densidade do líquido (ρ). Isto é feito pelo ajuste do formato da gota obtida experimentalmente comparando com uma gota teórica, de acordo com as equações de Laplace ou Dorsey [73, 77-79].

$$\theta = 2 \cdot \left[\operatorname{tg}^{-1} \left(\frac{y}{x} \right) \right] \quad (\theta < 90^\circ) \quad (2.26)$$

$$\theta = 90 + 2 \left[\operatorname{tg}^{-1} \left(\frac{y}{x} \right) \right] \quad (\theta > 90^\circ) \quad (2.27)$$

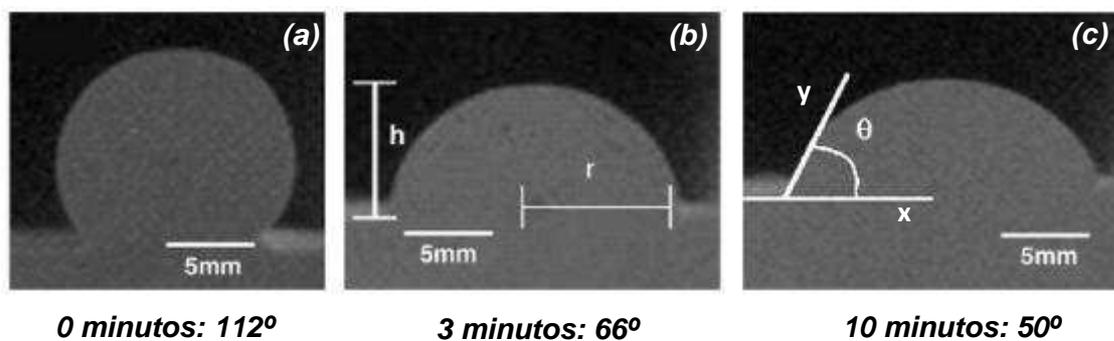


Figura 2.7 Evolução do formato da gota em função do tempo para o sistema Al-20Mg/TiC a 900°C [79].

2.2.4.2.3 Fatores que Influenciam a Molhabilidade

Os principais fatores que podem afetar o comportamento de molhabilidade de um sólido por um líquido são:

Rugosidade e heterogeneidades do substrato - A influência da rugosidade e de heterogeneidades das superfícies sólidas na molhabilidade tem sido fonte de vários estudos ao longo dos últimos anos [80-82]. De acordo com estes trabalhos, os substratos preparados para os testes de molhamento devem ser: lisos, planos, horizontais, quimicamente homogêneos, de preferência inertes e estáveis em altas temperaturas na atmosfera a ser testada. Porém as superfícies dos sólidos não são perfeitas e em virtude disso

pode haver alterações locais nas energias superficiais, proporcionando então a obtenção de valores de ângulo de contato diferentes de uma condição de equilíbrio. A esta variação do molhamento dá-se o nome de histerese do ângulo de contato, e ela é definida como sendo a diferença entre o maior e o menor valor de θ para uma determinada condição experimental [72, 75, 80].

Reações entre líquido e o substrato sólido - Para sistemas reativos durante o teste de molhabilidade pode ocorrer a reação química entre o substrato sólido e o líquido. Alguns efeitos são observados a partir da reação entre os materiais e eles podem ser definidos como: (1) dissolução do substrato para dentro da gota, que afeta o molhamento e pode diminuir o valor do ângulo de contato; (2) formação de produtos de reação interfaciais, que possuem diferentes propriedades comparadas ao substrato inicial e que podem proporcionar um aumento no espalhamento do líquido sobre o sólido [71, 75] (Fig. 2.8).

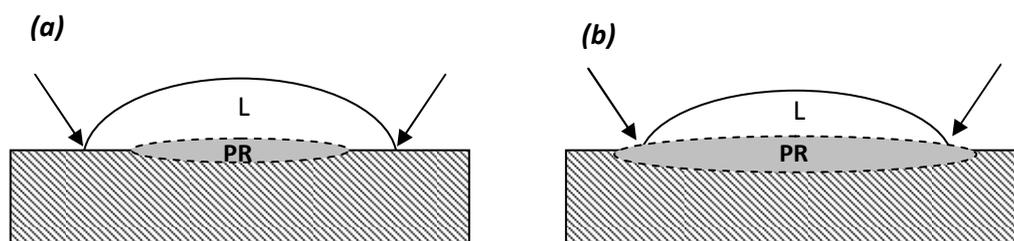


Figura 2.8 Efeito da estrutura e dimensões da região do produto de reação nas medidas do ângulo de contato. L = material líquido, PR = produto de reação [75].

Para sistemas reativos alguns autores [71, 83] afirmam que muitas vezes a medida do ângulo de contato é determinada pelo produto de reação e não pelo substrato sólido em si, uma vez que como visto na Fig. 2.8b, em alguns casos o líquido fica em contato direto com esta nova fase formada na interface.

Atmosfera do ensaio - Os gases presentes na atmosfera em que é realizado o ensaio de molhabilidade, particularmente a pressão parcial de

oxigênio (pO_2), podem afetar diretamente os valores das energias interfaciais γ^{LV} , γ^{SV} e γ^{SL} . Assim, a atmosfera tem influência significativa no comportamento do ângulo de contato, uma vez que de acordo com as equações que descrevem a molhabilidade (Eq. 2.23 e 2.25) sempre considera-se a variação das energias interfaciais líquido-vapor [59, 65, 84].

Tempo - O comportamento de formação do líquido e do espalhamento do mesmo sobre a superfície do sólido sofre mudanças drásticas com a variação do tempo e da temperatura. Em altas temperaturas e tempos prolongados pode-se observar a variação do formato da gota líquida principalmente devido a infiltração do líquido nos poros do substrato e/ou também pela evaporação do material, que resulta na obtenção de valores de θ distintos de uma situação em equilíbrio. Em temperaturas elevadas há uma crescente diminuição da viscosidade do líquido formado, proporcionando um aumento na velocidade de espalhamento deste sobre o sólido. Para uma melhor avaliação do comportamento da molhabilidade é necessário o uso de equipamentos que possibilitem o acompanhamento de todo o processo que se inicia com a formação do líquido, com posterior deformação da gota até a etapa em que pode ocorrer a evaporação do líquido com o passar do tempo. Neste último ponto é possível verificar que o diâmetro da gota permanece constante, mas há uma variação visível de sua altura e do pseudo-ângulo formado (θ_r) (Fig. 2.9).

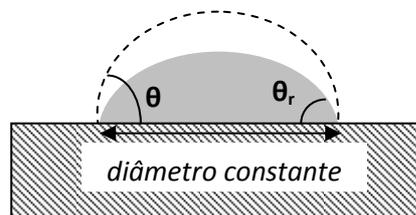


Figura 2.9 Variação do ângulo de contato devido a evaporação do material resultando na diminuição do volume do líquido [75].

Temperatura - Na maioria dos trabalhos encontrados na literatura o efeito da temperatura no comportamento da molhabilidade está relacionado com o aumento do espalhamento do líquido e conseqüentemente com a

diminuição do ângulo de contato [57, 71, 80, 85, 86]. Medidas precisas da temperatura são extremamente importantes para análise dos dados experimentais. A influência do tempo e da temperatura no comportamento de espalhamento do líquido sobre um sólido depende diretamente do sistema em estudo e também da possibilidade de haver reações entre as fases envolvidas. Em alguns sistemas é desejável a ocorrência de reações entre o sólido e o líquido, pois a formação de uma nova fase na interface dos materiais proporcionará uma mudança no balanço das energias interfaciais e assim o espalhamento será favorecido [71].

2.2.4.2.4 Avaliação da Molhabilidade de Materiais Refratários

O estudo da molhabilidade de escórias e aços fundidos com materiais refratários ainda é um assunto pouco explorado [50, 69, 70, 86, 87], mas que merece atenção, pois esta parece ser a opção ideal para o entendimento das possíveis interações e compreensão do processo de corrosão destes materiais.

Dentre os trabalhos encontrados na literatura, um deles estuda o comportamento da molhabilidade de materiais refratários a base de SiAlON contendo teores que variam de 5-20%-p de carbono quando em contato com aços fundidos [86]. Foi verificado pelos experimentos realizados que as cerâmicas de SiAlON contendo diferentes teores de carbono não foram molhadas pelo aço fundido ($\theta > 120^\circ$) mesmo com temperaturas superiores a 1550°C (Fig. 2.10).

Desta forma observou-se que estas cerâmicas contendo carbono como aditivo apresentaram uma boa resistência a corrosão quando em contato com aços fundidos e este efeito pode em parte ser atribuído a formação *in situ* de uma camada contínua e de alta pureza de alumina, resultante da oxidação do SiAlON. A menor molhabilidade apresentada pelas amostras contendo 10-20%-p de carbono leva a diminuição da interação entre a matriz de SiAlON e o aço líquido e a redução da sua contaminação quando este material refratário se encontra em sua aplicação prática [86].

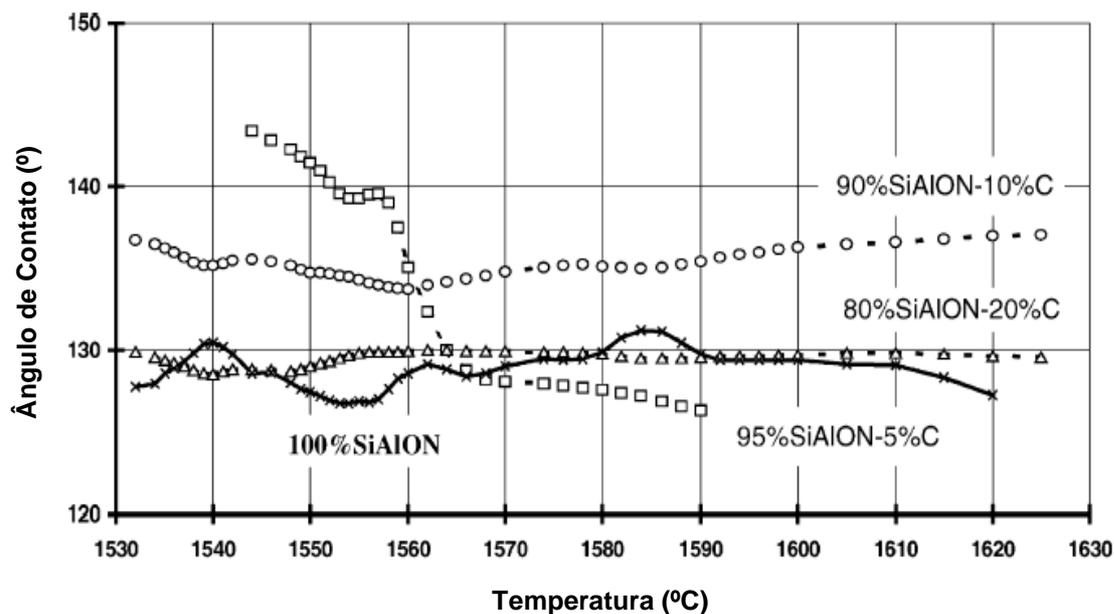


Figura 2.10 Evolução do ângulo de contato com a temperatura [81].

Além disso, Siddiqi *et al.* [69, 70] estudaram o mecanismo e a cinética de redução do FeO (contido em escórias sintéticas – $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-FeO}_x$) quando em contato com grafite. A taxa de redução do FeO foi determinada pela medida do volume de gás CO formado a partir da reação entre sólido e escória líquida, em experimentos realizados com a técnica da gota sésil entre as temperaturas de 1500-1600°C. Os resultados da cinética da reação entre o grafite e as escórias avaliadas indicaram um período de incubação, seguido por um aumento da velocidade de reação e com posterior período sem grandes variações na taxa de reação. Ainda foi sugerido nestes trabalhos que a nucleação e crescimento de Fe na interface dos materiais (escórias líquidas e grafite) são acompanhados pela formação de bolhas de CO, fazendo com que a gota líquida analisada seja uma esfera dinâmica, contendo espuma e levando ao aumento e diminuição do volume do líquido. Contudo, concluiu-se que o comportamento de molhamento do grafite depende diretamente da composição química das escórias e particularmente do teor inicial de FeO.

2.3 Emprego de Simulação Termodinâmica na Avaliação dos Concretos Refratários

Dados e cálculos termodinâmicos são importantes para entender o fenômeno de corrosão e oxidação de refratários. Estes cálculos são baseados na minimização da energia livre do sistema, sendo possível deduzir a natureza das fases sólidas, líquidas e gasosas, assim como, sua composição química e reação na condição de equilíbrio [88, 89].

A corrosão de materiais refratários ocorre normalmente a elevadas temperaturas e sob condições extremas de uso, as quais são dificilmente reproduzidas em escala laboratorial. A forma mais eficiente de se avaliar o fenômeno de corrosão envolve:

- cálculos termodinâmicos;
- fatores cinéticos;
- ensaios práticos realizados em laboratório e comparados com

dados coletados em testes realizados em escala industrial.

Devido a complexidade das composições refratárias, deve-se levar em consideração também as características particulares de cada material, como a porosidade e o papel desempenhado pelos multicomponentes dos refratários (agregados e matriz). Além disso, também faz-se necessário avaliar a influência de alguns parâmetros, tais como: viscosidade da fase líquida, tensões superficiais nas diferentes interfaces e molhabilidade de escórias e metais fundidos [89, 90]. Tendo disponível todas estas informações o processo de corrosão pode ser entendido de uma forma mais ampla e clara.

Alguns trabalhos científicos exploram o uso de ferramentas como os programas FactSage, F*A*C*T – (*Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics*) ou ChemSage para avaliar e prever o comportamento dos materiais refratários quando expostos a severas condições de uso [12, 13, 24, 88, 90-92].

FactSage é um programa desenvolvido em conjunto pelos grupos CRCT – (*Center for Research in Computacional Thermochemistry* - Montreal) e GTT-Technologies (Aachen - Alemanha) e é o resultado da fusão entre os

programas FACT-Win/F*A*C*T e ChemSage/SOLGAMIX. Ele é composto por uma série de módulos de informações, bancos de dados, cálculos e simulações que possibilitam o acesso e a combinação de substâncias puras e soluções. Esta é uma ferramenta poderosa, a qual permite a realização de uma ampla faixa de cálculos termoquímicos destinados as áreas de: metalurgia, materiais, engenharia química, química inorgânica, geoquímica, eletroquímica, etc. Adicionalmente, este programa fornece informações sobre as fases formadas, suas proporções e composições, as atividades individuais de cada componente químico e as propriedades termodinâmicas para várias composições, pressões e temperaturas [93].

De acordo com os criadores do programa, atualmente o FactSage é utilizado em mais de 250 universidades e 250 empresas ao redor do mundo, como uma ferramenta para a pesquisa e ajuda educacional. Existe também a perspectiva de que ele se torne cada vez mais usado nas áreas acadêmica e industrial.

2.3.1 Previsão do Papel dos Antioxidantes nas Propriedades dos Refratários Contendo Carbono

Cálculos termodinâmicos não são usados somente para prever o comportamento de reação entre escórias e refratários, mas também para avaliar a atuação de antioxidantes a elevadas temperaturas em materiais que contenham carbono em sua composição.

Alguns trabalhos [12, 13, 16, 24] utilizam ferramentas para análise termodinâmica e microestrutural com o objetivo de avaliar o efeito da adição de diferentes antioxidantes na resistência a corrosão de refratários contendo carbono. Os antioxidantes mais estudados são Al, Si, Si_3N_4 , BN, B_2O_3 e B_4C e a maioria dos trabalhos publicados baseia-se na avaliação da corrosão por meio de testes estáticos, como por exemplo, *cup test*. Acredita-se que este tipo de ensaio seja o mais adequado para comparação com os resultados das simulações, pois neste caso não há gradientes de temperatura e

movimentação da escória e, conseqüentemente, as reações tendem a avançar até que seja atingida a condição de equilíbrio. As amostras obtidas nos ensaios estáticos também permitem a visualização e avaliação da escória (após resfriamento), da zona de corrosão e do refratário que não sofreu reação [15, 24]. Já os cálculos termodinâmicos possibilitaram prever os constituintes da escória, refratário e fases formadas na zona de corrosão, de acordo com as condições usadas nos testes práticos.

Outros trabalhos abordam ainda a atuação dos antioxidantes na prevenção ou inibição da oxidação do carbono [13, 24]. Por exemplo, Gokce *et al.* [24] estudou o comportamento dos antioxidantes Al, Si, SiC e B₄C a 1300 e 1500°C, quando adicionados a refratários de MgO-C. De acordo com os resultados experimentais e termodinâmicos, a adição de 1 e 3%-p de B₄C e Si contribui fortemente para a diminuição da perda de carbono dos refratários nas temperaturas avaliadas (ver Fig. 2.11).

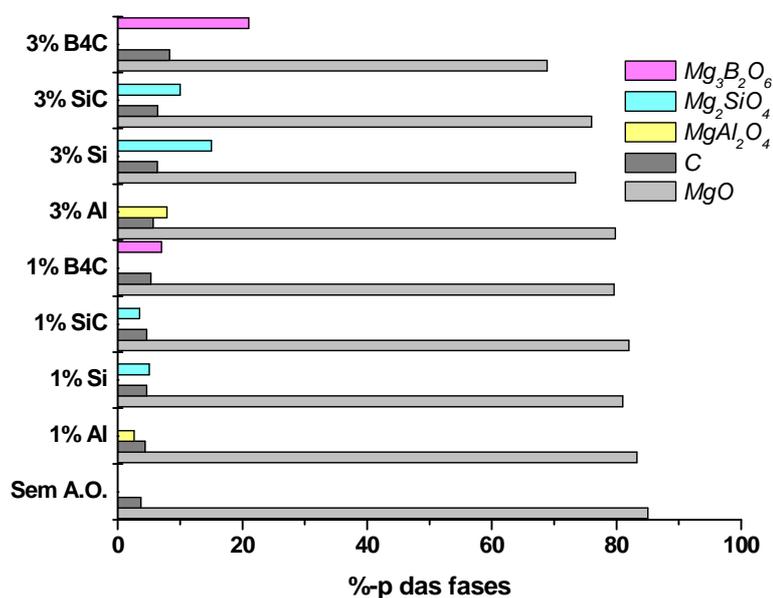


Figura 2.11 Fases formadas na queima de refratários de MgO-C, a 1500°C, em atmosfera oxidante.

As fases sugeridas nas simulações ainda estão de acordo com os dados das análises de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura apresentados no trabalho [24].

A desvantagem das ferramentas termodinâmicas está no fato delas não fornecerem qualquer informação sobre a distribuição espacial de cada produto de reação formado, e assim, não podem revelar o efeito de cada fase na microestrutura dos refratários em elevadas temperaturas. Além disso, todos os resultados destes cálculos correspondem a uma situação de equilíbrio, condição esta que quase nunca é alcançada nos ensaios práticos. Assim, para o completo entendimento dos mecanismos de reação ambas análises termodinâmica e microestrutural são necessárias.

Na maioria dos casos ainda não é possível evitar a realização de testes em laboratórios, os quais podem auxiliar efetivamente na seleção dos materiais. Entretanto, o desempenho dos refratários em ambiente industrial é muito mais complexo e atualmente está longe de ser totalmente entendido.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Matérias-primas

As matérias-primas utilizadas na composição dos concretos refratários desenvolvidos neste trabalho são apresentadas na Tabela 3.1. Dentre elas, incluem-se aluminas eletrofundidas marrons, alumina calcinada e carbetos de silício com diferentes faixas de granulometria, além de microsilica, cimento de aluminato de cálcio, fontes de carbono e antioxidantes. Três materiais foram avaliados como possíveis fontes de carbono: coque, negro de fumo e piche verde. Além disso, foi investigado também o potencial de aplicação de silício, B_4C e borossilicato de sódio como antioxidantes em concretos contendo carbono.

Tabela 3.1 Matérias-primas empregadas na formulação dos concretos refratários contendo carbono.

Matérias-primas	Especificações	Fornecedores
<i>Aluminas Eletrofundidas Marrons</i>	4/10 8/20 20/40 40F 200F	Elfusa (Brasil)
<i>Alumina Calcinada</i>	CL370C	Almatis (EUA)
<i>Carbeto de Silício</i>	6/10 30 200F	Treibacher (Brasil)
<i>Microsilica</i>	971U	Elkem Refractories (Noruega)
<i>Cimento de Aluminato de Cálcio</i>	Secar 71	Kerneos (EUA)
<i>Coque Calcinado</i>	Unicarbo 100	Unimetal (Brasil)
<i>Negro de Fumo</i>	-	Nacional de Grafite (Brasil)
<i>Piche Verde</i>	-	Cabot (Brasil)
<i>Silício</i>	Silgrain	Elkem Refractories (Noruega)
<i>Borosilicato de sódio</i>	-	Ferro Enamel (Brasil)
<i>Carbeto de Boro</i>	-	China Brasilis (China)

Para a dispersão da matriz dos concretos refratários empregou-se o dispersante polimetacrilato de sódio (Darvan-7S, R.T. Vanderbilt, Norwalk, Conn.), cuja adição foi definida em função da área superficial da matriz (equivalente a 0,2%-peso). Para se incorporar e dispersar as diferentes fontes de carbono no concreto foi utilizado um surfactante não-iônico (grupo químico: *acetylenic diol*, teor empregado de 4,0 mg/m²) com razão HBL (Hydrophilic-Lyophobic Balance) igual a 8, o qual possibilita compatibilizar a superfície praticamente apolar das partículas de carbono com o meio aquoso.

A utilização de aditivos químicos como defloculantes ou dispersantes possibilita que concretos refratários com elevada fluidez e densidade de empacotamento sejam produzidos empregando teores mínimos de água [3, 94]. O aumento da densidade de empacotamento e a redução no consumo de água visam facilitar o processo de secagem do concreto, além de atribuir superiores propriedades mecânicas após aplicação.

3.1.1 Distribuição de Tamanho de Partículas, Área Superficial e Densidade Real dos Materiais

As distribuições de tamanhos de partículas (DTP) foram obtidas por meio do peneiramento fracionado dos agregados (AMR 4/10, AMR 8/20, AMR 20/40, SiC 6/10 e SiC 30) e também, a partir de sedigrafia (Sedigraph 5000D – Micromeritics) dos pós com granulometria fina (AMR 40F, AMR 200F, CL370C, SiC 200F, microsílica - MS971U, cimento de aluminato de cálcio (CAC) - Secar 71, silício, carbetto de boro e borosilicato de sódio (BS)). Além disso, os valores de densidade real e área superficial dos materiais foram obtidos utilizando-se a técnica de picnometria por hélio (Ultrapycnometer 1000 – Quantachrome) e por BET utilizando-se o equipamento ASAP 2000 – Micromeritics, respectivamente.

As Figuras 3.1 e 3.2 apresentam as distribuições granulométricas discretas e acumuladas dos seguintes materiais: alumina, carbetto de silício, microsílica e cimento.

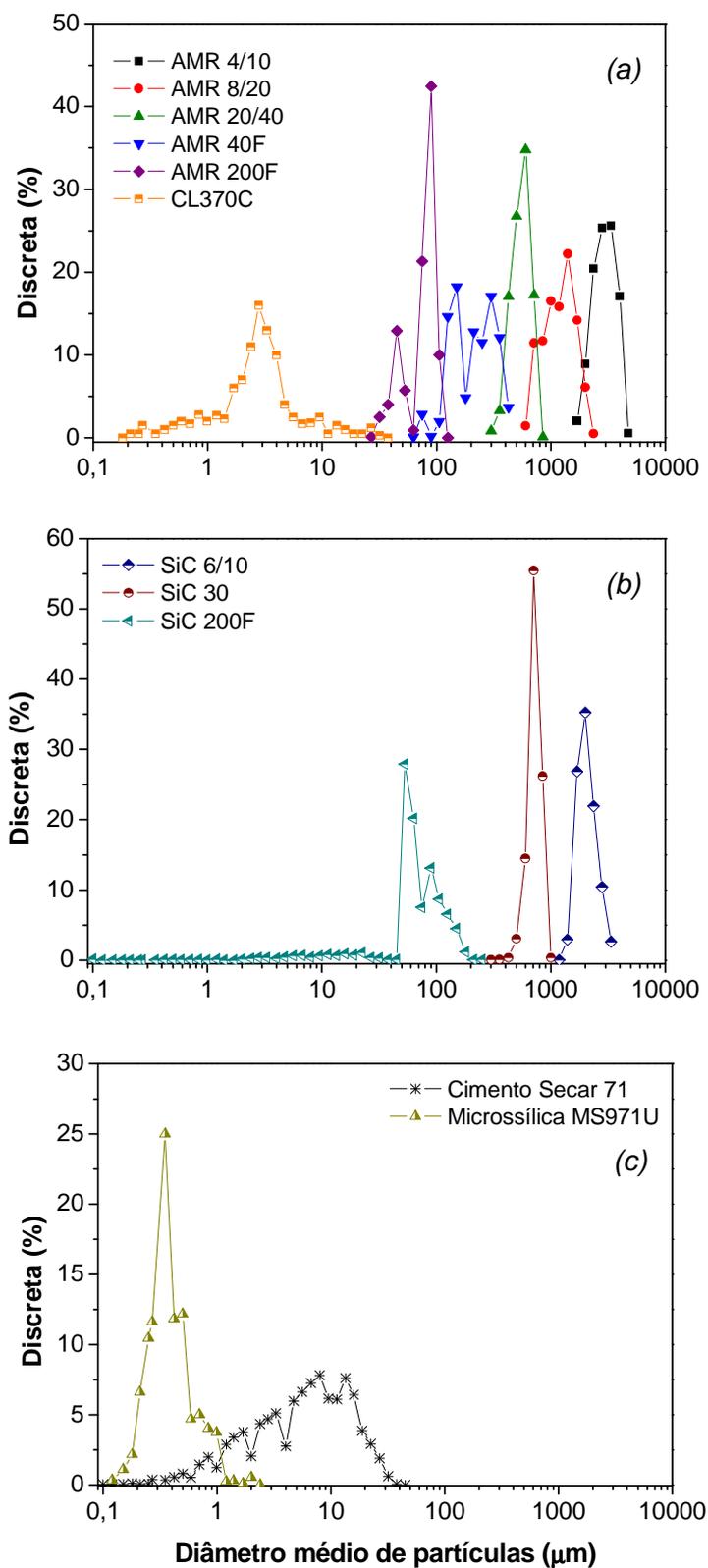


Figura 3.1 Distribuição de tamanho de partículas discreta das matérias-primas: (a) Alumina, (b) Carbetto de Silício e (c) Cimento e Microssilica.

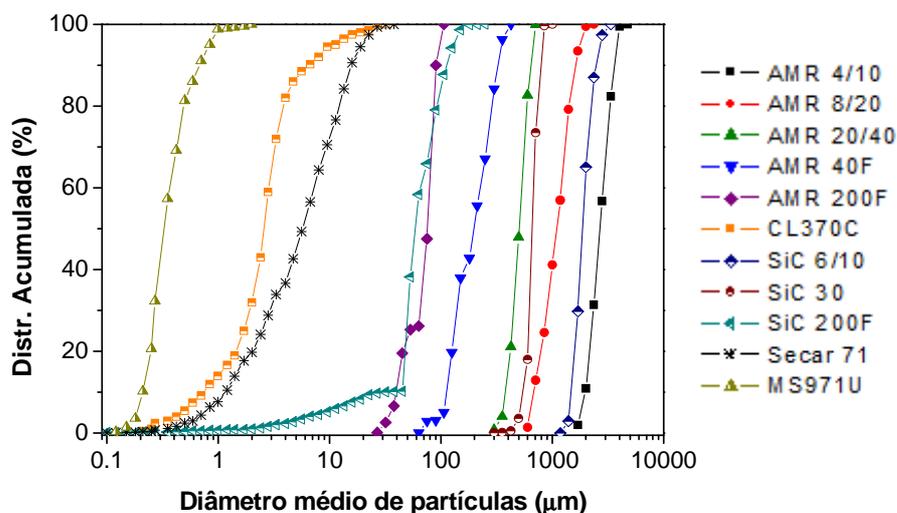


Figura 3.2 Distribuição de tamanho de partículas acumulada das matérias-primas empregadas nas composições dos concretos refratários.

A Tabela 3.2 apresenta os dados complementares da área superficial e densidade real das matérias-primas citadas nas Figuras 3.1 e 3.2.

Tabela 3.2 Área superficial e densidade real das matérias-primas utilizadas na composição dos concretos.

Matérias-primas		Área Superficial (m ² /g)	Densidade Real (g/cm ³)
Aluminas Eletrofundidas Marrons	<i>AMR 4/10</i>	0,01	3,94
	<i>AMR 8/20</i>	0,01	3,94
	<i>AMR 20/40</i>	0,01	3,94
	<i>AMR 40F</i>	0,01	3,95
	<i>AMR 200F</i>	0,50	3,96
Alumina Calcinada	<i>CL370C</i>	3,30	3,97
Carbeto de Silício	<i>SiC 6/10</i>	0,01	3,19
	<i>SiC 30</i>	0,01	3,20
	<i>SiC 200F</i>	0,50	3,22
Microssilica	<i>MS 971U</i>	26,00	2,15
Cimento	<i>Secar 71</i>	2,16	3,00

Os valores obtidos na avaliação das características físicas das matérias-primas foram posteriormente empregados na etapa de elaboração das composições refratárias. Portanto, além dos materiais descritos

anteriormente ainda foram estudados três tipos de antioxidantes e três fontes de carbono, cujas características são apresentadas nas Fig. 3.3 e 3.4 e Tabelas 3.3 e 3.4. Para as diferentes fontes de carbono (coque calcinado – CC, negro de fumo – NF, piche verde – PV), a determinação da distribuição de tamanhos de partículas foi realizada no equipamento Cilas 1064 Liquid – Laser e devido a baixa molhabilidade das partículas de carbono em água, empregou-se álcool etílico absoluto (PA, 99,5% vol., Synth) como líquido para preparação das suspensões contendo carbono.

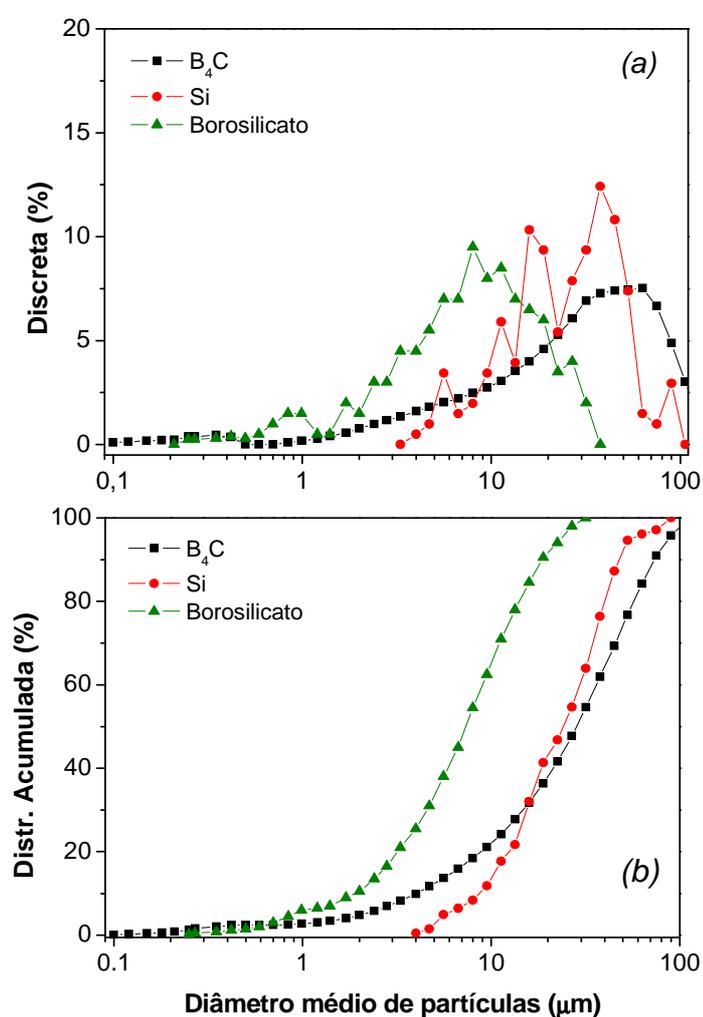


Figura 3.3 Distribuição de tamanho de partículas (a) discreta e (b) acumulada dos materiais antioxidantes.

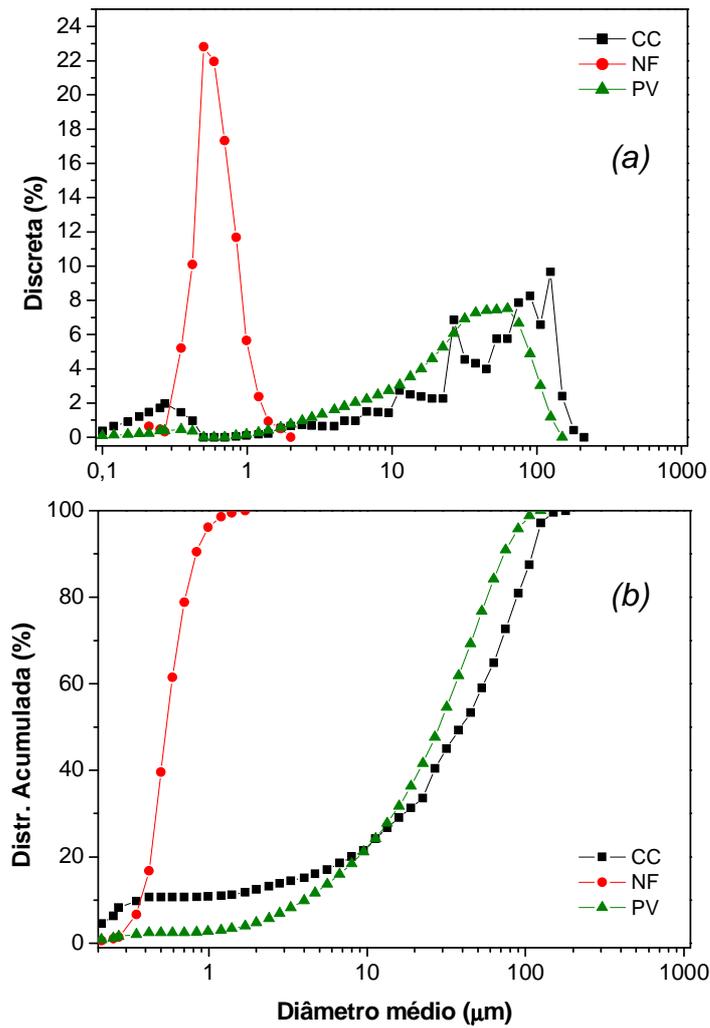


Figura 3.4 Distribuição de tamanho de partículas (a) discreta e (b) acumulada das fontes de carbono.

Tabela 3.3 Propriedades físicas dos antioxidantes.

Propriedades Físicas	Silício	Borosilicato de sódio	Carbeto de Boro
<i>Granulometria</i>			
d_{10} (μm)	8,50	2,00	4,10
d_{50} (μm)	23,60	7,80	26,80
d_{90} (μm)	47,00	18,90	75,00
<i>Densidade Real (g/cm³)</i>	2,20	2,58	2,52
<i>Área Superficial (m²/g)</i>	1,34	2,25	2,00

Tabela 3.4 Propriedades físicas das diferentes fontes de carbono.

Propriedades Físicas	Coque Calcinado	Piche Verde	Negro de Fumo
<i>Granulometria</i>	(CC)	(PV)	(NF)
$d_{10} (\mu m)$	0,35	4,00	0,40
$d_{50} (\mu m)$	37,84	26,80	0,55
$d_{90} (\mu m)$	108,0	75,00	0,84
<i>Densidade Real (g/cm³)</i>	2,08	2,03	1,88
<i>Área Superficial (m²/g)</i>	3,47	3,10	8,94

3.2 Concretos Refratários Contendo Carbono

3.2.1 Formulação de Concretos Refratários Contendo Diferentes Tipos e Teores de Antioxidantes

Foram elaboradas formulações de concretos refratários do sistema Al_2O_3 - SiO_2 - SiC - C contendo um total de 10%-p de carbono e ultra-baixo teor de cimento (UBTC, que equivale ao emprego de 0,5 a 2,0%-p de CAC). As matérias-primas utilizadas compõem uma mistura de matriz fina ($d_p < 75 \mu m$) e agregados ($d_p < 4,75 mm$) com 2,0% em peso de cimento de aluminato de cálcio. As composições foram preparadas seguindo o modelo de distribuição de tamanhos de partículas de Andreasen, com coeficiente de empacotamento (q) igual a 0,21. Nesta etapa, empregou-se o software de formulação *PSDesigner*, desenvolvido em conjunto pelo Grupo GEMM/UFSCar e a empresa Alcoa Alumínio S.A., o qual permite ajustar a distribuição granulométrica da formulação do concreto o mais próximo possível da curva alvo desejada, utilizando os dados de distribuição de tamanho de partículas das diferentes matérias-primas. A escolha por uma formulação com fator de empacotamento $q = 0,21$ teve como objetivo de se obter um concreto refratário com elevado índice de fluidez.

Inicialmente foram elaboradas e avaliadas composições refratárias contendo diversos teores de silício (0-10%-p, ver Tabela 3.5), no entanto, num

segundo momento também foi estudado o efeito da adição de carbetos de boro (1-2%-p) e borossilicato de sódio (1-2%-p), de maneira isolada ou conjunta, aos concretos contendo 10%-p de carbono. Vale ressaltar que o ajuste granulométrico realizado nesta etapa não levou em consideração as informações e características dos antioxidantes empregados, apenas foi otimizado o empacotamento das demais matérias-primas.

Tabela 3.5 Composição base dos concretos refratários contendo distintos tipos e teores de antioxidantes.

Matérias-Primas	Composições (%-p)				
	Si	B ₄ C	Si + B ₄ C	Si + BS	Si+B ₄ C+BS
<i>Alumina E. Marrom (4/10 – 200 mesh)</i>	47,5	47,5	47,5	47,5	47,5
<i>Carbeto de silício (6/10 – 200 mesh)</i>	21,5	21,5	21,5	21,5	21,5
<i>Alumina Calcinada (CL370C)</i>	17,0	17,0	17,0	17,0	17,0
<i>Cimento (Secar 71)</i>	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
<i>Microsílica (MS 971U)</i>	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
<i>Fontes de carbono (CC + PV + NF)</i>	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Silício metálico (Silgrain)	0 – 10,0	-	5,0	5,0	5,0
Carbeto de Boro	-	1,0 – 2,0	1,0 - 2,0	-	1,0
Borosilicato de sódio	-	-	-	1,0 - 2,0	1,0

3.2.2 Processamento das Composições de Concretos Refratários

As composições foram inicialmente homogeneizadas a seco e em seguida misturadas a úmido em um reômetro especialmente desenvolvido para concretos refratários [95]. A adição de água à composição (teor fixo de 6,3%-p) ocorreu em uma única etapa e de modo contínuo. A mistura dos concretos refratários foi realizada a uma velocidade de rotação de 20 RPM no primeiro minuto e posteriormente esta foi aumentada para 55 RPM e mantida até a obtenção de um material homogêneo. Os corpos de prova necessários para a

realização dos ensaios experimentais foram moldados sob leve vibração e com formatos diferentes de acordo com o teste a ser realizado.

3.2.3 Avaliação das Propriedades dos Concretos Refratários

3.2.3.1 Determinação da Fluidiez dos Concretos

Por meio deste ensaio foi avaliado o comportamento reológico dos concretos refratários utilizando-se a medida de seu índice de fluidiez (mesa de fluidiez, Norma ASTM C-860). Este índice foi determinado empregando-se o teste de mesa de fluidiez adaptado para composições auto-escoantes, o qual é efetuado preenchendo-se um molde cônico com o concreto sobre uma mesa. Após a aplicação de um impacto girando um eixo excêntrico que suporta a mesa, o molde é retirado verticalmente para possibilitar o escoamento do concreto. A medida de fluidiez corresponde ao espalhamento percentual médio da base do molde cônico formado pelo concreto, o qual é calculado pela seguinte expressão:

$$Fluidiez = \frac{D_{esp} - D_{inf}}{D_{inf}} \times 100 \quad (3.1)$$

onde, D_{esp} é o diâmetro médio de espalhamento (mm) e D_{inf} o diâmetro inferior (100 mm) ao molde tronco cônico.

Para a obtenção dos valores de fluidiez vibrada, após a retirada do cone e medida do índice de fluidiez, o concreto foi colocado sob vibração pelo período de 60 segundos e então foi realizada uma nova medida.

3.2.3.2 Etapa de Moldagem, Cura e Secagem das Amostras

Após o processamento os concretos foram moldados sob leve vibração na forma de cilindros ou barras. A seguir, os corpos de provas foram

submetidos a cura em ambiente úmido (100% de umidade relativa) na temperatura de 50°C durante 12 horas. Além disso, estes materiais também foram submetidos a secagem em estufa a 110°C por 24 horas.

3.2.3.3 Porosidade e Densidade Aparente (ABNT – NBR6115, NBR6220)

A porosidade aparente é expressa pelo quociente do volume de poros abertos, de cada corpo de prova, pelo volume aparente do mesmo. Esta propriedade foi determinada aplicando-se o método de Archimedes em amostras cilíndricas com 40 mm de diâmetro e 40 mm de altura, obtidas após a secagem e após a queima em atmosfera oxidante a 400°C, 800°C, 1000°C, 1200°C e 1450°C, com patamar de 5 horas na temperatura máxima e taxa de aquecimento de 3°C.min⁻¹. Foram avaliadas 5 amostras de cada composição nas condições definidas.

3.2.3.4 Resistência a Oxidação

A resistência à oxidação dos concretos refratários foi realizada pela determinação da porcentagem (%) de área oxidada, após o corte transversal dos corpos de prova e análise das imagens da região onde houve a saída de carbono quando estes foram submetidos a queima em presença de ar. A avaliação das imagens e cálculo da área oxidada foi efetuada no programa Image Pro Express[®].

As amostras utilizadas nestes ensaios foram peças cilíndricas (diâmetro e altura iguais a 40 mm) obtidas após a queima a 1400°C por 5 horas em atmosfera redutora. As queimas em atmosfera redutora foram realizadas por meio do uso de uma caixa (fabricada com material refratário), na qual foram depositadas as amostras dos concretos refratários e coque em pó (para cobrir as amostras e garantir a presença de um ambiente redutor). Posteriormente

esta caixa foi fechada, evitando-se o contato direto das amostras com o ar contido no ambiente.

As queimas em atmosfera oxidante foram realizadas nas temperaturas de 400°C, 800°C, 1000°C, 1200°C e 1450°C, com patam ar de 5 horas na temperatura máxima e taxa de aquecimento de 3°C.min⁻¹.

3.2.3.5 Módulo de Ruptura por Compressão Diametral (ASTM C 496-90)

Neste tipo de ensaio as amostras foram submetidas a forças de compressão diametral exercidas pelo equipamento, gerando solicitações de tração no interior da amostra. Os ensaios foram realizados em amostras cilíndricas utilizando-se uma máquina de ensaios universal MTS 810 com taxa de aplicação de carga constante (11 N/s) (Figura 3.5). Foram ensaiadas 5 amostras para cada condição e estas foram obtidas após secagem e queima a 400°C, 800°C, 1000°C, 1200°C, 1450 °C por 5h em atm osfera oxidante.

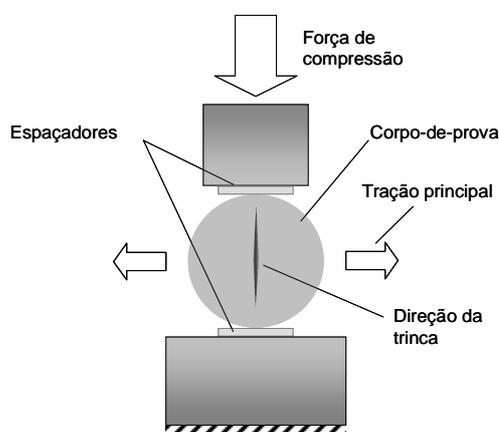


Figura 3.5 Esquema do sistema para a medida de resistência mecânica por compressão diametral.

A tensão de ruptura (σ_R em Pa) foi calculada a partir da seguinte equação:

$$\sigma_R = 2 \cdot \left(\frac{P_{\max}}{\pi \cdot L \cdot D} \right) \quad (3.2)$$

onde P_{\max} é a força de ruptura (N), L a altura do corpo de prova (m) e D o diâmetro do corpo de prova (m).

3.2.3.6 Resistência à Flexão a Quente (ASTM C583-80)

As amostras avaliadas por meio deste procedimento consistiram de peças de 150 x 25 x 25 mm³ obtidas após a queima na temperatura de 1400°C por 5 horas em atmosfera redutora. Os ensaios foram realizados em atmosfera oxidante e com taxa de aplicação da carga de 12,5 N/s em um dispositivo de 3 pontos. Os corpos de prova foram inseridos no equipamento diretamente na temperatura de ensaio e mantidos por 5 minutos para ser atingido equilíbrio térmico. As temperaturas avaliadas foram 400°C, 800 °C, 1000°C, 1200°C, 1450°C e para cada condição 5 amostras de cada composição foram testadas.

3.3 Ajuste Granulométrico e Elaboração de Composições Refratárias Contendo Tamanho Máximo de Partícula igual a 4,75 mm

Após as avaliações experimentais descritas nas seções anteriores e baseado nos melhores resultados obtidos até este ponto, foram definidos os teores ótimos de antioxidantes a serem avaliados nas próximas etapas deste trabalho. Para a continuidade do trabalho, novos ajustes granulométricos foram realizados, os quais agora incluíam as informações referentes a distribuição granulométrica dos antioxidantes utilizados. A elaboração de tais composições visou aperfeiçoar o empacotamento de partículas e obter melhores propriedades e desempenho dos concretos refratários estudados.

O tamanho máximo dos agregados de alumina eletrofundida marrom adicionado a estes materiais foi de 4,75 mm e novamente as composições

foram preparadas seguindo o modelo de distribuição de tamanhos de partículas de Andreasen, com coeficiente de empacotamento (q) igual a 0,21.

A Tabela 3.6 apresenta as composições dos concretos contendo 10%-p de carbono e os antioxidantes nas seguintes proporções: 2%-p de B_4C (concreto 10C) e 5 Si + 1 B_4C + 1 BS %-p (concreto 10SBC).

Tabela 3.6 Composições dos concretos contendo alto teor de carbono (10%-p) e tamanho máximo de partícula de 4,75 mm.

Matérias-Primas	Composições (%-p)	
	10C	10SBC
<i>Alumina E. Marrom (4/10 – 200 mesh)</i>	44,0	44,0
<i>Carbeto de silício (6/10 – 200 mesh)</i>	20,0	20,0
<i>Alumina Calcinada (CL370C)</i>	21,0	16,0
<i>Cimento (Secar 71)</i>	2,0	2,0
<i>Microsílica (MS 971U)</i>	1,0	1,0
<i>Fontes de carbono (CC + PV + NF)</i>	10,0	10,0
<i>Silício (Silgrain)</i>	-	5,0
<i>Carbeto de Boro</i>	2,0	1,0
<i>Borosilicato de sódio</i>	-	1,0

Além dos concretos 10C e 10SBC dois materiais comerciais também foram avaliados: A (concreto contendo 4%-p de carbono e sem antioxidante) e B (concreto contendo 5%-p de carbono e 1%-p de B_4C).

Alguns ensaios utilizados para caracterizar as propriedades dos quatro concretos escolhidos já foram descritos anteriormente: fluidez dos concretos (Seção 3.2.3.1); moldagem, cura e secagem das amostras (Seção 3.2.3.2), porosidade aparente (Seção 3.2.3.3) e resistência à flexão a quente (Seção 3.2.3.6). Adicionalmente, outros testes foram explorados nesta etapa do trabalho e suas particularidades são apresentadas a seguir.

3.3.1 Ensaio complementares

3.3.1.1 Resistência à Flexão a Frio (ASTM – C133)

Este teste proporcionou a obtenção do módulo de ruptura do material em ensaios por flexão em 3 pontos. As amostras deste ensaio consistiram de peças de 150 x 25 x 25 mm³ (C x L x E) obtidas após secagem a 150°C por 10 horas e após a queima na temperatura de 1400°C por 5 horas em atmosfera oxidante. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente em uma máquina de ensaios universal Model 810 – MTS, com taxa de aplicação da carga de 12,5 N/s. Cinco amostras foram testadas para cada composição e condição estudada.

3.3.1.2 Resistência ao Choque Térmico (ASTM C1171-91 e ASTM C1100-88)

Estes ensaios foram realizados com intuito de avaliar comparativamente os efeitos da variação de temperatura sobre as propriedades do concreto. O choque térmico foi efetuado de forma cíclica (ASTM C1171-91) entre as temperaturas ambiente e de 1000°C em atmosfera oxidante, por meio de ciclos múltiplos de aquecimento e resfriamento (10 ciclos – 30 minutos ciclo total), em corpos de prova (h = d = 40 mm) previamente queimados a 1400°C durante 5 horas em atmosfera redutora. O dano por choque térmico e a atuação dos antioxidantes foram avaliados pela inspeção visual da superfície das amostras e pela determinação da porcentagem (%) da área oxidada através do corte e análise da seção transversal dos corpos de prova.

Além disso, os concretos também foram submetidos a outro tipo de ensaio conhecido como *ribbon test* (ASTM C1100-88), o qual permite examinar o comportamento dos refratários em uma grande faixa de gradientes térmicos pelo ajuste da chama do maçarico, dos ciclos térmicos e também pelo tamanho das amostras. Para estas avaliações foram preparados tijolos (228 x 114 x 65

mm³) que foram previamente queimados a 1400°C por 5 horas em atmosfera redutora. Estes materiais posteriormente foram submetidos a ensaios entre a temperatura ambiente e 1500°C em atmosfera oxidante, através do contato direto da chama do maçarico com os corpos de prova (ver Fig. 3.6). A taxa de deslocamento da chama sobre o material foi de 0,3 cm/s. A inspeção visual, a procura de defeitos superficiais, como trincas e oxidação do carbono, foi utilizada para verificar o dano provocado pelas oscilações térmicas.

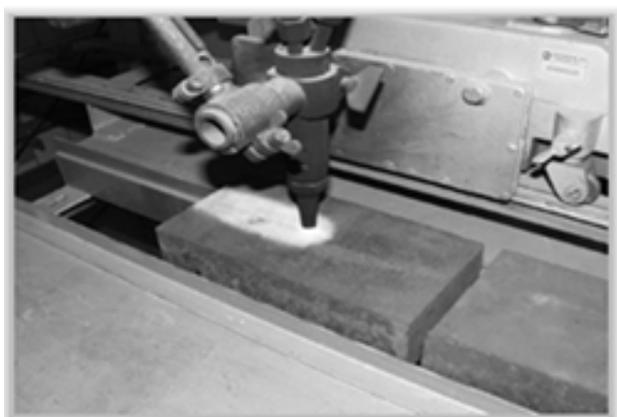


Figura 3.6 Equipamento utilizado para os ensaios de choque térmico – *ribbon test*.

3.3.1.3 Determinação do Módulo Elástico

Foi avaliado o comportamento do módulo elástico dos concretos ao longo de ciclos de aquecimento e resfriamento, em atmosfera inerte e oxidante, por ultrassom utilizando-se do método da “barra longa”. Por esta ser uma técnica pouco explorada na avaliação dos concretos contendo carbono, nesta seção são fornecidos maiores detalhes sobre este tipo de ensaio. Um esquema ilustrativo do equipamento experimental é mostrado na Figura 3.7. Neste equipamento a reflexão do pulso ultrasonoro na interface guia-amostra fornece o primeiro pico e a reflexão ao final da amostra dará o segundo. Por meio de um dispositivo eletrônico e do software USAnalysis[®] automaticamente foi medido e armazenado o tempo entre dois picos sucessivos gerados em uma

amostra. A medida do tempo (t) permitiu calcular a velocidade da onda e então obter o valor do módulo elástico do material pela equação [96]:

$$E = \rho \left(\frac{2L}{t} \right)^2 \quad (3.3)$$

onde L e ρ são o comprimento e a massa específica do corpo de prova, respectivamente.

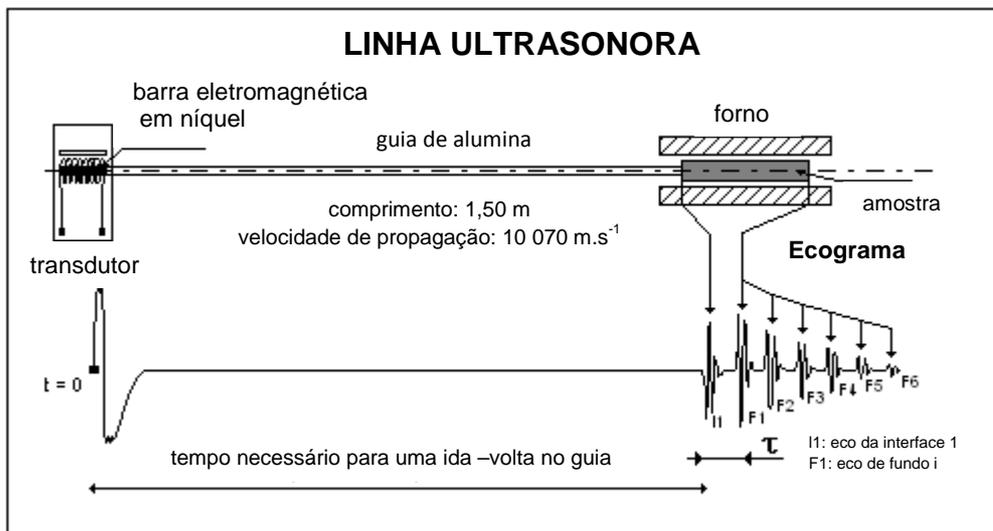


Figura 3.7 Princípio de medida do módulo de Young por ultrassom em alta temperatura.

No equipamento utilizado a onda ultrassônica é gerada por um transdutor, composto por uma barra ferromagnética de níquel que é colocada dentro de uma bobina que se localiza na zona fria do forno. A escolha do uso do níquel se dá em virtude do valor de sua impedância acústica que é próximo a da alumina. Como os materiais contendo carbono apresentam pequenos valores de módulo elástico (em torno de 20 GPa a temperatura ambiente), para otimizar as condições de medida houve a necessidade de utilização de um transdutor de baixa frequência (40 kHz).

Para a medida do módulo de Young em alta temperatura, a propagação da onda ultrassônica ao longo dos corpos de prova é realizada por

intermédio de um guia de alumina (Fig. 3.7). Em uma das extremidades do guia foi colada a barra ferro-magnética (com diâmetro de 5 mm, usando cola cianoacrilato – tipo Loctite). O acoplamento entre o guia de alumina e o corpo de prova foi realizado com a aplicação de um cimento a base de alumina (Cotronics 903HP). No caso dos concretos refratários, algumas considerações e ajustes no tamanho das amostras tiveram que ser realizados para garantir que os agregados não interferissem na reprodutibilidade dos resultados. A Fig. 3.8 mostra as dimensões do guia de alumina e dos corpos de prova usados.

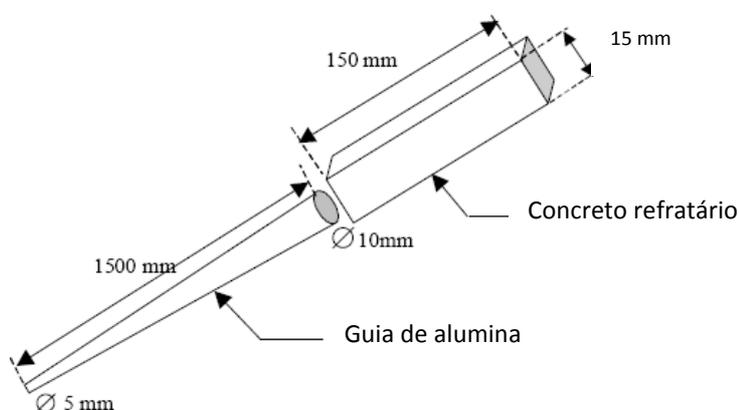


Figura 3.8 Dimensões do guia de alumina e das amostras do concreto [97].

As amostras dos concretos 10C e 10SBC, obtidas após cura a 50°C / 12h e secagem a 110°C / 24h, possuíam as seguintes dimensões 150 x 15 x 15 mm³ (C x L x E). Medidas do módulo de Young foram realizadas ao longo de ciclos de temperatura entre 20 e 1500°C, com taxas de aquecimento e resfriamento de 5°C.min⁻¹ sob atmosfera oxidante. Os testes foram realizados em parceria com a École Nationale Supérieure de Céramique Industrielle (ENSCI – França) que possui este equipamento. Escolheu-se avaliar o comportamento dos concretos contendo carbono em presença de oxigênio para também ser possível analisar a efetividade dos agentes antioxidantes e os possíveis danos causados em cada uma das composições devido ao processo de oxidação. Vale lembrar que quando aplicados em canais de corridas estes concretos estarão expostos a uma condição redutora (região próxima a carcaça metálica e sem contato com o ar atmosférico) e condição oxidante (região

superior da borda livre do canal). Contudo, neste trabalho somente serão apresentados os resultados coletados nos ensaios em presença de atmosfera oxidante, porém as avaliações efetuadas em contato com fluxo de gás inerte também contribuíram para melhor entender e avaliar os dados aqui discutidos.

3.3.1.4 Análise Termogravimétrica

A variação de massa dos antioxidantes B_4C e Si e da mistura das fontes de carbono (coque, piche e negro de fumo) foi monitorada em função da temperatura por meio de experimentos de termogravimetria. A partir destes testes, acompanhou-se o comportamento destes materiais quando em presença de ar, com o objetivo de verificar qual a temperatura de atuação dos antioxidantes e do início da oxidação do carbono. Cerca de 2 g de B_4C , de Si e da mistura de carbono foram utilizadas nestes ensaios e o comportamento destes materiais foram avaliados entre a temperatura ambiente e $1200^{\circ}C$, em atmosfera oxidante, com uma taxa de aquecimento de $5^{\circ}C \cdot min^{-1}$.

3.3.1.5 Difração de raios X

A identificação das fases presentes nos concretos refratários em função da sua temperatura de queima foi determinada a partir da técnica de difração de raios X. As temperaturas de queima consideradas foram de $600^{\circ}C$, $1200^{\circ}C$ e $1500^{\circ}C$ em atmosfera oxidante. As amostras de cada concreto refratário foram cominuidas e peneiradas em malha U.S. Tyler # 325 mesh e os pós obtidos foram submetidos à análise. Os difratogramas foram avaliados para a faixa de 2θ variando de $5-80^{\circ}$, por meio de um equipamento INEL CPS120, usando radiação de $Cu K\alpha$ e operando com 30 mA e 40kV.

3.3.1.6 Simulações Termodinâmicas

Para melhor compreender as transformações de fase dos concretos analisados, foram elaboradas algumas simulações termodinâmicas com o uso do programa FactSage® - versão 6.1. O uso de tal ferramenta torna-se necessário devido a complexidade das fases formadas e sua quantificação. Este software é composto por uma série de módulos que acessam, manipulam bancos de dados com informações termodinâmicas e realizam vários tipos de cálculos. Os bancos de dados utilizados neste estudo foram Fact53, FToxid e SGTE. As fases do equilíbrio foram previstas usando o módulo “Equilibrium”, considerando como possíveis opções: gases, líquidos, sólidos estequiométricos e várias soluções sólidas não-estequiométricas. Os cálculos realizados corresponderam a queima dos concretos em atmosfera oxidante (0,025%-p de O₂ adicionado ao sistema) entre as temperaturas de 400 – 1500°C.

3.3.1.7 Resistência à Corrosão (ASTM C874-85)

A resistência à corrosão dos concretos refratários foi avaliada com o objetivo de verificar o efeito da adição de elevadas quantidades de carbono a estas composições. As amostras utilizadas nestes experimentos consistiram de peças obtidas após queima a 1400°C e mantidas por 5 horas nesta condição em atmosfera redutora. Dois tipos de testes foram realizados: escorificação em forno de indução e em forno rotativo (ASTM C874-85). Estes ensaios foram realizados em parceria com a empresa Magnesita Refratários S.A. que possui os equipamentos necessários para este tipo de avaliação.

O teste de escorificação em forno de indução foi conduzido a uma taxa de aquecimento de 26°C/min, até a temperatura de 1600°C – sendo o tempo total de ensaio igual a 4 horas ininterruptas, com adições de 13 kg de ferro gusa além de adições de 180 g de escória. A cada 30 minutos houve a renovação da escória líquida, com o objetivo de manter a sua reatividade durante todo o teste. Após cada experimento, as amostras foram verificadas e

determinou-se o desgaste percentual de cada uma delas. Neste tipo de ensaio, o objetivo principal foi de avaliar a resistência à corrosão do refratário na interface entre o ferro gusa e a escória, local em que comumente ocorre o desgaste significativo do refratário.

Já os testes em forno rotativo foram realizados com uma taxa de aquecimento de 27°C/min, até a temperatura de 1650°C – sendo o tempo total do ensaio igual a 16 horas (2 horas de teste; parada de 2 horas e reaquecimento a 1650°C seguido de mais 2 horas de teste por duas vezes – Fig. 3.9), com 8 adições de 180 g de escória em intervalos de 1 hora.

O teste de escorificação em forno rotativo foi realizado com a adição de apenas escória como agente corrosivo. O objetivo deste ensaio foi o de avaliar a resistência à corrosão do refratário pelo ataque químico da escória e também verificar o efeito erosivo da escória sobre o desgaste do material. Neste caso, os vários ciclos de aquecimento e resfriamento aplicados ao longo dos ensaios visaram a avaliação do efeito simultâneo da corrosão dinâmica e do choque térmico.

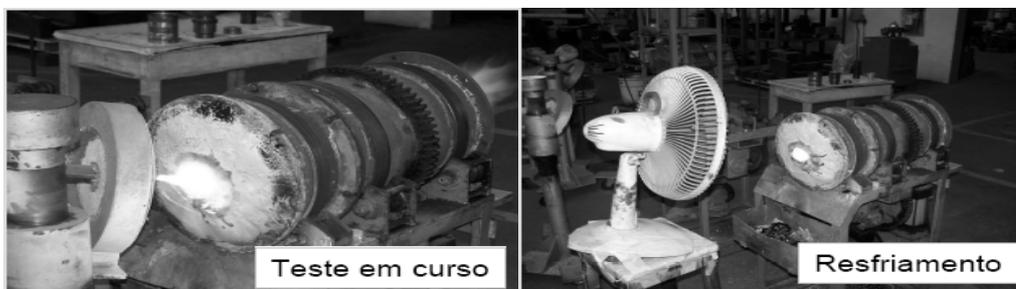


Figura 3.9 Equipamento usado nos ensaios de corrosão em forno rotativo.

3.3.1.8 Resistência ao Efeito de Lascamento (*Peeling*)

Baseado no trabalho de Kanatani et al.[98] avaliou-se a resistência ao choque térmico e o possível lascamento dos concretos refratários quando submetidos à oscilações térmicas.

Após o processamento dos concretos algumas amostras foram preparadas, com formato e dimensões conforme apresentado na Fig. 3.10.

A utilização do entalhe em uma das faces dos corpos de prova tem como objetivo controlar a origem da geração das trincas. De acordo com o trabalho publicado por Kanatani et al.[98] foi utilizado um entalhe com comprimento de 50 mm e largura de 3 mm para o estudo de refratários do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$. Porém, nos ensaios aqui realizados três entalhes foram avaliados (Tab. 3.7).

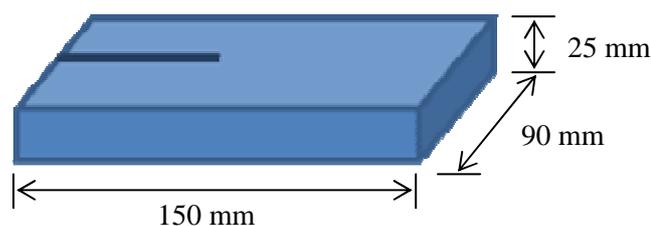


Figura 3.10 Dimensões das amostras utilizadas nos ensaios de avaliação da resistência ao lascamento.

Tabela 3.7 Dimensões dos entalhes das amostras dos concretos.

Entalhe	Comprimento (mm)	Largura (mm)
A	45	3
B	40	1
C	25	1

O entalhe foi inserido nos corpos de prova já na etapa de moldagem destes concretos. Em seguida, os materiais foram submetidos a cura a 50°C em atmosfera contendo 100% de umidade por 12 horas e posteriormente a secagem em estufa a 110°C pelo período de 24 horas. Posteriormente, as amostras também foram queimadas a 1000°C por 5 horas em atmosfera redutora.

O choque térmico foi conduzido com a introdução parcial (apenas a região do refratário contendo o entalhe) das amostras no forno e estas foram deixadas nesta condição durante 15 minutos (ver Fig. 3.11). A temperatura na extremidade da amostra posicionada dentro do forno foi inferida com um termopar do tipo B (platina-ródio) e o valor obtido foi de $1390 \pm 5^{\circ}\text{C}$.



Figura 3.11 Amostra do concreto 10SBC posicionada na entrada do forno durante teste de choque térmico para avaliação do efeito do lascamento.

Em seguida, as amostras foram retiradas do forno e resfriadas ao ar durante mais 15 minutos. Cada ciclo térmico compreendeu o total de 30 minutos e ao todo foi acompanhado o comportamento dos materiais ao longo de 15 ciclos.

Após a conclusão do ensaio, a superfície das amostras foi inspecionada visualmente. Visando ainda a comparação entre os valores do módulo elástico e da resistência ao choque térmico, foram preparadas adicionalmente 5 barras de cada concreto com dimensões de 150 x 25 x 25 mm³ (C x L x E) (previamente queimadas a 1400°C por 5 horas em atmosfera redutora) para a determinação do valor de E pelo método de ressonância de barras.

3.3.1.9 Molhabilidade

O comportamento do molhamento dos concretos refratários por escórias fundidas foi determinado pela avaliação do ângulo de contato, pelo método da gota séssil. Este método consiste em colocar o material de menor ponto de fusão sobre a superfície preparada do substrato, aquecer até fundir o mesmo, e a seguir levar o sistema a temperatura de ensaio. A variação da altura e do diâmetro da gota foi acompanhada ao longo do experimento determinando-se o ângulo de contato entre substrato sólido e o líquido (Figura 3.12).

A presença de agregados com tamanho de partícula igual a 4,75 mm pode afetar diretamente o comportamento de espalhamento de líquidos sobre o

concreto. Desta forma, com o objetivo de verificar quais condições seriam as mais apropriadas para o estudo da molhabilidade em materiais refratários, foram escolhidas duas opções para a realização dos ensaios: (a) com o uso de substratos constituídos apenas pela matriz do concreto (materiais com diâmetro médio de partículas $< 75 \mu\text{m}$ – Tabela 3.9), eliminando assim o efeito da presença dos agregados; e (b) o uso de substratos da composição completa dos concretos, ou seja, contendo os agregados (Tabela 3.8).

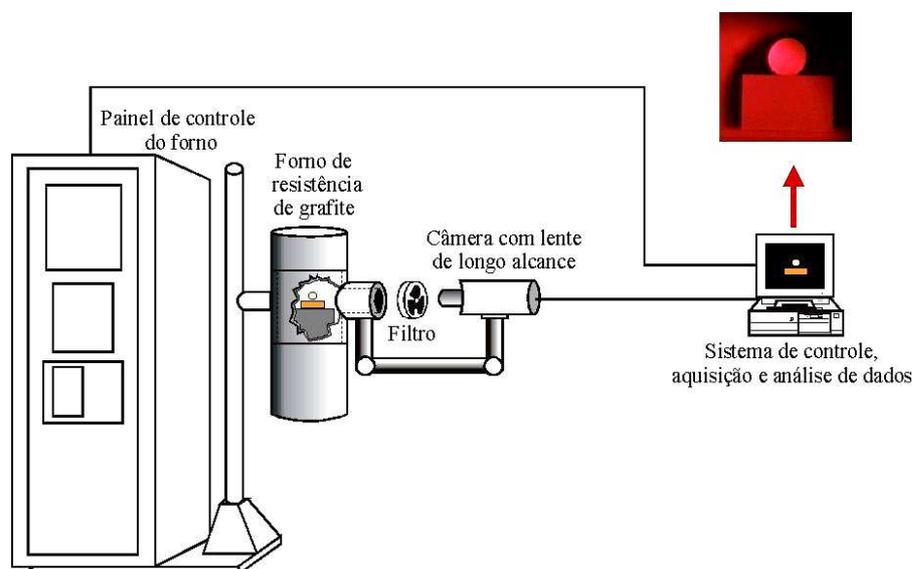


Figura 3.12 Desenho esquemático do sistema experimental utilizado para os testes de molhabilidade.

- Matriz do concreto: neste caso as amostras das escórias foram preparadas na forma de cilindros ($h = 5 \text{ mm}$ e $d = 3 \text{ mm}$) e os substratos consistiram de placas com as dimensões de $25 \times 25 \times 10 \text{ mm}^3$ (C x L x E) da matriz dos concretos 10C e 10SBC.
- Concreto: foram utilizados substratos com dimensões de 40 mm de diâmetro e 10 mm altura e cilindros das escórias com 8 mm de diâmetro e 8 mm de altura para estes ensaios. O uso de amostras maiores pode propiciar a obtenção de resultados que melhor representem o comportamento de interação escória – concreto.

As amostras da matriz foram moldadas inicialmente no formato de barras de dimensões 150 x 25 x 25 mm³, já para os concretos utilizou-se moldes cilíndricos com 40 mm de diâmetro e altura. Os corpos de prova preparados foram submetidos a etapa de cura a 50°C em ambiente úmido, secagem a 110°C e queima a 1500°C por 5 horas em atmosfera redutora (taxa de aquecimento de 5°C/min). Posteriormente, estes materiais foram também cortados com o uso de uma serra com disco diamantado, para que fosse possível obter as placas destinadas aos ensaios de molhabilidade.

Tabela 3.8 Composição da matriz ($d_{50} < 75 \mu\text{m}$) dos concretos 10C e 10SBC.

Matérias-Primas	Matriz (%-p)	
	10C	10SBC
<i>Alumina E. Marrom (200 mesh)</i>	54,3	44,0
<i>Carbeto de Silício (200 mesh)</i>	14,2	14,2
<i>Cimento (Secar 71)</i>	4,2	4,2
<i>Microssílica (MS 971-U)</i>	2,1	2,1
<i>Fontes de Carbono (CC + PV + NF)</i>	21,0	21,0
<i>Carbeto de boro</i>	4,2	14,7
<i>Borosilicato de sódio</i>	-	
<i>Silício (Silgrain)</i>	-	

As escórias sintéticas utilizadas foram preparadas a partir da mistura dos óxidos: CaO, SiO₂, Al₂O₃ e MgO (Tabela 3.9). Para melhor avaliar o efeito da adição de MgO nas escórias sintéticas, foi escolhido manter constante o teor de alumina e da razão entre CaO/SiO₂ nestes materiais.

Para garantir a homogeneidade das composições, as misturas foram sinterizadas na temperatura de 1400°C durante 3 horas. As amostras obtidas foram posteriormente cominuidas e analisadas pela técnica de difração de raios X para identificar as fases cristalinas destes materiais (Figura 3.13). Os materiais avaliados mostraram a seguinte tendência - quanto maior o teor de MgO, maior a formação de fases cristalinas.

Tabela 3.9 Composição química das escórias sintéticas.

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

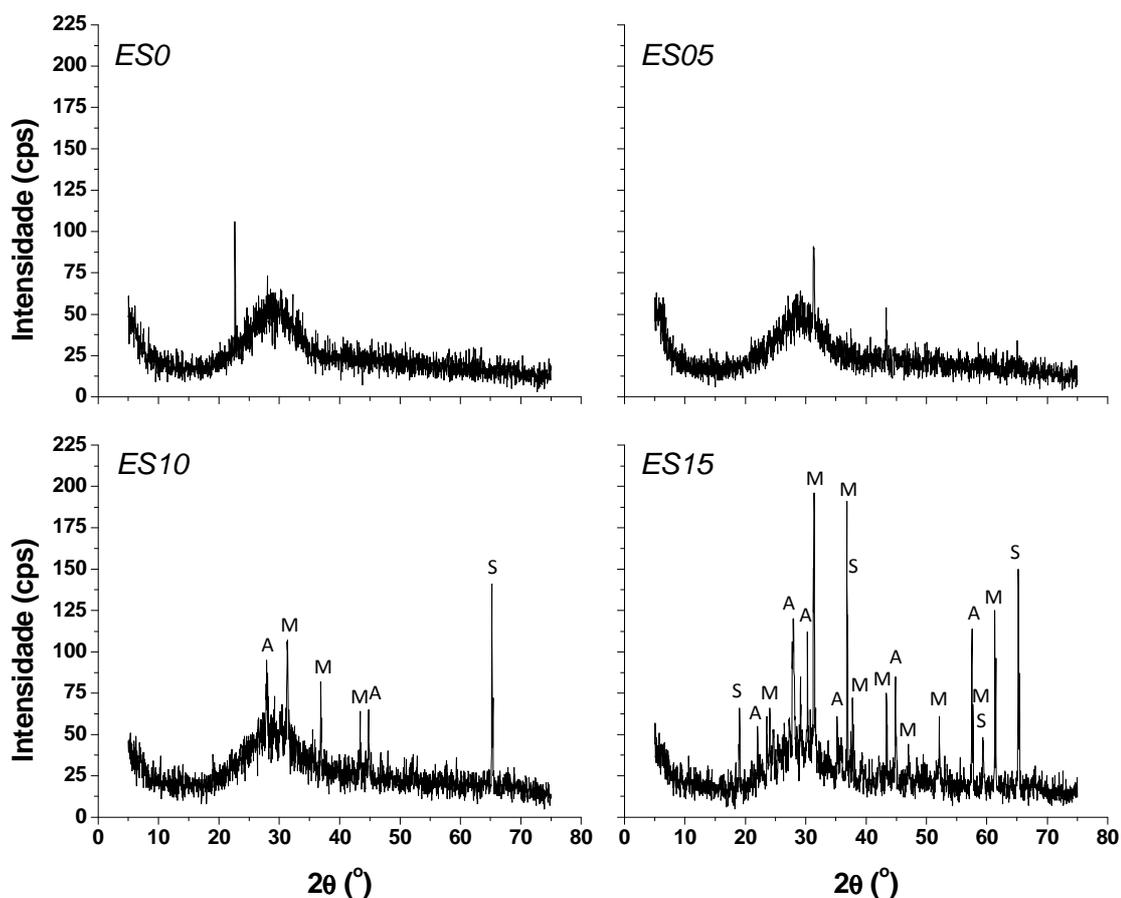


Figura 3.13 Fases cristalinas presentes nas escórias sintéticas: M = melilita ($\text{Ca}_8\text{Al}_6\text{MgSi}_5\text{O}_{28}$); S = espinélio (MgAl_2O_4); A = anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$).

Para cada ensaio de molhabilidade o conjunto (cilindro + substrato cerâmico) foi introduzido em um forno Astro, com resistência de grafite da Thermal Technology Inc, em atmosfera de argônio, e aquecido a taxa de 10 °C/mim até as temperaturas máximas de 1450°C, 1550°C e 1650°C e em função do tempo, entre 0 - 30 minutos após atingir as temperaturas escolhidas.

Optou-se por estudar tais temperaturas mencionadas acima após a determinação da temperatura de fusão das escórias utilizando-se o programa FactSage[®] (versão 6.0) – módulo *Equilibrium*.

Os testes foram acompanhados por um sistema de captura de imagem utilizando uma câmera JVC-CCD-COLOUR com lente objetiva 4/50 mm e uma placa de captura de imagem YC + Mono – Matrox II. Estes testes foram realizados em parceria com a Escola de Engenharia de Lorena (EEL-USP), que possui os equipamentos.

As imagens das amostras obtidas ao longo dos experimentos foram analisadas utilizando o Programa LEICA QWIN 2.3 Standard, determinando-se assim o ângulo de contato entre os materiais.

Nos primeiros ensaios foram utilizadas somente amostras da composição 10SBC e avaliou-se: (a) o uso da matriz e do concreto refratário como substratos (comparação entre seus resultados e avaliação da reprodutibilidade de tais dados); (b) efeito do tamanho da “gota” (amostras maiores para a avaliação envolvendo o concreto); e (c) influência da rugosidade da superfície do substrato.

A rugosidade superficial das amostras afeta o comportamento de molhamento devido a dois efeitos distintos: primeiramente em virtude de a área superficial real ser maior e também devido ao deslocamento da linha tripla (interface sólido-líquido-vapor) causado pelas irregularidades superficiais [77]. Assim, com o intuito de verificar a influência da preparação superficial dos substratos cerâmicos no comportamento de espalhamento do líquido, substratos da matriz do 10SBC foram preparados de duas maneiras: retificadas (usando um disco de acabamento superficial de 600 μ m) ou polidas (com suspensão de diamante até 0,25 μ m). Para estes testes, a matriz polida e retificada do 10SBC e duas escórias sintéticas (ES0 e ES15) foram utilizadas.

Após serem definidas as condições ideais para o estudo de molhabilidade, numa etapa seguinte foram realizados os ensaios somente na matriz dos concretos 10C e 10SBC.

3.3.1.10 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras dos ensaios de molhabilidade obtidas na temperatura de 1550°C e as queimadas em atmosfera oxidante a 1200°C, 1400°C e 1500°C foram preparadas para o estudo microestrutural usando MEV e EDS (espectrômetro de energia dispersiva). Após os testes, as amostras foram embutidas em resina a frio e cortadas na seção longitudinal, lixadas e polidas com pasta de diamante de até 0,25 μm . As análises por microscopia eletrônica de varredura (equipamento LEO 1450VP) foram realizadas com o intuito de observar a morfologia e distribuição de fases presentes nas amostras.

3.4 Elaboração de Composições Refratárias Contendo Tamanho Máximo de Partícula Superior a 8 mm e 7%-p de carbono

As composições anteriormente estudadas – 10C e 10SBC – que continham 10%-p de carbono e agregados com tamanho máximo de partículas igual a 4,75 mm, não apresentaram nenhuma melhora significativa na resistência a corrosão quando comparados com os concretos comerciais existentes. Assim, novas mudanças na composição dos refratários aqui elaborados foram realizadas, com o objetivo de aumentar a vida útil destes materiais quando submetidos as condições práticas de uso.

Nesta etapa do trabalho foi proposto o emprego de agregados de alumina eletrofundida marrom com diâmetro médio maior do que 8 mm (fornecida pela empresa Elfusa - Brasil). Além disso, optou-se por diminuir o teor de carbono para 7%-p e também reduzir a quantidade dos antioxidantes utilizados. Além das composições propostas na Tabela 3.10, outro concreto comercial, contendo agregados com tamanho máximo de partículas maior que 8 mm, também foi avaliado - material D (contendo 4%-p de carbono e sem antioxidantes).

Tabela 3.10 Composições de concretos refratários do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiC-C}$ contendo 7%-p de carbono e tamanho máximo de partículas superior a 8 mm.

Matérias-Primas	Composições (%-p)	
	7C	7SBC
<i>Alumina E. Marrom (maior que 8 – 200 mesh)</i>	65,0	63,0
<i>Carbeto de silício (6/10 – 200 mesh)</i>	13,0	13,0
<i>Alumina Calcinada (CL370C)</i>	12,0	10,0
<i>Cimento (Secar 71)</i>	1,3	1,3
<i>Microsílica (MS 971U)</i>	0,7	0,7
<i>Fontes de carbono (CC + PV + NF)</i>	7,0	7,0
<i>Silício (Silgrain)</i>	-	3,0
<i>Carbeto de Boro</i>	1,0	1,0
<i>Borosilicato de sódio</i>	-	1,0

Os concretos 7C e 7SBC também passaram por um novo ajuste granulométrico seguindo o modelo de Andreasen ($q = 0,21$) e, desta vez, todas as matérias-primas (incluindo os antioxidantes) foram considerados.

3.4.1 Processamento dos concretos refratários

As novas composições foram inicialmente homogeneizadas a seco em moinho duplo cone durante 3 minutos e em seguida misturadas a úmido em um misturador por mais 5 minutos. A adição de água à composição ocorreu em uma única etapa e de modo contínuo. Os corpos de prova necessários para a avaliação experimental foram moldados sob leve vibração e com formatos diferentes de acordo com o teste a ser realizado.

3.4.2 Avaliação das Propriedades dos Concretos Contendo Agregados Maiores que 8 mm

Os ensaios usados na caracterização de tais composições foram os seguintes:

- fluidez e consumo de água (Seção 3.2.3.1);
- moldagem, cura e secagem das amostras (Seção 3.2.3.2) - sendo que a secagem neste caso ocorreu na temperatura de 200°C pelo período de 24h e o tamanho das amostras preparadas foi de 160 x 40 x 40 mm³;
- porosidade aparente (Seção 3.2.3.3) - amostras obtidas após secagem a 200°C e após queima a 800°C e 1400°C com patamar de 3 horas e em atmosfera redutora;
- resistência à flexão e à compressão a frio (Seções 3.2.3.5 e 3.3.1.1) - amostras obtidas após secagem a 200°C e após queima a 800°C e 1400°C com patamar de 3 horas e em atmosfera redutora;
- choque térmico cíclico (Seção 3.3.1.2 – ASTM C1171-91) - entre a temperatura ambiente e 1200°C em atmosfera oxidante, através de ciclos múltiplos de aquecimento e resfriamento ao ar (5, 10, 15 e 20 ciclos – 30 minutos ciclo total). O dano por choque térmico foi avaliado a partir da variação dos valores absolutos e da perda percentual do módulo elástico (E) dos materiais. Os valores do módulo elástico foram medidos usando o método de ressonância de barras. Alguns corpos de prova cilíndricos com 40 mm de diâmetro e 40 mm de altura também foram preparados, pré-queimados a 1400°C por 3 horas e submetidos a 20 ciclos térmicos. As seções transversais destas amostras foram analisadas e a região onde houve a oxidação do carbono foi medida com o uso do programa Image Pro Express (Mediacybernetics – US);
- resistência à flexão a quente (Seção 3.2.3.6 – ASTM C583-80) - em atmosfera oxidante na temperatura de 1485°C.
- resistência à corrosão (Seção 3.3.1.7) – em forno de indução e rotativo.

3.4.3 Análise Post-Mortem do Concreto 7SBC

Em virtude do alto módulo de ruptura e melhor resistência ao choque térmico e à oxidação, a composição 7SBC foi escolhida para ser aplicada em uma bica basculante em uma empresa siderúrgica. Esta avaliação permitiu verificar quais os pontos positivos e negativos do desempenho de tal refratário e quais as exigências requeridas na aplicação prática. Todas as análises desta etapa do trabalho foram conduzidas em parceria com a empresa Magnesita Refratários S.A.

Alguns ajustes e pequenas alterações na composição do concreto 7SBC ainda foram realizados (ver Tabela 3.11) para adequá-la aos procedimentos operacionais da indústria.

Tabela 3.11 Composição do concreto 7SBC aplicado na bica basculante.

Matérias-Primas	7SBC (%-p)
<i>Alumina (maior que 8 – 200 mesh)</i>	71,0
<i>Carbeto de silício (6/10 – 200 mesh)</i>	15,0
<i>Cimento (Secar 71)</i>	1,5
<i>Microssilica (MS 971U)</i>	1,0
<i>Fontes de carbono (CC + PV + NF)</i>	7,0
<i>Silício (Silgrain)</i>	4,5
<i>Carbeto de Boro</i>	
<i>Borosilicato de sódio</i>	
<i>Fibra de aço inoxidável</i>	3,0

Cerca de 3%-p de fibras metálicas foram adicionadas a composição original com o objetivo de aumentar a resistência a erosão e a resistência ao dano por choque térmico do concreto. Aproximadamente 3,5 toneladas do concreto 7SBC foram homogeneizadas a seco e em seguida misturadas a úmido em um misturador por cerca de 5 minutos. Embora o concreto contenha 7%-p de carbono e 3%-p de fibras metálicas, somente 5%-p de água foram adicionadas no processamento desta composição.

O concreto foi aplicado em uma bica basculante e esta foi mantida em operação durante 28 dias. Neste período a temperatura média que o concreto

refratário operou foi de 1496°C e o líquido escoado nesta bica consistiu majoritariamente de ferro gusa.

Para averiguar as transformações microestruturais e as mudanças sofridas pelo refratário após o período de 28 dias, foram coletadas algumas amostras de 3 regiões diferentes (como mostrado na Fig. 3.14) para a realização da análise post-mortem. Além disso, a Fig. 3.15 exibe uma fotografia do refratário recebido para a avaliação post-mortem, indicando o local da região da borda livre e da zona de trabalho.

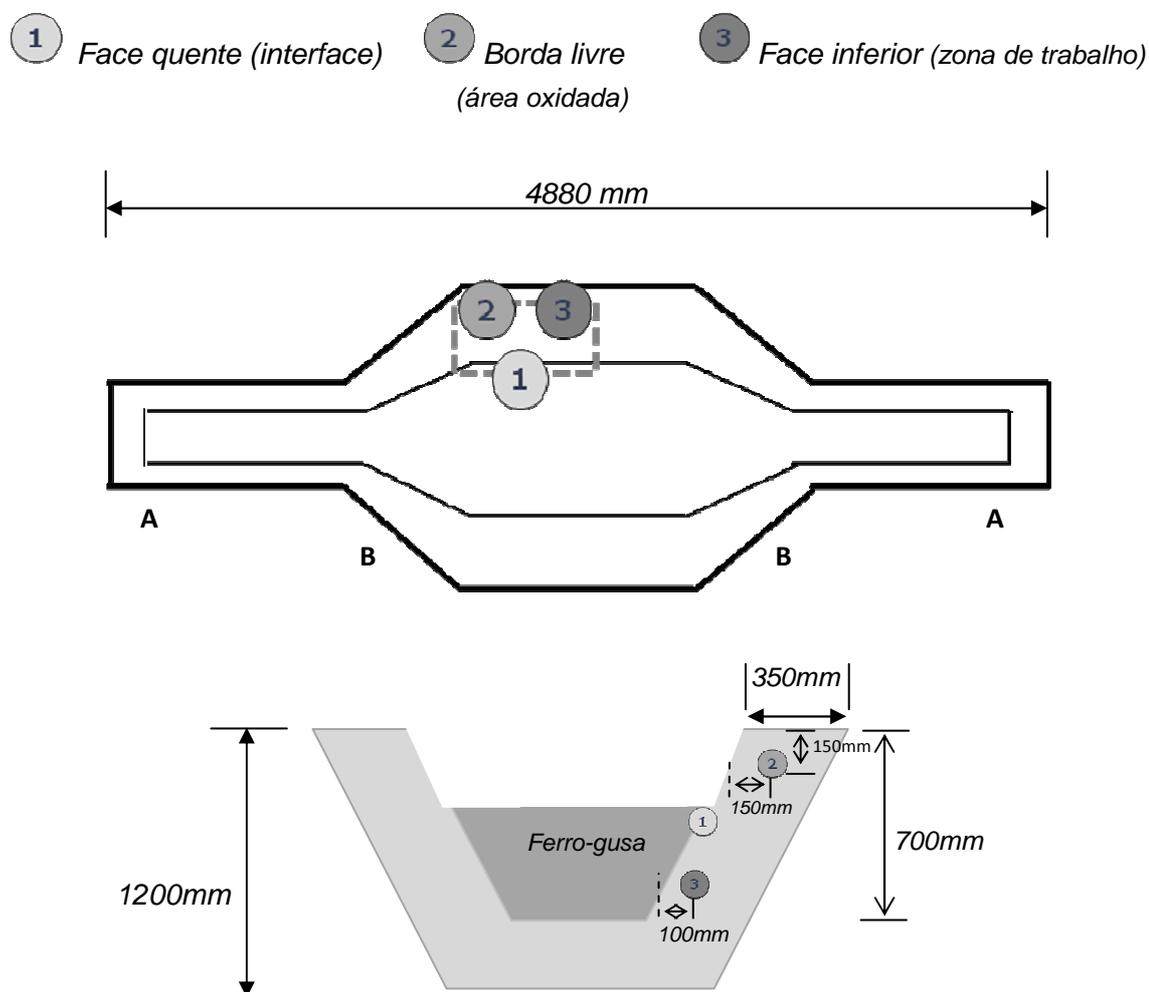


Figura 3.14 Locais da bica basculante onde foram coletadas amostras para análise post-mortem do refratário.

Análises de difração de raios X, porosidade aparente e resistência a compressão a frio foram utilizadas para caracterizar os materiais coletados (detalhes do procedimento para realização destes ensaios já foram citados nas seções anteriores).

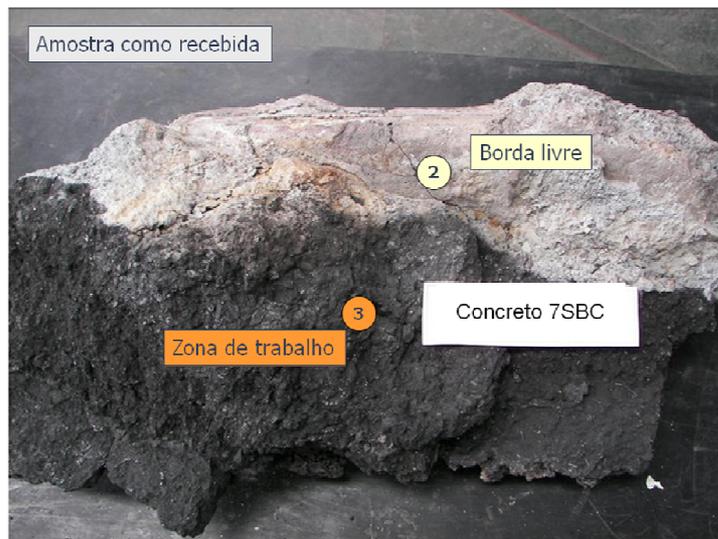


Figura 3.15 Imagens do material refratário coletado após uso da bica basculante durante 28 dias.

Além disso, a composição química dos concretos foi determinada por meio da técnica de fluorescência de raios X, utilizando-se o aparelho Philips, Modelo MagiX PRO, com anodo de ródio. Microscopia óptica também foi utilizada para a avaliação da distribuição das fases e dos defeitos presentes na microestrutura do refratário após os 28 dias de operação da bica basculante.

3.5 Avaliação Termodinâmica da Oxidação do SiC em Concretos dos Sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4\text{-SiC-C}$

Nesta investigação alguns cálculos termodinâmicos foram realizados no programa FactSage, com o objetivo de explorar, procurar e entender o papel do MgAl_2O_4 na oxidação do SiC.

As simulações foram conduzidas no programa FactSage (versão 6.0) utilizando-se os bancos de dados Fact53 (contendo informações de fases gasosas, líquidas e sólidas) e FToxid (óxidos envolvendo compostos e soluções). O equilíbrio das fases foi previsto usando o módulo *Equilibrium*.

As composições dos concretos estudados aqui foram baseadas nos materiais do trabalho de Kageyama et al. [99] (Tabela 3.12). Outras composições também foram avaliadas, mas os resultados obtidos exibiram as mesmas tendências apresentadas nesta investigação.

Tabela 3.12 Composição dos concretos avaliados nas simulações termodinâmicas (%-peso) [99].

Materiais	AL	SP
$MgAl_2O_4$	-	65
Al_2O_3	81	16
SiC	15	15
C	2	2
CaO	2	2

Avaliou-se inicialmente a oxidação dos concretos a 1500°C em presença de diferentes teores de CO(g). Num segundo momento, foi estudado a evolução das fases contidas nos concretos AL e SP ao longo da faixa de temperatura entre 1100 e 1600°C e as mudanças proporcionadas pela adição de diferentes teores de CO(g) ao sistema. Além disso, as quantidades das fases SiC, SiO₂ e C obtidos nos cálculos foram posteriormente comparadas com os dados fornecidos pelos resultados experimentais.

3.6 Previsões Termodinâmicas e Avaliação do Comportamento dos Antioxidantes Quando Adicionados a Concretos do Sistema Al₂O₃-SiO₂-SiC-C

Para melhor definir quais antioxidantes são os mais indicados para serem utilizados nas composições do sistema Al₂O₃-SiO₂-SiC-C, propôs-se a

avaliação das fases que podem ser formadas na estrutura destes concretos numa situação de equilíbrio termodinâmico. Mais uma vez, o programa FactSage[®] juntamente com os seguintes bancos de dados foram usados neste estudo: Fact53, FToxid e SGTE (informações sobre fases simples, compostos e ligas metálicas). Neste caso, o equilíbrio das fases também foi previsto usando o módulo *Equilibrium*.

A evolução das fases foi calculada entre as temperaturas de 400°C – 1600°C, em atmosfera oxidante (0,025%-p de O₂ adicionado ao sistema). Além disso, o efeito dos aditivos na refratariedade do concreto proposto (ver composição na Tabela 3.13) também foi verificado a partir da previsão da temperatura de formação de líquido no refratário estudado.

Tabela 3.13 Composição do concreto Al₂O₃-SiO₂-SiC-C que foi avaliado nas simulações termodinâmicas.

Composição base	(%-p)
Al ₂ O ₃	65
SiC	20
SiO ₂	1
C	10
CaO	2
Antioxidante(s)	2

Os antioxidantes escolhidos para esta investigação foram:

- Metálicos e suas ligas – Al, Si, Mg, Al-Si, Al-Mg e Si-Mg.
- Carbetos, Boretos e Nitretos – SiC, B₄C, Al₄SiC₄, Al₄O₄C, Al₂OC, ZrB₂, CaB₆, Si₃N₄, ZrN e BN.
- Combinação entre diversos antioxidantes e outros – Mg₃B₂O₆, borosilicato de sódio, Mg-B, Al-B₄C, Al-CaB₆, Si-B₄C, Si-borosilicato de sódio, Si-ZrB₂, Si-CaB₆, TiO₂, ZrO₂, Al-TiO₂ e Si-TiO₂.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Determinação do Teor Ótimo de Antioxidantes para os Concretos Contendo 10%-p de Carbono

4.1.1 Efeito da Adição do Si

Antioxidantes metálicos, como o Al e Si, são freqüentemente usados em tijolos refratários contendo carbono. No entanto, apesar de suas conhecidas características e vantagens, seu uso ainda é restrito em concretos devido sua forte tendência de sofrer hidratação [39]. A reação do antioxidante com a água não é desejável, pois isto resulta na perda de sua eficiência na prevenção da oxidação do carbono.

Além disso, o pH da suspensão refratária também apresenta grande impacto na resistência à corrosão dos antioxidantes metálicos e, por essa razão, um fator importante a ser considerado é o efeito das condições alcalinas promovidas pelos ligantes (p. e., cimento) comumente empregados para conferir resistência mecânica a verde aos refratários.

O silício apresenta uma superior resistência à corrosão quando comparado com o alumínio e normalmente uma película de SiO_2 se encontra presente sobre a superfície das partículas, protegendo-as quando em contato com o meio aquoso [25, 27, 28]. Porém, em algumas condições previstas no diagrama de Pourbaix (Figura 4.1), o silício pode sofrer corrosão, havendo a formação de produtos que podem elevar a força iônica da solução e assim prejudicar a fluidez do concreto [100].

O diagrama de Pourbaix (potencial elétrico *versus* pH) é comumente encontrado na literatura e se refere à corrosão de metais, indicando regiões de corrosão, passivação e imunidade, além dos prováveis produtos formados nas reações. No caso do silício, pode-se observar uma grande área de imunidade e passivação do metal por uma camada de óxido de silício e ácido silicílico (H_2SiO_3) em valores de pH abaixo de 10. Acima desse valor, na faixa de pH típica de concretos refratários contendo cimento de aluminato de cálcio (pH

entre 9 - 11), o silício e a camada passivadora sofrem corrosão e evoluem com a liberação dos íons ($HSiO_3^-$ e SiO_3^{2-}) [27, 28].

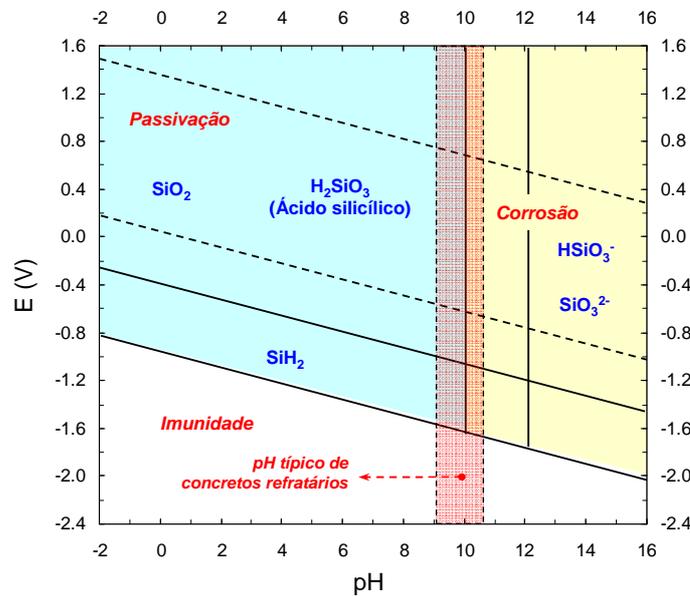
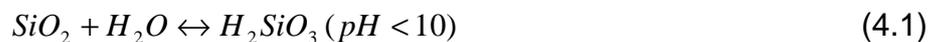
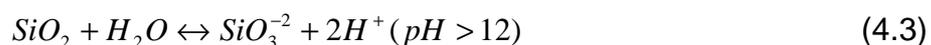
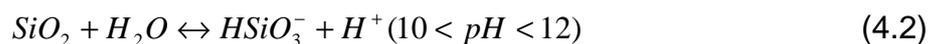


Figura 4.1 Diagrama de Pourbaix para o silício [100].

Passivação:



Corrosão:



Os íons liberados na corrosão das partículas de Si (Equações 4.2 e 4.3) podem afetar negativamente a fluidez e o desempenho dos concretos refratários. Contudo, visando analisar a possível influência do teor de Si nas propriedades dos concretos de Al_2O_3 - SiO_2 -SiC-C contendo 10%-p de carbono, alguns testes como fluidez livre, porosidade aparente, compressão diametral e resistência à oxidação foram efetuados num primeiro momento.

Inicialmente foi verificada a diminuição significativa nos valores de fluidez livre dos concretos, em função do aumento do teor de silício adicionado as composições (Fig. 4.2). Acredita-se que a diminuição da fluidez pode estar

associada diretamente ao aumento da força iônica das suspensões devido a corrosão das partículas de Si, conforme previsto pelo diagrama de Pourbaix [100].

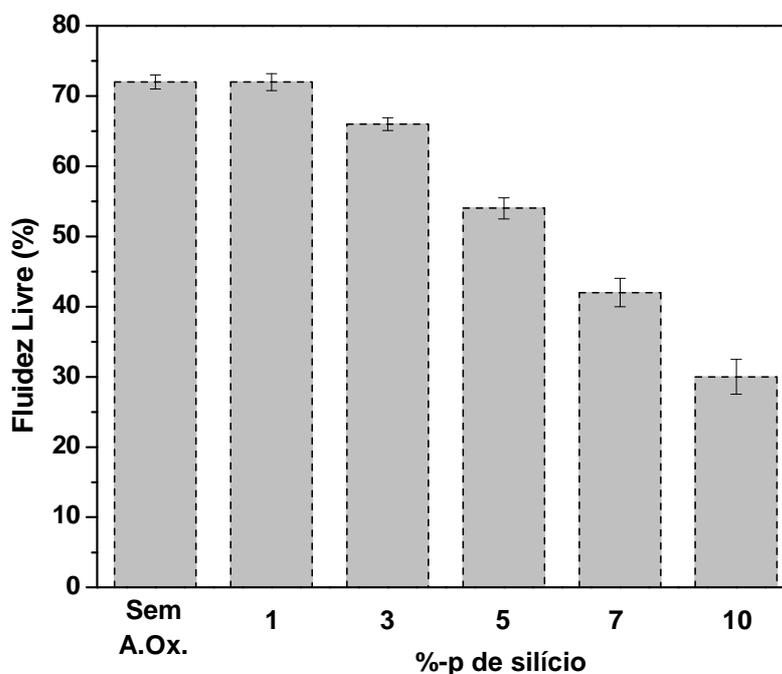


Figura 4.2 Efeito da adição de silício no comportamento de fluidez livre dos concretos refratários (teor de água usado = 6,3%-p).

Domiciano *et al.* [27] investigaram em seu trabalho concretos contendo até 10%-p de carbono e 3%-p de cimento de aluminato de cálcio. Em presença de cimento foi verificado o desenvolvimento de condições altamente alcalinas nas suspensões dos concretos, com pH da ordem de 12,4.

Nos concretos aqui avaliados apenas 2%-p de CAC foram adicionados às composições estudadas, porém, considerando as condições de pH desenvolvidas e a estabilidade da camada passivadora de SiO_2 em meios alcalinos ($\text{pH} > 10$), uma considerável reação entre as partículas de Si e o meio aquoso já era esperada a medida que uma maior quantidade de antioxidante fosse adicionado as composições.

Além disso, a presença dos íons Ca^{2+} e $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, provenientes da dissolução do cimento no meio aquoso, também pode promover a passivação dos antioxidantes metálicos, gerando a formação de uma camada de

aluminossilicato de cálcio sobre as partículas dos metais. Todavia, este recobrimento pode também não resistir as condições alcalinas das suspensões refratárias e assim, os pós metálicos ainda podem sofrer corrosão.

A proximidade entre os valores de porosidade aparente das amostras (13,1 – 14,0%, como mostrado na Fig. 4.3) é um indicativo que a diminuição da fluidez está apenas relacionada com a dissolução parcial do silício, a qual afeta a força iônica das suspensões, e não com as pequenas mudanças da distribuição de tamanho de partículas, resultantes da adição de diferentes teores do antioxidante as composições.

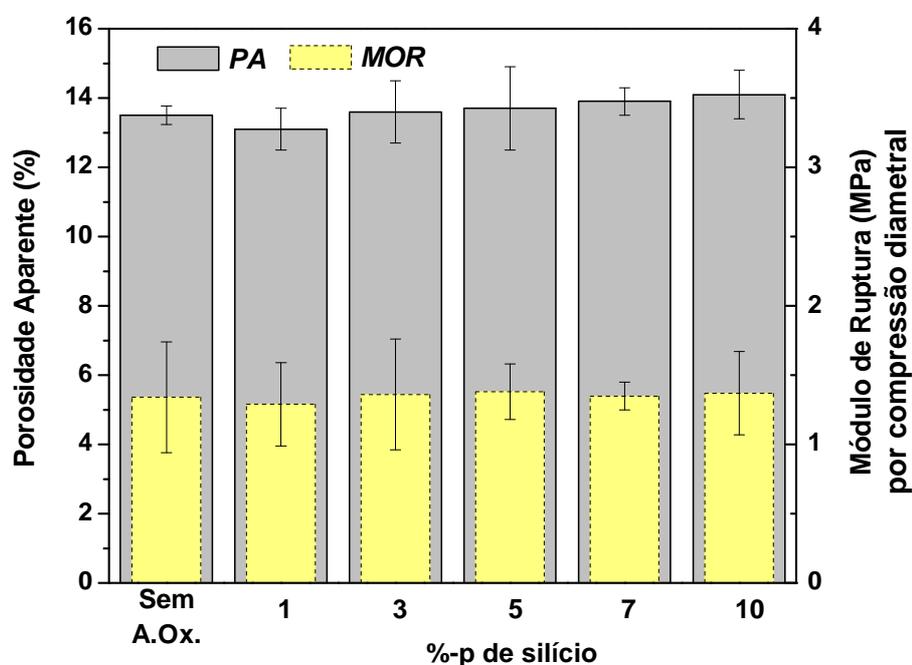


Figura 4.3 Efeito da adição de silício na porosidade e resistência mecânica dos corpos de prova obtidos após secagem.

A resistência mecânica obtida a partir de amostras submetidas a secagem a 110°C por 24 horas também apresentaram valores similares (1,34 – 1,38 MPa) quando comparadas entre si. Estes resultados indicam que a adição de silício não influenciou a resistência mecânica a temperatura ambiente. No entanto, é esperado que este comportamento não se repita em elevadas temperaturas, pois nesta condição o antioxidante participará de diferentes transformações e atuará na proteção do carbono. Adicionalmente, deve-se

considerar que o módulo de ruptura obtido por compressão diametral corresponde a aproximadamente 1/7 dos valores de resistência mecânica coletados nos ensaios de resistência a flexão em 3 pontos [101].

O papel do Si na prevenção da oxidação do carbono é apresentado na Fig. 4.4. Foi observado que a oxidação do carbono ocorre acentuadamente entre as temperaturas de 300°C até 1000°C.

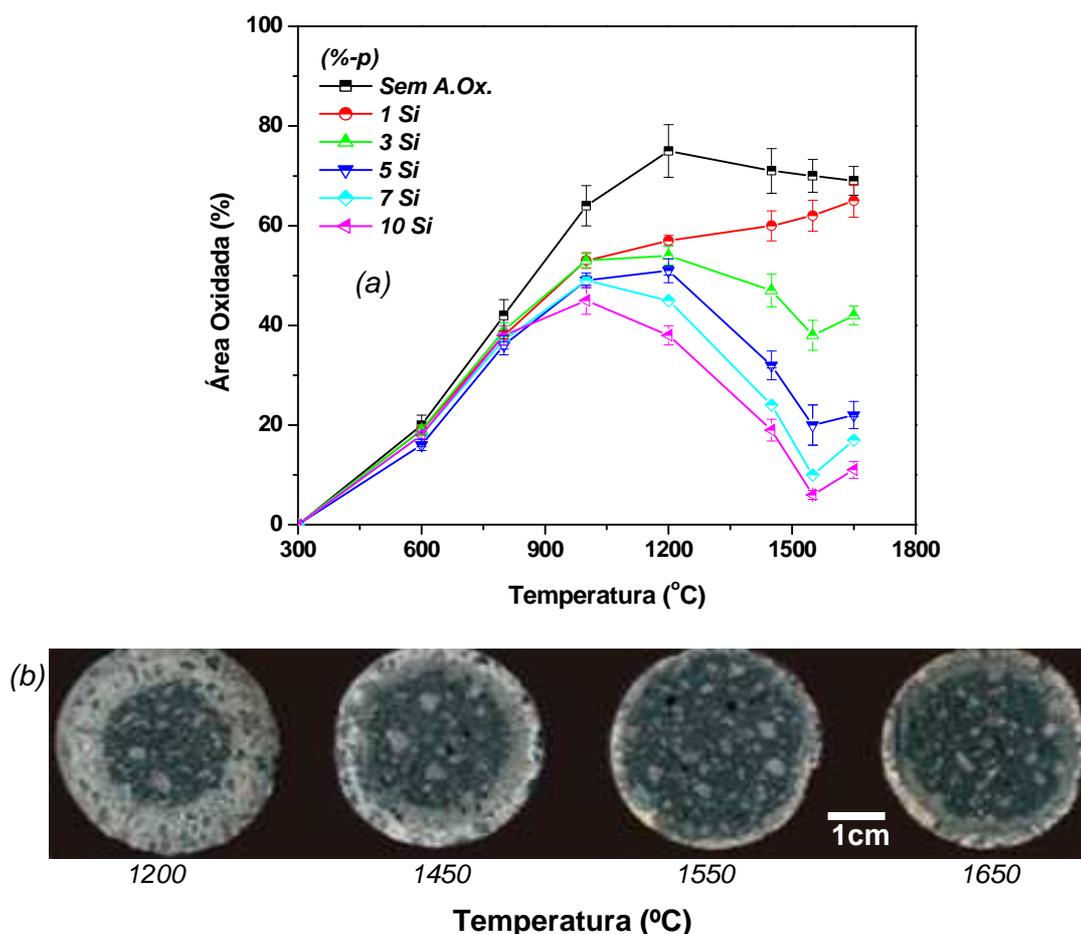


Figura 4.4 Resistência à oxidação de amostras contendo diferentes teores do antioxidante Si: (a) área oxidada em função da temperatura e (b) imagens da evolução da oxidação das amostras contendo 5%-p de silício.

Somente em temperaturas mais elevadas (acima de 1100°C) é que ocorre a diminuição da área oxidada das amostras, indicando que este é o início da atuação do silício. As previsões termodinâmicas geradas no programa FactSage indicam que inicialmente o Si pode reagir com o carbono, formando SiC (Eq. 4.4).



O SiC é um componente importante na prevenção da oxidação do carbono até aproximadamente 1525°C, por meio da redução do CO(g) para C(s) e com a formação de SiO₂ no estado sólido ou líquido, dependendo da temperatura avaliada (Eq. 4.5 – 4.7).



A proteção do carbono é decorrente basicamente da formação de sílica a partir da oxidação do SiC, o que acarreta uma expansão da fase sólida de aproximadamente 3,4 vezes quando se considera a densidade da α -cristobalita (2,2 g/cm³) [102]. O aumento do volume e o redimensionamento dos poros podem reduzir a permeabilidade do concreto refratário e retardar a oxidação do carbono.

Na faixa de temperatura entre 1250°C e 1500°C, havendo a sinterização dos concretos e a formação de carbono secundário, ocorre a diminuição da área oxidada das composições que continham teores de Si maiores que 3%-p. Isto leva a acreditar que o teor ótimo de silício capaz de proteger o total de 10%-p de carbono deve ser maior do que 3%-p do total da composição. No entanto, teores elevados de Si afetam diretamente a fluidez dos concretos refratários e este pode ser um grande empecilho para o uso de tal antioxidante em aplicações práticas.

É bem conhecido que a presença de mulita e SiC, gerados a partir da atuação do silício, pode melhorar a resistência mecânica e à oxidação dos concretos refratários [32, 34]. Porém, o uso de apenas um tipo de antioxidante, como o silício, que começa a atuar apenas em temperaturas acima de 1100°C, não irá proteger de forma apropriada o carbono adicionado aos concretos (principalmente as fontes mais reativas, como: piche, coque e carbono amorfo)

durante o processo de aquecimento. Acima de 1550°C, o silício não é mais eficiente na proteção do carbono, pois o SiC gerado na microestrutura dos concretos torna-se instável nesta condição e a decomposição desta fase acarreta no aumento da porosidade e da área oxidada como observado na Fig. 4.4. Estes resultados mostram claramente a necessidade do emprego de outros antioxidantes que atuem em temperaturas menores, para garantir a permanência do C na estrutura dos concretos refratários.

4.1.2 Efeito da Adição de Antioxidantes a Base de Boro

Após SiC, carbetos de boro é o segundo carbetos mais usado como antioxidante e, apesar de ser um aditivo eficiente para prevenir a oxidação dos concretos contendo carbono, seu uso é restrito devido seu elevado custo. Este aditivo na forma de pó, com tamanho de partículas menor do que 75 µm, é normalmente combinado com outros antioxidantes – metálicos e/ou SiC – em pequenas quantidades (entre 1 - 3%-p)[8].

A forma de atuação dos aditivos a base de boro consiste no bloqueio dos poros abertos e redução da oxidação do carbono pela formação de fases líquidas. Entretanto, a presença de líquidos afeta negativamente a resistência mecânica e à corrosão dos refratários, impedindo assim que grandes quantidades de B₄C ou borosilicato de sódio possam ser adicionadas às composições estudadas.

Por outro lado, de acordo com alguns trabalhos [8, 16] a combinação entre carbetos de boro e antioxidantes metálicos pode resultar na otimização da resistência mecânica a frio e a quente dos refratários contendo carbono. Sendo assim, novos concretos contendo entre 1 e 2%-p de B₄C, ou contendo a adição conjunta de 5%-p de Si e 1-2%-p de B₄C, foram preparados e os resultados gerados nos ensaios de resistência à oxidação são apresentados a seguir. Foi escolhido utilizar o teor de 5%-p de Si para a continuidade do trabalho, pois esta quantidade deste antioxidante não afetou demasiadamente a fluidez (redução de aproximadamente 25% da fluidez livre quando comparado com a

composição sem antioxidante) e porosidade (aumento de 1,4%) do concreto avaliado. Além disso, a área oxidada sofreu uma elevada redução quando comparada com o refratário que não continha antioxidante, especialmente em elevadas temperaturas.

Como a adição de antioxidantes a base de boro não provocou alterações significativas na fluidez, porosidade e resistência mecânica após secagem dos concretos refratários aqui estudados, então optou-se por apresentar apenas os resultados da área oxidada das amostras, após queima em diversas temperaturas e em presença de ar (Fig. 4.5 e 4.7).

Apenas 1%-p de B_4C não foi suficiente para proteger os 10%-p de carbono contidos nos concretos Al_2O_3 - SiO_2 - SiC - C e entre $1000^\circ C$ e $1200^\circ C$ praticamente todo C foi removido das amostras (Fig. 4.5a). Entre $300^\circ C$ – $1200^\circ C$ a composição que continha 2%-p de B_4C apresentou menor área oxidada, porém nas temperaturas acima de $1200^\circ C$ a atuação combinada de Si + B_4C promoveu uma melhor proteção ao carbono.

O principal mecanismo para redução da oxidação do carbono quando é usado o B_4C consiste na geração da fase líquida B_2O_3 a partir de $500^\circ C$ (Eq. 4.8 e 4.9). Este líquido ao reagir com os componentes do concreto (p.e., Al_2O_3 levando a formação de $(Al_2O_3)_3(B_2O_3)$) promove a formação de uma camada densa na superfície do refratário [24, 32]. Assim, o B_2O_3 é responsável pelo aumento da resistência a oxidação e está diretamente relacionado as características da camada formada na superfície das amostras do concreto.



As micrografias obtidas na análise do concreto contendo 2%-p de B_4C , queimadas a $800^\circ C$, são mostradas na Fig. 4.6. Facilmente foi verificada uma diferença entre a microestrutura da região oxidada e o interior (não oxidado) da amostra após tratamento térmico.

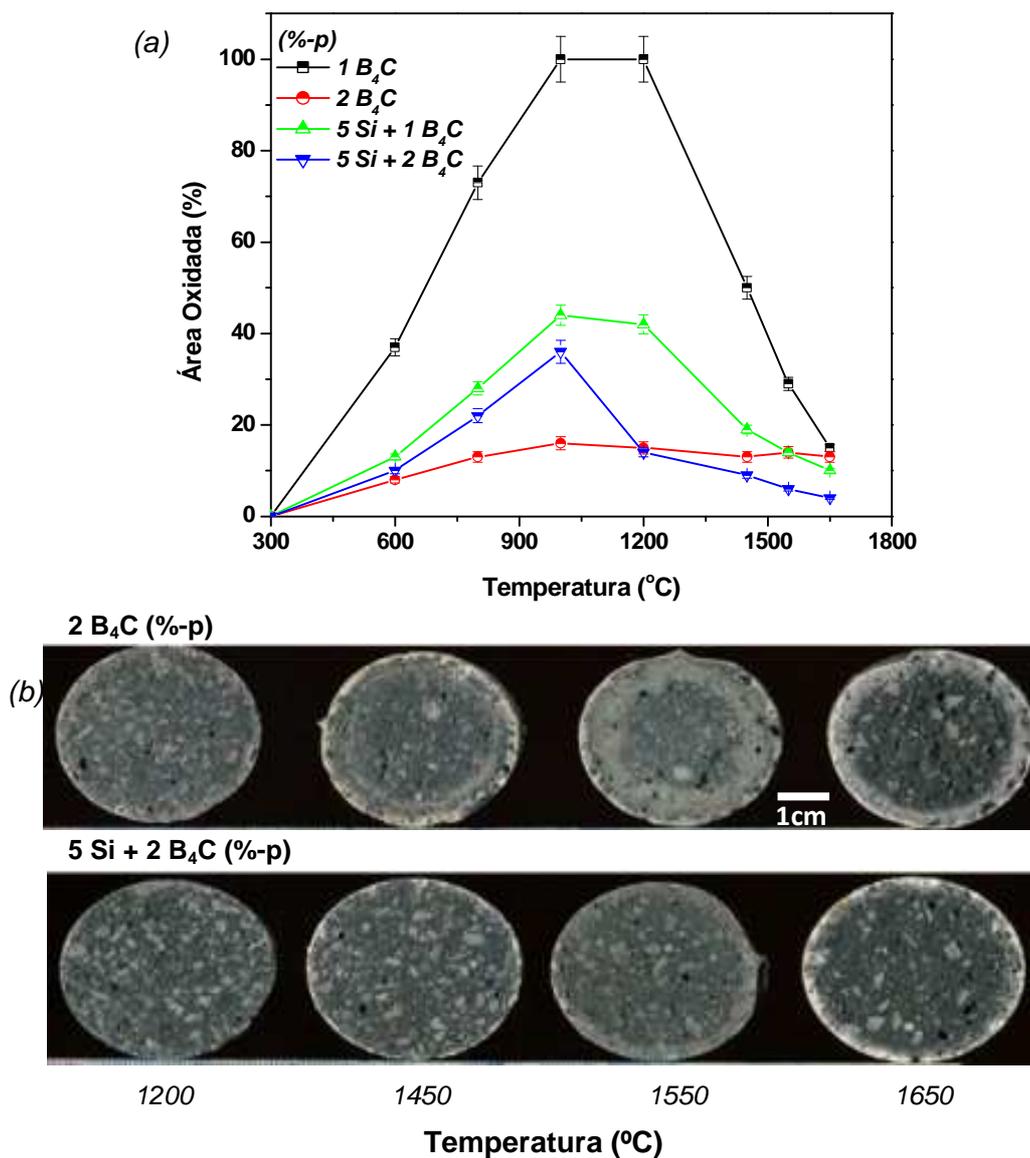


Figura 4.5 (a) Área oxidada em função da temperatura dos concretos contendo Si e B_4C como antioxidantes e (b) imagens das amostras após queima em atmosfera oxidante.

A formação de uma camada protetora (fase amorfa resultante das reações da fase B_4C) e com menor porosidade na superfície oxidada da amostra, inibe a penetração do oxigênio e evita a saída do carbono da microestrutura do concreto refratário.

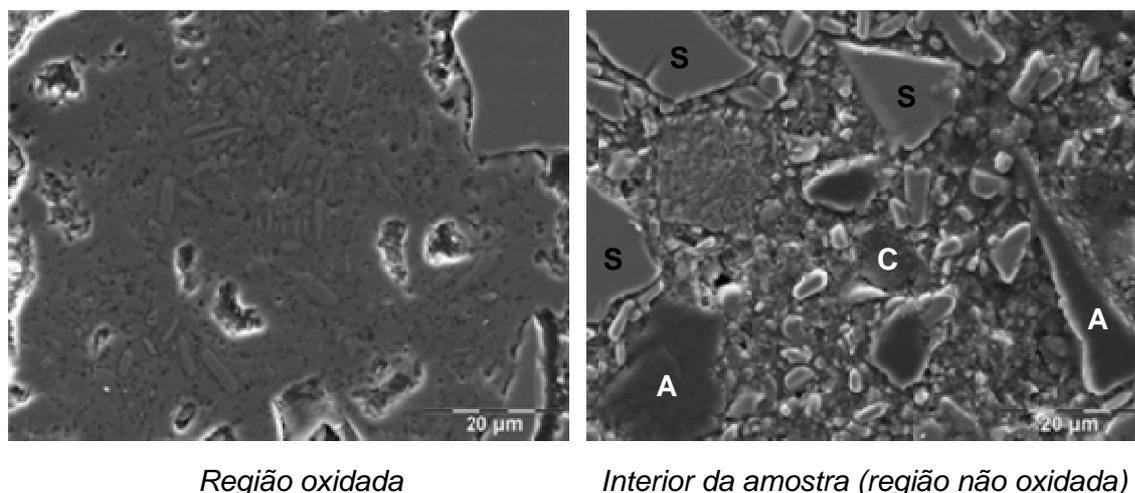


Figura 4.6 Micrografias obtidas por MEV (modo elétrons secundários) do concreto contendo 2%-p de B_4C tratado termicamente a $800^{\circ}C$ / 5 horas em atmosfera oxidante. (A = alumina, S = SiC e C = carbono).

Embora o uso de 2%-p carbeto de boro proporcione uma melhora considerável na resistência a oxidação, seu elevado custo ainda é um ponto negativo a ser considerado. Assim, outro aditivo a base de boro - borossilicato de sódio (BS), que é um vidro utilizado em embalagens (ampolas) de vacina, foi adicionado a composições refratárias contendo apenas Si ou Si + B_4C como antioxidantes. Os resultados desta investigação são mostrados na Figura 4.7.

A atuação do borossilicato de sódio tende a ser parecida com a do carbeto de boro, no entanto em temperaturas menores do que $600^{\circ}C$, já é possível haver a formação de líquido (B_2O_3) derivado das reações do borossilicato com o oxigênio ou CO presente na atmosfera.

As composições contendo BS + Si apresentaram uma excessiva perda de carbono entre $600-1200^{\circ}C$, indicando que o desempenho do borossilicato de sódio não foi suficiente para melhorar a resistência à oxidação das composições avaliadas.

Porém, a adição conjunta de Si, B_4C e BS parece ser a forma mais efetiva de prevenir a oxidação dos concretos contendo alto teor de carbono em uma maior faixa de temperatura de trabalho.

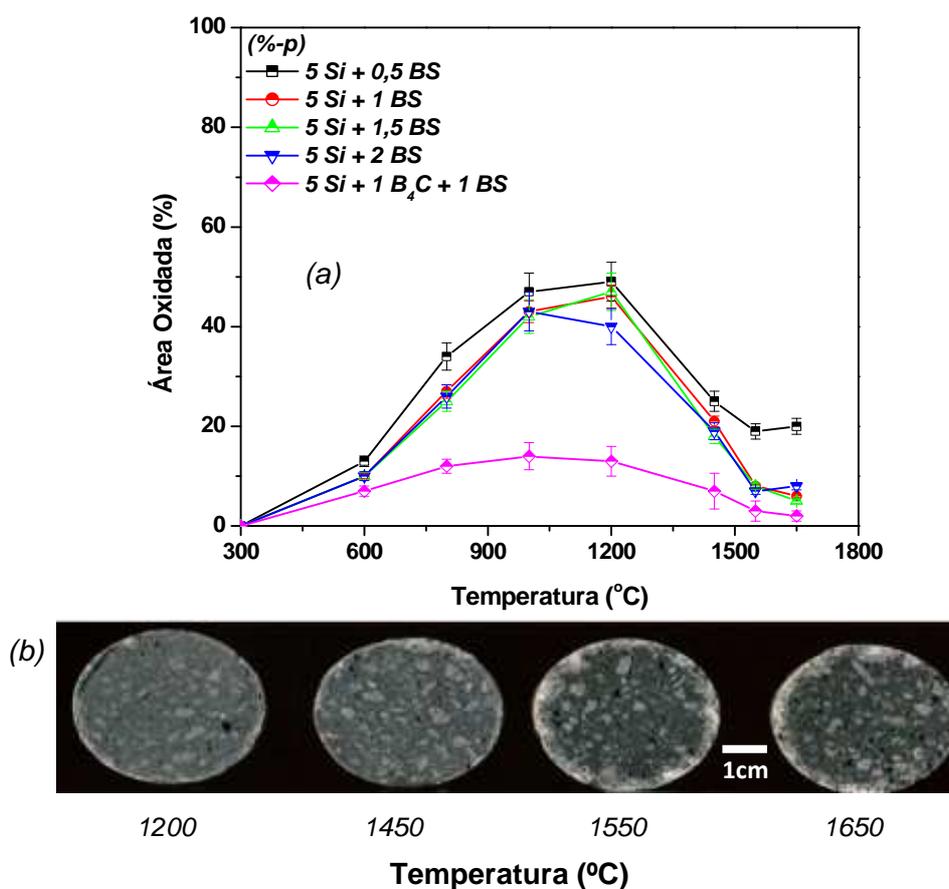


Figura 4.7 (a) Área oxidada dos concretos contendo Si e BS como antioxidantes e (b) imagens dos corpos de prova da composição contendo os três aditivos - Si, B₄C e BS.

A atuação combinada dos três antioxidantes estudados poderá ocasionar diversas transformações na microestrutura do material refratário. Além da formação de fase líquida que preenche os poros e forma uma camada densa na superfície oxidada do concreto (Fig. 4.8a), também foi possível verificar a oxidação do SiC na região de interface, com o arredondamento das partículas e formação de SiO₂ na superfície dos grãos desta fase (Fig. 4.8b). Já o interior não oxidado das amostras apresenta uma microestrutura com pequenas mudanças e as partículas de Si e carbono ainda foram facilmente identificadas (Fig. 4.8c).

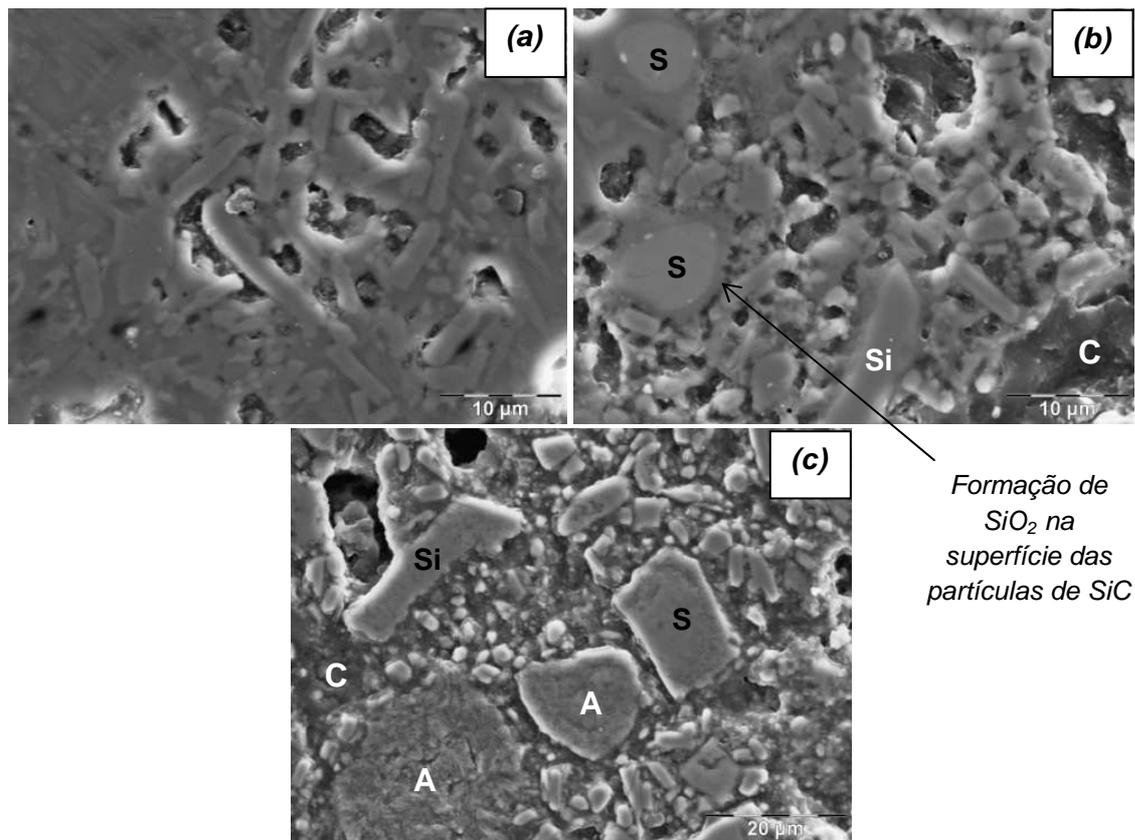


Figura 4.8 Micrografias obtidas por MEV (modo elétrons secundários) da amostra do concreto contendo 5 Si + 1 B₄C + 1 BS (%-p) tratado termicamente a 1200°C por 5 horas: (a) região oxidada, (b) interface entre região oxidada e não oxidada e (c) interior da amostra. (A = alumina, S = SiC, Si = silício, C = carbono).

4.1.3 Avaliações Complementares das Composições que Apresentaram Melhores Resultados nos Ensaio de Oxidação

Baseado nos resultados anteriormente apresentados, foram escolhidas duas composições para serem investigadas nas próximas etapas deste trabalho: a que contém apenas 2%-p de B₄C e aquela contendo os três antioxidantes estudados – 5 Si + 1 B₄C + 1 BS (%-p). Além das duas composições citadas, ainda foi avaliado um concreto sem antioxidante para efeito de comparação.

A evolução da porosidade aparente dos concretos, quando estes foram submetidos a diferentes temperaturas de queima, é apresentada na Fig. 4.9. Obviamente a maior oxidação das amostras que não continham antioxidantes resultou na obtenção de altos valores de porosidade e reduzida resistência mecânica deste material nas condições avaliadas (Fig. 4.10).

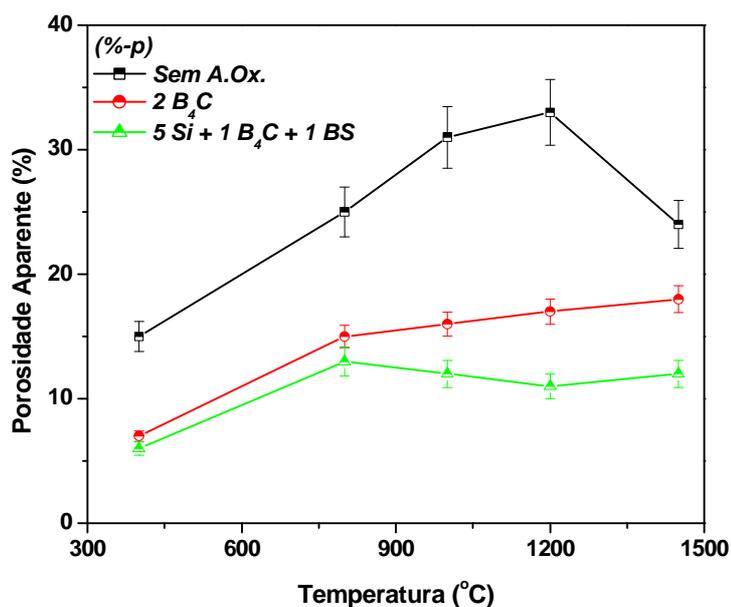


Figura 4.9 Evolução da porosidade aparente em função da temperatura dos concretos contendo 10%-p de C após queima em atmosfera oxidante.

No entanto, quando 2%-p de B₄C foi adicionado à composição do concreto verificou-se um contínuo aumento da porosidade aparente entre o intervalo de temperatura de 800°C – 1450°C. Este comportamento pode estar associado as seguintes possibilidades: (1) a saída de gases derivados da fase B₂O₃, que podem ser liberados em altas temperaturas (B₂O₃, BO₂ e BO) [12, 36], (2) a quantidade do antioxidante não ter sido suficiente para evitar toda a oxidação, e (3) granulometria não adequada e distribuição não homogênea do B₄C na estrutura do refratário. Entretanto, a possível volatilização dos gases compostos por boro não afetou diretamente a proteção ao carbono das amostras refratárias, como visto na Fig. 4.5. A atuação efetiva dos três antioxidantes Si, B₄C e BS promoveu a diminuição considerável da oxidação e da porosidade aparente do concreto avaliado.

Com o objetivo de avaliar a influência da atuação dos antioxidantes nas propriedades mecânicas dos concretos, os módulos de ruptura a frio e a quente destes materiais também foram determinados. O módulo de ruptura a frio dos materiais analisados não apresentaram mudanças significativas nas várias condições avaliadas (Fig. 4.10).

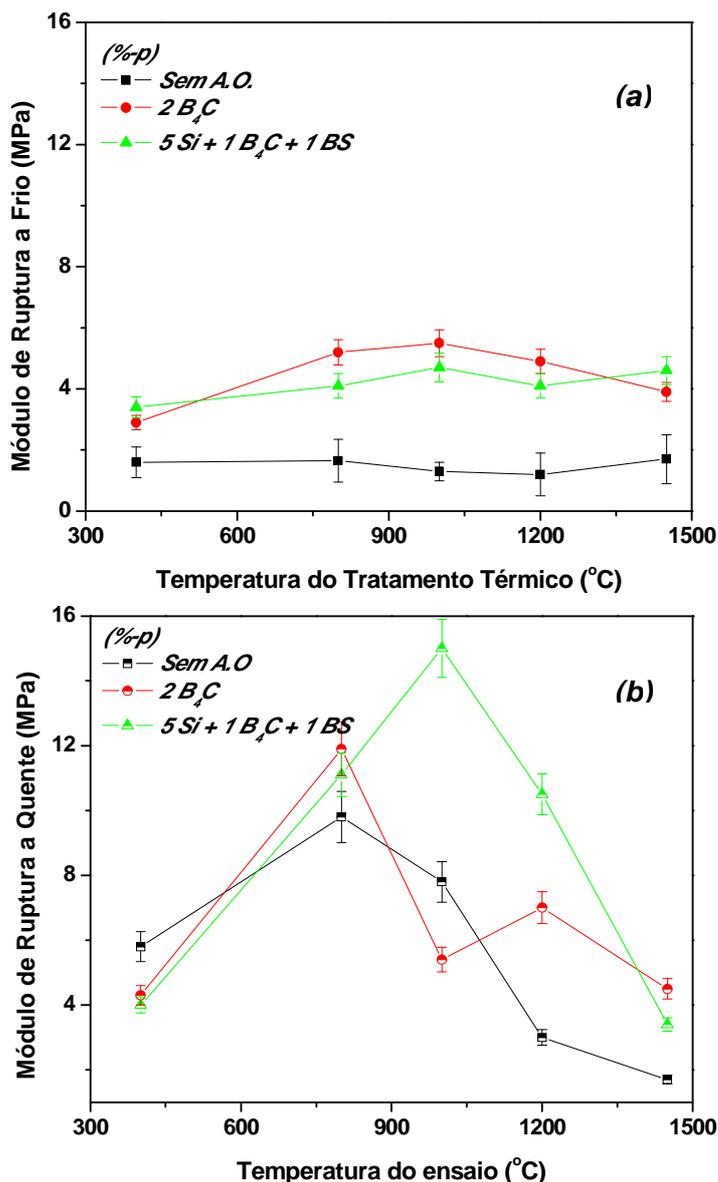


Figura 4.10 Efeito da adição de antioxidantes na resistência mecânica dos corpos de prova: (a) a frio e (b) a quente.

Porém, o comportamento da resistência mecânica em alta temperatura está associado as diversas transformações microestruturais decorrentes da interação entre as várias fases que constituem os concretos contendo carbono.

O concreto sem antioxidante tem sua resistência mecânica afetada pelo aumento da porosidade aparente devido a sua acentuada perda de carbono. Por outro lado, a diminuição significativa do módulo de ruptura a quente (HMOR) entre 800°C – 1000°C do concreto contendo B₄C é atribuída a formação da fase líquida - B₂O₃. Pois, com o aumento da temperatura além da presença de uma maior quantidade de líquido, a viscosidade desta fase também tende a diminuir e afetar a rigidez destes materiais.

Apesar de também possuir antioxidantes que continham boro, o concreto que apresentava a mistura de Si + B₄C + BS teve um melhor desempenho quando comparado com os demais. O módulo de ruptura a quente desta composição apresentou um aumento constante até 1000°C (15,5 MPa), porém acima desta temperatura houve a diminuição deste valor. A formação de fase líquida, decorrente da atuação dos aditivos a base de boro e também da presença de SiO₂ (formada a partir da oxidação do SiC) e da sua reação com as fases Al₂O₃ e CaO, gerando fases de baixo ponto de fusão, são os principais responsáveis pela queda da resistência mecânica deste concreto. Os resultados obtidos por meio da técnica de difração de raios X comprovaram a identificação de picos que correspondem a fase SiO₂ e o formato inicial da curva dos difratogramas indicou a presença de fase amorfa nas amostras avaliadas (resultados não apresentados aqui).

Todavia, a mistura de antioxidantes metálicos e não-metálicos parece ser a solução mais interessante do ponto de vista prático, pois não somente a resistência à oxidação aumenta consideravelmente, como também as demais propriedades testadas foram afetadas positivamente (diminuição da porosidade e maior resistência mecânica a quente e a frio quando comparado com os demais concretos avaliados).

Visando compreender com maiores detalhes o papel dos antioxidantes no comportamento geral dos concretos refratários contendo 10%-p de carbono, novos ajustes granulométricos das duas composições escolhidas (contendo

apenas 2%-p de B_4C e o total de 5 Si + 1 B_4C + 1 BS (%-p), que a partir deste momento serão mencionados no texto como concretos 10C e 10SBC, respectivamente) foram realizados, contabilizando desta vez os antioxidantes na distribuição granulométrica global das composições. Estes novos materiais, contendo agregados com tamanho máximo de partícula igual a 4,75 mm, foram avaliados utilizando-se diversas técnicas e os resultados coletados são apresentados a seguir.

4.2 Propriedades dos Concretos Contendo 10%-p de Carbono e Tamanho Máximo de Partículas Igual a 4,75 mm

4.2.1 Fluidez das Composições 10C e 10SBC

Vários esforços são realizados para garantir uma boa e correta dispersão das partículas das composições de concretos contendo alto teor de carbono ($> 4\%$ -p). Dependendo de sua cristalinidade e atividade superficial, as fontes de carbono apresentam diferentes comportamentos de molhabilidade e dispersão em meio aquoso. Considera-se que a baixa molhabilidade e dispersão do carbono em água está associada com a presença de poucos grupos funcionais hidrofílicos, como $-OH$ ou $-COOH$, em sua superfície [6,7]. Esta baixa energia superficial reduz drasticamente a necessidade das partículas de carbono reagirem ou serem molhadas por outros materiais como forma de minimizar a energia livre do sistema. O resultado disso é a dificuldade encontrada para se dispersar adequadamente estas partículas em meio aquoso, o que leva, na maioria dos casos, à segregação de uma camada de carbono na microestrutura final dos refratários e ao elevado consumo de água durante a etapa de preparação.

Assim, como esperado, as composições desenvolvidas neste trabalho (que contém 10%-p de C) apresentaram um maior consumo de água, quando comparadas com os concretos comerciais que possuem apenas 4 e 5%-p de C (ver Fig. 4.11). O maior teor de carbono contribuiu para que fosse necessário o

emprego de 5,4%-p e 5,7%-p de água na preparação dos concretos 10C e 10SBC, respectivamente. O emprego destes teores de água possibilitou a obtenção de valores de fluidez livre maiores que 50%, o qual permitiu a moldagem adequada dos corpos de prova.

Embora as fontes de carbono afetem negativamente as propriedades reológicas dos concretos, outras matérias-primas como microssilica, grãos ultra-finos e aditivos dispersantes reduzem o consumo de água e aumentam a fluidez. A distribuição do tamanho de partículas das composições desenvolvidas e seu bom empacotamento também influenciam positivamente as propriedades reológicas dos concretos.

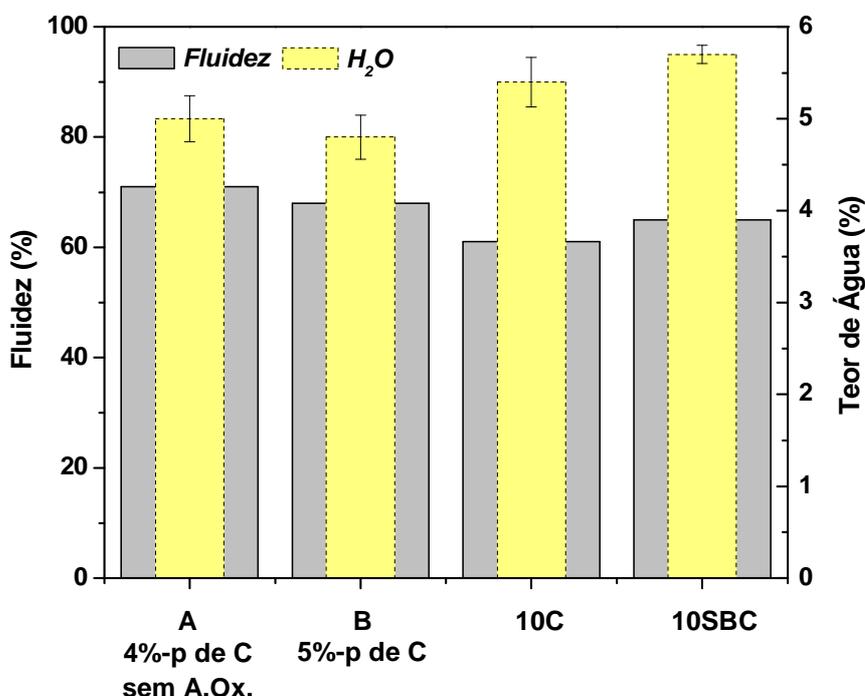


Figura 4.11 Fluidez e teor de água dos concretos comerciais (A e B) e das composições desenvolvidas neste trabalho (10C e 10SBC).

Contudo, os teores de água utilizados na preparação dos concretos 10C e 10SBC são menores do que o de alguns materiais avaliados e encontrados na literatura. Por exemplo, Rigaud et al. [103] estudaram refratários que continham até 8%-p de C e cujas adições de água variaram entre 5,0 e 11,0%-p para a preparação de tais materiais. Portanto, é esperado

que o emprego de 5,4 - 5,7%-p de água não afete demasiadamente as propriedades dos concretos 10C e 10SBC. Em nenhum momento da etapa de processamento foi verificada a segregação de carbono na superfície dos concretos.

Apesar do maior consumo de água, os valores de fluidez dos concretos 10C e 10SBC obtidos foram menores do que os concretos A e B (Fig. 4.11). Vários trabalhos da literatura relatam que alguns antioxidantes metálicos (como, por exemplo, Si que foi adicionado ao material 10SBC) podem ser atacados quando expostos em um meio alcalino como o encontrado nas suspensões dos concretos refratários (conforme citado anteriormente na seção 4.1.1) [7, 27, 28]. No entanto, acredita-se que este efeito não afetou consideravelmente o comportamento reológico do concreto 10SBC, pois esta composição apresentou valores similares do consumo de água e fluidez quando comparada com o refratário 10C, que possui somente B_4C como antioxidante.

4.2.2 Propriedades Termomecânicas

Após a definição do teor de água necessário para a preparação dos concretos, alguns corpos de prova foram moldados e suas propriedades determinadas após secagem a $150^{\circ}C$ e após queima a $1400^{\circ}C$ em atmosfera oxidante. Inicialmente, foi investigada a porosidade aparente dos concretos, conforme mostrado na Fig. 4.12. Embora tenha sido adicionado mais água às composições 10C e 10SBC durante o processamento destes materiais, a porosidade das amostras após secagem foi menor do que os concretos A e B.

Acredita-se que este desempenho esteja novamente associado ao bom ajuste granulométrico das partículas das composições desenvolvidas neste trabalho. Por outro lado, após a queima a $1400^{\circ}C$ os valores de porosidade das quatro composições avaliadas (entre 14-17%) são muito próximos dos dados reportados em outros trabalhos na literatura [1, 19, 23, 103]. Provavelmente, os maiores valores de porosidade dos concretos comerciais estão relacionados à

oxidação do carbono e desempenho dos antioxidantes em alta temperatura. Por exemplo, o material A, que não contém antioxidante, apresenta elevada porosidade a 1400°C, devido principalmente a maior oxidação do carbono.

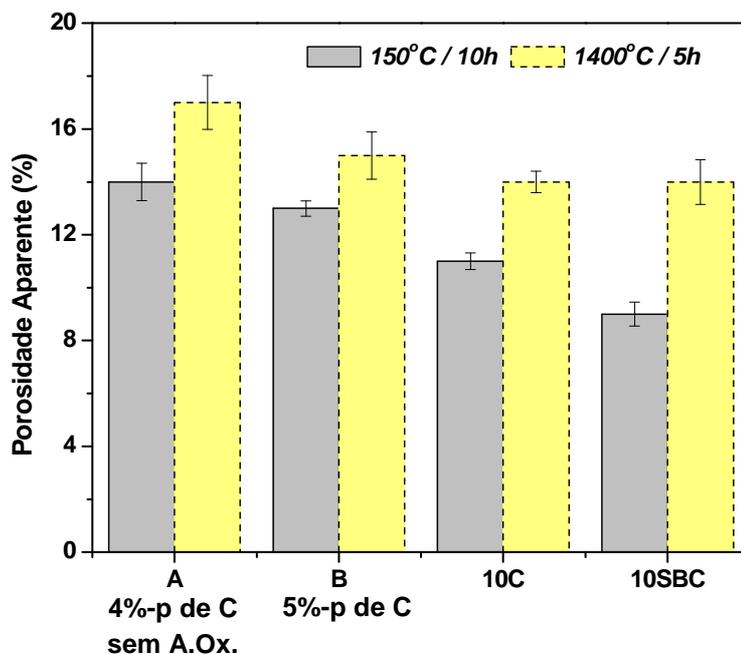


Figura 4.12 Porosidade aparente dos corpos de prova obtidos após secagem (150°C) e queima (1400°C).

Os resultados do módulo de ruptura a frio das amostras após secagem e queima são mostrados na Tabela 4.1. Não foi verificada nenhuma diferença significativa na resistência mecânica dos corpos de prova obtidos após secagem a 150°C. No entanto, quando os concretos comerciais foram submetidos a tratamentos térmicos a 1400°C a maior oxidação do carbono e, conseqüentemente, maior porosidade desenvolvida pelos concretos comerciais, ocasionou a redução dos valores de módulo de ruptura para estes materiais.

Os resultados de resistência mecânica confirmam a influência positiva do uso de antioxidantes. Além disso, estes aditivos também podem levar a formação de fases que aumentam a resistência mecânica dos refratários, como por exemplo, mulita, SiC *in situ*, etc. [34, 36, 48].

Tabela 4.1 Módulo de ruptura das amostras obtidas após secagem e após queima em atmosfera oxidante.

Materiais	Módulo de ruptura médio (MPa)	
	Após secagem a 150°C	Após queima a 1400°C
A	7 ± 1,2	5 ± 1,0
B	7 ± 0,9	8 ± 1,7
10C	6 ± 1,8	17 ± 2,1
10SBC	7 ± 0,4	16 ± 1,6

A atuação dos antioxidantes foi observada pela análise do perfil de oxidação dos corpos de prova após 10 ciclos térmicos entre a temperatura ambiente e 1000°C. Como mostrado na Fig. 4.13, os concretos A e B apresentaram uma camada superficial com acentuada oxidação do carbono.

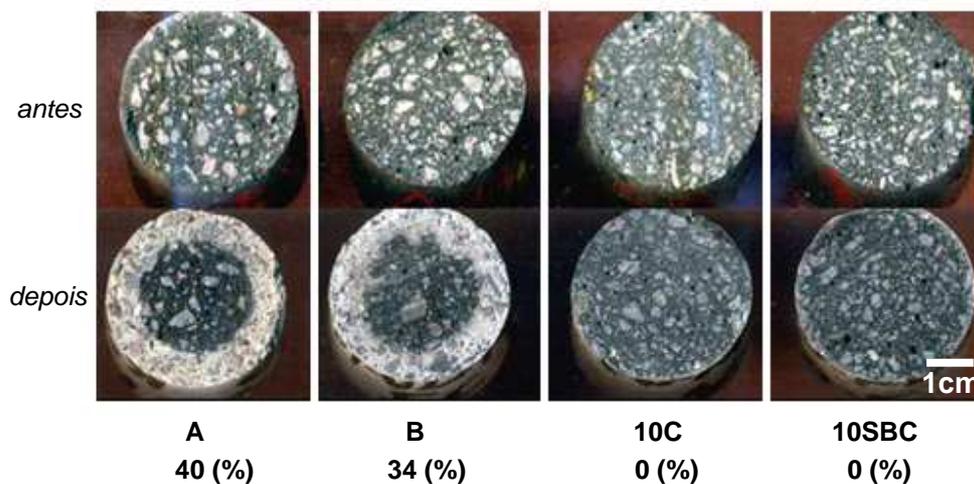


Figura 4.13 Área oxidada (%) das amostras dos concretos contendo carbono – antes e após os ensaios de choque térmico (10 ciclos).

A maior porosidade inicial destes materiais pode ter contribuído para a maior penetração de oxigênio e conseqüente oxidação do carbono da estrutura dos concretos. Adicionalmente, o uso de apenas 1%-p de B₄C no concreto B não foi suficiente para prevenir a saída de carbono. Por outro lado, as

composições 10C e 10SBC não apresentaram nenhuma área oxidada visível e este resultado foi atribuído, mais uma vez, a atuação dos antioxidantes e ao melhor empacotamento das partículas destes refratários.

Os antioxidantes atuam em diferentes temperaturas e possuem reatividades distintas quando em presença de CO(g) ou O₂(g). Os mecanismos de atuação do silício e dos compostos a base de boro em concretos contendo carbono já foram explicados com maiores detalhes nas seções 4.1.1 e 4.1.2.

Como os testes cíclicos de choque térmico foram realizados entre a temperatura ambiente e 1000°C, pode-se considerar que somente os antioxidantes a base de boro atuaram nesta faixa de temperatura. Porém, testes mais severos de choque térmico / oxidação, usando o método do *ribbon test*, foram usados para avaliar o desempenho dos refratários entre a temperatura ambiente e 1500°C.

Novamente, o efeito positivo da adição de antioxidantes pode ser observado nos corpos de prova obtidos após estes novos ensaios de choque térmico / oxidação (ver Fig. 4.14).

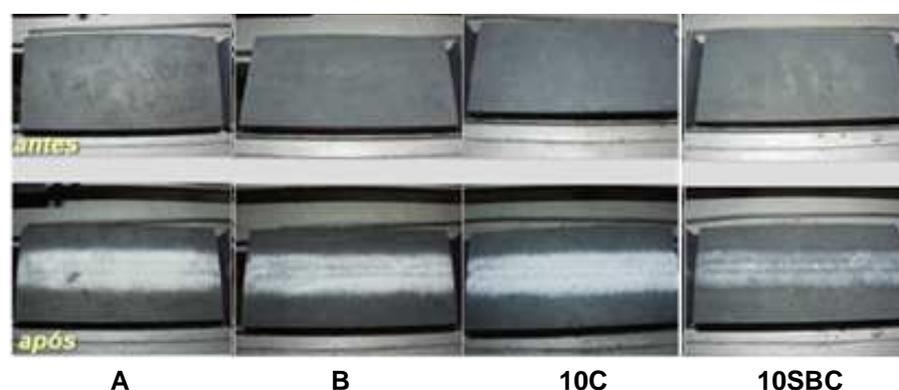


Figura 4.14 Imagens dos corpos de prova antes e após dos ensaios de choque térmico (*Ribbon test*).

O concreto 10SBC mostrou uma melhor resistência à oxidação quando em contato com a chama do maçarico. Após análise visual da superfície das amostras, observou-se que todas as composições apresentaram uma boa resistência ao *spalling* térmico e não foi encontrada trinca ou microtrincas superficiais. O uso combinado dos antioxidantes metálico e não metálicos

ajudou a manter a integridade da microestrutura da composição refratária formulada, proporcionando alta resistência mecânica e à oxidação.

Todos os resultados coletados até aqui indicaram que as composições contendo alto teor de carbono (10%-p) e aditivos antioxidantes tiveram um melhor desempenho termomecânico.

4.2.2.1 Módulo Elástico e Simulação Termodinâmica

A maior parte das evoluções microestruturais (densificação, mudanças de fase, cristalização, etc.) e do aparecimento de defeitos (microtrincamento, formação de poros, etc.) nos materiais sólidos resultam na variação efetiva do módulo de Young (E). Conseqüentemente, as medidas de E em função da temperatura podem ser usadas para monitorar o comportamento termomecânico dos concretos refratários.

O módulo de Young ou módulo elástico é um parâmetro que permite avaliar a rigidez de um material sólido. A diferença na magnitude de E dos metais, cerâmicas e polímeros é conseqüência dos diferentes tipos de ligação atômica existentes nestes três tipos de materiais. Além disso, com o aumento da temperatura, o módulo de Young tende a diminuir, com exceção para o caso de alguns elastômeros [104]. Do ponto de vista científico, as constantes elásticas podem ser interpretadas como derivadas de segunda ordem de potenciais interatômicos, o que significa que elas fornecem informações sobre a resistência ou força das ligações atômicas do material. No caso de materiais multifásicos, como os concretos refratários, as constantes elásticas são sensíveis às mudanças de fases e modificações na microestrutura [105].

Os valores de E podem ser investigados a partir de ensaios estáticos ou dinâmicos, sendo que estes últimos possuem a vantagem de conservar a integridade dos corpos de prova após as suas medidas. O método de ultrassom com reflexão à 10 MHz é usado normalmente para medir o módulo de elasticidade dos materiais heterogêneos, sendo considerado simples e de resultados precisos. Porém, no caso dos materiais multifásicos, a forte

atenuação das ondas acústicas devido à presença de múltiplas fases heterogêneas não permite obter medidas de boa qualidade. Para os concretos refratários faz-se necessário a adoção de uma configuração do tipo “barra longa” a uma frequência de propagação de ondas da ordem de aproximadamente 150 KHz [96, 97].

O principal interesse da técnica da barra longa é permitir acompanhar em tempo real a evolução do módulo de Young em função da temperatura [106, 107]. Sendo assim, o objetivo da realização destes ensaios foi avaliar a evolução do módulo elástico e os efeitos colaterais da geração de trincas e defeitos na microestrutura de concretos refratários contendo carbono.

Os resultados de E de amostras dos concretos 10C e 10SBC coletados ao longo de dois ciclos térmicos, até a temperatura de 1500°C e em atmosfera oxidante são apresentados na Fig. 4.15.

As curvas geradas nestes experimentos descrevem o comportamento de um ciclo de histerese, que é característico dos mecanismos de fechamento e abertura de microtrincas, no aquecimento e resfriamento de materiais que contenham grãos grosseiros [108]. No caso de amostras que ainda não foram queimadas, a geração de defeitos e de porosidade ocorre durante a própria preparação do concreto e por isso foram verificados baixos valores do módulo elástico a temperatura ambiente (18 – 26 GPa). Nas seções a seguir são apresentadas e discutidas quais as transformações que influenciam os valores de E .

4.2.2.1.1 Decomposição das Fases Hidratadas – Região I (Temperatura Ambiente até 500°C)

Acredita-se que a queda do valor inicial de E entre a temperatura ambiente até 500°C, no primeiro ciclo de aquecimento, seja decorrente da perda de água ligada ainda contida nas amostras dos concretos, a qual está associada à formação de fases hidratadas decorrentes da presença do cimento de aluminato de cálcio [7].

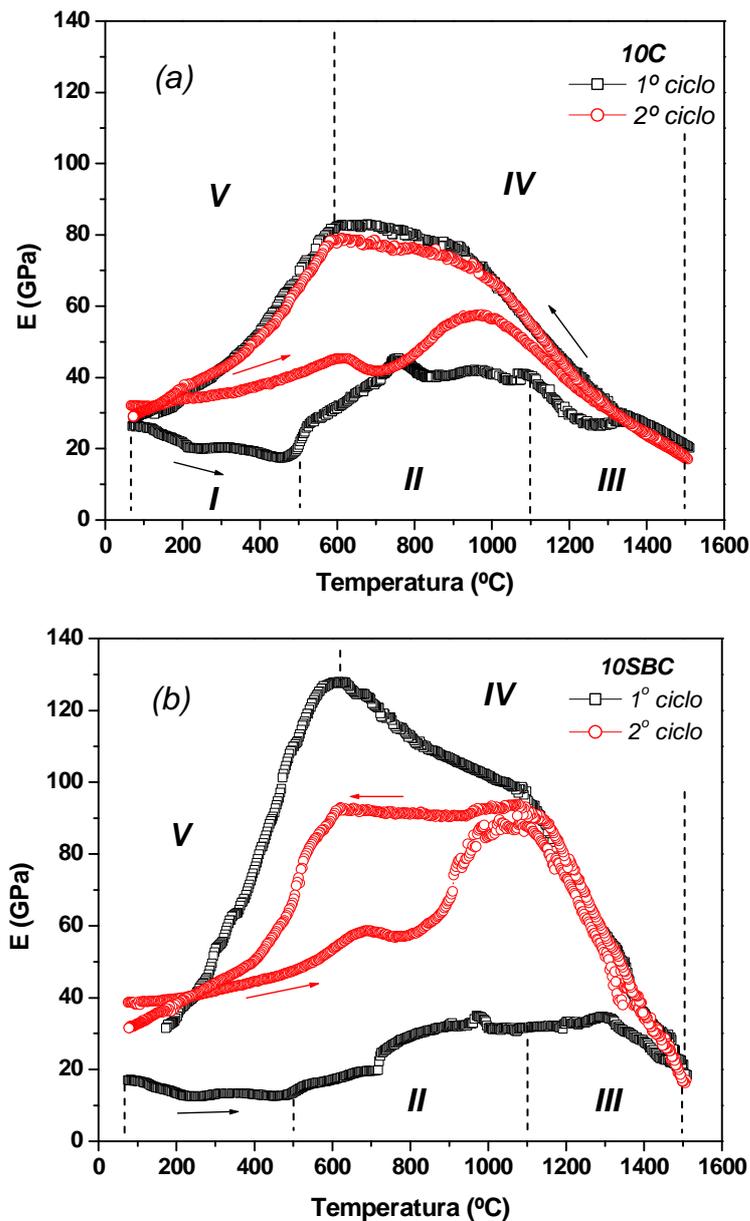


Figura 4.15 Evolução do módulo elástico em função da temperatura sob atmosfera oxidante: (a) 10C e (b) 10SBC para amostras obtidas após cura e secagem.

A remoção da água contida na estrutura das amostras gera vazios (poros) nos concretos, os quais provocam a queda dos valores de E até aproximadamente 500°C. Além disso, durante a preparação dos corpos de prova da composição 10SBC um maior teor de água foi requerido (5,7 %-p), quando comparado com o 10C (5,4%-p). Assim, acredita-se que os baixos valores de E do 10SBC, obtidos entre a temperatura ambiente e 500°C, estão

relacionados com a maior demanda de água utilizada na etapa de processamento e, conseqüentemente, com a maior porosidade desenvolvida na estrutura destas amostras no início do aquecimento.

As amostras avaliadas em atmosfera inerte (resultados não mostrados aqui) também apresentaram a queda dos valores de E nesta mesma faixa de temperatura, o que comprova que este comportamento está relacionado com as propriedades físicas das amostras e ocorrerá independente dos gases presentes no ambiente a que estes concretos são expostos.

4.2.2.1.2 Atuação dos Antioxidantes e Início da Oxidação do Carbono – Região II (de 500°C até 1100°C)

Acima de 500°C o comportamento do módulo elástico será influenciado diretamente pela atuação dos antioxidantes e pela oxidação do carbono. Si, B_4C e borosilicato de sódio atuam em diferentes faixas de temperatura e afetam o comportamento dos concretos refratários de maneiras distintas. Sabe-se que não há um antioxidante eficaz para todas as composições refratárias e situações. Porém, de acordo com os resultados apresentados anteriormente, a mistura de antioxidantes metálicos e não-metálicos são as mais efetivas.

O concreto 10C contém apenas o antioxidante B_4C em sua composição e como discutido nas seções anteriores, a ação deste aditivo favorece a formação de uma fase líquida na superfície do refratário que atua na prevenção da oxidação do carbono. Desta forma, o acentuado aumento de E entre 500°C e 750°C (Fig. 4.15a - primeiro ciclo térmico - curva na cor preta) é atribuído a diminuição de defeitos, devido ao preenchimento dos poros pela fase líquida. Esta observação está de acordo com os resultados de porosidade aparente das amostras do concreto 10C analisadas após queima conforme apresentado mais adiante na seção 4.2.2.1.3.

Os resultados da análise termogravimétrica do B_4C em presença de ar (Fig. 4.16a), confirmam que a partir de 500°C ocorre o aumento da massa inicial deste carbetto, indicando o início da reação para a formação de B_2O_3 na superfície das partículas do B_4C .

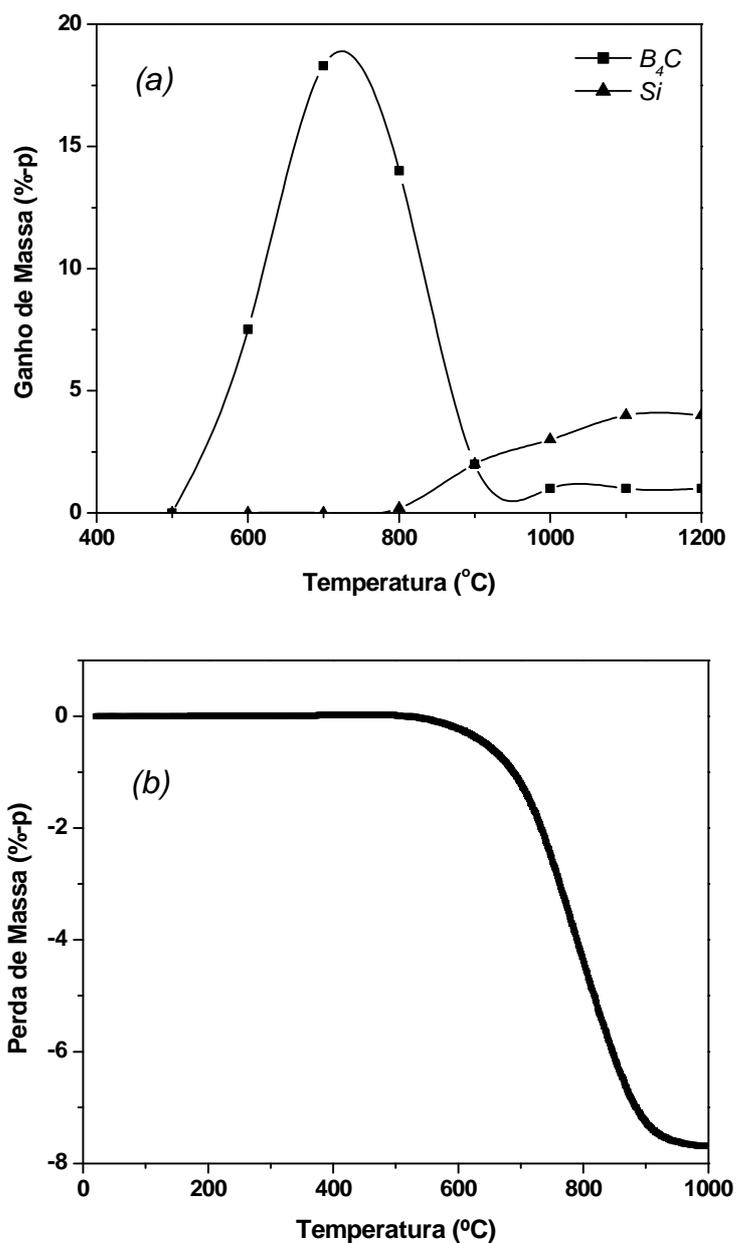


Figura 4.16 (a) Ganho de massa do B_4C e silício e (b) perda de massa da mistura de pós das fontes de carbono utilizadas nos concretos estudados (coque, piche e negro de fumo) em função da temperatura.

O ganho de massa atinge o seu máximo na temperatura de 700°C e corresponde ao valor de 18,3%-p. No entanto, em temperaturas mais elevadas a diminuição do ganho de massa pode estar associada à volatilização parcial do B_2O_3 e à oxidação do C(s) (Eq. 4.10) gerado na oxidação inicial do B_4C .



Com o uso do programa FactSage[®] foram elaborados alguns diagramas de equilíbrio, os quais apresentam as mudanças de fases do B₄C e do Si em função da temperatura e da pressão parcial de oxigênio (Fig. 4.17).

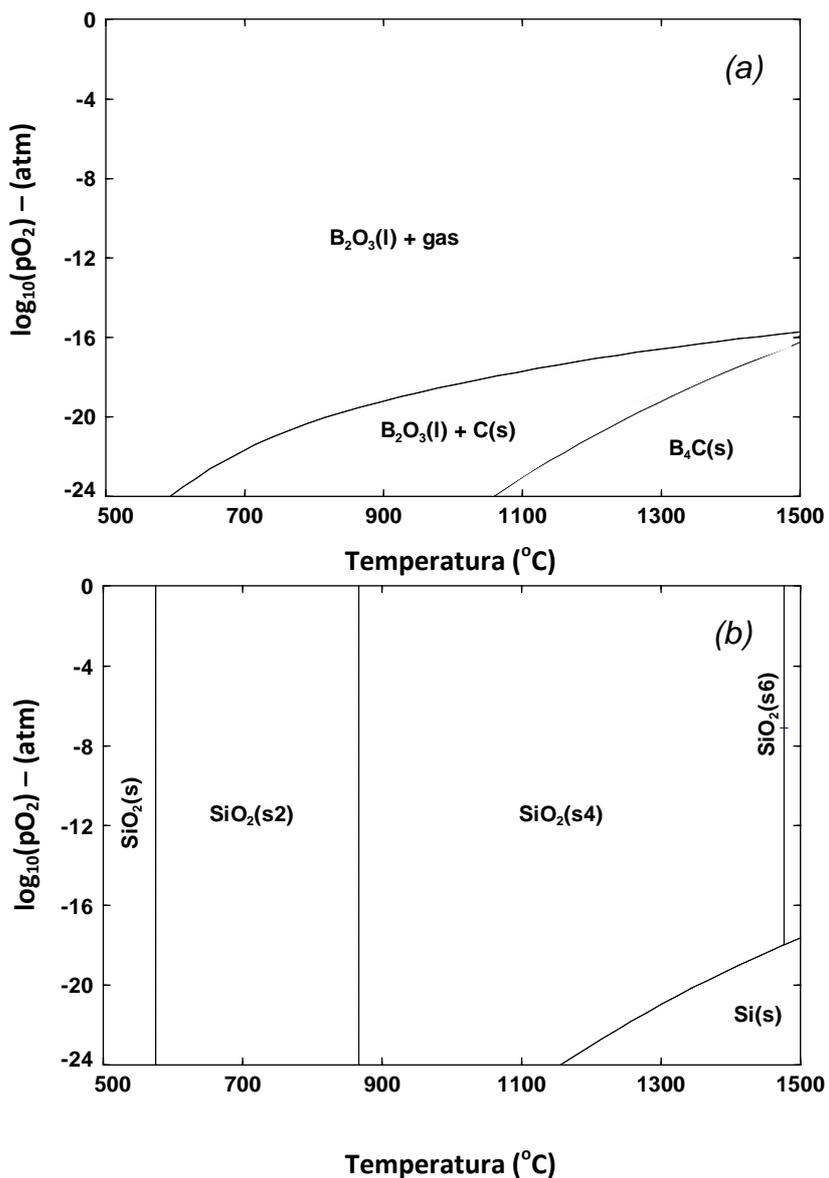


Figura 4.17 Diagramas da evolução do (a) B₄C e (b) Si em função da temperatura e da pressão parcial de oxigênio.

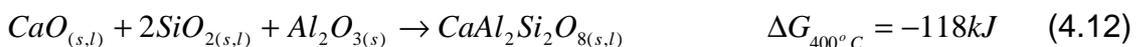
No equilíbrio termodinâmico quanto maior o teor de oxigênio presente na atmosfera de queima, maior é a possibilidade do C secundário (proveniente

do B_4C inicial) sofrer oxidação e gerar CO e CO_2 como produtos gasosos (Fig. 4.17a). Os cálculos ainda apontam que as principais fases gasosas geradas a partir do $B_2O_3(l)$ são: B_2O_3 , BO_2 e BO . Porém, os gases contendo boro correspondem a uma pequena fração do total de gás formado (por exemplo, cerca de 0,2 atm na temperatura de $1100^\circ C$).

Assim, pode-se afirmar que o B_4C atua eficazmente como antioxidante mesmo em temperaturas elevadas (acima de $1000^\circ C$), mas seu desempenho é fortemente afetado pela presença de oxigênio e CO contidos na atmosfera [16]. Por outro lado, a mistura das fontes de carbono (coque, piche e negro de fumo) utilizadas nos concretos estudados começa a sofrer oxidação a aproximadamente $500^\circ C$ (Fig. 4.16b). A saída do carbono da estrutura do refratário aumenta a quantidade de $CO(g)$ no ambiente, acelerando a formação de B_2O_3 .

Outra possível transformação que pode afetar os valores de E ao longo do primeiro ciclo de aquecimento é a formação de $(Al_2O_3)_2(B_2O_3)$, entre as temperaturas de $400 - 1200^\circ C$, conforme previsto pelas simulações (Fig. 4.18). Estes cálculos ainda mostram que, nesta mesma faixa de temperatura, existe a possibilidade de haver a oxidação do SiC (Eq. 4.11 e Fig. 4.18a, passando de 20 para 18%-p deste componente) e a formação da fase $CaAl_2Si_2O_8$ (anortita - Eq. 4.12) na composição do concreto 10C.

Do ponto de vista termodinâmico, a $400^\circ C$ a oxidação do SiC e o surgimento da fase anortita já apresentam um balanço de energia favorável (ΔG negativo) e podem ocorrer quando é atingida a condição de equilíbrio. No entanto, outros fatores como a cinética da reação e a própria distribuição espacial dos materiais na estrutura do concreto podem inibir a ocorrência de tais transformações na prática, a tão baixa temperatura e curto intervalo de tempo.



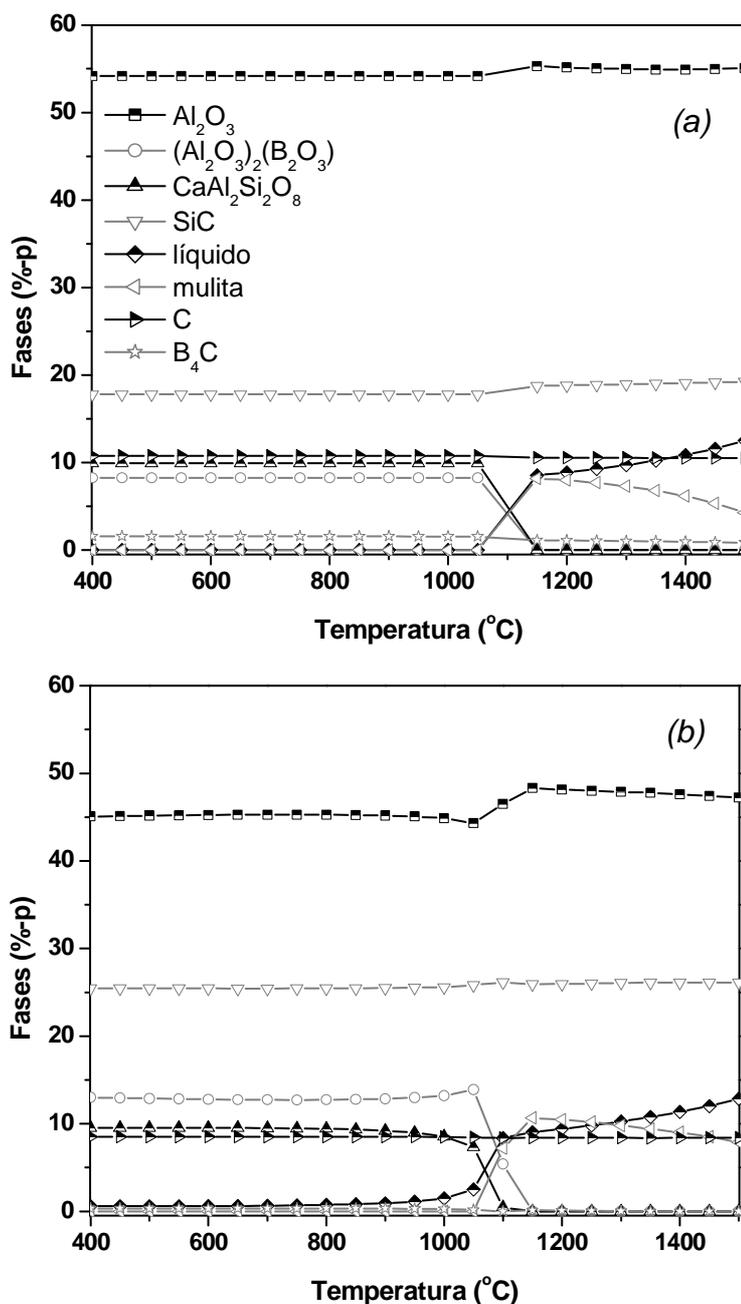


Figura 4.18 Evolução das fases previstas termodinamicamente em função da temperatura para o concreto (a) 10C e (b) 10SBC em atmosfera oxidante.

Termodinamicamente a reação do CO com o SiC pode se completar mesmo a baixas temperaturas, como pode ser observado nas Fig. 4.18a e 4.18b. Foi também verificado nos cálculos que os teores de carbono e SiC permaneceram constantes ao longo de toda a faixa de temperatura investigada (400°C – 1500°C, Fig. 4.18) e o decréscimo do valor inicial de SiC (passando de 20 para 18%-p), comprova que o teor de oxigênio adicionado ao sistema é

consumido primeiramente na reação de oxidação do B_4C e do carbono. Posteriormente, o CO gerado nestas transformações pode ainda reagir com o carbeta de silício, levando ao surgimento de SiO_2 e C.

O valor do ΔG da Eq. 4.11 a $400^\circ C$ ($\Delta G = -378 \text{ kJ}$) é maior do que o da Eq. 4.12, comprovando que interação entre SiC e CO é a mais favorável do ponto de vista termodinâmico. O SiO_2 gerado poderá reagir com o CaO proveniente do cimento de aluminato de cálcio e com o Al_2O_3 do refratário dando origem a fase anortita, em temperaturas superiores.

As únicas reações previstas entre $400 - 1200^\circ C$, na estrutura do concreto 10C, são: oxidação do SiC e do B_4C e formação de anortita. As análises de difração de raios X confirmam o aparecimento da fase $(Al_2O_3)_2(B_2O_3)$ nos corpos de prova submetidos a tratamentos térmicos a $1200^\circ C$ (Fig. 4.19). No entanto, em nenhuma das amostras foi identificada a fase anortita.

Assim, acredita-se que a formação da fase B_2O_3 ($T_{\text{fusão}} = 450^\circ C$), sua fusão com o preenchimento dos poros pelo líquido gerado e a sua reação com a alumina, são os principais mecanismos que explicam o aumento do módulo de Young do concreto 10C entre 500 e $750^\circ C$.

O concreto 10SBC apresenta o aumento contínuo do módulo elástico entre $450^\circ C$ e $1300^\circ C$, devido a atuação combinada dos três antioxidantes adicionados - carbeta de boro, borossilicato de sódio e silício. Por ser um antioxidante a base de boro, o borossilicato de sódio deve atuar de maneira semelhante ao B_4C e uma maior quantidade de B_2O_3 deve ser produzida entre 450 e $750^\circ C$.

Nota-se também que, de acordo com os cálculos termodinâmicos uma maior quantidade de $(Al_2O_3)_2(B_2O_3)$ e SiC poderá estar presente na composição 10SBC (Fig. 4.18b). O aumento do teor de SiC, passando de 20%-p para 26%-p, é previsto pela interação entre o Si e o carbono depositado na superfície e poros do concreto (Eq. 4.13), em virtude das reações de oxidação do SiC (contido inicialmente na composição) e do B_4C .



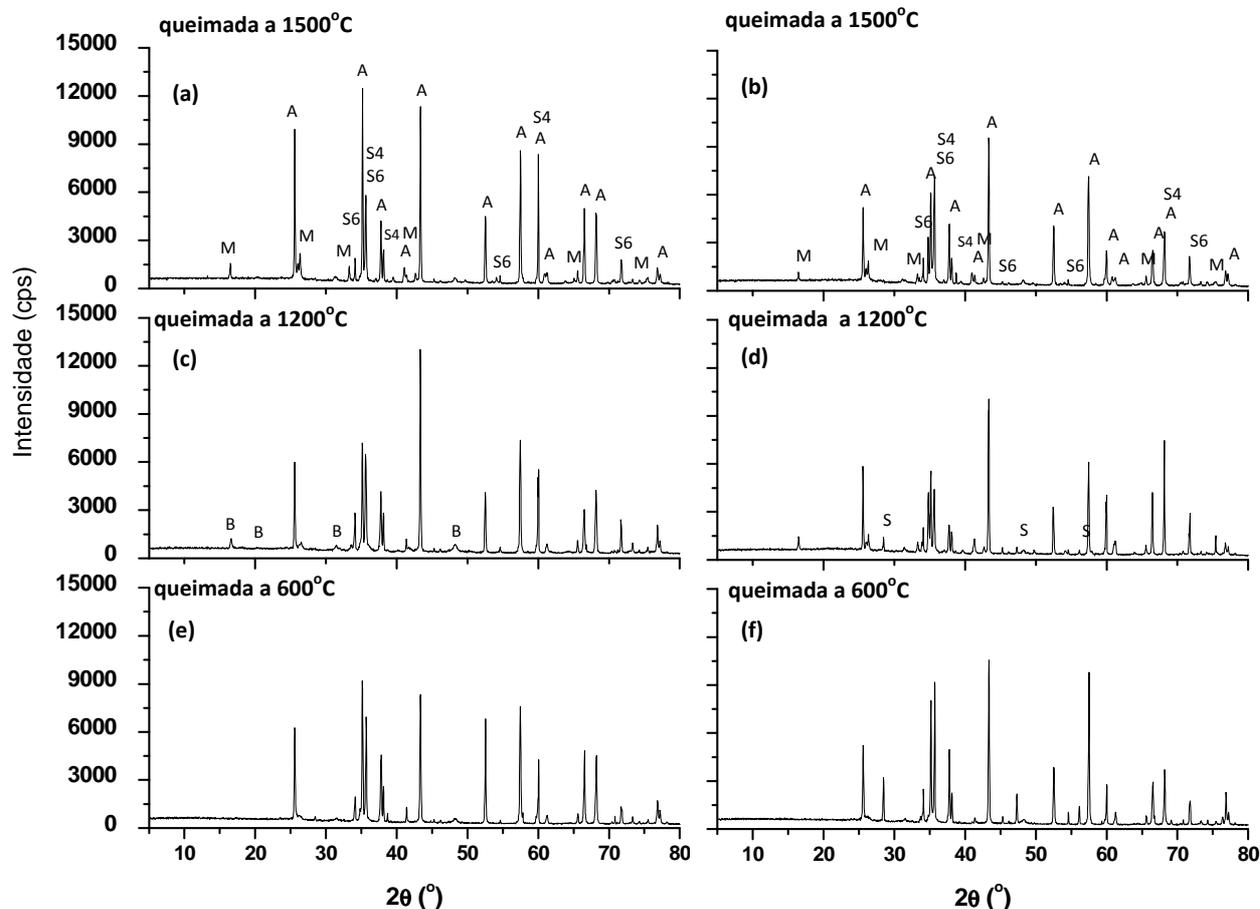


Figura 4.19 Difratoograma das amostras 10C (a, c, e) e 10SBC (b, d, f) queimadas em atmosfera oxidante. B = $(\text{Al}_2\text{O}_3)_2(\text{B}_2\text{O}_3)$, A = alumina, S6 = SiC 6H, S4 = SiC 4H, S = silício e M = mulita.

No entanto, os resultados de difração de raios X não confirmaram a presença das fases $(\text{Al}_2\text{O}_3)_2(\text{B}_2\text{O}_3)$ e anortita no material 10SBC em nenhuma das temperaturas avaliadas e o Si ainda estava presente no concreto até a temperatura de 1200°C . Possivelmente, a fase líquida B_2O_3 formada na superfície dos corpos de prova, além de proteger o carbono também inibiu a oxidação do silício, prolongando a presença deste aditivo na composição do concreto, mesmo em temperaturas elevadas como 1200°C . O diagrama mostrado na Fig. 4.17b também confirma que quando o Si é exposto a um ambiente com baixa pressão parcial de O_2 (condição que pode ser encontrada

no interior das amostras do refratário) este material pode continuar presente sem sofrer oxidação mesmo quando exposto a altas temperaturas.

Quando avaliado isoladamente, o Si pode reagir com o $O_2(g)$ ou $CO(g)$ do ar a partir de $800^\circ C$, conforme observado no resultado do ensaio de termogravimetria deste antioxidante (Fig. 4.16a). Assim, o aumento de E entre $800^\circ C$ e $1350^\circ C$ também pode estar relacionado com a formação de SiO_2 no concreto 10SBC, decorrente da oxidação do silício.

Dados experimentais apresentados na literatura afirmam haver a possibilidade do Si reagir com o C para formar SiC a partir de $1100^\circ C$ (Eq. 4.13) [16]. Porém, os cálculos termodinâmicos demonstram que até mesmo na temperatura de $400^\circ C$ já é possível ocorrer esta transformação, pois a energia livre de Gibbs de tal reação é menor do que zero. Entretanto, durante ensaios práticos a cinética da reação e o contato físico entre as fases envolvidas afetarão a velocidade e a ocorrência de tal transformação. Assim, nem todo Si é oxidado ou reage com C até $1200^\circ C$ e esta fase ainda é identificada na composição do concreto 10SBC, como mostrado na Fig. 4.19d.

O SiC formado *in-situ* na estrutura do concreto atua diretamente na prevenção da oxidação do carbono e no aumento da resistência mecânica dos refratários. No entanto, acima de $1200^\circ C$ a oxidação do Si e do SiC também contribuem para o aumento de SiO_2 e de fases líquidas na microestrutura do concreto 10SBC. A diminuição da intensidade ou desaparecimento dos picos das fases Si e SiC no difratograma da amostra 10SBC queimada a $1500^\circ C$ (Fig. 4.19b) indica que estas fases sofreram oxidação nesta temperatura avaliada.

Portanto, o desempenho do concreto 10SBC e sua resistência mecânica durante o primeiro aquecimento deste material é muito dependente das reações envolvendo os antioxidantes utilizados.

4.2.2.1.3 Diminuição da Viscosidade da Fase Líquida e Formação de Mulita – Região III (de 1100°C até 1500°C)

De acordo com as previsões termodinâmicas, acima de 1100°C é favorecido o surgimento da fase líquida decorrente da reação entre CaO, Al₂O₃ e SiO₂ e do (Al₂O₃)₂(B₂O₃) – Fig. 4.18. Com o aumento da temperatura ainda pode ocorrer a diminuição da viscosidade deste líquido, a volatilização parcial do B₂O₃ e a oxidação do carbono presente nos refratários 10C e 10SBC. Estas possíveis transformações contribuem para o novo decaimento do módulo elástico em elevadas temperaturas. Além disso, a formação de mulita também pode ocasionar a queda de E acima de 1300°C, pois esta fase apresenta variação volumétrica em sua formação e com isso, novos defeitos podem ser gerados na microestrutura do concreto. No entanto, novas investigações ainda são necessárias para melhor entender o papel da mulita na evolução de E em alta temperatura, principalmente pelo fato de poder ocorrer na forma acicular ou globular.

O líquido formado na microestrutura dos concretos refratários acima de 1200°C poderá preencher parcialmente os interstícios entre as partículas do sólido e, com isso, a rigidez do concreto será afetada.

Os cálculos termodinâmicos além de fornecer dados sobre a composição total dos concretos refratários em altas temperaturas, também permitem prever a fração molar de cada um dos óxidos que compõem a fase líquida formada nestes materiais. A Tabela 4.2 mostra as frações molares dos componentes do líquido (em termos de óxidos) gerado nas amostras 10C e 10SBC em diversas temperaturas.

A partir da composição do líquido foi possível estimar qual o valor da viscosidade desta fase, utilizando o modelo modificado de Urbain [109]:

$$\eta = AT \exp\left(\frac{1000B}{T}\right) \quad (4.14)$$

onde η é a viscosidade em Poise, T é a temperatura em Kelvin, A e B são constantes dependentes da composição do líquido.

Tabela 4.2 Fração molar dos constituintes da fase líquida (em termos de óxidos) presente nos concretos 10C e 10SBC.

Temperatura (°C)	10C – fração molar				10SBC – fração molar			
	1350	1400	1450	1500	1350	1400	1450	1500
Al_2O_3	0,35	0,37	0,38	0,40	0,33	0,35	0,36	0,38
SiO_2	0,16	0,15	0,15	0,14	0,20	0,20	0,20	0,20
CaO	0,26	0,25	0,24	0,23	0,25	0,23	0,21	0,20
B_2O_3	0,23	0,23	0,23	0,23	0,19	0,19	0,19	0,18
Na_2O	-	-	-	-	0,01	0,01	0,01	0,01
$NaAlO_2$	-	-	-	-	0,02	0,02	0,02	0,02
$NaBO_2$	-	-	-	-	0,00	0,00	0,01	0,01

A e B da Eq. 4.14 estão relacionados pela seguinte expressão:

$$\ln(A) = -0.2812B - 11.8279 \quad (4.15)$$

O valor de B é uma função da fração molar de SiO_2 (N) e de β que corresponde a:

$$\beta = \frac{[CaO] + [MgO] + [Na_2O] + [K_2O] + [FeO] + [TiO_2]}{[CaO] + [Al_2O_3] + [MgO] + [Na_2O] + [K_2O] + [FeO] + [TiO_2]} \quad (4.16)$$

A constante B é calculada pelas seguintes equações:

$$B = B_0 + B_1N + B_2N^2 + B_3N^3 \quad (4.17)$$

$$B_0 = 13.8 + 39.9355\beta - 44.04\beta^2 \quad (4.18)$$

$$B_1 = 30.481 - 117.1505\beta + 129.9978\beta^2 \quad (4.19)$$

$$B_2 = -40.9429 + 234.0486\beta - 300.04\beta^2 \quad (4.20)$$

$$B_3 = 60.7619 - 153.9276\beta + 211.1616\beta^2 \quad (4.21)$$

Este método assume que todos os óxidos da Eq. 4.16 alteram a viscosidade do líquido da mesma forma. No entanto, o B_2O_3 , que é um dos principais óxidos presentes no líquido dos refratários avaliados, não é contabilizado neste modelo. Assim, os dados gerados no cálculo da viscosidade do líquido correspondem a uma aproximação do comportamento geral desta fase.

A Fig. 4.20 apresenta os resultados da viscosidade da fase líquida contida nos concretos em função do aumento da temperatura e os valores encontrados variam de 1 a 3,8 $Pa.s^{-1}$ entre 1350 e 1500°C.

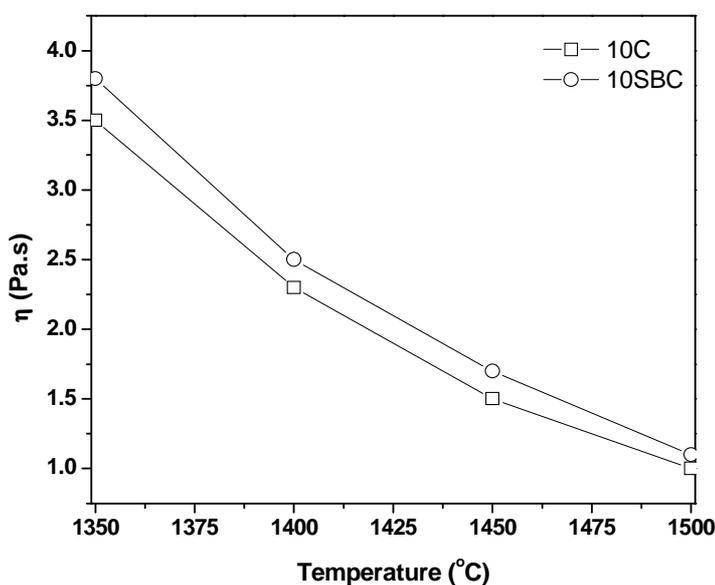


Figura 4.20 Viscosidade da fase líquida formada nas composições dos concretos 10C e 10SBC em função da temperatura.

A viscosidade do líquido presente na composição 10SBC é um pouco maior do que o do 10C, devido principalmente a maior quantidade de SiO_2 disponível, gerada pela oxidação do Si e SiC. A presença de SiO_2 altera a

viscosidade do líquido, pois os íons Si^{4+} e B^{2+} têm a característica de serem formadores de rede [109, 110]. A diminuição da viscosidade da fase líquida dos refratários com o aumento da temperatura será um dos mecanismos responsáveis pela redução do módulo de Young acima de 1350°C .

Por outro lado, o mecanismo de transporte predominante na formação da mulita é a difusão da sílica (proveniente da microsílica inicial e também da oxidação parcial do Si e SiC), através da fase líquida, para as proximidades dos grãos de alumina. A difusão de Al_2O_3 , por ser muito menor, pode ser ignorada [111]. A formação de mulita, fase de menor densidade, pode promover a expansão volumétrica do sólido, auxiliada pelo aumento no volume de poros entre os grãos de alumina, distanciados pela presença de mulita intergranular.

Os resultados de difração de raios X confirmam o aparecimento de mulita nas amostras 10C e 10SBC queimadas a 1200°C e 1500°C (Fig. 4.19). Como citado anteriormente investigações mais detalhadas ainda são necessárias para definir o papel da mulita em presença de fase líquida, no comportamento do módulo elástico dos concretos contendo carbono.

Além disso, a atuação dos antioxidantes torna-se menos efetiva em temperaturas elevadas e assim, também é esperado que parte do carbono seja oxidado, levando ao aumento na quantidade de poros na microestrutura dos refratários. Este efeito foi comprovado na análise dos concretos após queima em atmosfera oxidante entre 400 e 1500°C . Nesta faixa de temperatura houve o aumento da quantidade de poros e defeitos nestes materiais gerados principalmente devido a eliminação da água ligada, decomposição das fases hidratadas (entre a temperatura ambiente e 500°C) e oxidação do carbono com o aumento da temperatura (Fig. 4.21). A quantidade de vazios e defeitos contribui efetivamente para a diminuição dos valores de E em elevadas temperaturas.

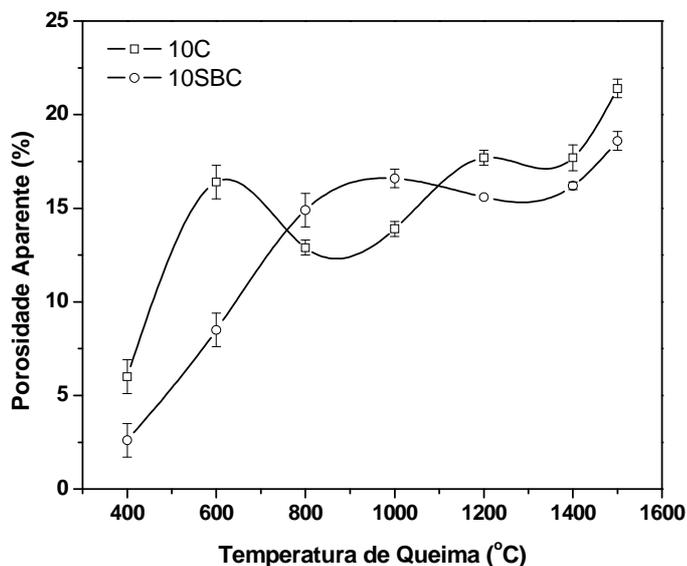


Figura 4.21 Porosidade aparente das amostras dos concretos 10C e 10SBC após queima em diversas temperaturas em atmosfera oxidante.

4.2.2.1.4 Aumento da Viscosidade do Líquido – Região IV (de 1500°C até 600°C)

Com o início do resfriamento, há um considerável aumento do módulo elástico até aproximadamente 600°C (Fig. 4.15) para as duas composições avaliadas. Este efeito ocorre devido principalmente ao aumento da viscosidade da fase líquida e aos mecanismos de contato e fricção entre as partículas sólidas, o que resulta na maior rigidez do sólido em função da diminuição da temperatura [106].

No primeiro ciclo de resfriamento a trajetória da curva de E é diferente do comportamento observado no aquecimento das amostras do 10C e 10SBC. Isto pode ser explicado pelas transformações sofridas pelos concretos e pela diferença entre suas fases iniciais e aquelas geradas com o aumento da temperatura.

4.2.2.1.5 Formação de Microtrincas – Região V (de 600°C até Temperatura Ambiente)

De 600°C até a temperatura ambiente a diminuição de E está relacionada ao desenvolvimento de defeitos induzidos pelas diferenças entre os coeficientes de expansão térmica existente entre as diversas fases que compõem os concretos 10C e 10SBC. Tal comportamento não é discutido em detalhes, pois muitos são os mecanismos que podem ocorrer simultaneamente (micro-deslocamento entre grãos e matriz, decoesão interfacial entre fases, microtrincamento, etc) e que se originam durante o ciclo de resfriamento. Assim, mesmo quando são utilizadas técnicas experimentais para avaliar trincas e defeitos dos corpos de prova após os ensaios de módulo elástico, ainda são encontradas muitas dificuldades e pouco pode ser acrescentado [112].

As curvas de dilatométrica dos concretos 10C e 10SBC (não apresentadas aqui) não forneceram nenhuma informação complementar que pudesse ajudar no entendimento da queda do módulo elástico entre 600°C e a temperatura ambiente. Naturalmente, o comportamento macroscópico de E está relacionado com cada constituinte do concreto refratário em função da temperatura. Entretanto, estes constituintes são numerosos e a influência individual de cada um deles não é definida facilmente. Alguns trabalhos encontrados na literatura avaliam composições refratárias simplificadas de apenas dois constituintes (uma matriz e partículas de um único tipo de agregado) e sugerem possíveis mecanismos que estão relacionados as diferenças do coeficiente de expansão térmica entre estas duas fases (destacamento interfacial, microtrincamento ou compressão entre as interfaces) [105, 106, 112, 113]. Composições simplificadas podem fornecer informações mais precisas sobre o papel de cada fase e dos mecanismos envolvidos na diminuição de E com o resfriamento. Porém, do ponto de vista prático a avaliação de corpos de prova da composição real dos concretos (contendo diversos constituintes) pelo método da barra longa fornece informações

importantes, permitindo definir qual a faixa de temperatura na qual poderá haver a fragilização ou formação de defeitos na estrutura destes materiais.

Após o ciclo de aquecimento e resfriamento, o módulo elástico final dos concretos teve um pequeno aumento em seu valor inicial, passando de 26 para 33 GPa no 10C e 18 para 40 GPa no 10SBC. Isto indica que parte dos defeitos inicialmente contidos na microestrutura dos concretos foram eliminados no primeiro tratamento térmico, em virtude da formação de novas fases que em média apresentam maiores valores de E do que as originais. No entanto, pouco pode ser inferido devido ao efeito de microtrincamento dos concretos.

As amostras da composição 10SBC foram as que apresentaram maior módulo elástico após os tratamentos térmicos (≈ 40 GPa), confirmando a atuação do pacote antioxidante.

4.2.2.1.6 Segundo Ciclo Térmico

Durante a avaliação do segundo ciclo térmico (cor vermelha - Fig. 4.15) observou-se a formação de uma curva de histerese mais fechada e os valores iniciais e finais do módulo elástico foram muito similares.

A menor área de histerese desenvolvida no segundo ciclo indica que o concreto sofreu um menor dano ao longo do tratamento e, após a primeira queima, uma menor quantidade de defeitos estava presente na estrutura do concreto. Com o aumento da temperatura ainda ocorreram os mecanismos ou transformações responsáveis pelo fechamento das trincas contidas no material. Por exemplo, da temperatura ambiente até 600°C ainda houve um aumento do valor do módulo elástico, o qual acredita-se estar relacionado com a oxidação do B_4C e formação do B_2O_3 , além do fechamento parcial das trincas formadas no primeiro resfriamento.

Como o primeiro ciclo foi acompanhado a uma taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, considera-se que a condição de equilíbrio prevista na Fig. 4.18 ainda não foi atingida e parte das reações não ocorreram em sua totalidade no primeiro tratamento térmico. A maneira como as partículas de B_4C estão

distribuídas na microestrutura do concreto e o seu contato com O_2 e CO também irão influenciar a taxa de reação e formação de B_2O_3 .

A curva de resfriamento do segundo ciclo de tratamento térmico do concreto 10C apresentou um comportamento muito similar ao do primeiro, o que leva a acreditar que, as mesmas transformações que atuaram no primeiro experimento se repetiram também na segunda queima da amostra. Por outro lado, ao longo do segundo ciclo de resfriamento do concreto 10SBC ainda observou-se uma região entre 1200-650°C onde praticamente não houve variações no valor de E. Novas investigações devem ser realizadas futuramente para melhor entender este efeito.

Para melhor comparar os dados coletados nos quatro ensaios cujos resultados foram aqui apresentados, a Tabela 4.3 lista as informações sobre as faixas de temperatura de atuação dos antioxidantes, dos mecanismos de fechamento e abertura das trincas e da diminuição e aumento do número de defeitos dos concretos avaliados. Além disso, foi calculada também a área da curva de histerese, que permitiu analisar qual material pode sofrer um maior dano ao longo de todo o tratamento térmico.

Tabela 4.3 Informações das transformações observadas na evolução do módulo elástico para as amostra obtidas após cura.

Composição		Temperatura de atuação dos antioxidantes (°C)	Faixa de temperatura de fechamento das trincas (°C)	Faixa de temperatura de abertura das trincas (°C)	Área de histerese (GPa. °C)
1º ciclo	10SBC	500 - 1400	500 - 1300	600 – T.A.	80.454
	10C	500 - 800	500 - 750	600 – T.A.	34.618
2º ciclo	10SBC	500 - 1400	T.A. - 1150	600 – T.A.	17.553
	10C	500 - 800	T.A. - 1000	600 – T.A.	18.086

T.A. = temperatura ambiente.

Nota-se que a faixa de temperatura na qual ocorre o fechamento de trincas e/ou eliminação de defeitos previamente contidos na microestrutura dos

concretos coincide com as temperaturas de atuação dos antioxidantes. Ou seja, o desempenho dos antioxidantes na proteção do carbono e as reações entre as diversas fases constituintes destes materiais produzem mudanças significativas na microestrutura dos concretos refratários que afetam diretamente a sua rigidez e comportamento mecânico.

Por outro lado, o aparecimento de trincas e defeitos durante o resfriamento tende a ocorrer em uma mesma faixa de temperatura, entre 600°C e a temperatura ambiente. Isto indica que apesar do concreto 10SBC conter um maior número de componentes em sua composição, estes não devem influenciar os resultados finais e os mesmos mecanismos de formação de trincas e defeitos devem estar ocorrendo nos dois refratários avaliados.

Verificando os dados da área da curva de histerese de E, o concreto 10SBC é o material que apresentou a maior área no primeiro ciclo térmico (80.454 GPa.°C) e este esteve sujeito a sofrer maior dano em sua estrutura. Isto indica que, devido a atuação combinada dos 3 tipos de antioxidantes estudados, este material tem um comportamento mais instável durante sua primeira queima. No entanto, este mesmo concreto apresentou a menor área de histerese no segundo tratamento. Assim, após as transformações iniciais em sua microestrutura o ciclo térmico subsequente não causou maiores danos ou mudanças estruturais a este material.

A Fig. 4.22 exibe também as imagens da seção transversal das amostras após a avaliação da evolução do módulo elástico ao longo de dois ciclos térmicos.

A maior oxidação superficial da amostra 10C é um indicativo da maior quantidade de poros presentes neste corpo de prova e com isso, menores são os valores do módulo de Young na temperatura ambiente, após os dois tratamentos térmicos. A adição combinada de borossilicato de sódio, Si e carbeto de boro na composição 10SBC comprova a boa eficiência da atuação conjunta destes aditivos protegendo e mantendo o carbono na estrutura dos corpos de prova examinados.

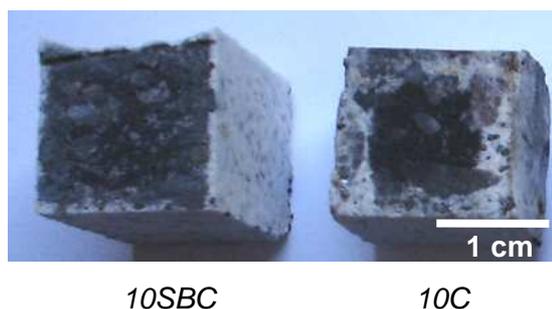


Figura 4.22 Imagem das seções transversais das amostras obtidas após dois ciclos térmicos em atmosfera oxidante.

Várias alterações microestruturais nos concretos 10C e 10SBC ocorrem quando estes são tratados termicamente em presença de ar (oxidação do carbono, formação de fases líquidas, transformações de fases devido a atuação dos antioxidantes, etc.). Estas transformações atuaram diretamente nas variações do módulo elástico e as demais propriedades durante os ciclos térmicos a que os refratários foram expostos.

4.2.3 Corrosão

Os concretos refratários destinados a aplicação em canais de corrida de alto-fornos, são submetidos ao contato com metais e escórias líquidos altamente corrosivos e cujas reações agressivas dão origem a condições erosivas. Na linha de escória, os materiais refratários são expostos ao ataque dinâmico, penetração da escória com dissolução e recristalização, reações químicas, erosão mecânica e tensões termomecânicas, todas agindo simultaneamente [14, 103]. Todas estas transformações contribuem para tornar processo de corrosão um fenômeno complexo e que vêm sendo fonte de vários estudos ao longo dos anos [12, 36, 48, 90, 103, 114].

Mukai *et al.* [114] propuseram um mecanismo de corrosão local específico para os refratários compostos por óxidos-carbono. Quando a escória e o metal fundidos estão presentes, inicialmente o refratário é recoberto por um filme de escória que não somente molhará a superfície dos óxidos, mas

também irá dissolvê-los preferencialmente, resultando na formação de uma camada rica em carbono (Fig. 4.23a). Uma vez que o metal molha e dissolve o carbono, o metal líquido entrará em contato com a superfície do refratário (Fig. 4.23b). Quando a camada rica em carbono desaparecer, devido a sua dissolução, a escória pode novamente penetrar na interface entre o metal e o sólido e o processo torna a se repetir. Este ciclo explica o fenômeno de corrosão do refratário na região onde coexistem escória-metal-refratário.

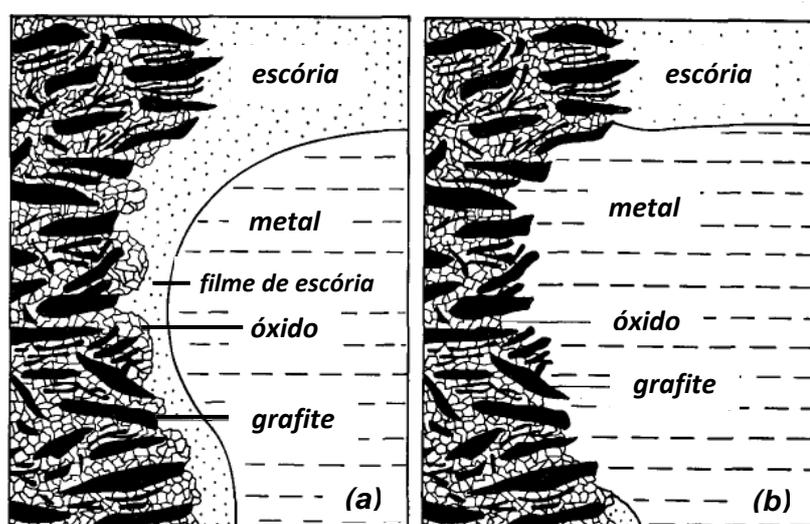


Figura 4.23 Representação esquemática da maneira como pode ocorrer o processo de corrosão local, na interface líquido-metal-refratário [114].

Esta situação envolvendo o contato de metal e escórias líquidos com os refratários 10C e 10SBC foi avaliada nos ensaios de corrosão realizados em um forno de indução. A Fig. 4.24 mostra os valores percentuais de desgaste dos refratários e as fotos com o perfil de corrosão após o contato com o metal-escória fundidos.

As imagens das amostras obtidas após o ensaio em forno de indução apresentam uma corrosão localizada e mais acentuada na região onde havia o contato entre os dois líquidos e o concreto, conforme proposto nos trabalhos da literatura [48, 114].

O concreto comercial B (que contém 5%-p de carbono) obteve o menor desgaste, seguido pelo 10SBC, 10C e A (ver Fig. 4.24).

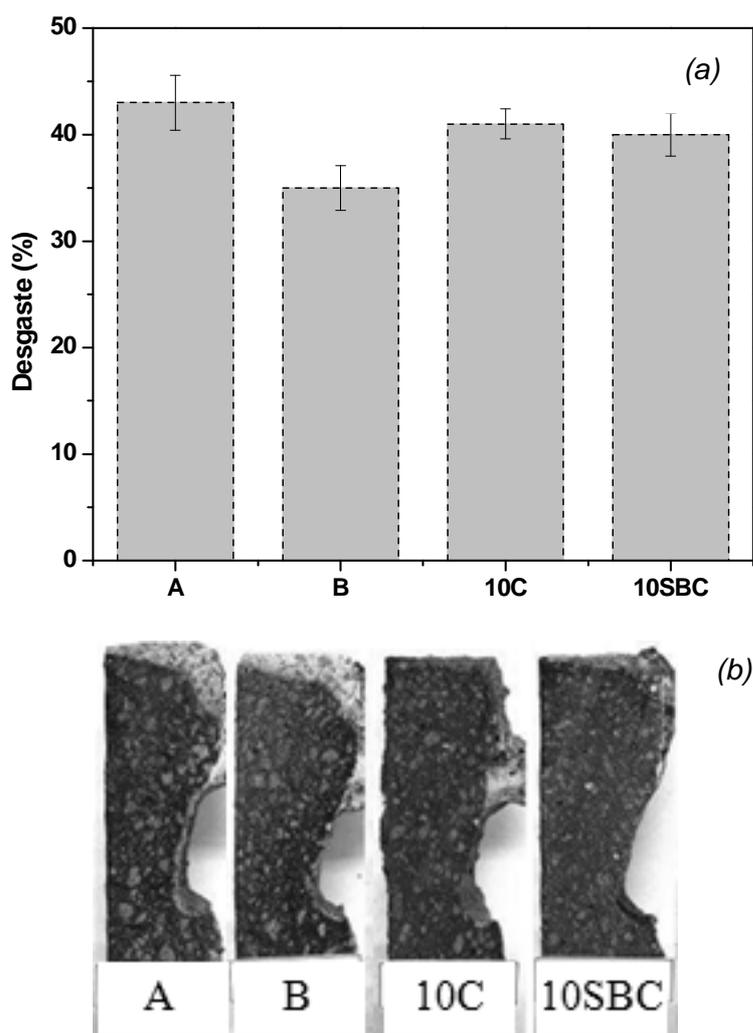
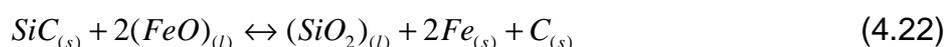


Figura 4.24 (a) Desgaste dos concretos refratários e (b) imagens das amostras após ensaio em forno de indução.

Embora os concretos 10C e 10SBC continham 10%-p de C e o carbono adicionado estava bem protegido na sua microestrutura, nenhuma melhora significativa da resistência à corrosão foi observada, quando comparado com os materiais comerciais. Sabe-se que a adição de carbono em concretos com alto teor de alumina não altera a taxa de dissolução destes materiais, mas apenas reduz a penetração do líquido no processo de corrosão [103]. Isto pode ser uma das razões pela qual os concretos desenvolvidos neste trabalho não apresentaram um aumento considerável na resistência ao desgaste. Comentários adicionais serão apresentados na análise dos resultados após ensaios de corrosão em forno rotativo.

Além disso, nos experimentos realizados em forno de indução foi usado ferro-gusa como agente corrosivo e, os grãos de SiC provenientes da composição inicial e/ou derivados das reações do silício com o carbono do concreto podem ser oxidados pelo FeO, provocando o aumento da dissolução do material 10SBC. A oxidação do SiC causada pelo FeO (Eq. 4.22) é apontada como uma das principais causas da corrosão dos refratários na linha do metal dos canais de corrida [114, 115].



Embora os compostos a base de boro previnam a oxidação do carbono, a formação de fases com baixo ponto de fusão, como por exemplo B_2O_3 , afetam negativamente a resistência à corrosão dos concretos que contenham estes aditivos. B_2O_3 e as demais fases líquidas formadas na microestrutura do refratário podem ser incorporadas pela escória, aumentando a exposição e dissolução do material sólido.

Baseado nos resultados coletados o uso dos antioxidantes tende a proteger o carbono e afetar positivamente algumas propriedades dos concretos refratários. Porém, por outro lado, os produtos de reação destes aditivos contribuem para diminuir a resistência a corrosão dos refratários em altas temperaturas.

Para melhor avaliar a corrosão dos materiais aqui estudados, novos testes em forno rotativo foram propostos. Ainda, para que estes experimentos fossem mais severos, vários ciclos de aquecimento e resfriamento foram realizados e com isso, além da corrosão também foi analisado o desempenho destes materiais perante oscilações térmicas (detalhes do procedimento experimental são encontrados na seção 3.3.1.7). Nos testes em forno rotativo, o movimento ou agitação da escória e seu contato com o refratário sólido é particularmente importante, pois isto contribui na remoção das camadas intermediárias formadas na interface dos materiais e no avanço da corrosão.

Em geral, todos os refratários avaliados apresentaram bons resultados neste teste agressivo (ver Fig. 4.25) e, novamente, o menor desgaste foi observado no material B, seguido do 10C, A e 10SBC.

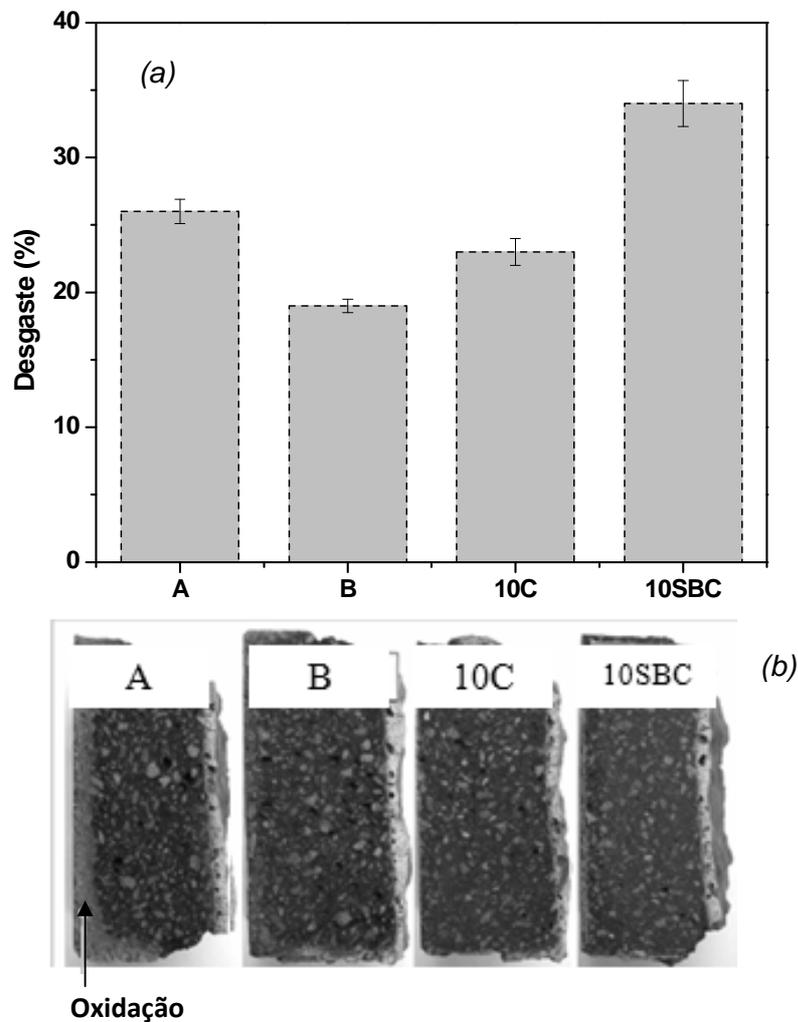


Figura 4.25 (a) Desgaste após ensaio em forno rotativo e (b) imagens dos corpos de prova obtidos após os ensaios.

Mais uma vez, foi verificado que a presença de altos teores de carbono nos concretos 10C e 10SBC não contribuiu para o aumento da resistência a corrosão destes refratários. Alguns fatores que podem estar afetando estes resultados são a alta condutividade destes concretos e a distribuição do carbono na matriz dos corpos de prova. Além disso, a formação de uma maior quantidade de SiO_2 , devido as transformações sofridas pelo

antioxidante Si, pode ter contribuído para o maior desgaste do concreto 10SBC.

Observou-se ainda que apenas a composição A, que não contém antioxidante, apresentou oxidação na fase fria dos corpos de prova. Porém, de acordo com os resultados obtidos nesta primeira avaliação o uso de 10%-p de carbono e de alguns antioxidantes não foram suficientes para garantir o menor desgaste dos refratários.

Visando melhor entender o fenômeno de corrosão, a técnica da molhabilidade a partir do método da gota séssil também foi empregada neste trabalho como ferramenta para se entender a interação concreto – escória.

4.2.4 Molhabilidade

Por ser uma técnica pouco explorada no estudo de concretos refratários, houve a necessidade de se definir quais as melhores condições para a avaliação desta classe de materiais. Assim, ensaios envolvendo amostras da composição dos concretos e/ou somente da matriz das composições foram realizados nesta primeira etapa.

Baseado nos melhores resultados foi definido qual a forma mais adequada a ser aplicada na investigação do processo de molhamento da superfície do refratário. Os dados referentes a estas avaliações são apresentados nas seções a seguir.

4.2.4.1 Acabamento da Superfície do Sólido

A presença de agregados e a heterogeneidade química da superfície dos concretos refratários podem influenciar diretamente o espalhamento e a interação das escórias líquidas. Os dois principais fatores que podem causar a mudança do ângulo de contato (resultando na obtenção de valores de ângulo de contato diferentes de uma condição de equilíbrio) são [75, 76]:

- Não homogeneidade topográfica, causada pela rugosidade do substrato ou porosidade superficial;
- Não homogeneidade química devido a presença de partículas maiores (agregados), contaminantes e segregação na superfície do sólido.

Estes fatores citados acima podem afetar e provocar a não reprodutibilidade dos valores dos ângulos de contato para os ensaios dos concretos do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiC-C}$. Assim, num primeiro momento foi avaliado o comportamento da molhabilidade de escórias sintéticas sobre substratos da matriz do concreto 10SBC, com superfície retificada e/ou polida. A matriz do refratário corresponde a fração das matérias-primas que continham tamanho médio de partículas menor que $75\ \mu\text{m}$ (ver seção 3.3.1.9 – Tabela 3.8). O uso de tal substrato é justificado pela sua maior reatividade, aliada a maior porosidade e dissociação quando em contato com líquidos fundidos em alta temperatura. A matriz pode sofrer dissolução direta na interface refratário – escória pela presença de: 1) reação química, ou (2) transporte (ou difusão) das fases através do líquido [90]. Devido a estas particularidades, é esperado que a corrosão dos refratários seja mais severa nesta região constituída por partículas mais finas e mais reativas.

Os substratos sólidos foram preparados de duas maneiras diferentes: tendo suas superfícies retificadas com o uso de um rebolo de acabamento fino de $600\ \mu\text{m}$ e/ou sendo polidos com o uso de suspensões de diamante de até $0,25\ \mu\text{m}$. As escórias sintéticas utilizadas nestes ensaios preliminares foram denominadas ES0 (que não contem MgO) e ES15 (contendo 15%-p de MgO).

Sabe-se que a rugosidade da superfície sólida afeta o molhamento em virtude de dois diferentes efeitos: 1) a área superficial real é maior em materiais com elevada rugosidade e 2) mudança na linha do ponto triplo (interface das três fases, sólido – líquido – gás) promovida pelas irregularidades da superfície [77].

A mesma tendência de diminuição de θ com o aumento da temperatura foi verificada para as duas escórias sintéticas avaliadas (ver Fig. 4.26). Porém, ao analisar os valores dos ângulos de contato coletados nos experimentos,

apenas pequenas diferenças foram observadas nos dois tipos de amostras com acabamentos superficiais distintos.

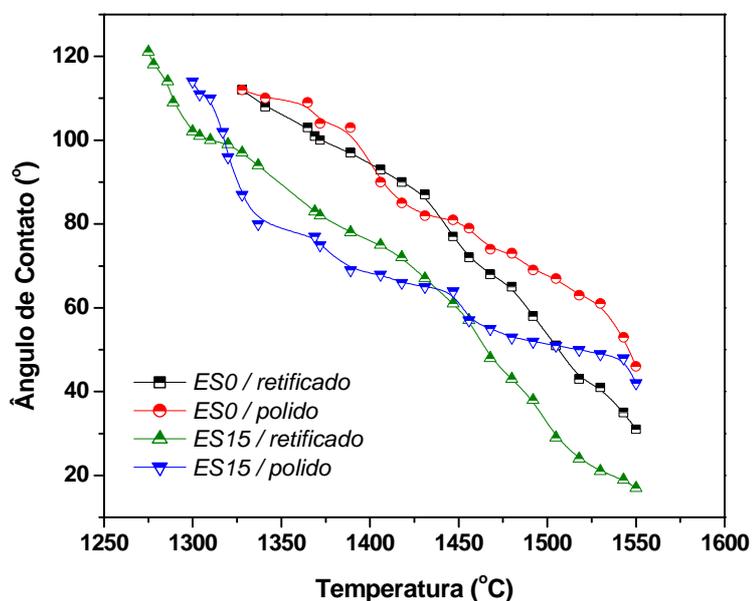


Figura 4.26 Ângulo de contato versus temperatura em substratos retificados e polidos da matriz do concreto 10SBC.

Este comportamento está associado ao bom acabamento já proporcionado pela etapa de retificação e ao reduzido tamanho da “gota” do líquido. Pois, como citado na literatura, a influência da rugosidade pode ser desconsiderada quando pequenas quantidades de líquido ou pequenos corpos de prova do material de menor ponto de fusão são utilizados nos estudos de molhabilidade [116].

Assim, com o objetivo de visualizar e melhor entender a influência da rugosidade e do tamanho da gota no molhamento, além das amostras da matriz e do concreto 10SBC com tamanho de 25 x 25 x 10 mm³ e cilindros de escórias com 3 mm de diâmetro e 5 mm de altura, também foi avaliado o conjunto constituído por substratos maiores de concreto (com diâmetro = 40 mm e altura = 10 mm) e amostras das escórias com 8 mm de diâmetro e 8 mm de altura.

4.2.4.2 Substrato Sólido - Concreto e Amostras da Matriz

Concretos refratários contêm em suas composições partículas com tamanho médio da ordem de milímetros a nanômetros. Esta variação de tamanhos e as diversas fases constituintes contribuem para que este seja um material multifásico e heterogêneo. A complexa composição química do sólido e a presença de agregados é um dos principais fatores que afetam negativamente a possibilidade de implantação do método da molhabilidade na avaliação dos materiais refratários.

Todavia, alguns ensaios com substratos preparados a partir da composição completa do concreto 10SBC foram realizados e comparados com os testes desenvolvidos sobre a superfície da matriz desta mesma composição refratária. Somente sólidos com a superfície retificada foram estudados nesta etapa do trabalho. A Figura 4.27 mostra uma seqüência de fotos coletadas durante o experimento com a matriz do concreto 10SBC e a escória ES05.

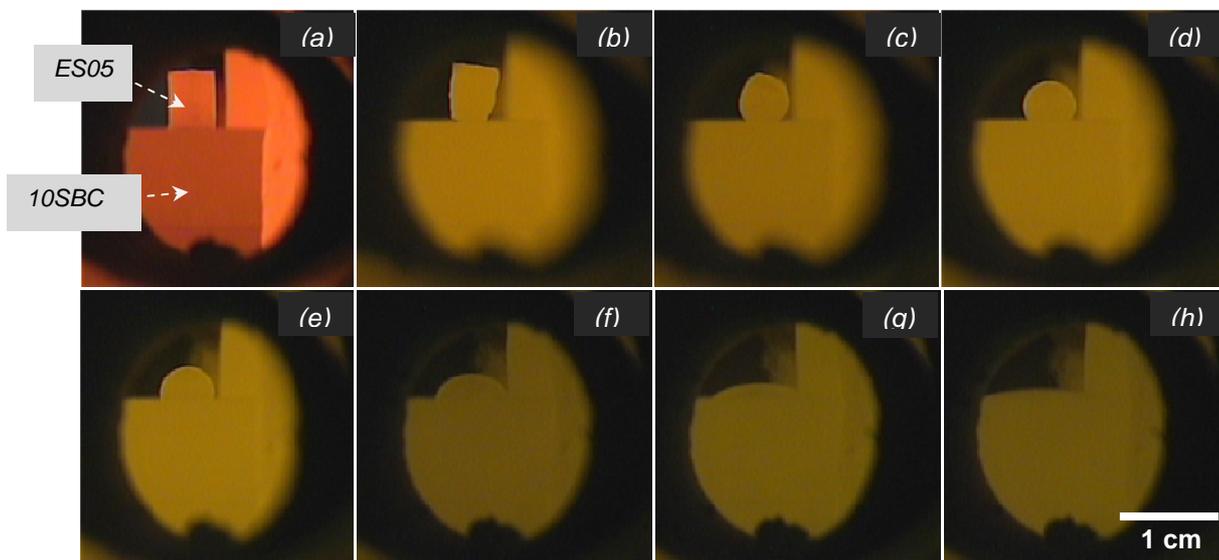


Figura 4.27 Evolução do molhamento da escória ES05 na matriz da composição 10SBC: (a) 930°C, (b) 1255°C, (c) 1275°C, (d) 1337°C, (e) 1431°C, (f) 1480°C, (g) 1550°C e (h) 1550°C depois de 10 minutos nesta temperatura.

Com o aumento da temperatura houve a deformação do cilindro com a formação do líquido, espalhamento da mesma sobre o substrato refratário e obtenção de ângulos de contato menores que 90 graus, indicando o bom molhamento do substrato. Várias escórias foram utilizadas nesta avaliação, no entanto, somente os resultados da composição ES05 são apresentados aqui. As fotografias das amostras da matriz e concreto após os ensaios são mostradas na Fig. 4.28. Além disso, o comportamento do ângulo de contato em função da temperatura também é apresentado na Fig. 4.29.

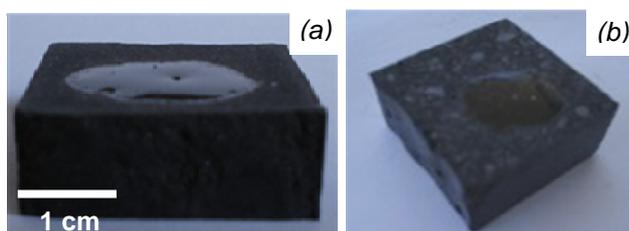


Figura 4.28 Fotografias das amostras após teste com a escória ES05 sobre: (a) matriz e (b) concreto 10SBC.

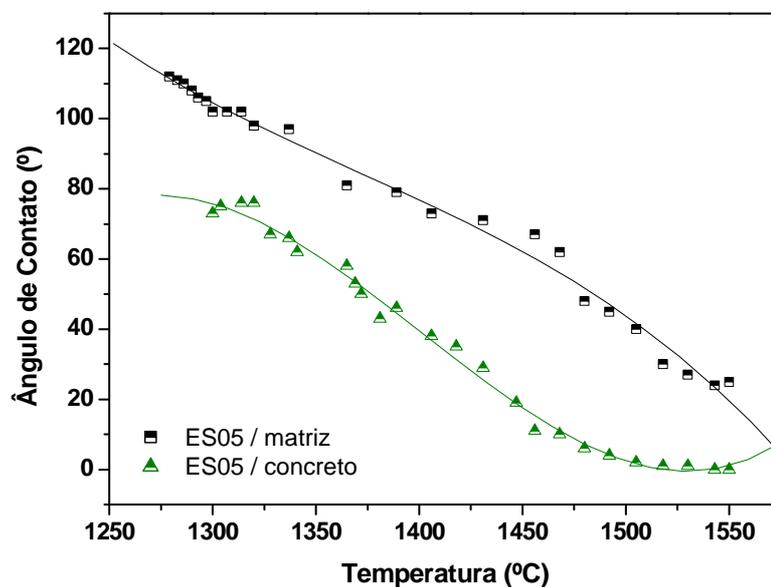


Figura 4.29 Comportamento do ângulo de contato em função da temperatura nos substratos retificados do concreto 10SBC.

A presença de agregados nas amostras dos concretos foi um dos fatores que alterou o espalhamento do líquido sobre os substratos sólidos avaliados.

No caso dos concretos, a diminuição do ângulo de contato foi mais ampla do que a apresentada nos experimentos sobre a composição da matriz, devido principalmente as diferenças dos teores de carbono contidos nos sólidos. Por exemplo, para a preparação das amostras da matriz foi feita a normalização dos teores dos constituintes do concreto 10SBC com $d_{50} < 75 \mu\text{m}$, levando ao aumento dos teores das fontes de carbono e antioxidantes.

Sabe-se que na prática a presença de carbono proporciona uma redução da molhabilidade da escória, diminuindo a deterioração dos materiais refratários. Portanto, o uso de 21%-p de carbono na composição das amostras da matriz (ver Tabela 3.8) pode ter contribuído para diminuir o molhamento e o espalhamento do líquido sobre este substrato quando comparado com as amostras do concreto.

Adicionalmente, os sólidos obtidos após tratamento térmico possuem poros que modificam o equilíbrio na linha tripla [50, 77]. Portanto, a reprodutibilidade dos resultados obtidos sobre amostras da matriz e do concreto foi avaliada em virtude do grande número de parâmetros que podem influenciar e mudar o comportamento do molhamento em alta temperatura. Para isso, o efeito do tamanho da gota no espalhamento do líquido foi investigado, uma vez que a composição 10SBC continha agregados com tamanho máximo de partículas igual a 4,75 mm e caso a gota do líquido seja muito pequena, o ângulo de contato pode não ser representativo para o material como um todo.

Corpos de prova de concreto com diâmetro de 40 mm e altura igual a 10 mm e amostras das escórias com 8 mm de diâmetro e 8 mm de altura foram preparadas para estes ensaios. Conforme apresentado nas Fig. 4.30 e 4.31, o uso de cilindros maiores de escória promoveu a formação de elevada quantidade de líquido e pronunciado espalhamento deste na superfície do concreto 10SBC.

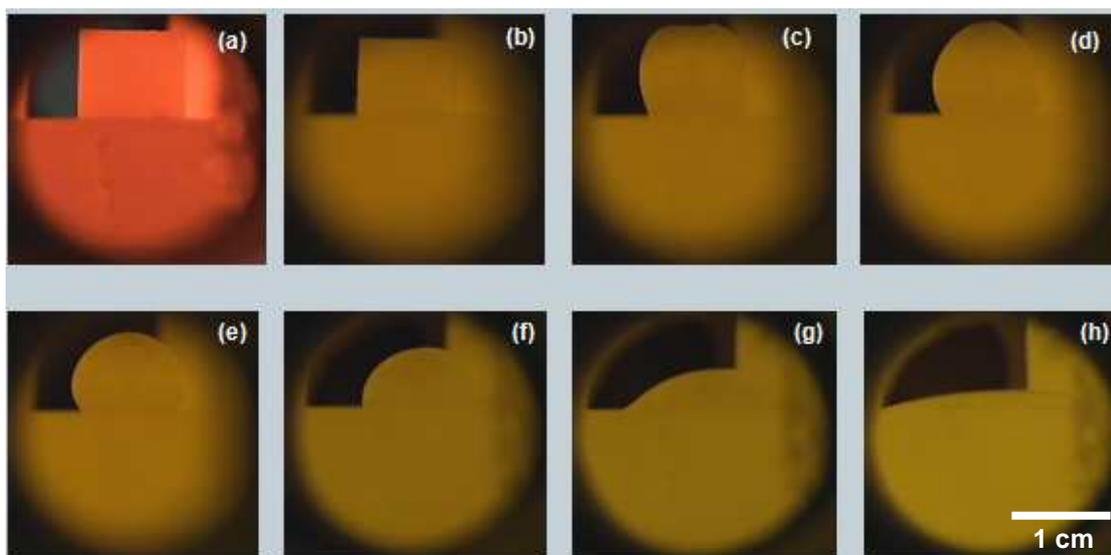


Figura 4.30 Evolução da molhabilidade da escória ES0 no substrato retificado do concreto 10SBC: (a) 820°C, (b) 1194°C, (c) 1225°C, (d) 1228°C, (e) 1230°C, (f) 1389°C, (g) 1468°C e (h) 1550°C.



Figura 4.31 Fotos das amostras obtidas após três testes distintos (temperatura máxima atingida = 1530°C) envolvendo a escória ES0 e o concreto 10SBC.

No entanto, as medidas do ângulo de contato somente foram acompanhadas até a temperatura de 1530°C devido ao acentuado espalhamento do líquido e a algumas restrições do equipamento.

O espalhamento preferencial da escória ES0 foi observado quando este líquido estava em contato com alguns agregados de alumina. Assim, a presença de agregados de Al_2O_3 e SiC induziram à obtenção de um espalhamento assimétrico das escórias, decorrentes das diferenças das tensões interfaciais geradas na superfície do concreto.

Estes aspectos contribuíram para revelar a reduzida reprodutibilidade do comportamento de molhamento das escórias sobre amostras de concreto (Fig. 4.32). Além disso, as diferenças observadas também podem ter sido causadas pela infiltração do líquido na porosidade das amostras.

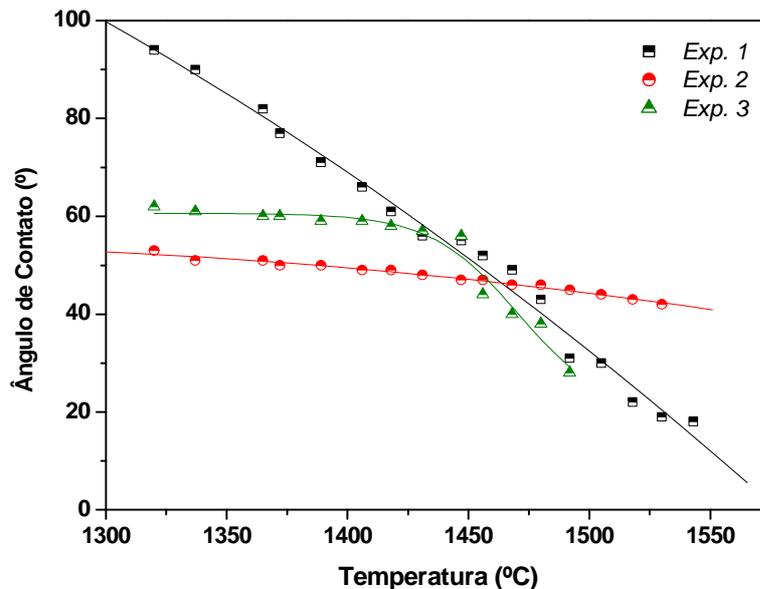


Figura 4.32 Ângulo de contato versus temperatura da escória ES0 no substrato retificado do concreto 10SBC em 3 experimentos diferentes.

O aumento no tamanho das amostras das escórias minimiza o efeito da rugosidade da superfície sólida e baixos valores de ângulos de contato são obtidos com o aumento da temperatura. Entretanto, o efeito da força da gravidade pode alterar o espalhamento da escória sobre o sólido e existe um limite no aumento do tamanho da gota para que este não afete a medida do molhamento. Quando apenas o ângulo de contato é necessário, pequenas gotas com massa típica de 10^{-2} - 10^{-1} g (p.e., no caso dos cilindros com 3 mm de diâmetro e 5 mm de altura) são mais recomendadas, pois a deformação do líquido pela gravidade pode ser desconsiderada sob tais condições [77].

Por outro lado, o comportamento do molhamento sobre a superfície das amostras da matriz do concreto 10SBC é reprodutível, como exibido na Fig. 4.33. O desvio padrão de três ensaios realizados nestes substratos confirma este efeito e a qualidade do acabamento aliada ao pequeno tamanho

dos cilindros das escórias pode ter sido os responsáveis pela obtenção de tais resultados.

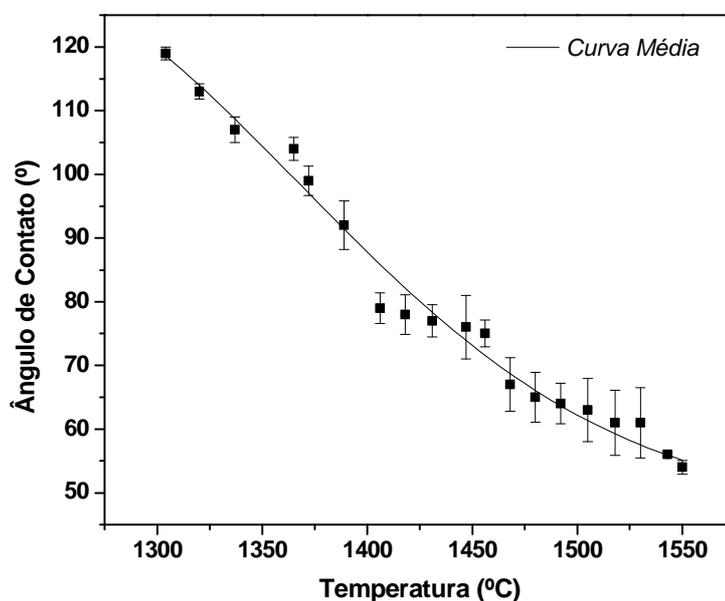


Figura 4.33 Ângulo de contato versus temperatura da escória ES0 sobre a matriz retificada do concreto 10SBC com seu desvio padrão – considerando 3 experimentos.

Outras escórias também foram avaliadas sobre os substratos da matriz e do concreto 10SBC, porém os resultados coletados seguem a mesma tendência verificada com a ES0 e por isso eles não serão apresentados aqui.

Baseado nos dados obtidos nos experimentos envolvendo dois tamanhos diferentes de substratos sólidos e de cilindros de escórias, optou-se por continuar o estudo apenas com as amostras da matriz das composições refratárias com dimensões de 25 x 25 x 10 mm³ (com a superfície retificada) e corpos de prova cilíndricos de 3 mm de diâmetro e 5 mm de altura para as escórias.

4.2.4.3 Molhabilidade Sobre a Matriz dos Concretos 10C e 10SBC

Nos experimentos de molhabilidade abordados neste trabalho, o cilindro da escória avaliada foi colocado sobre a superfície da matriz do concreto antes do aquecimento do forno. Assim, o conjunto (escória + substrato) foi aquecido, havendo a fusão da escória e o espalhamento do líquido sobre a superfície sólida. Devido a presença simultânea dos processos de dissolução e reação entre o sólido e líquido durante o aquecimento, a forma mais apropriada de avaliar o processo de molhamento ocorre a uma temperatura constante, com o acompanhamento do espalhamento do líquido em função do tempo.

4.2.4.3.1 Evolução do Ângulo de Contato

Quatro escórias sintéticas contendo teores de MgO entre 0 - 15%-p foram avaliadas. Inicialmente alguns cálculos termodinâmicos foram elaborados no programa FactSage[®] com o objetivo de se determinar qual a temperatura de fusão destes materiais e, baseado nestes valores, foram determinadas as temperaturas a serem investigadas nos ensaios experimentais de molhabilidade.

A Tabela 4.4 apresenta as previsões do ponto de fusão das escórias sintéticas.

Tabela 4.4 Previsão termodinâmica do ponto de fusão das escórias sintéticas.

<i>Escória sintética</i>	<i>ES0</i>	<i>ES05</i>	<i>ES10</i>	<i>ES15</i>
Ponto de Fusão (°C)	1340	1410	1417	1431

O aumento do teor de MgO adicionado a estas composições resultou na obtenção de maiores valores do ponto de fusão para estas escórias. Assim, como a maior temperatura verificada foi 1431°C para a ES15, optou-se que os

experimentos seguintes fossem conduzidos em três temperaturas distintas (1450°C, 1550°C e 1650°C) e por um período de tempo (patamar) de 0 - 1800 segundos nestas condições.

Analisando inicialmente o comportamento da evolução do ângulo de contato das escórias sintéticas em função do tempo sobre a matriz retificada da composição 10C, verifica-se que a 1450°C, logo ao início do ensaio, os valores do ângulo de contato do líquido variam de 76 a 123°, sendo que as escórias ES0 e ES05 (com 0 e 5%-p de MgO, respectivamente) são as únicas a molharem a superfície do sólido ($\theta < 90^\circ$). Com o avanço do tempo, após 30 minutos (1800s) os líquidos ES15 e ES10 ainda não molham a superfície do sólido, mas os valores de θ diminuem em relação ao início do ensaio. As escórias com menores teores de MgO são as que mostraram maior facilidade para molhar os sólidos.

Após 300 segundos na temperatura de 1550°C, todas as escórias sintéticas já apresentam ângulo de contato menores que 90° sobre a superfície da matriz do 10C (Fig. 4.34b) e a 1800 segundos as escórias ES05, ES10 e ES15 possuem valores similares de θ .

Nos ensaios a 1650°C não foi possível medir o ângulo de contato até 1800 segundos, pois houve a formação de bolhas na superfície dos líquidos. Este comportamento ocorre devido a formação de fases gasosas provenientes de reações entre as escórias e o substrato refratário. O borbulhamento é observado quando a taxa de geração de gás é maior do que a taxa de saída do mesmo, levando ao acúmulo do gás no interior da gota e ocasionando o aumento irregular e exagerado do tamanho da mesma.

Quando o gás é liberado a gota se contrai e devido a estas mudanças os valores do ângulo de contato apresentam grandes variações. Outros trabalhos também relatam o efeito do borbulhamento na interação entre escórias e substratos de Al₂O₃-C e MgO-C [69, 70, 84].

De acordo com cálculos termodinâmicos os principais gases que podem ser formados a 1650°C são CO, CO₂, SiO e Mg. Algumas das reações que podem originar tais compostos são:

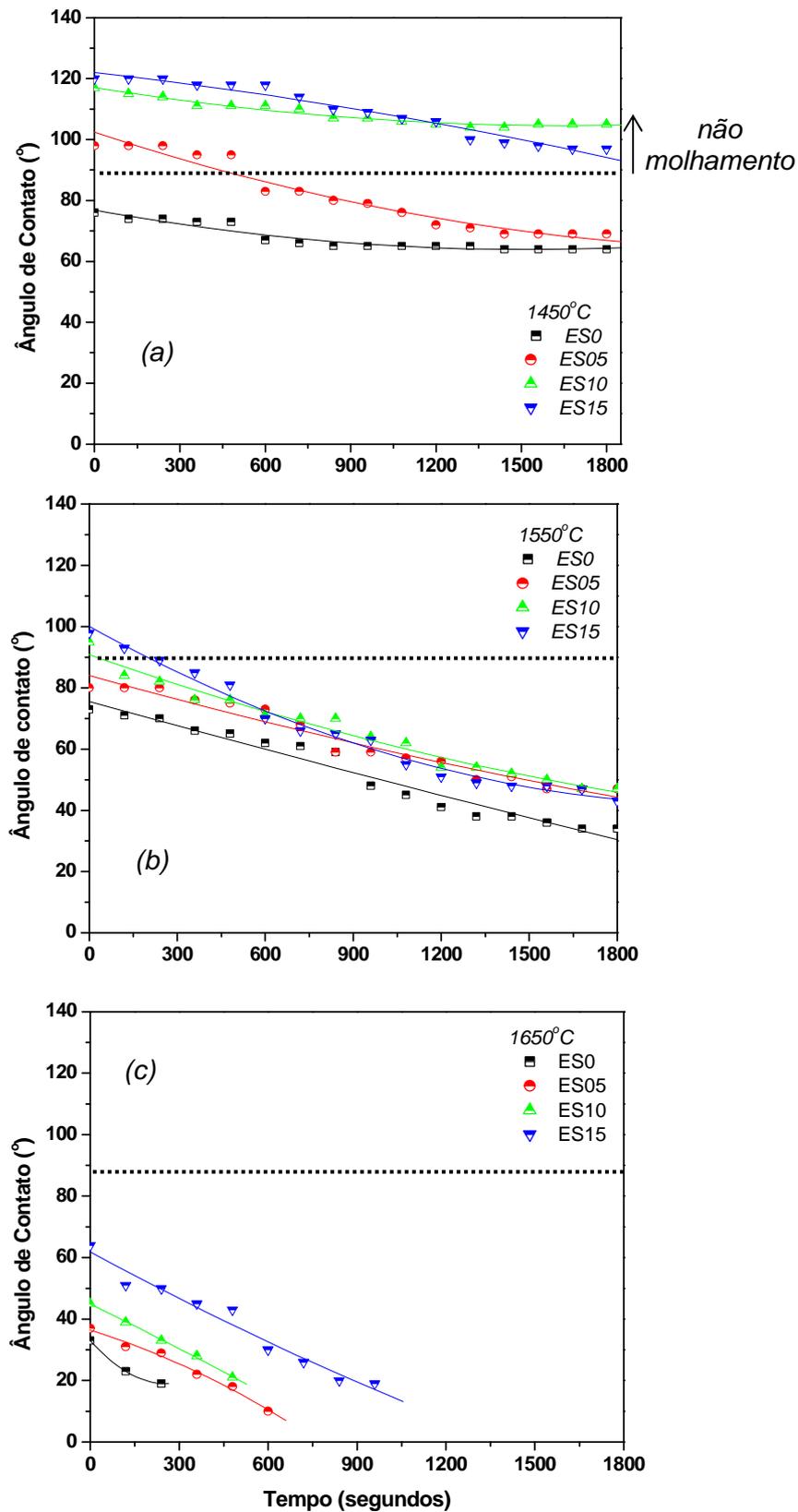
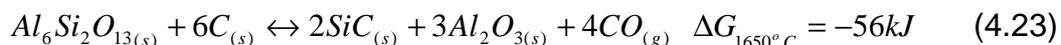
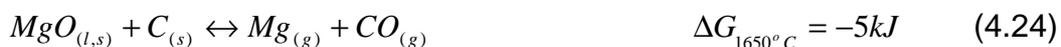


Figura 4.34 Evolução do ângulo de contato das escórias sintéticas sobre a matriz do concreto 10C a: (a) 1450°C, (b) 1550°C e (c) 1650°C.

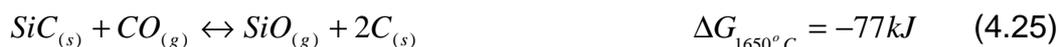
- decomposição da mulita



- reação do MgO da escória com o carbono do sólido



- reação do SiC com CO



- reação do SiO₂ com SiC



Nos testes com a matriz do 10SBC não houve o borbulhamento do líquido a 1450°C, porém as escórias ES0 e ES15 apresentaram a formação de bolhas a 1550°C. Este comportamento inibiu a medida dos ângulos de contato nestas condições. Na máxima temperatura avaliada (1650°C) o valor de θ encontrado foi igual a zero, ou seja, o espalhamento das escórias sobre o sólido foi total (Fig. 4.35). Enquanto os valores de θ obtidos a 1450°C para os materiais 10C variaram entre 76 e 123°, para o 10SBC os mesmos foram de 39 a 62°. Os menores valores do ângulo de contato correspondem ao maior espalhamento e interação do líquido sobre o sólido 10SBC. Além disso, a mesma tendência observada nos ensaios de corrosão foi verificada nos ensaios de molhabilidade, pois o concreto 10SBC foi aquele que sofreu maior desgaste quando em contato com escórias (resultados na seção 4.2.3 – Fig. 4.25).

Para estabelecer a relação entre o teor de MgO presente na composição das escórias e o espalhamento do líquido, o ângulo de contato foi plotado versus a porcentagem em peso de MgO presente no líquido (ver Fig. 4.36). Para a matriz 10C nas três temperaturas testadas houve o aumento de θ com o aumento de MgO da escória. No entanto, o mesmo não foi observado para a matriz 10SBC (Fig. 4.36b – as curvas a 1550°C e 1650°C não foram mostradas aqui devido a formação de bolhas e espalhamento total do líquido, respectivamente, os quais inibiram a medida da evolução do ângulo de contato nestas condições).

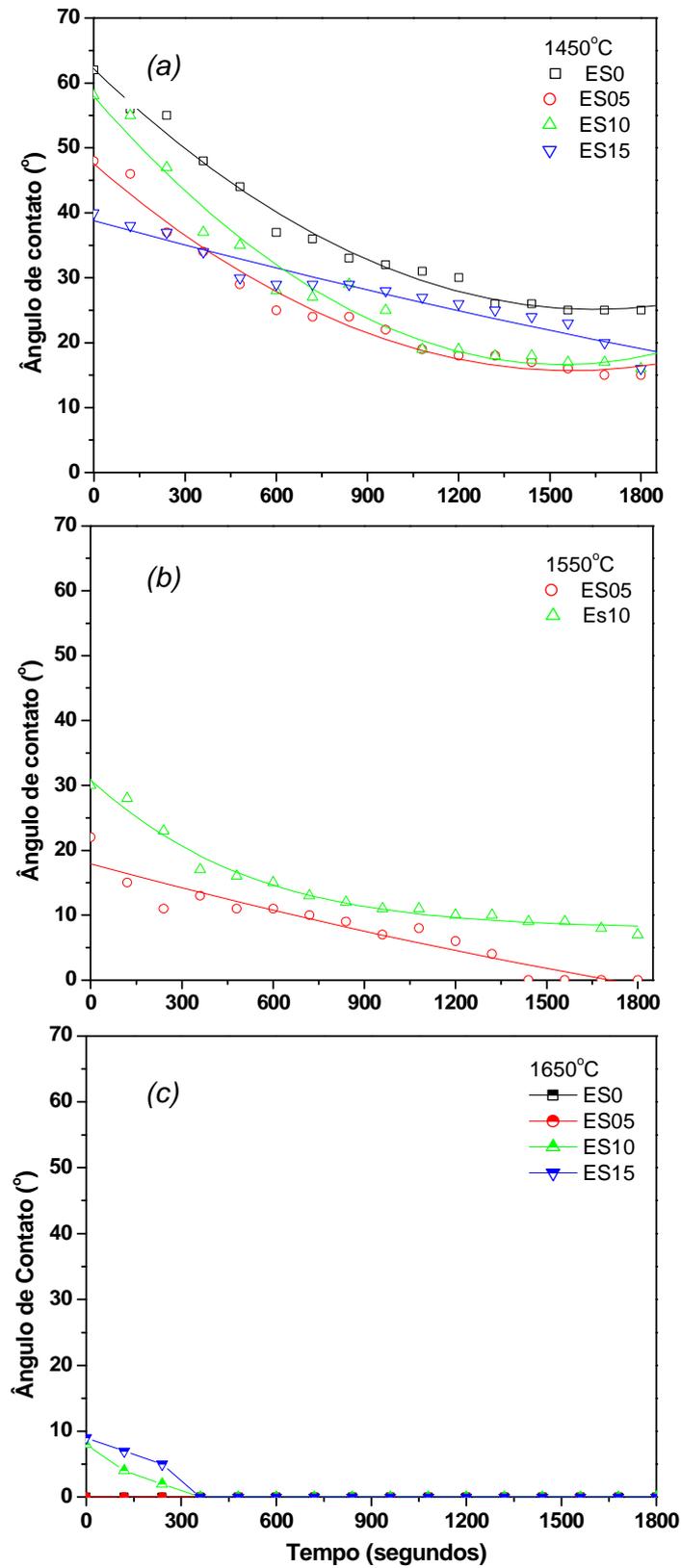


Figura 4.35 Evolução do ângulo de contato das escórias sintéticas sobre a matriz do concreto 10SBC a: (a) 1450°C, (b) 1550°C e (c) 1650°C.

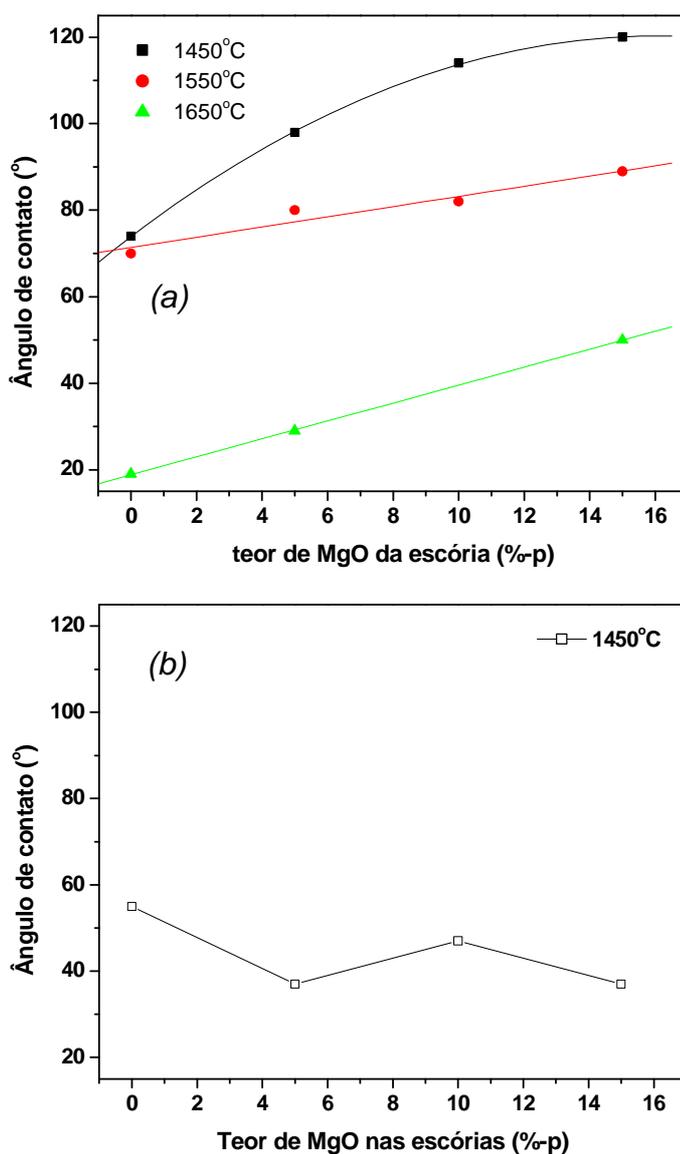


Figura 4.36 Relação entre teor de MgO das escórias sintéticas e ângulo de contato do líquido sobre matriz em diferentes temperaturas (a) 10C e (b) 10SBC.

Uma possível explicação para o comportamento diferenciado dos substratos 10C e 10SBC pode ser creditado a maior quantidade de Si contida neste último, podendo haver uma maior formação de mulita e SiC neste concreto e, conseqüentemente, as reações 4.23, 4.25 e 4.26 podem ocorrer em maior extensão liberando mais gases em elevadas temperaturas.

Portanto, a partir dos valores do ângulo de contato pode-se definir equações matemáticas para descrever a evolução do molhamento em função

do teor do óxido de magnésio e da temperatura (Equações 4.27 - 4.29) para a matriz do concreto 10C.

$$\theta = 73,9 + 5,78M - 0,18M^2 \quad R^2 = 0,9998 \quad T = 1450^\circ\text{C} \quad (4.27)$$

$$\theta = 71,4 + 1,18M \quad R^2 = 0,9706 \quad T = 1550^\circ\text{C} \quad (4.28)$$

$$\theta = 18,9 + 2,07M \quad R^2 = 0,9999 \quad T = 1650^\circ\text{C} \quad (4.29)$$

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

A relação obtida a 1450°C demonstra um comportamento não linear e ocorre o aumento mais acentuado de θ quando a quantidade do óxido avaliado encontra-se entre 0-10%-p. Já para o caso das temperaturas de 1550°C e 1650°C , os resultados do ângulo de contato são melhores ajustados a partir de uma equação linear.

De acordo com os resultados obtidos pela técnica de molhabilidade é esperado que o concreto 10C apresente uma maior resistência à corrosão quando em contato com escórias que contenham elevados teores de MgO. Isto ocorre, pois o processo de dissolução do refratário no líquido (principalmente das fases Al_2O_3 , CaO , SiO_2) altera a composição e as propriedades das escórias, provocando mudanças no balanço de energia interfacial e no prosseguimento do processo de molhamento.

Estes dados vão de encontro às informações apresentadas em outros trabalhos, onde o teor de MgO é apontado como sendo responsável por exercer basicamente dois efeitos principais nas propriedades físico-químicas das escórias: (1) promovendo mudanças na viscosidade e molhabilidade e (2) modificando o ponto de saturação destas (máxima concentração de um componente do refratário no líquido) [119].

No entanto, sabe-se também que escórias de alto-forno ricas em óxido de magnésio (teores acima de 8%-p) normalmente apresentam baixa viscosidade e tendem a promover o desgaste mais acentuado da linha de escória de canais de corrida, devido aos efeitos de erosão e corrosão, além da maior infiltração do líquido nos poros presentes no refratário [119, 120].

A infiltração do líquido durante o ensaio de molhabilidade fez com que uma menor quantidade de escória ficasse disponível na superfície de contato com o sólido, e assim, houve mudanças na altura da gota, mas nenhuma alteração no diâmetro de espalhamento foi observada (Fig. 4.37).

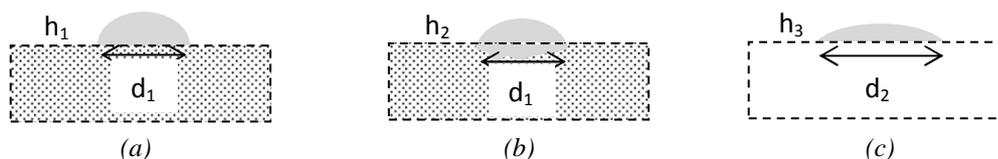


Figura 4.37 Efeito da infiltração do líquido fundido nos poros da amostra refratária durante os ensaios de molhabilidade. (a) gota antes da penetração do líquido, (b) mudança na altura da gota após infiltração e (c) espalhamento e mudanças do diâmetro e altura do líquido quando submetido ao contato com um substrato não poroso (comportamento ideal).

Esse efeito afetou diretamente as medidas do ângulo de contato nos ensaios realizados com substratos porosos, como é o caso da matriz de concretos refratários.

Sabe-se que os poros superficiais contribuem para alterar o comportamento de espalhamento do líquido da mesma forma que a rugosidade, provocando alterações locais nas energias superficiais. Caso θ seja pequeno, a infiltração do líquido nos poros do substrato proporcionará a obtenção de menores valores do ângulo de contato.

As amostras da matriz dos concretos 10C e 10SBC possuem porosidades aparentes de $26,1\% \pm 0,9$ e $32,8\% \pm 1,4$, respectivamente. Após os ensaios de molhabilidade foi observada a interface de contato entre o líquido e o sólido e comprovou-se a maior infiltração das escórias na matriz 10SBC (ver Fig. 4.38). A maior porosidade do 10SBC afetou diretamente o comportamento do ângulo de contato e espalhamento do líquido, pois mesmo quando houve pequena variação do diâmetro da gota grandes mudanças no ângulo de contato foram verificadas.

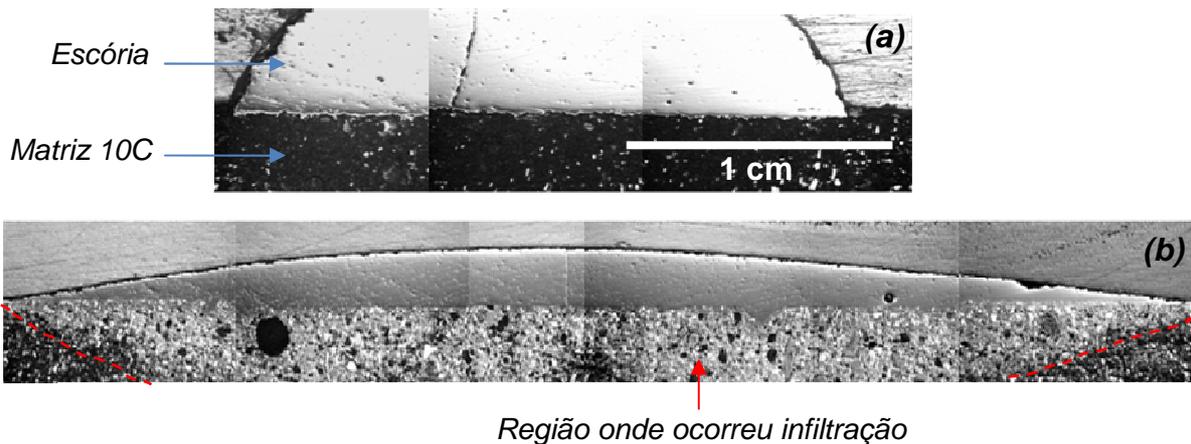


Figura 4.38 Interface entre escória-refratário após ensaio de molhabilidade com a escória ES05 a 1550°C, (a) 10C e (b) 10SBC.

4.2.4.3.2 Previsões termodinâmicas

Para sistemas reativos, como por exemplo no caso do contato entre escórias e refratários, pode ocorrer a reação química entre o substrato sólido e o líquido ao longo do processo de molhamento em altas temperaturas. Quando esta interação química ocorre na interface entre os materiais estudados, a medida do ângulo de contato pode ser determinada pelo produto de reação e não pelo sólido original, uma vez que, em alguns casos o líquido fica em contato direto com esta nova fase formada na interface [12, 13].

Pensando nisso, as possíveis reações entre as escórias sintéticas e a matriz do concreto em estudo foram avaliadas por meio de simulações termodinâmicas, visando prever as fases que podem ser geradas, assim como, mudanças na viscosidade e quantidade total do líquido em alta temperatura após a interação entre os materiais.

Os produtos de reação da interação das escórias com o sólido refratário são mostrados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 Possíveis fases formadas na interface dos materiais de acordo com as previsões termodinâmicas.

Temperatura (°C)	Escórias	Matriz do refratário	Fases formadas na interface
1450	ES05 e ES10	10C	CA₆ (CaAl ₁₂ O ₁₉) = 0,3 a 1,2%-p
1450	ES15	10C	CA₆ (CaAl ₁₂ O ₁₉) = 1,2%-p Espinélio (MgAl ₂ O ₄) = 3,3%-p
1450	ES15	10SBC	Espinélio (MgAl ₂ O ₄) = 2,6%-p

Por se tratar de quantidades tão pequenas, as fases CA₆ e MgAl₂O₄ formadas na região de contato entre o líquido e sólido, não foram identificadas nas amostras coletadas após os ensaios de molhabilidade quando foram utilizadas as técnicas de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura (EDS).

Em uma situação prática, a formação de uma camada de MgAl₂O₄ na superfície do refratário pode promover o aumento da resistência à corrosão causada pelo contato com FeO [115-118, 121].

Normalmente, os concretos de Al₂O₃-MgAl₂O₄-SiC-C apresentam menor desgaste na linha de metal dos canais de corrida porque o FeO pode ser incorporado pela solução sólida da fase espinélio e, além disso, o MgAl₂O₄ possui maior estabilidade quando em contato com escórias ricas em alumina e provenientes do alto-forno.

Todavia, como o teor de espinélio previsto termodinamicamente foi reduzido, nenhum efeito significativo na resistência à corrosão dos concretos 10C e 10SBC deve ser verificado. Além disso, para as temperaturas de 1550°C e 1650°C tanto o CA₆ como o espinélio tendem a se dissolver no líquido e, portanto, não é esperado a formação de fases intermediárias, mas apenas a dissolução do substrato sólido no líquido.

Ao início dos ensaios a proporção em peso entre as amostras de escória e da matriz dos refratários era de 18%-p e 82%-p, respectivamente.

Porém, a temperaturas elevadas parte do sólido pode ser incorporado pelo líquido conforme verificado nos dados gerados pelas simulações termodinâmicas (Fig. 4.39a).

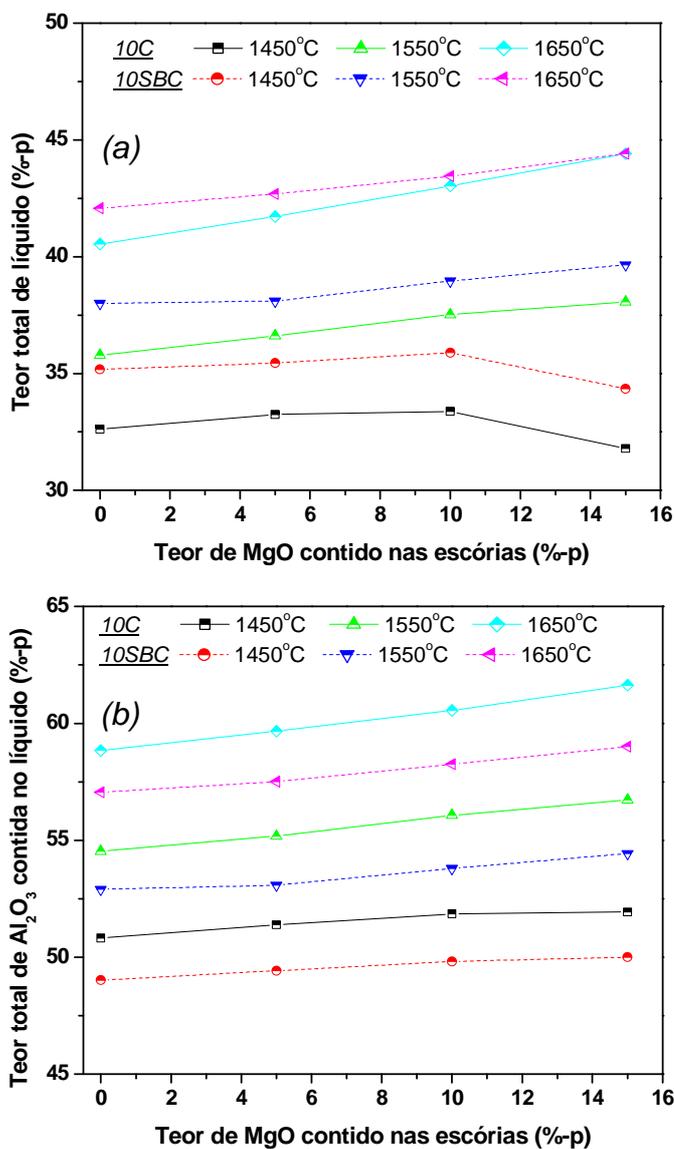


Figura 4.39 (a) teor total de líquido e (b) teor de Al₂O₃ presente no líquido após contato das escórias sintéticas com a matriz dos refratários 10C e 10SBC.

Em maiores temperaturas, o aumento de MgO nas composições das escórias sintéticas resulta na elevada presença de fase líquida devido a maior dissolução de Al₂O₃ (Fig. 4.39b), em uma condição de equilíbrio termodinâmico. A composição 10SBC foi aquela que gerou uma maior

quantidade de líquido em virtude também da formação de $B_2O_{3(l)}$ (decorrente da atuação dos antioxidantes BS e B_4C) e da reação entre Si e C com a posterior oxidação do SiC, levando a geração de $SiO_{2(l)}$ na estrutura do refratário. Estas fases líquidas são então incorporadas pela escória e, conseqüentemente, maiores teores do líquido total são previstos.

A queda do teor de líquido a $1450^\circ C$ dos materiais 10C e 10SBC para os testes envolvendo a escória ES15 confirma o resultado mostrado anteriormente, pois a fase espinélio se precipitará na superfície do sólido e com isso, parte do Al_2O_3 e do MgO será consumido neste processo.

A pronunciada dissolução da fase alumina, que é o componente majoritário das composições 10C e 10SBC, muda drasticamente os teores deste óxido na escória líquida. Por exemplo, inicialmente todas as escórias preparadas possuíam apenas 13%-p de Al_2O_3 , mas após o contato entre o líquido com o sólido, estes valores mudaram para até 49 – 59%-p deste óxido, quando for atingida a condição de equilíbrio termodinâmico.

Por meio do uso de MEV e EDS foi verificada a região da interface entre a escória e o refratário após os ensaios de molhabilidade. Observou-se que não havia nenhuma camada ou fase precipitada entre os materiais e ainda a composição das escórias sofreu um enriquecimento de Al_2O_3 . Por exemplo, ES05 passou a ter um teor deste óxido de 39%-p após ensaio a $1550^\circ C$ (Fig. 4.40). Contudo, pode-se afirmar que a dissolução do sólido é o principal mecanismo de desgaste dos refratários analisados.

No entanto, as mudanças da composição química também alteram a viscosidade das escórias em alta temperatura e, um líquido mais fluido pode penetrar nos poros do sólido e facilitar a maior reação e dissolução do refratário.

Baseado no modelo modificado de Urbain (citado anteriormente na seção 4.2.2.1.3) e a partir da fração molar dos óxidos constituintes das escórias, após o processo de dissolução do sólido previsto nos cálculos elaborados no programa FactSage[®], foi estimada a viscosidade dos líquidos nas três temperaturas avaliadas (Fig. 4.41).

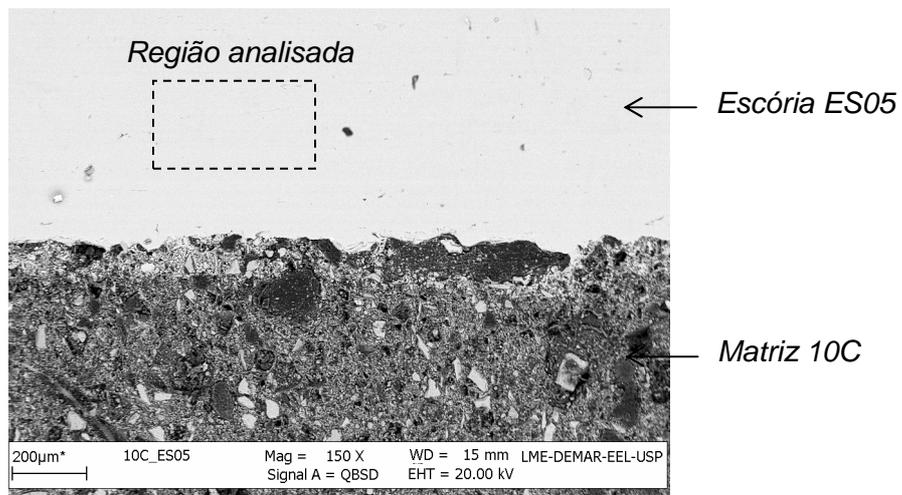


Figura 4.40 Imagem da região da interface entre a escória ES05 e a matriz do 10C após ensaio a 1550°C.

Os resultados destes cálculos são mostrados a seguir na Fig. 4.41.

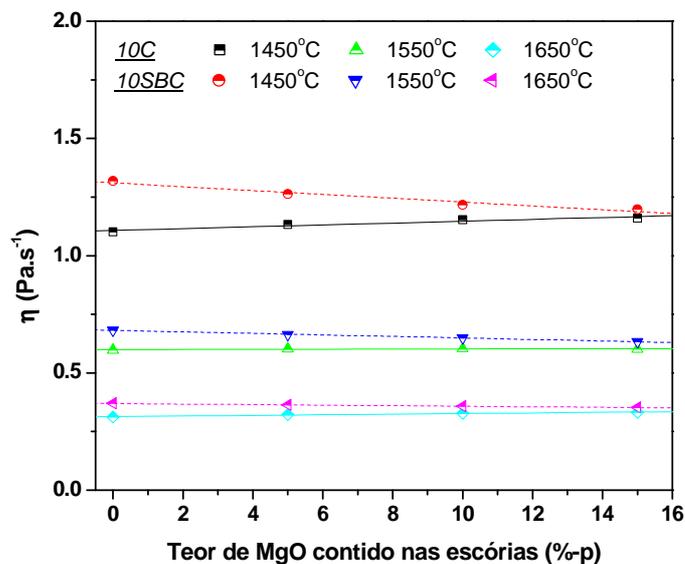


Figura 4.41 Mudanças na viscosidade das escórias sintéticas devido ao aumento da temperatura e ao teor de MgO contido nestes materiais.

Os maiores valores de η dos líquidos expostos ao contato com a matriz 10SBC são decorrentes da presença de SiO_2 , cujos íons Si^{4+} tem a característica de serem formadores de rede. Obviamente, o aumento da temperatura promove a redução da viscosidade das escórias, mas poucas

mudanças foram verificadas quando ocorrem mudanças no teor de MgO contido inicialmente nas composições destes materiais.

Visto que apenas pequenas diferenças foram previstas entre os valores da viscosidade dos líquidos gerados no contato com a matriz do concreto 10C e 10SBC em alta temperatura, atribui-se os menores valores de ângulo de contato do 10SBC a maior quantidade de líquido e infiltração das escórias na porosidade deste substrato sólido.

Em virtude dos diversos efeitos observados ao longo da avaliação do molhamento dos refratários contendo carbono, acredita-se que os resultados obtidos até o momento não fornecem dados conclusivos e confiáveis sobre o real comportamento do espalhamento das escórias sintéticas quando em contato com a matriz de concretos refratários elaborados neste trabalho. Isto porquê a infiltração do líquido em alta temperatura modifica o equilíbrio do sistema estudado. Assim, acredita-se que a técnica de molhabilidade ainda precisa ser melhor aperfeiçoada para ser aplicada no estudo de materiais complexos, como é o caso das composições refratárias, que constituem um sistema reativo, quimicamente heterogêneo e constituído por elevado número de defeitos (poros).

4.3 Propriedades dos Concretos Contendo 7%-p de Carbono e Tamanho Máximo de Partículas Superior a 8 mm

As composições anteriormente estudadas – 10C e 10SBC – que continham 10%-p de carbono e agregados com tamanho máximo de partículas igual a 4,75 mm mostraram excelentes resultados de fluidez, porosidade, resistência mecânica e à oxidação, quando comparadas com os concretos comerciais. Entretanto, mesmo com a adição de altos teores de carbono, nenhuma melhora significativa da resistência à corrosão foi encontrada para estes concretos e a atuação dos antioxidantes contribuiu diretamente para a obtenção destes resultados. Contudo, algumas mudanças na composição

destes refratários foram realizadas com o objetivo de aumentar a vida útil destes materiais quando submetidos às condições práticas de uso.

Por exemplo, os concretos comerciais podem possuir em sua composição agregados grosseiros com diâmetro máximo de até 20 mm. O emprego de grãos maiores resulta em um menor consumo de água no processamento das composições e aumento da resistência ao choque térmico e corrosão. Portanto, nesta etapa do trabalho foi proposto o emprego de agregados de alumina eletrofundida marrom com diâmetro médio maior do que 8 mm. Além disso, optou-se por diminuir o teor de carbono (de 10 para 7%-p) e a quantidade dos antioxidantes utilizados (de 5 para 3%-p). A redução do carbono gerará um menor consumo de água na preparação dos concretos e também reduzirá a condutividade térmica do refratário, evitando problemas de aquecimento da carcaça metálica dos equipamentos onde tais materiais serão aplicados e reduzindo a possível penetração da escória no sólido, uma vez que, ocorrerá a antecipação da solidificação do líquido em uma menor profundidade.

4.3.1 Fluidez das Composições

Após a diminuição do teor de carbono e de antioxidantes dos concretos 10C e 10SBC, assim como, o emprego de agregados maiores de alumina eletrofundida marrom, novos ensaios experimentais foram realizados com o objetivo de verificar se houve alguma evolução e melhora no comportamento dos concretos refratários desenvolvidos.

Com as mudanças implementadas nesta etapa, era esperado que principalmente houvesse uma melhora da resistência à corrosão dos concretos quando comparados com os concretos comerciais que geralmente contém apenas 4%-p de carbono.

De acordo com os novos ensaios experimentais foi verificada a diminuição significativa na quantidade de água utilizada no processamento dos concretos (ver Fig. 4.42) em relação aos materiais que continham 10%-p de

carbono. Mesmo com o menor consumo de água, o concreto 7C ainda apresentou maior fluidez do que o refratário comercial D. Este comportamento é uma consequência do uso de partículas com tamanho maiores que 8 mm, que favoreceu o desenvolvimento de composições com um bom ajuste granulométrico e empacotamento de partículas.

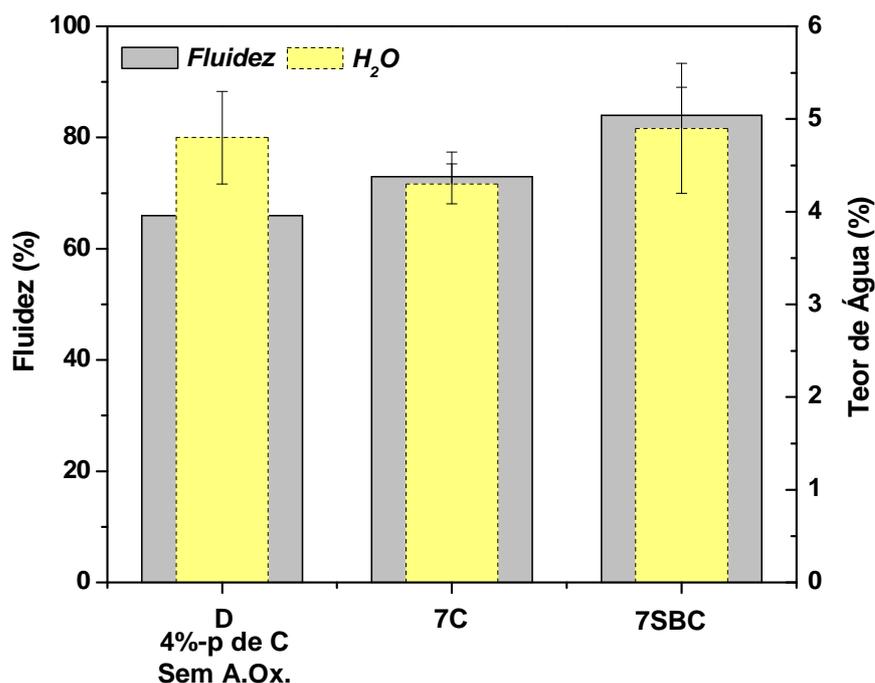


Figura 4.42 Fluidez e teor de água consumido na preparação dos concretos contendo 7%-p de carbono.

Optou-se ainda por adicionar um teor de 4,9%-p de água para o processamento do concreto 7SBC, pois esta quantia garantiu uma boa fluidez e adequada moldagem dos corpos de provas para os testes seguintes. Com a diminuição do teor de carbono, acredita-se que as diferenças do comportamento reológico das composições 7C e 7SBC são atribuídas mais fortemente à corrosão do antioxidante Si e conseqüente aumento da força iônica da suspensão do concreto 7SBC [1, 4]. O emprego de teores menores que 5%-p de água indica que o empacotamento das composições e os aditivos usados (surfactante e dispersante) estão bem ajustados.

4.3.2 Propriedades Termomecânicas

Após a definição do teor de água necessário para a preparação dos concretos, alguns corpos de prova foram moldados e suas propriedades determinadas após secagem a 200°C e após queima a 800 e 1400°C em atmosfera redutora. Os valores da porosidade aparente das amostras são mostrados na Fig. 4.43. Mesmo com uma maior adição de água ao concreto 7SBC, após secagem e queima dos corpos de prova, os valores de porosidade desta composição foram similares aos do 7C.

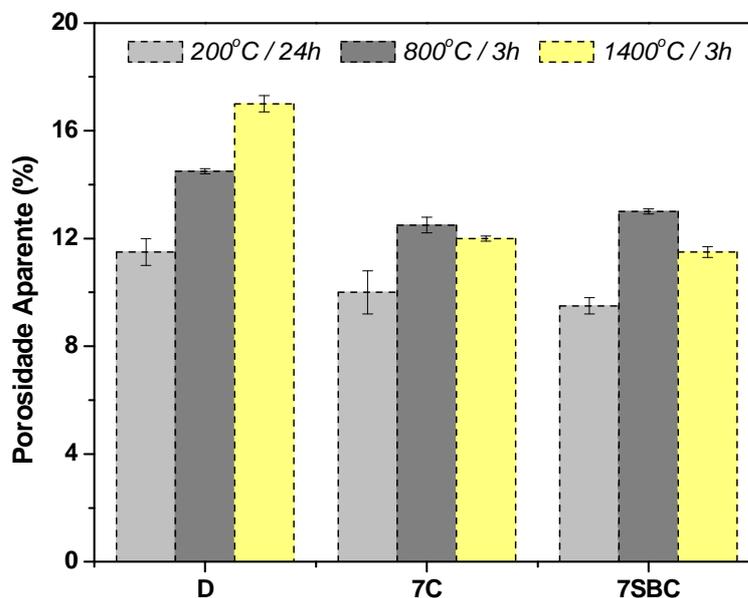


Figura 4.43 Porosidade aparente para as amostras obtidas após secagem e queima em atmosfera redutora.

Em todas as condições avaliadas, o concreto D apresentou maior porosidade aparente do que as composições com 7%-p de carbono. Acredita-se que o ajuste granulométrico das partículas tem um papel fundamental na diferença entre os resultados obtidos. Menor porosidade pode resultar numa menor difusão do oxigênio para o interior do material, portanto espera-se que a oxidação do carbono seja menos pronunciada nos concretos 7C e 7SBC.

Além disso, conforme mostrado nas Fig. 4.44 e 4.45 a resistência mecânica dos concretos também foi influenciada pela porosidade dos corpos

de prova. Após secagem a 200°C, os concretos contendo 7C e 7SBC apresentaram menor resistência a compressão do que o refratário D.

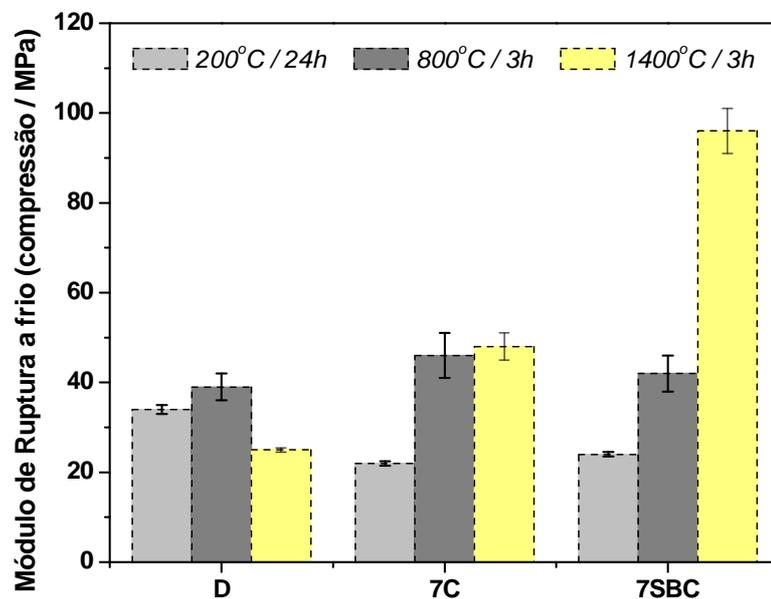


Figura 4.44 Resistência mecânica dos concretos obtida nos testes de compressão a temperatura ambiente.

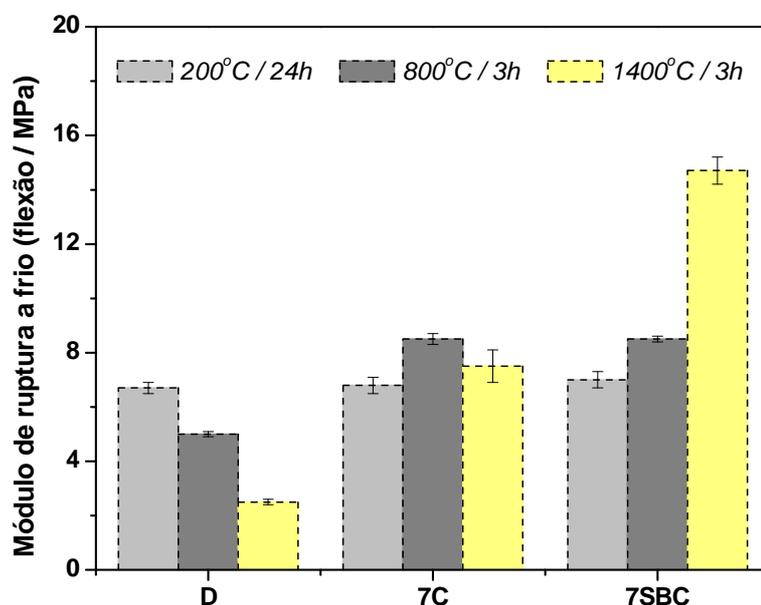


Figura 4.45 Resistência mecânica dos concretos avaliada nos teste de flexão em 3 pontos na temperatura ambiente.

No entanto, após tratamento térmico a 800 e 1400°C esta tendência se inverte e o módulo de ruptura do concreto 7SBC atinge o valor de 96 MPa (cerca de 4 vezes maior do que do material D).

Conforme visto nas seções anteriores, a adição de Si metálico (como antioxidante) a composição 7SBC contribui para a formação da fase mulita em altas temperaturas, a qual devido as suas características e sua distribuição na microestrutura do material contribui positivamente para o aumento da resistência mecânica dos refratários.

Não foi verificada nenhuma diferença significativa do módulo de ruptura dos concretos refratários analisados após secagem no teste de resistência à flexão em três pontos. No entanto, quando os corpos de prova destes materiais foram submetidos a tratamentos térmicos a 800 e 1400°C, a mesma tendência observada nos ensaios de compressão se repetiu. Porém, deve-se destacar que altos valores do módulo de ruptura a frio podem vir a ser um problema na etapa de demolição do canal de corrida.

Com o objetivo de verificar a habilidade dos concretos de resistir a tensões geradas devido a oscilações térmicas, a resistência ao choque térmico destes concretos foi avaliada por meio de ensaios cíclicos entre a temperatura ambiente e 1200°C. Conforme mostrado na Fig. 4.46 e confirmando os dados de resistência mecânica anteriormente apresentados, as composições 7C e 7SBC apresentaram maiores valores de módulo elástico (E) do que o concreto comercial D após todos os ciclos térmicos analisados.

Embora tenha sido constatada uma maior perda percentual de E (Fig. 4.46b) para as amostras dos concretos 7C e 7SBC, os valores absolutos do módulo elástico (Fig. 4.46a) destes materiais também são maiores do que o concreto comercial. Acredita-se que o valor absoluto de E seja o indicativo mais direto da integridade física do material e, por isso, esta informação torna-se mais importante na avaliação da resistência ao dano destes materiais.

Os defeitos presentes na microestrutura dos sólidos (microtrincas, poros, etc) são responsáveis por afetar o módulo elástico e diminuir a resistência mecânica dos materiais. A oxidação do carbono é sempre seguida por um aumento da porosidade na microestrutura do material e em particular

em sua superfície. A consequência imediata da oxidação dos concretos refratários contendo carbono é a diminuição da resistência mecânica e a resistência à corrosão devido ao aumento da porosidade decorrente da perda de carbono. Deste modo, a maior perda de carbono do refratário D (conforme mostrado na Fig. 4.47) pode ser um dos fatores responsáveis pela obtenção de menores valores de E.

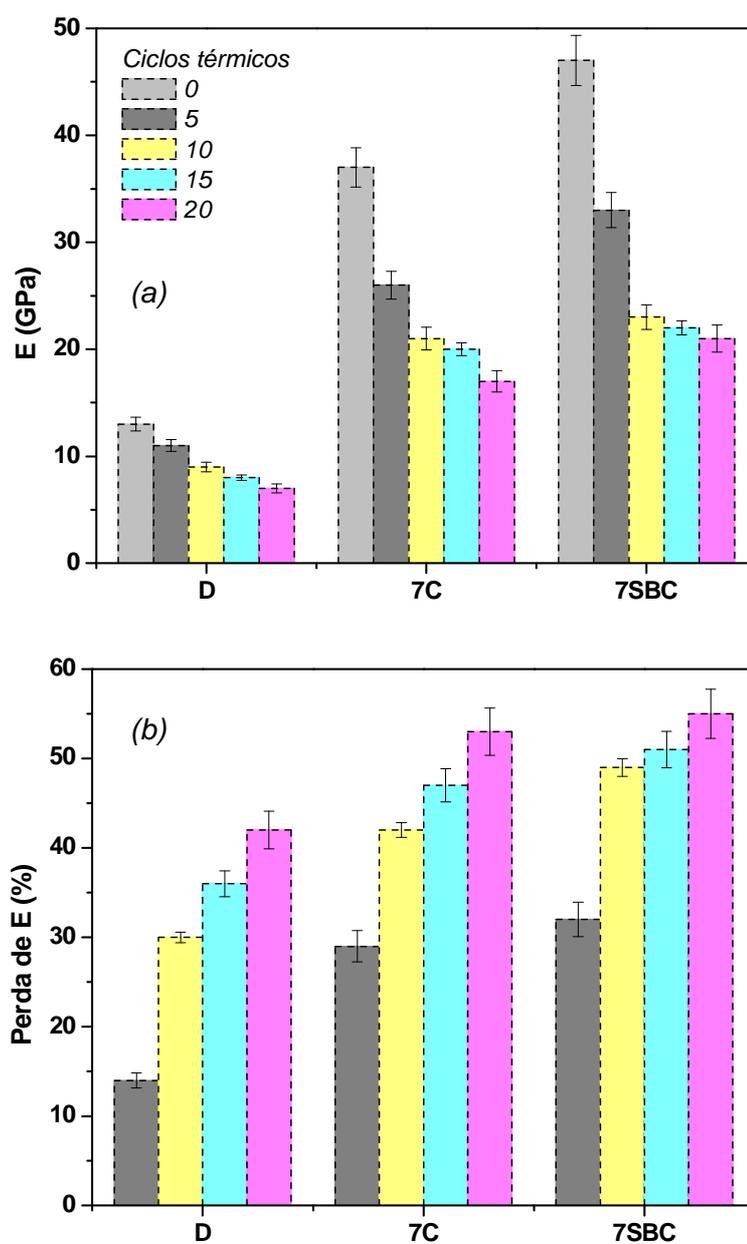


Figura 4.46 Avaliação de (a) E e (b) Perda de E dos concretos refratários após ensaios de choque térmico.

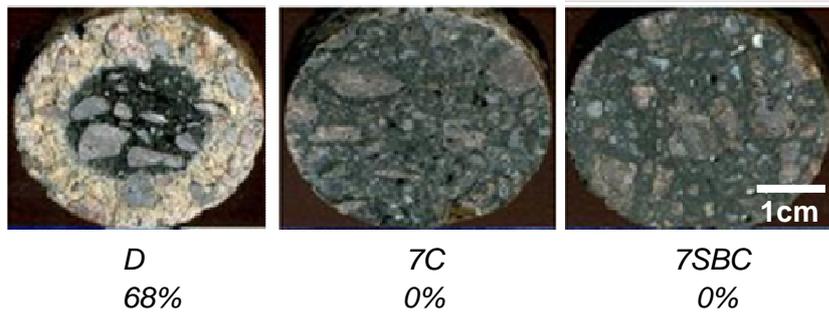


Figura 4.47 Área oxidada (%) após 20 ciclos térmicos.

Devido a atuação dos antioxidantes (Si, B₄C e borossilicato de sódio), nas amostras dos concretos 7C e 7SBC não foi verificado visualmente a oxidação das fontes de carbono contidas nestes materiais. Estes aditivos passam a ter um papel importante em temperaturas elevadas, não só pela proteção do carbono, mas também pela sua influência direta nas demais propriedades dos refratários, como resistência mecânica, à corrosão etc.

Antes dos testes de resistência à flexão na temperatura de 1485°C, as amostras foram envolvidas em folhas de níquel para que a oxidação da carbono fosse reduzida ao máximo. No entanto, uma pequena parte do carbono presente na superfície das amostras foi oxidada. Como o concreto D não contém antioxidante, sua oxidação foi mais pronunciada e um menor valor do módulo de ruptura também foi obtido (Fig. 4.48).

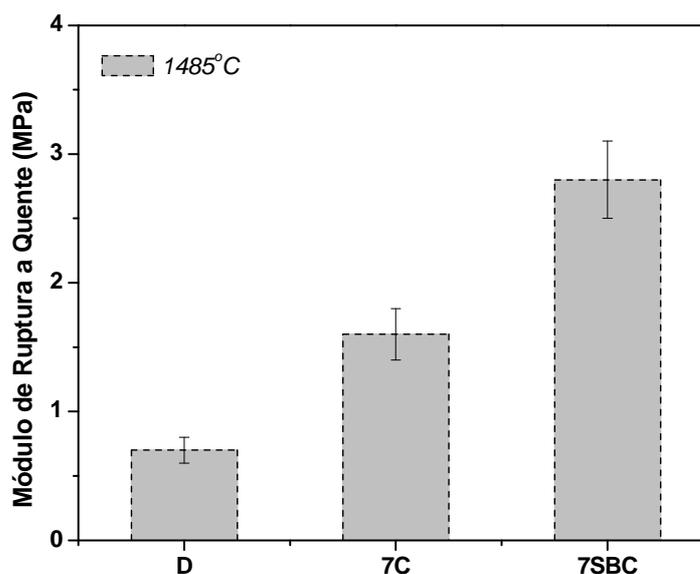


Figura 4.48 Módulo de ruptura à quente obtido pelo ensaio de flexão em 3 pontos em atmosfera oxidante a 1485°C.

Já a menor porosidade do concreto 7SBC (devido a atuação dos antioxidantes e ao bom empacotamento granulométrico) e a formação de mulita na microestrutura deste refratário contribuíram para a maior resistência apresentada por este material.

Para todas as propriedades testadas até o momento, verificou-se que as modificações nas composições iniciais 10C e 10SBC geraram refratários com melhores características e desempenho. A principal razão para tais mudanças era obter concretos com maior resistência à corrosão quando comparado com os materiais comerciais. Assim, nas Fig. 4.49 e 4.50 a seguir são mostrados os resultados do desempenho dos concretos 7C e 7SBC nos ensaios de corrosão em forno de indução e rotativo, respectivamente.

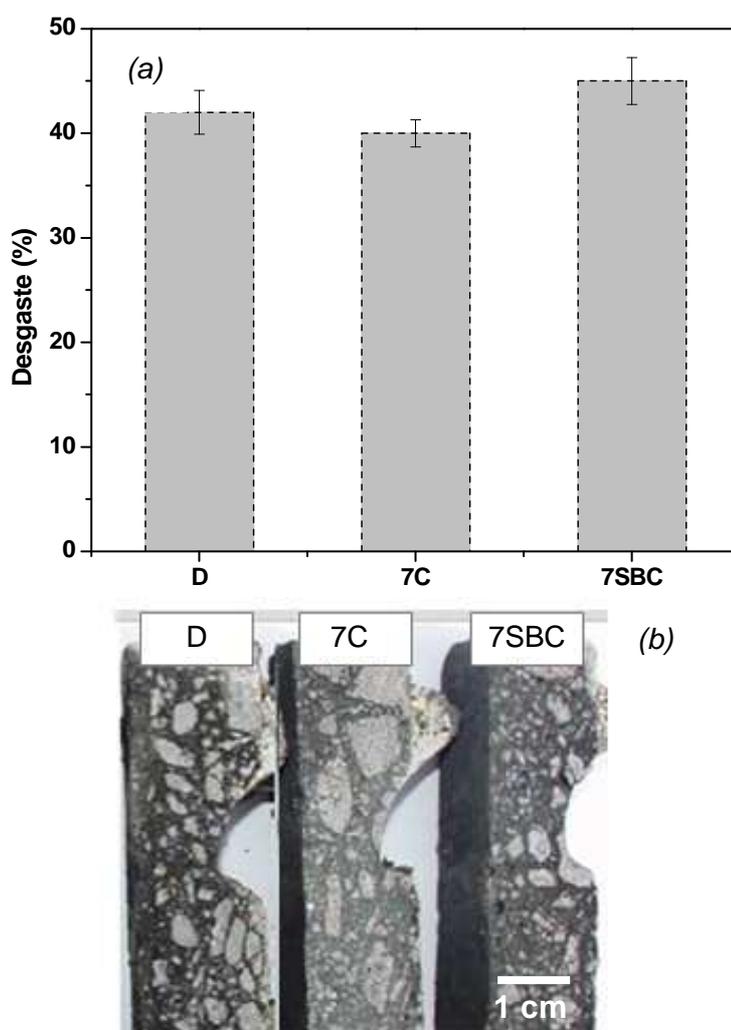


Figura 4.49 (a) Desgaste (%) dos concretos refratários e (b) imagens das amostras após os ensaios em forno de indução.

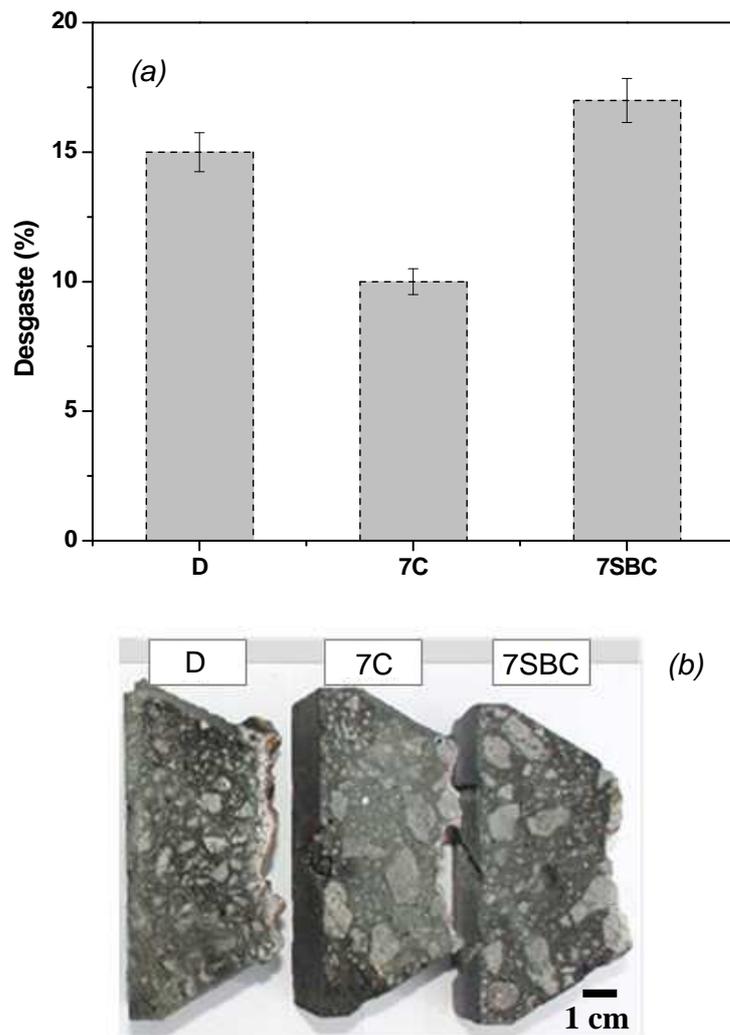


Figura 4.50 (a) Desgaste dos refratários em ensaio em forno rotativo e (b) Imagens das amostras após o teste.

A adição de agregados com tamanhos maiores que 8 mm e a redução do carbono para 7%-p proporcionou a obtenção de melhores resultados de resistência a corrosão, quando comparados com os materiais que continham 10%-p de carbono. O concreto 7C foi o material que apresentou menor desgaste nos dois ensaios realizados.

No entanto, o concreto comercial D ainda sofreu um menor desgaste do que o 7SBC, embora a diferença entre eles seja pequena – cerca de 3%. Mais uma vez, a adição de 3%-p de Si pode ter contribuído para este comportamento devido a formação de $\text{SiO}_{2(l)}$ que é incorporada pela escória

líquida e com isso aumenta a área exposta do sólido e acelera o processo de corrosão do refratário 7SBC.

O papel do Si e SiC na resistência à corrosão dos concretos contendo carbono ainda é controverso e discutido em vários trabalhos [3, 16, 19]. Alguns autores [3, 16, 117] acreditam que o uso de agregados de SiC pode resultar no aumento da resistência a corrosão dos refratários, embora alumina tabular seja mais efetiva do que SiC quando em contato com metais líquidos. No entanto, a oxidação do SiC nas interfaces escória – ar – refratário e escória – metal – refratário não é considerada na maioria dos trabalhos apresentados na literatura. Novas investigações ainda são necessárias para melhor entender o papel do SiC no fenômeno de corrosão.

Nos dois tipos de ensaios (forno de indução e forno rotativo) a composição 7C obteve o menor desgaste entre os materiais avaliados. Como a principal diferença entre as composições 7C e 7SBC são os antioxidantes utilizados, acredita-se que o Si e as fases derivadas de suas transformações sejam as responsáveis pelo aumento da corrosão do material que contém este aditivo.

Contudo, embora o concreto 7SBC tenha apresentado um maior desgaste que o 7C, nas demais propriedades avaliadas esta composição teve um desempenho superior as demais. A próxima investigação proposta neste trabalho consistiu da aplicação do refratário 7SBC em uma bica basculante em uma empresa siderúrgica. Após o período de 28 dias de operação deste equipamento, foram coletadas amostras de diferentes regiões da bica e uma análise post-mortem foi efetuada. A correlação entre os testes laboratoriais e industriais destas novas composições foram avaliadas, para serem verificados os parâmetros mais importantes do desenvolvimento dos concretos contendo carbono. Os dados desta investigação são mostrados na seção a seguir.

4.4 Análise Post-Mortem do Concreto Refratário 7SBC

O concreto 7SBC contendo 3%-p de fibras metálicas foi aplicado em uma bica basculante e esta foi mantida em operação durante 28 dias. Neste período a temperatura média que o concreto refratário operou foi de 1496°C e o líquido escoado nesta bica consistiu majoritariamente de ferro-gusa.

Após os 28 dias de trabalho, observou-se que na região das pontas e no bojo da bica houve um desgaste mais pronunciado e, quando comparado com outros materiais comerciais, o concreto 7SBC teve um desempenho similar ao de outros produtos. Assim, apesar do emprego de uma maior quantidade de carbono e também da adição combinada de 3 fontes de antioxidantes, não foi verificado nenhum aumento da resistência à corrosão que justificasse o uso deste refratário.

O consumo específico do concreto 7SBC foi avaliado e comparado com um concreto comercial anteriormente aplicado na mesma bica basculante. Aproximadamente 0,038 kg/ton de ferro-gusa do material 7SBC foi consumido durante os 28 dias de operação do equipamento, enquanto concretos comerciais apresentaram valores de 0,030 kg/ton de ferro-gusa. Baseado nestas informações concluiu-se que o concreto 7SBC teve um consumo de 26,7% maior do que produtos atualmente utilizados na indústria siderúrgica.

Como parte do procedimento de avaliação post-mortem, a composição química dos concretos foi determinada por meio da técnica de fluorescência de raios X. De acordo com os dados obtidos nestas análises, os teores de alumina e carbeto de silício sofreram mudanças pouco significativas em relação aos seus valores iniciais nas regiões da borda livre (região 2) e face inferior (região 3) (ver Figura 3.14 – região de coleta das amostras – e Tabela 4.6).

A maior quantidade de Fe_2O_3 detectada na amostra coletada na região 3 pode ser resultante da interação e infiltração do ferro-gusa na microestrutura do refratário e alguns resíduos das fibras de aço inoxidável adicionadas à esta composição. Por outro lado, as amostras coletadas nas regiões 2 e 3 possuem elevada quantidade de SiO_2 em sua composição.

Tabela 4.6 Composição química das amostras do refratário utilizado na bica basculante.

 Materiais	 Borda livre (região 2)	 Face inferior (região 3)
<i>Al₂O₃</i>	67,99	74,45
<i>TiO₂</i>	0,47	0,64
<i>Fe₂O₃</i>	0,31	2,56
<i>CaO</i>	0,75	0,63
<i>SiC</i>	17,76	15,49
<i>SiO₂ (livre)</i>	12,00	4,45
<i>SiO₂ (total)</i>	38,61	27,66
<i>Carbono combinado</i>	5,32	4,64
<i>Perda ao fogo</i>	5,04	4,49

Considerando que apenas 1%-p de microssílica foi adicionado inicialmente neste concreto, este aumento acentuado do teor de SiO₂ pode ser uma consequência não somente da oxidação do SiC, mas também de um procedimento prático adotado pelos trabalhadores que operam a bica basculante.

Por exemplo, entre as corridas de ferro-gusa é prática comum a adição de areia na superfície do refratário, com o objetivo de facilitar a remoção dos respingos do metal líquido. Essa remoção do metal deve ser realizada para que seja possível monitorar o desempenho do refratário e a evolução do seu desgaste durante uso. Devido a este procedimento, os teores de SiO₂ (livre e total) encontrados foram elevados e a resistência ao desgaste do concreto pode ter sido prejudicada, pois a sílica quando combinada com a alumina e CaO do concreto gera fases com baixo ponto de fusão (p.e., anortita, guelenita, etc). Ainda, a quantidade de carbono coincide com o valor de perda ao fogo das amostras de uma mesma região, confirmando a boa precisão destas análises.

A identificação das fases presentes nos concretos foi também determinada por meio de difração de raios X. Al₂O₃, SiC, Si e SiO₂ foram determinadas em ambas regiões (ver Tabela 4.7). Algumas diferenças foram verificadas entre as fases formadas nas amostras das regiões 2 e 3 devido a exposição a atmosfera oxidante ou redutora.

Tabela 4.7 Propriedades do concreto 7SBC após teste em uma bica basculante.

Propriedades	Borda livre (região 2)	Face inferior (região 3)
Densidade (g/cm ³)	2,83 ± 0,03	2,85 ± 0,04
Porosidade Aparente (%)	17,38 ± 0,67	14,70 ± 1,12
Módulo de ruptura - compressão (MPa)	43,15 ± 0,64	68,22 ± 11,92
Fases cristalinas	Al ₂ O ₃ (corundum), β-Al ₂ O ₃ , SiC, Si, SiO ₂ (quartzo), Ca ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	Al ₂ O ₃ (corundum), SiC, Si, SiO ₂ (cristobalita), CaAl ₂ Si ₂ O ₈ (anortita), Al ₆ Si ₂ O ₁₃ (mulita)

A face inferior do concreto está localizada na zona de trabalho e local onde predomina condições redutoras. Por outro lado, a borda livre que faz parte da camada superior do refratário está exposta a atmosfera oxidante e a grandes oscilações térmicas. A maior perda de calor na superfície do concreto resulta em menores temperaturas de trabalho nesta região. A identificação de cristobalita na região 3 (que é uma fase estável na temperatura de 1450°C) confirma que maiores temperaturas são atingidas na zona de trabalho.

Além disso, o SiO₂ reagiu com o Al₂O₃ para formar mulita (Al₆Si₂O₁₃) e anortita (CaAl₂Si₂O₈) na face inferior do refratário. Em altas temperaturas, a decomposição da mulita pode causar também o aumento do desgaste na matriz do concreto devido a formação de fases de baixa densidade como alguns alumino-silicatos de cálcio (CaAl₂Si₂O₈ e Ca₃Al₂Si₃O₁₂) [19, 121]. A adição de areia ao longo do período de operação do canal e a formação de fases como CaAl₂Si₂O₈ e Ca₃Al₂Si₃O₁₂ podem ser as responsáveis pelo acentuado desgaste do concreto 7SBC.

Como esperado, as amostras que sofreram oxidação (região 2) apresentaram maiores valores de porosidade aparente e menor módulo de ruptura por compressão (Tabela 4.7). Estas propriedades desempenham um papel importante na resistência a erosão e corrosão dos concretos. A alta porosidade e oxidação do carbono na borda livre do refratário indicam a pobre atuação dos antioxidantes sob as condições avaliadas. Deve ser destacado que, a menor temperatura e maior oscilação térmica presente na borda livre do

refratário pode ter inibido a proteção total proporcionada pela combinação dos antioxidantes.

A Fig. 4.51 mostra algumas micrografias, obtidas por microscopia óptica, das amostras coletadas na borda livre e na face inferior do refratário.

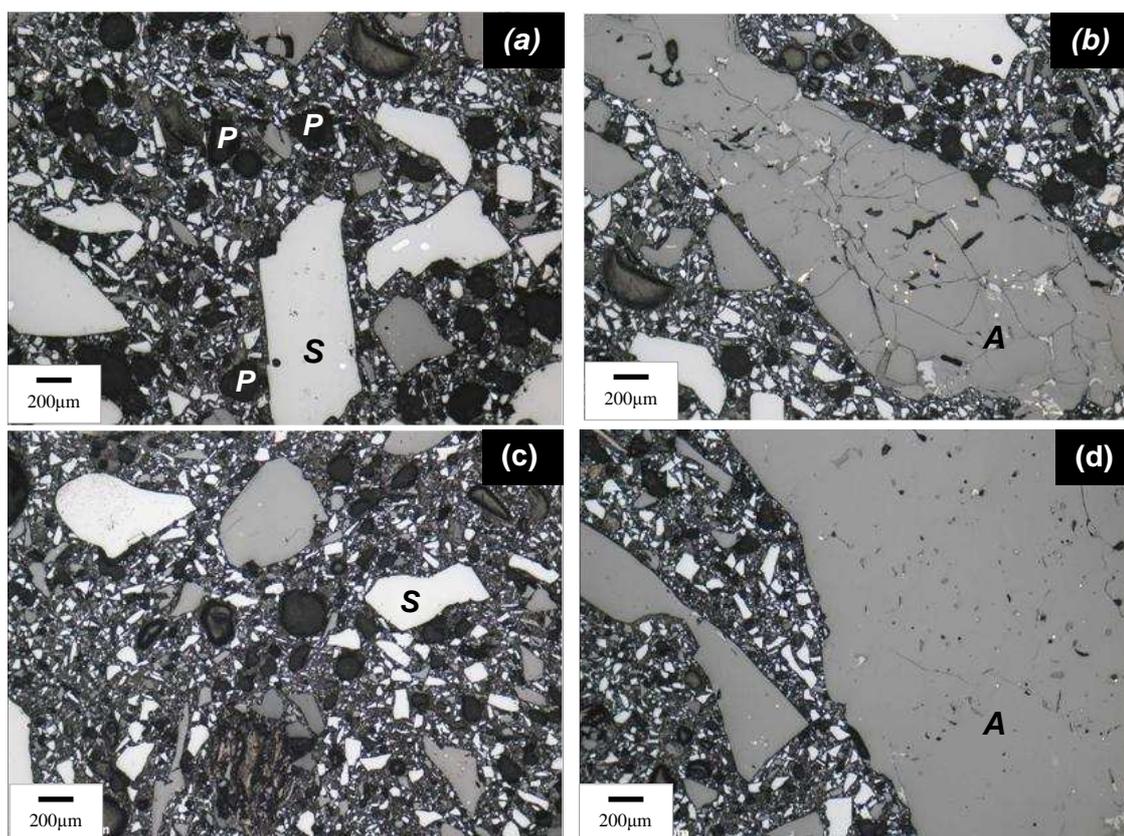


Figura 4.51 Micrografias das amostras da análise post-mortem: (a) - (b) área oxidada e (c) - (d) face inferior. (A) Al_2O_3 , (S) SiC e (P) poros.

Como citado anteriormente, as oscilações térmicas e o contato direto com oxigênio presente no ar provocou a oxidação do carbono na superfície do concreto. Além disso, os agregados de alumina, das amostras coletadas nesta região, contém várias microtrincas decorrentes dos ciclos térmicos (Fig. 4.51b). Na Fig. 4.51a também são observados alguns poros resultantes da saída do carbono.

Por outro lado, na face quente (interface metal / refratário) o SiC e o carbono ainda estão presentes nesta região e o uso combinado de 3

antioxidantes reproduziram os bons resultados coletados nos ensaios realizados em escala laboratorial. A Fig. 4.52 mostra os detalhes da microestrutura do concreto e a camada aderida na interface ferro-concreto da face quente (região 1 – Fig. 4.52a). Além disso, alumina (A), SiC (S) e carbono (C) também foram identificados.

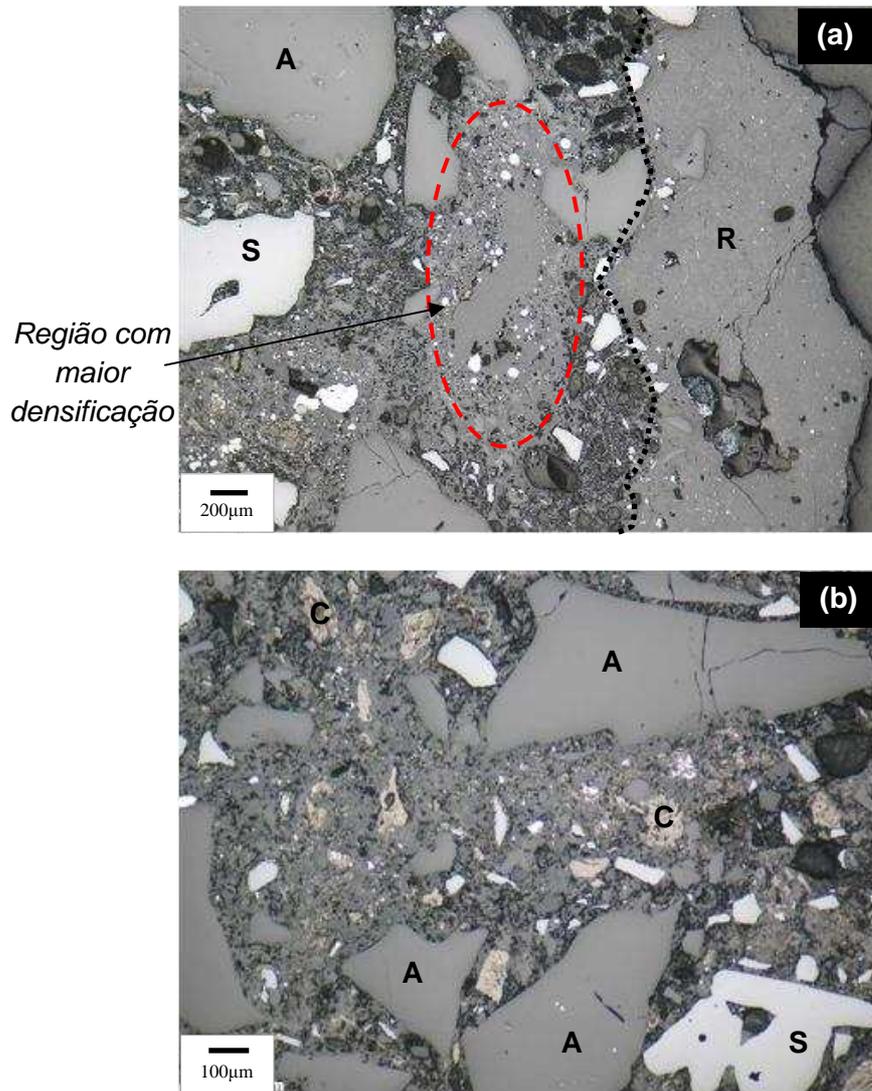


Figura 4.52 (a) ferro-gusa (R) e refratário próximo a interface ferro-concreto e (b) microestrutura do concreto coletado na região face quente (região 1). (A) Al_2O_3 , (S) SiC e (C) carbono.

Algumas regiões próximas da interface metal-refratário mostraram uma maior densificação, decorrente de uma sinterização excessiva e das oscilações

térmicas (aquecimento e resfriamento) entre as corridas de ferro gusa sobre a bica basculante. E, se uma região próxima a superfície do refratário sofre transformações em sua microestrutura e composição durante o serviço, ela tenderá a trincar ou lascas devido a formação de tensões internas, mesmo quando há apenas pequenas mudanças de temperatura.

As alterações na microestrutura do concreto 7SBC em elevada temperatura levou ao surgimento de trincas superficiais e ao posterior lascamento (*peeling off*) do refratário. O trincamento ou lascamento ocorre na forma do destacamento de finas camadas da superfície resultante de variáveis como superaquecimento e corrosão do sólido [42, 110].

O superaquecimento na face de trabalho do refratário promoveu a formação de fases líquidas derivadas da atuação dos antioxidantes, resultando na formação de uma camada mais densa na superfície do material. As tensões, devido a retração ou mudanças de temperaturas, ocorreram próximo a fronteira entre as regiões originais e as que sofreram alterações, ocasionando o trincamento e a falha.

O *spalling* estrutural na região alterada do refratário também pode ser promovido pela reação ou penetração de líquidos. Por exemplo, refratários básicos são quimicamente mais resistentes a escórias básicas, mas eles formam alguns compostos com baixo ponto de fusão em uma certa temperatura e região do refratário, devido a reação com a escória penetrada. Como resultado, o trincamento ocorrerá atrás do local onde houve tais modificações, levando ao eventual lascamento ou *peeling* [110].

Novas investigações ainda precisam ser efetuadas para melhor entender este efeito. Com base nos dados encontrados na literatura [98, 122], alguns experimentos foram efetuados com o objetivo de se isolar e determinar o motivo da formação do *peeling* nos concretos desenvolvidos.

4.4.1 Resistência ao Lascamento ou *Peeling*

Kanatani et al.[98] avaliaram a resistência ao choque térmico de amostras contendo entalhe e verificou que os refratários do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ apresentaram uma clara tendência – o material com maior módulo de Young após sinterização, apresentou maior formação de trincas e, conseqüentemente, foi observado o efeito de lascamento. Em virtude dos resultados promissores apresentados por esta investigação, optou-se por avaliar o comportamento da resistência ao choque térmico dos concretos contendo 10%-p de carbono (composições 10C e 10SBC), obtidos num ensaio inspirado no teste proposto pelo trabalho de Kanatani et al.[98]. Foi escolhido estudar as composições 10C e 10SBC pois estes materiais continham maiores teores de antioxidantes e, assim, se a maior densificação observada na avaliação post-mortem for resultante da formação de fases líquidas derivadas da atuação destes aditivos, o trincamento das amostras deve ser mais acentuado neste caso.

Para ser possível fazer a correlação entre os valores do módulo de Young com o resultado após os ensaios de choque térmico, inicialmente foram preparadas amostras no formato de barras $150 \times 25 \times 25 \text{ mm}^3$ (C x L x E) e previamente queimadas a 1400°C por 5 horas em atmosfera redutora, para a determinação do valor de E pelo método de ressonância de barras.

O módulo elástico dos concretos 10C e 10SBC (após queima a 1400°C) não apresentaram grandes diferenças e seus valores variaram entre 37 e 38 GPa (Tabela 4.8). A relação proposta na literatura indica que quanto maior o valor de E, mais pronunciado será o aparecimento de trincas e o lascamento do material. De acordo com a avaliação preliminar de E, era esperado que as amostras dos refratários aqui estudados mostrassem comportamentos semelhantes nos ensaios de choque térmico.

Por outro lado, a atuação dos antioxidantes irá influenciar a oxidação do carbono e o aumento do número de defeitos (poros) na microestrutura dos concretos. O silício irá atuar a partir de 1100°C após reação com o C e formação de SiC. Já os antioxidantes a base de boro (B_4C e borosilicato de sódio) atuarão acima de 500°C , formando principalmente a fase líquida B_2O_3 .

Tabela 4.8 Valores do módulo elástico dos concretos 10C e 10SBC após queima a 1400°C em atmosfera redutora.

Composição	E (GPa)	Desvio Padrão
10SBC	38,03	2,14
10C	37,14	4,69

Caso ocorra a distribuição não homogênea dos antioxidantes ao longo da microestrutura dos concretos ou ocorra o superaquecimento em uma das partes do corpo de prova, poderá haver a formação de uma maior quantidade de fase líquida em alguns locais do material, proporcionando o surgimento de regiões com maior densidade e composição diferenciada. Estas diferenças podem provocar o aparecimento do fenômeno de lascamento, induzido principalmente pela mudança da microestrutura em função dos ciclos térmicos. Exatamente este efeito foi avaliado nos ensaios de choque térmico, cujos resultados são mostrados a seguir.

As amostras dos concretos 10C e 10SBC foram examinadas ao longo dos 15 ciclos térmicos entre a temperatura ambiente e 1400°C. Apenas a região do entalhe foi introduzida na região quente do forno. A Fig. 4.53 exibe a imagem de uma amostra do concreto 10SBC logo após a sua retirada do forno.



Figura 4.53 Fotografia da amostra do concreto 10SBC logo após a retirada do forno.

Todas as amostras resistiram a este severo ensaio durante os 15 ciclos avaliados e nenhuma delas sofreu fratura ou lascamento. Os três entalhes estudados (detalhes fornecidos na Tabela 3.7) mostraram resultados semelhantes e o concreto 10SBC sofreu maior dano, com o aparecimento de trincas superficiais na região oxidada das amostras (Fig. 4.54 e 4.55).

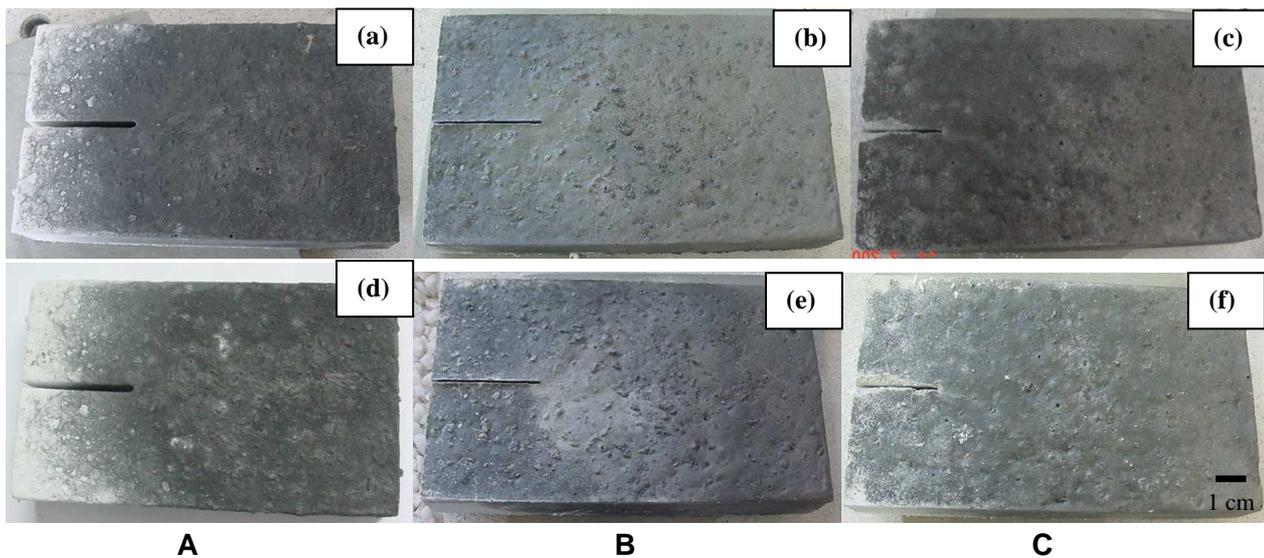


Figura 4.54 Fotografias das amostras 10SBC após 5 (a, b, c) e 15 (d, e, f) ciclos térmicos para os três entalhes avaliados.

A presença de um entalhe com maior espessura resultou na maior exposição da superfície da amostra e maior oxidação da face quente do concreto (Fig. 4.55a e 4.55c). Comparando a oxidação superficial das amostras avaliadas foi verificada a maior oxidação do 10C após 15 ciclos (Fig. 4.56). Este resultado segue a mesma tendência mostrada nos ensaios de oxidação destes materiais, onde o emprego de três antioxidantes (Si + B₄C + borossilicato de sódio) no concreto 10SBC proporcionou uma melhor proteção das fontes de carbono ao longo da faixa de temperatura entre 400-1500°C.

No entanto, pequenas trincas formaram-se na superfície oxidada das amostras 10SBC conforme mostrado na Fig. 4.55. Estes defeitos podem ter sido provocados pela formação da fase mulita (Al₆Si₂O₁₃) que sempre é acompanhada por expansões volumétricas [123].

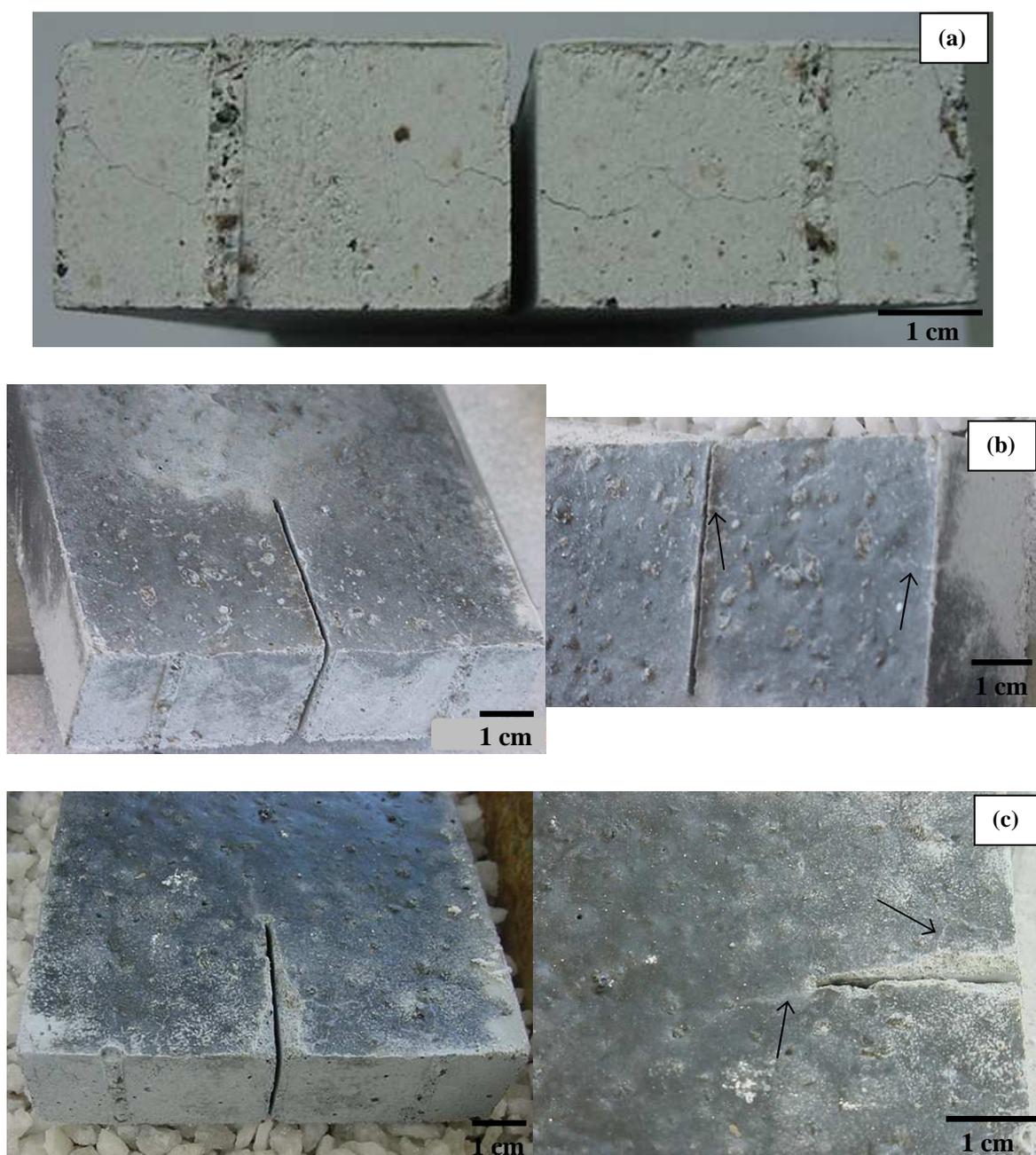


Figura 4.55 Imagens da região oxidada do concreto 10SBC após 15 ciclos térmicos - entalhe (a) A, (b) B e (c) C.

A oxidação do SiC e do Si promovem o aumento da quantidade de SiO_2 na microestrutura do concreto 10SBC, resultando numa maior possibilidade de formação da fase mulita. Por outro lado, a menor quantidade de SiO_2 presente nas amostras 10C restringe a formação de $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ e diminui o aparecimento de trincas neste refratário (Fig. 4.56).

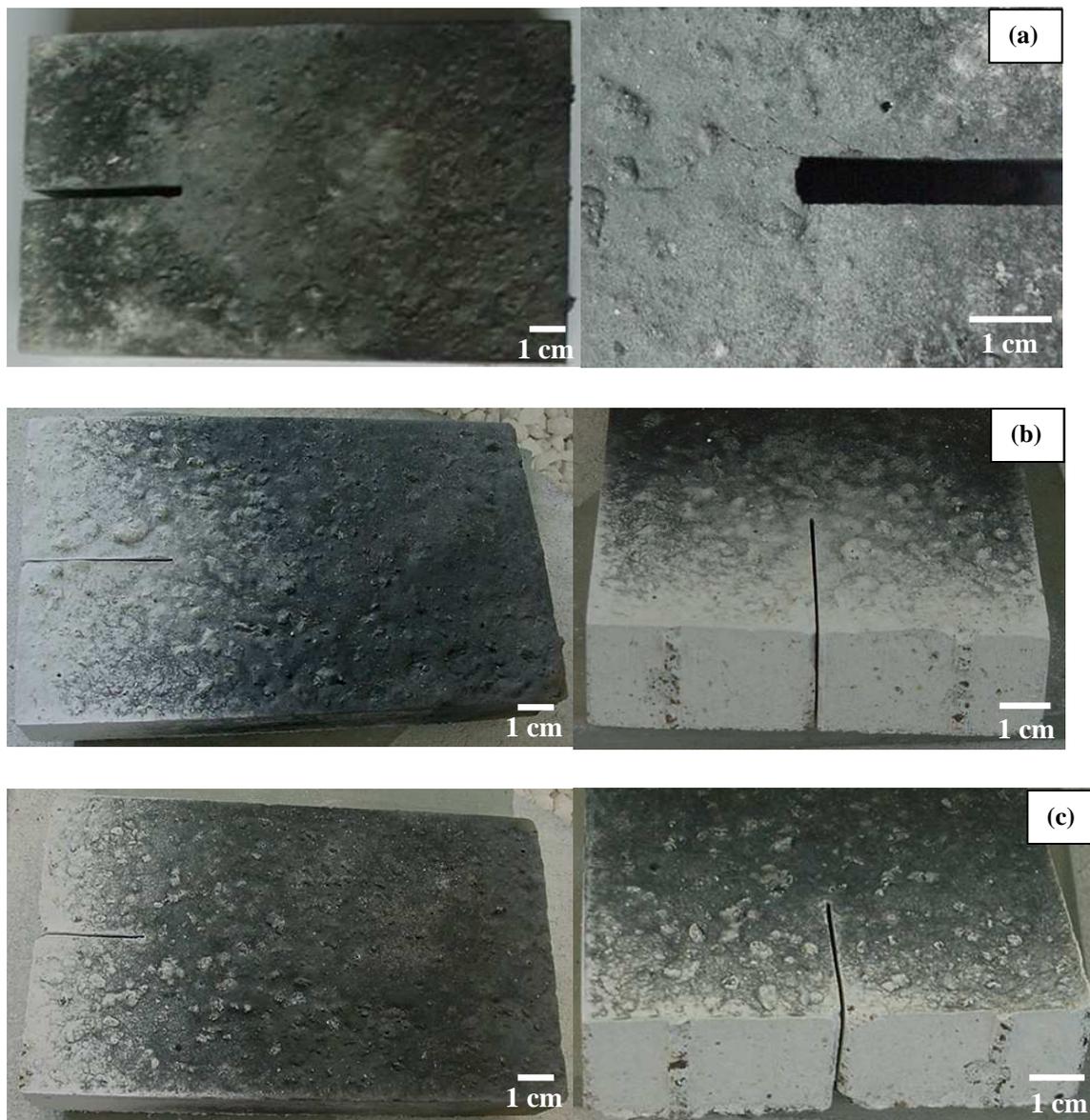


Figura 4.56 Imagens da região oxidada do concreto 10C após 15 ciclos térmicos, entalhe (a) A, (b) B e (c) C.

Mesmo avaliando os três entalhes com diferentes dimensões, nenhum deles levou a fratura ou lascamento dos materiais. Isto pode ser um indicativo de que não só a temperatura, mas também a reação e/ou penetração do metal líquido na estrutura do concreto 7SBC pode ter contribuído para o aparecimento do *spalling* estrutural. O surgimento de pequenas trincas na superfície do concreto, devido aos ciclos térmicos, também facilita a infiltração do líquido e o maior desgaste.

Durante a operação da bica basculante o concreto 7SBC foi colocado em contato com ferro-gusa na temperatura média de 1496°C. Neste caso, conforme apresentado na literatura [45], o processo de desgaste do refratário pode ser dividido em algumas etapas, como:

- oxidação do SiC pela reação com CO(g) (Eq. 4.25 e 4.30)



É considerado que a corrosão aumentará com o aumento da formação da fase líquida na matriz do refratário, devido a atuação do FeO.

- oxidação de SiC pela formação do FeO

O SiO₂ proveniente da composição original do concreto e da oxidação do SiC pode reagir com o Fe, gerando FeO.



O SiC do refratário é em seguida oxidado pelo FeO.



A formação de sílica e a oxidação do SiC promovem o avanço da reação e a dissolução do refratário.

Assim, acredita-se que a penetração do líquido na região próxima à interface de contato entre o sólido e o metal pode ter provocado as mudanças na composição do refratário e o aparecimento de regiões com maior densidade. Aparentemente, de acordo com os ensaios de choque térmico, a variação térmica não foi a única responsável pelo efeito de lascamento do concreto 7SBC quando este foi colocado em uso em uma bica basculante.

Portanto, pode-se afirmar que a oxidação do carbetto de silício em altas temperaturas pode vir a comprometer o desempenho dos refratários e torna-se um ponto chave no desenvolvimento de concretos aplicados em canais de

corrida, uma vez que, estes materiais podem conter de 15-20%-p deste componente. Portanto, para fazer uso das previsões termodinâmicas e entender as transformações e a oxidação do SiC nos concretos dos sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4\text{-SiC-C}$, elaborou-se um estudo visando uma futura composição, visto que, de acordo com a literatura [99, 117], a presença do espinélio MgAl_2O_4 nos concretos contendo carbono pode resultar numa superior resistência ao choque térmico e à corrosão.

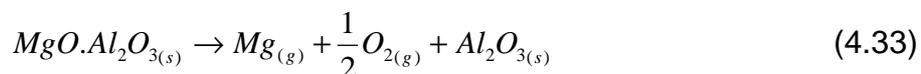
4.5 Avaliação Termodinâmica da Oxidação do SiC em Concretos dos Sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4\text{-SiC-C}$

Refratários do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4\text{-SiC-C}$ são os mais utilizados em canais de corrida de alto-forno, devido as suas superiores resistências ao choque térmico e a corrosão quando em contato com escórias e metais líquidos [45, 99]. O canal de corrida principal é geralmente construído por meio da instalação conhecida como *zone lining*, na qual a composição dos refratários, na zona de contato com a escória e na zona com o metal, é distinta. Concretos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ tendem a conter grande quantidade de SiC (15 - 20%-p) visando aumentar a resistência a corrosão e choque térmico destes materiais. Entretanto, a acentuada oxidação de SiC quando em presença de FeO é a principal responsável pelo desgaste dos refratários quando aplicados na zona de contato com o metal. Assim, alguns autores sugerem a adição de MgO ou MgAl_2O_4 como um dos componentes dos concretos para canal, os quais promovem o aumento da resistência a corrosão causada pelo contato com FeO [115, 117, 118]. Os concretos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4\text{-SiC-C}$ apresentam menor desgaste na linha de metal porque o FeO pode ser incorporado pela solução sólida da fase espinélio e, além disso, o MgAl_2O_4 possui maior estabilidade quando em contato com escórias ricas em alumina e provenientes do alto-forno.

No entanto, um ponto negativo da adição de espinélio é a sua possível influência no aumento da oxidação do SiC [99, 115, 117, 124]. Alguns autores

propõem mecanismos para explicar este efeito. Kageyama et al. [99] estimam que a oxidação ocorra da seguinte maneira:

- 1) Sob atmosfera redutora pode haver a oxidação ativa do SiC (conforme as Equações 4.25 e 4.30 citadas anteriormente);
- 2) $Mg_{(g)}$ evapora-se dos grãos de espinélio



3) Aceleração da oxidação do SiC

- a. O oxigênio liberado na Eq. 4.33 será responsável pela maior formação de $CO_{(g)}$ e pelo avanço da oxidação do SiC.
- b. $SiO_{(g)}$ também pode reagir com oxigênio e levar ao aumento de $SiO_{2(l)}$.



Por outro lado, Lida et al. [124] sugerem que a pressão parcial do $SiO_{(g)}$, gerado a partir do SiC, e o $Mg_{(g)}$ originado pela decomposição do espinélio tem um efeito diferenciado e significativo na oxidação dos concretos para canais de corrida. De acordo com a hipótese abordada neste trabalho: (1) $Mg_{(g)}$ gera uma fase líquida nos poros do refratário devido a sua reação com a matriz do sólido. (2) SiO_2 apresenta alguma solubilidade neste líquido e assim $SiO_{(g)}$ também é dissolvido nesta fase. (3) O consumo de $SiO_{(g)}$ pelo líquido promove a diminuição da pressão parcial deste gás e para manter o equilíbrio do sistema mais SiC é oxidado.

Outros trabalhos ainda afirmam que após a formação de um filme de SiO_2 na superfície das partículas de SiC, a difusão de O_2 nesta região é o fator determinante para a continuidade da oxidação [115, 117, 125]. No caso de

refratário contendo espinélio, MgO migra para o filme de SiO_2 e a taxa de difusão de O_2 aumenta, provocando uma maior oxidação do SiC.

Várias hipóteses são discutidas na literatura, mas apenas alguns resultados experimentais são utilizados para explicar tais mecanismos. Contudo, nesta investigação alguns cálculos termodinâmicos foram realizados no programa FactSage, com o objetivo de explorar e entender o papel do MgAl_2O_4 na oxidação do SiC.

4.5.1 Comportamento da Oxidação do SiC em Presença de $\text{CO}_{(g)}$

Os trabalhos encontrados na literatura, que discutem os mecanismos de atuação do MgAl_2O_4 na oxidação do SiC, apresentam investigações experimentais em atmosfera redutora até as temperaturas de 1400 e 1500°C [99, 117, 118, 124]. Assim, as primeiras simulações termodinâmicas elaboradas aqui consistiram do acompanhamento da evolução das fases das composições AL e SP (citadas na Tabela 3.12) a 1500°C e em presença de diferentes teores de $\text{CO}_{(g)}$. A quantidade de gás adicionado ao sistema variou entre $\langle A \rangle = 1$ e 10g, que equivale a 0,04 – 0,4 moles de $\text{CO}_{(g)}$. A presença de 0,1 moles de CO para cada 100 moles do refratário já é suficiente para garantir que os refratários estejam na presença de uma atmosfera redutora [16], porém foi avaliada a adição de diferentes teores deste gás com o intuito de verificar qual a condição que mais se aproxima dos resultados obtidos nos ensaios experimentais.

A Fig. 4.57a apresenta a evolução das fases da composição AL a 1500°C em função do teor de $\text{CO}_{(g)}$. Neste caso, quando uma pequena quantidade de CO está presente no ambiente (cerca de 1g ou 0,04 moles) as fases Al_2O_3 , CA_6 , SiC, C e líquido (constituído por CaO, SiO_2 e Al_2O_3) estarão em equilíbrio termodinâmico. Conforme descrito nas Equações 4.25 e 4.30, as reações entre SiC e CO promovem a diminuição do carbetto de silício e a formação de C a medida que a oxidação ocorre (Fig. 4.57).

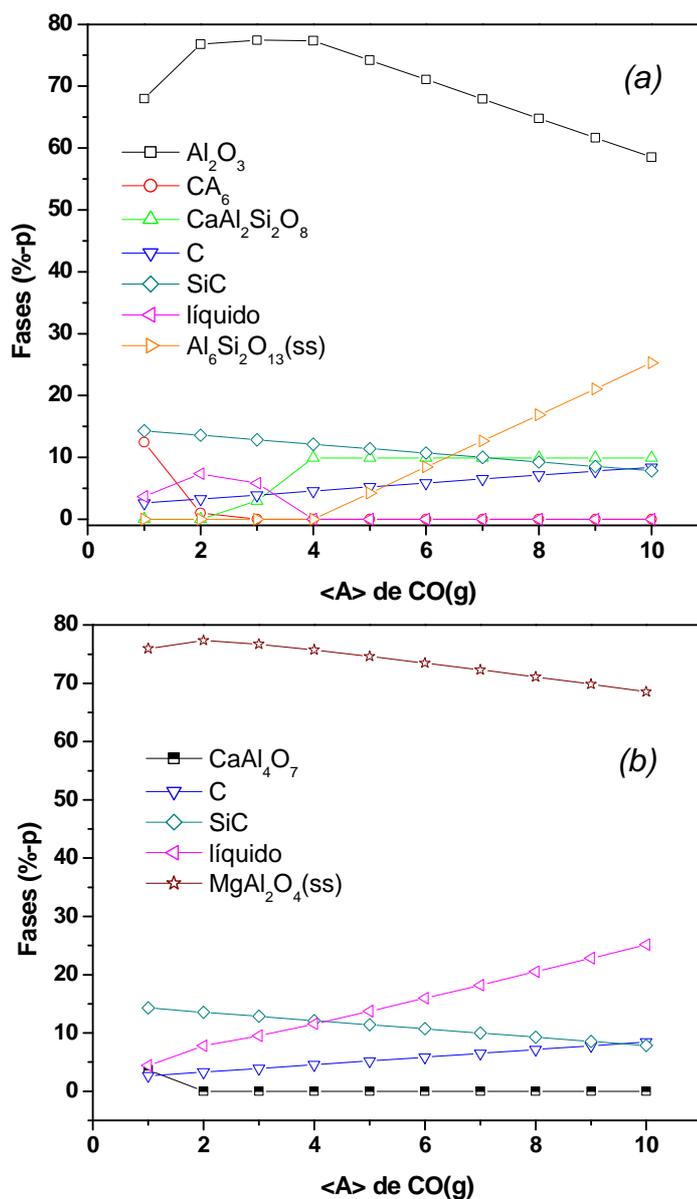
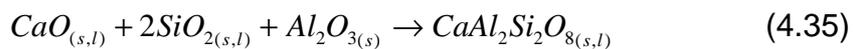


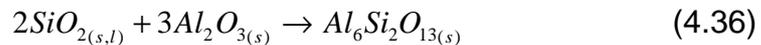
Figura 4.57 Evolução das fases dos concretos (a) AL e (b) SP a 1500°C em função do aumento de CO_(g) da atmosfera redutora.

Com o aumento de CO_(g), CA₆ irá se decompor formando um líquido que será consumido para a formação de anortita (CaAl₂Si₂O₈):



$$\Delta G^0 = -30417,72 - 62,61T \quad \text{J/mol}$$

A partir de 4g ou 0,16 moles de CO todo o líquido será convertido em anortita e com o aumento da quantidade de gás e da oxidação do SiC, observa-se a formação de mulita decorrente da reação entre SiO₂ e Al₂O₃.



$$\Delta G^0 = 17563,6 - 26,02T \text{ J/mol}$$

Por sua vez, a Fig. 4.57b exibe os resultados do refratário que contém MgAl₂O₄ em sua composição. Quando <A> = 1g as fases CA₂, MgAl₂O₄, SiC, C e líquido estarão presentes na condição de equilíbrio. Dependendo do teor de CO_(g) as mudanças sofridas pelo material são: oxidação do SiC, aumento de C, decomposição do CA₂ na fase líquida e aumento da quantidade do líquido, pois parte do MgO e Al₂O₃ do espinélio e o SiO₂ serão dissolvidos nesta fase. Os 16%-p de alumina adicionados inicialmente à composição SP serão parcialmente dissolvidos no líquido ou incorporados na solução sólida do MgAl₂O_{4(ss)}, por este motivo a quantidade desta última fase é maior do que os 65%-p iniciais.

Comparando os dois gráficos da Fig. 4.57 os mesmos teores de SiC e C foram obtidos nos dois materiais avaliados. Isto indica que, a presença de MgAl₂O₄ na composição SP não desempenhou nenhuma influência sobre a oxidação do SiC. Nas condições avaliadas não ocorreu a reação 4.34 e formação de Mg_(g), portanto, de acordo com os cálculos do programa FactSage os mecanismos propostos por Kageyama et al. [99] não se aplicam neste caso. A atividade dos gases deste sistema é menor do que 1, o que caracteriza a não formação de tais fases.

Além disso, como não foi verificado nenhum indício que o Mg_(g) possa influenciar a oxidação do SiC a 1500°C, estudou-se também a evolução das fases que constituem os concretos AL e SP ao longo do aquecimento entre 1100-1600°C em atmosfera redutora (Fig. 4.58 e 4.59). O objetivo desta avaliação foi observar se algumas das transformações microestruturais dos concretos poderiam contribuir para a formação de SiC em altas temperaturas.

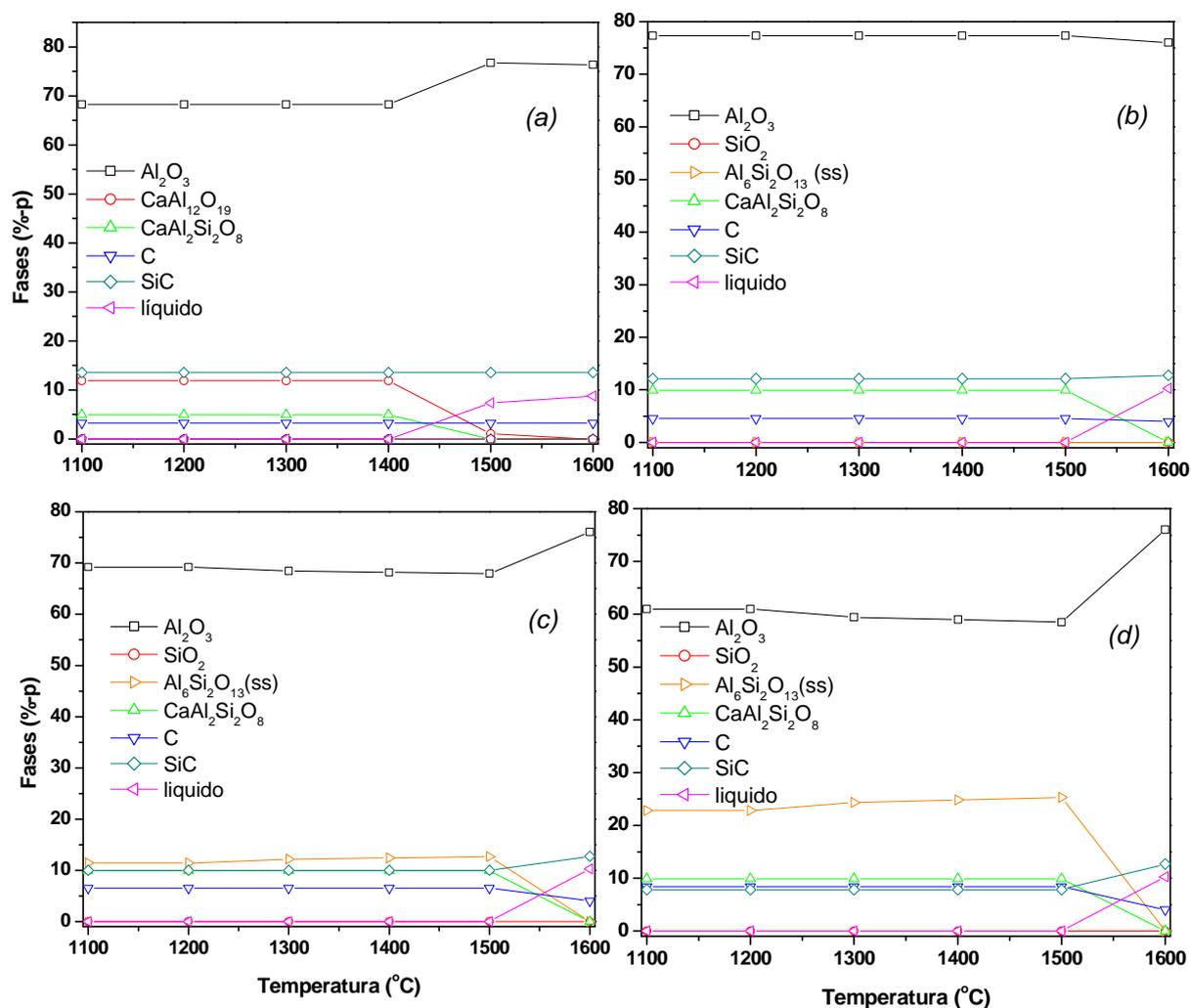


Figura 4.58 Evolução das fases dos concretos AL em função da temperatura em atmosfera redutora: (a) 2g ou 0,08 moles, (b) 4g ou 0,16 moles, (c) 7g ou 0,028 moles e (d) 10g ou 0,4 moles de $\text{CO}(\text{g})$.

Avaliou-se a adição de 2g ou 0,08 moles, 4g ou 0,16 moles, 7g ou 0,28 moles e 10g ou 0,4 moles de CO ao sistema e os resultados obtidos foram comparados com os dados mostrados por Kageyama et al. [99] para amostras queimadas 15 vezes a 1500°C por três horas. Nos ensaios experimentais, estes materiais foram tratados termicamente dentro de uma caixa fechada contendo pó de coque, para garantir a presença de CO na atmosfera e evitar a oxidação do C contido nos refratários.

A quantidade de $\text{CO}(\text{g})$ disponível na atmosfera redutora e a temperatura influenciam acentuadamente as transformações microestruturais

dos materiais avaliados, como pode ser verificado nas discussões e figuras a seguir.

4.5.1.1 Atmosfera Redutora Contendo 2g (0,08 moles) de $\text{CO}_{(g)}$

Quando apenas 0,08 moles de CO estão presentes na atmosfera de queima, as fases presentes na composição contendo alto teor de Al_2O_3 (AL) na temperatura de 1100°C são: Al_2O_3 , CA_6 ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$), anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), SiC e C (Fig. 4.58a). A partir da reação entre SiC e CO (Eq. 4.30) e, considerando que todo o gás irá participar desta reação, é possível estimar a quantidade de SiO_2 formado na condição de equilíbrio a 1100°C .

Cerca de 2,1%-p de SiO_2 estará disponível para a formação de anortita a 1100°C . Dos 15%-p iniciais de SiC, 1,4%-p são consumidos ao reagirem com CO, restando o equivalente a 13,6%-p (conforme mostrado na Fig. 4.58a). Além disso, somando a quantidade de C gerada na Eq. 4.30 com os 2%-p contidos inicialmente na composição do concreto, encontramos o valor total de 3,3%-p.

O aumento da quantidade de carbono também foi observado nos concretos avaliados nos ensaios experimentais, quando as amostras foram queimadas a 1500°C em atmosfera redutora – passando de 2%-p iniciais para 3%-p na composição AL [99, 124].

Nesta condição avaliada, os valores de SiC e C se mantêm constantes até a temperatura de 1600°C , sendo esta a única reação responsável pelo consumo e geração de SiC e C, respectivamente, entre 1100 e 1600°C .

O SiO_2 gerado entre 1100°C - 1400°C mais 1,0%-p de CaO e 1,8%-p de Al_2O_3 serão consumidos para a formação de 4,9%-p de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, conforme a Eq. 4.35. O restante do CaO presente no concreto (~1%-p) ainda poderá reagir com o Al_2O_3 dando origem a 11,9%-p da fase CA_6 (Eq. 4.37).



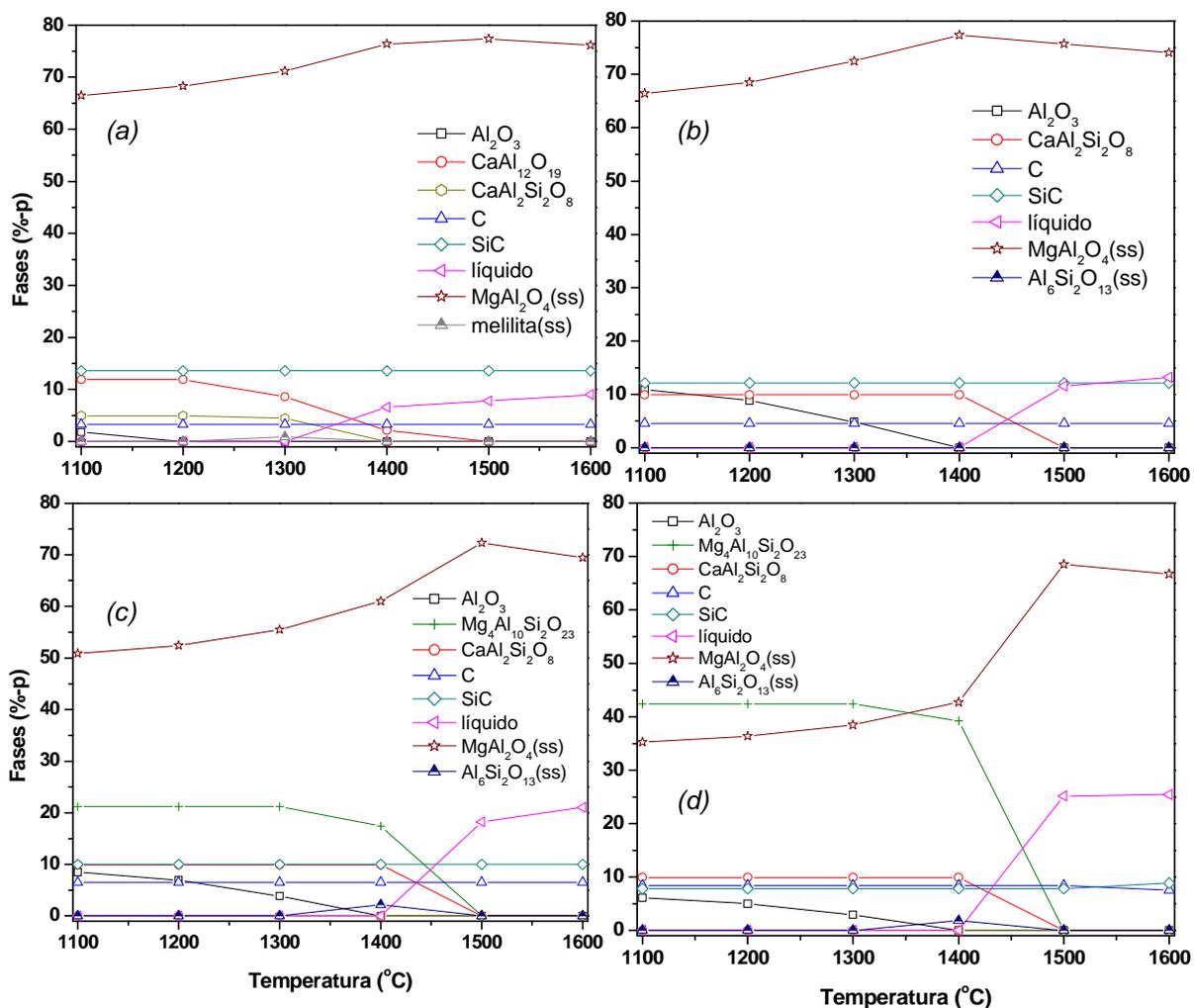


Figura 4.59 Evolução das fases dos concretos SP em função da temperatura em atmosfera redutora: (a) 2g ou 0,08 moles, (b) 4g ou 0,16 moles, (c) 7g ou 0,028 moles e (d) 10g ou 0,4 moles de $\text{CO}(\text{g})$.

Considerando o consumo de Al_2O_3 nas reações 4.35 - 4.37, este óxido passa de um valor inicial de 81%-p para 68,5%-p.

Entretanto, acima de 1400°C a decomposição das fases anortita e CA_6 contribuirão para a formação da fase líquida, composta por CaO , SiO_2 e Al_2O_3 e cujo total a 1600°C é de 8,7%-p (Fig. 4.58a). Nenhuma mudança nos teores de SiC e C ou a formação de fases gasosas, em elevadas temperaturas, foram verificados nos cálculos realizados quando apenas 0,08 moles de $\text{CO}(\text{g})$ estão presentes na atmosfera de tratamento dos concretos AL e SP.

A principal diferença entre os resultados dos materiais AL (Fig. 4.58a) e SP (Fig. 4.59a) consiste na formação de uma pequena quantidade da fase melilita, que é uma solução sólida composta por guelenita ($2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$) e akermanita ($2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$) na temperatura de 1300°C . As reações 4.36 - 4.38 se repetirão novamente e as mesmas quantidades das fases SiO_2 , anortita e CA_6 encontradas na composição AL, entre $1100 - 1200^\circ\text{C}$, também serão verificadas no concreto SP. O líquido é verificado a 1300°C e um total de 8,9%-p deverá ser formado na temperatura de 1600°C , cuja composição será de: 2%-p CaO , 0,5%-p MgO , 2,1%-p SiO_2 e 4,3%-p Al_2O_3 . O aumento acentuado da quantidade da fase MgAl_2O_4 , passando de 65%-p inicialmente para 76%-p a 1600°C , ocorre devido a incorporação da alumina restante na solução sólida do espinélio.

A mesma quantidade de SiC e C foram verificadas nas simulações dos materiais AL e SP ao longo de $1100 - 1600^\circ\text{C}$, confirmando que apenas a oxidação por $\text{CO}_{(g)}$ contribui para a diminuição do teor de SiC nesta faixa de temperatura. A fase espinélio não influenciou em nenhum momento a oxidação do SiC quando 0,08 moles de $\text{CO}_{(g)}$ estão presentes na atmosfera redutora. Este resultado é diferente do apresentado nos ensaios de laboratório [99], pois na temperatura de 1500°C foram obtidos os valores de 3 e 4,3%-p de C e; 9,5 e 8%-p de SiC para os materiais AL e SP, respectivamente. Assim, foi avaliada a adição de maiores teores de $\text{CO}_{(g)}$ para verificarmos se as diferenças entre os resultados experimentais e as previsões termodinâmicas se devem as condições da atmosfera redutora.

4.5.1.2 Atmosfera Redutora Contendo 4g (0,16 moles) de $\text{CO}_{(g)}$

A adição de 0,16 moles de $\text{CO}_{(g)}$ irá resultar na maior oxidação do SiC adicionado aos concretos AL e SP. Aproximadamente o dobro da quantidade de SiO_2 e C previstos na reação 4.30 será gerado a 1100°C ($\text{SiO}_2 = 4,3\%$ -p e $\text{C} = 2,6\%$ -p) e o total de SiC restante nos concretos será de 12,1%-p como mostrado nas Fig. 4.58b e 4.59b.

Acima de 1500°C, a anortita sofrerá decomposição levando a formação de fase líquida e, além disso, a reação entre SiO₂ e C resultará em um pequeno aumento de SiC na temperatura final de 1600°C, conforme a Eq. 4.38.



Assim, os teores finais de SiC e C no material AL a 1600°C são de 12,7 e 4%-p, respectivamente (ver Fig. 4.58b).

Já o concreto SP apresenta algumas mudanças em relação ao AL devido a presença do MgAl₂O₄. Cerca de 4,3%-p de SiO₂ e 9,9%-p de anortita serão formados novamente conforme as reações 4.31 e 4.36 a 1100°C. Com o aumento da temperatura a composição química do espinélio se altera, havendo a solubilização do Al₂O₃ na solução sólida e toda a alumina que estava presente na composição do concreto SP é incorporada por esta fase (Fig. 4.59b). Toda a anortita se decompõe acima de 1400°C e parte do espinélio também contribui para o aumento da fase líquida até 1600°C. Diferentemente da composição AL, os teores de SiC e C não se alteram entre 1500 e 1600°C no concreto SP. Assim, na temperatura máxima avaliada há uma pequena diferença nos teores destes componentes nos dois materiais estudados. No entanto, a 1500°C os concretos avaliados apresentam teores de SiC e C similares e estes ainda se diferem dos dados coletados nos ensaios experimentais.

4.5.1.3 Atmosfera Redutora Contendo 7g (0,28 moles) de CO_(g)

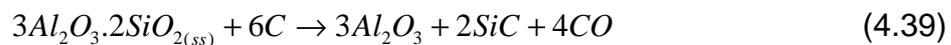
O concreto AL quando exposto a uma atmosfera redutora com 0,28 moles de CO_(g) passa pelas mesmas transformações descritas anteriormente. A principal diferença entre os resultados é o aparecimento de mulita já na temperatura acima de 1100°C, devido a maior quantidade de sílica (7,5%-p) originada na oxidação do SiC pelo CO_(g) adicionado na atmosfera. Assim, aproximadamente 4,3%-p deste óxido será consumido na formação de anortita

(Eq. 4.35) e o restante reagirá totalmente com o Al_2O_3 gerando 11,4%-p de mulita (Eq. 4.36).

Após estas transformações, 69%-p de alumina ainda restarão no material AL na temperatura de 1100°C (Fig. 4.58c). A fase mulita não é um composto estequiométrico e a quantidade de alumina que pode ser incorporada nesta solução sólida varia principalmente em altas temperaturas [125]. Os resultados coletados no programa FactSage[®] mostram que a 1500°C pode haver a formação de até 12,6%-p de mulita no concreto AL no estado de equilíbrio. Este aumento de massa (mudando de 11,4 para 12,6%-p) é justificado pela maior quantidade de alumina incorporada na solução sólida da mulita.

Conforme mostrado na Fig. 4.58c praticamente não ocorre mais nenhuma outra mudança nas fases formadas na microestrutura do concreto AL entre as temperaturas de 1100 e 1500°C. A partir de 1500°C, a decomposição da anortita e da mulita provoca o aumento da quantidade das fases Al_2O_3 , SiC e líquido. Na verdade, a decomposição da mulita consiste na sua reação com o carbono do concreto, que leva a formação de alumina, SiC e a liberação do gás CO [48].

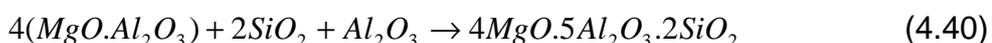
Como a mulita formada é rica em Al_2O_3 e não corresponde exatamente ao composto estequiométrico, a reação 4.39 e os dados gerados a partir dela nos fornecem informações aproximadas das mudanças ocorridas no material.



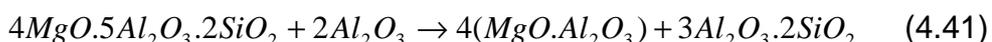
A 1600°C, após a reação da mulita com o carbono, 2,4%-p de SiC são gerados e um total de 12,7%-p estará presente na composição do concreto. A quantidade de alumina disponível aumentará para 76g e os 3,3g de $\text{CO}_{(g)}$ equivalem a 0,14 moles de gás encontrados anteriormente na simulação. Este gás será constituído principalmente por CO ($p_{\text{CO}} = 0,991 \text{ atm}$), SiO ($p_{\text{SiO}} = 8,07 \times 10^{-3} \text{ atm}$) e CO_2 ($p_{\text{CO}_2} = 4,97 \times 10^{-5} \text{ atm}$).

A composição contendo espinélio apresentará a presença de uma grande quantidade de safirina ($4\text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), derivada da reação entre

espinélio, alumina e sílica a 1100°C (Fig. 4.59c). A safirina consumirá o restante do SiO₂ presente no concreto após a reação de formação da anortita, inibindo o surgimento da fase mulita (conforme Eq. 4.40).



Entre 1100 e 1300°C aproximadamente 5,8%-p de alumina é incorporada no MgAl₂O_{4(ss)} e esta mudança faz com que a composição química total do concreto SP se desloque para o triângulo de compatibilidade constituído pelas fases MgAl₂O_{4(ss)} – mulita – safirina. Estas alterações na composição química do espinélio e o deslocamento do equilíbrio são responsáveis pela decomposição do 4MgO.5Al₂O₃.2SiO₂ e surgimento da fase mulita (Fig. 4.59c). A 1400°C, cerca de 3,8%-p de safirina reagirá com o Al₂O₃ restante para formar MgAl₂O_{4(ss)} e mulita (Eq. 4.41).



Entre 1400 e 1500°C ocorre a decomposição das fases anortita, mulita e safirina com a formação de líquido e aumento de espinélio. As quantidades de SiC e C permanecem constantes entre 1100 e 1600°C (Fig. 4.59c) na composição do concreto SP e comparando com o concreto AL, que possuía 12,7%-p de SiC, os 10%-p de SiC restantes foram gerados pela oxidação inicial de SiC por CO_(g).

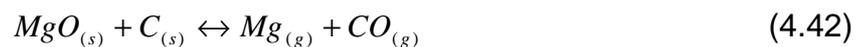
4.5.1.4 Atmosfera Redutora Contendo 10g (0,40 moles) de CO_(g)

Neste caso as principais mudanças observadas são: a maior quantidade de mulita (no concreto AL) e de safirina (no concreto SP) devido a presença de 10,7%-p de SiO₂ proveniente da oxidação do SiC. Dos 15%-p iniciais de SiC, 7,1%-p são consumidos ao reagirem com CO_(g), restando o equivalente a 7,8%-p (Fig. 4.58d e 4.59d). Este teor de SiC se mantém constante até 1500°C e acima desta temperatura, os mecanismos de aumento

do SiC e consumo de C em cada material serão distintos. Como citado anteriormente, o concreto AL tem sua quantidade de SiC aumentada devido a reação entre a mulita e o carbono presente do material (Eq. 4.39). Já o refratário SP não possui mulita em sua composição acima de 1500°C e a reação entre o SiO₂ do líquido e o carbono do concreto (Eq. 4.42) proporcionará o aumento da quantidade de SiC na temperatura de 1600°C. A 1600°C cerca de 4,1%-p de SiO₂ é utilizado na geração de SiC no concreto contendo espinélio (Eq. 4.38).

Os resultados obtidos na reação 4.38 conferem com os valores das simulações termodinâmicas, pois o teor de SiC aumenta de 7,8%-p para 8,8%-p entre 1500 e 1600°C no concreto SP (Fig. 4.59d). E a geração de 3,8%-p de CO equivale ao teor de 0,14 mol de gás ($p_{CO} = 0,992 \text{ atm}$, $p_{SiO} = 6,73 \times 10^{-3} \text{ atm}$, $p_{Mg} = 7,26 \times 10^{-4} \text{ atm}$ e $p_{CO_2} = 4,98 \times 10^{-5} \text{ atm}$).

A 1600°C, o concreto SP apresenta a formação de uma quantidade menor de gás e de SiC quando comparado com o AL. Apesar de ser pequena a pressão parcial do Mg_(g), a sua presença indica que parte do espinélio se decompõe (segundo a Eq. 4.33) e/ou a reação entre MgO_(l) e C_(s) (Eq. 4.42) permitem a formação de tal gás.



A pequena quantidade de Mg(g) gerada faz acreditar que a influência deste componente no aumento da oxidação do carbetto de silício em alta temperatura seja praticamente nula.

Os teores de SiC em função da temperatura dos materiais AL e SP são iguais até 1500°C (Fig. 4.59). Acima desta temperatura a reação da mulita com o carbono é o principal mecanismo responsável pelo aumento do teor de SiC (que passa de 7,8%-p para 12,7%-p) na composição sem espinélio. Assim, a menor quantidade de SiC no concreto SP é resultado das transformações das fases deste material e da reação entre SiO_{2(l)} e C e não especificamente da oxidação do SiC pelo espinélio. Comparando também o teor de SiO₂ presente no líquido dos concretos Al e SP a 1600°C, obteve-se os seguintes valores: 3,4

e 6,7 %-p, respectivamente. Contudo, com base nos cálculos gerados pelo programa FactSage, não há indícios de que o MgAl_2O_4 seja o responsável pela oxidação do SiC.

4.5.1.5 Comparação Entre os Resultados Experimentais e as Previsões Termodinâmicas

Apesar dos resultados experimentais indicarem que os concretos AL e SP possuem diferentes teores de SiC e C após tratamento térmico a 1500°C , os cálculos termodinâmicos mostraram que numa condição de equilíbrio estes materiais devem apresentar resultados similares, mesmo quando foi investigado a adição de diferentes teores de $\text{CO}(\text{g})$ na atmosfera. A Tabela 4.9 mostra um resumo dos resultados obtidos experimentalmente e por meio das simulações termodinâmicas. De acordo com os cálculos, acima de 1500°C foi verificada mudanças dos teores de SiC e C, as quais são atribuídas as reações da mulita e do SiO_2 com o carbono do refratário.

No entanto, acredita-se que possivelmente a condição de equilíbrio não foi atingida nos ensaios realizados por Kageyama et al. [99] e a presença de 4,5%-p de SiO_2 no concreto AL é um indicativo que a reação entre Al_2O_3 e SiO_2 , para formação de mulita, não foi completada e parte da sílica ainda está livre no refratário.

Conclui-se também que a 1500°C e em uma condição de equilíbrio não há indício de que a adição de MgAl_2O_4 possa vir a provocar o aumento da oxidação do SiC. Provavelmente, a maior quantidade de fase líquida gerada na microestrutura do concreto SP em altas temperaturas é o principal fator que afeta negativamente o desempenho deste refratário ao longo do seu tempo de uso.

A variação do teor de $\text{CO}(\text{g})$ no ambiente de queima das amostras também poderá promover a maior oxidação do SiC, porém em condições similares e no equilíbrio, os concretos AL e SP devem apresentar os mesmos valores de SiC e C na temperatura de 1500°C .

Tabela 4.9 Resumo dos resultados obtidos no programa FactSage® e comparação com dados experimentais.

<i>Componentes dos concretos</i>		<i>SiC (%-p)</i>		<i>SiO₂ (%-p)</i>		<i>C (%-p)</i>	
<i>Composições</i>		<i>AL</i>	<i>SP</i>	<i>AL</i>	<i>SP</i>	<i>AL</i>	<i>SP</i>
Dados Experimentais [1]	1500°C	9,5	8	4,5	7,5	3	4,3
Temperatura		1500°C					
Termodinâmicos	0,08 moles CO _(g)	13,6	13,6	2,1	2,1	3,3	3,3
	0,16 moles CO _(g)	12,1	12,1	0	4,3	4,6	4,6
	0,28 moles CO _(g)	10,0	10,0	0	7,5	6,5	6,5
	0,40 moles CO _(g)	7,8	7,8	0	10,7	8,4	8,4
Temperatura		1600°C					
Termodinâmicos	0,08 moles CO _(g)	13,6	13,6	2,1	2,1	3,3	3,3
	0,16 moles CO _(g)	12,7	12,1	3,3	4,3	4,0	4,6
	0,28 moles CO _(g)	12,7	10,0	3,3	7,5	4,0	6,5
	0,40 moles CO _(g)	12,7	8,8	3,3	9,2	4,0	7,5

Portanto, apesar dos resultados experimentais mostrarem que o teor de SiC, contido nas amostras obtidas após queima a 1500°C e em atmosfera redutora, é menor no concreto contendo espinélio, o mesmo não foi verificado nas previsões termodinâmicas elaboradas no programa FactSage. Os cálculos realizados neste trabalho mostram que acima de 1500°C alguns mecanismos podem promover mudanças na composição dos concretos, alterando as quantidades das fases SiC, SiO₂ e C. Outro ponto importante é a quantidade de CO_(g) disponível na atmosfera, que pode contribuir para a diminuição do líquido e aumento da geração das fases mulita e SiC a 1600°C.

Quando a fase espinélio não foi adicionada ao refratário (concreto AL) e mais de 0,16 moles de CO_(g) estavam presentes na atmosfera redutora, a formação de uma grande quantidade de mulita e a sua presença no refratário em elevadas temperaturas permitiu a geração de SiC, a partir de sua reação com o carbono do próprio refratário. Já no concreto SP, a adição de espinélio contribui para o aparecimento da fase safirina, que consome parte do SiO₂ gerado pela oxidação do SiC, e ainda apresenta uma pequena quantidade de

mulita somente nas temperaturas entre 1300-1500°C. Acima de 1500°C apenas a reação entre $\text{SiO}_{2(l)}$ e C poderá levar ao aumento de SiC neste concreto. A presença de espinélio também promove a formação de maior quantidade de líquido no material, fato que pode comprometer o desempenho do mesmo. Assim, a menor quantidade final de SiC não é atribuída a presença de MgAl_2O_4 e sua possível influência na oxidação do SiC, mas sim as diferentes transformações microestruturais entre os concretos SP e AL.

4.6 Avaliação Termodinâmica da Atuação dos Antioxidantes no Sistema Al_2O_3 - SiO_2 -SiC-C

Uma das grandes preocupações da adição de alguns antioxidantes às composições refratárias é a combinação destes aditivos com os componentes dos concretos, o que pode levar a formação de fases de baixo ponto de fusão, resultando no comprometimento da refratariedade de tais materiais.

Existem vários trabalhos na literatura que abordam e apontam diversos tipos de antioxidantes que podem ser utilizados nos concretos contendo carbono [3, 6, 8-11, 13, 16, 24, 29, 31, 36], porém, são poucos aqueles que investigam o sistema Al_2O_3 - SiO_2 -SiC-C. Tendo isto em mente, neste trabalho foi efetuada uma análise sistêmica dos diversos agentes antioxidantes existentes e de suas possíveis combinações, visando entender suas transformações nos refratários, usando para isso cálculos termodinâmicos.

Por se tratarem de composições complexas e por serem constituídas por diversos materiais, a previsão da presença de líquido na estrutura dos concretos contendo carbono do sistema Al_2O_3 - SiO_2 -SiC-C só foi possível a partir de cálculos elaborados no programa FactSage[®]. Neste caso empregou-se a função *Equilibrium* do programa, a qual utiliza um modelo matemático que considera a minimização da energia de Gibbs e alguns dados termo-químicos tabelados, oferecendo grande flexibilidade na realização deste tipo de análise. Basicamente obteve-se como resultados a concentração química de cada

espécie presente no refratário quando elementos específicos ou compostos reagiram total ou parcialmente para atingir o equilíbrio químico.

Apenas uma composição refratária contendo 2%-p dos mais variados antioxidantes (ver detalhes da composição na Tabela 3.13) foi avaliada nestas simulações. Os resultados desta investigação estão apresentados na Tabela 4.10 e Fig. 4.60.

É necessário destacar que a temperatura do líquido indicada nas previsões termodinâmicas corresponde à condição na qual há um excesso de fase líquida presente na estrutura da amostra do refratário avaliado, após completada todas as possíveis reações químicas entre o líquido e os componentes sólidos do concreto.

Em outras palavras, por exemplo, os antioxidantes metálicos Al e Mg possuem baixo ponto de fusão 660°C e 650°C , respectivamente. Desta forma, ao longo do aquecimento inicial do concreto contendo estes aditivos haverá a fusão destes antioxidantes e, conseqüentemente, a geração de líquido em baixas temperaturas.

No entanto, o líquido inicialmente produzido poderá ser consumido em algumas reações com os constituintes do refratário, dando origem a novas fases sólidas e com isso, quando é atingido o equilíbrio termodinâmico, nenhuma fase líquida é prevista nesta faixa de temperatura. Somente em temperaturas elevadas é que os cálculos termodinâmicos indicam a condição onde ocorre a formação de líquido, na qual este não irá se recombinar com os demais componentes do concreto, permanecendo neste estado com o avanço da temperatura.

Assim, os resultados exibidos na Tabela 4.10 indicam a temperatura onde haverá a presença de líquido na estrutura do concreto, após ser atingido o estado de equilíbrio, e quanto menor esta temperatura, menor será a refratariedade do concreto. Estes dados podem ser melhor visualizados na Fig. 4.60, onde alguns dos antioxidantes contendo boro (destacados na cor vermelha e azul) possuem a semelhança de produzirem elevados teores de líquido entre 800°C e 1000°C . Pode-se dizer que, baseado nesta análise inicial, estes aditivos não são bons candidatos para atuarem como agentes de

proteção ao carbono nos concretos do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiC-C}$, pois sua atuação promoverá mudanças significativas nas propriedades mecânicas do refratário ao longo da etapa de aquecimento, o que pode acarretar a redução da vida útil de tal material. Esta pode ser a razão pela qual apenas pequenas quantidades de antioxidantes contendo boro (0,5 - 2%-p) são adicionados às composições refratárias [3, 8, 24].

Por outro lado, os aditivos $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ e Al_2OC não apresentam a formação de líquido em temperaturas menores que 1600°C , o que é um indicativo de que estes antioxidantes podem ser boas opções para a aplicação nos refratários de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiC-C}$.

Maiores detalhes sobre os mecanismos de atuação e possíveis efeitos dos aditivos antioxidantes em alta temperatura são mencionados nas próximas seções.

4.6.1 Antioxidantes Metálicos e suas Ligas (Al, Si, Mg, Al-Si, Al-Mg e Si-Mg)

Além dos compostos contendo boro, outro antioxidante que produz a formação de líquido em baixas temperaturas é o magnésio, suas ligas e combinações com outros aditivos. A formação de elevadas quantidades de fase líquida (entre 800°C e 1400°C - resultados na cor vermelha e roxa na Fig. 4.60) podem resultar na baixa estabilidade e elevada deformação do concreto quando exposto a altas temperaturas.

Dentre os antioxidantes metálicos e suas combinações, o magnésio é aquele que conduz a formação de maior quantidade de fase líquida em uma menor temperatura, aproximadamente 1370°C .

Os estudos de refratários contendo adições de Mg são em menor número do que para Al e Si. O perigo potencial do manuseio de tal pó pirofórico em um ambiente industrial, assim como sua disponibilidade tem levado ao uso mais freqüente de ligas de Al-Mg e Si-Mg [8].

Tabela 4.10 Previsões termodinâmicas da temperatura onde há a presença de líquido na estrutura do concreto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiC-C}$ e de sua composição química quando são adicionados distintos antioxidantes ao refratário.

Antioxidantes	Temperatura líquido (°C)	Componentes do líquido (%-p)				
Aditivos Metálicos e suas Ligas		Al_2O_3	SiO_2	CaO	MgO	
Al	1446	40,6	31,9	27,4	-	
Si	1544	41,7	41,3	17,0	-	
Mg	1370	34,1	34,4	26,0	5,5	
Al-Si	1445	40,6	31,9	27,4	-	
Al-Mg	1372	34,1	34,4	26,0	5,5	
Si-Mg	1403	34,3	36,7	21,2	7,7	
Carbetos, Boretos e Nitretos		Al_2O_3	SiO_2	CaO	SiC	B_2O_3
SiC	1540	41,4	41,2	16,9	0,33	-
B_4C	1054	39,9	13,7	26,7	-	19,7
Al_4SiC_4	1426	40,6	31,9	27,4	0,33	-
ZrB_2	1055	39,9	13,7	26,7	-	19,7
CaB_6	838	42,4	3,9	36,7	-	16,9
Si_3N_4	1537	43,4	35,0	20,6	0,99	-
ZrN	1545	42,0	40,6	17,4	-	-
BN	972	29,6	40,8	16,8	-	12,7
$\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$	-	Não há presença de fase líquida entre 400 e 1600°C.				
Al_2OC	-	Não há presença de fase líquida entre 400 e 1600°C.				
Diversos		Al_2O_3	SiO_2	CaO	MgO	B_2O_3
$\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$	1359	42,4	30,9	18,0	-	8,5
$\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$	1255	31,5	38,1	13,7	5,9	10,8
Borosilicato de sódio (BS)	962	14,2***	47,6	8,19	-	5,13

*continua na página seguinte

*continuação da Tabela 5.9

Antioxidantes	Temperatura líquido (°C)	Componentes do líquido (%-p)				
		Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	B ₂ O ₃
Diversos						
TiO ₂	1541	41,4**	41,2	16,9	-	-
ZrO ₂	1545	41,7	41,1	17,0	-	-
Mg-B ₄ C	830	39,3	3,9	33,9	4,2	18,6
Mg-SiC	1402	34,4	34,7	21,2	7,7	-
Mg-CaB ₆	804	38,6	3,8	34,3	4,2	19,2
Mg-ZrO ₂	1402	34,3	36,7	21,2	7,7	-
Al-SiC	1448	40,6	31,9	27,4	-	-
Al-B ₄ C	837	42,4	4,0	36,7	-	16,9
Al-CaB ₆	831	42,2	3,9	36,9	-	16,7
Si-B ₄ C	1050	39,9	13,7	26,7	-	19,7
Si-BS	960	14,4***	47,0	8,5	-	5,3
Si-ZrB ₂	1167	37,0	27,4	19,4	-	16,1
Si-CaB ₆	835	42,4	3,9	36,4	-	16,5
Al-TiO ₂	1542	41,4**	41,2	16,9	-	-
Si-TiO ₂	1543	41,6**	41,0	16,1	-	-

**Neste caso há também a presença de 0,18%-p de TiO₂ no líquido.

***24,7%-p de NaAlO₂ também está presente no líquido.

Para os antioxidantes na forma de ligas metálicas, o mecanismo de reação pode ser considerado como uma combinação dos mecanismos de cada componente. Dependendo da reatividade de cada metal com CO_(g) ou O_{2(g)}, eles atuarão em diferentes estágios. Por exemplo, se uma liga Al-Si é adicionada, o Al da liga age primeiramente como antioxidante e, uma vez que o Al é esgotado, o Si começa a atuar [13].

Alguns ensaios experimentais preliminares confirmaram que a adição de ligas metálicas contendo Mg deterioraram e deformaram os corpos de provas dos concretos de Al₂O₃-SiO₂-SiC-C, quando estes foram expostos a elevadas temperaturas.

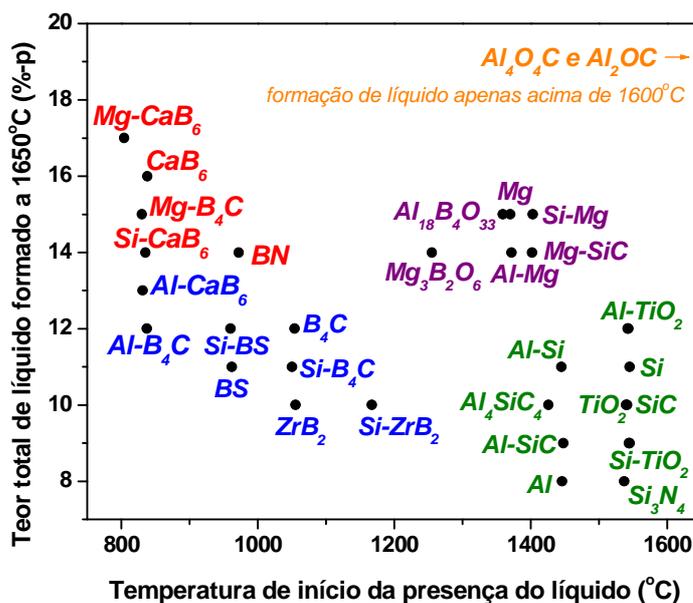


Figura 4.60 Teor total de líquido previsto no equilíbrio termodinâmico no concreto contendo $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiC-C} + 2\%\text{-p}$ de antioxidante, na temperatura 1650°C e em função da temperatura na qual há a presença de líquido no refratário.

A formação de gases (como $\text{Mg}_{(g)}$ e $\text{SiO}_{(g)}$) e a quantidade de líquido gerada na estrutura do refratário contendo Si-Mg (o teor total de fase líquida “livre” pode chegar a valores de $15\%\text{-p}$ quando o equilíbrio termodinâmico é atingido a 1650°C), promove o aumento do número de poros e defeitos, além da deformação e perda da forma das amostras (Fig. 4.61).

Além disso, a liga Al-Mg também não produz resultados satisfatórios quando utilizada no concreto refratário do sistema estudado neste trabalho (Fig. 4.62). A corrosão e hidratação dos pós de Al e Mg durante a etapa de processamento levou a posterior expansão das amostras cilíndricas, contribuindo para o aparecimento de trincas e microtrincas na estrutura dos materiais.

Outro inconveniente do uso do alumínio e suas ligas está no fato deste metal reagir com água e liberar quantidades consideráveis de hidrogênio (Eq. 4.44 - 4.46), o que na prática representa uma série de restrições operacionais devido ao risco de acúmulo e explosão do gás gerado [1].

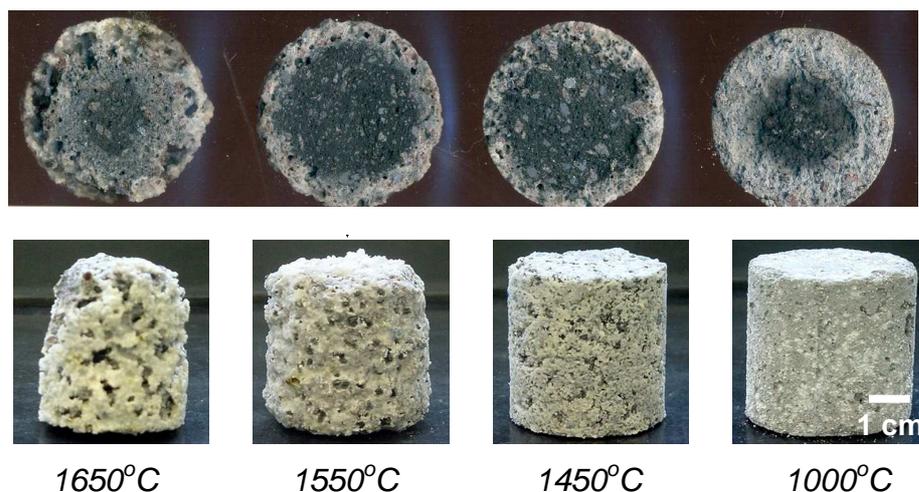


Figura 4.61 Imagens dos corpos de prova do concreto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiC-C}$ contendo 10%-p de carbono e 2%-p da liga Si-Mg como antioxidante, após queima em atmosfera oxidante.

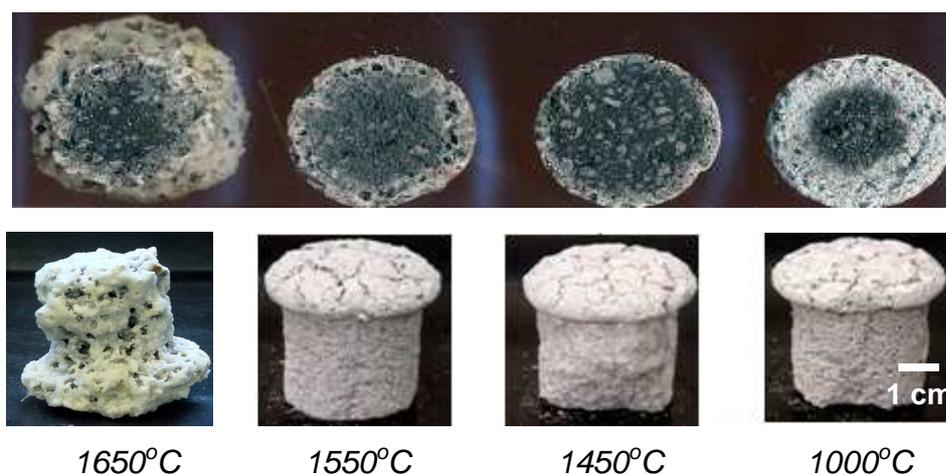
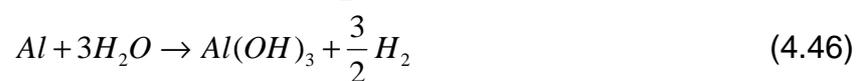


Figura 4.62 Imagens dos corpos de prova do concreto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiC-C}$ contendo 10%-p de carbono e 2%-p da liga Al-Mg como antioxidante, após queima em atmosfera oxidante.



A formação de 14%-p de fase líquida na temperatura de 1650°C, conforme previsto pelos cálculos termodinâmicos, causa a deformação completa do refratário que contém 2%-p de Al-Mg. Outro fato importante é que, numa situação fora do equilíbrio o teor de líquido presente no concreto pode até ser maior do que o previsto nas simulações, pois nem todas as reações que geram produtos sólidos foram completadas.

Portanto, baseado nos ensaios experimentais e nas simulações efetuadas no programa FactSage, pode-se concluir que o Si é o antioxidante mais indicado a ser usado nos refratários contendo elevado teor de carbono. No entanto, elevados teores deste aditivo podem afetar a resistência à corrosão dos concretos devido a acentuada geração de gás ($\text{SiO}_{(g)}$) e/ou líquido ($\text{SiO}_{2(l)}$) na estrutura dos refratários em elevadas temperaturas. Nota-se uma maior quantidade de $\text{SiO}_{2(l)}$ (ver Tabela 4.10) na composição da fase líquida quando Si é usado como antioxidante.

4.6.2 Carbetos, Boretos e Nitretos

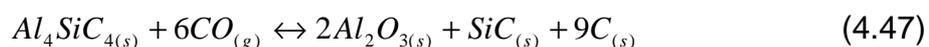
O SiC possui a tendência em formar a fase SiO_2 sob condições oxidantes e sua ação como agente bloqueador dos poros de tijolos refratários é bem estudada, pelo menos acima de 1500°C [8, 23]. A atuação do SiC como antioxidante em materiais refratários, é similar aos mecanismos descritos anteriormente para o Si (seção 4.1.1). Assim como para outros antioxidantes, existe um teor ótimo de carbeto de silício a ser adicionado em uma composição de um refratário. A vida útil do concreto diminuirá significativamente caso ocorra a formação excessiva de SiO_2 e oxidação do SiC quando em presença de FeO, que é considerada a principal responsável pelo desgaste dos refratários quando aplicados na zona de contato com o metal [115, 117, 118].

SiC, Si_3N_4 e ZrN parecem ser boas opções para serem empregados como aditivos nos concretos Al_2O_3 - SiO_2 -SiC-C, pois o aparecimento de líquido “livre” na estrutura do concreto ocorrerá em temperaturas acima de 1500°C. Já os antioxidantes contendo boro, como B_4C , ZrB_2 , CaB_6 e BN, induzem o

aparecimento de líquido em menores temperaturas e o óxido B_2O_3 fará parte da composição geral desta fase. Apesar dos compostos a base de boro serem efetivos na prevenção à oxidação do carbono, as transformações microestruturais decorrentes da atuação de tais aditivos afetam fortemente a refratariedade dos concretos contendo tais antioxidantes.

Embora seja claro que o Al metálico pode efetivamente inibir a oxidação de refratários contendo carbono, a sua tendência à formação da fase Al_4C_3 consiste em um fator prejudicial, pois pode levar a hidratação e o aparecimento de defeitos mesmo a temperatura ambiente. Desta forma, uma nova idéia consiste na combinação de Al com carbetos para produzir compostos complexos, tais como Al_4SiC_4 , Al_4O_4C e Al_2OC que apresentam excelente resistência à hidratação e inibem a oxidação do carbono [40, 126-129].

As transformações de fases do Al_4SiC_4 ocorrem a partir da reação com o $CO_{(g)}$ para formar Al_2O_3 , SiC e C (Eq. 4.47). Quando o Al_4SiC_4 reage totalmente, o SiC e o Al_2O_3 podem ainda formar mulita ($Al_6Si_2O_{13}$) (Eq. 4.48) e carbono, em temperaturas menores que $1560^\circ C$ [127].



Testes experimentais realizados para composições de refratários de Al_2O_3 -C contendo 5%-peso de Al_4SiC_4 mostraram excelentes resultados na prevenção a oxidação do carbono, com aumento na resistência mecânica dos refratários, devido principalmente a formação da fase mulita. Além disso, nenhuma tendência a hidratação do refratário foi verificada [40, 128].

A formação de líquido “livre” no concreto Al_2O_3 - SiO_2 -SiC-C contendo 2%-p de Al_4SiC_4 é prevista para temperaturas acima de $1426^\circ C$, em virtude da decomposição das fases CA_6 ($CaAl_{12}O_{19}$) e CA_2S_2 ($CaAl_2Si_2O_8$ – anortita) que estarão presentes na estrutura do sólido. O total de líquido presente a $1650^\circ C$ será de 9%-peso e sua composição será constituída de 48,6 %-p de Al_2O_3 , 31,8%-p de SiO_2 , 19,1%-p de CaO e 0,5%-p de SiC nesta condição. Ou seja, a

principal diferença na composição do líquido entre 1426°C (Tabela 4.10) e 1650°C será o seu enriquecimento em alumina, derivado da dissolução do sólido com o aumento da temperatura.

Já os antioxidantes Al_4O_4C e Al_2OC (também conhecidos como oxi-carbetos de alumínio) são produzidos a partir de reações entre Al_2O_3 e Al_4C_3 acima de 1300°C, como mostrado nas Eq. 4.49-4.50. Os diagramas de equilíbrio do sistema $Al_2O_3-Al_4C_3$ (Fig. 4.63) exibem a presença destas fases complexas e somente acima de 1800°C é verificado a formação de líquido [126, 128].

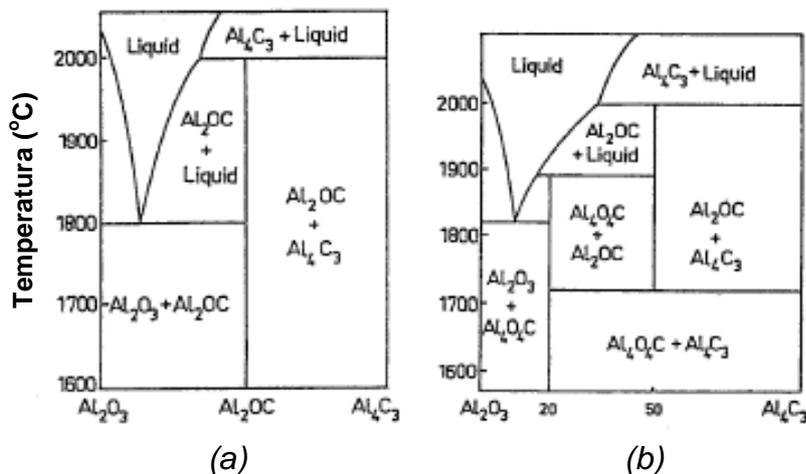
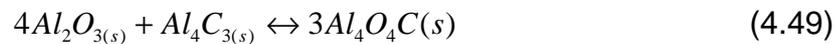
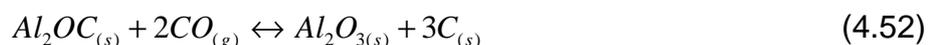
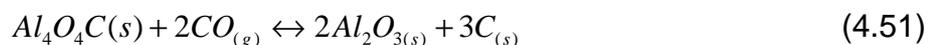


Figura 4.63 Diagrama de fases do sistema $Al_2O_3-Al_4C_3$. (a) equilíbrio metaestável e (b) equilíbrio estável [128].

As avaliações efetuadas no programa FactSage estão de acordo com as informações fornecidas pelos diagramas de equilíbrio, pois na faixa de temperatura de 400-1650°C não foi verificado o aparecimento de fases líquidas no concreto $Al_2O_3-SiO_2-SiC-C$ estudado, quando este continha os oxi-carbetos de alumínio citados.

O mecanismo de proteção ao carbono desempenhado pelas fases Al_4O_4C e Al_2OC inicia-se em temperaturas acima de 900°C [128]. As reações

destes oxi-carbetos com o $CO_{(g)}$ leva a geração de $Al_2O_{3(s)}$ e carbono secundário, que deve ser depositado na superfície e poros do refratário.



Os compostos Al_4O_4C e Al_2OC são dois antioxidantes promissores devido principalmente aos seguintes fatores: 1) não influenciam na refratariedade do concreto, pois não há formação de fases líquidas ao longo de suas transformações e 2) proporciona a deposição de carbono livre no refratário. O único ponto negativo, até o momento, é que a síntese destes aditivos tem sido estudada apenas em escala laboratorial e sua produção em grande quantidade pode ser um fator limitante.

As previsões termodinâmicas demonstram que a evolução das fases contidas no concreto Al_2O_3 - SiO_2 - SiC - C contendo 2%-p de Al_4O_4C ou Al_2OC , entre $400^\circ C$ e $1600^\circ C$, serão (ver Fig. 4.64): Al_2O_3 , SiC , anortita, mulita, CA_6 e C para o material com Al_4O_4C ; e Al_2O_3 , SiC , anortita, grossular ($Ca_3Al_2Si_2O_{13}$), guelenita, CA_6 e C quando na presença de Al_2OC .

Algumas transformações como a formação de anortita ($CaAl_2Si_2O_8$), mulita ($Al_6Si_2O_{13}$), grossular ($Ca_3Al_2Si_2O_{13}$) e guelenita ($Ca_2Al_2SiO_7$), assim como a própria oxidação do SiC , possuem balanço energético favorável em temperaturas como 400 e $500^\circ C$.

Considerando apenas os aspectos termodinâmicos, estas transformações podem se completar. Porém, a distribuição dos materiais na estrutura do concreto e o seu contato físico, além de outros parâmetros cinéticos, influenciarão a ocorrência de tais mudanças na microestrutura dos refratários. Contudo, torna-se também necessário avaliar experimentalmente o desempenho de tais antioxidantes.

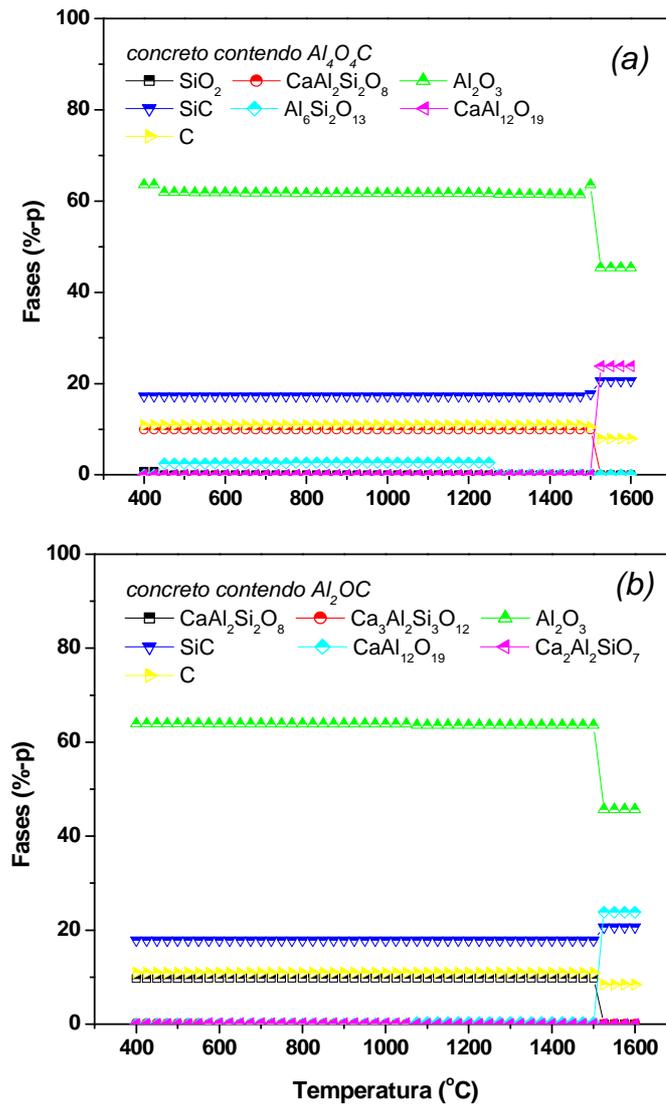


Figura 4.64 Previsão termodinâmica da evolução das fases do concreto Al_2O_3 - SiO_2 - SiC - C contendo 10%-p de carbono e 2%-p de antioxidantes em atmosfera oxidante. (a) Al_4O_4C e (b) Al_2OC .

Os cálculos termodinâmicos possibilitam averiguar quais fases podem ser formadas ao longo do tratamento térmico e em distintas temperaturas e estas informações levam a economia de tempo, recursos e possibilita a busca de soluções inovadoras.

4.6.3 Combinação entre Diversos Antioxidantes e Outros

Outros antioxidantes contendo boro, como $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ e $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ foram analisados nas simulações e nestes casos elevados teores de líquido “livre” foram verificados nas temperaturas de 1255 e 1359°C, respectivamente. Por exemplo, a composição contendo $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ pode gerar até 14%-p de líquido na temperatura de 1650°C. Este valor é similar ao concreto que continha a liga Si-Mg mostrados na Fig. 4.61. Portanto, é de se esperar que os corpos de prova destas composições devem apresentar pouca estabilidade física e acentuada deformação quando expostos à elevadas temperaturas.

As combinações entre Al-TiO₂, Si-TiO₂, Al-Si, Al-SiC e o uso isolado de TiO₂, SiC, Si, Si₃N₄ e Al (aditivos apresentados na cor verde na Fig. 4.60) são boas opções para a prevenção da oxidação do C e que não promovem a acentuada queda da refratariedade do concreto.

Todavia, ainda de acordo com os dados termodinâmicos, o grupo de antioxidantes destacado em azul (que contém boro em sua composição) quando utilizado juntamente com os materiais citados no parágrafo acima podem promover uma eficiente proteção ao carbono, numa maior faixa de temperatura, devido as diferenças entre os mecanismos de atuação destes aditivos. Uma especial atenção deve ser conferida ao teor dos antioxidantes contendo boro a ser utilizado em cada composição, pois estes ocasionam a formação de fases líquidas em menores temperaturas.

Óxidos refratários tais como TiO₂ e ZrO₂ não são considerados como tendo um efeito significativo na oxidação do carbono, uma vez que eles não são reduzidos em temperaturas relativamente baixas. Entretanto, sabe-se que eles apresentam uma influência, até certo ponto, na oxidação do carbono devido as suas propriedades eletrônicas. O TiO₂ e ZrO₂ são doadores de elétrons e quando na presença do carbono, doam seus elétrons e assim a sua oxidação é inibida devido a formação de uma nova distribuição eletrônica [22].

O papel dos nitretos, como Si₃N₄, e do TiO₂ em refratários ainda é pouco estudado e apenas alguns trabalhos foram realizados usando composições dos sistemas MgO-C, Al₂O₃-C e Al₂O₃-ZrO₂-C [16, 130, 131].

Assim, faz-se necessário um estudo mais detalhado sobre a atuação destes materiais nos concretos do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiC-C}$.

De acordo com as simulações termodinâmicas, quando 2%-p de TiO_2 é usado como antioxidante no concreto contendo 10%-p de carbono, poderá ocorrer a oxidação de C e SiC com o aumento da temperatura e parte do SiO_2 gerado ainda levará a formação de anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) e mulita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) no concreto (Fig. 4.65).

Ainda, ao longo do aquecimento o TiO_2 poderá ser incorporado parcialmente na estrutura da alumina, formando uma solução sólida. Pouco pode-se concluir sobre a atuação da titânia a partir das previsões termodinâmicas.

Porém, Aneziris *et al.* [131] encontrou excelentes resultados no aumento da resistência à oxidação dos refratários de MgO-C , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-C}$ quando foi adicionado pequenas quantidades de TiO_2 nanométrico ou de Al-Si-TiO_2 aos tijolos avaliados. Com a combinação dos três antioxidantes, uma considerável melhora da resistência ao choque térmico também foi obtida devido a morfologia das fases derivadas da atuação destes antioxidantes.

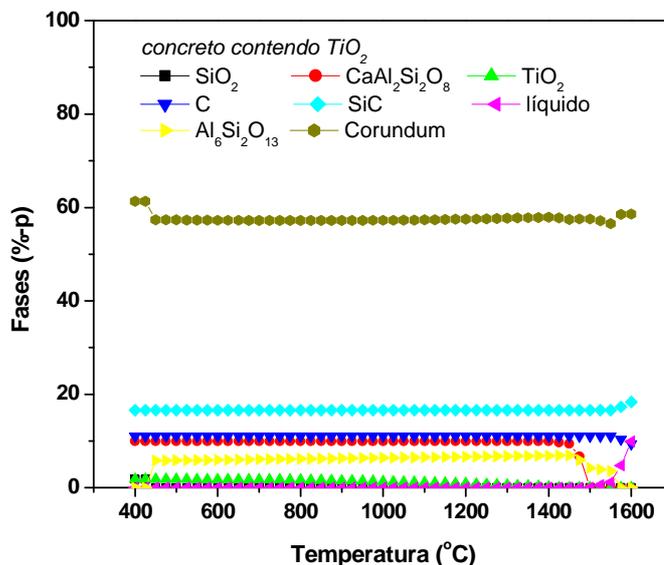


Figura 4.65 Previsão termodinâmica da evolução das fases do concreto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiC-C}$ contendo 10%-p de carbono e 2%-p de TiO_2 em atmosfera oxidante.

Por exemplo, o aparecimento de pequenas estruturas de SiC com formato conhecido como *dumbbell-shaped* acompanhada pelas partículas de Ti(CN) com formato denominado *felt-like* permitiu que as propriedades dos refratários fossem afetadas de maneira positiva (Fig. 4.66).

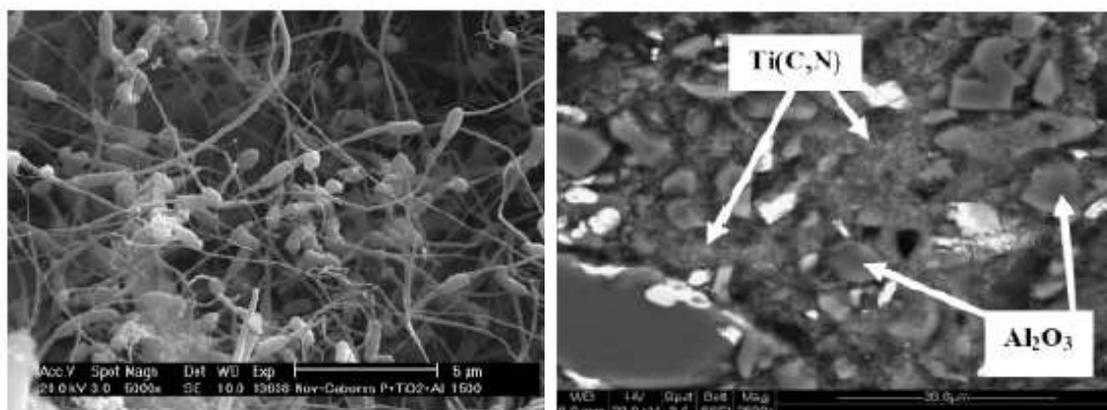
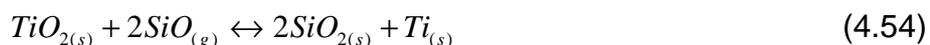
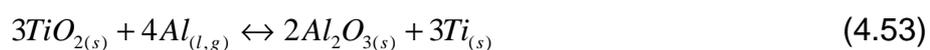


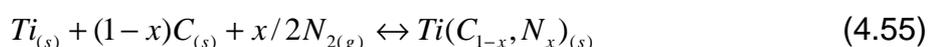
Figura 4.66 (a) estruturas de SiC com formato *dumbbell-shaped* obtida após queima do refratário de MgO-C a 1500°C e (b) Ti(CN) com formato *felt-like* presente no refratário de Al₂O₃-ZrO₂-C queimado a 1350°C [131].

Neste caso, a titânia poderá ser reduzida pela presença de Al_(l,g) e SiO_(g) de acordo com as seguintes equações:



Estes agentes redutores formam fases (óxidos) com maiores volumes e estes produtos promovem o preenchimento dos poros do refratário, impedindo o contato do oxigênio com o carbono contido no interior do sólido.

Por sua vez, o Ti formado pode posteriormente reagir com o C e N₂ produzindo Ti(CN) nanométrico (Eq. 4.55), que quando bem distribuído atuará como um reforço na matriz do refratário.



Assim, pode-se afirmar que as partículas de titânia aceleram as interações entre os componentes óxidos e não-óxidos, contribuindo para a redução da oxidação do carbono e a formação de novas fases *in-situ* que afetarão positivamente a resistência ao choque térmico dos refratários [131].

Infelizmente os benefícios da utilização de aditivos com tamanho de partículas da ordem de nanômetros em relação aos aspectos cinéticos das reações não são verificados por meio dos cálculos termodinâmicos. A atuação de diferentes antioxidantes nanométricos, sua produção, a definição do teor ideal destes materiais a serem adicionados e as possíveis contribuições destes às propriedades dos refratários são pontos importantes a serem estudados. Acredita-se que os antioxidantes nanométricos possam atuar efetivamente na prevenção da oxidação e na manutenção da integridade dos refratários contendo carbono.

5 CONCLUSÕES

Após a avaliação das composições dos concretos contendo carbono desenvolvidos neste trabalho e por meio do uso de diversas técnicas experimentais e dos cálculos termodinâmicos, conclui-se que:

- o uso de 5 Si + 1 B₄C + 1 borosilicato de sódio (%-p) como antioxidantes no concreto 10SBC promoveu uma ótima proteção às partículas de carbono, evitando a oxidação, em uma maior faixa de temperatura (entre 500 – 1550°C). Além disso, o desenvolvimento de composições refratárias com adequado empacotamento granulométrico, juntamente com as transformações de fases decorrentes da atuação dos aditivos antioxidantes na etapa de aquecimento resultou na obtenção de excelentes propriedades termomecânicas (superior módulo de ruptura a frio e a quente, resistência ao choque térmico, etc.) para os concretos desenvolvidos neste trabalho.
- a atuação do carbetto de boro e do borosilicato de sódio se inicia a aproximadamente 500°C com a produção da fase líquida B₂O₃ quando estes aditivos são expostos em atmosfera oxidante. Este óxido, em seu estado líquido, promove o preenchimento dos poros e defeitos contidos na superfície dos corpos de prova e a reação com o Al₂O₃ do concreto, gerando a fase (Al₂O₃)₂(B₂O₃).
- o silício é um aditivo que não altera significativamente a refratariedade dos concretos 10SBC e 7SBC desenvolvidos e sua atuação resulta na formação de SiC *in-situ* e mulita em altas temperaturas. No entanto, a oxidação do SiC contido inicialmente na composição do concreto e do SiC gerado a partir do silício pelo contato com o CO_(g) presente no ambiente (temperaturas acima de 1200°C) ou pelo FeO_(l) do aço fundido resulta na formação de elevadas quantidades de sílica em altas temperaturas. Quando no estado líquido, o SiO₂ também é

incorporado pelas escórias nos ensaios de corrosão, o que promove a maior dissolução e desgaste do concreto 10SBC.

- a evolução do módulo elástico em atmosfera oxidante dos materiais 10C e 10SBC ao longo de dois ciclos de aquecimento e resfriamento se mostrou muito dependente das mudanças de fases destes materiais. No entanto, devido a complexidade das composições dos concretos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiC-C}$ a técnica da barra longa permitiu apenas o acompanhamento do comportamento qualitativo das diversas variações de E. Para o entendimento de qual o papel de cada constituinte dos concretos e a identificação de quais mecanismos são responsáveis pela queda do módulo elástico dos concretos 10C e 10SBC a partir de 600°C até a temperatura ambiente, faz-se necessário a avaliação isolada de cada componente ou de composições simplificadas dos concretos.
- a presença de agregados nas amostras dos concretos refratários causa a grande dispersão dos valores medidos do ângulo de contato quando utilizada a técnica de molhabilidade. O estudo do espalhamento do líquido sobre os corpos de prova da matriz dos concretos permite a obtenção de resultados mais confiáveis e reproduzíveis. Adicionalmente, a maior porosidade das amostras da matriz do concreto 10SBC induziu a acentuada infiltração das escórias nas amostras desta composição e este efeito afetou as medidas do ângulo de contato.
- quando mantida fixa a razão entre CaO-SiO_2 e o teor de Al_2O_3 , havendo apenas a mudança da quantidade de MgO nas escórias sintéticas, foi identificado que a composição dos líquidos gerou mudanças no espalhamento destes sobre a matriz dos concretos 10C e 10SBC. Na temperatura de 1550°C todas as escórias avaliadas apresentaram bom molhamento com ângulo de contato menor que 90° (entre $90\text{-}40^\circ$ para a matriz 10C e entre $30\text{-}0^\circ$ para o 10SBC). As escórias que continham maiores teores de MgO apresentaram menor

espalhamento sobre os sólidos e a possível formação de pequenas quantidades de $MgAl_2O_4$ na interface entre líquido-sólido. Assim, para garantir um melhor desempenho dos concretos aplicados em canais de corrida nota-se a necessidade de se desenvolver composições refratárias que se ajustem as características das escórias geradas no processo produtivo em questão.

- o uso da simulação termodinâmica na investigação do comportamento de molhamento permitiu identificar que o principal mecanismo de desgaste da matriz dos concretos 10C e 10SBC envolve a dissolução ou incorporação de alguns óxidos como Al_2O_3 , CaO , SiO_2 e B_2O_3 presentes no sólido para o líquido. Além disso, a formação de bolhas no líquido na temperatura de $1650^\circ C$ é decorrente de algumas reações previstas entre o sólido e o líquido.
- em virtude dos diversos efeitos observados ao longo da avaliação do molhamento dos refratários contendo carbono, acredita-se que os resultados obtidos até o momento não fornecem dados conclusivos e confiáveis sobre o real comportamento do espalhamento das escórias sintéticas quando em contato com a matriz dos concretos refratários elaborados neste trabalho. Isto porquê a infiltração do líquido em alta temperatura modifica o equilíbrio do sistema estudado. Assim, a técnica de molhabilidade ainda precisa ser melhor aperfeiçoada para ser aplicada no estudo de materiais complexos, como é o caso das composições refratárias, que constituem um sistema reativo, quimicamente heterogêneo e constituído por elevado número de defeitos (poros).
- apesar dos bons resultados em laboratório, o concreto 7SBC quando submetido a aplicação em uma bica basculante durante 28 dias apresentou superior perda de massa, devido ao efeito de lascamento ou *peeling*. O procedimento adotado pelos operadores, com a adição de areia ao longo da utilização da bica basculante, pode ter

contribuído para a formação de fases como $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ e $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ e pelo acentuado desgaste do concreto 7SBC.

- investigações experimentais com amostras entalhadas dos concretos 10C e 10SBC demonstraram que o fenômeno de *peeling* dos concretos contendo carbono pode estar associado a ação conjunta das oscilações térmicas e da penetração do líquido na região próxima a interface de contato entre o sólido e o metal, resultando em mudanças na composição do refratário e o aparecimento de regiões com maior densidade. Aparentemente, de acordo com os ensaios de choque térmico, a variação térmica não foi a única responsável pelo efeito de lascamento do concreto 7SBC quando este foi colocado em uso em uma bica basculante.
- apesar dos resultados experimentais mostrarem que o teor de SiC, contido em um concreto de Al_2O_3 -SiC-C obtido após queima a 1500°C e em atmosfera redutora, é menor do que os encontrados em uma composição de Al_2O_3 - MgAl_2O_4 -SiC-C, o mesmo não foi verificado nas previsões termodinâmicas elaboradas no programa FactSage. A presença de espinélio promove a formação de maior quantidade de líquido no refratário contendo este componente, fato que pode comprometer o desempenho do mesmo. Assim, a menor quantidade final de SiC deste material não é atribuída a presença de MgAl_2O_4 e sua possível influência na oxidação do SiC, mas sim as suas diferentes transformações microestruturais.
- os antioxidantes $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, Al_2OC , TiO_2 , SiC, Si, Si_3N_4 e as combinações entre Al- TiO_2 , Si- TiO_2 , Al-Si, Al-SiC juntamente com pequenas quantidades de aditivos contendo boro (como B_4C , ZrB_2 , etc.) são boas opções para a prevenção da oxidação do C e que não promovem a acentuada queda da refratariedade do concreto conforme verificado nas simulações termodinâmicas.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se os seguintes estudos para dar continuidade a este trabalho:

- (a) Avaliação de outras fontes de carbono, como por exemplo, grafite com tamanho de partícula reduzido e formato esférico. O uso de fontes cristalinas de carbono deverá resultar na melhora da resistência à corrosão do concreto e o formato esférico das partículas poderá refletir em um melhor empacotamento e distribuição do carbono no refratário, sem prejudicar suas propriedades reológicas demasiadamente.
- (b) Avaliação da incorporação de carbono com tamanho de partícula nanométrico nos materiais refratários. O uso de tal material pode permitir que boas propriedades sejam obtidas mesmo quando é efetuada adições de pequenas quantidades deste tipo de carbono.
- (c) Avaliação de amostras de um componente isolado do concreto ou de composições simplificadas (contendo apenas dois tipos de materiais: um como agregado e um outro compondo a matriz do concreto) nos ensaios de módulo elástico, pelo método da barra longa, e dilatometria. A partir destes experimentos espera-se obter informações que possam levar a entender em detalhes o efeito das diferenças entre os coeficientes de expansão térmica dos constituintes dos refratários e os mecanismos que promovem a queda do valor de E durante o ciclo de resfriamento.
- (d) Avaliação do efeito do espalhamento das escórias sintéticas em substratos sólidos constituídos por apenas um único componente do concreto refratário, com o objetivo de identificar a interação de cada fase com o líquido em alta temperatura e as transformações decorrentes de tal contato.

- (e) Avaliação das causas do efeito de lascamento dos concretos de Al_2O_3 - SiO_2 - SiC - C quando expostos a oscilações térmicas e ao contato com líquidos fundidos. Ensaio experimentais desenvolvidos neste trabalho apontaram que apenas a variação da temperatura não resultou no aparecimento do lascamento dos materiais avaliados. Assim, deve-se analisar o efeito combinado da temperatura e ataque químico para obter uma condição de uso mais próxima da situação empregada na prática.
- (f) Avaliação dos antioxidantes $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, Al_2OC , TiO_2 e algumas combinações, como B_4C juntamente com os oxi-carbetos de alumínio ou titânio, em composições dos concretos contendo carbono para verificar se os dados fornecidos pelos cálculos termodinâmicos realmente resultam em boas opções a serem aplicadas na prática.
- (g) Avaliação de pequenas adições de antioxidantes nanométricos, como TiO_2 , SiC e outros, para verificar o seu efeito não apenas na resistência à oxidação mas também nas demais propriedades dos refratários.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] DOMICIANO, V. G. **Concretos refratários contendo elevado teor de carbono**. 2005, 138f, Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos, 2005.
- [2] LEE, W. E.; VIEIRA, W.; ZHANG, S.; AHARI, K. G.; SHARPOOLAKY, H.; PARR, C. Castable refractory concretes. **International Materials Reviews**, v. 46, n. 3, p. 145-167, 2001.
- [3] CHAN, C.; LEE, W. E. Microstructures and slag resistance of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiC-C}$ refractories, In Proceedings of Unified International Technical Conference on Refractories - UNITECR'97, New Orleans, EUA, p. 1593- 1602, 1997.
- [4] OLIVEIRA, I. R.; STUDART, A. R.; MENEGAZZO, B. A.; PANDOLFELLI, V. C. Dispersion and setting of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-SiO}_2\text{-C}$ ULC refractory castables. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, v. 83, n. 4, p. 9201-9207, 2004.
- [5] EWAIS, E. M. M. Carbon based refractories. **J. Ceram. Soc. of Japan**, v. 112, n. 10, p. 517-532, 2004.
- [6] ZHANG, S.; LEE, W. E. Carbon containing castables: current status and future prospects. **Brit. Ceram. Trans.**, v. 101, n. 1, p. 1-8, 2002.
- [7] OLIVEIRA, I. R.; STUDART, A. R.; SALOMÃO, R.; PANDOLFELLI, V. C. High carbon content refractory castables, **Am. Ceram. Soc. Bull.**, v. 82, n. 10, p. 951-958, 2003.
- [8] RIGAUD, M. New additives in carbon-bonded refractories. **Ceramic: charting the future**, Techna Srl, p. 399-413, 1995.
- [9] HANAGIRI, S.; HARADA, T.; ASO, S.; FUJIHARA, S.; YASUI, H.; TAKANAGA, S.; TAKAHASHI, H.; WATANABE, A. Effects of the addition of metal and CaB_6 to magnesia carbon bricks for converters. **Taikabutsu Overseas**, v. 13, n. 3, p. 20-27, 1993.
- [10] YAMAGUCHI, A.; TANAKA, H. Behavior and effects of ZrB_2 added to carbon-containing refractories. **Taikabutsu Overseas**, v. 15, n. 2, p. 3-9, 1995.

- [11] ICHIKAWA, K.; TSUKAMOTO, N.; NOMURA, O.; IMAI, N. Effects of Mg-B material addition to Al₂O₃-C SV plate. **Taikabutsu Overseas**, v. 15, n. 2, p. 33-37, 1995.
- [12] ZHANG, S.; LEE, W. E. Influence of additives on corrosion resistance and corroded microstructures of MgO-C refractories. **J. Euro. Ceram. Soc.**, v. 21, p. 2393-2405, 2001.
- [13] ZHANG, S.; MARRIOTT, N. J.; LEE, W. E. Thermochemistry and microstructures of MgO-C refractories containing various antioxidants. **J. Euro. Ceram. Soc.**, v. 21, p. 1037-1047, 2001.
- [14] PROMPT, N.; OUEDRAOGO, E. High temperature mechanical characterisation of an alumina refractory concrete for Blast Furnace main trough Part I. General context. **J. Euro. Ceram. Soc.**, v. 28, n.15, p. 2859-65, 2008.
- [15] OUEDRAOGO, E; PROMPT, N. High temperature characterisation of an alumina refractory concrete for Blast Furnace main trough Part II. Material behavior. **J. Euro. Ceram. Soc.**, v. 28, n.15, p. 2867-75, 2008.
- [16] CHAN, C.; ARGENT, B. B.; LEE, W. E. Influence of additives on slag resistance of Al₂O₃-SiO₂-SiC-C refractory bond phases under reducing atmosphere. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 81, n. 12, p. 3177-3188, 1998.
- [17] OLIVEIRA, I.R. **Estabilização de suspensões no sistema Al₂O₃-SiC-C como subsídio para a produção de concretos refratários**. 2003, 150f., Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São Carlos, 2003.
- [18] OTROJ, S.; BAHREVAR, M. A.; MOSTARZADEH, F.; NILFOROSHAN, M. R. The effect of deflocculants on the self-flow characteristics of ultra low-cement castables in Al₂O₃-SiC-C system. **Ceramics International**, v. 31, p. 647-653, 2005.
- [19] JUSTUS, S. M.; SILVA, S. N.; VERNILLI JR, F.; MAZINE, A.; TOLEDO, R. G.; ANDRADE, R. M.; MARQUES, O. R.; LONGO, E.; BALDO, J. B.; VARELA, J. A. Post mortem study of Al₂O₃/SiC/C/MgAl₂O₄ ceramic lining used in torpedo cars, **Ceramics International**, v. 31, p. 897-904, 2005.

- [20] KENAN, W. M. Hidden properties of graphite, In Proceedings of Unified International Technical Conference on Refractories - UNITECR'89, Anaheim, EUA, p. 1463- 1469, 1989.
- [21] OLIVEIRA, I. R.; STUDART, A. R.; SILVA Jr., F. A.; PANDOLFELLI, V. C. Estabilização de suspensões aquosas contendo grafite. **Cerâmica**, v. 46, n. 30, p.186-195, 2000.
- [22] YAMAGUCHI, A.; ZHANG, S.; YU, J. Effect of refractory oxides on the oxidation of graphite and amorphous carbon. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 79, n. 9, p. 2509-2511, 1996.
- [23] CHEN, M.; WANG, N.; YU, J.; YAMAGUCHI, A. Oxidation protection of CaO-ZrO₂-C refractories by addition of SiC. **Ceramics International**, v. 33, n. 8, p. 1585-1589, 2007.
- [24] GOKCE, A. S.; GURCAN, C.; OZGEN, S.; AYDIN, S. The effect of antioxidants on the oxidation behaviour of magnesia-carbon refractory bricks. **Ceramics International**, v. 34, n. 2, p. 323-330, 2008.
- [25] STUDART, A. R.; INNOCENTINI, M. D. M.; OLIVEIRA, I. R.; PANDOLFELLI, V. C. Reaction of aluminum powder with water in cement-containing refractory castables. **J. Euro. Ceram. Soc.**, v. 25, p. 3135-3143. 2005.
- [26] DOMICIANO, V. G.; GARCIA, J. R.; PANDOLFELLI, V. C. Resistência a corrosão de pós metálicos sem concretos refratários contendo elevado teor de carbono. **Cerâmica**, v. 52, p. 136-142, 2006.
- [27] DOMICIANO, V. G; GARCIA, J. R.; PANDOLFELLI, V. C. Hydration resistance of silicon powder in high-carbon-containing refractory castables. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, v. 84, n. 10, p. 31-36, 2005.
- [28] DOMICIANO, V. G.; OLIVEIRA, I. R.; SALOMÃO, R.; PANDOLFELLI, V. C. Hydration of aluminum powder in high-carbon-containing refractory castables. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, v. 84, n.5, p. 9101-9105, 2005.
- [29] FAGHIHI-SANI, M. A.; YAMAGUCHI, A.; Effect of Al and alumina additions on oxidation rate of MgO-C refractory. **J. Ceram. Soc. Japan**, v. 110, n. 8, p. 699-702, 2002.

- [30] SADRNEZHAAD, S. K.; NEMATI, Z. A.; MAHSHID, S.; HOSSEINI, S.; HASHEMI, B. Effect of Al antioxidant on the rate of oxidation of carbon in MgO-C refractory. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 90, n.2, p. 509-515, 2007.
- [31] UCHIDA, S.; ICHIKAWA, K. High-temperature properties of unburned MgO-C bricks containing Al and Si Powders. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 81, n. 11, p. 2910-2916, 1998.
- [32] KHEZRABADI, M. N. The effect of additives on the properties and microstructures of Al₂O₃-C refractories. **J. Mater. Sci.**, p. 3027-3032, 2006.
- [33] NANDY, S. K.; GHOSH, N. K.; GHOSH, D.; DAS, G. C. Hydration of coked MgO-C-Al refractories. **Ceramics International**, v. 32, p. 163-172, 2006.
- [34] LI, Y. W.; ANEZIRIS, C. G.; YI, X. X.; JIN, S. L.; LI, N. Formation of dumbbell-shaped β -SiC whiskers in Al₂O₃-ZrO₂-C composite refractories. **Interceram**, p. 20-23, 2005.
- [35] LIPINSKI, T. R.; FICHTNER, R.; BENECKE, T. Study of the oxidation protection of MgO-C refractories by means of boron carbide. **Steel research**, v. 63, n.11, p. 493-495, 1992.
- [36] CHAN, C. F.; ARGENT, B. B.; LEE, W. E. Prediction of the effect additives on slag resistance of Al₂O₃-SiO₂-SiC-C bond phases in air, **Calphad**, v. 27, n. 1, p. 115-125, 2003.
- [37] SKALSKA, M.; ZELIK, W.; LIPINSKI, T. R.; GREIM, J.; KLOPFER, C. Application of a new generation of antioxidants in carbon-containing bricks. Trials in the steel industry, In 49th International Colloquium on Refractories, Aachen, Alemanha, p. 117-120, 2006.
- [38] HAYASHI, S.; TAKANAGA, S.; TAKAHASHI, H.; WATANABE, A.; Behavior of boric compounds added in MgO-C bricks. **Taikabutsu Overseas**, v. 11, n. 3, p. 12-19, 1991.
- [39] HANAGIRI, S.; HARADA, T.; ASO, S.; FUJIHARA, S.; YASUI, H.; TAKANAGA, S.; TAKAHASHI, H.; WATANABE, A. Effects of the addition of metal and CaB₆ to magnesia carbon bricks for converters. **Taikabutsu Overseas**, v. 13, n. 3, p. 20-27, 1993.
- [40] YAMAGUCHI, A.; ZHANG, S. Synthesis and some properties of Al₄SiC₄. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 103, n. 1, p. 20-24, 1995.

- [41] ICHIKAWA, K.; TSUKAMOTO, N.; NOMURA, O.; IMAI, N. Effects of Mg-B material addition to $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ SV plate. **Taikabutsu Overseas**, v. 15, n. 2, p. 33-37, 1995.
- [42] SUZUKI, T.; NAKAMURA, R.; SUMIMURA, H. Blast furnace trough materials: performance and environmental considerations. **J. Tech. Assoc. Refrac., Japan**, v. 24, n. 4., p. 274-277, 2004.
- [43] ANGOLENKO, L.A.; SEMCHENKO, G.D.; TISHCHENKO, S.V.; STEPANYUK, O.V. Properties of materials of the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ after firing in a reducing atmosphere. **Refractories and Industrial Ceramics**, v. 48, n. 5, p. 368-372, 2007.
- [44] BORZOV, D.N. Development of low cement castables of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ system. **Refractories and Industrial Ceramics**, v. 43, n. 3-4, p. 141-144, 2002.
- [45] NIU, J.; TERAYAMA, S.; KIMINAMI, T.; MUROI, N. Effect of graphite grains on properties of castable for a blast furnace trough. **J. Tech. Assoc. Refrac., Japan**, v. 22, n. 3, p. 219-222, 2002.
- [46] HONG, L.; SAHAJWALLA, V. Investigation of in-situ chemical reactions of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-SiO}_2\text{-C}$ refractory and its interactions with slag. **ISIJ International**, v. 44, n. 5, p. 785-789, 2004.
- [47] SHOYUE, W.; ZHANMIN, W.; NINGSHEN, Z.; ZAIGENG, L.; XIA, H.; TIANHONG, C. Development and application of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiC-C}$ refractories for different types of BF troughs and runners. In Proceedings of Unified International Technical Conference on Refractories - UNITECR'95, Kyoto, Japan, p. 159- 166, 1995.
- [48] HONG, L.; SAHAJWALLA, V. Investigation on in-situ chemical reactions of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-SiO}_2\text{-C}$ refractory and its interactions with slag. **ISIJ International**, v. 44, n. 5, p. 785-789, 2004.
- [49] PIVINSKII, Y. E.; US'YAROV, O. G. A new generation of unshaped refractories. **Refractories and Industrial Ceramics**, v. 47, n. 1, p. 30-35, 2006.

- [50] ALMUSALAMI, F. H., BRADT, R. C. Initiation of a model olivine-based copper slag / mag-chrome refractory reaction, In Proceeding of the copper 2003, Santiago – Chile, p. 473-483, 2003.
- [51] GUO, M.; PARADA, S.; JONES, P. T.; VAN DYCK, J.; BOYDENS, E.; DURINCK, D.; BLANPAIN, B.; WOLLANTS, P. Degradation mechanisms of magnesia-carbon refractories by high-alumina stainless steel slags under vacuum. **Ceramics International**, v. 33, v. 6, p. 1007-1018, 2007.
- [52] BROCHU, M.; PUGH, M. D.; DREW, R. A. L. Joining silicon nitride ceramic using a composite powder as active brazing alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 324, n. 1-2, p. 34-42, 2004.
- [53] KLEIN, R.; DESMAISON-BRUT, M.; GINET, P.; BELLOSI, A.; DESMAISON, J. Wettability of silicon nitride ceramic composites by silver, copper and silver copper titanium alloys. **J. Euro. Ceram. Soc.**, v. 25, n. 10, p. 1757-1763, 2005.
- [54] KONOPLA, K.; OLSZÓWKA-MYALSKA, A.; SZAFRAN, M. Ceramic-metal composites with an interpenetrating network. **Materials Chemistry and Physics**, v. 81, n. 2-3, p. 329-332, 2003.
- [55] KOLTSOV, A.; DUMONT, M.; HODAJ, F.; EUSTATHOPOULOS, N. Influence of Ti on wetting of AlN by Ni-base alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 415, n.1-2, p. 171-176, 2006.
- [56] VOYTOVYCH, R.; ROBAUT, F.; EUSTATHOPOULOS, N. The relation between wetting and interfacial chemistry in the CuAgTi/alumina system. **Acta Materialia**, v. 54, n. 8, p. 2205-2214, 2006.
- [57] BALESTRA, R. M.; RIBEIRO, S.; TAGUCHI, S. P.; MOTTA, F. V.; BORMIO-NUNES, C. Wetting behaviour of Y_2O_3 /AlN additive on SiC ceramics. **J. Euro. Ceram. Soc.**, n. 26, v.16 p. 3881-3886, 2006.
- [58] TAGUCHI, S. P.; MOTTA, F. V.; BALESTRA, R. M.; RIBEIRO, S. Wetting behaviour of SiC ceramics Part II – Y_2O_3/Al_2O_3 and Sm_2O_3/Al_2O_3 . **Materials Letters**, v. 58, p. 2810-2814, 2004.
- [59] LI, J.; GAO, J. Influence of sintering atmospheres on the wetting behaviors of titanium dioxides by molten metals. **Materials Letters**, v. 60, n.11, p. 1323-1326, 2006.

- [60] CHIDAMBARAM, P. R.; EDWARDS, G. R.; OLSON, D. L. Thermodynamic criterion to predict wettability at metal-alumina interfaces. **Metallurgical Transaction B**, v. 23B, p. 215-22, 1992.
- [61] KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to Ceramics**, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York (1975) p. 235.
- [62] CASTELLAN, G. **Fundamentos de físico-química**, 1ª Ed. 1986, Técnicos e Científicos Editora, São Paulo (1994) p. 528.
- [63] MOTTA, F. V.; BALESTRA, R. M.; RIBEIRO, S.; TAGUCHI, S. P. Wetting behaviour of SiC ceramics. Part I E_2O_3/Al_2O_3 additive system. **Materials Letters**, v. 58, p. 2805-2809, 2004.
- [64] RAHAMAN, M. N. **Ceramic processing and sintering**, 1ª Ed., Marcel Dekker, Nova York (1995) p. 770.
- [65] NASCIMENTO, R. M.; MARTINELLI, A. E.; BUSCHINELLI, A. J. A. Review article: recent advances in metal-ceramic brazing. **Cerâmica**, v. 49, p. 178-198, 2003.
- [66] HADIAN, A. M.; DREW, A. L. Thermodynamic modelling of wetting at silicon nitride/Ni-Cr-Si alloy interfaces. **Materials Science and Engineering A**, v.189, p. 209-217, 1994.
- [67] NOWOK, J. W. Mass transport phenomena at the liquid metal/substrate (metal carbide). **Materials Science and Engineering A**, v. 232, n. 1-2 p. 157-162, 1997.
- [68] ANEZIRIS, C. G.; HOMOLA, F. **High Temperature Wettability of Refractories in Contact with Melts**, Handbook of the German Ceramic Society ,Technical Ceramic Materials, Kriegesmann, Capítulo 5.4.2.1 (2005) 1-32.
- [69] SIDDIQI, N.; BHOI, B.; PARAMGURU, R. K.; SAHAJWALLA, V.; OSTROVSKI, O. Slag-graphite wettability and reaction kinetics – part 1 Kinetics and mechanism of molten FeO reduction reaction. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 27, n. 5, p. 367-372, 2000.
- [70] SIDDIQI, N.; BHOI, B.; PARAMGURU, R. K.; SAHAJWALLA, V.; OSTROVSKI, O. Slag-graphite wettability and reaction kinetics – part 2

- Wettability influenced by reduction kinetics. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 27, n. 6, p. 437-441, 2000.
- [71] LUZ, A. P.; RIBEIRO, S. Wetting behaviour of silicon nitride ceramics by Ti-Cu alloys. **Ceramics International**, v. 34, p. 305-309, 2008.
- [72] LONG, J.; HYDER, M. N.; HUANG, R. Y. M.; CHEN, P. Thermodynamic modeling of contact angles on rough, heterogeneous surfaces. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 118, n. 1-3, p. 173-190, 2005.
- [73] ARASHIRO, E. Y.; DEMARQUETTE, N. R. Use of the pendant drop method measure interfacial tension between molten polymers. **Materials Research**, v. 2, n. 1, p. 23-32, 1999.
- [74] SANTILLAN-AGUILAR, J.; BRADT, R. C. Wetting of Al_2O_3 by molten aluminum: the effects of $BaSO_4$ additions. In Fortieth annual symposium on refractories, St. Louis, EUA, p. 35-63, 2004.
- [75] SOBCZAK, N.; SINGH, M.; ASTHANA, R. High-temperature wettability measurements in metal/ceramic systems – some methodological issues. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 9, p. 241-253, 2006.
- [76] RAO, D. N. Measurements of dynamic contact angles in solid-liquid-liquid systems at elevated pressures and temperatures. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 206, p. 203-216, 2002.
- [77] EUSTATHOPOULOS, N.; SOBCZAK, N.; PASSERONE, A.; NOGI, K. Measurement of contact angle and work of adhesion at high temperature. **Journal of Materials Science**, v. 40, p. 2271-2280, 2005.
- [78] ALVAREZ, J. M.; AMIRFAZLI, A.; NEUMANN, A. W. Automation of the axisymmetric drop shape analysis-diameter for contact angle measurements. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 156, p. 163-176, 1999.
- [79] CONTRERAS, A.; ANGELES-CHÁVEZ, C.; FLORES, O.; PEREZ, R. Structural, morphological and interfacial characterization of Al-Mg/TiC composites. **Mater. Charact.**, v. 58, n. 8-9, p. 685-693, 2007.
- [80] NAKAE, H.; INUI, R.; HIRATA, Y.; SAITO, H. Effect of surface roughness on wettability. **Acta Materialia**, v. 46, n. 7, p. 2313-2318, 1998.

- [81] BÉNARD, Q.; FOLIS, M.; GRISEL, M. Roughness and fibre reinforcement effect onto wettability of composite surfaces. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 4753-4758, 2007.
- [82] LI, W.; AMIRFAZLI, A. A thermodynamic approach for determining the contact angle hysteresis for superhydrophobic surfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 292, p. 195-201, 2005.
- [83] CHIDAMBARAM, P. R.; MEIER, A.; EDWARDS, G. R. The nature of interfacial phenomena at copper-titanium/alumina and copper-oxygen/alumina interfaces. **Materials Science and Engineering A**, v. 206, n. 2, p. 249-258, 1996.
- [84] SHEN, P.; FUJII, H.; NOGI, K. Wettability of polycrystalline rutile TiO₂ by molten Al in different atmospheres. **Acta Materialia**, v. 54, p.1559-1569, 2006.
- [85] ALMUSALAMI, F.; BRADT, R. C. A sessile drop approach to the initiation of a model slag / refractory reaction. In Proceedings of Unified International Technical Conference on Refractories - UNITECR'03, Kyoto, Japan, p. 21A-16, 2003.
- [86] AMADEH, A. A.; LABBE, J. C.; QUINTARD, P. E. Behaviour of the wettability of a SiAlON-base ceramic by molten steel. **J. Euro. Ceram. Soc.**, v. 25, p. 1041-1048, 2005.
- [87] SHEN, P., FUJII, H., NOGI, K. Wettability of some refractory materials by molten SiO₂-MnO-TiO₂-FeO_x slag. **Materials Chemistry and Physics**, v. 114, p. 681-686, 2009.
- [88] BERJONNEAU, J.; PRINGENT, P.; POIRIER, J. The development of a thermodynamic model for Al₂O₃-MgO refractory castable corrosion by secondary metallurgy steel ladle slags. **Ceramics International**, v. 35, n. 2 p. 623-635, 2009.
- [89] McCAULEY, R.A. **Corrosion of ceramic and composite materials**, Marcel Dekker Inc., New York, EUA, 2004, p. 405.
- [90] LEE, W.E.; ZHANG, S. Melt corrosion of oxide and oxide-carbon refractories. **Int. Mat. Reviews**, v. 44, p. 77-104, 1999.

- [91] LI, H.; YOSHIHIKO, N.; DONG, Z.; ZHANG, M. Application of the FactSage to predict the ash melting behavior in reducing conditions. **Chinese J. Chem. Eng.**, v. 14, n. 6, p. 784-789, 2006.
- [92] VAN DYK, J.C.; WAANDERS, F.B.; BENSON, S.A.; LAUMB, M.L.; HACK, K. Viscosity predictions of the slag composition of gasified coal, utilizing FactSage equilibrium modeling. **Fuel**, v. 88, p. 67-74, 2009.
- [93] BALE, C.W.; CHARTRAND, P.; DEGTEROV, S.A.; ERIKSSON, G.; HACK, K.; BEN MAHFOUD, R.; MELANÇON, J.; PELTRON, A.D.; PETERSEN, S. FactSage thermochemical software and databases. **Calphad**, v. 26, n. 2, p. 189-228, 2002.
- [94] HOMMER, H.; WUTZ, K.; SEYERL, J. von. The effect of Polycarboxylate ethers as deflocculants in castables, **Interceram Refractories Manual**, p. 46-48, 2007.
- [95] PILEGGI, R. G.; PAIVA, A. E.; GALLO, J.; PANDOLFELLI, V. C. A novel rheometer for refractory castables. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, v. 79, n. 1, p. 54-58, 2000.
- [96] HUGER, M.; FARGEOT, D.; GAULT, C. High temperature measurement of ultrasonic wave velocity in refractory materials. **High Temp. - High Press.**, v. 34, p.193-201, 2002.
- [97] TESSIER-DOYEN, N. **Étude expérimentale et numérique du comportement thermomecanique de materiaux refractaires modeles.** 2003, 138f, Tese (Doutorado) – Universidade de Limoges, 2003.
- [98] KANATANI, S.; IIDA, M.; OGURA, K.; HAKONE, T.; Evaluation of the thermal shock resistance of blast furnace main trough castables, **J. Tech. Assoc. Refrac., Japan**, v. 28, n. 2, p. 154, 2008.
- [99] KAGEYAMA, T.; NOGAMI, Y.; KITAMURA, M.; IIDA, T.; The deterioration and damage of through castables containing alumina-magnesia spinel due to long-term use. **Shinagawa Technical Report**, v. 50, p. 31-40, 2007.
- [100] POURBAIX, M. **Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions**, p. 458-63. Pergamon Press, New York, 1966.
- [101] CRUZ, C.R.V. **Refratários para equipamentos siderúrgicos.** Associação Brasileira de Metais, São Paulo (1982) p. 515.

- [102] SÁ, G.M. **Efeito dos antioxidantes metálicos e da resina fenólica nas propriedades de refratários de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$** . 2007. 94f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Ouro Preto. 2007.
- [103] RIGAUD, M.; PALCO, S.; ZHOU, N. Alumina and magnesia-based castables containing graphite: comparison. **Iron & Steelmaker**, v. 29, n.10, p. 45-51, 2002.
- [104] AUVRAY, J.M.; GAULT, C.; HUGER, M. Evolution of elastic properties and microstructural changes versus temperature in bonding phases of alumina and alumina-magnesia refractory castables. **J. Euro. Ceram. Soc.**, v. 27, p. 3489-3496, 2007.
- [105] NONNET, E.; LEQUEUX, N.; BOCH, P. Elastic properties of high alumina cement castables from room temperature to 1600°C. **J. Euro. Ceram. Soc.**, v.19, p. 1575-1583, 1999.
- [106] CHOTARD, T.; SORO, J.; LEMERCIER, H.; HUGER, M.; GAULT, C. High temperature characterization of cordierite-mullite refractory by ultrasonic means. **J. Euro. Ceram. Soc.**, v. 28, p. 2129-2135, 2008.
- [107] BOCCACCINI, D.N.; ROMAGNOLI, M.; KAMSEU, E.; VERONESI, P.; LEONELLI, C.; PELLACANI, G.C. Determination of thermal shock resistance in refractory materials by ultrasonic pulse velocity measurement. **J. Euro. Ceram. Soc.**, v. 27, p. 1859-1863, 2007.
- [108] FOGAING, E.Y.; HUGER, M.; GAULT, C. Elastic properties and microstructure: study of two fused cast refractory materials. **J. Euro. Ceram. Soc.**, v. 27, p. 1843-1848, 2007.
- [109] BROWNING, G.J.; BRYANT, G.W.; HURST, H.J.; LUCAS, J.A.; WALL, T.F. An empirical method for the prediction of coal ash slag viscosity. **Energy Fuels**, v.17, n. 3, p. 731-737, 2003.
- [110] NISHIKAWA, A. **Technology of monolithic refractories**, Plibrico Japan Company Limited, Tokyo, (1984) p.598.
- [111] PASCOAL, C.; PANDOLFELLI, V.C. Bauxitas refratárias: composição química, fases e propriedades. Parte II. **Cerâmica**, v. 46, p.131-138, 2000.
- [112] BRICHE, G.; TESSIER-DOYEN, N.; HUGER, M.; CHOTARD, T. Investigation of the damage behaviour of refractory model materials at high

- temperature by combined pulse echography and acoustic emission techniques. **J. Euro. Ceram. Soc.**, v. 28, p. 2835-2843, 2008.
- [113] BAUDSON, H.; DEBUCQUOY, F.; HUGER, M.; GAULT, C.; RIGAUD, M. Ultrasonic measurement of Young's modulus MgO/C refractories at high temperature. **J. Euro. Ceram. Soc.**, v.19, p. 1895-1901, 1999.
- [114] MUKAI, K.; TOGURI, J.M.; STUBINA, N.M.; YOSHITOMI, J. A mechanism for the local corrosion of immersion nozzles. **ISIJ International**, v. 29, n. 6, p. 469-476, 1989.
- [115] IIDA M.; TORITANI Y.; TANAKA S. Effect of spinel and silicon-carbide on the corrosion resistance of the castable for blast furnace trough. In: Proceedings of the Unified International Technical Conference on Refractories, Kyoto, Japão, p.151-158, 1995.
- [116] GAJEWSKI, A. Contact angle and sessile drop diameter hysteresis on metal surfaces. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 51, n.19-20, p. 4628-4636, 2008.
- [117] HAMAZAKI, Y.; KANESHIGE, T.; SUMIMURA, H.; NAMBA, M. The effect of spinel addition on Al₂O₃-SiC-C castables. **Shinagawa Technical Report**, v. 41, p. 15-24, 1998.
- [118] YOSHIMOTO, T.; SUZUKI, T.; SUGIYAMA, K.; FURUKAWA, K. Effects of MgO addition on Al₂O₃-SiC-C castable. In: Proceedings of the Unified International Technical Conference on Refractories, New Orleans, EUA, p. 5-14, 1997.
- [119] TURKDOGAN, E.T. **Physicochemical properties of molten slags and glasses**. 1a Ed., The Metal Society, London (1983) 77.
- [120] DOMICIANO, V.G.; BRITO, M.A.M.; AVILA, T.A.; LUZ, A.P.; PANDOLFELLI, V.C. Does the MgO content of the blast furnace slag affect the performance of main troughs?. In Proceedings do Unified International Technical Conference on Refractories – UNITECR 2009, Salvador, Brasil, (2009) 1-4.
- [121] ZAWRAH, M.F.M.; KHALIL, N.M. Effect of mullite formation on properties of refractory castables. **Ceramics International**, v. 27, p. 689-694, 2001.

- [122] VÁZQUEZ, B.A., PENA, P., De AZA, A.H., SAINZ, M.A., CABALLERO, A., Corrosion mechanism of polycrystalline corundum and calcium hexaluminate by calcium silicate slags. **J. Euro. Ceram. Soc.**, v. 29, n. 8, p. 1347-1360, 2009.
- [123] SCHNEIDER, H.; SCHREUER, J.; HILDMANN, B. Structure and properties of mullite – A review. **J. Euro. Ceram. Soc.** v. 28, n. 2, p. 329-344, 2008.
- [124] IIDA, M.; MUROI, N.; TANAKA, S. Effect of spinel on oxidation of silicon carbide and corrosion resistance to metal line castable for blast furnace trough. In Proceeding UNITECR'03, Osaka, Japão, p. 180- 192, 2003.
- [125] ERVIN Jr., G. Oxidation behavior of silicon carbide. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 41, p. 347-352, 1958.
- [126] YAMAGUCHI, A. Self-repairing function in the carbon-containing refractory. **Int. J. Appl. Ceram. Technol.**, v. 4, n. 6, p. 490-495, 2007.
- [127] ZHANG, S.; YAMAGUCHI, A. Effect of Al_4SiC_4 addition to carbon-containing refractories. **J. Ceram. Soc. Japan**, v. 103, n. 3, p. 235-239, 1995.
- [128] ZHANG, S.; YAMAGUCHI, A. Hydration resistances and reactions with CO of Al_4O_4C and Al_2OC formed in carbon-containing refractories with Al. **J. Ceram. Soc. Japan**, v. 104, n. 5, p. 393-398, 1996.
- [129] DENG, C.; KUANG, J.; ZHU, H. Effect of K_2O on synthesis of Al_4SiC_4/Al_4O_4C composites. In: Proceedings of the Unified International Technical Conference on Refractories, Salvador, Brasil, p. 1-4, 2009.
- [130] ANEZIRIS, C.G.; KLIPPEL, U. Thermal shock behaviour of carbon bonded MgO-C refractories with inorganic micro- and/or nano additions, In: Proceedings of the 5th European Oxygen Steelmaking Conference, Aachen, Alemanha, p. 1-6, 2006.
- [131] ANEZIRIS, C.G.; KLIPPEL, U.; SCHÄRFL, W.; STEIN, V. Functional refractory material design for advanced thermal shock performance due to titania additions. **Int. J. Appl. Ceram. Technol.**, v. 4, n. 6, p. 481-489, 2007.