

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

REFRATÁRIOS AVANÇADOS SINTERIZADOS COM LÍQUIDOS
TRANSIENTES

Iris Dayana Giovannelli Maizo

São Carlos
2017

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

REFRATÁRIOS AVANÇADOS SINTERIZADOS COM LÍQUIDOS
TRANSIENTES

Iris Dayana Giovannelli Maizo

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

Orientador: Dr. Victor Carlos Pandolfelli

Co-orientadora: Dra. Ana Paula da Luz

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos
2017

DEDICATORIA

A mis padres (Belkys y Elio) y a mi hermana favorita (Kika).

Ustedes son las personas que
sacan lo mejor de mí.

Los amo hasta el miércoles!

VITAE DO CANDIDATO

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidad Simón Bolívar –
Caracas, Venezuela (2014)




UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

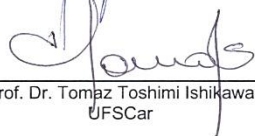
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação


Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Iris Dayana Giovannelli Maizo, realizada em 09/03/2017:



Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli
UFSCar



Prof. Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa
UFSCar



Prof. Dr. Carlos/Pagliosa Neto
Magnesita

AGRADECIMENTOS

A meus pais, Belkys e Elio, e a minha irmã, Kika, por todo o carinho, apoio, amor e motivação. Por acreditar e me motivarem a continuar com meus sonhos. Sin ustedes esta maestría no hubiese sido posible. ¡Los amo!

À Dra. Ana Paula da Luz, pela cuidadosa orientação, discussões produtivas, conselhos prestados e amizade incondicional durante esses dois anos de mestrado.

Ao professor Dr. Victor Carlos Pandolfelli, pela orientação durante meu projeto de pesquisa e ao Grupo de Engenharia de Microestrutura de Materiais (GEMM).

À “Becas Brasil” do Grupo COIMBRA em parceria com a Organização dos Estados Americanos (OEA) pela oportunidade de realizar mestrado no Brasil. Assim, também à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) pela bolsa concedida e todo o apoio fornecido.

Aos amigos e namorado, que de alguma forma fizeram que meus dias nesse país fossem melhores, sobretudo naqueles dias onde a saudade de casa era maior que a minha vontade de ficar.

A todos meus sinceros agradecimentos.

OBRIGADA!

Iris D. Giovannelli Maizo

RESUMO

Os aditivos sinterizantes (AS) possuem potencial para serem aplicados em concretos refratários, pois diminuem a temperatura de densificação destes produtos. Adicionalmente, tais componentes podem atuar favorecendo a formação de líquidos transientes na microestrutura em altas temperaturas, os quais têm a capacidade de reagir com os outros constituintes da composição para formar novas fases refratárias. Diante desta possibilidade, neste trabalho foram avaliados os efeitos da adição de cinco fontes de boro como AS (óxido de boro, ácido bórico, borosilicato de sódio, borato de magnésio e carbetto de boro) em concretos de alta alumina contendo alumina hidratável como ligante. Baseado na caracterização das propriedades termomecânicas destes refratários, assim como nas análises de DRX e da avaliação do módulo elástico *in situ*, foi selecionado o carbetto de boro (B_4C) como o AS promissor, pois este promoveu o início da sinterização dos concretos em temperaturas inferiores e induziu a formação de boratos de alumínio a partir da reação do líquido com a alumina da matriz dos concretos refratários. Posteriormente, avaliou-se o efeito da adição do B_4C em concretos com ultra-baixo teor de óxido de cálcio e ligados com: alumina coloidal (AC), alumina hidratável (AB) e/ou SioxX[®]-Zero (SZ). Materiais ligados com SZ (4%-p) são promissores em temperaturas próximas a 1100°C devido à formação de mulita. Por outro lado, concretos contendo AC (4%-p de sólidos) e 0,5%-p B_4C são indicados para condições de serviço entre 600-815°C, pois sem a fonte de boro densificaram apenas acima de 1100°C. Efeito similar foi observado quando adicionado 1,0%-p B_4C no concreto contendo SZ, visto que também foram formados boratos de alumínio possibilitando sua utilização em condições de serviço próximas aos 815°C. Desta forma, realizando-se a correta seleção do AS adicionado em concretos de alta alumina com ultra-baixo teor de CAC, tem o potencial de aumentar a sinterabilidade do material e melhorar suas propriedades termomecânicas, podendo assim atender os requisitos da indústria petroquímica.

Palavras-chave: aditivo sinterizante; fonte de boro; carbetto de boro; concreto.

ADVANCED REFRACTORIES SINTERED WITH A TRANSIENT LIQUID PHASE

ABSTRACT

Sintering additives (AS) have great potential to be applied in refractory castables as they reduce the densification temperature of these products. Additionally, these components may induce the generation of a transient liquid phase in the microstructure at high temperatures, which can react with the other materials of the composition to give rise novel solid refractory phases. Considering these aspects, the present work evaluated the role of five different AS (boron oxide, boric acid, sodium borosilicate, magnesium borate and boron carbide) when added to alumina-based castable compositions containing hydratable alumina as binder. Based on the thermomechanical characterization, XRD analysis and the *in situ* elastic modulus measurement, boron carbide (B_4C) have been selected as a promising AS because this material sped up the sintering process at lower temperatures and induced the aluminum borates formation due to the reaction between the liquid phase and the fine alumina contained in the castable matrix. Afterwards, the effects of B_4C was evaluated in ultra-low calcium oxide castables bonded with: colloidal alumina (AC), hydratable alumina (AB) and/ or SioxX[®]-Zero (SZ). SZ-bonded materials (4 wt.%) had good performance at temperatures around 1100°C due to the mullite generation. On the another hand, castables containing AC as binder (4 wt.% of solids) and 0.5 wt.% of B_4C are promising options to be used in working conditions between 600-815°C, whereas the same mixture without B_4C could only be densified above 1100°C. Similar effect was observed when 1.0 wt.% B_4C was added to SZ-containing castables as the aluminum borates generation allows these compositions to be used in working conditions around 815°C. Therefore, an appropriate AS selection for high-alumina castables with ultra-low CAC content has the potential to favour the earlier sintering of the refractory and improve its thermomechanical properties, which can fulfill the requirements of the petrochemical industry.

Keywords: sintering additive; boron source; boron carbide; castable.

PUBLICAÇÕES ORIGINADAS DESTA DISSERTAÇÃO

- Giovannelli, I.; Luz, A. P.; Pandolfelli, V. C., Boron sources as sintering additives for high-alumina castables. A ser submetido na *Ceramics International*.
- Giovannelli, I.; Luz, A. P.; Pandolfelli, V. C., Advanced boron-containing refractory castables bonded with calcium free binders. A ser submetido.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES ORIGINADAS DESTA DISSERTAÇÃO	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS.....	xi
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
ÍNDICE DE TABELAS	xxv
ÍNDICE DOS SÍMBOLOS E ABREVIações MAIS UTILIZADOS	xxvii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1 Materiais refratários.....	5
2.1.1 Refratários monolíticos	5
2.2 Concretos refratários.....	6
2.3 Distribuição de tamanho de partículas de concretos refratários.....	8
2.4 Ligantes.....	11
2.4.1 Ligantes hidráulicos	12
2.4.1.1 Cimento de aluminato de cálcio (CAC)	12
2.4.1.2 Alumina hidratável (AB).....	14
2.4.2 Ligantes nanométricos.....	16
2.4.2.1 Suspensões coloidais.....	17
2.4.2.1.1 Sílica coloidal (SC).....	20
2.4.2.1.2 Alumina Coloidal (AC)	22
2.4.2.2 Particulados nanométricos	27
2.4.2.2.1 SioxX [®] -Zero.....	28
2.5 Sinterização com líquidos transientes	33
2.5.1 Fontes de boro.....	38
2.5.1.1 Óxido de boro (B ₂ O ₃).....	40
2.5.1.2 Ácido bórico (H ₃ BO ₃).....	41
2.5.1.3 Borosilicato de Sódio (BS)	42
2.5.1.4 Borato de magnésio (BM)	42

2.5.1.5	Carbeto de boro (B_4C)	43
2.5.2	Concretos refratários contendo aditivos sinterizantes	44
3	MATERIAIS E MÉTODOS	55
3.1	Matérias-primas	55
3.2	Concretos refratários contendo aditivos sinterizantes.....	55
3.2.1	Formulação de Concretos Refratários Contendo Diferentes Tipos e Teores de Aditivos Sinterizantes	55
3.2.2	Processamento das Composições de Concretos Refratários	59
3.2.2.1	Fluidez livre e vibrada dos concretos.....	59
3.2.2.2	Cura e secagem das amostras	60
3.2.2.3	Queima das amostras.....	60
3.3	Técnicas de caracterização	60
3.3.1	Distribuição de tamanho de partículas	60
3.3.2	Densidade real e área superficial	61
3.3.3	Medições ultrassônicas	61
3.3.4	Resistência mecânica à frio (flexão em 3 pontos)	61
3.3.5	Resistência mecânica à flexão à quente (flexão em 3 pontos).....	62
3.3.6	Porosidade aparente	63
3.3.7	Módulo elástico por ressonância de barras / Choque térmico	63
3.3.8	Análise termogravimétrica	64
3.3.9	Simulação Termodinâmica	65
3.3.10	Difração de raios X (DRX)	65
3.3.11	Resistência à erosão a frio	66
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	67
4.1	Caracterização dos aditivos sinterizantes	67
4.1.1	Composição química dos AS	67
4.1.2	Caracterização das propriedades físicas dos AS	69
4.2	Caracterização de concretos de alta alumina ligados com AB contendo fontes de boro como aditivos sinterizantes	70
4.1	Reologia dos concretos	71
4.2	Propriedades físico-químicas dos concretos	72

4.3	Caracterização de concretos de alta alumina ligados com alumina hidratável ou alumina coloidal contendo ou não 0,5%-p de B ₄ C.....	90
4.3.1	Formulação das composições ligadas com AB e AC.....	90
4.3.2	Avaliação de forma de adição dos ligantes e dos dispersantes....	91
4.3.3	Reologia dos concretos ligados com AB ou AC.....	96
4.3.4	Propriedades termomecânicas dos concretos ligados com AB ou AC	97
4.4	Caracterização de concretos de alta alumina ligados com alumina hidratável, SioxX [®] -Zero ou a mistura deles contendo ou não 1,0%-p de B ₄ C.....	110
4.4.1	Formulação das composições ligadas com AB, SZ e ABSZ.....	110
4.4.2	Reologia dos concretos ligados com AB, SZ e AB+SZ.....	111
4.4.3	Propriedades termomecânicas dos concretos ligados com AB, SZ e AB+SZ	112
5	CONCLUSÕES	131
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	135
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	137

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Representação esquemática da microestrutura de um concreto refratário após ter sido processado. (Adaptado de [20]).	7
Figura 2.2 Esboço dos parâmetros que devem ser considerados no desenvolvimento de refratários (Figura adaptada de [23]).	8
Figura 2.3 Fluidez livre em função do teor de água para concretos aluminosos com diferentes valores de q . A figura foi arbitrariamente dividida em regiões onde esperam-se comportamentos: auto-escoante, vibrado e socado. [26]	10
Figura 2.4 Resistência mecânica à compressão de concretos de sílica fundida (projetados com diferentes valores de q) em função das temperaturas de secagem (110°C/12h) e queima (600 e 1000°C/2h). [27]	10
Figura 2.5 Resultados de buscas na literatura (quantidade de artigos científicos) relacionados aos concretos refratários contendo diferentes tipos de ligantes. Esses resultados foram publicados por Sci-Finder® e apresentados por C. Parr [10]. Imagem adaptada.	14
Figura 2.6 Torque versus tempo de mistura de concretos contendo diferentes ligantes hidráulicos, cimento de aluminato de cálcio (CAC, 70%-p) e alumina hidratável (AB). [8]	15
Figura 2.7 Mecanismo de gelificação da sílica coloidal [36].	19
Figura 2.8 Avaliação da permeabilidade (k_2) em função do tempo de cura para concretos com sistemas ligantes diferentes, tais como: a alumina hidratável (AB), cimento de aluminato de cálcio (CAC) e um ligante coloidal (LC), sendo curados a 50°C por 24 horas [7].	20
Figura 2.9 Comportamento durante a mistura de concretos refratários contendo diferentes ligantes hidráulicos: cimento de aluminato de cálcio (CAC), alumina hidratável (AB) e sílica coloidal (SC). Na figura são identificadas as diferentes etapas e seu efeito no torque para: a) mistura a seco, b) ponto de virada do concreto e, c) adição da porcentagem de água remanescente e homogeneização do refratário. [36]	22

- Figura 2.10 Resistência mecânica à compressão de concretos de alta alumina contendo aluminas coloidais com diferentes porcentagens de sólidos: (a) após cura a 50°C e após secagem a 110°C/24h e, (b) após queima em temperaturas intermediárias (350, 600, 800 e 1000°C por 5 horas) [31].
..... 24
- Figura 2.11 Compressão diametral de concretos de alta alumina ligados com cimento de aluminato de cálcio (CAC), alumina hidratável (AB), sílica coloidal (SC) ou alumina coloidal (AC) após: a) cura (50°C/24h) e secagem (110°C/24h) e, b) queima em diferentes temperaturas por 5h [7].
..... 25
- Figura 2.12 Volume erodido e módulo de ruptura a quente (MRQ) de concretos refratários de alta alumina previamente queimados a 800°C por 5h contendo 4,0%-p de cimento de aluminato de cálcio (CAC), alumina hidratável (AB), sílica coloidal (SC) ou alumina coloidal (AC). [7] 26
- Figura 2.13 Amostras para teste de erosão contendo 4,0%-p de cimento de aluminato de cálcio (CAC), alumina hidratável (AB) ou alumina coloidal (AC) que foram previamente queimadas a 800°C/5h [31]. 27
- Figura 2.14 Representação esquemática do mecanismo de gelificação da microsilica. As cargas negativas da superfície da microsilica são interconectadas pelos cátions Ca^{2+} [33]. 29
- Figura 2.15 Fluidez livre de concretos refratários de alta alumina utilizando como ligantes o SioxX®-Zero (SZ) ou a sílica coloidal (SC) [41]. 30
- Figura 2.16 Resistência mecânica à compressão diametral de concretos contendo SioxX®-Zero (SZ) ou sílica coloidal SC como sistemas ligantes. Testes realizados após cura (20°C/24h) e após secagem (110°C/24h). [33] 31
- Figura 2.17 Imagem adaptada da velocidade do som no sólido representando o enrijecimento de concretos utilizando diferentes sistemas ligantes [(SioxX®-Zero (SZ) e sílica coloidal (SC)]. [33] 31
- Figura 2.18 Resistência mecânica em diferentes temperaturas para concretos de alta alumina utilizando diferentes sistemas ligantes [SioxX®-Zero (SZ) e sílica coloidal (SC)] [33]. 32

- Figura 2.19 Esquematização das etapas do processo de sinterização de uma mistura de pós composta por um aditivo sinterizante (A) com baixo ponto de fusão e um pó de elevado ponto de fusão (B) [42]..... 34
- Figura 2.20 MEV de concretos refratários de alumina-magnésia contendo 2,0%-p de diferentes aditivos sinterizantes, após queima a 1500°C/5horas, onde: REF) referência (sem aditivo sinterizante), MF) fluoreto de magnésio, TiO₂) titânia, ZrO₂) zircônia, B1) borato de magnésio) B2) borosilicato de sódio, 1) CA₆, 2) alumina tabular e 3) espinélio de aluminato de magnésio [17]. 36
- Figura 2.21 Deformação linear em função do tempo a 1450°C e sob uma carga de compressão de 0,2MPa de concretos refratários de alumina-espinélio contendo diferentes aditivos sinterizantes, sendo REF: referência (sem aditivo sinterizante), MF: fluoreto de magnésio, TiO₂: titânia, ZrO₂: zircônia, B1: borato de magnésio e B2: borosilicato de sódio [17]. 37
- Figura 2.22 Diagrama de fases Al₂O₃-B₂O₃ reportado por Kim *et al.*[13,45]..... 38
- Figura 2.23 Padrões de difração de raios X de superfícies de fratura e de juntas de alumina utilizando B₂O₃ como aditivo sinterizante. Os ensaios foram efetuados na faixa de temperatura de 700-1000°C utilizando um patamar de 6 horas de tratamento [46]. 39
- Figura 2.24 Medição *in situ* do módulo elástico até 1000°C (durante o aquecimento, sem patamar seguido do resfriamento) de concretos refratários de alta alumina contendo 4,0%-p de sólidos de: a) CAC e, b) ligante coloidal (LC), em ambos casos sem e com 2,0%-p de aditivo sinterizante (AS) [6]. Para os concretos contendo AS o segundo ciclo também foi avaliado. 45
- Figura 2.25 Módulo de ruptura a quente (MRQ, temperaturas de ensaio: 800, 1000, 1200 e 1400°C) para concretos contendo 4,0%-p de cimento de aluminato de cálcio (CAC) ou um ligante coloidal (LC), com e sem a presença de 2,0%-p de um aditivo sinterizante (AS). [6] 47
- Figura 2.26 Módulo de ruptura a quente (MRQ) e volume erodido nas temperaturas de 800 e 1250°C de concretos: ligados com suspensões coloidais e aditivo sinterizante (LC+AS) e, refratários utilizados em

- unidades de craqueamento fluido catalítico (Ref-FCC) ou em calcinadores da indústria do alumínio (Ref-Calcinador). [6] 48
- Figura 2.27 Módulo elástico *in situ* em função da temperatura para concretos de alta alumina (TA) com diferentes teores de aditivo sinterizante (AS) sendo, a) primeiro, b) segundo, e c) terceiro ciclo de aquecimento-resfriamento de uma amostra após secagem (110°C/24h). A Figura d) corresponde ao mesmo ciclo térmico para a amostra pré-queimada (1000°C/5h) [5]..... 50
- Figura 2.28 Imagem adaptada da resistência mecânica à quente (MRQ) de concretos de alta alumina ligados com CAC que incluem diferentes porcentagens (0; 1,0; 1,5 e 2,0%-p) uma fonte de boro dentro da composição química. As amostras foram pré-queimadas a 600, 800, 1000 e 1200°C/5h. [5]..... 53
- Figura 4.1 Distribuição de tamanho de partículas (a) discreta e (b) acumulada das fontes de boro e da alumina reativa CL370C. 69
- Figura 4.2 Fluidez livre de concretos de alta alumina contendo 2,0%-p de alumina hidratável como ligante e porcentagens (0,0; 0,5; 1,0 e 2,0%-p) de cinco fontes de boro [óxido de boro (B_2O_3), ácido bórico (H_3BO_3), borosilicato de sódio (BS), borato de magnésio (BM) e carbeto de boro (B_4C)] como aditivos sinterizantes. 71
- Figura 4.3 (a) Resistência mecânica e (b) porosidade aparente após cura (50°C/24h) e secagem (110°C/24h) de concretos de alta alumina contendo ou não diferentes teores (0,0; 0,5; 1,0 e 2,0%-p) de fontes de boro como aditivos sinterizantes [ácido bórico (H_3BO_3), borosilicato de sódio (BS), borato de magnésio (BM) e carbeto de boro (B_4C)]. As siglas TA correspondem à composição referência. 73
- Figura 4.4 Medição do módulo elástico *in situ* dos concretos refratários contendo aditivos sinterizantes (0,0-2,0%-p): (a) H_3BO_3 , (b) BS, (c) BM e (d) B_4C . Todas as amostras foram curadas (50°C/24h) e secas (110°C/24h) antes das medições. 75
- Figura 4.5 Perda de massa em função da temperatura dos concretos refratários contendo aditivos sinterizantes (0,0-2,0%-p): (a) H_3BO_3 , (b) BS, (c) BM e

- (d) B₄C. Todas as amostras foram curadas a 50°C por 24h antes das análises..... 76
- Figura 4.6 Módulo elástico *in situ* dos concretos refratários contendo aditivos sinterizantes (0,0-2,0%-p): (a) H₃BO₃, (b) BS, (c) BM e (d) B₄C. Antes das medições todas as amostras foram pré-queimadas a 1400°C com um patamar de 5 horas..... 79
- Figura 4.7 Simulações termodinâmicas predizendo as fases contidas nas matrizes dos concretos ($d < 45\mu\text{m}$) na faixa de temperatura de 200-1600°C, a cada 200°C. As composições a seguir foram avaliadas: (a) 0,5%-p H₃BO₃, (b) 0,5%-p B₄C, (c) 0,5%-p BS, (d) 2,0%-p BS, (e) 0,5%-p BM e (f) 2,0%-p BM..... 81
- Figura 4.8 Quantificação das fases cristalinas contidas na matriz do concreto refratário ($d < 45\mu\text{m}$) TA+2,0%-p ácido bórico (H₃BO₃) utilizando o método de Rietveld. As amostras foram pré-queimadas a 600, 900, 1200 e 1400°C por 5 horas..... 83
- Figura 4.9 Quantificação das fases contidas nas matrizes dos concretos refratários ($d < 45\mu\text{m}$) utilizando o método de Rietveld. As amostras foram pré-queimadas a 600, 900, 1200 e 1400°C por 5 horas. As composições continham: (a) 2,0%-p de borosilicato de sódio [BS] ou (b) 2,0%-p de borato de magnésio [BM]. 84
- Figura 4.10 Volume erodido dos concretos de alta alumina contendo diferentes aditivos sinterizantes. Todas as amostras foram pré-queimadas por 5 horas nas temperaturas indicadas: 1000, 1200 ou 1400°C. As análises foram realizadas à temperatura ambiente (aproximadamente 25°C)..... 85
- Figura 4.11 Resistência mecânica à quente (MRQ) dos concretos em estudo. Todas as amostras foram queimadas por 5 horas às temperaturas indicadas (1000, 1200, 1400, 1450, 1500 ou 1550°C) antes de serem realizadas as análises. As temperaturas de ensaio foram: (a) a mesma da temperatura de pré-queima ou (b) 1400°C. 86
- Figura 4.12 (a) Evolução e (b) decaimento do módulo elástico das amostras submetidas a ciclos térmicos (0 – 10 ciclos) com um $\Delta T=1000^\circ\text{C}$. Todas

as amostras foram pré-queimadas a 1400°C por 5 horas antes das análises.	88
Figura 4.13 Fluxograma das reações que ocorrem com o B ₄ C em função da temperatura quando utilizado como aditivo sinterizante em concretos de alta alumina contendo alumina hidratável.....	89
Figura 4.14 Fluidez livre em função do teor de água total para composições ligadas com alumina coloidal.....	92
Figura 4.15 Barras de concretos refratários ligados com 4,0%-p de alumina coloidal, contendo (a) 0,25%-p e (b) 0,5%-p de CAC (Secar 71) acomo agente gelificante. As amostras foram previamente curadas a 50°C por 24 horas antes da realização das fotos.	95
Figura 4.16 Fluidez vibrada e teor de água utilizado nos concretos refratários ligados com alumina hidratável (TAB) ou com alumina coloidal (TAC), contendo ou não 0,5%-p de B ₄ C (+0,5B) como aditivo sinterizante.	97
Figura 4.17 Resistência mecânica e porosidade aparente dos concretos em estudo após serem curados (50°C/24h) e secos (110°C/24h). As composições foram ligadas com alumina hidratável (TAB) ou alumina coloidal (TAC), contendo ou não 0,5%-p de carbeto de boro como aditivo sinterizante (+0,5B).	98
Figura 4.18 Evolução do módulo elástico <i>in situ</i> obtido durante o (a) primeiro ciclo ou (b) após queima dos concretos refratários em estudo ligados com alumina hidratável [TAB] ou alumina coloidal [TAC], contendo ou não 0,5%-p de B ₄ C [0,5B]. Os resultados do módulo elástico no primeiro ciclo correspondem com amostras previamente curadas (50°C/24h) e secas (110°C/24h). Para as amostras pré-queimadas, realizou-se a queima destas a 1400°C/5h.	100
Figura 4.19 Análise de DRX e identificação das fases cristalinas contidas nas frações sólidas das aluminas coloidais W640 ZX (AC40) e W450 ZX (AC50) após serem secas a 110°C por 24 horas. γ e δ referem-se às gamma e delta aluminas, respectivamente.	101
Figura 4.20 (a) Resistência mecânica à frio e (b) porosidade aparente de amostras ligadas com alumina hidratável [TAB] ou com alumina coloidal	

- [TAC], contendo ou não 0,5%-p de B₄C [0,5B] como aditivo sinterizante. As amostras foram pré-queimadas a 815 e 1400°C por 5 horas antes da realização das análises. 103
- Figura 4.21 Resistência à erosão dos concretos refratários ligados com alumina hidratável (TAB) ou alumina coloidal (TAC), contendo ou não 0,5%-p de carbeto de boro (+0,5B) como aditivo sinterizante. Todas as amostras foram pré-queimadas antes das análises por 5 horas nas temperaturas indicadas. 104
- Figura 4.22 Análise de DRX e identificação das fases contidas nas matrizes dos concretos ($d < 45 \mu\text{m}$), contendo: (a) alumina hidratável [TAB], (b) alumina hidratável e 0,5%-p de carbeto de boro [TAB+0,5B], (c) alumina coloidal [TAC] e, (d) alumina coloidal e 0,5%-p de carbeto de boro [TAC+0,5B]. C: Al₂O₃, β : β -Al₂O₃, 2B: 2Al₂O₃.B₂O₃ e 9B: 9Al₂O₃.2B₂O₃. 106
- Figura 4.23 (a, c) Evolução e (b, d) decaimento do módulo elástico em função do número de ciclos para concretos refratários ligados com alumina hidratável [TAB] ou alumina coloidal [TAC], contendo ou não 0,5%-p de B₄C como aditivo sinterizante. As amostras foram pré-queimadas a (a, b) 815°C/5h e (c, d) 1400°C/5h antes da realização das análises. 107
- Figura 4.24 Resistência mecânica à quente (MRQ) dos concretos ligados com: alumina hidratável (TAB) e aluminas coloidais (TAC) contendo ou não 0,5%-p de carbeto de boro (+0,5B) como aditivo sinterizante. 108
- Figura 4.25 Velocidade de propagação ultrassônica nas matrizes dos concretos refratários durante 24 horas a temperatura ambiente. As composições foram ligadas com alumina hidratável (TAB), SioxX[®]-Zero (TSZ) ou com a mistura desses dois ligantes (TABSZ), e algumas delas continham 1,0%-p de B₄C (+1,0B) como aditivo sinterizante. 113
- Figura 4.26 Resistência mecânica e porosidade aparente após cura (50°C/24h) dos concretos refratários em estudo ligados com: alumina hidratável (TAB), SioxX[®]-Zero (TSZ) ou a mistura deles (TABSZ), contendo ou não 1,0%-p de B₄C (+1,0B). 114
- Figura 4.27 Perda de massa dos concretos TAB, TSZ e TABS contendo ou não 1,0%-p de B₄C durante ensaios de: (a) resistência à explosão (taxa de

- aquecimento de 20°C/min), (b) secagem (taxa de aquecimento de 5°C/min). A velocidade da perda de massa durante a secagem (DTG com taxa de aquecimento de 5°C/min) também foi quantificada (c). As amostras foram previamente curadas a 50°C/24h antes das análises. 117
- Figura 4.28 Perfis e etapas do processo de secagem em função de diferentes taxas de aquecimento para concretos de alta alumina com ultrabaixo teor de cimento (Imagem adaptada) [93]. 118
- Figura 4.29 Evolução do primeiro ciclo do módulo elástico *in situ* em função da temperatura durante o aquecimento e o resfriamento dos concretos refratários: TAB [contendo com alumina hidratável], TSZ [ligante = SioxX[®]-Zero] e TABSZ [mistura de alumina hidratável e SioxX[®]-Zero], (a) contendo ou (b) não 1,0%-p de B₄C como aditivo sinterizante [+1,0B]. As amostras foram curadas (50°C/24h) e secas (110°C/24h) antes das análises. 120
- Figura 4.30 Evolução do módulo elástico *in situ* em função da temperatura durante o aquecimento e o resfriamento dos concretos refratários: TAB (ligado com alumina hidratável), TASZ (ligado com SioxX[®]-Zero) e TABSZ (ligado com a mistura de alumina hidratável e SioxX[®]-Zero), (a) contendo ou (b) não 1,0%-p de B₄C como aditivo sinterizante (+1,0B). As amostras foram pré-queimadas a 1400°C/5h antes das análises. 123
- Figura 4.31 DRX das matrizes concretos refratários em estudo: (a) TAB [ligado com alumina hidratável], (b) TAB+1,0B (ligado com alumina hidratável, contendo 1,0%-p B₄C), (c) TSZ (ligado com SioxX[®]-Zero) e, (d) TSZ+1,0B (ligado com SioxX[®]-Zero, contendo 1,0%-p de B₄C). As amostras foram pré-queimadas antes das análises a 600, 815, 1100 e 1400°C por 5 horas. C: Al₂O₃, Si: SiO₂, β: β-Al₂O₃, M: 3Al₂O₃.2SiO₂, 2B: 2Al₂O₃.B₂O₃, 9B: 9Al₂O₃.2B₂O₃. 124
- Figura 4.32 (a) Resistência mecânica à frio, (b) porosidade aparente e (c) resistência à erosão dos concretos refratários ligados com: TAB (alumina hidratável), TSZ (SioxX[®]-Zero) e TABSZ (a mistura deles), contendo ou não 1,0%-p de B₄C como aditivo sinterizante (+1,0B). As amostras foram pré-queimadas a 815 e 1400°C por 5 horas antes das análises. 126

- Figura 4.33 (a,c) Evolução e (b,d) decaimento do módulo elástico das composições refratárias em estudo durante 10 ciclos térmicos quando submetidos a $\Delta T = 790$ ou 1000°C . As amostras foram pré-queimadas e a (a,b) $815^\circ\text{C}/5\text{h}$ e (c,d) $1400^\circ\text{C}/5\text{h}$ antes das medições..... 128
- Figura 4.34 Resistência mecânica à quente (MRQ) dos concretos ligados com: alumina hidratável (TAB), SioxX[®]-Zero (TSZ) ou cimento de aluminato de cálcio (TCAC), contendo ou não 1,0%-p de carbetto de boro (+1,0B) como aditivo sinterizante. 129

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Classificação dos tipos de ligantes (Adaptado da referência [7]). ..	11
Tabela 2.2 Constantes de permeabilidade darciana e não darciana (k_1 e k_2) e resistência mecânica de concretos curados a 50°C que utilizam CAC e AB como ligantes. [30].....	16
Tabela 2.3 Propriedades de três aluminas coloidais. [31]	23
Tabela 2.4 Propriedades físico-químicas do SioxX [®] -Zero. [40].....	28
Tabela 2.5 Composição química geral dos concretos aluminosos contendo cimento de aluminato de cálcio como sistema ligante. [46]	49
Tabela 3.1 Matérias-primas empregadas na formulação dos concretos refratários contendo um aditivo sinterizante.....	56
Tabela 3.2 Composição dos concretos refratários para avaliar o efeito dos aditivos sinterizantes, utilizando como ligante o AB.....	57
Tabela 3.3 Composições dos concretos refratários ligados com AB ou com a mistura da AC40 e AC50, contendo ou não 0,5%-p de B ₄ C.	58
Tabela 3.4 Composição dos concretos refratários utilizando como ligante o AB, SZ ou a mistura deles, ABSZ, contendo ou não 1,0%-p de B ₄ C.....	58
Tabela 4.1 Composição química das fontes de boro.....	67
Tabela 4.2 Teor de B ₂ O ₃ existente na composição dos concretos contendo 0,5; 1,0 ou 2,0%-p dos diferentes aditivos sinterizantes.	68
Tabela 4.3 Propriedades físicas das fontes de boro e da alumina CL370C [62].	70
Tabela 4.4 Coeficiente de expansão térmica do Al ₂ O ₃ , 2Al ₂ O ₃ .B ₂ O ₃ e 9Al ₂ O ₃ .2B ₂ O ₃ desde 25 até 227°C [46,67,69].	78
Tabela 4.5 Porcentagem de água adicionada e fluidez livre das composições TAB, TS e TABSZ, contendo ou não 1,0%-p de B ₄ C.....	112

ÍNDICE DOS SÍMBOLOS E ABREVIações MAIS UTILIZADOS

%-p	Porcentagem em peso
°C	Unidade de temperatura (Graus centígrados)
2 θ	Ângulo de difração
3Al ₂ O ₃ .2SiO ₂	Mulita como fase refratária
2Al ₂ O ₃ .B ₂ O ₃	Borato de alumínio 2:1 como fase refratária
9Al ₂ O ₃ .2B ₂ O ₃	Borato de alumínio 9:2 como fase refratária
AB	Alumina hidratável (Alphabond 300)
AC	Alumina coloidal
AC40	Alumina coloidal contendo 40%-p de sólidos
AC50	Alumina coloidal contendo 50%-p de sólidos
Al ₂ O ₃	Alumina
AS	Aditivo Sinterizante
B ₂ O ₃	Óxido de boro (III)
BS	Borosilicato de Sódio
BM	Borato de Magnésio
CAC	Cimento de Aluminato de Cálcio
CaO	Óxido de Cálcio
DRX	Difração de Raios X
DTG	Taxa de perda de massa registrada em função do aquecimento da amostra
E	Módulo elástico, dado em GPa
g	Unidade de massa (Gramas)
g/cm ³	Unidade de densidade
GPa	Unidade de pressão (Giga Pascal)
h	Unidade de tempo (Horas)
H ₂ O	Água destilada
H ₃ BO ₃	Ácido bórico
MRQ	Módulo de ruptura à quente
LC	Ligante Coloidal
MgO	Óxido de Magnésio

MPa	Unidade de pressão (Mega Pascal)
PA	Porosidade aparente
q	Módulo de distribuição utilizado no modelo de empacotamento de partículas de Alfred
SC	Sílica Coloidal
SiO ₂	Sílica
SZ	SioxX [®] -Zero, aditivo à base de microssílica e microalumina comercializado pela Elkem
T	Temperatura
TA	Concreto de alta alumina

1 INTRODUÇÃO

A aproximadamente seis décadas o desenvolvimento de produtos refratários avançados tem sido continuamente motivado pelo seu uso em processos envolvendo altas temperaturas, os quais são responsáveis pela fabricação de bens de consumo que favorecem uma melhor qualidade de vida à humanidade [1,2]. Conseqüentemente, mudanças têm sido propostas visando o desenvolvimento e otimização das matérias-primas existentes, novas técnicas de instalação e melhores práticas operacionais que garantam maior rendimento dos processos produtivos [2,3].

As indústrias petroquímica e do alumínio são exemplos de aplicações que apresentam a necessidade de soluções ou mudanças nos refratários atualmente em uso. As temperaturas de serviço destes setores são próximas entre 800 e 1250°C, respectivamente, mas de uma forma geral eles utilizam produtos cerâmicos originalmente fabricados para siderurgia (equipamentos que trabalham entre 1500 e 1700°C) [4]. Portanto, estas indústrias aplicam materiais que não possuem as melhores propriedades para tais condições de serviço. Por esta razão, no presente são procurados novos produtos, especialmente monolíticos, que satisfaçam as demandas destas indústrias [5,6].

Uma das mudanças mais importantes nas composições refratárias consiste na diminuição do teor de cimento de aluminato de cálcio (CAC) ou a substituição deste por outros que não contenham ou apresentem pequeno teor de óxido de cálcio (CaO) [7]. Este ajuste previne a formação de fases com baixo ponto de fusão na microestrutura quando o revestimento cerâmico é exposto a altas temperaturas, especialmente em composições contendo sílica (SiO₂) ou magnésia (MgO) [8,9]. Atualmente são oferecidos comercialmente vários ligantes que podem substituir o CAC. Dentre os mais conhecidos encontram-se a alumina hidratável, os coloidais (alumina e sílica), os nano-particulados, os fosfatados, entre outros [7,10,11].

Melhorias significativas nas propriedades termomecânicas de concretos com baixo e ultrabaixo teor de cimento podem também ser alcançadas adicionando-se aditivos sinterizantes (AS) às composições [4]. A partir da

incorporação dos AS na formulação pode-se favorecer a sinterização dos concretos em menores temperaturas (600-1000°C) do que aquelas normalmente observadas nos materiais cerâmicos convencionais (> 1000°C). Tal fato permite a redução no consumo de energia e/ou o desenvolvimento de refratários que satisfaçam as condições mais exigentes dos novos processos da indústria da petroquímica e do alumínio [3,4,12,13]. Isto ocorre devido a geração de líquidos na microestrutura dos concretos em temperaturas intermediárias, os quais posteriormente reagirão com os outros constituintes da composição para formar novas fases cristalinas refratárias com propriedades termomecânicas adequadas para as condições de serviço especificadas [13]. Devido ao consumo do líquido para formar as novas fases sólidas, definiu-se então que tais características correspondem a um líquido transiente [13].

Prestes *et al.* [3] explicaram que as fontes de boro são promissoras como aditivos de sinterização (AS), pois durante o seu primeiro aquecimento ocorrem reações de decomposição e/ou fusão do aditivo, levando à formação de uma fase líquida. Posteriormente, são verificadas reações entre o líquido e a matriz do concreto, possibilitando a formação de boratos de alumínio, os quais possuem boas propriedades refratárias e adequada resistência à corrosão [3,14].

O efeito das fontes de boro já foi parcialmente estudado por diversos autores [3,13,15,16]. Por exemplo, a resistência ao choque térmico e à erosão dos materiais utilizados no equipamento de craqueamento catalítico da indústria petroquímica podem ser melhoradas quando adicionados AS à composição de refratários de alta alumina ligados com CAC, uma vez que estes aditivos aumentam a sinterabilidade do concreto em temperaturas inferiores à 800°C [4]. Por outro lado, a formação de espinélio pode ser acelerada em concretos contendo alumina e MgO quando formada uma fase líquida que interage com as partículas de alumina, levando a formação de $MgAl_2O_4$ [17].

Embora diversos autores já apresentaram benefícios obtidos devido à presença de AS em concretos refratários [3–5,13,15,18], ainda não são completamente conhecidos os mecanismos de atuação destes materiais que possam promover a geração de fases transientes. Estudos mais detalhados são necessários para entender o efeito da adição destas fontes de boro na cinética

de sinterização e a simultânea formação de novas fases nos concretos refratários. Sendo assim, o objetivo deste estudo foi investigar a atuação isolada de aditivos sinterizantes (AS) como aceleradores da densificação de concretos refratários de alto teor de alumina com ultra-baixo teor de CaO. Além disso, avaliou-se a possível formação de novas fases cristalinas a partir dos líquidos transientes.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Materiais refratários

Um refratário é um produto multicomponente capaz de suportar temperaturas elevadas durante uma condição de serviço específica, que geralmente é agressiva, mantendo suas propriedades físico-químicas num período de tempo que seja economicamente rentável [19]. As cerâmicas são reconhecidas como materiais que possuem tais propriedades por excelência, sendo o foco dessa pesquisa.

Devido aos vários processos em que as cerâmicas refratárias podem ser utilizadas, diversas classificações são encontradas. De acordo com Inoriza [19], tais produtos podem ser classificados em função dos seguintes critérios elementares: caráter químico (ácido, básico ou neutro), composição química [por exemplo: alta alumina ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 45\%$ -p) e sílico-aluminosos (contendo 10-30%-p SiO_2 e o restante de Al_2O_3)], densidade (densos ou porosos) e forma (conformados ou não conformados).

Semler [1] explica que as cerâmicas refratárias são uma necessidade que precisam de contínua evolução, já que quando utilizadas nas indústrias de base, como a do vidro, siderúrgica, petroquímica, devem se adaptar às demandas das novas/melhoradas rotas industriais. Nesse sentido, durante as últimas décadas o desenvolvimento de materiais avançados tem sido continuamente motivado, especialmente para os refratários não conformados (monolíticos), que têm despertado maior interesse nos usuários desde os anos 90 [1,2]. Estes materiais na atualidade ocupam mais de 50% do mercado do setor [20].

2.1.1 Refratários monolíticos

O desenvolvimento da indústria dos materiais refratários não tem se focado unicamente na composição química dos constituintes das formulações, pelo contrário, tem se avaliado também outros critérios importantes, como por exemplo os métodos de aplicação [20]. Os refratários monolíticos podem ser

classificados em quatro grupos: misturas de projeção, massas de socagem, refratários plásticos e concretos [21]. A partir do uso de concretos é possível conseguir a substituição parcial ou total dos tijolos (refratários conformados), sendo que a vantagem destes materiais não reside unicamente no processo de aplicação, mas também nos inúmeros benefícios na qualidade do produto final. Pode-se citar por exemplo: a rapidez no processamento e instalação do concreto e o menor tempo de parada dos equipamentos quando for necessária uma substituição total ou parcial do revestimento [20,21]. Além disso, também são evitados problemas de juntas de expansão, por se tratar de refratários de “uma única peça”. Assim, são evidenciadas as inúmeras vantagens que podem se obter com o uso desses materiais não conformados [20].

2.2 Concretos refratários

Os concretos refratários são constituídos por diversas matérias-primas, sendo um material heterogêneo, cuja microestrutura apresenta principalmente quatro fases: os agregados, a matriz, as impurezas e os poros [20]. Os dois primeiros são selecionados antes de começar o processamento e os dois últimos surgem como consequência das matérias-primas selecionadas ou da metodologia aplicada durante as etapas de mistura e cura. A microestrutura típica de um concreto refratário é apresentada na Figura 2.1.

Os agregados correspondem às matérias-primas com diâmetro das partículas ($d > 100 \mu\text{m}$). Pelo seu tamanho são considerados o “esqueleto” da microestrutura, equivalente a 40-80%-p da formulação [11]. As aluminas tabulares e eletrofundidas, e a mulita são alguns dos agregados utilizados em concretos de alta alumina.

Por outro lado, como mostrado na Figura 2.1, preenchendo a maioria dos espaços que constituem o esqueleto encontra-se a matriz do concreto. A matriz é a fração fina das partículas das composições, tendo tamanhos micro ou nanométricos ($d < 100 \mu\text{m}$). Geralmente ela é constituída pela mistura de várias matérias-primas que possuem propriedades semelhantes às dos agregados para evitar incompatibilidades. Tal fração fina é considerada como o calcanhar

de Aquiles quanto à resistência mecânica, variação linear dimensional, entre outras propriedades, já que os agregados geralmente são menos porosos do que a matriz. As aluminas reativas e calcinadas podem ser consideradas como componentes finos em uma formulação e parte integrante da matriz. [11,22]

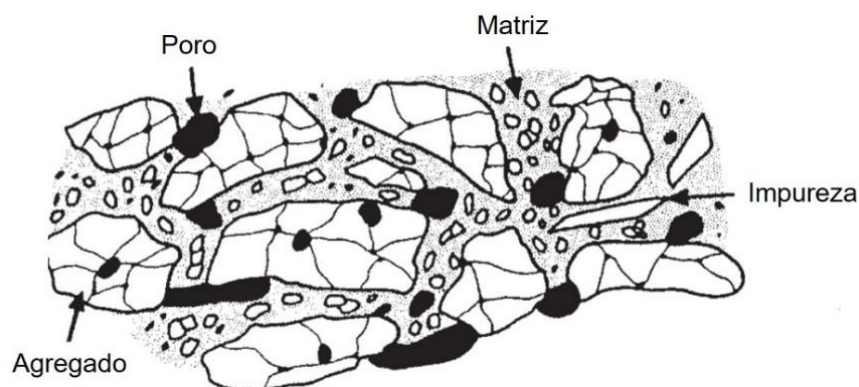


Figura 2.1 Representação esquemática da microestrutura de um concreto refratário após ter sido processado. (Adaptado de [20]).

Os poros, assim como a matriz, terão um fator determinante nas propriedades mecânicas do refratário. Dependendo da porosidade do concreto, o mesmo pode ser aceito ou rejeitado para uma condição de serviço.

Por último, outros aditivos químicos, tais como dispersantes, gelificantes, entre outros, podem ser adicionados para favorecer a obtenção de características específicas durante o processamento ou nas propriedades do produto final [11]. Algumas das características mais importantes que podem ser manipuladas com os aditivos são a reologia do concreto, teor de água a ser empregado, tempo de pega e resistência mecânica (à verde e/ou depois da sinterização). Pode-se utilizar um ou mais aditivos simultaneamente para controlar diversos parâmetros dentro de uma mesma composição.

Por último, na Figura 2.1 verifica-se também a presença de impurezas, consideradas como componentes não desejados que foram incorporados na microestrutura do concreto. As impurezas geralmente são consequência do processamento ou da contaminação das matérias-primas utilizadas.

A mistura dos constituintes descritos anteriormente gerará a microestrutura final do refratário. Embora pareça simples, a correta seleção das

matérias-primas e o método de processamento é bastante complexo, já que em função desses fatores é possível atingir ou não as propriedades desejadas. Tal como explicado por Luz *et al.* [23], a formulação do material ou o método de processamento do concreto não serão suficientes para garantir um bom produto. A Figura 2.2 apresenta alguns dos parâmetros que são relevantes no estudo de concretos refratários, sendo elucidados alguns deles nos fundamentos teóricos deste trabalho.

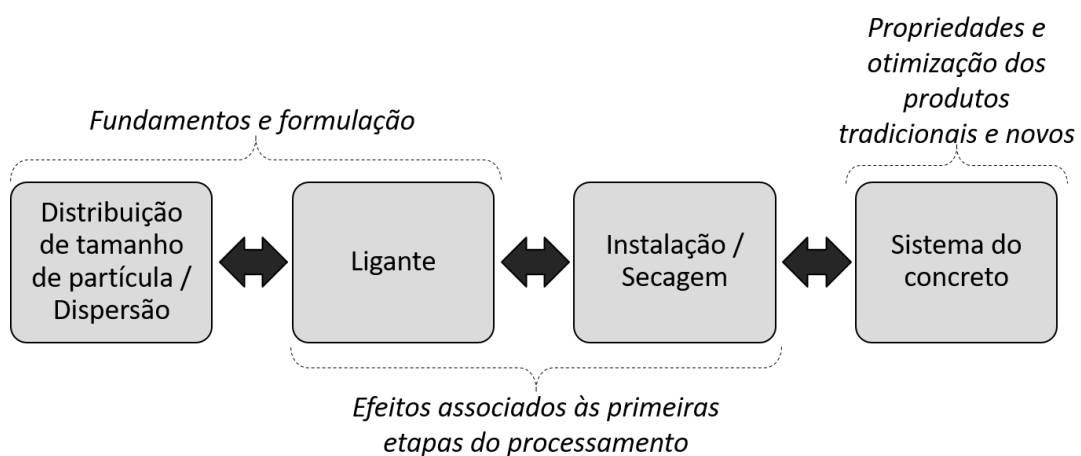


Figura 2.2 Esboço dos parâmetros que devem ser considerados no desenvolvimento de refratários (Figura adaptada de [23]).

2.3 Distribuição de tamanho de partículas de concretos refratários

Como descrito anteriormente, a seleção da natureza e proporções das matérias-primas é fundamental, pois afetará todas as fases subsequentes do processamento[11]. Nesse sentido, inúmeros modelos matemáticos capazes de descrever uma ótima distribuição granulométrica em função das características das matérias-primas tem sido propostos, visando obter produtos com empacotamento otimizado e baixa porosidade [24].

O modelo mais eficiente foi desenvolvido por Dinger e Funk, conhecido como o modelo de Alfred, apresentado na equação 2.1 [11]. Por meio dessa expressão matemática é possível prever teoricamente as curvas de

distribuição granulométrica com empacotamento contínuo, aplicadas em materiais refratários [11,24].

$$CPTF = \left(\frac{D_P - D_S}{D_L - D_S} \right)^q \times 100 \quad (2.1)$$

onde, D_P é o diâmetro médio da partícula, D_S é o diâmetro da menor partícula, D_L é o diâmetro da maior partícula, q é o módulo de distribuição e a CPTF é a porcentagem acumulada de partículas menores que D_P .

O módulo de distribuição é uma variável dependente da relação entre as partículas grosseiras e finas que estão presentes no produto final, sendo maior o valor quando aumentado o teor de partículas grosseiras. Dinger e Funk determinaram que para partículas esféricas, a máxima densidade e menor porosidade de uma composição é obtida quando $q=0,37$. [11,25]

No caso dos materiais cerâmicos, a relação de partículas grosseiras e finas varia dependendo do processamento utilizado (colagem, prensagem, entre outros) [11,25]. Para os concretos refratários os valores de q são escolhidos em função do método de instalação: auto-escoante (fluem por gravidade sem precisar de nenhuma força externa), vibrado (como o nome o indica, precisam de vibração), projetado, bombeado, entre outros [11]. Studart *et al.* [26] avaliaram concretos com diferentes módulos de distribuição, os quais foram preparados com vários teores de água. A Figura 2.3 indica o teor de água utilizado em função da fluidez atingida em concretos aluminosos, resultando em faixas para métodos de instalação distintos, sendo os mais comuns o auto-escoante e o vibrado. O comportamento auto-escoante foi apresentado nas composições com $q=0,21$, enquanto o vibrado foi observado para $q=0,26$. [11,26]

Comparando os efeitos da mudança do módulo de distribuição nas propriedades dos concretos refratários, Myhre [27] avaliou a resistência à compressão uniaxial em função da temperatura para concretos de sílica fundida contendo 1,5%-p de CAC e diferentes teores de microssílica, portanto composições com diferentes q (Figura 2.4).

De acordo com os resultados apresentados na Figura 2.4, os concretos com menores q (maior teor de microssílica) possuem maiores valores de

resistência mecânica. Além disso, para o concreto com $q=0,35$, não só a distribuição granulométrica é responsável pelos baixos valores de resistência mecânica, como também a ausência de fluidez do concreto durante o processamento também influenciou estes resultados.

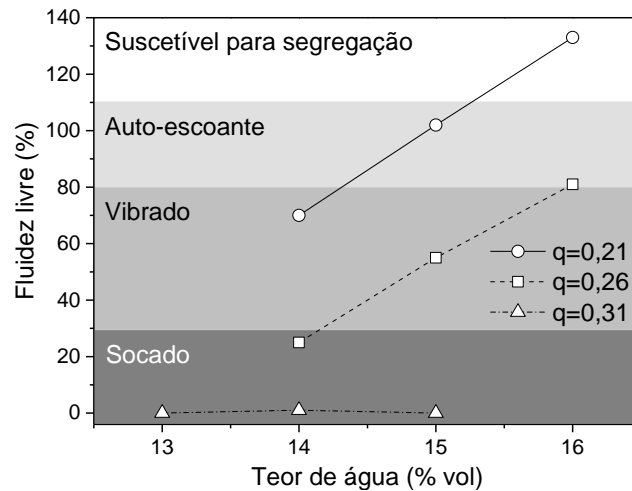


Figura 2.3 Fluidez livre em função do teor de água para concretos aluminosos com diferentes valores de q . A figura foi arbitrariamente dividida em regiões onde esperam-se comportamentos: auto-escoante, vibrado e socado. [26]

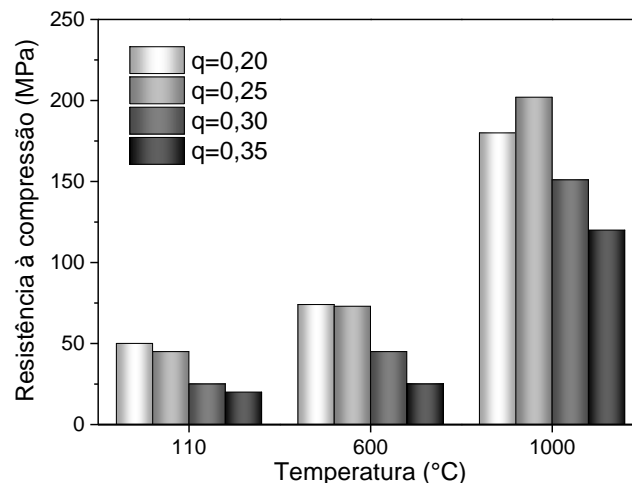


Figura 2.4 Resistência mecânica à compressão de concretos de sílica fundida (projetados com diferentes valores de q) em função das temperaturas de secagem (110°C/12h) e queima (600 e 1000°C/2h). [27]

2.4 Ligantes

Como descrito anteriormente, dentre as matérias-primas utilizadas nos concretos refratários, a correta seleção do ligante será de fundamental importância. O ligante o processamento e as propriedades finais do refratário, já que dependendo da escolha apresentam características distintas. São muitos os sistemas ligantes que têm sido desenvolvidos desde o começo do conhecimento dos concretos. A Tabela 2.1 mostra alguns dos principais ligantes e o período de tempo onde se encontra um maior número de publicações sobre o assunto.

Tabela 2.1 Classificação dos tipos de ligantes (Adaptado da referência [7]).

Grupo	Tipo de ligante	Principais pesquisas
Hidráulico	- Aluminato de cálcio (CAC).	1920 – até o presente
	- Alumina hidratável (AB). - CAC e espinélio.	
Químico	- Fosfatados.	1950 – 1960, 2014 - até o presente
	- Vidro.	
	- Sulfatos e cloretos.	
Polimérico	- Polifosfatos.	1960 – 1980
	- Resinas.	
Coagulante	- Argilas.	1970 – 2005
	- Ultrabaixo teor de cimento.	
	- Sem cimento.	
	- Sois.	
Ligado por carbono	- Magnésia-Carbono.	1970 – até o presente
Nano engenharia	- Coloidais.	2000 – até o presente
	- Pós nanométricos.	

2.4.1 Ligantes hidráulicos

Esse tipo de aditivo tem a característica particular de fornecer ao concreto um enrijecimento relativamente rápido (quando comparado com outros sistemas ligantes) após ser colocado em contato com água [11]. O enrijecimento é consequência da geração de fases hidratadas, a qual será completada durante o processo de cura dos refratários.

Os dois ligantes hidráulicos mais conhecidos na área dos concretos refratários são o cimento de aluminato de cálcio (CAC) e a alumina hidratável (AB). Luz *et al.* [11] indicam que ambos sofrem uma decomposição dos hidratos quando calcinados, sendo ela responsável pela diminuição do poder de ligação destes aditivos. Nesse sentido, geralmente, tais materiais são de interesse para aplicações em composições que serão expostas a temperaturas superiores a 1000°C, permitindo assim a efetiva sinterização e formação de ligações cerâmicas entre os constituintes do concreto.

2.4.1.1 Cimento de aluminato de cálcio (CAC)

Há mais de um século, o cimento de aluminato de cálcio (CAC) começou a ser utilizado como ligante, não só na indústria dos refratários, mas também na da construção civil [20]. Luz *et al.* [11] explicam que o CAC utilizado nos refratários deve conter teores de alumina médios ou altos [60 ou 80%-p de alumina (Al_2O_3) e entre 25 ou < 20%-p de óxido de cálcio (CaO), respectivamente], para garantir assim a refratariedade do produto final.

Boas propriedades reológicas, assim como a elevada resistência a verde em curtos períodos de tempo (6-24h após a mistura), fazem com que o CAC seja conhecido como o ligante refratário mais utilizado até o momento [7,20]. O mecanismo de ação deste material já foi amplamente estudado [20] e está fundamentado na sua hidratação, onde o processo começa quando este é colocado em contato com a água, formando uma rede tridimensional de fases precipitadas que será a responsável pelo incremento da resistência mecânica do refratário [11,20]. A taxa da velocidade de formação da rede será dependente da

relação $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ do ligante, onde quando maior o teor de CaO maior será a velocidade de enrijecimento e, quanto maior o teor de Al_2O_3 maior será a refratariedade do concreto após a queima [11]. Por esse motivo é desejável que a composição química do CAC não contenha muitas impurezas, já que a presença das mesmas diminui o teor de CaO ou de Al_2O_3 disponível.

Após a mistura desse ligante com os outros constituintes do concreto, procede-se com a cura, sendo essa etapa a mais crítica, pois é quando ocorre a formação de uma maior quantidade de hidratos [11]. Lee *et al.* [7] explicam que a resistência mecânica a verde desses materiais pode atingir entre 70 e 80% do valor máximo possível após 24h de cura (temperatura e umidade controladas).

No entanto, embora o CAC seja o ligante mais utilizado até hoje, as pesquisas propondo a sua substituição também têm crescido durante as últimas décadas, procurando a melhora ou o desenvolvimento de materiais alternativos (Tabela 2.1) [7,10,11,20]. O interesse na substituição do cimento de aluminato de cálcio fundamenta-se em dois motivos principais:

1) Quando aquecidos após a cura, as fases hidratadas dos concretos tendem a se decompor entre $150\text{-}400^\circ\text{C}$, o que lhe confere menor resistência mecânica ao refratário e um aumento na sua porosidade, tornando-o mais vulnerável aos agentes corrosivos [20,28].

2) Quando misturado o CaO (do CAC) com Al_2O_3 e SiO_2 (contidos no concreto) pode-se promover a formação de fases com baixo ponto de fusão (eutético no diagrama de fases $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO}$) na estrutura do refratário [11,29]. Tais fases serão responsáveis pelo detrimento das propriedades termomecânicas do mesmo, limitando a sua temperatura máxima de serviço.

Entre os possíveis substitutos ao CAC encontram-se a alumina hidratável (AB) e os sistemas coloidais [sílica coloidal (SC) e alumina coloidal (AC)], tal como descrito na Figura 2.5. O esquema representado corresponde com a quantidade de artigos científicos que incluem os diferentes ligantes que podem ser utilizados em concretos refratários. De acordo com Parr *et al.* [10] os aditivos que têm gerado maior interesse na última década são os coloidais, período no qual foram escritas 60 das 65 publicações contabilizadas.

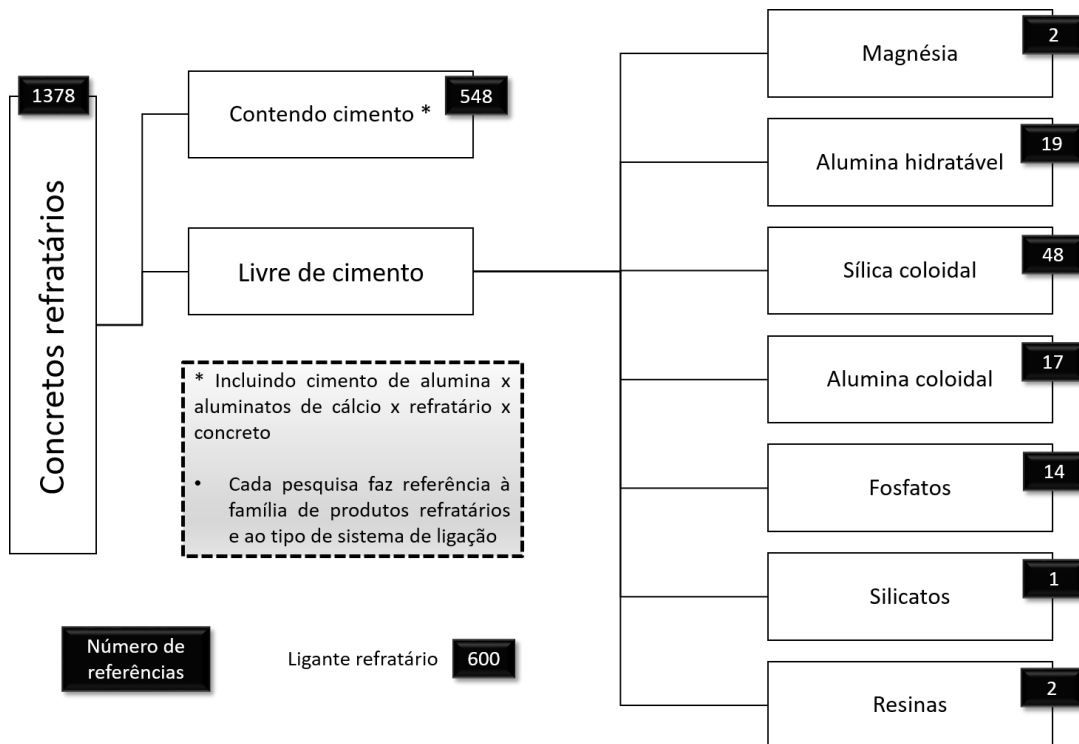
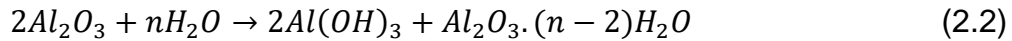


Figura 2.5 Resultados de buscas na literatura (quantidade de artigos científicos) relacionados aos concretos refratários contendo diferentes tipos de ligantes. Esses resultados foram publicados por Sci-Finder® e apresentados por C. Parr [10]. Imagem adaptada.

2.4.1.2 Alumina hidratável (AB)

A alumina hidratável (AB) é um ligante hidráulico proposto como solução à necessidade de se produzir concretos sem CaO. A AB é uma alumina de transição amorfa, produzida pela rápida calcinação da gibsita $[Al(OH)_3]$, gerando ρ - Al_2O_3 de elevada área superficial (160-190 m^2/g). [7,11,30]

O mecanismo de atuação da AB, assim como o do CAC, também está fundamentado na hidratação do ligante promovendo a formação de um gel, constituído majoritariamente por baierita $[Al_2O_3 \cdot 3H_2O]$ e parcialmente por boemita $[Al_2O_3 \cdot (1-2)H_2O]$ [7,30]. A baierita será a fase que apresentará maior cristalização, preenchendo os poros e fechando os defeitos da microestrutura, sendo assim a responsável por conferir de resistência mecânica à verde ao refratário pela conexão estabelecida entre a matriz e os agregados das composições. A reação de hidratação do AB é descrita pela equação 2.2 [11].



O comportamento de mistura de composições refratárias em geral pode ser descrito em 3 etapas: 1) mistura a seco, 2) ponto de virada (quando os aglomerados são rompidos e é melhorada a dispersão), e por último, 3) homogeneização. Salomão *et al.* [8] identificaram essa sequência na Figura 2.6, onde é apresentado o torque em função do tempo de mistura para concretos (com 4,5%-p de água) que utilizaram 3,0%-p de CAC ou AB como ligantes. A partir destes resultados, duas observações importantes foram apontadas: uma relativa ao torque e outra ao tempo de mistura das composições. Quanto ao torque, à liberação de íons Ca^{2+} e Al^{3+} no meio líquido da composição contendo CAC aumentou as forças iônicas e incrementou a resistência da mistura. Por outro lado, o tempo de mistura do material com AB foi superior, próximo aos 450 segundos, sendo essa diferença associada à elevada área superficial desse ligante. [8]

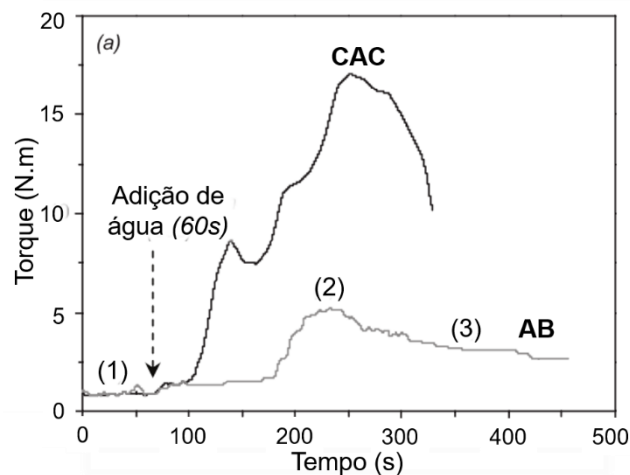


Figura 2.6 Torque versus tempo de mistura de concretos contendo diferentes ligantes hidráulicos, cimento de aluminato de cálcio (CAC, 70%-p) e alumina hidratável (AB). [8]

Além dos problemas relativos à elevada área superficial do ligante AB durante o processo de cura/secagem/sinterização, existem outras exigências a

serem consideradas para tais sistemas. Alguns autores [7,30] explicam que normalmente a geração da fase gel e dos hidratos (principalmente a baierita) resulta em refratários com baixa permeabilidade (Tabela 2.2). As constantes de permeabilidade darciana (k_1) e não-darciana (k_2) das amostras contendo CAC superam entre seis e seiscentas vezes às aquelas obtidas quando o ligante foi o AB, respectivamente. Nesse sentido, pode ocorrer o trincamento ou até mesmo a explosão de tais produtos caso seja realizado um rápido aquecimento destes.

Tabela 2.2 Constantes de permeabilidade darciana e não darciana (k_1 e k_2) e resistência mecânica de concretos curados a 50°C que utilizam CAC e AB como ligantes. [30]

Tipo de concreto	k_1 (10^{-16} m^2)	k_2 (10^{-15} m)	σ (MPa)
CAC	2,36 ± 0,46	19,6 ± 3,68	2,03 ± 0,29
AB	0,38 ± 0,07	0,17 ± 0,02	1,25 ± 0,17

Uma vantagem que possuem os concretos contendo AB quando comparado com os ligados com CAC é a formação de mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) *in situ* em altas temperaturas [7]. Para isso, sílica ou componentes contendo sílica são adicionados à composição química para que este óxido possa reagir com a alumina hidratável. No entanto, esse efeito não pode ser verificado quando o ligante utilizado é o CAC porque, tal como descrito anteriormente, a mistura da SiO_2 , Al_2O_3 e CaO leva a geração de fases com baixo ponto de fusão que prejudicam as propriedades termomecânicas do refratário.

2.4.2 Ligantes nanométricos

Como solução à necessidade de desenvolvimento de ligantes sem CAC e a evolução da nanotecnologia, os ligantes nanométricos tem ganhado bastante espaço, sendo o segundo mais procurado e utilizado na atualidade [10,11]. Esses materiais são de grande interesse para os produtores de refratários, pois atuam na melhoria das ligações e na densificação dos concretos entre 600 e 1000°C, sem apresentar quedas na resistência mecânica relativas à

decomposição dos hidratos, pois neste caso não há geração destas fases. Além disso, podem melhorar a densificação do concreto, devido ao tamanho reduzido e alta reatividade das partículas do(s) pó(s) que o constituem, conseguindo estes se distribuírem melhor na estrutura, ocupando espaços que as outras matérias-primas do concreto não preenchem [7,17,31]. Também, podem induzir reações *in situ* na microestrutura, pois sua elevada área superficial que permite que ela tenha maior reação com os outros constituintes do refratário.

Diversos autores [7,17] indicam que algumas das nano-matérias-primas com maior relevância são: Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Cr_2O_3 , B_4C , borato de magnésio, entre outros. Tais materiais podem se encontrar na forma de suspensões coloidais ou particulados, tal como será descrito a seguir. Segundo Nouri-Khezrabad *et al.* [7] geralmente são preferidas as suspensões coloidais por apresentarem menor tendência à aglomeração. No entanto, diversos autores [32–34] explicam que pelos problemas de transporte e armazenamento dos coloidais e a baixa resistência mecânica à verde de concretos que os contêm, está se abrindo uma brecha para o desenvolvimento e/ou uso de nano-pós. As vantagens e desvantagens de cada uma destas apresentações serão discutidas a seguir.

2.4.2.1 Suspensões coloidais

Tal como indicado por Parr *et al.* [10] as suspensões coloidais podem ser consideradas como o segundo grupo de ligantes mais pesquisado e utilizado (Figura 2.5). Esse resultado é decorrente das grandes vantagens que estas oferecerem quando adicionadas às composições refratárias (por exemplo: rápida secagem e densificação da microestrutura em temperaturas de sinterização relativamente baixas). Como o nome indica, tais suspensões apresentam entre 15 e 60% em peso de coloides, sendo a parcela restante referente a água. Em sua composição química também se encontram estabilizantes/dispersantes para garantir que não ocorra a segregação ou sedimentação do material sólido. No processamento com esse tipo de ligante a quantidade de água da suspensão coloidal também é considerada como água disponível para reagir com os outros

constituintes do concreto refratário, sendo esta contabilizada na porcentagem total de água usada na mistura. [11,31]

Os coloidais mais conhecidos são a sílica coloidal (SC) e a alumina coloidal (AC) [6,7,11]. A preferência de um coloide ou outro depende principalmente da temperatura de serviço desejada para o produto final. Quando utilizada a SC, a sílica que não reage com os outros constituintes pode estar presente na microestrutura do concreto, restringindo tal produto a aplicação em temperaturas de serviço mais baixas do que quando utilizada a AC [7].

Existem múltiplos mecanismos para promover a reação desses coloidais como ligantes. No entanto, Yu *et al.* [35] explicam que a gelificação dos nano-componentes é o mais apropriado para formar uma rede tridimensional que resulte uma resistência mecânica à verde adequada ao concreto. Para haver a formação do gel ocorre inicialmente a atração dos coloides entre si por forças de van der Waals ou por ligações de hidrogênio [11,31,35], tal como apresentado na Figura 2.7 para concretos contendo sílica coloidal. A floculação, as mudanças na temperatura ou reações químicas são os métodos mais comuns para promover a atração entre os sólidos da suspensão. Nouri-Khezrabad *et al.* [7] adicionam o fato de que as aglomerações do ligante devem ocorrer preferencialmente de maneira dispersa na matriz do concreto, de forma tal que as tensões geradas aproximem, além dos coloides, os outros constituintes da composição, formando ligações fortes.

A gelificação por reações químicas é um dos métodos mais utilizados onde, através da adição de agentes gelificantes é diminuída a repulsão entre as nanopartículas da suspensão coloidal, promovendo a aproximação dos coloides, exercendo a função de agentes de pega. Os gelificantes mais utilizados em concretos refratários são o MgO, CaO, Mg(OH)₂, MgCl₂, entre outros [7].

Até o presente momento, apenas tem se descrito as propriedades das suspensões, sem fazer ênfase nas inúmeras vantagens que esses ligantes oferecem quando utilizados. Uma delas é a geração de estruturas mais permeáveis quando comparados com concretos contendo ligantes hidráulicos. Na Figura 2.8 são apresentados os valores de permeabilidades em função do tempo de cura de concretos contendo diferentes ligantes: coloidal (LC), cimento

de aluminato de cálcio (CAC) ou alumina hidratável (AB). Pode se observar que o resultado para LC é de três ordens de magnitude superior quando comparado com os outros dois materiais. A estrutura pouco permeável no caso dos concretos que utilizaram ligantes hidráulicos (CAC e AB) é atribuída a formação dos hidratos. Como os LC não geram tais compostos, a estrutura será mais permeável, fazendo com que o processo de secagem desta composição seja mais simples e realizado até mesmo com taxas de aquecimento maiores [7,11].

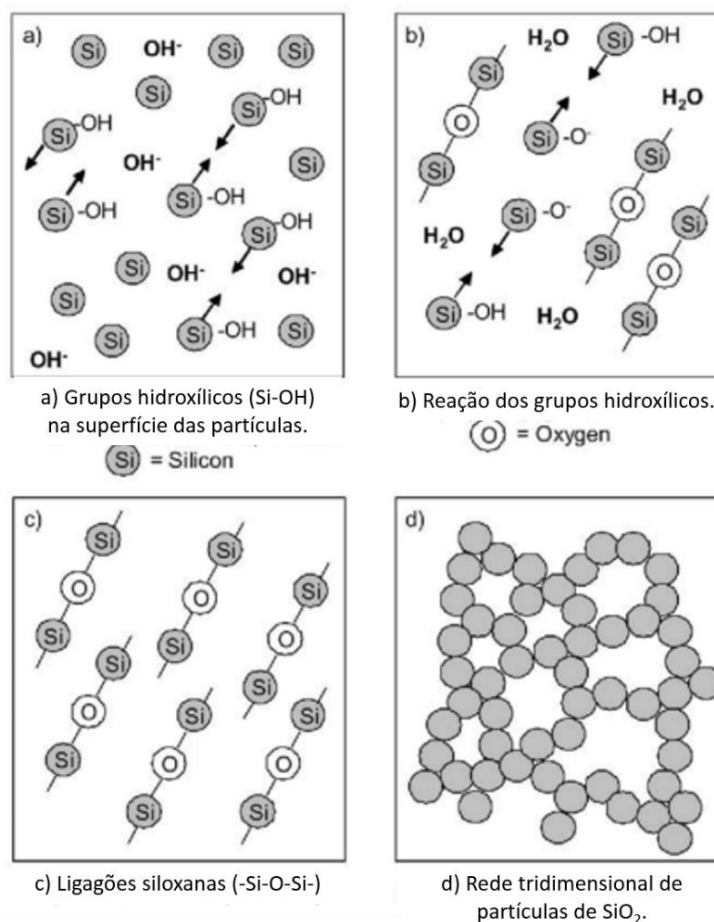


Figura 2.7 Mecanismo de gelificação da sílica coloidal [36].

Uma outra vantagem é relativa à estabilidade volumétrica dos ligantes coloidais quando comparada com o CAC. Pela ausência da geração de fases hidratadas, não ocorrem variações dimensionais consideráveis na microestrutura [34]. Embora alguns ligantes coloidais possam promover a

formação de fases expansivas, a dimensão das partículas nanométricas pode levar a uma diminuição na expansão geral do concreto [7].

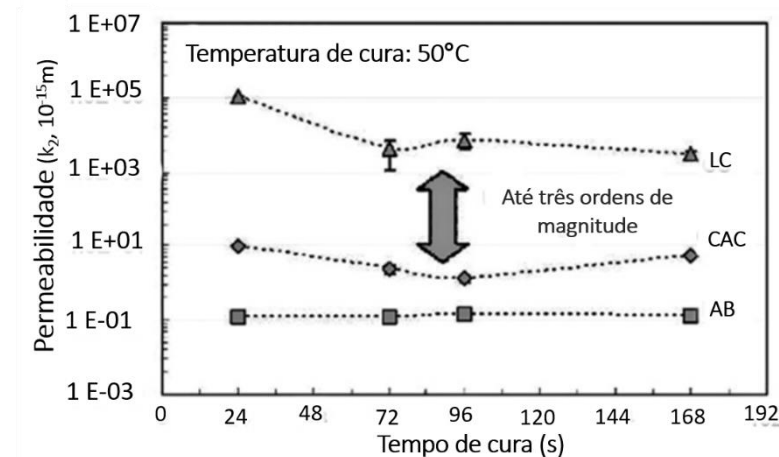


Figura 2.8 Avaliação da permeabilidade (k_2) em função do tempo de cura para concretos com sistemas ligantes diferentes, tais como: a alumina hidratável (AB), cimento de aluminato de cálcio (CAC) e um ligante coloidal (LC), sendo curados a 50°C por 24 horas [7].

Apesar das notáveis vantagens apresentadas pelos ligantes coloidais, como qualquer material, estes também apresentam alguns problemas. Diversos autores [7,11,31,34] explicam que pelo mesmo motivo de não gerar hidratos (que são os responsáveis da resistência mecânica a verde dos refratários contendo ligantes hidráulicos), aqueles que incluem coloides possuem uma resistência mecânica após cura e secagem muito baixa. No entanto, quando aquecidos, a resistência mecânica deste tende a aumentar entre 400 e 1000°C. Acima de 1000°C, as propriedades termomecânicas podem ser ainda superiores devido a elevada sinterização do concreto.

2.4.2.1.1 Sílica coloidal (SC)

Desde que foram desenvolvidas as suspensões coloidais, a sílica coloidal (SC) tem sido a mais utilizada. A SC normalmente se apresenta como uma suspensão que contém ao redor de 50%-p de sílica amorfa de tamanho

nanométrico (8-15 nm) em forma esférica [36]. Quando utilizada em concretos refratários como sistema ligante, procura-se a consolidação das partículas que constituirão o corpo cerâmico. O seu mecanismo de ação é por meio da formação de um gel cuja origem são os grupos hidroxílicos (Si-OH) contidos na superfície das partículas, os quais gerarão as ligações siloxanas (Si-O-Si), constituindo assim uma rede tridimensional (Figura 2.7) [36].

Em concretos contendo SC o agente gelificante mais reportado para desestabilizar esta suspensão, e assim promover a formação das ligações, é o MgO, pois o Mg^{2+} favorecerá a geração de $Mg(OH)_2$ em suspensões aquosas e a retirada de íons de hidrogênio a partir dos grupos hidroxílicos [11,36]. Efeito similar também pode ser obtido quando utilizado o CAC, já que ao se dissociar em água, os cátions Ca^{2+} exercerão a mesma função do que o Mg^{2+} .

Dentre as vantagens desse ligante (SC) quando comparado com o CAC encontra-se a maior facilidade de processamento. Ismael *et al.* [36] compararam o torque em função do tempo de mistura para concretos aluminosos ligados com: CAC, AB e SC (Figura 2.9). As curvas obtidas indicam que a composição contendo SC requer menor torque e tempo de mistura quando comparado com o CAC e o AB. Esse comportamento é consequência de dois fatores [36]: (1) a maior viscosidade da suspensão coloidal quando comparada com a água, fazendo que as partículas da composição estejam separadas, facilitando assim o processamento ou, (2) da inexistência de reações químicas durante a mistura.

De acordo com Peng *et al.* [34] uma outra vantagem do uso dos concretos ligados com SC é a possibilidade de formação de mulita em temperaturas intermediárias a partir da reação da sílica com os outros constituintes do concreto aluminoso [7,34,36]. A formação dessa fase melhoraria a resistência química e as propriedades termomecânicas do refratário [34].

Nouri-Khezrabad *et al* [7] mencionaram que quando a mulita é gerada *in situ*, a temperatura de serviço desses concretos pode ser aumentada. No entanto, SiO_2 livre pode ainda estar presente na microestrutura final (porcentagem de sílica que não reage com a alumina do concreto) destes refratários, limitando o uso destes para temperaturas de serviço baixas e intermediárias.

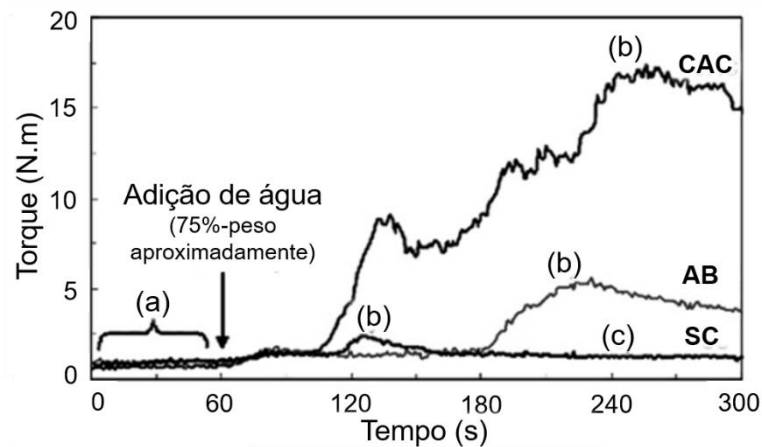


Figura 2.9 Comportamento durante a mistura de concretos refratários contendo diferentes ligantes hidráulicos: cimento de aluminato de cálcio (CAC), alumina hidratável (AB) e sílica coloidal (SC). Na figura são identificadas as diferentes etapas e seu efeito no torque para: a) mistura a seco, b) ponto de virada do concreto e, c) adição da porcentagem de água remanescente e homogeneização do refratário. [36]

2.4.2.1.2 Alumina Coloidal (AC)

A alumina coloidal (AC) é geralmente comercializada como suspensão aquosa de nanopartículas de alumina. Diversos autores [7,31] explicam que a AC surgiu como solução aos problemas da sílica coloidal, tal como a formação de fases com baixo ponto de fusão que limitam o seu uso em aplicações que requerem maiores temperaturas de serviço. No entanto, o conhecimento e a correta manipulação desse ligante não é tão trivial quanto a SC.

A Tabela 2.3 apresenta as propriedades de três aluminas coloidais comerciais, onde podem ser ressaltados o tamanho das partículas e o agente estabilizante. O número que acompanha as iniciais “AC” corresponde a proporção de sólidos contida na suspensão; por exemplo, AC40 contém 40%-p de coloides e 60%-p de água.

Dentre os inconvenientes que existem no processamento de concretos com AC, destaca-se o teor a ser adicionado da suspensão coloidal para que esta possa atuar como sistema ligante [7,31]. Porcentagens menores que 4%-p não

são suficientes para a geração de ligações entre os componentes do refratário e, teores superiores requerem quantidades excessivas de água que podem resultar no detrimento das propriedades mecânicas do produto final.

Tabela 2.3 Propriedades de três aluminas coloidais. [31]

Alumina coloidal	AC40	AC50	AC60
Tamanho de partícula primária (nm)	13	13	20
Tamanho de agregado – dispersão estabilizada (nm)	80	80	80
Superfície específica (m ² /g)	100	100	65
Carga superficial	Aniônica	Aniônica	Aniônica
Agente estabilizante	Ácido cítrico	Base de fósforo	Ácido cítrico

Braulio *et al.* [31] exemplificaram o anteriormente descrito com resultados experimentais que são apresentados na Figura 2.10. Tais dados se referem a concretos de alta alumina com 4,0%-p dos sólidos do ligante coloidal e 5,3%-p de água total. Na Figura 2.10(a) observa-se que independentemente do teor de sólidos da alumina coloidal, a resistência mecânica após cura e secagem não mudou consideravelmente. Por outro lado, na Figura 2.10(b) são indicadas as diferenças nos resultados de compressão diametral em função da temperatura de queima dos concretos. Nota-se que quanto maior o teor de sólidos e a temperatura de queima (até 800°C), maior é o incremento na resistência mecânica do concreto. Acredita-se que esse comportamento é consequência da sinterização iniciada em temperaturas inferiores (próximas aos 700°C) devido à presença das partículas de tamanho nanométrico. Após os 800°C ocorre uma queda nos valores obtidos, no entanto a resistência mecânica das composições com o maior teor de coloides (AC40+AC50 e AC60) ainda é elevada [31].

Esse resultado é bastante relevante, já que entre 110 e 800°C os concretos contendo ligantes hidráulicos não apresentam resistência mecânica elevada devido a decomposição dos hidratos, indicando assim que as aluminas coloidais podem ser promissoras em temperaturas < 1000°C. Para entender

melhor a diferença entre os diferentes ligantes já discutidos, a Figura 2.11 apresenta os valores da resistência a compressão após cura (50°C), secagem (110°C) e queima em diversas temperaturas (350, 600, 800 e 1000°C) de concretos de alta alumina contendo CAC, AB, SC ou AC.

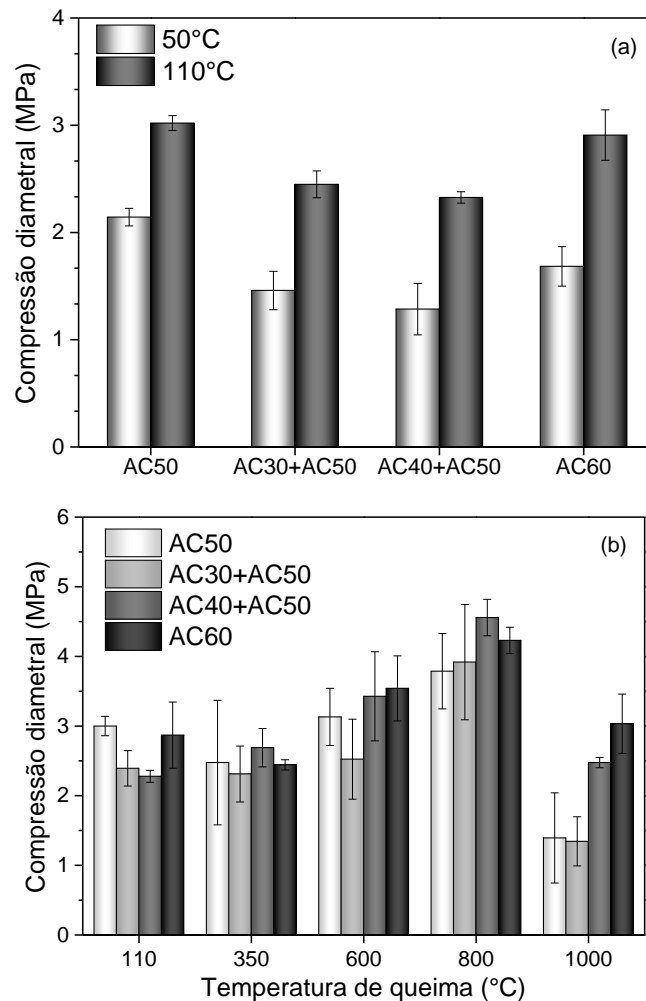


Figura 2.10 Resistência mecânica à compressão de concretos de alta alumina contendo aluminas coloidais com diferentes porcentagens de sólidos: (a) após cura a 50°C e após secagem a 110°C/24h e, (b) após queima em temperaturas intermediárias (350, 600, 800 e 1000°C por 5 horas) [31].

Da Figura 2.11(a) fica evidente a diferença nas resistências mecânicas dos concretos com ligantes hidráulicos após a cura ou após a secagem quando comparados com os coloidais. No que se refere às amostras queimadas em temperaturas diversas (Figura 2.11(b)), tanto os concretos com CAC quanto os

com AB apresentam queda nas propriedades mecânicas entre 600 e 1000°C devido a decomposição dos hidratos gerados na cura. O mesmo não acontece com os sistemas contendo SC e AC, os quais aumentam a sua resistência à compressão continuamente neste intervalo de temperatura de queima. A diferença nos resultados obtidos para os concretos com SC e AC a 1000°C é atribuída à possível formação de mulita na composição contendo sílica [7].

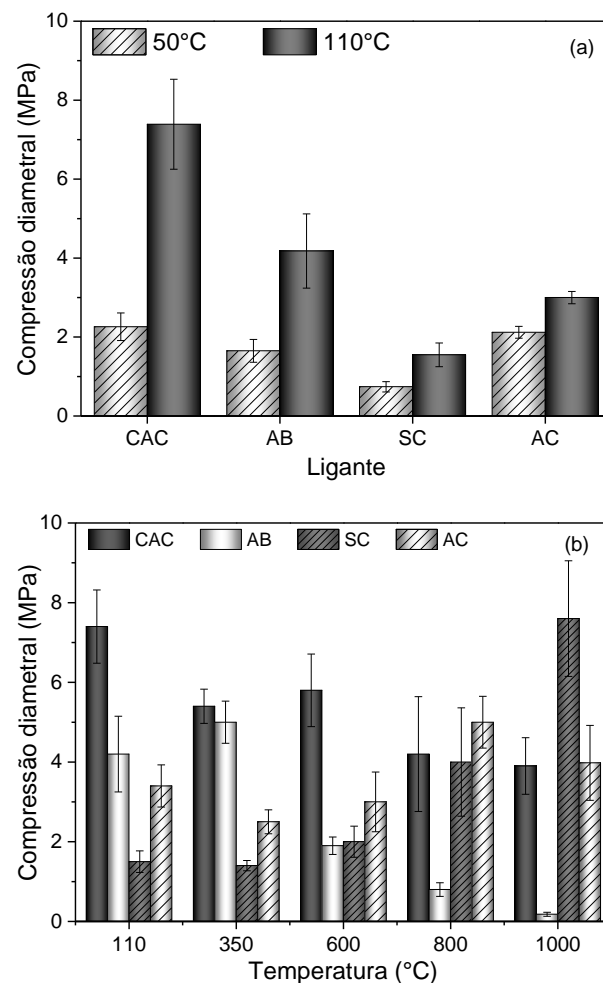


Figura 2.11 Compressão diametral de concretos de alta alumina ligados com cimento de aluminato de cálcio (CAC), alumina hidratável (AB), sílica coloidal (SC) ou alumina coloidal (AC) após: a) cura (50°C/24h) e secagem (110°C/24h) e, b) queima em diferentes temperaturas por 5h [7].

Comparando outras duas propriedades mecânicas desses concretos de alta alumina (com 4,0%-p dos ligantes), a Figura 2.12 destaca a resistência à

erosão (a frio) e a resistência mecânica a quente (ensaio realizado a 800°C) dos refratários contendo os quatro ligantes anteriormente descritos. Ressalta-se que as amostras foram pré-queimadas a 800°C antes das análises.

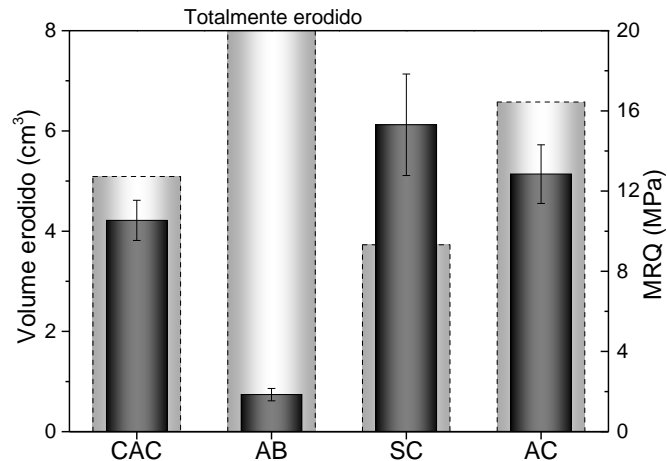


Figura 2.12 Volume erodido e módulo de ruptura a quente (MRQ) de concretos refratários de alta alumina previamente queimados a 800°C por 5h contendo 4,0%-p de cimento de aluminato de cálcio (CAC), alumina hidratável (AB), sílica coloidal (SC) ou alumina coloidal (AC). [7]

Os resultados obtidos para as composições contendo CAC e AC são similares entre si para as duas propriedades avaliadas (Figura 2.11 e 2.12), superando consideravelmente o desempenho dos sistemas com alumina hidratável (totalmente erodida na Figura 2.13), o qual poderia ser consequência de ligações fracas entre a matriz e os agregados do concreto. O comportamento da composição contendo SC supera tanto no MRQ como na erosão os valores dos outros três ligantes, sendo bastante promissor nessa temperatura. Diversos autores [7,31] explicam que as diferenças entre os concretos com AC ou SC podem ser atribuídos aos tamanhos das partículas, tendo a SC o dobro de superfície específica que a AC (200g/m² vs. 100g/m², respectivamente), fazendo com que o processo de sinterização do concreto contendo sílica coloidal seja iniciado em menores temperaturas.

Em função dos resultados apresentados anteriormente, pode se inferir que a alumina e a sílica coloidal são alternativas interessantes para produtos refratários destinados para equipamentos da indústria da petroquímica (815°C)

ou do alumínio (1250°C), já que para ambas temperaturas de serviço as propriedades são superiores quando comparadas com os concretos contendo ligantes hidráulicos [31].

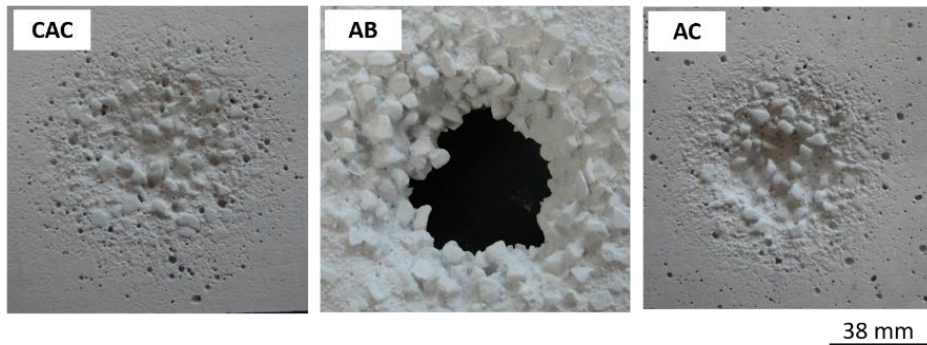


Figura 2.13 Amostras para teste de erosão contendo 4,0%-p de cimento de aluminato de cálcio (CAC), alumina hidratável (AB) ou alumina coloidal (AC) que foram previamente queimadas a $800^{\circ}\text{C}/5\text{h}$ [31].

2.4.2.2 Particulados nanométricos

Diversos autores citam múltiplos problemas que são decorrentes do uso dos sistemas coloidais, dentre os quais se encontram: logística de transporte e armazenamento complexo pelo fato de ser uma matéria-prima de dois componentes; longos, complexos e imprevisíveis tempos de pega; sensibilidade às temperaturas frias na instalação e baixa resistência mecânica a verde que resulta em problemas de manuseio do concreto (pela inexistência da fase hidratada) [34,37]. Além disso, a manipulação de líquidos leva a problemas logísticos distintos, visto que a estabilidade das suspensões coloidais é um agravante que limita o tempo de validade e de uso do produto (geralmente um ano após a fabricação) [38,39].

Outro parâmetro importante é relativo aos custos dos produtos. Os preços das matérias-primas comumente se apresentam em função do peso do material, onde para as suspensões coloidais, está sendo incluída uma porcentagem considerável de água (40-85%-p) [7]. Em outras palavras, ao comprar os coloides (AC ou SC) está se pagando caro pela porcentagem de água adicionada e pelo seu transporte.

Como solução a estes aspectos, pesquisadores [17,32–34] estão procurando a substituição parcial ou total dos coloidais por materiais alternativos que tenham uma manipulação mais simples e resolva deficiências na resistência mecânica dos concretos em faixas de temperaturas específicas. Os particulados nanométricos parecem ser uma boa solução, já que, em princípio, trabalhar industrialmente com particulados é mais simples do que com suspensões coloidais, embora a tendência à aglomeração dos primeiros seja maior [7]. A adição dos ligantes em pó visa a melhoria das propriedades termomecânicas dos concretos, tanto em baixas quanto em altas temperaturas. Dependendo do material escolhido, os sólidos nanométricos podem substituir total ou parcialmente os ligantes coloidais e até às aluminas reativas nos concretos.

2.4.2.2.1 SioxX[®]-Zero

O SioxX[®]-Zero (SZ) foi desenvolvido pela Elkem Materials (Noruega) para concretos a base de alumina e ligados com microssílica-gel (sem cimento) [33]. É uma matéria-prima constituída pela mistura de microssílica e alumina e tem um ótimo desempenho em elevadas temperaturas [33,40], sendo algumas das suas propriedades físico-químicas apresentadas na Tabela 2.4. Esse ligante visa substituir totalmente a sílica coloidal, solucionando os problemas referentes com a suspensão, tais como transporte e armazenamento do ligante e, longos tempos de pega e baixa resistência mecânica a verde dos concretos contendo tal material [32,34,37].

Tabela 2.4 Propriedades físico-químicas do SioxX[®]-Zero. [40]

Propriedades físico-químicas	SioxX [®] -Zero
Aparência	Pó cinza
Densidade	0,4-0,6 g/cm ³
pH (10% solução)	9-10
SiO ₂	55-79 %-p
Al ₂ O ₃	25-40 %-p
Aditivos	5-15 %-p

O mecanismo de ação do SZ corresponde a ligações geradas pela microsilica a partir da coagulação destas partículas. Para um melhor controle destas reações faz-se necessário comumente a adição de uma fonte de cátions à composição (por exemplo: 0,5%-p de CAC) [32,34,41], a qual atuará como agente gelificante na Figura 2.14.

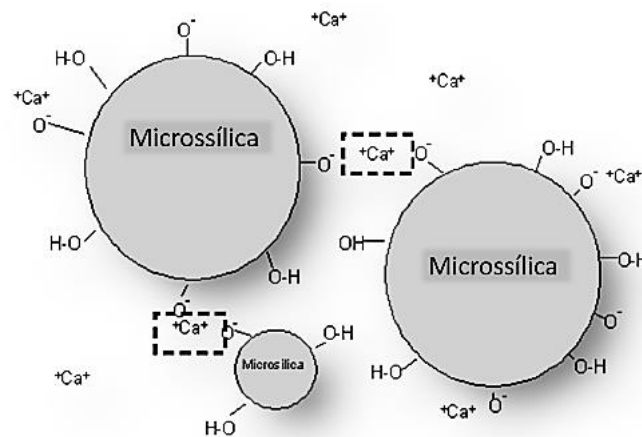


Figura 2.14 Representação esquemática do mecanismo de gelificação da microsilica. As cargas negativas da superfície da microsilica são interconectadas pelos cátions Ca^{2+} [33].

De acordo com Peng *et al.* [32] o cimento de aluminato de cálcio quando dissolvido pela interação com a água vai gerar cátions Ca^{2+} que contribuirão com a redução da repulsão da microsilica. Tais cátions também reagirão com os sítios negativos da superfície da microsilica para formar a rede tridimensional de partículas do SioxX[®]-Zero interconectadas entre si (Figura 2.14). Embora seja necessária a adição de um cátion polivalente (Ca^{2+}) para promover a formação das ligações [34,41], o teor de CAC utilizado é baixo, fazendo com que o concreto seja considerado como UBTC (ultra baixo teor de cimento) [20].

Quanto as propriedades dos concretos que o contêm o SioxX[®]-Zero como ligante, pesquisadores [32–34] reportam que a reologia de tais composições pode ser melhorada (maior fluidez e menor teor de água durante o processamento), resultando em concretos auto-escoantes. A Figura 2.15 apresenta a comparação de estudos reológicos de concretos contendo SZ ou SC como ligantes [41].

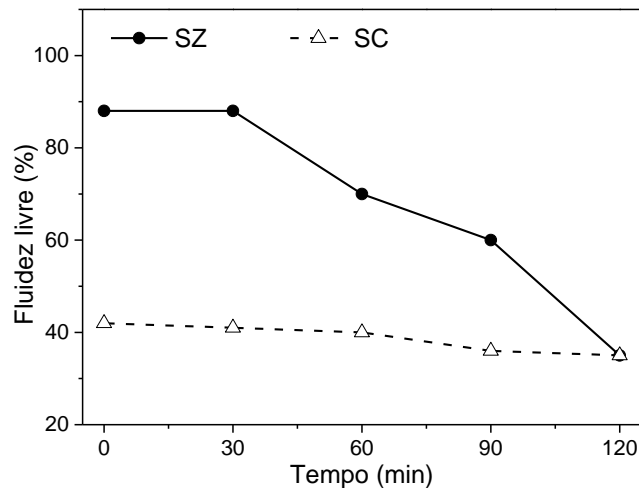


Figura 2.15 Fluidez livre de concretos refratários de alta alumina utilizando como ligantes o SioxX®-Zero (SZ) ou a sílica coloidal (SC) [41].

De acordo com a Figura 2.15 maiores valores de fluidez livre são atingidos quando utilizado o ligante em pó (SZ). Diversos autores [32–34,40] explicam que esse resultado está fundamentado em dois fatores: (1) a forma esférica das partículas de microssílica contidas na composição do SZ, as quais permitirão atingir uma maior fluidez com um mesmo teor de água e (2) a composição química do material a qual gera dispersão do concreto, não sendo necessária a adição de nenhum aditivo dispersante.

Peng *et al.* [33] também fizeram a comparação entre o SZ e a SC, mas em relação à resistência mecânica à compressão diametral após cura (20°C/24h) e após secagem (110°C/24h) de dois concretos que continham esses ligantes (Figura 2.16).

Os resultados de resistência mecânica à compressão de concretos de alta alumina contendo SioxX®-Zero (Figura 2.16) superaram aqueles obtidos com a sílica coloidal, sobretudo após cura, sendo o valor do primeiro quase duas vezes superior ao obtido com SC. Essa melhoria na resistência à compressão das amostras contendo SZ foi reportada por Peng *et al.* [33], indicando que é consequência da presença deste novo ligante, já que ele foi desenvolvido especialmente para tal fim. Isto também é demonstrado na Figura 2.17, onde pode se verificar o benefício de tal ação em outra propriedade na qual a sílica coloidal não era competitiva, a velocidade de enrijecimento dos concretos. O tempo de

enrijecimento de composições com SZ é muito menor do que a atingida pela SC na etapa de cura. Especificamente para o refratário ligado com SZ foram necessárias cinco horas para o enrijecimento da microestrutura do concreto (indicado pelo ponto de inflexão nas curvas), enquanto que para a composição com SC foi requerido o dobro deste tempo.

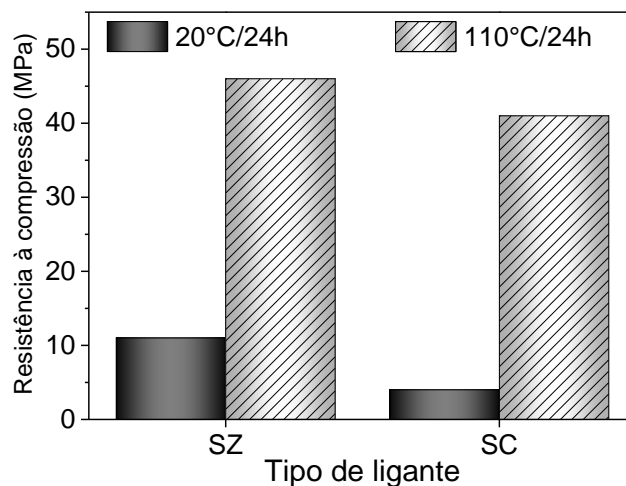


Figura 2.16 Resistência mecânica à compressão diametral de concretos contendo SioxX®-Zero (SZ) ou sílica coloidal SC como sistemas ligantes. Testes realizados após cura (20°C/24h) e após secagem (110°C/24h). [33]

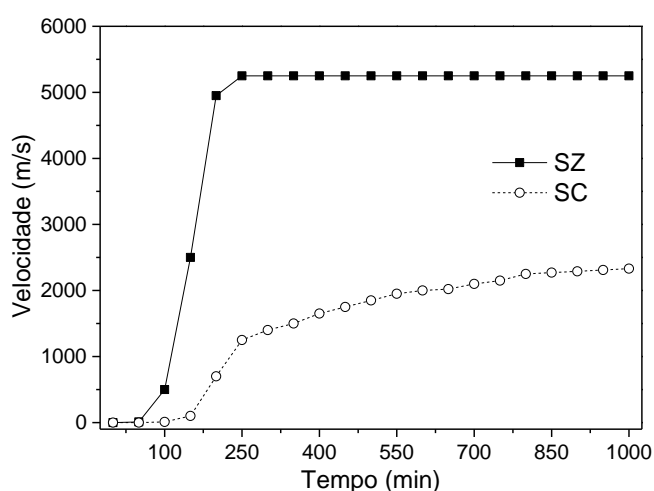


Figura 2.17 Imagem adaptada da velocidade do som no sólido representando o enrijecimento de concretos utilizando diferentes sistemas ligantes [(SioxX®-Zero (SZ) e sílica coloidal (SC)]. [33]

Os autores [33] também avaliaram o efeito da adição do SZ em concretos que foram queimados em diversas temperaturas, para assim compara-lo com o desempenho de um ligante coloidal (SC). Essa análise é interessante devido à possível formação de mulita que seria promovida nos dois concretos (com a presença de SiO_2 e a matriz aluminosa) em elevadas temperaturas. Os resultados da resistência mecânica à frio são mostrados na Figura 2.18.

Como descrito anteriormente, na seção 2.4.2.1, concretos de alta alumina contendo suspensões coloidais como ligantes podem superar os valores de resistência mecânica daqueles contendo ligantes hidráulicos quando utilizados em condições de serviço que envolvam temperaturas entre os 800 e 1000°C (Figura 2.11). A partir dessa premissa pode se inferir que os concretos contendo SZ como ligante provavelmente apresentem melhor comportamento do que os com ligantes hidráulicos e, inclusive, os coloidais para temperaturas entre 800 e 1000°C. Tal suposição está fundamentada nos resultados descritos na Figura 2.18, onde para todas as temperaturas avaliadas, o refratário contendo SZ superou a resistência mecânica do material que continha sílica coloidal. Embora ainda sejam necessárias novas pesquisas com esse ligante em pó, aparentemente os resultados atribuídos a sua utilização são promissores.

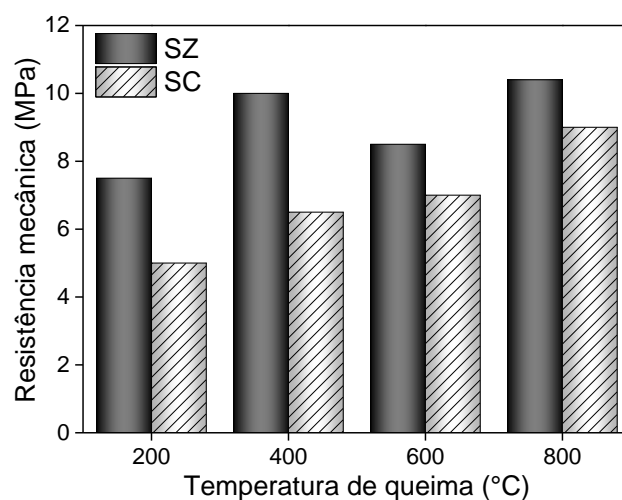


Figura 2.18 Resistência mecânica em diferentes temperaturas para concretos de alta alumina utilizando diferentes sistemas ligantes [SioxX[®]-Zero (SZ) e sílica coloidal (SC)] [33].

2.5 Sinterização com líquidos transientes

Parte do incremento no uso dos monolíticos refratários é devido aos avanços tecnológicos que têm ocorrido na formulação e na instalação destes [20]. Luz *et al.* [11] explicaram que a melhora de composições antigas ou o desenvolvimento de novos concretos são fundamentais para o sucesso desse tipo de material. Neste sentido, uma das inovações propostas recentemente tem sido a busca da sinterização das composições em temperaturas inferiores, sem gerar detrimento nas propriedades termomecânicas do produto final.

A sinterização por meio de fases líquidas tem sido utilizada a alguns anos em materiais cerâmicos ou metálicos, especificamente em soldagem/brasagem, como método para diminuir a temperatura da formação das juntas [42]. No entanto, apenas há duas décadas que começaram as análises em concretos refratários, procurando a formação de uma fase líquida na microestrutura que seja responsável pela diminuição da temperatura de início da sinterização quando tais produtos são aquecidos pela primeira vez.

Para promover a formação do líquido são adicionados aditivos sinterizantes (AS), os quais são pós finos que possuem baixa temperatura de fusão ou que gerem fases líquidas a partir de sua reação com os outros componentes da composição cerâmica em temperaturas intermediárias (600-1000°C) [3,6,15,17]. Além disso, pela adição desses AS poderia se induzir a formação de líquidos transientes na microestrutura, tendo estes a capacidade de reagir com os outros constituintes do refratário para formar novas fases refratárias [42]. O processo de sinterização com líquidos transientes é esquematizado na Figura 2.19, onde a letra A corresponde ao AS e B à matriz do concreto refratário.

Corbin *et al.* [42] explicam que durante a etapa I, enquanto a temperatura de queima do concreto estiver abaixo daquela de formação do líquido, só ocorrerá a interdifusão no estado sólido, a qual é caracterizada por apresentar velocidades consideravelmente menores do que a sinterização via fase líquida. Já quando a temperatura de queima atinge valores próximos à temperatura de fusão/reação do AS, começa a se formar o líquido (etapa II). No momento em

que este molha a superfície das outras partículas sólidas é induzida a formação de pescoços entre elas, acelerando o processo de sinterização.

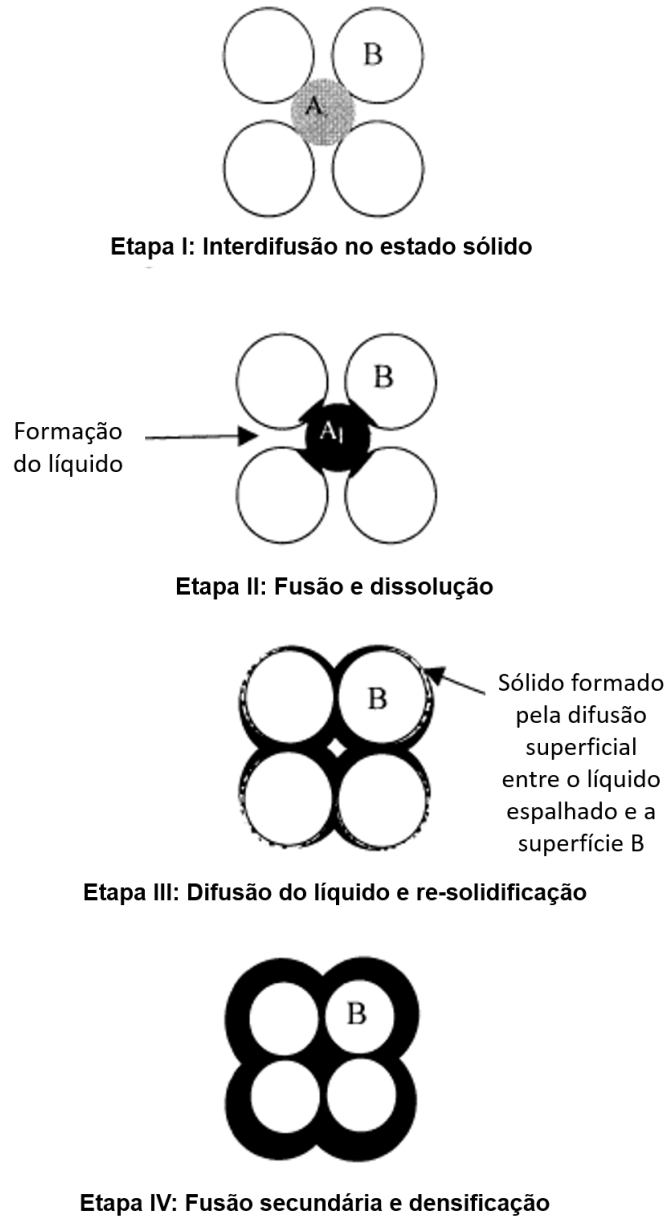


Figura 2.19 Esquematização das etapas do processo de sinterização de uma mistura de pós composta por um aditivo sinterizante (A) com baixo ponto de fusão e um pó de elevado ponto de fusão (B) [42].

Posteriormente, na etapa III, a quantidade de líquido formado já é maior, se espalhando pela superfície das partículas B, e começando o processo de difusão, o qual será responsável pela geração de novas fases sólidas.

Finalmente, na etapa IV, que é uma continuação da etapa III, todo o AS reage com os outros constituintes do refratário, seguido da densificação deste.

Para que esse processo de sinterização seja considerado satisfatório, é necessário que o volume de líquido gerado, assim como a cinética de reação do mesmo com os outros constituintes do concreto (para a formação das novas fases sólidas) sejam controlados (etapa I e III principalmente) [5,13,42]. Caso seja formado muito líquido ou a reação seja muito lenta, podem não ser melhoradas as propriedades termomecânicas do material como esperado.

Com o intuito de promover efetivamente as interações entre o AS e a matriz do concreto, devem ser controladas diferentes variáveis da formulação e do processamento deste. Algumas delas são: natureza do AS, tamanho das partículas (matriz e AS), densidade de empacotamento, taxa de aquecimento e temperatura de sinterização [42]. Diversos pesquisadores [15,17] já avaliaram o efeito de diferentes AS em concretos. Os compostos contendo boro, cloreto de magnésio, zircônia, silicato de zircônio, titânia, alguns fluoretos (de lítio ou de magnésio), entre outros, são os materiais mais utilizados para este propósito.

Braulio *et al.* [17] avaliaram concretos aluminosos espinelizados contendo 2,0%-p de diferentes AS para promover a formação de hexaluminato de cálcio ($\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, CA_6). Os aditivos testados foram: fluoreto de magnésio (MF), titânia (TiO_2), zircônia (ZrO_2) e duas fontes de boro, sendo o borato de magnésio (B1) e o borossilicato de sódio (B2). A Figura 2.20 mostra as microestruturas (obtidas por microscopia eletrônica de varredura, MEV) de todos os concretos estudados, sendo indicadas a morfologia e a localização do CA_6 .

Na Figura 2.20 [17], para a amostra referência (sem AS), o número 1, relativo à localização do CA_6 , só está presente nos contornos de grão das partículas grosseiras ou na matriz do refratário, tendo em ambos casos uma morfologia agulhada. No entanto, nas micrografias contendo B1 e TiO_2 , o aluminato de cálcio estava concentrado em maiores teores nos contornos da alumina tabular, com morfologia equiaxial. Já para o B2 e o ZrO_2 , as agulhas de CA_6 foram formadas principalmente na matriz do concreto e em menor proporção dentro das partículas grosseiras. Finalmente no material contendo MF, o aluminato de cálcio apresentou forma de placas alargadas na matriz do concreto.

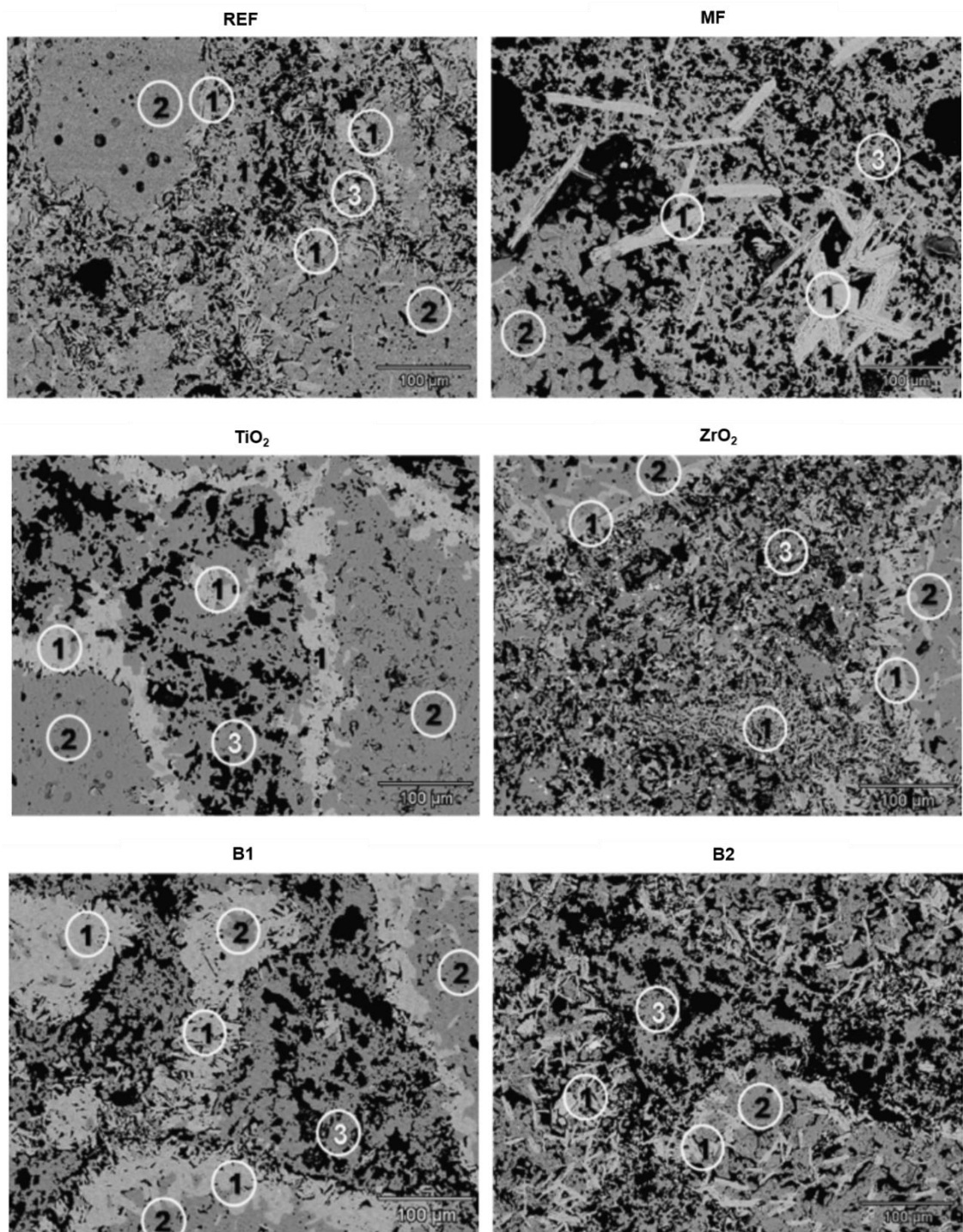


Figura 2.20 MEV de concretos refratários de alumina-magnésia contendo 2,0%-p de diferentes aditivos sinterizantes, após queima a 1500°C/5horas, onde: REF) referência (sem aditivo sinterizante), MF) fluoreto de magnésio, TiO₂) titânia, ZrO₂) zircônia, B1) borato de magnésio) B2) borossilicato de sódio, 1) CA₆, 2) alumina tabular e 3) espinélio de aluminato de magnésio [17].

A partir do exemplo apresentado, pode se observar que embora o teor de AS adicionado pareça pouco em comparação à composição total do refratário, a presença deles gera mudanças significativas nas microestruturas dos concretos. É confirmado que dependendo do aditivo, as taxas de reação serão diferentes, influenciando as propriedades termomecânicas de diversas maneiras [17].

Essa pesquisa foi complementada pela avaliação da resistência à fluência dos concretos contendo tais aditivos (Figura 2.21). Os compostos que melhoraram as propriedades dos concretos refratários foram as fontes de boro e o fluoreto de magnésio, já que estas composições apresentaram menor deformação do que o material de referência. Como descrito anteriormente, os aditivos adicionados que promoveram a formação do CA_6 e mais aceleraram o processo de sinterização foram o B1, B2 e MF.

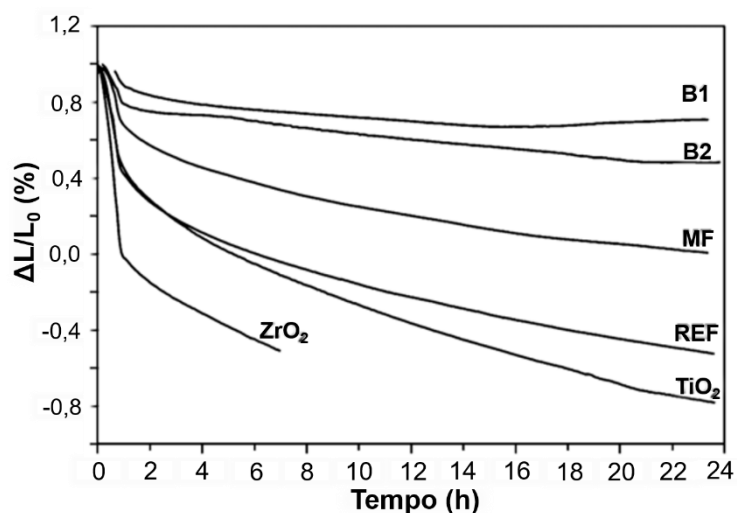


Figura 2.21 Deformação linear em função do tempo a 1450°C e sob uma carga de compressão de 0,2MPa de concretos refratários de alumina-espinelho contendo diferentes aditivos sinterizantes, sendo REF: referência (sem aditivo sinterizante), MF: fluoreto de magnésio, TiO₂: titânia, ZrO₂: zircônia, B1: borato de magnésio e B2: borosilicato de sódio [17].

A conclusão de que as fontes de boro podem ser aditivos sinterizantes promissores em concretos refratários com diferentes naturezas também foi explicitada por outros pesquisadores [3–5,13,17,18,43,44]. Sendo assim, a

seguir apresenta-se a descrição de algumas delas, fazendo com que AS contendo boro fosse de interesse para a pesquisa em desenvolvimento.

2.5.1 Fontes de boro

Há algumas décadas tem se demonstrado grande interesse pelo óxido de boro (B_2O_3) em processos de sinterização com líquidos transientes, já que esse composto possui baixo ponto de fusão (próximo aos $470^\circ C$) [3,45]. Além disso, quando o B_2O_3 reage com a matriz de concretos de alta alumina ocorre a formação de novas fases refratárias (Figura 2.22), tais como boratos de alumina: $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ e o $2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$. Esses dois compostos possuem temperaturas de fusão de 1950 e $1035^\circ C$, respectivamente [13,46]. Douy [47] explicou que o $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ é conhecido por ter ótimas propriedades termomecânicas devido às suas características físicas e óticas serem parecidas com a mulita.

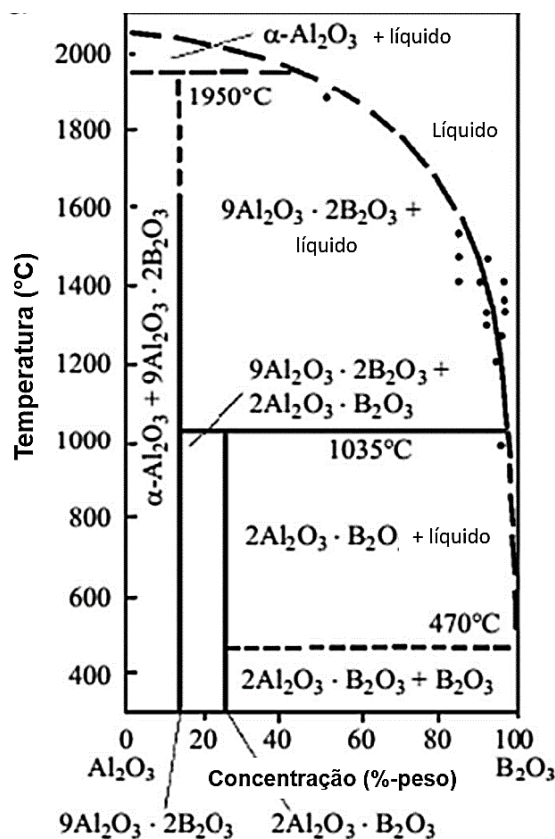


Figura 2.22 Diagrama de fases Al_2O_3 - B_2O_3 reportado por Kim *et al.*[13,45]

No entanto, esses não são os únicos boratos de alumina que podem coexistir durante a sinterização de peças de alumina que contêm boro. O $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ também aparece em faixas de temperatura específicas, como consequência da difusão [46]. O processo de formação destes diversos compostos será descrito sucintamente na sequência, em função da temperatura, sendo esses resultados obtidos da análise por difração de raios X realizada por Chang *et al.* [46]

De acordo com a Figura 2.23, a 700°C houve a aparição do primeiro borato de alumina, o $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{B}_2\text{O}_3$, em composições e alumina-óxido de boro, o qual se manteve presente até 900°C . Para temperaturas superiores ocorreu a dissolução desta fase com a geração de poros nos lugares que eram ocupados por ela. A partir de 800°C também foi possível observar a precipitação de $2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ e $9\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, mas devido a sobreposição dos picos dessas fases tornou-se difícil determinar qual delas apareceu primeiro. Posteriormente, a quantidade de $2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ diminuiu quando aumentada a temperatura, resultando unicamente o $9\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ para temperaturas superiores a 1000°C .

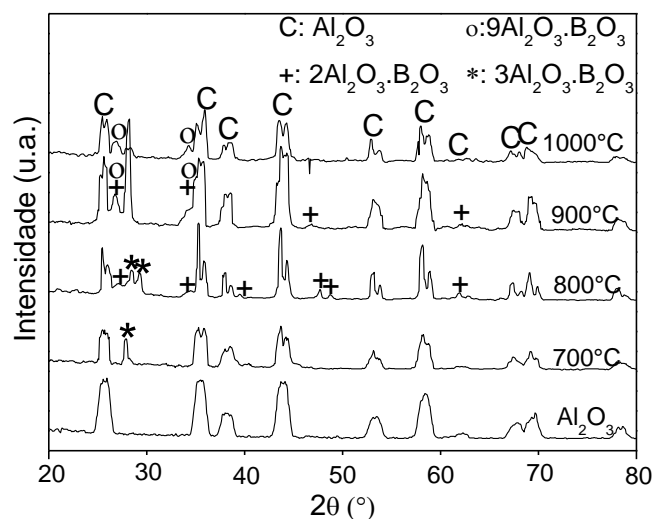


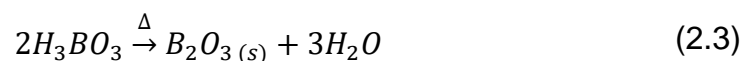
Figura 2.23 Padrões de difração de raios X de superfícies de fratura e de juntas de alumina utilizando B_2O_3 como aditivo sinterizante. Os ensaios foram efetuados na faixa de temperatura de $700\text{-}1000^\circ\text{C}$ utilizando um patamar de 6 horas de tratamento [46].

São diversas as fontes de boro que podem ser utilizadas para promover a formação da fase líquida a partir do B_2O_3 . As mais conhecidas correspondem ao borato de magnésio (BM) e o borosilicato de sódio (BS) [17]. No entanto, o carbeto de boro (B_4C), o ácido bórico (H_3BO_3) e até o mesmo óxido de boro (B_2O_3) poderiam exercer a mesma função [16]. As características principais de tais materiais serão descritas sucintamente a seguir.

2.5.1.1 Óxido de boro (B_2O_3)

O óxido de boro (B_2O_3) é um sólido inodoro e branco que pode ser cristalino (rede hexagonal) ou amorfo. O B_2O_3 amorfo funde à $540^\circ C$ [46] e quanto misturado com Al_2O_3 gera o eutético anteriormente descrito ($490^\circ C$). Esta matéria-prima bastante higroscópica é solúvel em água à temperatura ambiente [48].

Tal óxido pode ser produzido pela fusão do borax com ácido sulfúrico. Neste caso, em temperaturas próximas a $750^\circ C$, o ácido bórico fundido é separado do sulfato de sódio, seguido pela decantação e resfriamento do material [48]. Uma outra forma de fabricação consiste na decomposição térmica do ácido bórico (Equação 2.3).



Entre as aplicações desse material, o seu uso como matéria-prima na produção de diferentes tipos de vidro, revestimentos cerâmicos e esmaltes, e também na produção de outros compostos de boro (por exemplo: carbeto de boro), são as mais comuns [48].

Há algumas décadas o B_2O_3 começou a ser utilizado na indústria de concretos refratários como AS, pelo baixo ponto de fusão que esse material possui, o qual permite a formação de boratos de alumina após sua interação com Al_2O_3 . No entanto, certas considerações têm que ser feitas devido à elevada tendência a hidratação que este possui, já que provavelmente parte da água adicionada para reagir com o ligante do concreto pode ser utilizada pelo aditivo

sinterizante, diminuindo assim a fluidez da mistura. Devido a esses problemas, Braulio *et al.* [15] indicam que a melhor solução é trabalhar diretamente com o ácido bórico (H_3BO_3).

2.5.1.2 Ácido bórico (H_3BO_3)

O ácido bórico (H_3BO_3) é uma matéria-prima que pode se apresentar em forma de cristais transparentes ou pó branco. É pouco solúvel em água fria (4,7%-p a 20°C), mas em água quente a solubilidade aumenta até 19,1%-p a 80,0°C e 27,5%-p a 100°C [48]. Essa matéria-prima pode ser produzida a partir do borax, colemanita ou outros boratos inorgânicos, os quais reagirão com ácido sulfúrico ou clorídrico [48].

A aplicação mais comum desse material é na fabricação de antissépticos. Na área de materiais cerâmicos, é utilizado para fabricar vidros de borosilicato, mas também é empregado para produção de porcelanas ou para preparar outros compostos que incluam boro [48]. Em metais é utilizada para soldagem e/ou brasagem.

No caso da indústria refratária, pode ser utilizado como aditivo sinterizante em concretos, no entanto, este composto é um dos retardadores mais eficientes quando adicionados em concretos que utilizem como sistema ligante o CAC [15,49]. Por isso, não é recomendado o seu uso em composições contendo cimento de aluminato de cálcio se o aumento do tempo de pega não for um efeito desejado.

Quando adicionado como AS, procura-se obter a sua decomposição para formar óxido de boro e conseqüentemente gerar uma fase líquida na microestrutura. A reação de decomposição do H_3BO_3 para formar B_2O_3 ocorre em duas etapas: decomposição iniciada a 80°C (Equação 2.4), seguida pela reação de formação do B_2O_3 (Equação 2.5) que ocorrerá a 171°C [50].





No entanto, algumas limitações são reportadas quando utilizadas essas matérias-primas, devido a possível volatilização do boro em temperaturas superiores aos 1000°C [47].

2.5.1.3 Borosilicato de Sódio (BS)

Ao contrário do óxido de boro e do ácido bórico, o borosilicato de sódio (BS) possui na sua composição química outros óxidos além do B_2O_3 (necessário para seja promovida a formação do líquido transiente). Geralmente os borosilicatos são constituídos majoritariamente pelos óxidos de boro e silício. Sua composição química pode conter também percentuais consideráveis de Na_2O , Al_2O_3 , CaO ou outros álcalis [51]. A maior ou menor presença de um destes componentes será decorrente do seu processo de fabricação.

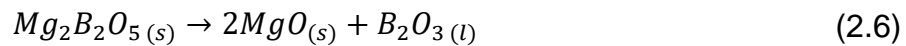
Dentre suas propriedades físico-químicas encontram-se: baixo coeficiente de expansão térmica e a resistência química quando comparados com o vidro comum [51]. Isso faz que a maior aplicação desse material na indústria seja para a fabricação de componentes para cozinha ou para laboratórios.

Em concretos refratários, o BS pode ser utilizado como aditivo sinterizante, pois com as outras matérias-primas descritas, este também formará uma fase líquida, só que a mesma não é decorrente da formação de B_2O_3 (sólido ou líquido). Para composições contendo o BS a formação de líquido será por meio do amolecimento do vidro, o qual acontece entre 700-820°C [52,53].

2.5.1.4 Borato de magnésio (BM)

O borato de magnésio (BM) é um mineral natural que apresenta baixa densidade, alta refração, elevada resistência à corrosão, birrefringência, entre outras propriedades, que são responsáveis do uso multifacetado desse material. Entre as áreas que mais o utilizam estão a indústria cerâmica, materiais semicondutores e detergentes. [54]

Quando adicionado o BM em concretos de alta alumina, em elevadas temperaturas é possível a formação de espinélio ($MgAl_2O_4$), levando geralmente à melhoria das propriedades termomecânicas do refratário [15]. A reação de decomposição para a formação de B_2O_3 é apresentada a seguir, ocorrendo entre 850 e 1000°C [55].



Braulio *et al.* [15] reportam que quando adicionado alguma outra fonte de boro como AS em concretos contendo magnésia, o óxido de boro formado pode competir com as reações entre a magnésia e a matriz do concreto aluminoso, gerando borato de magnésio. Uma forma de impedir esse efeito é adicionando desde o começo o BM à composição, fazendo que este composto esteja disponível para ser utilizado unicamente na geração do espinélio.

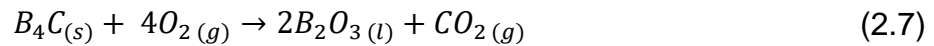
De acordo com o diagrama de equilíbrio de fases MgO- B_2O_3 descrito por Mutluer *et al.* [55] (não apresentado), o borato de magnésia pode ser formado no intervalo de 22,0-64,0%-p de MgO, sendo provável a formação de líquido em temperaturas próximas a 1005°C [15].

2.5.1.5 Carbetto de boro (B_4C)

O carbetto de boro (B_4C) é um cristal negro obtido a partir da redução do ácido bórico em fornos de arco elétrico em temperaturas superiores a 1400°C [50]. Essa matéria-prima é insolúvel em água e em ácido, possui temperatura de fusão de 2350°C e dureza de 9,3 Mohs. Tais propriedades fazem com que as aplicações mais comuns desse material seja em peças cerâmicas de blindagem (por exemplo: coletes a prova de balas), peças abrasivas e reatores nucleares [50]. No entanto, há algumas décadas o seu uso também tem se expandido para a indústria de materiais refratários.

O B_4C pode ser utilizado como aditivo sinterizante ou antioxidante em concretos refratários [16]. Quando adicionado à composição este previne a oxidação do carbono que se encontra na microestrutura, já que ao ser aquecido

em temperaturas próximas aos 700°C e em presença de O₂ o B₄C se oxidará (Equação 2.7 [16]) formando o óxido de boro [16,56]. Esta reação promove a formação de líquido pela fusão do B₂O₃ e fases transientes (decorrente da interação deste óxido com os outros constituintes do material) [56].



2.5.2 Concretos refratários contendo aditivos sinterizantes

Diversas melhorias nas propriedades termomecânicas dos refratários podem ser obtidas utilizando aditivos sinterizantes (AS), dependendo da quantidade e do tipo de componente utilizado. A análise *in situ* da evolução do módulo elástico em função da temperatura em concretos refratários é um dos métodos mais simples para avaliar o efeito da presença do AS, já que é possível identificar a temperatura que ocorre o começo da sinterização, além das principais transformações microestruturais. A Figura 2.24 apresenta os módulos elásticos em função da temperatura de concretos de alta alumina contendo distintos ligantes [cimento de aluminato de cálcio (CAC) e um ligante coloidal (LC)], com ou sem uma fonte de boro (AS). Para as composições contendo AS, também se indica a o comportamento dessa amostra submetida a um segundo ciclo térmico.

De acordo com Braulio *et al.* [6] na evolução do módulo elástico do primeiro ciclo dos concretos refratários de alta alumina contendo CAC (Figura 2.24a) apresentam-se variações de E no início do ensaio devido a decomposição dos hidratos em temperaturas menores que 400°C. Posteriormente para o concreto contendo CAC sem AS não ocorrem mudanças do E nas etapas posteriores adicionais do aquecimento e durante o resfriamento, indicando assim que não ocorreu densificação. O mesmo não acontece quando o AS é incorporado à formulação, pois para CAC+AS o processo de sinterização do concreto começou próximo aos 600°C, continuando até os 900°C (aumento de E). Aliás, posteriormente é apresentada uma queda no módulo elástico para temperaturas superiores aos 900°C pela formação de líquido na microestrutura

do refratário, o que deteriorou as propriedades a quente do mesmo. Uma vez começado o resfriamento, o módulo elástico novamente aumentou, atingindo valores superiores aos iniciais, sendo isto consequência do incremento da viscosidade do líquido formado e das transformações de fases induzidas em altas temperaturas.

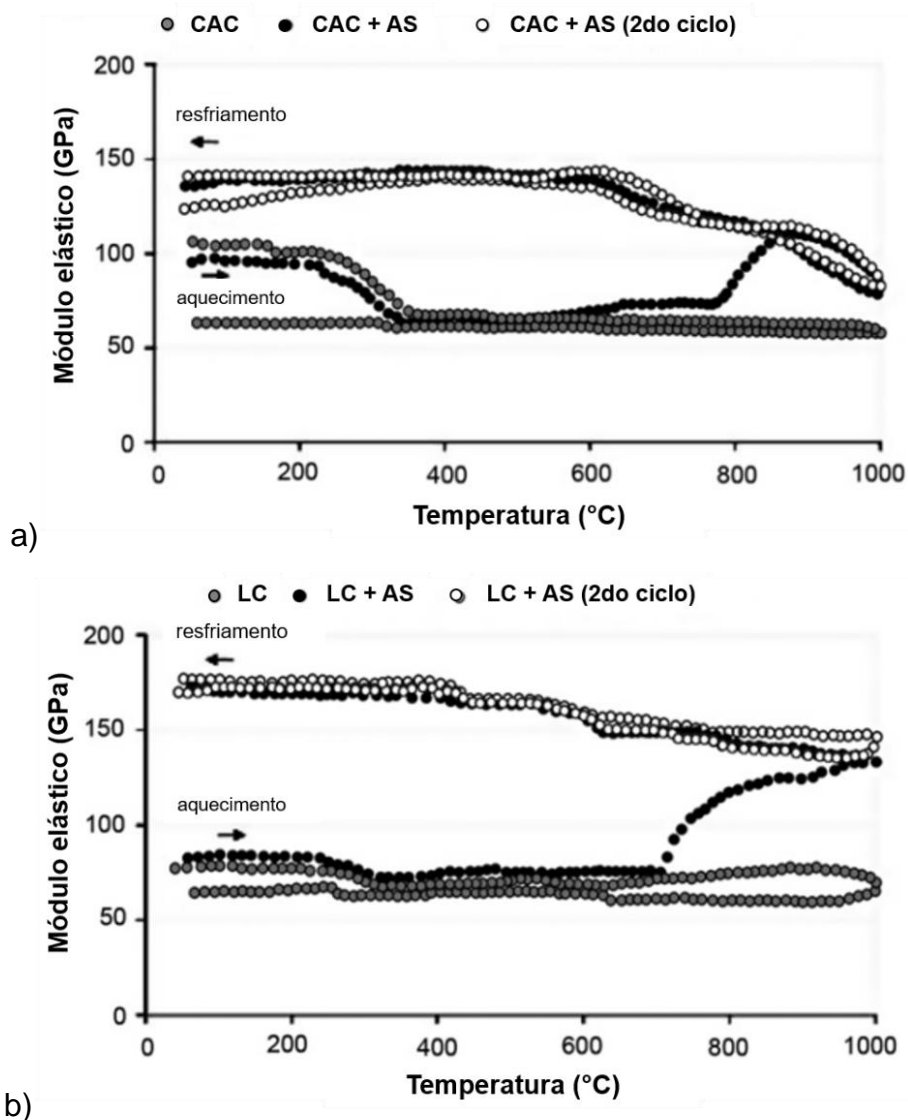


Figura 2.24 Medição *in situ* do módulo elástico até 1000°C (durante o aquecimento, sem patamar seguido do resfriamento) de concretos refratários de alta alumina contendo 4,0%-p de sólidos de: a) CAC e, b) ligante coloidal (LC), em ambos casos sem e com 2,0%-p de aditivo sinterizante (AS) [6]. Para os concretos contendo AS o segundo ciclo também foi avaliado.

Esses autores [6] também explicam que o segundo ciclo da evolução do módulo elástico da amostra CAC+AS não difere muito daquela que foi descrita no primeiro ciclo da mesma. No entanto, ocorre uma diminuição das propriedades do refratário quando resfriado abaixo de 500°C, possivelmente pela geração e/ou propagação de microtrincas no material.

Comparando estes resultados com aqueles da Figura 2.24b, o módulo elástico inicial é menor que aqueles do refratário contendo CAC. No entanto, o decaimento dos concretos contendo LC (até 300°C) é menos acentuado devido à menor quantidade de $\text{Al}(\text{OH})_3$ que decompõe e inexistência de fases hidratadas [6]. Posteriormente, quando continuado o aquecimento, para a composição LC (sem aditivo sinterizante) houve um incremento mínimo no módulo elástico até 900°C, não sendo o mesmo comportamento apresentado em LC+AS, onde, a partir de 700°C, o valor de E aumenta drasticamente até o final do aquecimento. Esse aumento indica que a geração de líquido não diminui a resistência mecânica a quente do refratário. Avaliando o resfriamento, o comportamento não difere muito do descrito para as composições contendo CAC como sistema ligante, mas os valores de módulo elástico a 30°C do LC superam por aproximadamente 30 GPa aqueles do ligante hidráulico. Quanto ao segundo ciclo da amostra LC+AS, este apresenta o mesmo comportamento que o primeiro, sem detrimento na microestrutura do material, já que o módulo elástico não diminui quando resfriado [6].

Para confirmar a presença de líquidos transientes que geram efetivamente novas fases refratárias, Braulio *et al.* [6] realizaram medições do módulo de ruptura a quente (MRQ) dos concretos pré-queimados nas temperaturas em que seriam realizados os testes (800-1400°C). Os resultados são apresentados na Figura 2.25.

Em sintonia com a Figura 2.24, a reduzida densificação dos concretos contendo LC ou CAC sem os aditivos sinterizantes, resultou em baixos módulos de ruptura a quente para temperaturas inferiores a 1000°C. No entanto, na Figura 2.25, também é apresentado o incremento no módulo de ruptura acima dessa temperatura para a composição contendo CAC devido à formação dos aluminatos de cálcio ($\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$), responsáveis pela melhoria

das propriedades termomecânicas de concretos contendo esse ligante. Isso permite concluir que a composição CAC só deve ser utilizada após ser queimada em temperaturas superiores a 1000°C [7].

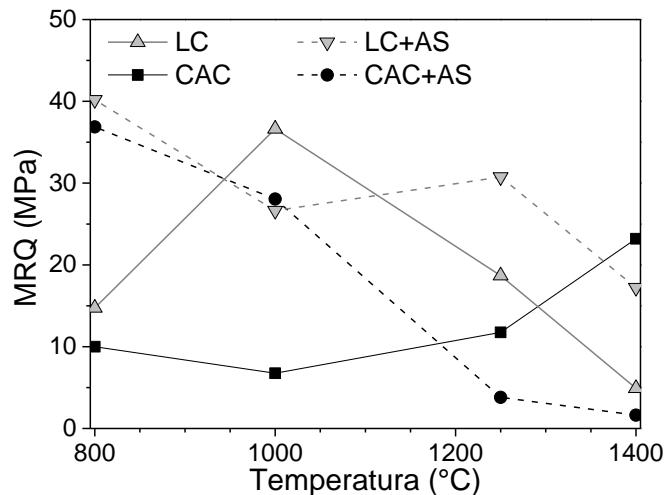


Figura 2.25 Módulo de ruptura a quente (MRQ, temperaturas de ensaio: 800, 1000, 1200 e 1400°C) para concretos contendo 4,0%-p de cimento de aluminato de cálcio (CAC) ou um ligante coloidal (LC), com e sem a presença de 2,0%-p de um aditivo sinterizante (AS). [6]

As composições contendo AS têm um comportamento do módulo de ruptura em função da temperatura distinto em comparação com os sistemas de referência. Como ressaltado na Figura 2.24a, a composição contendo CAC+AS apresentou uma densificação antecipada, o que foi também observado nos testes de módulo de ruptura a quente entre 800-1000°C, reportando valores de até 30 GPa superiores quando comparado com o CAC [6]. No entanto, posteriormente, quando queimadas estas amostras em temperaturas superiores houve uma queda no módulo de ruptura a quente pela excessiva formação de líquido na microestrutura.

Para a composição contendo LC o módulo de ruptura a quente foi elevado até 1000°C, mas posteriormente identificou-se uma queda considerável do mesmo até 1400°C. Por sua vez, a composição LC+AS apresentou valores do módulo de ruptura a quente estáveis na faixa de temperatura avaliada, sendo assim este material poderia ser utilizado em condições de serviço distintas,

atendendo à petroquímica e à siderurgia [6]. Acredita-se que essa melhora no módulo de ruptura a quente foi consequência da formação de fases transientes.

Sem dúvida, quando aditivos sinterizantes cuidadosamente selecionados são adicionados em refratários, gerarão fases transientes que poderão contribuir para as propriedades do material [5]. A Figura 2.26 compara os resultados obtidos para a composição contendo o ligante coloidal e o aditivo sinterizante (LC+AS) com produtos industriais utilizados em unidades de craqueamento catalítico fluido (Ref-FCC) ou em calcinadores (Ref-Calcinador) nas temperaturas de serviço de 800 e 1250°C, respectivamente.

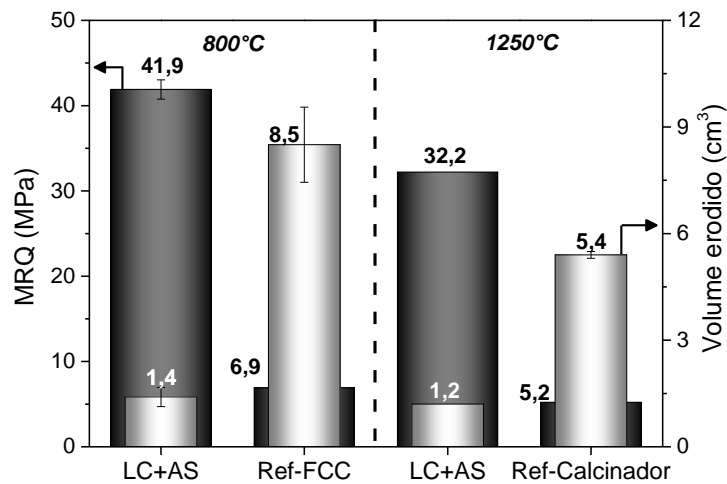


Figura 2.26 Módulo de ruptura a quente (MRQ) e volume erodido nas temperaturas de 800 e 1250°C de concretos: ligados com suspensões coloidais e aditivo sinterizante (LC+AS) e, refratários utilizados em unidades de craqueamento fluido catalítico (Ref-FCC) ou em calcinadores da indústria do alumínio (Ref-Calcinador). [6]

O concreto LC+AS supera os resultados das Ref-FCC e Ref-Calcinador, tanto no módulo de ruptura a quente como na resistência à erosão. Isto indica que a mistura desse ligante com o aditivo sinterizante pode ser uma inovação que despertaria o interesse da petroquímica e as empresas de alumínio. Braulio *et al.* [6], explicam que caso este seja utilizado na indústria, poderia aumentar o tempo de vida do equipamento e reduzir a sua manutenção.

Luz *et al.* [5] também avaliaram o efeito da adição de uma fonte de boro como AS em concretos com CAC. Foram testadas a referência (TA, sem a fonte de boro) e outras composições contendo três teores do AS (1,0; 1,5 e 2,0%-p). A Tabela 2.5 mostra a composição química de cada um deles. Além disso, na Figura 2.27 são apresentados os resultados dos módulos elásticos em função da temperatura para as amostras após secagem (110°C/24h) durante três ciclos de aquecimento/resfriamento (até 1400°C, sem patamar) consecutivos e para a amostra pré-queimada antes das análises (1400°C/5h).

Tabela 2.5 Composição química geral dos concretos aluminosos contendo cimento de aluminato de cálcio como sistema ligante. [46]

Matéria-prima	Composição (%-p)			
	TA	TA-1,0AS	TA-1,5AS	TA-2,0AS
Alumina tabular ($d \leq 6\text{mm}$)	79	77	77	77
Aluminas reativas	17	18	17,5	17
CAC	4	4	4	4
AS (equivalente de B_2O_3)	-	1,0 (2,5)	1,5 (3,8)	2 (5,1)

No primeiro ciclo (Figura 2.27a) a amostra TA não apresentou mudanças nos valores de E em função o ciclo de aquecimento, só indicando um decaimento inicial pela decomposição dos hidratos (entre 200-400°C). Durante o resfriamento, não ocorrem transformações microestruturais importantes no refratário visto que o valor de E se mantém constante. Isto é confirmado com os ciclos térmicos seguintes realizados na mesma amostra (Figura 2.27b, c e d), onde o valor do módulo elástico não aumenta.

Esse comportamento não é o mesmo quando adicionado o AS ao refratário em estudo (em qualquer das porcentagens da pesquisa) já que no primeiro ciclo, além da queda no módulo elástico pela decomposição dos hidratos, ocorre um incremento dele durante o aquecimento (entre 600°C e 900°C) e no começo do resfriamento. Quando o E é avaliado em temperaturas superiores a 900°C (Figura 2.27a) é observada a redução desta propriedade nas amostras devido à presença de muito líquido na microestrutura. Aliás, uma vez

que é iniciado o resfriamento, a viscosidade do líquido aumenta, assim como o valor da propriedade avaliada. Comparando-se as diferentes curvas E vs. T das composições contendo AS, os melhores resultados foram obtidos para aqueles com TA-1,0SA, atingindo valores de 160 GPa aproximadamente.

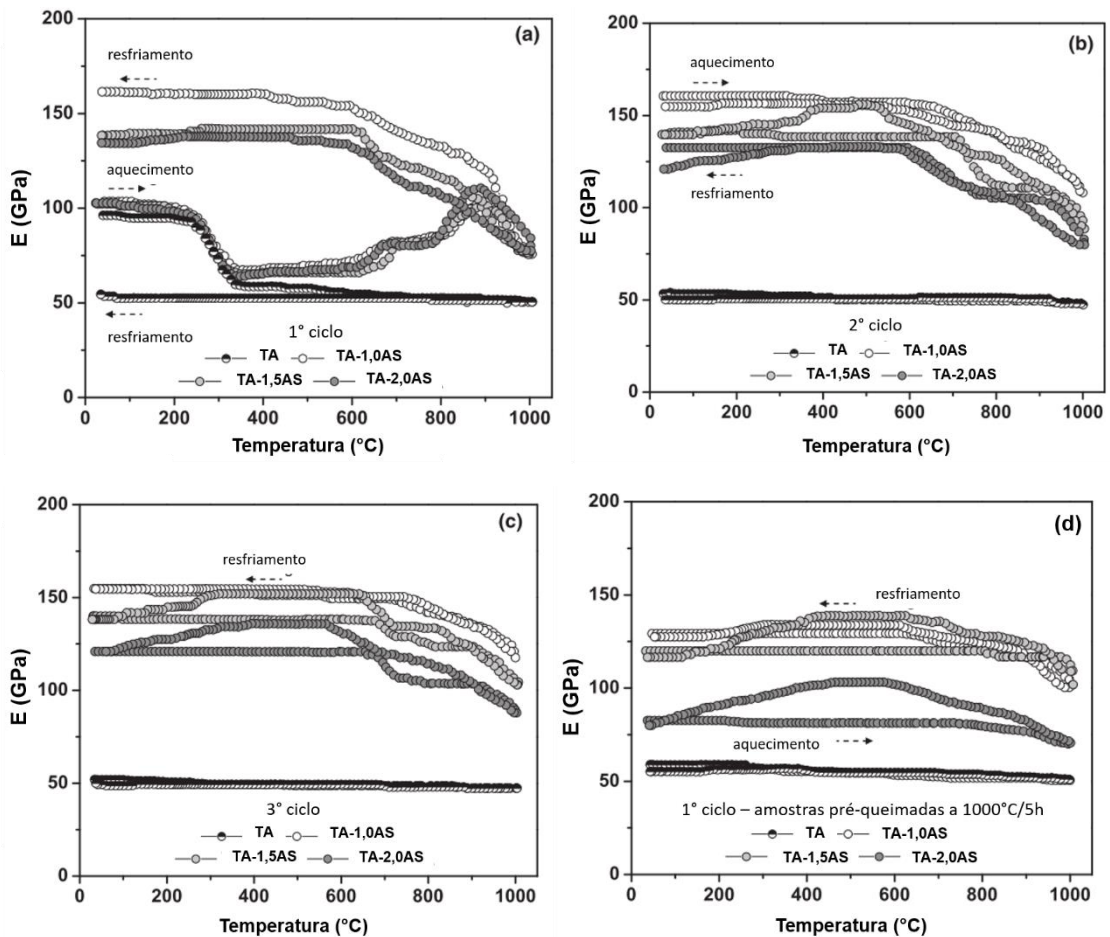


Figura 2.27 Módulo elástico *in situ* em função da temperatura para concretos de alta alumina (TA) com diferentes teores de aditivo sinterizante (AS) sendo, a) primeiro, b) segundo, e c) terceiro ciclo de aquecimento-resfriamento de uma amostra após secagem (110°C/24h). A Figura d) corresponde ao mesmo ciclo térmico para a amostra pré-queimada (1000°C/5h) [5].

Analisando o segundo e terceiro ciclos das composições contendo os diversos teores de AS (Figura 2.27b e c), assim como o das amostras pré-queimadas (Figura 2.27d), nota-se que as quedas de E não são tão marcantes para temperaturas superiores, sendo indicativo de que a matriz do concreto

reagiu efetivamente com AS para formar novas fases refratárias. Para confirmar essa teoria, Luz *et al.* [5] fizeram análises de difração de raios X das amostras avaliadas. Os resultados são apresentados na Tabela 2.6.

Tabela 2.6 Quantificação pelo método de Rietveld da evolução das fases de concretos de alta alumina contendo diferentes porcentagens da fonte de boro (1,0; 1,5 e 2,0%-p) sendo queimados em diferentes temperaturas (600, 800, 1000 e 1200°C/5h) [5].

Concreto	Fases	Temperatura (°C)			
		600	800	1000	1200
TA-1,0AS	α -Al ₂ O ₃	99,0	92,1	90,2	89,5
	CA ₂	1,0	1,1	-	-
	2Al ₂ O ₃ .B ₂ O ₃	-	4,1	-	-
	9Al ₂ O ₃ .B ₂ O ₃	-	-	7,1	7,8
	Al ₂ O ₃ .CaO.B ₂ O ₃	-	1,7	2,7	2,7
TA-1,5AS	α -Al ₂ O ₃	97,5	84,8	82,1	82,1
	CA ₂	2,5	1,0	-	-
	2Al ₂ O ₃ .B ₂ O ₃	-	7,3	-	-
	9Al ₂ O ₃ .B ₂ O ₃	-	3,1	16,4	16,0
	Al ₂ O ₃ .CaO.B ₂ O ₃	-	3,8	1,5	1,9
TA-2,0AS	α -Al ₂ O ₃	97,9	86,7	75,2	80,0
	CA ₂	2,1	1,0	-	-
	2Al ₂ O ₃ .B ₂ O ₃	-	5,6	-	-
	9Al ₂ O ₃ .B ₂ O ₃	-	3,0	22,9	16,9
	Al ₂ O ₃ .CaO.B ₂ O ₃	-	3,7	1,9	2,3

Com a análise de DRX é possível confirmar a hipótese da existência de novas fases refratárias na composição química do concreto após este ser submetido ao tratamento térmico. Para 600°C são detectados o coríndon e o aluminato de cálcio derivado do ligante, não sendo perceptíveis teores de fases que contenham boro. Quando aumentada a temperatura a 800°C, formam-se os boratos de alumina (2Al₂O₃.B₂O₃ e 9Al₂O₃.B₂O₃) e um boroaluminato de cálcio (CaO.Al₂O₃.B₂O₃) na microestrutura, sendo eles consequência das reações entre

a matriz, o ligante e o AS. Acredita-se que a presença delas será a causa do incremento do módulo elástico quando os concretos são aquecidos [5].

A queda de E com o aumento da temperatura deve-se à geração de líquido pela fusão do $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (aproximadamente a 1030°C) [5], sendo essa conclusão estabelecida pela comparação da Tabela 2.6 e a Figura 2.27. Na Tabela 2.6, tal borato não é quantificado pelo método de Ritveld para temperaturas superiores a 800°C , já que a fase é dissolvida enquanto promove a formação do $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$. Além disso, é possível inferir que quanto maior o teor de aditivo sinterizante utilizado, mais afetada será a rigidez do material, já que os módulos elásticos para as composições queimadas seguem uma ordem decrescente de valores: TA-1,0AS > TA-1,5AS > TA-2,0AS > TA.

Devido à formação dessas novas fases, quando os concretos são resfriados, ocorre fadiga térmica, tal como indicado na evolução dos ciclos térmico para cada uma das amostras contendo o aditivo sinterizante. Esse decaimento no módulo elástico é maior quando o corpo de prova é submetido a mais ciclos térmicos. Luz *et al.* [5] explicam que este fenômeno é resultado da diferença entre os coeficientes de expansão térmica das novas fases ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ e $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$) e dos componentes originais da composição, os quais levam à geração de tensões e microtrincas na peça refratária. Esse resultado permite ressaltar a importância da correta seleção da quantidade de aditivo que deve ser adicionada para evitar efeitos contrários aos desejados.

A resistência mecânica avaliada em diferentes temperaturas de queima (Figura 2.28) é uma outra propriedade que pode fornecer informação sobre o efeito dos aditivos sinterizantes quando adicionados em concretos refratários.

O maior valor de resistência mecânica à quente (Figura 2.28) é obtido na temperatura de 800°C para a amostra contendo 1,5 e 2,0%-p da fonte de boro. Embora todos os concretos contendo AS superam o resultado obtido para o concreto referência (na faixa de temperatura de 600 até 1000°C), é muito importante a correta seleção da porcentagem de AS que será adicionada para garantir as melhores propriedades do refratário. Especialmente nesse estudo [5], concretos contendo teores menores que 1,5%-p de AS, a resistência mecânica

a 800°C é menor porque nessa temperatura a quantidade de líquido gerado não é suficiente para promover a formação de boratos de alumina [5]. No entanto, para temperaturas superiores a 800°C, a composição contendo a maior porcentagem da fonte de boro (2,0%-p AS) apresenta um decaimento considerável na resistência quando comparada com as de 1,5 e 1,0%-p AS, pela excessiva formação de líquido. Em temperaturas próximas a 1200°C, sem levar em consideração o teor de AS adicionado na composição, a fusão das fases geradas pela interação do boro com a matriz do concreto prejudica consideravelmente o desempenho do refratário, resultando em pior resistência mecânica do que a referência (TA).

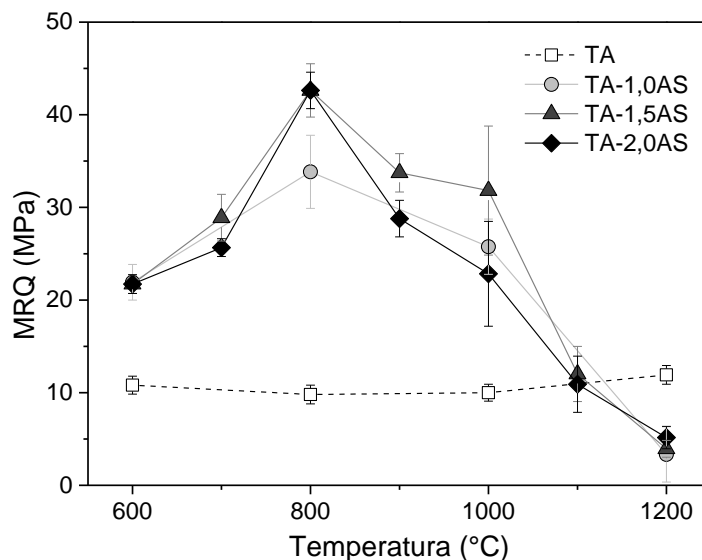


Figura 2.28 Imagem adaptada da resistência mecânica à quente (MRQ) de concretos de alta alumina ligados com CAC que incluem diferentes porcentagens (0; 1,0; 1,5 e 2,0%-p) uma fonte de boro dentro da composição química. As amostras foram pré-queimadas a 600, 800, 1000 e 1200°C/5h. [5]

Como conclusão geral, a avaliação de fontes de boro como aditivos sinterizantes resulta de interesse quando utilizadas em concretos refratários, pois se adicionados corretamente podem ser obtidas melhoras nas propriedades termomecânicas. Caracterizações de composições de alta alumina contendo ligantes baseados em alumina (por exemplo: alumina hidratável) seriam a melhor

opção para estudar o efeito dos AS, pois permitiria discernir entre os teores e as naturezas dos distintos AS. Além disso, uma vez que exista maior conhecimento do efeito desses materiais, extrapolações para outros sistemas refratários poderiam ser feitas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Matérias-primas

As matérias-primas utilizadas neste trabalho são apresentadas na Tabela 3.1. Os concretos foram formulados com aluminas tabulares e reativas de diferentes faixas granulométricas, microsílca e cimento de aluminato de cálcio (CAC). Foram testados cinco aditivos sinterizantes (AS) como possíveis geradores de líquidos e fases transientes nos concretos refratários: óxido de boro (B_2O_3), ácido bórico (H_3BO_3), borosilicato de sódio (BS), borato de magnésio (BM) e carbeto de boro (B_4C). Além disso, três matérias-primas foram avaliadas como ligantes, sendo elas a: alumina hidratável [Alphabond 300, (AB)], aluminas coloidais [W640 ZX (AC40) e W450 ZX (AC50)] ou um novo material constituído pela mistura de alumina e microsílca [SioxX[®]-Zero, (SZ)].

3.2 Concretos refratários contendo aditivos sinterizantes

3.2.1 Formulação de Concretos Refratários Contendo Diferentes Tipos e Teores de Aditivos Sinterizantes

Para avaliar os aditivos sinterizantes foram preparados concretos com alto teor de alumina (Tabela 3.2.), formulado segundo o modelo de Alfred [24], utilizando um coeficiente de empacotamento (q) igual a 0,21, favorecendo assim a condição de auto-escoante como técnica de moldagem das peças. A formulação dos concretos foi realizada utilizando um software desenvolvido pela parceria entre GEMM/DEMa/UFSCar e Alcoa Alumínios S.A. (PSDesigner). Nesta primeira etapa escolheu-se utilizar a alumina hidratável (AB, 2,0%-p) como ligante das composições (TAB) avaliadas; variando a natureza e o teor dos AS, com o intuito de avaliar quais deles poderiam ser promissores como formadores de líquidos e de fases transientes. A quantidade de dispersante (FS60) utilizada nessas composições correspondeu a 0,2%-p.

Tabela 3.1 Matérias-primas empregadas na formulação dos concretos refratários contendo um aditivo sinterizante.

Matérias-primas	Especificações	Fornecedores
Alumina Tabular	6 mm – 3 mm	Almatis (EUA)
	3 mm – 1 mm	
	1 mm – 0,5 mm	
	0,6 mm – 0,2 mm	
	0,2 mm – 0,0 mm	
	< 45µm	
Alumina Reativa	CL370C CT 3000 SG	Almatis (EUA)
Alumina Hidratável	Alphabond 300 (AB)	Almatis (EUA)
Alumina Coloidal	W640 ZX (AC40) W450 ZX (AC50)	Evonik (Alemanha)
SioxX [®] -Zero (SZ)	-	Elkem Materials (Noruega)
Microsílica	971-U	Elkem Materials (Noruega)
Cimento de Aluminato de Cálcio	Secar [®] 71	Kerneos (França)
Óxido de boro (B ₂ O ₃)	-	Magnesita Refratários (Brasil)
Ácido bórico (H ₃ BO ₃)	-	Synth (Brasil)
Borosilicato de sódio (BS)	-	Ferro Enamel (Brasil)
Borato de magnésio (BM)	-	Magnesita Refratários (Brasil)
Carbeto de boro (B ₄ C)	-	China Brasilis (China)
Dispersante	Castament [®] FS60	BASF (Alemanha)

Tabela 3.2 Composição dos concretos refratários para avaliar o efeito dos aditivos sinterizantes, utilizando como ligante o AB.

Matérias-primas	Teor nas composições (%-p)			
	TAB	TAB + 0,5%AS	TAB + 1,0%AS	TAB + 2,0%AS
Alumina tabular *	84,0	84,0	84,0	84,0
Alumina reativa	14,0	13,5	13,0	12,0
AB	2,0	2,0	2,0	2,0
AS	-	0,5	1,0	2,0

* Faixa granulométricas usadas (6 mm a < 45µm).

Para as avaliações iniciais de concretos contendo as fontes de boro como aditivo sinterizante (Tabela 3.2), escolheu-se a alumina hidratável (AB) como ligante com o intuito de utilizar uma matéria-prima que permitisse promover a formação de mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) ou espinélio (MgAl_2O_4) em concretos de alta alumina a partir da adição de MgO e/ou SiO_2 . Esse efeito também pode ser produzido quando utilizado o CAC como ligante, pois quando adicionados os dois óxidos mencionados são geradas fases com baixo ponto de fusão que prejudicam as propriedades termomecânicas do refratário [8,9].

Após o estudo do efeito das fontes de boro nos concretos de alta alumina ligados com AB (Tabela 3.2), investigou-se a influência do AS promissor (B_4C) quando adicionado em concretos contendo ligantes de outras naturezas. Nesse sentido, a Tabela 3.3 mostra as formulações dos concretos de alta alumina ligados com a mistura de duas aluminas coloidais (AC40 e AC50, TAB) ou alumina hidratável (AB), contendo ou não 0,5%-p B_4C .

Por outro lado, a Tabela 3.4 apresenta as formulações de concretos de alta alumina ligados com alumina hidratável (AB) e/ou SioxX[®]-Zero (SZ). O efeito da adição dessas matérias-primas foi avaliado individualmente (TAB ou TSZ) ou em conjunto (TABSZ), contendo ou não 1,0%-p de B_4C .

Tabela 3.3 Composições dos concretos refratários ligados com AB ou com a mistura da AC40 e AC50, contendo ou não 0,5%-p de B₄C.

Matéria-prima	Teor nas composições (%-p)			
	TAB	TAB + 0,5% B ₄ C	TAC	TAC + 0,5% B ₄ C
Alumina tabular	84,0	84,0	80,6	80,6
Aluminas reativa	14,0	13,5	18,9	18,4
Secar 71	-	-	0,5	0,5
B₄C	-	0,5	-	0,5
AB	2,0	2,0	-	-
AC40 (teor de água)	-	-	2,5 (1,5)	2,5 (1,5)
AC50 (teor de água)	-	-	6,0 (3,0)	6,0 (3,0)
FS60	0,2	0,2	-	-

Tabela 3.4 Composição dos concretos refratários utilizando como ligante o AB, SZ ou a mistura deles, ABSZ, contendo ou não 1,0%-p de B₄C.

Matérias-primas	Teor nas composições (%-p)					
	TAB	TAB + 1,0% B ₄ C	TSZ	TSZ + 1,0% B ₄ C	TABSZ	TABSZ + 1,0% B ₄ C
Alumina tabular	84,5	84,5	84,5	84,5	84,5	84,5
Alumina reativa	9,0	8,0	9,0	8,0	9,0	8,0
MS 971-U	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Secar [®] 71	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
AB	4,0	4,0	0,0	0,0	2,0	2,0
SZ	0,0	0,0	4,0	4,0	2,0	2,0
B₄C	-	1,0	-	1,0	-	1,0
FS60	2,0	2,0	-	-	-	-

3.2.2 Processamento das Composições de Concretos Refratários

Os constituintes sólidos dos concretos foram misturados a seco, e posteriormente a úmido utilizando um reômetro desenvolvido especialmente para processamento de materiais refratários. A água necessária para o processamento foi adicionada em três etapas para garantir a correta homogeneização da mistura. A preparação foi realizada com uma rotação inicial de 45 rpm e posteriormente aumentada a 55 rpm e mantida até obter um material homogêneo. Para caracterizar o concreto, avaliou-se a fluidez ou preencheram-se os moldes (sob leve vibração) que lhes dariam a forma final dos corpos de prova para cada um dos testes que seriam ser realizados.

3.2.2.1 Fluidez livre e vibrada dos concretos

Para quantificar o comportamento reológico dos materiais foram avaliadas a fluidez livre ou vibrada das composições conforme a norma ASTM C1446-11. O concreto misturado foi acomodado num molde cônico, sendo este preenchido até a altura máxima. Imediatamente foi retirado o molde verticalmente para possibilitar o escoamento do concreto durante 60 segundos. Após alcançado o intervalo de tempo, foram feitas três medições do diâmetro de abertura do mesmo para determinar o espalhamento percentual médio. A equação utilizada para quantificar a fluidez é apresentada abaixo:

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

onde, D_{esp} é o diâmetro médio do espalhamento (mm) e D_{inf} é o diâmetro inferior do molde cônico que mede 100 mm.

Para a obtenção da fluidez vibrada, após a retirada do molde cônico e da medida de fluidez livre, o concreto foi colocado sob vibração por 60 segundos sob uma frequência de 66 Hz, realizando após esse intervalo de tempo a medição do espalhamento (equação 3.1).

3.2.2.2 Cura e secagem das amostras

Após o preenchimento dos moldes com o concreto previamente processados, as amostras preparadas foram curadas e secas garantindo-se o enrijecimento das mesmas sob condições ótimas para a obtenção das melhores propriedades físico-químicas. Durante a cura os moldes foram colocados numa estufa a 50°C por 24 horas (sem controle da umidade do ambiente). Após este tempo, os corpos de prova foram desmoldados e mantidos a 110°C por mais 24 horas. Depois destas 48 horas as amostras foram resfriadas ao ar.

3.2.2.3 Queima das amostras

Em princípio todas as amostras foram pré-queimadas a 600°C com uma taxa de aquecimento a 1°C/min e com patamar de 5 horas na temperatura máxima. Para a pré-queima foi utilizada uma mufla EDG 3000 (EDG Equipments, Brasil). As amostras foram queimadas a 815, 1000, 1100, 1200 ou 1400°C, com taxas de aquecimento de 2°C/min, tendo novamente um patamar de 5 horas nas temperaturas máximas escolhidas. Para o processo de queima em maiores temperaturas foram utilizados dois equipamentos: queimas entre 600-1000°C, mufla EDG 3000, e acima de 1000°C, forno Lindberg (Lindberg Blue, Thermo Fisher Scientific Inc., EUA).

3.3 Técnicas de caracterização

As técnicas utilizadas na caracterização das matérias-primas e dos concretos são apresentadas a seguir.

3.3.1 Distribuição de tamanho de partículas

As distribuições de tamanhos de partículas (DTP) dos AS e da alumina reativa CL370C foram obtidas por meio de difração de *laser*, associada à teoria de Mie [57]. Para isso, prepararam-se suspensões dessas matérias-primas em

álcool etílico absoluto (PA, 99,5% vol., Synth) porque algumas delas eram solúveis em água (B_2O_3 e H_3BO_3). Na análise utilizou-se o equipamento LA-930 (Horiba Scientific, Japão), realizando-se 5 medidas por amostra e o valor médio calculado foi o reportado nos resultados.

3.3.2 Densidade real e área superficial

A densidade real e a área superficial foram determinadas para os AS e para a alumina reativa CL370C. Para quantificar a densidade real utilizou-se a técnica de picnometria a hélio com o equipamento AccuPyc 1330 V2.01 (Micromeritics, EUA). Quanto à área superficial, utilizou-se a técnica de adsorção de nitrogênio e aplicação da teoria de Brunnauer, Emmett e Teller (BET) [58], com o equipamento ASAP 2020 V3.02 H (Micromeritics, USA). O resultado apresentado da densidade real corresponde com o valor médio calculado de 5 medidas por amostra e para a área superficial foi realizada uma única medição.

3.3.3 Medições ultrassônicas

As medições ultrassônicas permitem determinar a velocidade de enrijecimento em função do tempo das matrizes dos concretos. Essa técnica está fundamentada no princípio de que a velocidade de propagação de uma onda ultrassônica é mais rápida em materiais sólidos do que em pastas ou líquidos [59]. O incremento da velocidade está correlacionado com o final da trabalhabilidade dos concretos refratários. Nesse sentido, avaliou-se a matriz do concreto (composta pelas matérias-primas com diâmetro de partícula inferior a $45 \mu\text{m}$) quando curada a 25°C por 24 horas, utilizando-se o equipamento IP-8 e o software UltraTestLab V3 (UltraTest, Alemanha).

3.3.4 Resistência mecânica à frio (flexão em 3 pontos)

Com o uso desta técnica quantificou-se a resistência mecânica dos concretos a temperatura ambiente, seguindo os padrões estabelecidos na norma

ASTM C133-97. Este ensaio foi realizado a temperatura ambiente em amostras de dimensões de 150 x 25 x 25 mm³, utilizando um equipamento de ensaios mecânicos universal, MTS (MTS Systems, Modelo 810, USA), com uma taxa de carregamento de 12,9 N/s. O valor da carga obtida foi substituído na seguinte equação:

$$\sigma_R = \frac{3}{2} \left(\frac{P_{max} \cdot L}{b - h^2} \right) \quad (3.2)$$

onde, P_{max} é a carga de ruptura do material (N), L é a distância entre os apoios (125 mm), b e h são a largura e a altura do corpo de prova (mm), respectivamente e σ_R é a resistência mecânica à flexão a frio do material (MPa).

Cinco amostras foram testadas para cada composição e condição estudada, sendo os resultados reportados por meio da média e do desvio padrão da amostra.

3.3.5 Resistência mecânica à flexão à quente (flexão em 3 pontos)

Esta técnica tem os mesmos fundamentos que a flexão em 3 pontos a frio, descrita no item 3.3.4, porém os ensaios são efetuados em alta temperatura. No caso dos materiais refratários esta propriedade deve ser avaliada pelo fato de se utilizar condições similares àquelas encontradas em serviço. A norma utilizada foi a ASTM C583-15. Os corpos de prova tinham dimensões de 150 x 25 x 25 mm³, sendo previamente queimados nas mesmas temperaturas que estes foram ensaiados. O equipamento de flexão a três pontos utilizado foi o modelo HBST 422 (Netzsch, Alemanha). As condições de operação foram: taxa de carregamento de 12,5 N/s e a temperatura do teste variou em função das condições que se desejava avaliar (500-1450°C).

Cinco amostras foram testadas para cada composição e condição estudada, sendo os resultados reportados por meio da média e do desvio padrão dos resultados obtidos.

3.3.6 Porosidade aparente

Adicionalmente foram realizadas medidas da porosidade aparente (PA) das amostras. Esse teste realizou-se seguindo o método de imersão baseado no princípio de Arquimedes, descrito na norma ASTM C830-00, utilizando querosene como líquido de imersão para as amostras analisadas após secagem (110°C/14h) e água para as amostras analisadas após queima (600, 815, 1000, 1100, 1200 ou 1400°C por 5 horas). Nesta técnica, a quantidade de poros abertos foi medida indiretamente pela equação 3.3, utilizando como resultado final a média de 5 amostras de cada composição nas condições definidas.

$$PA (\%) = \left(\frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \right) \times 100 \quad (3.3)$$

onde, P_u é o peso úmido da amostra, P_s é o peso seco e P_i , é o peso imerso.

3.3.7 Módulo elástico por ressonância de barras / Choque térmico

Com este método estudou-se o comportamento do módulo elástico dos concretos contendo diferentes aditivos sinterizantes e ligantes com o aumento da temperatura e também quando os refratários eram submetidos a ciclos térmicos. Foi utilizada a norma ASTM C1198-91, para medida do módulo elástico de amostras com dimensões de 150 x 25 x 25 mm³. O equipamento utilizado foi o ScanElastic 02 (ATCP Engenharia Física, Brasil) acoplado, no primeiro caso, a um forno. O método se fundamenta na excitação da amostra e na detecção do seu espectro de vibração através de transdutores piezoelétricos [60]. A equação de Pickett (equação 3.4) descreve a relação matemática utilizada para obter os valores de E.

Para a avaliação do módulo elástico em função da temperatura foram realizadas múltiplas medições quando a amostra foi aquecida a uma taxa de 2°C/min desde a temperatura ambiente até 1400°C, assim como durante o resfriamento até 30°C. As condições iniciais da amostra foram alteradas, sendo usado corpos de prova secos (110°C/24 horas) ou já queimados (1400°C/5h).

$$E = 0,9465 \frac{mf_f^2}{b} \times \frac{L^3}{t^3} \times T_1 \quad (3.4)$$

onde, E é o módulo de Young (Pa), m a massa (g), b a largura (mm), L o comprimento (mm), t a espessura (mm), f_f a frequência fundamental da barra em flexão (Hz), e T_1 o fator de correção para o modo de flexão fundamental.

Por outro lado, quando o objetivo foi avaliar o dano gerado nos materiais devido a solicitações por choque térmico, a quantificação da queda do módulo elástico foi realizada a temperatura ambiente (30°C) em amostras previamente queimadas a 815°C/5 horas ou 1400°C/5 horas. O ensaio do choque térmico foi realizado seguindo os parâmetros indicados na norma ASTM C1171-15. As amostras foram aquecidas numa mufla (EDG 3000, EDF Equipamentos, Brasil) até 815 ou 1025°C, e resfriadas bruscamente a temperatura ambiente, com intervalos de 15 minutos. O procedimento foi repetido até completar 9 ou 10 ciclos, onde, a cada 3 ou 2 ciclos, respectivamente, foi medido o módulo elástico das peças.

3.3.8 Análise termogravimétrica

Com a análise termogravimétrica estudou-se a perda de massa em função da temperatura a uma taxa de aquecimento constante. Os dados coletados com esse teste forneceram duas informações, sendo a primeira relativa as reações que envolvem perda ou ganho de massa que ocorrem no concreto quando este é submetido à secagem (com taxas de aquecimento relativamente baixas), ou, a segunda em relação à probabilidade de explosão quando este foi aquecido rapidamente.

Realizou-se estes dois tipos de testes com corpos de prova cilíndricos (h , $d = 50\text{mm}$) e úmidos (imediatamente após cura, 50°C/24 horas). O equipamento utilizado consistiu numa balança eletrônica ($400,000 \pm 0,002$ g) acoplada a uma mufla (EDG 3000, EDF Equipamentos, Brasil).

Para analisar o processo de secagem das amostras, os corpos foram aquecidos desde a temperatura ambiente (30°C) até 800°C, com uma taxa de aquecimento de 5°C/min. Registrou-se a temperatura e a perda de massa das

mesmas durante todo o processo. Nos testes de explosão o aquecimento ocorreu a 20°C/min, partindo desde a temperatura ambiente até 800°C. As relações matemáticas que permitiram determinar quantitativamente as perdas de massa são as seguintes:

$$W(\%) = \left(\frac{M_0 - M}{M_0 - M_f} \right) \times 100 \quad (3.5)$$

$$DTG (\%/min) = \frac{d}{dt} \left(\frac{M_0 - M}{M_0 - M_f} \right) \quad (3.6)$$

onde, M_0 é a massa inicial (g), M_f é a massa final (g), M é a massa instantânea para um tempo específico (g), W é a perda de massa (%), e DTG é a taxa na qual a perda de massa ocorre (%/min).

3.3.9 Simulação Termodinâmica

Foram realizadas simulações termodinâmicas que permitiram quantitativa e qualitativamente prever as possíveis fases que se formariam na matriz dos concretos refratários (fração formada por matérias-primas com $d < 45\mu\text{m}$) quando adicionadas as porcentagens das fontes de boro após atingir o equilíbrio termodinâmico. Tais procedimentos foram realizados com o programa FactSage® [versão 6.4, Thermofact/CRCT (Montreal) e GTT-Technologies (Aachen), módulo Equilib e os bancos de dados FToxid e Fact], o qual permitiu obter informações sobre as fases formadas, suas proporções e composições em função da temperatura (desde 200 até 1600°C). [61]

3.3.10 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X permitiu identificar qualitativamente as fases que constituem os diferentes concretos. Amostras representativas dos refratários foram selecionadas e moídas num moinho revestido com carbetto de tungstênio

modelo AMP1-M (Comercial AMEF LTDA, Brasil). Posteriormente, os pós obtidos foram analisados no difractômetro Brucker, modelo D8 Focus, com radiação de Cu ($K\alpha = 1,540598 \text{ \AA}$), filtrada em filtro de níquel, operando com 45mA e 40mV. A faixa de 2θ avaliada variou de 4 a 80° , com a varredura do goniômetro de $0,02^\circ$ e intervalo de medida igual a dois segundos.

Para a identificação das fases presentes nos difratogramas foi utilizado o software EVA (Diffrac.Suite, Bruker, 2009), comparando assim os resultados obtidos com o banco de dados mais recente do *International Centre for Diffraction Data* (ICDD). A quantificação das fases cristalinas existentes no material foi realizada utilizando o método de Rietveld, com o programa TOPAS (Brucker).

3.3.11 Resistência à erosão a frio

O ensaio de erosão consiste em avaliar a resistência ao impacto/contato com partículas sólidas e rígidas, simulando condições agressivas que são observadas durante aplicação. No teste foram avaliadas amostras de dimensões $115 \times 115 \times 25 \text{ mm}^3$ quando em contato com um fluxo constante de partículas de carbetto de silício, orientado a 90° com respeito ao bloco refratário. O equipamento utilizado foi o erosímetro para refratários (Solotest Ltda, Brasil).

O resultado obtido nessa análise correspondeu ao volume erodido (cm^3), calculado pela equação 3.7.

$$\Delta V = \frac{M_i - M_f}{M_{ea}} \quad (3.7)$$

onde, M_i é a massa inicial (g), M_f é a massa final das amostras depois da erosão (g), M_{ea} é a massa específica aparente do corpo de prova (g/cm^3) e, ΔV é o volume erodido após o ensaio (cm^3).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização dos aditivos sinterizantes

Antes de avaliar o efeito dos aditivos sinterizantes (AS) nos concretos refratários, efetuaram-se ensaios complementares e buscas de informações em fichas técnicas para se definir as propriedades físico-químicas destes. Embora todas as matérias-primas em questão sejam fontes de boro, elas possuem composições químicas, distribuições de tamanhos de partículas, densidades e áreas superficiais distintas.

4.1.1 Composição química dos AS

A Tabela 4.1 mostra as composições químicas (contida nas fichas técnicas) dos aditivos sinterizantes dessa pesquisa. Nota-se que o teor de B_2O_3 de cada uma das fontes de boro selecionadas é distinto, sendo tal informação importante para poder prever as possíveis reações que podem ocorrer a partir da decomposição ou reação destas com outros constituintes do refratário.

Tabela 4.1 Composição química das fontes de boro.

Componente	Teor nas composições (%-p)				
	B_2O_3	H_3BO_3	BS	BM	B_4C
B_2O_3	99,0	-	5,4	50,0	-
H_3BO_3	-	99,0	-	-	-
Al_2O_3	-	-	3,7	-	-
SiO_2	-	-	80,5	-	-
Na_2O	-	-	8,0	-	-
MgO	-	-	-	50,0	-
B_4C	-	-	-	-	100,0
Outros compostos	0,1	0,1	2,4	-	-

A partir do conhecimento das reações químicas que permitem a fusão ou formação do B_2O_3 na microestrutura dos concretos refratários (descritas na seção 2.5.1), foram calculados os teores de óxido de boro teoricamente presentes nos concretos contendo cada um dos aditivos sinterizantes em estudo para as três porcentagens avaliadas. A Tabela 4.2 mostra os resultados desses cálculos.

Tabela 4.2 Teor de B_2O_3 existente na composição dos concretos contendo 0,5; 1,0 ou 2,0%-p dos diferentes aditivos sinterizantes.

Aditivo sinterizante	Teor de B_2O_3 nas composições (%-p)		
	0,5%-p AS	1,0%-p AS	2,0%-p AS
B_2O_3	0,50	1,00	2,00
H_3BO_3	0,28	0,56	1,13
BM	0,25	0,50	1,00
B_4C	1,26	2,52	5,04

Observa-se que o teor de B_2O_3 gerado em cada caso é bastante distinto. Por esta razão, neste trabalho só foi comparada a porcentagem de adição dos AS, sem levar em consideração inicialmente o teor de B_2O_3 gerado porque para igualar a quantidade de óxido de boro formado nas diversas composições avaliadas iriam ser necessárias quantidades muito elevadas de uns e muito reduzidas para outros aditivos. Conseqüentemente, isto poderia alterar significativamente a distribuição granulométrica e o fator de empacotamento dos concretos.

Quanto ao borossilicato de sódio, considerações ainda devem ser realizadas, pois ao contrário das outras matérias-primas avaliadas nessa pesquisa, esse aditivo não vai se decompor ou reagir para formar B_2O_3 . Neste caso, a diminuição da temperatura de sinterização de concretos contendo BS ocorrerá por meio do amolecimento deste vidro, o que acontece entre 700-820°C [52,53]. Uma vez diminuída a viscosidade deste material, o mesmo atua como uma fase líquida na microestrutura.

4.1.2 Caracterização das propriedades físicas dos AS

A distribuição de tamanhos de partículas (DTP) foi obtida por meio da técnica de sedigrafia. Além disso, a densidade real e a área superficial dos materiais foram obtidas a partir de ensaios de picnometria por hélio e por adsorção de nitrogênio líquido (BET), respectivamente.

A Figura 4.1 apresenta a distribuição granulométrica discreta e acumulada dos AS em estudo. Nessa figura também são incluídas as distribuições de tamanhos de partículas da alumina reativa CL370C, sendo esta a matéria-prima que foi parcialmente substituída pelas fontes de boro nas composições refratárias.

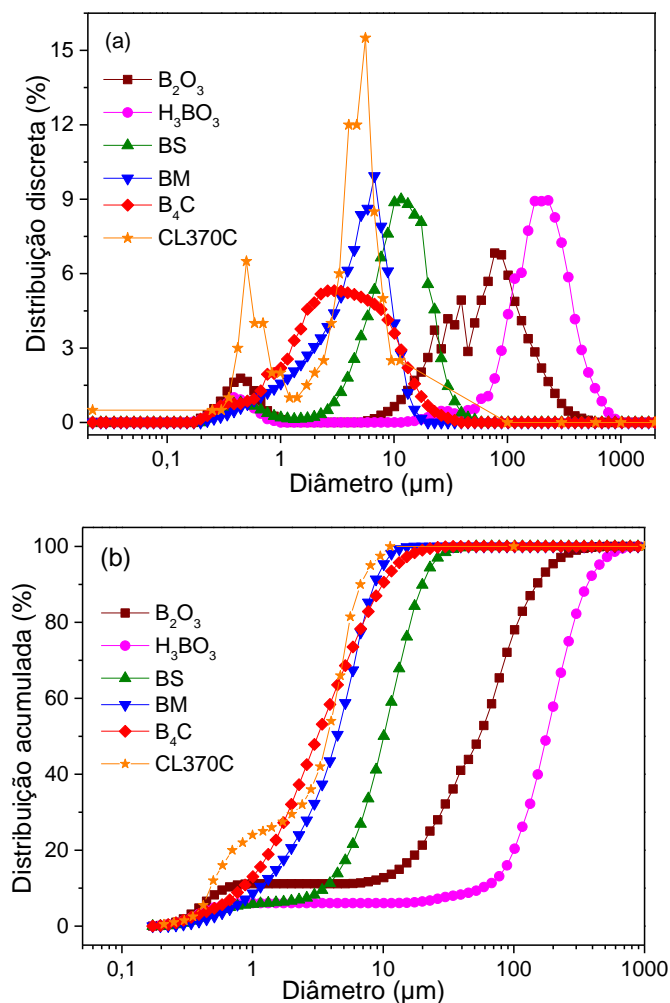


Figura 4.1 Distribuição de tamanho de partículas (a) discreta e (b) acumulada das fontes de boro e da alumina reativa CL370C.

De acordo com a Figura 4.1, entre as matérias-primas analisadas, o H_3BO_3 possui uma distribuição granulométrica mais grosseira e o B_4C é o mais fino. Além disso, partindo do fato que essas matérias-primas substituiriam parcialmente a alumina CL370C em todas as composições de concretos dessa pesquisa, de acordo com a DTP, os que são mais similares com a alumina reativa são o BM e o B_4C . Complementando a caracterização físico-química, a Tabela 4.3 contém a densidade real e área superficial dos diferentes aditivos sinterizantes estudados nessa pesquisa.

Tabela 4.3 Propriedades físicas das fontes de boro e da alumina CL370C [62].

Propriedade física	B_2O_3	H_3BO_3	BS	BM	B_4C	CL370C
Densidade real (g/cm^3)	1,99	1,52	2,66	3,17	2,70	-
Área superficial (m^2/g)	2,80	0,18	1,39	1,91	4,92	3,00

Conforme as propriedades físicas dos concretos, a reatividade desses materiais varia muito de um aditivo sinterizante para o outro. O B_4C , além de ser a matéria-prima mais fina, também é a que possui maior área superficial. Por outro lado, o B_2O_3 , o segundo AS mais grosseiro, possui também área superficial elevada. Isso permite inferir que a superfície das partículas do B_2O_3 é rugosa.

4.2 Caracterização de concretos de alta alumina ligados com AB contendo fontes de boro como aditivos sinterizantes

Como o intuito dessa pesquisa era avaliar refratários sinterizados com líquidos transientes, em princípio era necessário conhecer o efeito que poderiam gerar possíveis fontes de boro como formadores de fases líquidas na microestrutura de concretos refratários. Neste sentido, foram formulados concretos de alta alumina (TA) segundo o modelo de Alfred ($q=0,21$) favorecendo a condição de auto-escoamento (Tabela 3.2) [24] no processamento de tais materiais quando utilizado 4,8%-p de água destilada. A alumina reativa CL370 foi substituída parcialmente por diferentes porcentagens

(0,0; 0,5; 1,0 e 2,0%-p) dos cinco aditivos sinterizantes em estudo: B_2O_3 , H_3BO_3 , BS, BM e B_4C . A seguir são mostrados os efeitos da adição dessas matérias-primas.

4.1 Reologia dos concretos

A Figura 4.2 apresenta a fluidez livre das composições contendo 0,0; 0,5; 1,0 ou 2,0%-p dos AS estudados (formulação da Tabela 3.2).

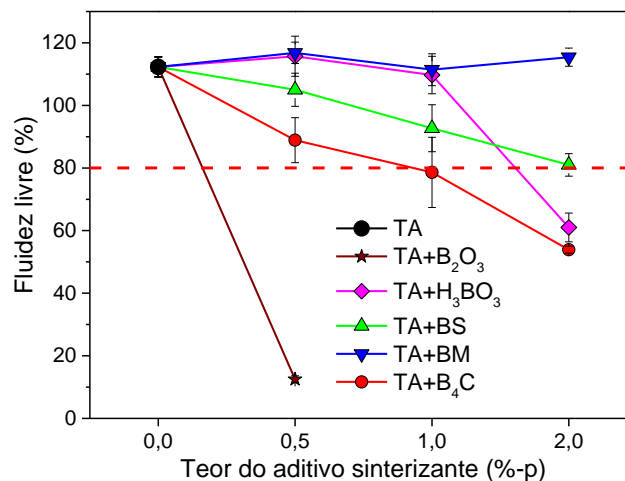


Figura 4.2 Fluidez livre de concretos de alta alumina contendo 2,0%-p de alumina hidratável como ligante e percentagens (0,0; 0,5; 1,0 e 2,0%-p) de cinco fontes de boro [óxido de boro (B_2O_3), ácido bórico (H_3BO_3), borossilicato de sódio (BS), borato de magnésio (BM) e carbeto de boro (B_4C)] como aditivos sinterizantes.

De acordo com os resultados da Figura 4.2, os concretos contendo a máxima porcentagem dos AS (2,0%-p) apresentaram a maior queda da fluidez livre (com exceção do BM). Para as composições contendo B_2O_3 e H_3BO_3 a diminuição pode ser relativa às reações destes AS com a água [15,48], as quais fazem com que o teor do líquido disponível para lubrificar as partículas seja menor [63,64]. Por exemplo, o B_2O_3 ao estabelecer contato com a água é hidratado, formando H_3BO_3 *in situ* (equação 4.1) [48,65,66].



Além disso, por ser o B_2O_3 uma matéria-prima com elevada área superficial (Tabela 4.3), maior será a quantidade de água requerida para molhar estas partículas e promover a fluidez livre da mistura quando comparado com o H_3BO_3 . Nota-se que na Figura 4.2 somente foi apresentada a fluidez livre da composição contendo 0,5%-p de óxido de boro, pois os demais concretos contendo este aditivo não apresentaram espalhamento durante estes ensaios. Apesar deste AS atuar como formador de fase líquida na microestrutura de refratários durante o aquecimento pelo seu baixo ponto de fusão (próximo aos 470°C [13]), a partir dos testes de fluidez verificou-se que não é viável a sua adição direta nos concretos, pois prejudica o seu comportamento reológico.

Tal como descrito anteriormente, de acordo com a distribuição dos tamanhos de partículas dos concretos, estes deveriam ser auto-escoantes. No entanto, como observado na Figura 4.2, algumas das composições não atingiram o valor mínimo de fluidez livre para se obter tal característica (fluidez superior à linha pontilhada), sendo, portanto, descartadas algumas das composições das análises posteriores. Dentre elas encontram-se: todas as composições contendo B_2O_3 (0,5; 1,0 e 2,0%-p) e aquelas com 2,0%-p de H_3BO_3 ou de B_4C . Para a mistura contendo o teor máximo de B_4C , acredita-se que a diminuição da FL está relacionada com a elevada área superficial do AS, que demandaria mais água para ser recoberta na sua totalidade. Esse efeito foi mais evidente quando aumentadas as percentagens do B_4C .

4.2 Propriedades físico-químicas dos concretos

Após ter avaliado a fluidez livre dos concretos, efetuou-se também a caracterização físico-química destes materiais para se estudar o efeito dos aditivos quando comparados com a composição referência (TA, sem aditivo sinterizante). A seguir são apresentados os resultados para diferentes propriedades dos refratários e das matrizes destes ($d < 45 \mu\text{m}$).

A Figura 4.3 mostra a resistência mecânica à frio e porosidade aparente das amostras após secagem (110°C/24h).

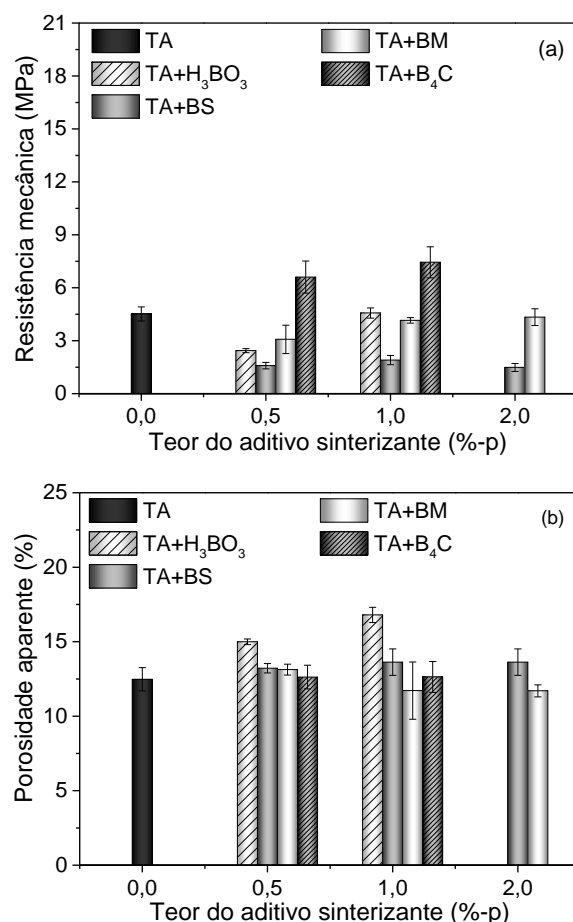


Figura 4.3 (a) Resistência mecânica e (b) porosidade aparente após cura (50°C/24h) e secagem (110°C/24h) de concretos de alta alumina contendo ou não diferentes teores (0,0; 0,5; 1,0 e 2,0%-p) de fontes de boro como aditivos sinterizantes [ácido bórico (H₃BO₃), borosilicato de sódio (BS), borato de magnésio (BM) e carbeto de boro (B₄C)]. As siglas TA correspondem à composição referência.

As duas propriedades avaliadas não mostraram diferenças consideráveis quando comparadas a de referência (TA, sem AS) e aquelas incluindo as fontes de boro. Para o concreto contendo H₃BO₃, acredita-se que a menor resistência mecânica à verde pode estar associada à elevada porosidade das amostras. Por outro lado, para composições contendo B₄C é atribuída a diferença na

resistência mecânica à melhoria em pequena escala do empacotamento do concreto. Tal afirmação está baseada na substituição parcial do CL370C pelo B_4C , sendo este último uma matéria-prima com elevada dureza e com uma distribuição de partículas mais ampla e fina do que a alumina reativa (Figura 4.1a). Confirmou-se a melhoria do empacotamento com o resultado igual ou um pouco menor da porosidade aparente do TA+ B_4C quando comparado à referência.

Com o intuito de entender o efeito da adição dos AS no processo de sinterização e nas propriedades à quente desses concretos, avaliou-se a evolução do módulo elástico *in situ* em função da temperatura durante o aquecimento e o resfriamento dos refratários ($25^{\circ}C-1400^{\circ}C-25^{\circ}C$). A Figura 4.4 mostra os resultados obtidos para as amostras previamente secas a $110^{\circ}C/24h$. Cada gráfico corresponde com a composição contendo um único aditivo sinterizante nas diferentes porcentagens estudadas: 0,0; 0,5; 1,0 e 2,0%-p. Para os concretos contendo 2,0%-p de H_3BO_3 e B_4C não são mostrados os seus resultados de E x Temperatura devido à baixa fluidez livre destas composições descrita anteriormente.

Na Figura 4.4, entre 100 e $400^{\circ}C$, é evidenciada uma diminuição no módulo elástico devido à decomposição dos hidratos [principalmente fases géis, e o $Al(OH)_3$] que são gerados da interação da alumina hidratável com a água [11,30]. No caso das composições contendo B_4C como mineralizador tal queda não é apresentada. Acredita-se que a sensibilidade de tal técnica possa ser uma das explicações para tal fato, pois esse AS não deve interagir com a água nem apresentar reações físico-químicas nessa faixa de temperatura.

Após a decomposição dos hidratos houve o decaimento do módulo elástico até o ponto onde ocorreu o início da sinterização (indicada pelo incremento de E durante o aquecimento do concreto). Para a referência (TA), o início da formação de ligações cerâmica na microestrutura começa próximo aos $1000^{\circ}C$. No entanto, para as composições contendo AS o início deste processo foi antecipado, começando entre 650 e $950^{\circ}C$. Neste sentido, este ensaio permitiu confirmar o efeito positivo das fontes de boro como formadores de fase líquida que aceleram a difusão dos constituintes do refratário, e

consequentemente facilitam o processo de densificação da microestrutura em temperaturas intermediárias. A diferença da temperatura na qual se inicia a sinterização é dependente da reação responsável pela formação da fase líquida no material (formação/fusão do B_2O_3 ou amolecimento do BS). Por exemplo, as composições contendo ácido bórico apresentaram início da sinterização próximo aos $700^\circ C$ (Figura 4.4a). Já no caso de concretos contendo borato de magnésio, o processo é mais demorado, começando próximo aos $950^\circ C$. Isto é decorrente de que a formação do B_2O_3 a partir do H_3BO_3 ocorre próximo aos $171^\circ C$ e para o BM a reação pode iniciar próximos aos $850^\circ C$ [18,50].

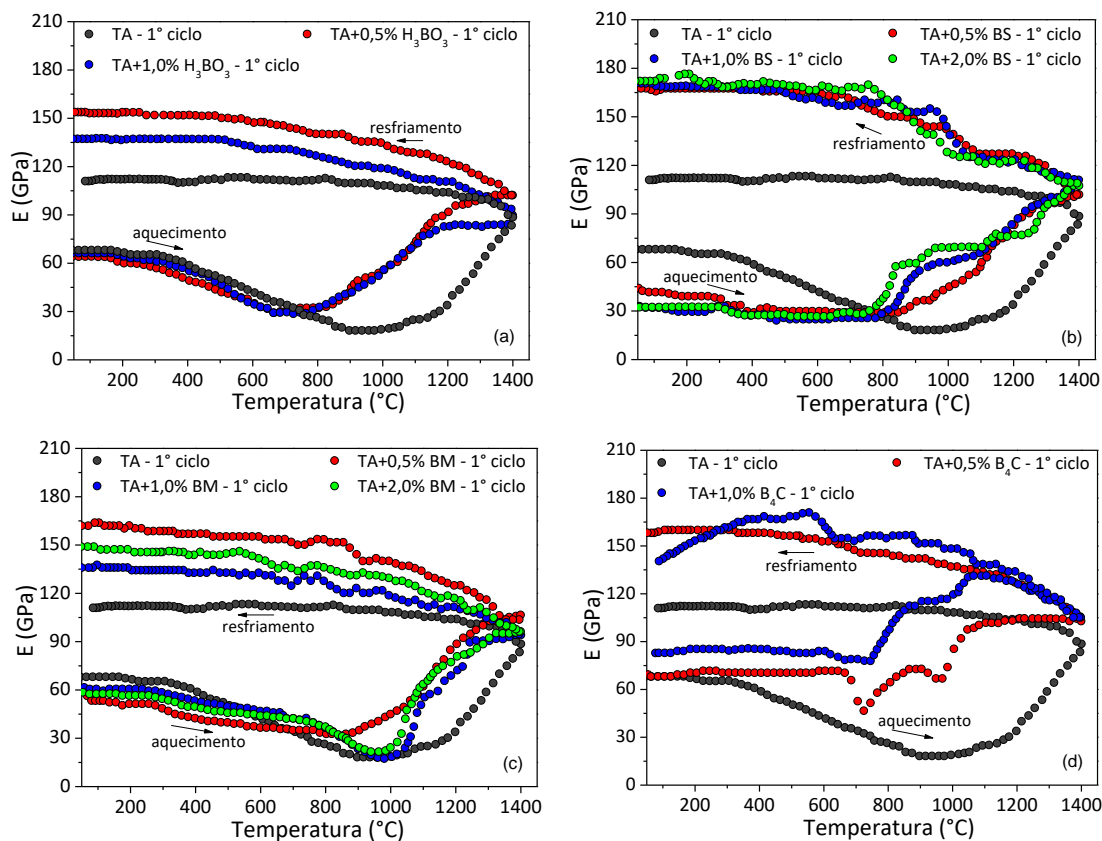


Figura 4.4 Medição do módulo elástico *in situ* dos concretos refratários contendo aditivos sinterizantes (0,0-2,0%-p): (a) H_3BO_3 , (b) BS, (c) BM e (d) B_4C . Todas as amostras foram curadas ($50^\circ C/24h$) e secas ($110^\circ C/24h$) antes das medições.

Uma vez começada a sinterização, todas as composições (exceto aquelas contendo B_4C) apresentaram um incremento contínuo de E até a temperatura

máxima de queima. Para aqueles concretos contendo B_4C , verificaram-se duas variações do módulo elástico em função da temperatura: aproximadamente entre 750 e 950°C e entre 950 e 1400°C. De acordo com a literatura [16], a oxidação do B_4C ocorre em temperaturas próximas aos 600°C, inferindo-se que provavelmente a 750°C já iniciou-se o processo de sinterização do concreto. Com o intuito de confirmar a temperatura de oxidação do B_4C realizaram-se análises termogravimétricas dos concretos após cura (50°C/24h), pois a partir da reação do B_4C e o O_2 da atmosfera haveria o aumento da massa durante a sua secagem. Os resultados obtidos em tais ensaios apresentam-se na Figura 4.5.

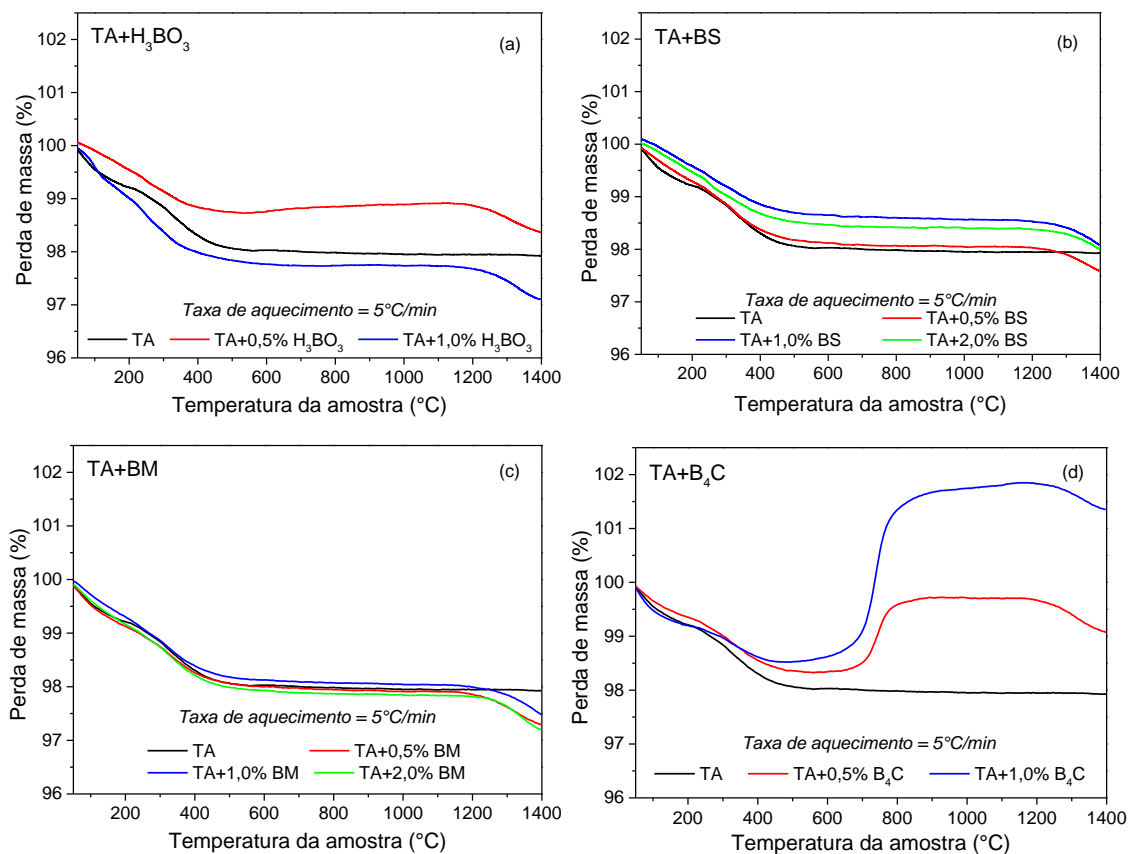
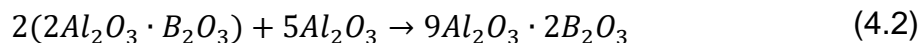


Figura 4.5 Perda de massa em função da temperatura dos concretos refratários contendo aditivos sinterizantes (0,0-2,0%-p): (a) H_3BO_3 , (b) BS, (c) BM e (d) B_4C . Todas as amostras foram curadas a 50°C por 24h antes das análises.

De acordo com a Figura 4.5d, é confirmada a oxidação do B₄C na mesma temperatura onde é iniciado o incremento de E em função da temperatura na Figura 4.4d. A magnitude da oxidação foi proporcional ao ganho de massa, formando maiores teores de B₂O₃ nas seguintes composições: TA+1,0% B₄C > TA+0,5% B₄C > TA (referência). Esse incremento de massa não ocorreu nas outras composições contendo diferentes fontes de boro (Figura 4.5a, b e c).

Com respeito ao segundo decaimento do módulo elástico x temperatura, próximo aos 950°C na Figura 4.4d, acredita-se que tal comportamento está associado à formação excessiva de líquido devido o amolecimento do 2Al₂O₃.B₂O₃ (decorrente das interações entre a alumina e o B₂O₃, Equação 4.2 [67]) o qual deverá ser parcialmente consumido posteriormente para formar o 9Al₂O₃.2B₂O₃, borato de alumínio estável em temperaturas maiores [42,67,68]. Quando completada essa transformação, notou-se o incremento de E até a temperatura máxima de queima. Em nenhum dos casos (Figura 4.4) observou-se detrimento nas propriedades do concreto (queda do módulo elástico) [6,7] em temperaturas maiores do que os 1000°C, indicando que sempre foi favorecida a densificação do material.



Durante o resfriamento (desde 1400°C até 25°C) a amostra referência (TA) não apresentou nenhuma densificação (Figura 4.4). Por outro lado, todos os concretos contendo fonte de boro apresentaram aumento contínuo da rigidez dos concretos durante resfriamento como consequência da solidificação da fase líquida formada anteriormente e da sua contínua reação enquanto for verificada a difusão [6]. Somente para o concreto TA+1,0% B₄C o módulo elástico começa a diminuir progressivamente abaixo dos 500°C, decorrente da incompatibilidade dos coeficientes de expansão térmica existente entre as fases que constituem o material (Tabela 4.4).

Tal incompatibilidade é responsável por favorecer a geração de microtrincas, afetando assim o desempenho de tal refratário. Devido aos defeitos microestruturais presentes na composição TA+1,0% B₄C, essa não será levada

em consideração como concreto promissor, desconsiderando-o das análises posteriores. No entanto, com o intuito de garantir a correta e completa formação de todas as possíveis fases refratárias decorrentes da interação entre a matriz do concreto e as fontes de boro durante a queima, também avaliou-se o módulo elástico de amostras pré-queimadas a 1400°C com um patamar de 5h. Os resultados são apresentados na Figura 4.6.

Tabela 4.4 Coeficiente de expansão térmica do Al_2O_3 , $2\text{Al}_2\text{O}_3.\text{B}_2\text{O}_3$ e $9\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{B}_2\text{O}_3$ desde 25 até 227°C [46,67,69].

Composto	Coeficiente de expansão térmica ($\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)
Al_2O_3	8,3-9,0
$9\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{B}_2\text{O}_3$	1,9-5,0
$3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$	4,5-5,7

Resultados similares aos do resfriamento das amostras obtidas após secagem (Figura 4.4) também foram observados nos concretos após pré-queima a 1400°C/5h (Figura 4.6). O aspecto de maior importância nesses testes foi verificar o amolecimento da microestrutura das composições quando aquecidas acima de 1000°C, sendo desejável obter poucas variações entre a referência e os materiais contendo fontes de boro. Em geral, a magnitude da queda de E foi dependente do teor de AS utilizado na composição. Embora pareça que a variação apresentada foi elevada, o módulo elástico das composições contendo AS é igual ou maior do que a referência TA nas condições mais críticas (temperatura máxima).

De forma similar, todas as composições contendo BS (Figura 4.6b) foram as que amoleceram mais. No entanto, ainda superaram o resultado da referência em todos os casos. Nesse caso particular, provavelmente o amolecimento em temperaturas elevadas ($T > 1200^\circ\text{C}$) é relativo ao amolecimento do vidro adicionado [52,53,70]. Comportamento oposto é o apresentado para a composição contendo B_4C (Figura 4.6d), onde a possibilidade de formação de fases 100% cristalinas (boratos de alumínio) garantem módulos elásticos superiores [56].

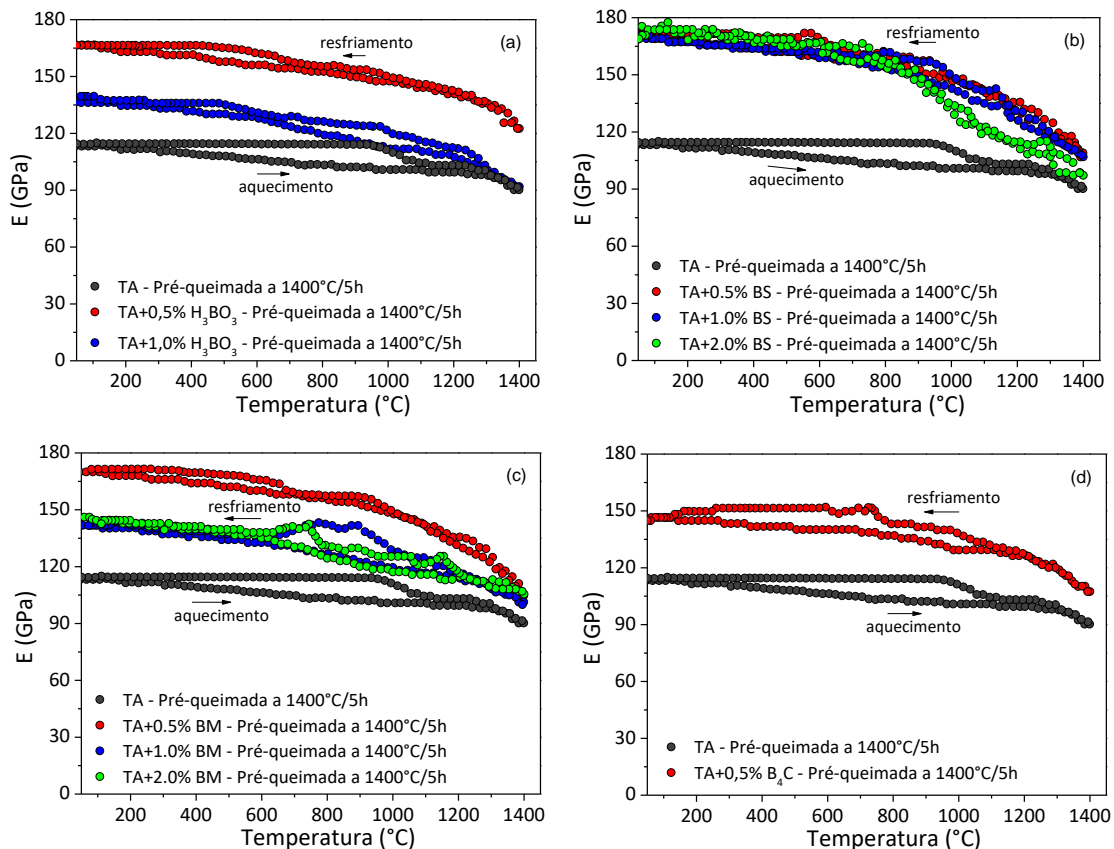


Figura 4.6 Módulo elástico *in situ* dos concretos refratários contendo aditivos sinterizantes (0,0-2,0%-p): (a) H_3BO_3 , (b) BS, (c) BM e (d) B_4C . Antes das medições todas as amostras foram pré-queimadas a $1400^\circ C$ com um patamar de 5 horas.

Além da avaliação do módulo elástico *in situ* das amostras pré-queimadas, a correta seleção do melhor aditivo sinterizante (natureza e proporção) foi baseada também em outros aspectos adicionais. Por exemplo, para a composição contendo 1,0%-p H_3BO_3 , embora tenha apresentado um bom desempenho nos testes de $E \times T$, observaram-se defeitos superficiais nas amostras decorrentes da sua rehidratação (equação 2.5) a temperatura ambiente [50]. Por esta razão, a composição TA+1,0% H_3BO_3 não foi considerada como promissora para as análises seguintes. Nesse sentido, só foi estudado o concreto contendo 0,5%-p desse aditivo sinterizante.



Para melhor entender as reações que acontecem quando adicionados os AS aos concretos de alta alumina, simulações termodinâmicas foram realizadas, permitindo prever as fases que devem ser formadas numa condição de equilíbrio entre 200 e 1600°C a cada 200°C. As análises foram feitas nas matrizes dos concretos ($d < 45 \mu\text{m}$) contendo a menor e a maior porcentagem dos AS promissores: 0,5 e 2,0%-p, respectivamente. No caso dos refratários contendo H_3BO_3 e B_4C só foram realizadas simulações com 0,5%-p, sendo eles os mais promissores de acordo às descrições anteriores. Os resultados são apresentados na Figura 4.7.

A predição de fases para TA+0,5% H_3BO_3 indica a esperada formação do hidróxido de alumínio $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em $T \leq 200^\circ\text{C}$ [66] (Figura 4.7). Também, ao aumentar a temperatura ocorre a decomposição desse hidróxido, aparecendo unicamente o borato de alumínio ($9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$) como fase cristalina além do Al_2O_3 . Tal borato seria decorrente da decomposição das reações entre o B_2O_3 (da decomposição do H_3BO_3 a 171°C [48]) e das aluminas finas do concreto de alta alumina [46,71].

Quando adicionado o B_4C (Figura 4.7b), as simulações termodinâmicas indicaram um resultado similar ao descrito para o concreto contendo H_3BO_3 , formando-se $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ na microestrutura. Aliás, nesse último caso como o teor de B_2O_3 disponível para reagir com os outros constituintes é maior devido à oxidação do B_4C (Tabela 4.2), a fração de boratos de alumínio formados na microestrutura também é superior.

De acordo as simulações (Figura 4.7), a porcentagem de $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ gerado no concreto contendo carbetos de boro é 5 vezes maior do que o resultado dessa mesma fase no refratário com ácido bórico. Isto foi confirmado pela quantificação das fases cristalinas utilizando o método de Rietveld de amostras analisadas por DRX (não apresentadas nesta dissertação). Além disso, pelo fato de formar maiores teores desses boratos de alumínio, confirma-se a teoria de geração de defeitos microestruturais pela diferença dos coeficientes de expansão térmica das fases contidas no concreto, como apresentado na evolução do módulo elástico em função da temperatura das amostras pré-queimadas (Figura 4.4d).

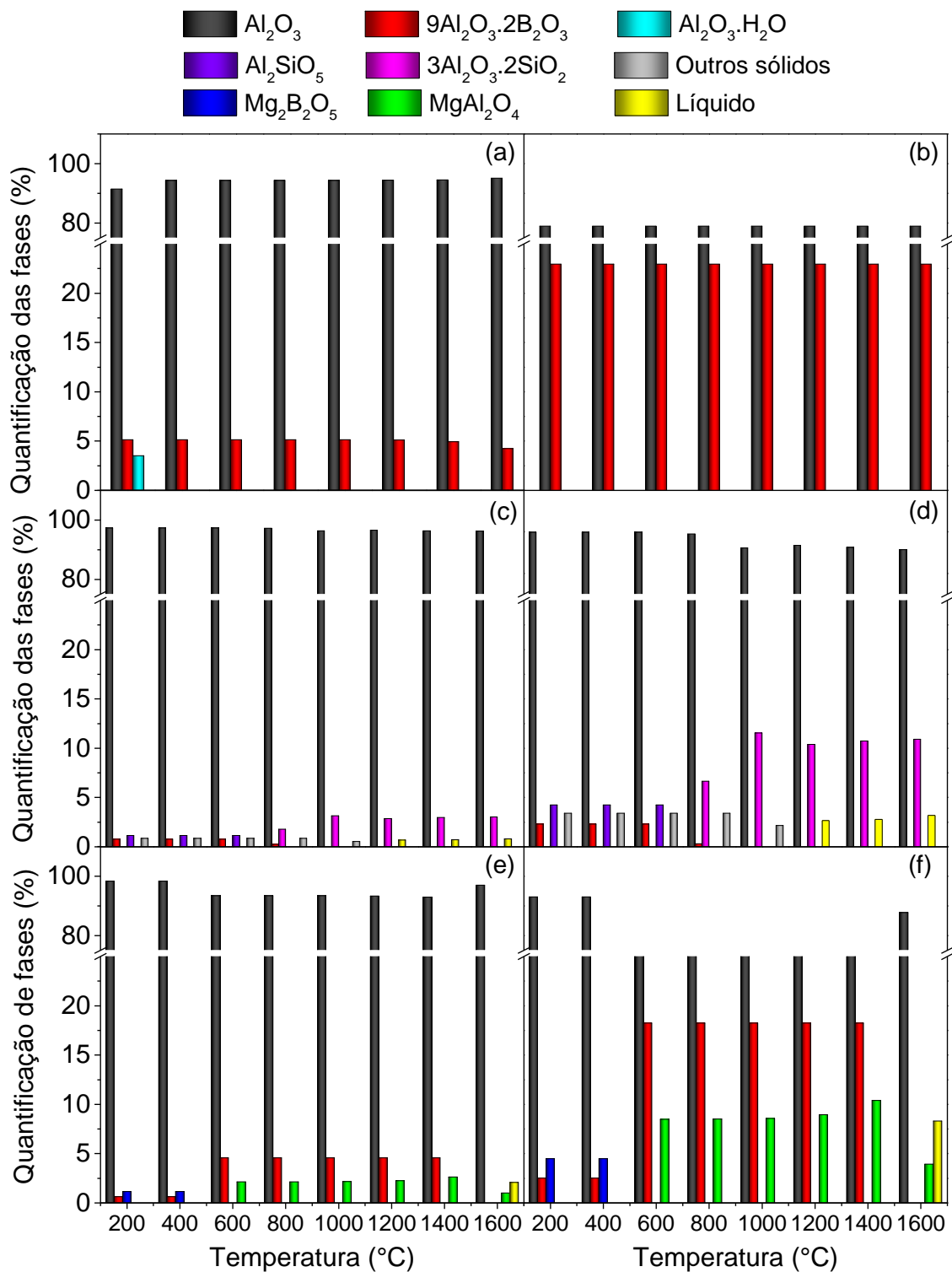


Figura 4.7 Simulações termodinâmicas predizendo as fases contidas nas matrizes dos concretos ($d < 45\mu\text{m}$) na faixa de temperatura de 200-1600°C, a cada 200°C. As composições a seguir foram avaliadas: (a) 0,5%-p H_3BO_3 , (b) 0,5%-p B_4C , (c) 0,5%-p BS, (d) 2,0%-p BS, (e) 0,5%-p BM e (f) 2,0%-p BM.

Para as simulações termodinâmicas contendo BS (Figuras 4.7c e d), seja qual for o teor avaliado, em elevadas temperaturas ($T \geq 1200^\circ\text{C}$) teoricamente é formada a mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) e uma porcentagem de fase líquida. Além disso, para temperaturas baixas ($T \leq 600^\circ\text{C}$) em teoria seria formado o $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, no entanto, isso não é possível porque o amolecimento desse AS não ocorre nessa faixa de temperatura. A maior diferença entre essas figuras é o teor formado das fases descritas, sendo diminuída a porcentagem de Al_2O_3 assim que for adicionado mais BS na composição.

Por outro lado, quando adicionado o BM (Figuras 4.7e e f) além do borato de alumínio pode ser formado o espinélio (MgAl_2O_4). De acordo com alguns autores [15,17,46], tanto o $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ como o espinélio são desejáveis na microestrutura de qualquer refratário, pois são fases caracterizadas por possuírem elevada temperatura de fusão, baixo coeficiente de expansão térmica, além de outras interessantes propriedades termomecânicas.

No entanto, tanto nas composições contendo BS quanto naquelas contendo BM além das fases cristalinas descritas, em temperaturas superiores a 1200 e 1600°C , respectivamente, também deve ser formado um líquido permanente. Especialmente para TA+1,0%-p BS este líquido formado em temperaturas menores a 1400°C pode ser decorrente da formação de fases com baixo ponto de fusão originadas da interação da matriz do concreto com o borossilicato. Este mesmo líquido seria o responsável pelo amolecimento das amostras quando aquecidas até 1400°C após serem pré-queimadas nessa mesma temperatura com um patamar de 5h (Figura 4.6).

Um outro aspecto que é menos visível, mas de elevada importância é a diminuição do teor do $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ quando se aumenta a temperatura ($T > 1000^\circ\text{C}$). Este resultado foi observado em temperaturas superiores aos 1200°C nas simulações termodinâmicas das composições contendo 0,5%-p de H_3BO_3 e B_4C (Figuras 4.7a e b, respectivamente). Além disso, nas avaliações termogravimétricas de todos os concretos contendo os AS (Figura 4.5) foi também evidenciada uma diminuição da massa das amostras. Isto pode ser

consequência da possível volatilização do boro, a qual de acordo com diversos autores [5,15,47], ocorre em temperaturas elevadas.

Visando quantificar o borato de alumínio contido no refratário contendo o teor máximo de H_3BO_3 (2,0%-p), amostras da matriz de tal composição foi avaliada via técnica de DRX e pelo método de Rietveld, sendo apresentado o resultado na Figura 4.8. Esse resultado permite confirmar a volatilização do boro em temperaturas superiores aos $1200^\circ C$, pois na quantificação das fases ocorre uma diminuição do teor do $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ se mantendo a proporção de coríndon na microestrutura.

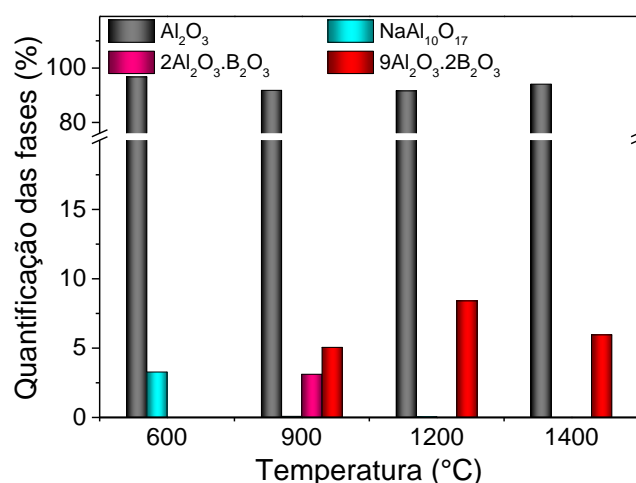


Figura 4.8 Quantificação das fases cristalinas contidas na matriz do concreto refratário ($d < 45\mu m$) TA+2,0%-p ácido bórico (H_3BO_3) utilizando o método de Rietveld. As amostras foram pré-queimadas a 600, 900, 1200 e $1400^\circ C$ por 5 horas.

Continuando com as análises de DRX, procurou-se confirmar a existência de outras fases cristalinas diferentes ao borato de alumínio nas composições contendo BS e BM nas matrizes dos concretos que incluíam as máximas porcentagens dos AS (2,0%-p). Os resultados são apresentados na Figura 4.9.

A composição contendo BS não forma mulita (Figura 4.9a). AdabiFiroozjarei *et al.* [56] explicam que as fases vítreas possuem elevada viscosidade, as quais podem diminuir as velocidades de reação do sistema reduzindo e/ou impedindo a formação de outras fases cristalinas na

microestrutura. Neste sentido, provavelmente a formação de mulita ou de boratos de alumínio poderia acontecer em temperaturas mais elevadas [56]. Diferentemente do TA+2,0%-p BS, a composição contendo BM apresentou a formação de espinélio e de boratos de alumínio (Figura 4.9b) descritos nos resultados da simulação termodinâmica (Figura 4.7f). Não obstante, o teor dessas fases difere entre a simulação e a quantificação real porque a cinética das reações não é considerada nas condições de equilíbrio.

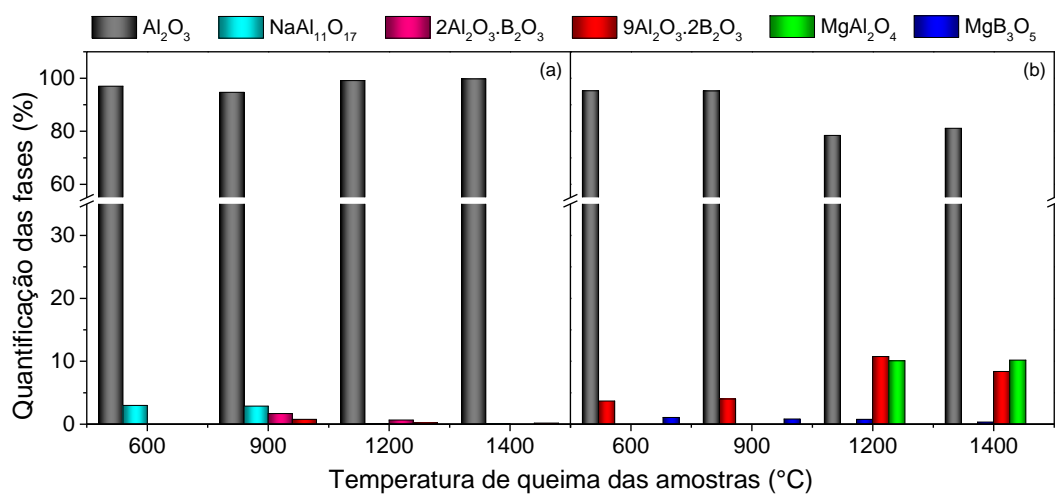


Figura 4.9 Quantificação das fases contidas nas matrizes dos concretos refratários ($d < 45\mu\text{m}$) utilizando o método de Rietveld. As amostras foram pré-queimadas a 600, 900, 1200 e 1400°C por 5 horas. As composições continham: (a) 2,0%-p de borosilicato de sódio [BS] ou (b) 2,0%-p de borato de magnésio [BM].

Em função dos resultados até agora apresentados, selecionou-se um teor promissor para cada uma das fontes de boro avaliadas. Nesse sentido, a partir da fluidez livre e da evolução módulo elástico foram escolhidas as composições contendo 0,5%-p de H_3BO_3 e B_4C . Para o concreto contendo BS, embora foi evidenciada a formação de uma fase líquida (Figura 4.7b e c) e da inexistência de fases transientes, a adição deste diminui efetivamente a temperatura de sinterização (Figura 4.4b) e o módulo elástico *in situ* não é prejudicado, pois os resultados superaram os da referência em qualquer temperatura (Figura 4.6b). Por isso, selecionou-se o teor de 1,0%-p BS como promissor, para garantir que

o líquido formado não afete demasiadamente as propriedades termomecânicas do concreto [5]. Por outro lado, para as composições contendo BM, devido à procura de maiores teores de fases transientes selecionou-se o teor de 2,0%-p, onde a sua adição além de formar duas fases refratárias com ótimas propriedades termomecânicas (Figura 4.9b), não produz defeitos na microestrutura (Figura 4.4d e 4.6d). Deste modo, as composições promissoras para cada fonte de boro são: 0,5%-p H_3BO_3 e B_4C , 1,0%-p BS e 2,0%-p BM.

Como a seleção de uma composição refratária para uso industrial não está fundamentada unicamente nas fases que a constituem e na temperatura do início da sinterização, optou-se por avaliar algumas propriedades termomecânicas dos concretos em estudo. Dentre as análises realizadas encontram-se: resistência à erosão, resistência mecânica à quente (MRQ) e danos sofridos após o choque térmico.

Quanto à resistência à erosão, Braulio *et al.* [6] explicam que esse teste é de muita importância em refratários que serão expostos ao contato com materiais abrasivos que circulam em elevadas velocidades. Nesse sentido, os resultados das análises das composições em estudo são apresentados na Figura 4.10.

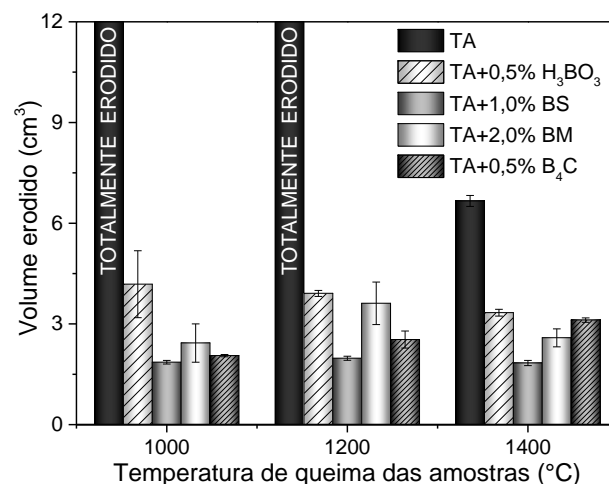


Figura 4.10 Volume erodido dos concretos de alta alumina contendo diferentes aditivos sinterizantes. Todas as amostras foram pré-queimadas por 5 horas nas temperaturas indicadas: 1000, 1200 ou 1400°C. As análises foram realizadas à temperatura ambiente (aproximadamente 25°C).

Todas as amostras contendo AS apresentaram elevada resistência à erosão quando queimados em temperaturas $> 1000^{\circ}\text{C}$. Esse não foi o mesmo comportamento da amostra referência a qual só pode ser utilizada após a queima a $1400^{\circ}\text{C}/5\text{h}$. Segundo a norma ASTM C704/704M [72], para quantificar a resistência à erosão, para concretos com baixo teor de cimento, valores de erosão inferiores a $11,044\text{ cm}^3$ são considerados ótimos. Levando em conta esse fator todos os concretos contendo AS superaram consideravelmente a resistência desejada e confirmam o início da sinterização em temperaturas menores através da formação de ligações mais fortes. Neste sentido, em função do volume erodido concretos contendo fontes de boro são promissores para condições de serviço que operem até 1000°C , ampliando a faixa de aplicação do concreto ligado com alumina hidratável.

Com respeito à resistência mecânica à quente, avaliaram-se concretos pré-queimados em diferentes temperaturas e testados a 1000, 1200 e 1400°C . Os resultados são apresentados na Figura 4.11.

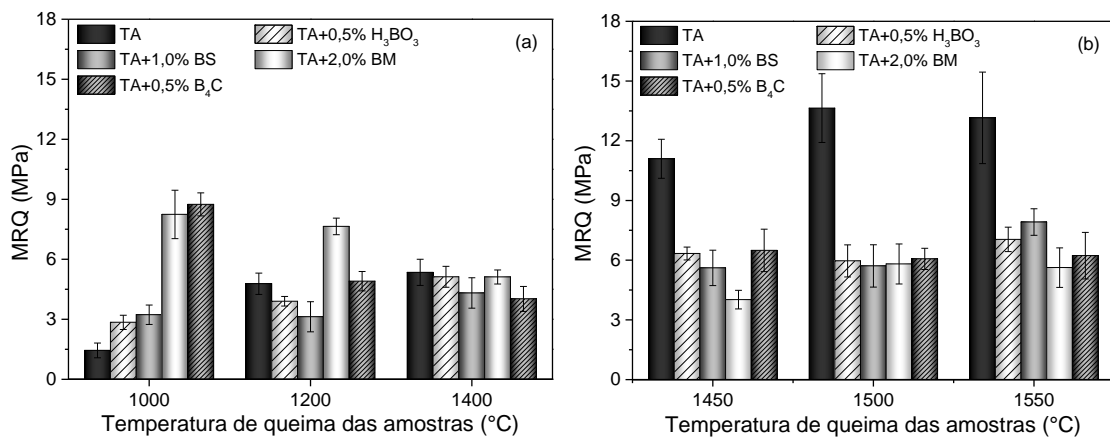


Figura 4.11 Resistência mecânica à quente (MRQ) dos concretos em estudo.

Todas as amostras foram queimadas por 5 horas às temperaturas indicadas ($1000, 1200, 1400, 1450, 1500$ ou 1550°C) antes de serem realizadas as análises. As temperaturas de ensaio foram: (a) a mesma da temperatura de pré-queima ou (b) 1400°C .

Concordando com a resistência à erosão, as amostras contendo as fontes de boro quando queimada e avaliadas a 1000 e 1200°C superaram ou tiveram

resultados próximos ao da composição de referência (Figura 4.11a). Em função disso, os concretos ligados com alumina hidratável contendo AS podem ser utilizados em uma faixa de temperaturas mais ampla (1000-1400°C) sem exibir detrimento no seu desempenho. Os melhores resultados são atingidos pelos concretos contendo BM e B₄C, sendo as fontes de boro as que geram maior teor de fases transientes (Figura 4.7).

Por outro lado, ao serem queimados em temperaturas mais altas do que 1400°C e testados a 1400°C (Figura 4.11b), os resultados da referência neste caso superaram consideravelmente os das composições contendo AS. Este resultado era esperado, pois são formadas as ligações cerâmicas no concreto contendo unicamente AB. Tal melhoria não é apresentada nos concretos contendo AS, pois a formação de fases líquidas e a volatilização do boro devem afetar o comportamento destes materiais nos testes de MRQ. No entanto, embora a composição de referência possua maior resistência mecânica, isto não significa que os dados de MRQ dos concretos com AS sejam muito baixos. Especialmente os monolíticos contendo BM e B₄C podem ser utilizados em faixas de temperaturas amplas e adequadas para a indústria do alumínio e da petroquímica. Neste sentido, como o objetivo é selecionar o melhor AS para o concreto refratário de alta alumina, aqueles contendo 0,5%-p H₃BO₃ e 1,0%-p BS não serão considerados para as análises posteriores devido ao desempenho inferior destes quando comparados com os demais aditivos testados.

Uma outra propriedade avaliada foi a resistência ao choque térmico dos concretos quando submetidos a 10 ciclos térmicos ($\Delta T = 1000^\circ\text{C}$). Os módulos elásticos das amostras previamente queimadas a 1400°C por 5 horas são apresentados na Figura 4.12: (a) evolução de E e (b) decaimento do mesmo em função dos ciclos avaliados.

De acordo com os resultados da Figura 4.12a, os dois concretos contendo AS possuem melhor resistência ao choque térmico do que a referência, embora na Figura 4.12b seja indicado um maior decaimento de E nos ciclos finais. Confirma-se novamente a formação de fases transientes na microestrutura dessas composições (boratos de alumínio e/ou espinélio), pois estas fases

possuem menores coeficientes de expansão térmica, conferindo maior resistência ao choque térmico ao concreto.

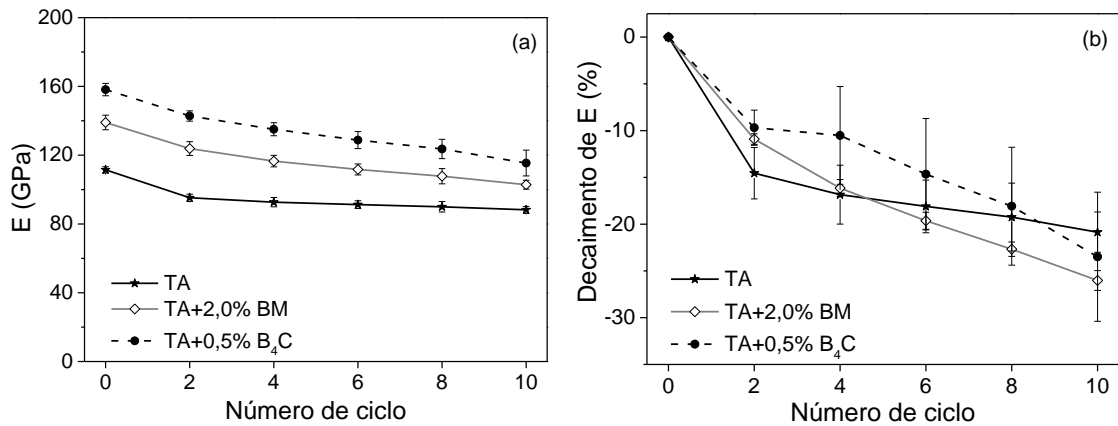


Figura 4.12 (a) Evolução e (b) decaimento do módulo elástico das amostras submetidas a ciclos térmicos (0 – 10 ciclos) com um $\Delta T=1000^{\circ}\text{C}$. Todas as amostras foram pré-queimadas a 1400°C por 5 horas antes das análises.

Outras análises foram realizadas: ensaios de refratariedade sob carga de amostras pré-queimadas a $1400^{\circ}\text{C}/5\text{h}$, variação linear dimensional das amostras desde o início da secagem até o final da queima a $1400^{\circ}\text{C}/5\text{h}$, DSC (das matrizes dos concretos) e microscopia eletrônica de varredura de amostras queimadas ($1400^{\circ}\text{C}/5\text{h}$, tanto para os concretos como para as matrizes, $d < 100 \mu\text{m}$). No entanto, nenhum dos resultados obtidos mostraram diferenças significativas entre os diversos sistemas estudados, não sendo feita a sua apresentação nessa dissertação.

A partir dos resultados descritos anteriormente, concretos de alta alumina contendo como AS o B₄C ou BM foram considerados como promissores (sempre que adicionados na proporção correta), pois eles diminuem a temperatura do início da sinterização e formam fases transientes na microestrutura. Além disso, de acordo as avaliações termomecânicas, quando adicionada a fonte de boro é ampliada a faixa de serviço desses refratários. No entanto, para a continuidade dessa pesquisa optou-se por avaliar unicamente o carbetto de boro. O motivo dessa escolha se baseia na disponibilidade desta matéria-prima. Embora o

borato de magnésio possa induzir a formação de fases transientes, tal aditivo foi sintetizado na Magnesita Refratários S.A., não sendo o mesmo comercializado. Portanto, o B_4C apresenta maior potencial como aditivo sinterizante para aumentar a faixa de serviço do concreto refratário, fazendo-o útil para as indústrias da petroquímica, alumínio e siderurgia sem distinção.

Para complementar os resultados obtidos, a Figura 4.13 apresenta um fluxograma do mecanismo de ação do B_4C como aditivo sinterizante, resumindo as possíveis reações que acontecem em concretos de alta alumina quando ligados com alumina hidratável.

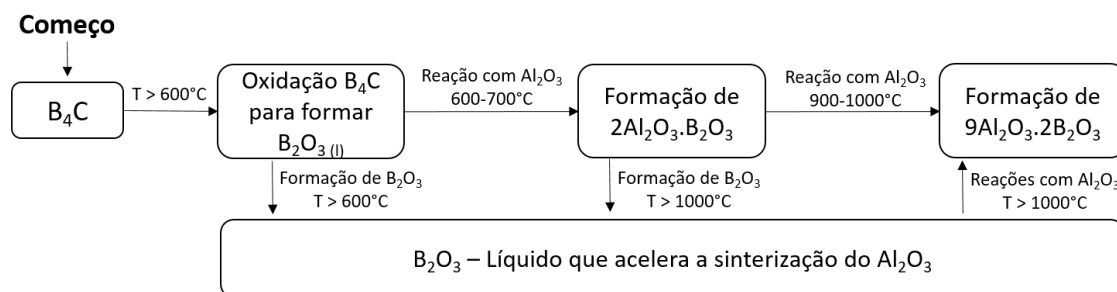


Figura 4.13 Fluxograma das reações que ocorrem com o B_4C em função da temperatura quando utilizado como aditivo sinterizante em concretos de alta alumina contendo alumina hidratável.

Na microestrutura final, em temperaturas superiores aos $1000^\circ C$, podem se encontrar o coríndon, o borato de alumínio ($9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$) e alguma porcentagem de líquido (Figura 4.7). No entanto, sempre deve ser procurado que a fração deste líquido em quaisquer das temperaturas superiores aos $700^\circ C$ seja a menor possível para não gerar detrimento nas propriedades termomecânicas.

Com o intuito de verificar a extrapolação do mecanismo de ação do B_4C em outros concretos refratários de alta alumina com baixo teor de cimento, o conhecimento do seu efeito em materiais contendo outros sistemas ligantes é de interesse. Neste sentido, estudos avaliando o efeito do carбето de boro em concretos ligados com alumina coloidal ou alumina hidratável são apresentados a seguir, fazendo com que a composição seja 100% Al_2O_3 .

4.3 Caracterização de concretos de alta alumina ligados com alumina hidratável ou alumina coloidal contendo ou não 0,5%-p de B₄C

Na seção anterior foram avaliadas diferentes fontes de boro utilizando como ligante a alumina hidratável (AB). No entanto, tais resultados poderiam ser melhorados se substituído o ligante empregado. De acordo com Parr *et al.* [10], são muitas as vantagens que possuem os ligantes coloidais quando comparados com os hidráulicos, pois essas matérias-primas em suspensão, ao formarem o gel (mecanismo de ação que os caracteriza) compõem uma rede tridimensional permeável. Essa organização na microestrutura permite que a taxa de aquecimento durante a secagem seja mais rápida, sem risco de explosão [7,10].

Dentre os ligantes coloidais mais conhecidos, a alumina coloidal (AC) é aquela que pode ser utilizada sem gerar fases com baixo ponto de fusão pela presença de sílica na composição [7,31]. Por esse motivo, procurou-se comparar o desempenho dos concretos quando ligados com alumina hidratável ou com alumina coloidal. Tal iniciativa foi promovida pelos estudos realizados por Braulio *et al.* [31], onde concretos contendo AC superaram o desempenho daqueles com AB, especialmente em temperaturas menores do que 1000°C.

Para o estudo descrito, foram formuladas quatro composições refratárias de alta alumina segundo o modelo de Alfred, com $q=0,21$, favorecendo o comportamento auto-escoante (Tabela 3.3) [24]. A seguir são apresentadas informações adicionais sobre os ajustes efetuados para que fosse possível o processamento adequado dessas composições, assim como a caracterização termomecânica dos concretos.

4.3.1 Formulação das composições ligadas com AB e AC

De acordo com Braulio *et al.* [31] adições de 4,0%-p de partículas sólidas da AC em concretos de alta alumina são as que fornecem ao concreto melhor resistência mecânica após cura (50°C/24h). Menores teores sólidos do que 4%-p não geram corretas ligações entre os componentes do refratário e, maiores quantidades requerem elevados teores de água que prejudicam as suas

propriedades mecânicas. Neste sentido, selecionou-se 4%-p de partículas sólidas de AC nas composições em estudo.

Neste estudo procurou-se o entendimento dos mecanismos de ação dos ligantes e do efeito da adição do B₄C nas composições. Para isso, realizaram-se comparações dos concretos ligados com AC com aqueles contendo 2,0%-p AB (capítulo 4.2). Consequentemente, nenhum ajuste foi realizado no teor do AB adicionado, fazendo com que os resultados apresentados a seguir sejam comparativos qualitativamente e não quantitativamente. Utilizou-se 0,5%-p de B₄C, pois em função dos resultados da seção 4.2, a adição dessa porcentagem foi a mais promissora.

Estudos prévios realizados por Braulio *et al.* [31] mostraram que composições contendo misturas de aluminas coloidais com elevadas porcentagens de partículas sólidas (40 e 50%-p) melhoram a resistência mecânica à quente destas. Sendo assim, devido a tais resultados, utilizou-se neste estudo as mesmas matérias-primas (mistura de alumina coloidal contendo 40 e 50%-p de partículas sólidas nas suspensões) e as mesmas porcentagens citadas de cada uma, como previamente apresentado na Tabela 3.3 do capítulo de materiais e métodos.

4.3.2 Avaliação de forma de adição dos ligantes e dos dispersantes

A natureza e a forma de apresentação dos ligantes avaliados são diferentes, sendo um em pó e o outro uma suspensão estabilizada. Consequentemente, a padronização do teor de água assim como a inclusão de dispersantes na mistura das composições contendo AB ou AC foi ajustada para cada situação, precisando-se realizar testes preliminares para definir os parâmetros do processamento destes materiais contendo o ligante coloidal e o carbetto de boro.

Devido à natureza da AC (partículas de tamanhos nanométrico suspensas em água com a adição de um aditivo estabilizante [6,7,31]), a porcentagem do líquido contido no ligante foi contabilizada como parte da água total necessária para o processamento do concreto [6]. Braulio *et al.* [6] explicaram que pela

elevada área superficial dos sólidos da AC, concretos processados com esta matéria-prima demandam a adição de maiores teores de água para favorecer o comportamento auto-escoante das composições contendo este ligante. Por esta razão, avaliações da formulação do concreto foram realizadas mudando-se o teor de água para se atingir a fluidez livre maior ou igual a 80% [26]. Para isto, processaram-se composições ligadas com AC (sem B₄C) sem a adição de outros aditivos, por exemplo, sem dispersante (além do contido na suspensão coloidal). Este concreto continha 81,0%-p de aluminas tabulares, 19,0%-p de aluminas reativas e 2,5%-p e 6,0%-p de AC40 e AC50, respectivamente.

Os resultados da fluidez livre dessas composições em função do teor de água total adicionado são apresentados na Figura 4.14. Da porcentagem de água total, 4,0%-p corresponde à água contida nas suspensões coloidais, sendo o restante equivalente à água destilada adicionada no processamento.

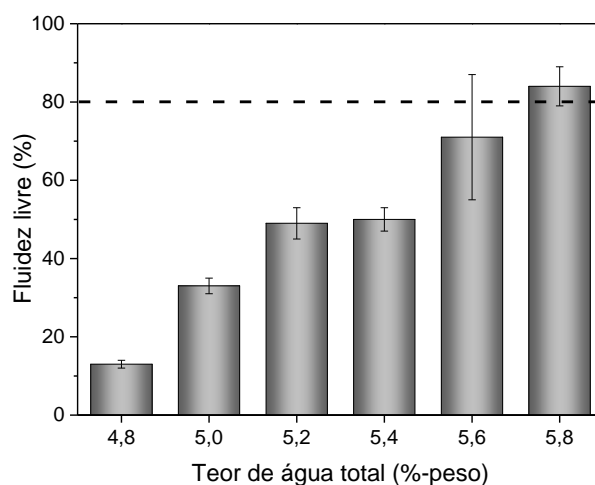


Figura 4.14 Fluidez livre em função do teor de água total para composições ligadas com alumina coloidal.

De acordo com Ismael *et al.* [73], quando utilizada a sílica coloidal como ligante promove-se com maior facilidade o processamento. Este resultado é relativo à elevada viscosidade da suspensão (maior viscosidade do que a água), sendo possível manter os diferentes constituintes da composição o suficientemente dispersos, inibindo assim as reações entre eles durante a mistura [73]. No entanto, esse resultado não foi evidenciado em concretos

ligados com aluminas coloidais, pois embora a distribuição de tamanho de partículas da formulação estivesse desenhada para resultar em concretos que pudessem apresentar fluidez livre $\geq 80\%$ ($q = 0,21$) e a viscosidade do ligante ser efetivamente superior à da água, a adição da AC afeta consideravelmente a reologia final.

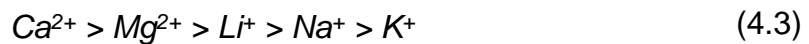
Formulações processadas com teores de água $< 4,8\%$ -p não fluíram livremente, atingindo valores menores do que 80% . Por outro lado, apesar dos concretos conterem teores de H_2O superiores $5,6\%$ -p para atingirem elevado escoamento, observou-se a segregação do mesmo durante o processamento, fazendo com que fosse descartada a possibilidade de se obter comportamento auto-escoante ($FL > 80\%$) para as composições ligadas com alumina coloidal. Em outras palavras, o comportamento reológico desses concretos foi mais parecido com o dos vibrados (fluidez livre entre 30 e 80%) [26].

Devido aos resultados apresentados na Figura 4.14, selecionou-se $5,0\%$ -p de água total para composições em estudo, pois aquelas com maiores porcentagens de H_2O gerariam segregação e menores teores impossibilitariam ou prejudicariam o processamento e/ou a moldagem dos corpos de prova. Foi descartada a composição contendo $4,8\%$ -p de H_2O porque na seção 4.2 (concretos ligados com AB), o resultado de fluidez seria ainda mais prejudicado quando adicionado o B_4C na composição devido à elevada área superficial específica deste aditivo, que exigiria a adição de maiores teores de água.

Outro parâmetro avaliado foi a presença e o teor de dispersantes. Diversos autores [7,31,74] comentam que a alumina coloidal contém dispersantes na formulação, sendo estes responsáveis por garantir a estabilização das nanopartículas para não haver sedimentação ou formação de aglomerados quando armazenadas. Por isto, descartou-se a adição de esse tipo de aditivos à formulação. No entanto, quando utilizadas suspensões muito estáveis, o processo de enrijecimento dos concretos pode ser retardado porque é mais difícil promover a aproximação das partículas que serão responsáveis da formação das ligações [75]. Nesse sentido, diversos autores [7,31,75] explicaram a necessidade de inclusão de outros aditivos para promover a desestabilização

da suspensão e induzir a formação de pontes entre as partículas que constituem a mistura refratária durante a etapa de cura.

As partículas coloidais possuem um excesso de carga superficial consequente da ionização dos grupos funcionais ou da adsorção de outros íons que se encontram na dispersão. Portanto, múltiplos mecanismos têm sido propostos para promover a sua desestabilização [35]. Como os concretos são processados à temperatura ambiente e parte da água da composição é fornecida diretamente pelas aluminas coloidais, neste estudo optou-se pelo uso de aditivos gelificantes [76]. A série de Hofmeister (equação 4.3) [77], classifica alguns íons de acordo à sua efetividade na coagulação de coloides hidrofóbicos, tal como apresentado abaixo, sendo utilizados como referência para a seleção de possíveis gelificantes.



Os íons Ca^{2+} são mais eficientes do que os Mg^{2+} para diminuir a repulsão entre as nanopartículas de suspensões de sílica ou alumina coloidal, promovendo a aproximação destas, exercendo a função de agentes de pega [7]. Estes dois íons podem ser obtidos em concretos a partir da adição de CAC e de magnésia (MgO), respectivamente, sendo estas matérias-primas comuns em composições refratárias [6,7,75]. O cimento de aluminato de cálcio é constituído por aluminatos de cálcio que, quando em contato com água se dissociam para formar o cátion Ca^{2+} , não produzindo elevados teores do íon bivalente quando comparado com os gerados pelo MgO. Porém, a adição da magnésia como gelificante precisa de cuidados, pois este composto promove a formação de géis ao redor das partículas nanométricas, fazendo com que o produto não possua dispersão adequada [36,75]. Consequentemente, às vezes é preferível a utilização do CAC para controlar efetivamente a dispersão da suspensão.

Neste estudo, adições de diferentes teores de CAC (Secar 71) foram realizadas, com o intuito de que esta matéria-prima atuasse como agente gelificante nas composições ligadas com AC. Avaliaram-se porcentagens menores do que 1,0%-p para manter a condição de concretos com ultrabaixo

teor de cimento [20], sendo preparadas formulações contendo 0,25; 0,50 ou 0,75%-p de Secar 71.

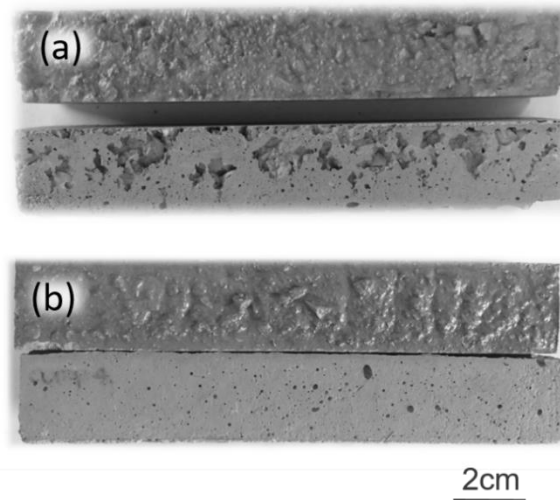


Figura 4.15 Barras de concretos refratários ligados com 4,0%-p de alumina coloidal, contendo (a) 0,25%-p e (b) 0,5%-p de CAC (Secar 71) acomo agente gelificante. As amostras foram previamente curadas a 50°C por 24 horas antes da realização das fotos.

Studart *et al.* [76] explicaram que a escolha incorreta do teor e/ou da natureza deste gelificante pode promover a aparição de heterogeneidades microestruturais, tais como grandes poros distribuídos de forma irregular no corpo de prova. Para serem evitadas tais falhas é necessário que o gelificante promova a formação de uma rede coesa antes da secagem, a qual tem que ser o suficientemente forte para suportar a eliminação da água [76].

Neste estudo, microestruturas distintas foram obtidas onde, para TAC com 0,25%-p de CAC, foram observadas as heterogeneidades e/ou falhas superficiais nas amostras (Figura 4.15a). A adição dos pequenos teores do CAC provavelmente gerou quantidades insuficientes de íons bivalentes no meio, impossibilitando a correta formação da rede coesiva na microestrutura resultante do concreto [78].

Por outro lado, adições do CAC em porcentagens maiores poderiam corrigir o problema apresentado na Figura 4.14a. Aliás, a excessiva formação de íons bivalente promove uma rápida gelificação, a qual resultará na aparição de

outros defeitos microestruturais, tais como trincas que prejudicariam as propriedades termomecânicas do produto. Esse comportamento foi observado na composição contendo 0,75%-p de CAC (imagens não apresentadas). Porém, quando o teor de gelificante é o adequado, falhas ou heterogeneidades na superfície da amostra podem ser suprimidas. Para as amostras em estudo, a quantidade ótima de CAC correspondeu com 0,5%-p, obtendo-se barras como as apresentadas na Figura 4.15b.

Depois de realizadas as análises de teor de água total e da correta seleção do aditivo gelificante, as formulações escolhidas para este estudo são apresentadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 Composições dos concretos refratários ligados com AB ou com a mistura da AC40 e AC50, contendo ou não 0,5%-p de B₄C.

Matéria-prima	Teor nas composições (%-p)			
	TAB	TAB + 0,5% B ₄ C	TAC	TAC + 0,5% B ₄ C
Alumina tabular	84,0	84,0	80,6	80,6
Aluminas reativa	14,0	13,5	18,9	18,4
Secar 71	-	-	0,5	0,5
B₄C	-	0,5	-	0,5
AB	2,0	2,0	-	-
AC40 (teor de água)	-	-	2,5 (1,5)	2,5 (1,5)
AC50 (teor de água)	-	-	6,0 (3,0)	6,0 (3,0)
FS60	0,2	0,2	-	-
Água destilada adicional	4,8	4,8	1,0	1,0

4.3.3 Reologia dos concretos ligados com AB ou AC

Em função aos resultados anteriores, observou-se que o comportamento auto-escoante não foi atingido nos concretos ligados com AC. Consequentemente, para comparar o comportamento reológico das

composições contendo AB e AC, foi quantificada a fluidez vibrada dos materiais em estudo, sendo apresentado o resultado na Figura 4.16.

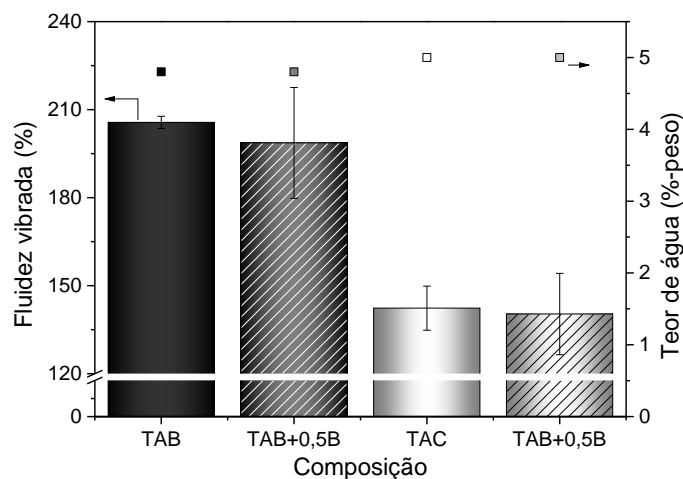


Figura 4.16 Fluidez vibrada e teor de água utilizado nos concretos refratários ligados com alumina hidratável (TAB) ou com alumina coloidal (TAC), contendo ou não 0,5%-p de B₄C (+0,5B) como aditivo sinterizante.

Na Figura 4.16 é confirmado novamente que a adição da AC prejudica a fluidez do material, pois embora o teor de água total seja similar àquele adicionado para a composição TAB, os resultados das composições ligadas com alumina hidratável superaram em 170% o resultado dos concretos contendo alumina coloidal. Acredita-se que tal diferença poderia ser menor se o teor de AC (4,0%-p) fosse igual ao do ligante adicionado na mistura TAB (2,0%-p). Porém, Braulio *et al.* [31] explicaram que a quantidade de ligações decorrentes deste ligante não serão suficientes para promover corretamente a ligação entre as partículas.

4.3.4 Propriedades termomecânicas dos concretos ligados com AB ou AC

A resistência mecânica à verde é a primeira propriedade avaliada nas caracterizações de refratários, pois quando esta é muito baixa, o uso das composições é descartado devido à impossibilidade do seu manuseio por serem muito fracas. Além disso, tal propriedade é foco do interesse deste capítulo

porque a maioria dos concretos ligados com AB ou AC são conhecidos por possuírem baixa resistência mecânica à verde, pois estes não geram hidratos da mesma natureza que o CAC [79,80]. Segundo Nouri-Khezrabad *et al.* [81], este aspecto é ainda mais importante em concretos ligados com coloidais, pois embora a aproximação das partículas sólidas do ligante possa ser favorecida na etapa de secagem a 110°C, os resultados de RM ainda são geralmente baixos.

Ensaio de resistência mecânica à frio e da porosidade aparente das amostras à verde das composições ligadas com alumina hidratável e alumina coloidal foram efetuados e tais dados são apresentados na Figura 4.17.

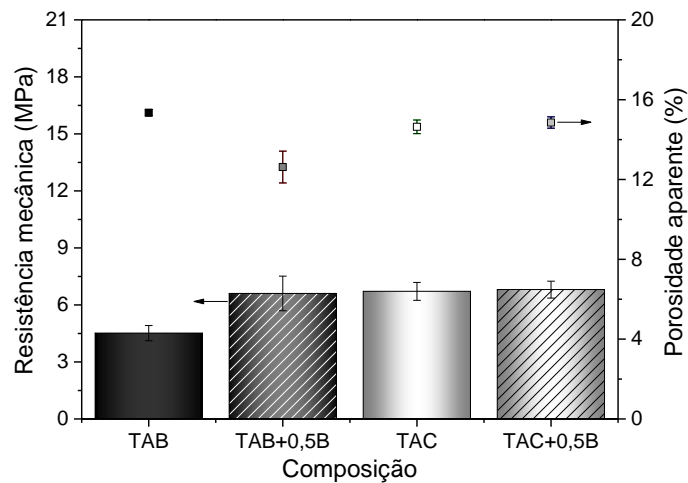


Figura 4.17 Resistência mecânica e porosidade aparente dos concretos em estudo após serem curados (50°C/24h) e secos (110°C/24h). As composições foram ligadas com alumina hidratável (TAB) ou alumina coloidal (TAC), contendo ou não 0,5%-p de carbeto de boro como aditivo sinterizante (+0,5B).

As diferenças dos valores de RM entre os concretos em estudo são desprezíveis, pois todos eles apresentaram resultados baixos. No entanto, os comportamentos das composições ligadas com AC foram superiores a TAB, permitindo que os corpos de prova possam ser manuseados, tal como descrito na seção 4.2. Quanto à porosidade, não foram observadas maiores diferenças entre os resultados dos diferentes concretos, especialmente para as composições referência (TAB e TAC).

Após a investigação da resistência mecânica e da porosidade dos concretos, estudou-se a evolução do módulo elástico *in situ* das composições refratárias em estudo, com o intuito de entender as transformações microestruturais decorrentes da mudança dos ligantes e da presença do carbeto de boro como aditivo sinterizante. Os resultados destas análises são apresentados na Figura 4.18, sendo avaliados corpos de prova após a cura (50°C/24h) e secagem (110°C/24h), ou após pré-queima (1400°C/5h). O entendimento das transformações microestruturais que acontecem em concretos de alta alumina ligados com alumina coloidal, contendo ou não um aditivo sinterizante, nunca tinha sido reportado na literatura, fazendo com que esses resultados sejam inéditos.

Diferenças foram evidenciadas nos estágios iniciais do aquecimento dos concretos ligados com AC e AB (Figura 4.18a). A primeira delas é relativa à decomposição do $\text{Al}(\text{OH})_3$, decorrente da reação da alumina com água [30]. No entanto, as composições contendo carbeto de boro como aditivo sinterizante não apresentaram uma queda tão pronunciada quanto aquelas sem a fonte de boro. Ainda é desconhecida a causa desse comportamento, sendo necessários mais estudos que permitam fornecer uma teoria definida da possível compensação da desidratação com alguma outra reação química que evite a queda do módulo elástico nesta faixa de temperatura (30-400°C).

Com o avanço do aquecimento dos corpos de prova (Figura 4.18a), outras diferenças foram observadas nos comportamentos dos concretos devido à presença do carbeto de boro, o qual permite que a sinterização possa ser iniciada em temperaturas menores no TAB+0,5B e no TAC+0,5B, aproximadamente aos 700°C para ambos materiais.

Na Figura 4.18a observou-se que o concreto TAC+0,5B também apresentou duas mudanças expressivas do módulo elástico em função da temperatura entre 700-950°C e 915-1400°C. Isto ocorreu devido à adição de 0,5%-p da fonte de boro que é responsável por induzir a formação dos dois boratos de alumínio descritos no capítulo 4.2: $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (próximo aos 750°C) e $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ (próximo aos 950°C, mais estável em temperaturas > 1000°C) [42,68].

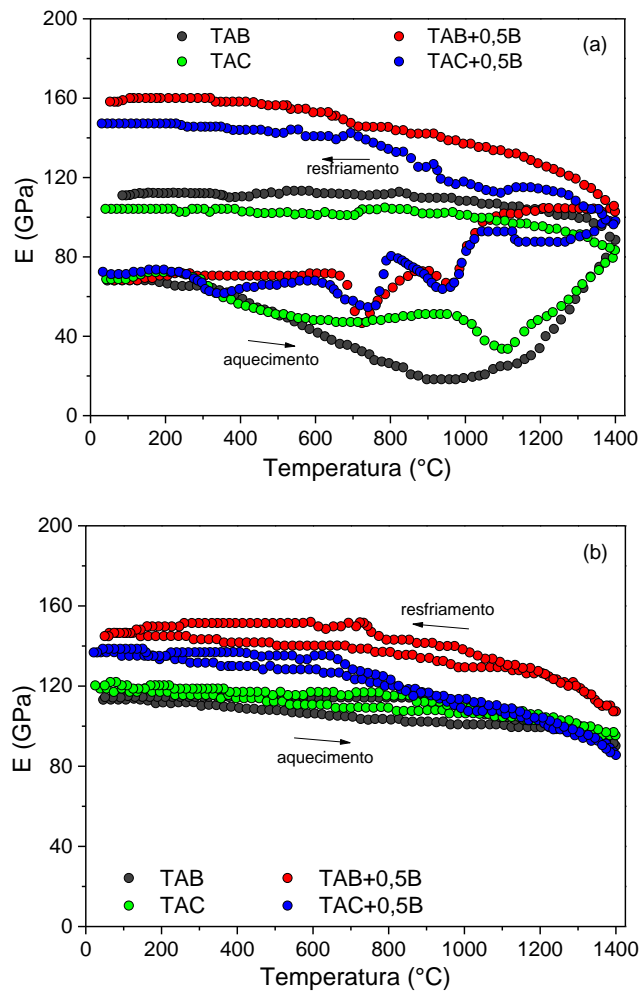


Figura 4.18 Evolução do módulo elástico *in situ* obtido durante o (a) primeiro ciclo ou (b) após queima dos concretos refratários em estudo ligados com alumina hidratável [TAB] ou alumina coloidal [TAC], contendo ou não 0,5%-p de B_4C [0,5B]. Os resultados do módulo elástico no primeiro ciclo correspondem com amostras previamente curadas ($50^\circ C/24h$) e secas ($110^\circ C/24h$). Para as amostras pré-queimadas, realizou-se a queima destas a $1400^\circ C/5h$.

A diferença mais importante entre os sistemas avaliados (ligados com AB ou AC) encontra-se na temperatura na qual foi iniciada a sinterização dos concretos sem B_4C . Embora os dois materiais estejam constituídos majoritariamente por Al_2O_3 , as temperaturas do começo da densificação foram 1000 e $1100^\circ C$ para TAB e TAC, respectivamente (Figura 4.18a). De acordo com diversos autores [3,82] as nano partículas induziriam ao início da sinterização

em temperaturas menores. No entanto, tal comportamento não foi observado na prática, pois além de ser demorada a densificação de TAC, ainda notou-se o decaimento no módulo elástico desta amostra entre 1000 e 1100°C.

Nas fichas técnicas das AC [38,39] é especificado que estas estão constituídas por Al_2O_3 (sem detalhar o tipo de alumina utilizada) e apenas o teor das partículas sólidas é informado. Análises de DRX dos coloides presentes nas suspensões após serem secas a 110°C/24h foram realizados para avaliar as fases cristalinas contidas nessas matérias-primas. Os resultados são apresentados na Figura 4.19.

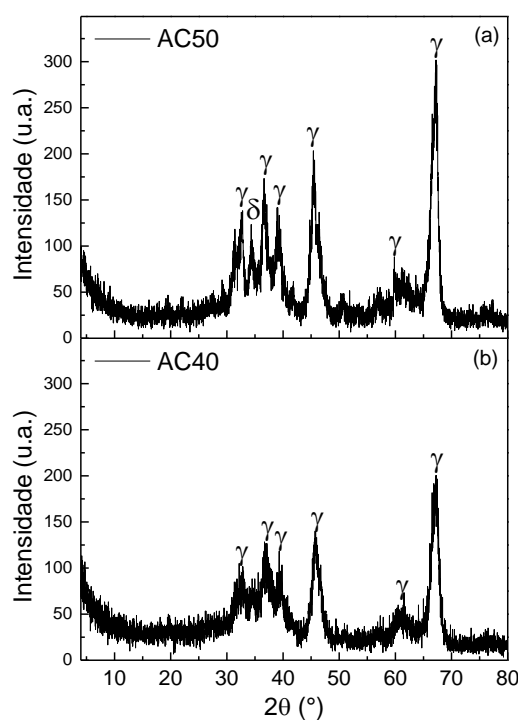


Figura 4.19 Análise de DRX e identificação das fases cristalinas contidas nas frações sólidas das aluminas coloidais W640 ZX (AC40) e W450 ZX (AC50) após serem secas a 110°C por 24 horas. γ e δ referem-se às gamma e delta aluminas, respectivamente.

O óxido presente em ambas aluminas coloidais utilizadas nesse estudo (Figura 4.19) correspondeu majoritariamente com uma alumina de transição, a gamma-alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Diversos autores [83,84] explicaram que ao aquecer a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ até 1000-1100°C, sua estrutura cristalina será modificada para dar

origem à $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (alumina mais estável) [84,85]. A transformação $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ coincide com a variação descrita na evolução do módulo elástico *in situ* das amostras após secagem (Figura 4.18a). Consequentemente, apenas a densificação do concreto deveria ser observada uma vez que toda a transformação do ligante tivesse sido completada.

Durante o restante do aquecimento (Figura 4.18a, 1000 até 1400°C) para todas as composições refratárias somente foi favorecida a densificação das microestruturas, pois não foi apresentado nenhum decaimento no módulo elástico em função da temperatura [6,7]. Finalmente, na etapa do resfriamento os comportamentos das composições TAB e TAC são muito similares, atingindo valores finais de E de 105 GPa aproximadamente, sendo menores do que aqueles concretos que continham B_4C . Acredita-se que o incremento do módulo elástico final para as composições contendo a fonte de boro se deve à formação de boratos de alumínio e/ou ligações cerâmicas mais fortes decorrentes de uma melhor sinterização pela presença da fase líquida no processo de densificação.

Quando as amostras foram previamente queimadas antes das medições do módulo elástico *in situ* (Figura 4.18b), não foram observadas diferenças muito significativas entre as amostras avaliadas. Somente a composição TAC+0,5 apresentou um decaimento do módulo elástico quando aumentada a temperatura, sendo este decorrente da possível formação de líquido e do amolecimento da microestrutura em temperaturas superiores aos 800°C. Segundo esse resultado, o TAC+0,5B possuiria propriedades similares às das composições TAB e TAC (sem B_4C) em elevadas temperaturas.

Foram realizadas análises de resistência mecânica à frio e de porosidade aparente dos concretos após serem pré-queimados a 815 e 1400°C por 5 horas. Os resultados são apresentados na Figura 4.20.

A resistência mecânica da composição TAC a 815°C supera três vezes os valores da composição TAB (Figura 4.20a). Embora as composições apresentem teores distintos de ligantes, acredita-se que tal resultado pode ser consequência da natureza do TAB, que é evidenciada em concretos ligados com alumina hidratável e queimados entre 600 e 1000°C, pois nessa faixa de temperaturas já ocorreu a desidratação completa dos hidratos e ainda não foram

formadas ligações cerâmicas [10]. No entanto, a RM das composições de referência (TAB e TAC) foram inferiores àquelas das amostras pré-queimadas a 815°C contendo B₄C na composição química, onde a melhoria no desempenho está relacionada ao início antecipado da sinterização que ocorreu próxima aos 700°C, como indicado na Figura 4.18a e demonstrado com a diminuição da porosidade aparente (Figura 4.20b). Especialmente para TAC+0,5B acredita-se que, pela combinação das nanopartículas e o aditivo sinterizante, a cinética de sinterização foi favorecida [74].

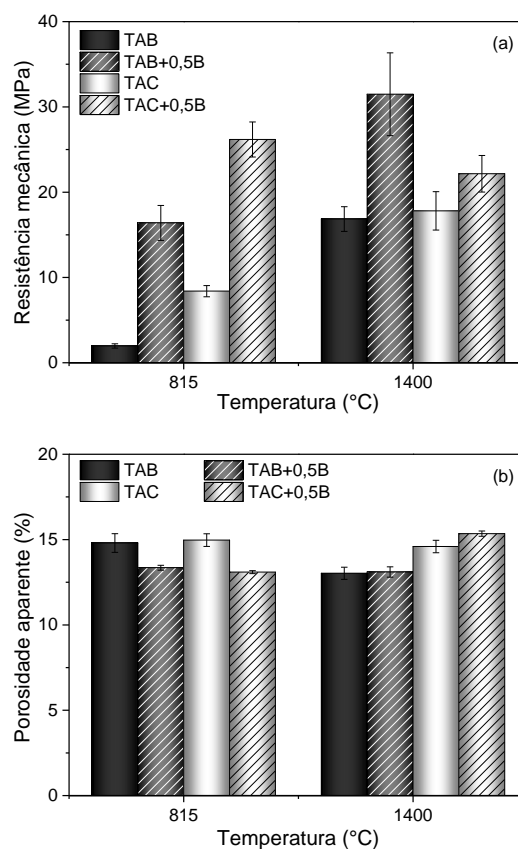


Figura 4.20 (a) Resistência mecânica à frio e (b) porosidade aparente de amostras ligadas com alumina hidratável [TAB] ou com alumina coloidal [TAC], contendo ou não 0,5%-p de B₄C [0,5B] como aditivo sinterizante. As amostras foram pré-queimadas a 815 e 1400°C por 5 horas antes da realização das análises.

Quando aumentada a temperatura de pré-queima das amostras até 1400°C/5h (Figura 4.20a) as composições sem B₄C apresentaram maior

aumento da resistência mecânica devido à efetiva sinterização, sendo confirmada pela menor ou igual porosidade aparente para TAB e TAC, respectivamente (Figura 4.20b). No entanto, da mesma forma, os concretos contendo 0,5%-p de B_4C ainda resultaram em melhor desempenho. Ao comparar a resistência para a composição TAC+0,5B após pré-queima a 815 e 1400°C, observa-se um decaimento quando incrementada a temperatura. A diminuição desta propriedade está associada com a possível formação de fases líquidas ou vítreas na microestrutura que afetaram o desempenho do material.

Em relação à Figura 4.20a, aparentemente composições contendo carbetto de boro ampliam a faixa de serviço dos concretos refratários, fazendo com que estes possuam boa resistência mecânica à frio após serem queimados em temperaturas intermediárias e altas. No entanto, ensaios que avaliem as propriedades termomecânicas precisaram ser realizados para confirmar esse resultado em condições similares às de serviço. Neste sentido, a resistência à erosão foi determinada, sendo os resultados apresentados na Figura 4.21.

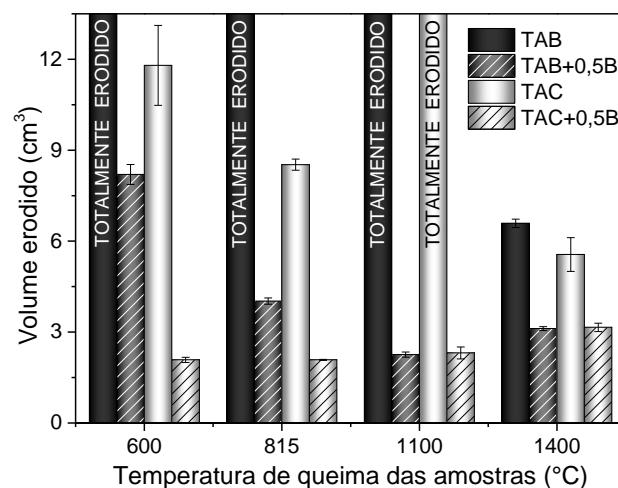


Figura 4.21 Resistência à erosão dos concretos refratários ligados com alumina hidratável (TAB) ou alumina coloidal (TAC), contendo ou não 0,5%-p de carbetto de boro (+0,5B) como aditivo sinterizante. Todas as amostras foram pré-queimadas antes das análises por 5 horas nas temperaturas indicadas.

É evidenciada a densificação dos concretos quando aumentada a temperatura de queima dos corpos de prova (Figura 4.21), pois menores volumes erodidos foram obtidos. No entanto, mesmo após queima das amostras a 1100°C, TAC erodiu totalmente. Como observado nos ensaios de medidas do módulo elástico *in situ* (Figura 4.18a), nesta temperatura houve a queda de E devido à transição que ocorre na alumina coloidal quando aquecida [83,84]. Por outro lado, confirmou-se novamente a inexistência de ligações cerâmicas na composição TAB em temperaturas inferiores aos 1000°C por meio dos altos volumes de erosão obtidos.

Por outro lado, em concordância com a Figura 4.20, resistência à erosão (Figura 4.21) mostra que as composições TAB+0,5B e TAC+0,5B possuem boas propriedades termomecânicas desde as temperaturas intermediárias. Isto também foi observado na evolução do módulo elástico em função da temperatura (Figura 4.18a), onde possível formação do primeiro borato de alumínio para TAC+0,5B acontece em temperaturas próximas aos 800°C e para TAB+0,5B próximo aos 850°C.

A fim de identificar a formação dos boratos de alumínio nas matrizes dos concretos após estas serem queimadas a 600, 815, 1100 e 1400°C por 5 horas, ensaios de difração de raios X foram efetuados. Concretos sem B₄C (Figura 4.22a e c) não apresentaram diferenças em função da temperatura de queima. No entanto, para os concretos ligados com B₄C observou-se a formação de boratos de alumínio a partir dos 815°C, coincidindo esta temperatura com o início da sinterização dos concretos (Figura 4.18a). A composição TAC+0,5B queimada a 815°C possui um maior teor de 2Al₂O₃.B₂O₃ e 9Al₂O₃.B₂O₃, sendo este resultado decorrente do maior teor de ligante utilizado na composição (4,0%-p). Neste sentido, com as análises de DRX confirmou-se que as variações expressivas na medição do módulo elástico *in situ* (Figura 4.18a) se deram pela formação destas fases transientes.

Avaliações da resistência ao choque térmico das composições em estudo foram realizadas quando submetidos a $\Delta T = 790$ e 1000°C após serem pré-queimados a 815 e 1400°C. Essas análises são de grande interesse para

comprovar a utilidade das composições contendo carbeto de boro em faixas de temperatura mais amplas. Os resultados são apresentados na Figura 4.23.

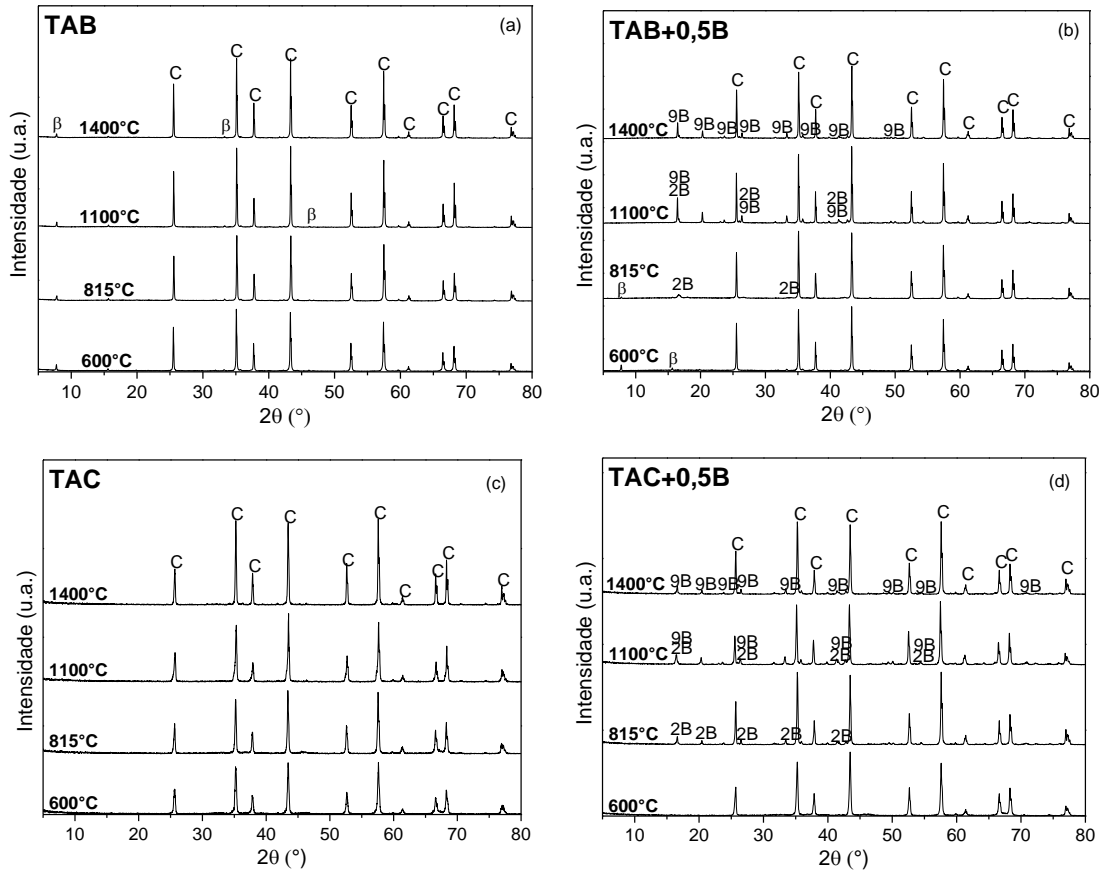


Figura 4.22 Análise de DRX e identificação das fases contidas nas matrizes dos concretos ($d < 45 \mu\text{m}$), contendo: (a) alumina hidratável [TAB], (b) alumina hidratável e 0,5%-p de carbeto de boro [TAB+0,5B], (c) alumina coloidal [TAC] e, (d) alumina coloidal e 0,5%-p de carbeto de boro [TAC+0,5B]. C: Al₂O₃, β: β-Al₂O₃, 2B: 2Al₂O₃·B₂O₃ e 9B: 9Al₂O₃·2B₂O₃.

Quando submetidos ao choque térmico, seja qual for o ΔT , as composições que apresentaram melhores resultados foram aquelas contendo o carbeto de boro (Figura 4.23a e c), indicando assim que ocorre uma melhoria nas propriedades mecânicas destas composições quando os boratos de alumínio são formados. Para $\Delta T = 790^\circ\text{C}$ a inexistência de ligações cerâmicas nos concretos de referência (TAB e TAC) foi evidenciada pelo baixo módulo

elástico para estas. Porém, quando estes foram queimados em maiores temperaturas ($1400^{\circ}\text{C}/5\text{h}$), observou-se um aumento de E.

A maior diferença entre as Figuras 4.23a e c foram relativas à porcentagem de decaimento dessa propriedade em função da ciclagem. Na Figura 4.23b observou-se que para as composições TAB e TAC ocorreram erros na medição, decorrentes dos limites de medição do equipamento para recolher sinais tão baixos quanto os obtidos. Tal erro diminui consideravelmente quando os corpos de prova foram queimados a 1400°C e testados a 1000°C , tal como apresentado na Figura 4.23d.

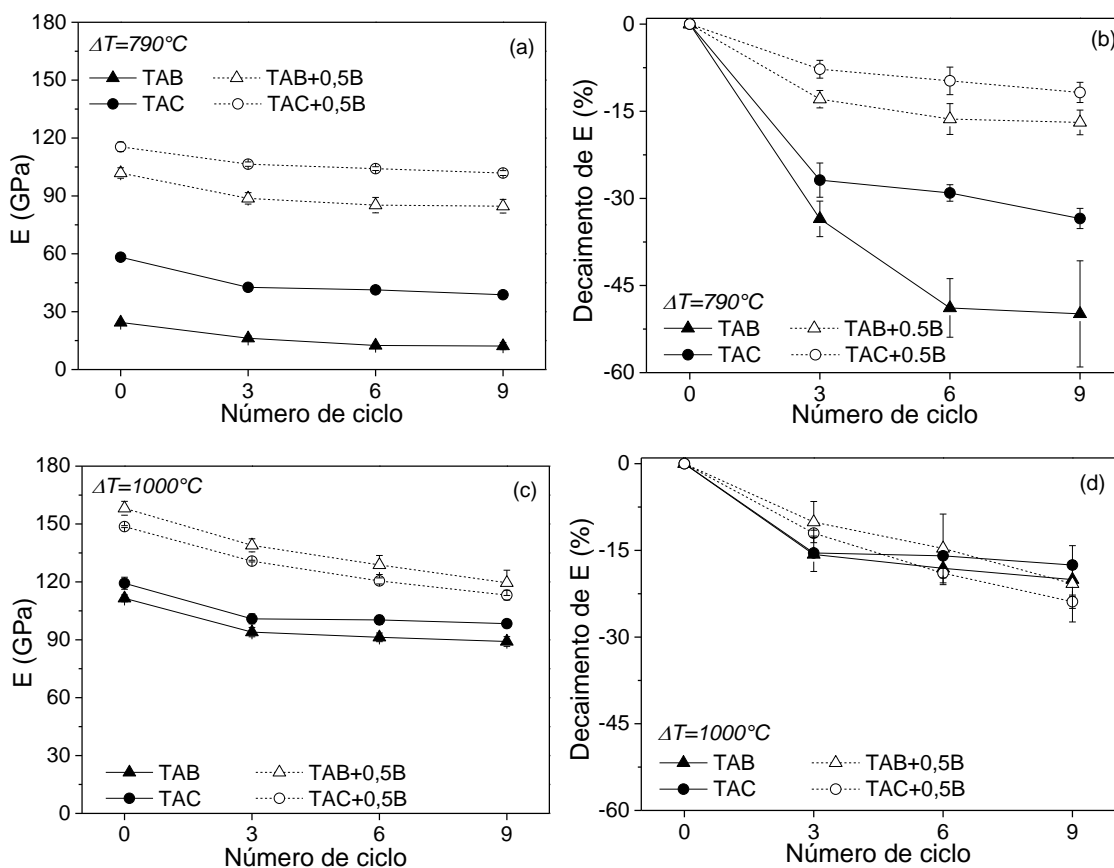


Figura 4.23 (a, c) Evolução e (b, d) decaimento do módulo elástico em função do número de ciclos para concretos refratários ligados com alumina hidratável [TAB] ou alumina coloidal [TAC], contendo ou não 0,5%-p de B_4C como aditivo sinterizante. As amostras foram pré-queimadas a (a, b) $815^{\circ}\text{C}/5\text{h}$ e (c, d) $1400^{\circ}\text{C}/5\text{h}$ antes da realização das análises.

Avaliações das resistências mecânicas à quente dos concretos refratários em estudo foram efetuadas utilizando amostras pré-queimadas e testadas nas temperaturas indicadas na Figura 4.24.

Composições contendo unicamente os ligantes (AB e AC) definitivamente não são boas opções, pois em temperaturas intermediárias os resultados de resistência ao choque térmico (Figura 4.23a) e à erosão (Figura 4.21) são baixos e quando queimados em temperaturas superiores, baixos valores de MRQ são obtidos (Figura 4.24). Porém, quando adicionado o AS, melhoras consideráveis são obtidas nas propriedades termomecânicas das composições em temperaturas intermediárias (600 e 815°C). Elevados MRQ a 600 e 815°C foram obtidos para TAC+0,5B e TAB+0,5B, respectivamente. Esse resultado não foi observado em temperaturas altas, onde não existiram diferenças consideráveis entre nenhuma das composições em estudo.

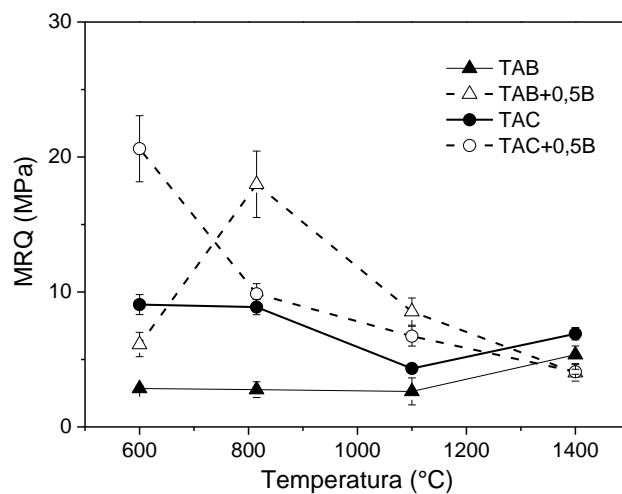


Figura 4.24 Resistência mecânica à quente (MRQ) dos concretos ligados com: alumina hidratável (TAB) e aluminas coloidais (TAC) contendo ou não 0,5%-p de carbeto de boro (+0,5B) como aditivo sinterizante.

Para 600°C, atribui-se a elevada resistência mecânica à quente de TAC+0,5B ao possível início da sinterização desta composição na temperatura mencionada pela presença do mineralizador e do ligante nanoparticulado. Este resultado já era esperado, pois embora não tinha sido observada a existência de boratos de alumínio no DRX (Figura 4.22d), segundo Luz *et al.* [16] a oxidação

do carbeta de borro ocorre perto dos 600°C, podendo-se dar início à formação de ligações fortes. Por outro lado, para TAB+0,5B o elevado MRQ é consequência da formação do borato de alumínio $2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ (Figura 4.22d), também observada na evolução do módulo elástico *in situ* (Figura 4.18a), sendo esta decorrente da interação do B_2O_3 e das aluminas da matriz do refratário.

A partir dos resultados descritos anteriormente, o concreto contendo B_4C e ligado com AC também apresentou a diminuição na temperatura do início da sinterização e formou boratos de alumínio na microestrutura, se ajustando perfeitamente ao mecanismo de ação deste AS sugerido anteriormente para o refratário contendo-o e ligado com alumina hidratável (Figura 4.13). A combinação do pequeno tamanho de partícula do coloide e da presença do B_4C foram determinantes para aumentar as propriedades termomecânicas desse material em temperaturas intermediárias, fazendo com refratários ligados com AB e AC possam ser promissores para a indústria petroquímica. No entanto, maiores comparações com concretos já usados para tais aplicações precisam ser realizadas para garantir sua adequação.

Neste capítulo confirmaram-se as vantagens da utilização de ligantes nanoparticulados, uma vez que os resultados do concreto TAC superaram às propriedades termomecânicas da composição TAB quando queimados os corpos de prova em temperaturas superiores a 1100°C. No entanto, no começo da avaliação da alumina coloidal como ligante para concretos refratários de alta alumina, descreveram-se problemas no processamento pela falta de fluidez livre da mistura. Talvez esta limitação possa ser melhorada se utilizados ligantes com tamanhos de partículas nanométricos que sejam em pó. Embora as suspensões coloidais contenham na formulação os dispersantes e o líquido para evitar a sua aglomeração, provavelmente adicionando estas matérias-primas de forma individual seria mais simples o controle da reologia dos refratários. Neste sentido, a seguir é apresentado o estudo dos efeitos de um ligante micrométrico em pó quando adicionado na formulação de concretos refratários de alta alumina que podem conter ou não a presença do B_4C como aditivo sinterizante.

4.4 Caracterização de concretos de alta alumina ligados com alumina hidratável, SioxX[®]-Zero ou a mistura deles contendo ou não 1,0%-p de B₄C

O SioxX[®]-Zero (SZ) é uma matéria-prima constituída pela mistura de microssilica e microalumina que foi desenvolvida com o intuito de substituir o CAC como ligante em concretos refratários de alta alumina [33,43]. Este material tem o mecanismo de ação similar ao da SC, fundamentado na formação de um gel. No entanto, por ser relativamente novo no mercado (disponível desde 2015 [40]), poucas são as publicações que explicam como reage ou a sua influência nas propriedades termomecânicas de concretos.

Neste capítulo, além da adição do B₄C (visando melhorar o desempenho dos concretos ligados com aditivos convencionais) também foi efetuada a avaliação do novo aditivo (SioxX[®]-Zero, SZ) e alumina hidratável. Além disso, investigou-se a combinação desses dois ligantes na composição refratária, pois de acordo com Ismael *et al.* [82] considerando as vantagens e desvantagens da sílica coloidal e da alumina hidratável de forma individual, existe a possibilidade de maximizar os benefícios e/ou diminuir os aspectos negativos dos seus usos quando eles são combinados. Com a presença da AB a porosidade total do concreto pode ser diminuída. Também, adições de suspensões coloidais a concretos ligados com AB aumentam a permeabilidade na microestrutura, reduzindo eficientemente o risco de explosão destas composições [82].

4.4.1 Formulação das composições ligadas com AB, SZ e ABSZ

De acordo com a ficha técnica do SioxX[®]-Zero [40], adições de 2,0 ou 3,0%-p desse ligante seriam suficientes para promover a formação de ligações em concretos de alta alumina. No entanto, como anteriormente tinham sido avaliadas composições contendo 4,0%-p de alumina coloidal [31], preferiu-se estudar nesse capítulo concretos de alta alumina contendo a mesma porcentagem de AB ou SZ e, a mistura desses dois ligantes nas porcentagens de 2,0%-p cada um.

Além do teor do ligante que tinha que ser adicionado, em uma publicação técnica da Elkem (empresa que desenvolveu o SioxX[®]-Zero) [33], recomendava-se a adição de uma porcentagem de microssílica e de cimento de aluminato de cálcio à composição. A microssílica seria adicionada para favorecer a formação de mulita *in situ* na microestrutura, sendo uma das características de maior interesse em concretos ligados com sílica coloidal. Por outro lado, o CAC seria o agente gelificante que promoveu a formação de ligações siloxanas no refratário. Em função aos resultados discutidos por Peng *et al.* [33], selecionou-se a adição de 2,0%-p de microssílica (MS 971-U) e de 0,5%-p de CAC.

Por outro lado, as suspensões coloidais normalmente contêm um agente dispersante que garante que as partículas sólidas não se aglomerem e que estas permaneçam uniformemente distribuídas no meio líquido [31]. O SioxX[®]-Zero não apresenta diferenças quanto às suspensões coloidais nesse sentido, pois na formulação dessa matéria-prima também é adicionado entre 5-15%-p de dispersantes. Neste sentido, nas composições contendo tal matéria-prima optou-se por não incluir nenhum outro dispersante ao concreto. Opostamente, nos refratários que continham unicamente AB, utilizara-se 0,2%-p de um dispersante polimérico (Tabela 3.4).

Quanto ao aditivo sinterizante, adições contendo 1,0%-p de B₄C foram avaliadas neste capítulo. A escolha da natureza da fonte de boro foi fundamentada no capítulo 4.2.

Para realizar o processamento das composições, todas as matérias-foram homogeneizadas a seco e depois misturadas com água em um reômetro.

4.4.2 Reologia dos concretos ligados com AB, SZ e AB+SZ

As composições avaliadas deveriam apresentar um comportamento auto-escoante (fluidez livre maior ou igual ao 80% [26]). Para se obter tal característica, foram efetuados ajustes no teor de água adicionado (Tabela 4.5).

Foi adicionada uma maior porcentagem de água para as composições contendo unicamente a alumina hidratável como ligante. A menor quantidade de água nos concretos TSZ e TABSZ (com e sem B₄C) está associada ao excesso

de microssílica contido nessas formulações, onde essa matéria prima atua como lubrificante entre as partículas que constituem a matriz do concreto, diminuindo efetivamente o teor de água necessário para atingir a condição desejada [32–34]. Além disso, na ficha técnica do SioxX[®]-Zero [40] consta que a utilização dessa matéria prima tende melhorar as propriedades reológicas das composições, reduzindo a demanda de água e aumentando a fluidez das mesmas.

Tabela 4.5 Porcentagem de água adicionada e fluidez livre das composições TAB, TS e TABSZ, contendo ou não 1,0%-p de B₄C.

Composição	Teor de água (%-p)	Fluidez livre (%)
TAB	5,5	115 ± 3
TAB+1,0B	5,6	83 ± 2
TSZ	5,2	86 ± 3
TSZ+1,0B	5,4	92 ± 1
TABSZ	5,1	83 ± 3
TABSZ+1,0B	5,3	87 ± 3

4.4.3 Propriedades termomecânicas dos concretos ligados com AB, SZ e AB+SZ

A primeira propriedade avaliada foi a velocidade de propagação ultrassônica nas matrizes dos refratários ($d < 45 \mu\text{m}$) a temperatura ambiente (25°C aproximadamente). Esta técnica está fundamenta no princípio de que a velocidade de uma onda ultrassônica é maior em sólidos do que em líquidos. Neste sentido, um incremento na velocidade indica que ocorreu a floculação da mistura, sendo o final da trabalhabilidade do refratário ou seu enrijecimento [59,86,87]. Os resultados para as composições em estudo são apresentados na Figura 4.25.

Composições contendo o carbetto de boro apresentaram nas primeiras 3 horas de cura uma velocidade de enrijecimento menor do que para as composições sem este componente. Neste caso, a menor taxa de enrijecimento

está relacionada com a substituição parcial da alumina reativa (CL370C) pelo B_4C , sendo o aditivo sinterizante uma matéria-prima bastante fina (Figura 4.1a). Luz *et al.* [16] explicaram que o carbeto de boro é um material insolúvel em água, inferindo-se assim que este não reagiu com o líquido e com nenhuma das outras matérias-primas que constituem a mistura, retardando assim o processo de floculação do material.

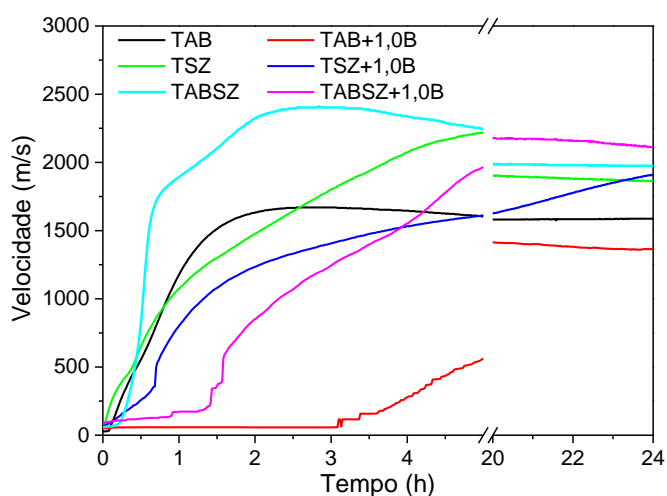


Figura 4.25 Velocidade de propagação ultrassônica nas matrizes dos concretos refratários durante 24 horas a temperatura ambiente. As composições foram ligadas com alumina hidratável (TAB), SioxX[®]-Zero (TSZ) ou com a mistura desses dois ligantes (TABSZ), e algumas delas continham 1,0% p de B_4C (+1,0B) como aditivo sinterizante.

Por outro lado, o concreto contendo a mistura dos dois ligantes (TABSZ na Figura 4.25) possui um enrijecimento muito mais rápido do que aqueles ligados com AB ou SZ individualmente. TABSZ atingiu aproximadamente 70% do valor máximo do enrijecimento (após as 24 horas de cura) em tempos inferiores a uma hora.

Uma vez que os corpos de prova foram curados a $50^{\circ}C/24h$, avaliou-se a resistência mecânica à verde dos mesmos. De acordo com Peng *et al.* [33] o uso do SioxX[®]-Zero como ligante resulta num incremento da resistência mecânica do concreto após a cura ($20^{\circ}C/24h$) quando comparado com a mesma composição ligada com sílica coloidal. Além disso, de acordo com Ismael *et al.*

[82] valores similares de resistência mecânica à verde após cura (50°C/24h) são obtidos para alumina hidratável ou sílica coloidal. O resultado dessa propriedade e da porosidade aparente das amostras são apresentados na Figura 4.26.

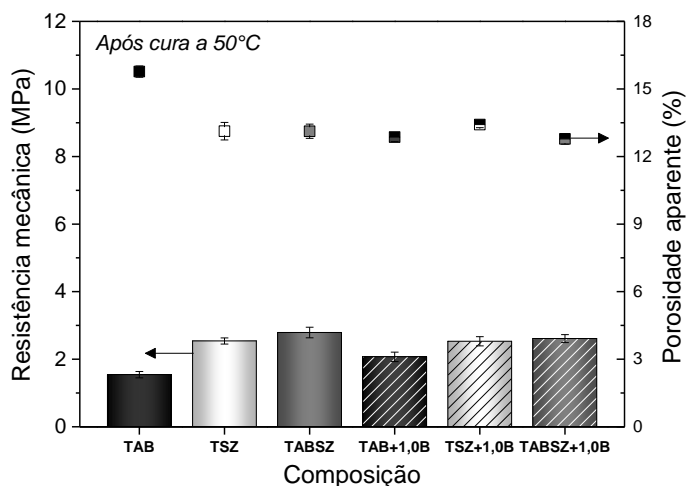


Figura 4.26 Resistência mecânica e porosidade aparente após cura (50°C/24h) dos concretos refratários em estudo ligados com: alumina hidratável (TAB), SioxX[®]-Zero (TSZ) ou a mistura deles (TABSZ), contendo ou não 1,0%-p de B₄C (+1,0B).

Composições ligadas unicamente com AB apresentaram baixos valores de resistência mecânica. De acordo com o fornecedor do Alphasbond 300 [88], a cura de concreto contendo tal ligante deve ser realizada em temperaturas que o material tenha a resistência mecânica suficiente para o seu manuseio. No entanto, a baierita, fase que confere maior resistência mecânica à verde aos concretos, ainda não foi formada totalmente em temperaturas inferiores aos 55°C [89]. Neste sentido, acredita-se que os baixos valores de resistência mecânica das composições TAB e TAB+1,0B (Figura 4.26) são decorrentes da incompleta formação da baierita, cuja geração possivelmente seria favorecida em temperaturas superiores do que 55°C, como por exemplo durante a secagem (110°C/24h). Para as composições contendo SioxX[®]-Zero ou a mistura dos dois ligantes (TABSZ) não se observaram maiores diferenças.

De acordo com Peng *et al.* [33] a resistência mecânica à verde de concretos ligados com SioxX[®]-Zero é muito maior do que aquela obtida para

outros sistemas (por exemplo: ligado com sílica coloidal). No entanto, segundo a Figura 4.26, tal melhora não foi observada, pois os resultados obtidos não conseguiram nem superar o valor de 5 MPa. Além disso, Luz *et al.* [43] também não identificaram acréscimos na resistência mecânica à verde de concretos ligados com SZ quando comparados com aqueles contendo sílica coloidal ou microalumina. Quanto à porosidade (Figura 4.26) os elevados valores dessa propriedade para TAB se devem ao maior teor de água adicionado para o seu processamento (Tabela 4.5). As outras composições não apresentaram diferenças significativas.

Análises da perda de massa em função da temperatura permitiriam identificar as possíveis reações nas composições desenvolvidas durante o seu primeiro aquecimento, assim como da viabilidade do seu uso industrialmente. Neste sentido, ensaios de resistência à explosão (taxa de aquecimento de 20°C/min) foram realizados nos concretos, sendo apresentados os resultados na Figura 4.27a.

Composições contendo a mistura dos ligantes (TABSZ, alumina hidratável e SioxX[®]-Zero), explodiram durante o ensaio (Figura 4.27a, indicado com o asterisco). Por esta razão, tais concretos não podem ser aquecidos rapidamente diante do risco de explosão visto que para materiais de maiores dimensões, a tendência à explosão seria ainda maior [90]. Nesta análise, tal como indicado na Figura 4.26a, só foi monitorada a temperatura do forno, sem o acompanhamento da temperatura da amostra. Esta última provavelmente seria inferior à temperatura do forno (aproximadamente 400°C quando ocorreu a explosão). Com o intuito de obter a temperatura real da amostra, efetuaram-se análises de secagem (Figura 4.27b) e de velocidade de perda de massa (Figura 4.27c) quando aquecidos os concretos a 5°C/min.

Na secagem de composições ligadas unicamente com alumina hidratável (Figura 4.27b) observou-se elevadas porcentagens de perda de massa entre 150 e 400°C devido à decomposição dos hidratos formados a partir deste ligante. Comportamento similar foi verificado nas composições TABSZ e TABSZ+1,0B por apresentarem alumina hidratável nestas formulações. No entanto, embora o

aquecimento foi realizado mais devagar ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$), os corpos de prova TABSZ, com e sem boro, ainda explodiram.

Estruturas densas que não facilitam a remoção do vapor são comuns em concretos de baixo e ultrabaixo teor de cimento, pois para compensar a inexistência dos hidratos são adicionadas mais partículas finas a estas formulações, as quais atuam no aumento da resistência mecânica e na obtenção de corpos de prova com baixa permeabilidade [91]. As composições em estudo possuem esta característica, onde além de conterem partículas finas, são utilizados ligantes que geram géis e diminuem ainda mais a presença de poros conectados com a superfície [7,82]. Conseqüentemente, materiais desta natureza podem sofrer explosão.

Como a distribuição granulométrica das misturas em estudo eram semelhantes entre elas, acredita-se que as mudanças na microestrutura que levaram à explosão de TABSZ e TABSZ+1,0 foram decorrentes das interações das partículas finas do material com esses dois ligantes. AB e SZ formam géis quando em contato com a água, sendo este o mecanismo utilizado para ligar às partículas do refratário [33,73]. Nesse sentido, a partir da interação dos géis gerados (de naturezas distintas), ocorreu o fechamento parcial da porosidade aberta do material (canais muito numerosos, porém estreitos [90]), diminuindo assim a facilidade de retirada de água do concreto. Uma vez reduzida a permeabilidade, maiores tensões internas são geradas na microestrutura do material (Figura 4.27a e b) [92]. No entanto, medições das permeabilidades dos materiais não foram realizadas neste estudo, sendo necessárias para confirmar tal teoria.

A Figura 4.27c quantifica as velocidades nas quais ocorreram as perdas de massa quando o material foi aquecido. Innocentini *et al.* [93] explicaram que este tipo de gráfico pode ser subdividido em três etapas: evaporação, ebulição e decomposição dos hidratos (Figura 4.28). Neste último gráfico explica-se diferentes perfis podem ser obtidos em função da taxa de aquecimento utilizada, sendo a de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a correspondente com as análises desta pesquisa.

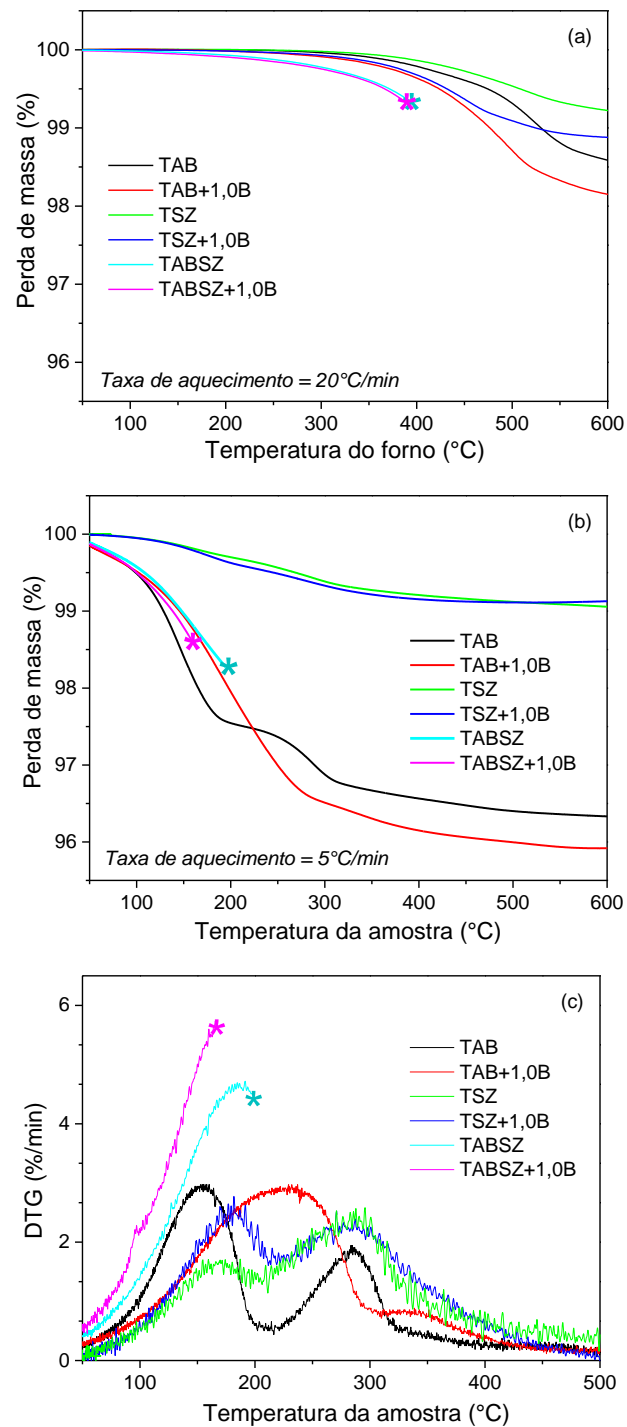


Figura 4.27 Perda de massa dos concretos TAB, TSZ e TABS contendo ou não 1,0%-p de B₄C durante ensaios de: (a) resistência à explosão (taxa de aquecimento de 20°C/min), (b) secagem (taxa de aquecimento de 5°C/min). A velocidade da perda de massa durante a secagem (DTG com taxa de aquecimento de 5°C/min) também foi quantificada (c). As amostras foram previamente curadas a 50°C/24h antes das análises.

Para TABSZ e TABSZ+1,0B (Figura 4.27c) observa-se aumento considerável na velocidade de secagem entre 180-200°C, indicando que a explosão do concreto ocorreu durante a evaporação da água. Nesse sentido, atribuiu-se este fenômeno à baixa permeabilidade que caracterizava estas composições, sendo esta decorrente do fechamento da porosidade aberta pela formação dos diversos géis que caracterizam o AB e do SZ, tal como o $\text{Al}(\text{OH})_3$ [30]. Porém, avaliar a mistura dos dois ligantes na composição ainda é um processo complexo.

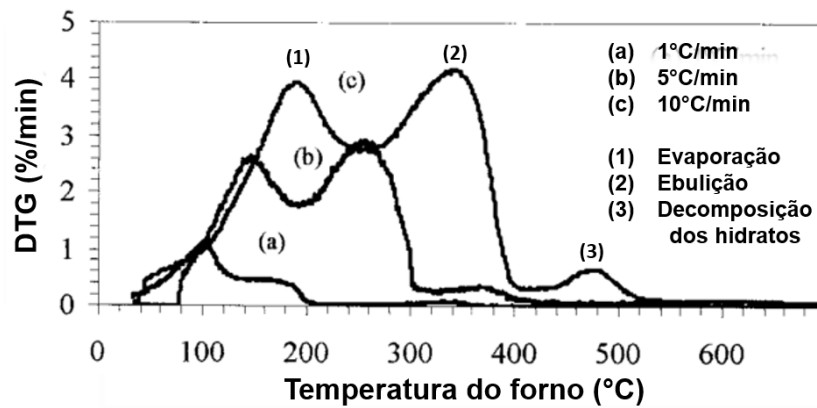


Figura 4.28 Perfis e etapas do processo de secagem em função de diferentes taxas de aquecimento para concretos de alta alumina com ultrabaixo teor de cimento (Imagem adaptada) [93].

Com respeito à TAB, o pico relativo à evaporação (Figura 4.27c) pode ser mais intenso por ter sido utilizada uma maior porcentagem de água no processamento deste concreto. Além disso, nessa etapa ocorre também a desidratação da alumina em gel (fase amorfa) [30]. Quanto ao pico da ebulição, este é bem marcado porque enquanto ocorre a perda de água também está se formando gibbsita cristalina (entre 180 e 300°C) [30]. Porém, para TAB+1,0B, aparentemente estes dois picos são unidos em um só. Acredita-se que este efeito é decorrente da adição do carbetto de boro, o qual faz com que a estrutura seja menos permeável do que TAB (menor porosidade aparente de TAB+1,0B quando comparado com TAB na Figura 4.26) [90]. Isto faz com que não fosse possível diferenciar a etapa de evaporação e ebulição.

Por outro lado, concretos ligados com TSZ não têm sido amplamente estudados, desconhecendo os mecanismos que levariam à formação e/ou decomposição dos géis. No entanto, observa-se na Figura 4.27c que a evaporação e a ebulição ocorrem em velocidades de perda de massa similares, com intensidades parecidas ao TAB. Neste sentido, poderia se inferir que o TSZ apresenta tendência à explosão similar à concretos ligados com alumina hidratável. Esta suposição foi confirmada por Peng *et al.* [32], onde corpos de prova ligados com SioxX[®]-Zero explodiram ao serem secos. Para evitar este efeito, a adição de um aditivo que ajude na secagem (EMSIL-DRY) foi recomendada.

Pelos motivos descritos anteriormente, composições ligadas com a mistura de alumina hidratável e SioxX[®]-Zero (TABSZ e TABSZ+1,0B) não serão consideradas para as análises futuras. Embora, aparentemente, possuam uma velocidade de enrijecimento mais rápida do que os outros concretos em estudo (Figura 4.25), a tendência à explosão definitivamente é um fator que limita o seu uso industrial.

Prosseguiu-se com a avaliação das composições após secagem, visando assim verificar o efeito da adição da fonte de boro na sinterização dos concretos com os ligantes em estudo. Para isto, realizaram-se análises do módulo elástico em função da temperatura (durante o aquecimento e o resfriamento), sendo possível identificar as transformações microestruturais. Neste sentido, a Figura 4.29 apresenta a variação do módulo elástico *in situ* até 1400°C dos concretos previamente secos (110°C/24h).

Diferenças no módulo elástico inicial (Figura 4.29a) dos materiais analisados foram atribuídas aos diferentes teores de água utilizados nas composições (Tabela 4.5), fazendo com que a amostra TAB (mais porosa) apresentasse menor E a 30°C. Com o avanço do aquecimento, todos os concretos apresentaram uma queda entre 150 e 400°C relativa à decomposição do Al(OH)₃ e fases em gel [30,43]. Este decaimento continuou até o início da sinterização: aproximadamente acima de 800°C (TAB e TSZ) e 600°C (composições contendo 1,0%-p de B₄C). Esta etapa de densificação foi afetada tanto da presença do carbetto de boro quanto do tipo do ligante utilizado.

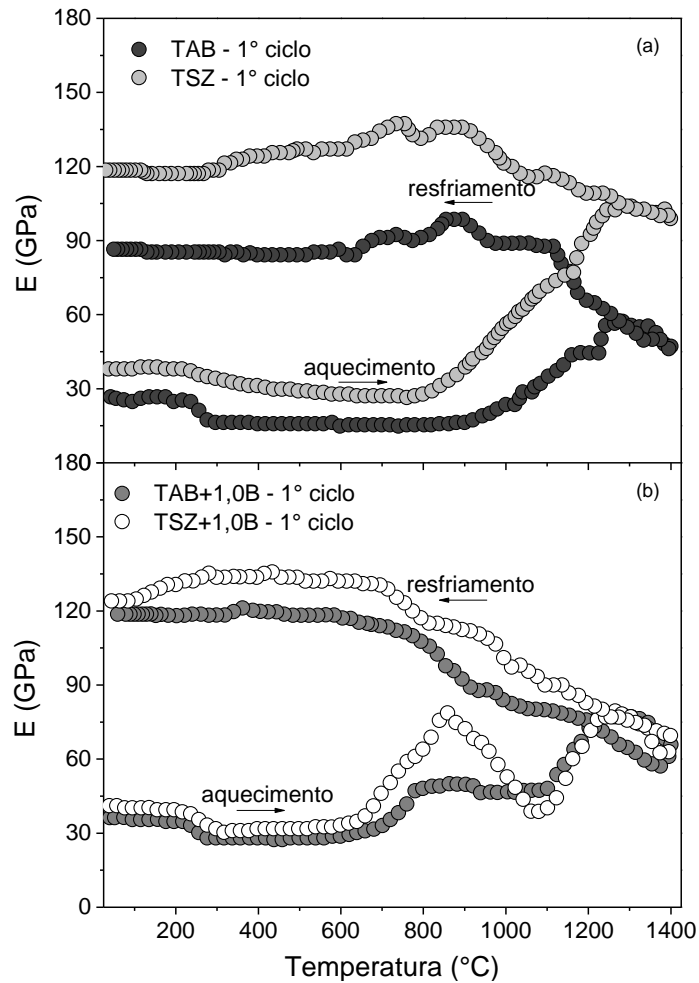


Figura 4.29 Evolução do primeiro ciclo do módulo elástico *in situ* em função da temperatura durante o aquecimento e o resfriamento dos concretos refratários: TAB [contendo com alumina hidratável], TSZ [ligante = SioxX[®]-Zero] e TABSZ [mistura de alumina hidratável e SioxX[®]-Zero], (a) contendo ou (b) não 1,0%-p de B₄C como aditivo sinterizante [+1,0B]. As amostras foram curadas (50 $^{\circ}\text{C}$ /24h) e secas (110 $^{\circ}\text{C}$ /24h) antes das análises.

Anteriormente foi explicado que a oxidação do B₄C gera B₂O₃ fundido na microestrutura e promove a sinterização via fase líquida da mesma, fazendo com que ocorram as transformações de fase em maiores velocidades (seção 4.2). Por exemplo, 650 e 950 $^{\circ}\text{C}$ foram as temperaturas do início da sinterização para TAB+1,0B e TAB, respectivamente, evidenciados pelo primeiro incremento do módulo elástico em função da temperatura das amostras após secagem (Figura

4.4). Além disso, diversos autores [15,74] afirmaram que a adição de microsílica em refratários de alta alumina pode acelerar o processo de sinterização pela formação de fases líquidas na microestrutura (800 vs. 950°C para TSZ e TAB, respectivamente). Conseqüentemente, a presença destas duas matérias-primas na formulação induziu a densificação em temperaturas menores.

Uma vez iniciada a sinterização surgiram diferenças entre as composições contendo ou não B_4C . Na Figura 4.29a ocorreu o incremento no módulo elástico de forma contínua até 1200°C, onde posteriormente apresentou-se uma pequena queda de E até a temperatura máxima avaliada, o que foi atribuído ao amolecimento da microestrutura. Porém, quando adicionada a fonte de boro, o incremento do módulo elástico apresentou algumas variações entre 800 e 1100°C, atingindo-se o valor máximo de E a 1100°C, para em seguida diminuir novamente pelo amolecimento da microestrutura.

A oscilação do módulo elástico entre 800 e 1100°C para TSZ+1,0B é de grande interesse, pois por possuir na formulação duas matérias-primas que induzem a formação de líquido (carbeto de boro e microsílica, Tabela 3.4), ocorreu maior amolecimento da microestrutura nessa faixa de temperatura quando este foi formado em excesso. Só a partir de 1100°C o teor de líquido foi compensado pela formação de novas fases refratárias que ocasionaram o enrijecimento da microestrutura. Tal incremento de E coincide com a fusão do borato de alumínio $2Al_2O_3.B_2O_3$ que dá lugar a um outro mais estável em elevadas temperaturas ($9Al_2O_3.2B_2O_3$) [42,68].

No resfriamento ocorreu a densificação das composições TSZ e aquelas contendo 1,0%-p de B_4C (Figura 4.29b), sendo esta consequência da solidificação da fase líquida previamente formada e demonstrada por meio do incremento do módulo elástico com a diminuição da temperatura [6]. Aliás, este comportamento não foi apresentado em TAB (Figura 4.29a), pois durante a sinterização destas amostras não houve a formação de uma porcentagem suficiente de fase líquida que permitisse promover maior densificação. Outro aspecto de interesse foi o decaimento de E para TSZ+1,0B em temperaturas inferiores a 300°C, resultando da incompatibilidade na microestrutura pela diferença dos coeficientes de expansão térmica das fases que a constituem, tal

como aconteceu com a composição TA+2,0%-p B₄C na seção 4.2. No entanto, esclarecimentos nesse aspecto serão mostrados posteriormente.

Com o intuito de avaliar a possível formação de possíveis fases transientes, a Figura 4.30 mostra as medições do módulo elástico dos corpos de prova pré-queimados a 1400°C/5h.

O amolecimento da microestrutura em temperaturas elevadas foi confirmado novamente em todas as amostras pela diminuição de E quando aumentada a temperatura de ensaio, embora estes tenham sido previamente queimados com patamar de 5 horas. Tal decaimento ocorre em proporções similares para todas as composições, sem distinção entre aquelas contendo ou não B₄C na formulação. A maior diferença observada entre a Figura 4.30a e b consiste no elevado módulo elástico de TSZ após o resfriamento e com a diminuição de E para as outras composições quando diminuída a temperatura.

Um maior teor de microsilica na microestrutura da composição TSZ seria o responsável do incremento no módulo elástico, pois pela formação de maior teor de líquido formaram-se ligações fortes, além de gerarem fases transientes. Porém, estes compostos contidos na microestrutura não provocaram incompatibilidades que promovessem a formação de defeitos em grandes porcentagens. Isto não foi o que ocorreu com TSZ+1,0B, onde aparentemente essas fases cristalinas geraram detrimento nas propriedades termomecânicas dos concretos, pois o módulo elástico diminuiu consideravelmente. Como todas as amostras foram pré-queimadas por 5 horas, lhes foi conferido um maior tempo para formarem teores elevados destas fases transientes.

Quanto ao amolecimento das microestruturas, acredita-se que em todos os casos ainda exista uma fração de fase líquida ou vítrea que, ao aumentar a temperatura diminui a sua viscosidade promovendo o amolecimento dos materiais testados. Diferente dos resultados da composição TAB avaliada no capítulo 4.3.4 (Figura 4.18b) o amolecimento apresentado na Figura 4.30 é muito maior, sendo possivelmente consequência da mistura do 2,0%-p de microsilica, 0,5%-p de CAC e a matriz de alumina que promoveriam a formação de fases com baixo ponto de fusão.

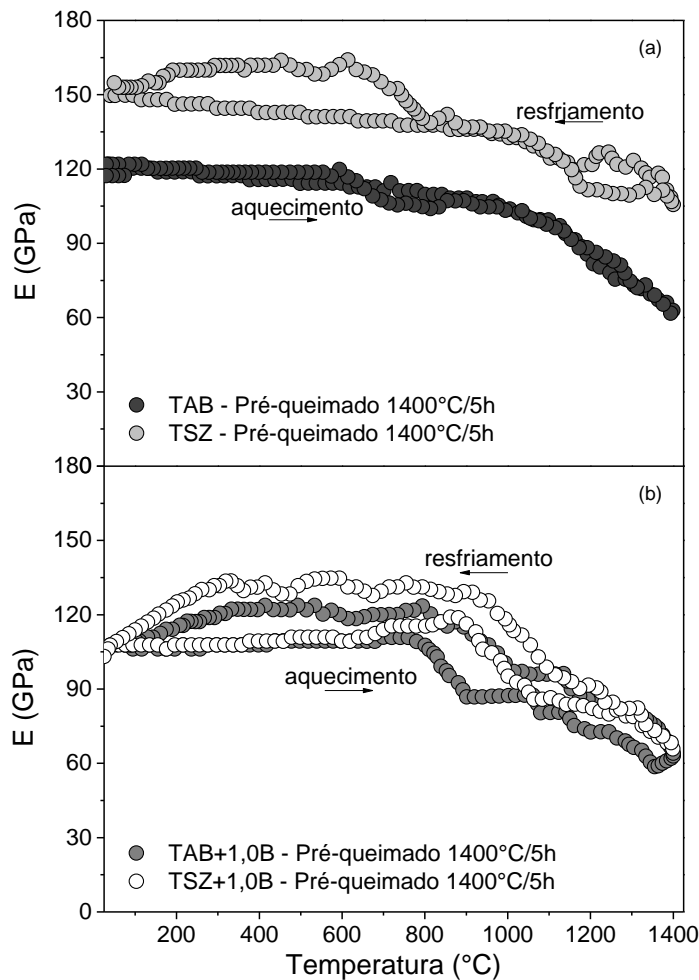


Figura 4.30 Evolução do módulo elástico *in situ* em função da temperatura durante o aquecimento e o resfriamento dos concretos refratários: TAB (ligado com alumina hidratável), TASZ (ligado com SioxX[®]-Zero) e TABSZ (ligado com a mistura de alumina hidratável e SioxX[®]-Zero), (a) contendo ou (b) não 1,0%-p de B₄C como aditivo sinterizante (+1,0B). As amostras foram pré-queimadas a 1400°C/5h antes das análises.

Para melhor entender a natureza dos produtos formados das reações anteriormente descritas, realizaram-se análises de DRX das matrizes dos concretos após serem queimados a 600, 815, 1100 e 1400°C por 5h para identificar as fases decorrentes. Os resultados são mostrados na Figura 4.31.

De acordo com a caracterização, TAB e TSZ sem B₄C em temperaturas intermediárias (600 e 815°C) continham coríndon como fase maioritária (Figura 4.31a e c). Por outro lado, quando aumentada a temperatura de queima

(1400°C/5h), embora a presença do coríndon ainda fosse elevada nas composições sem B₄C, houve a formação de mulita (3Al₂O₃.2SiO₂) como fase transitente, decorrente da interação das aluminas reativas e da microssilica contida na formulação (2,0%-p) [44,81]. Para composição TSZ-1400°C, além da alumina e a mulita existe uma porcentagem de cristobalita (SiO₂ estável em elevadas temperaturas) contida nas amostras da matriz das composições.

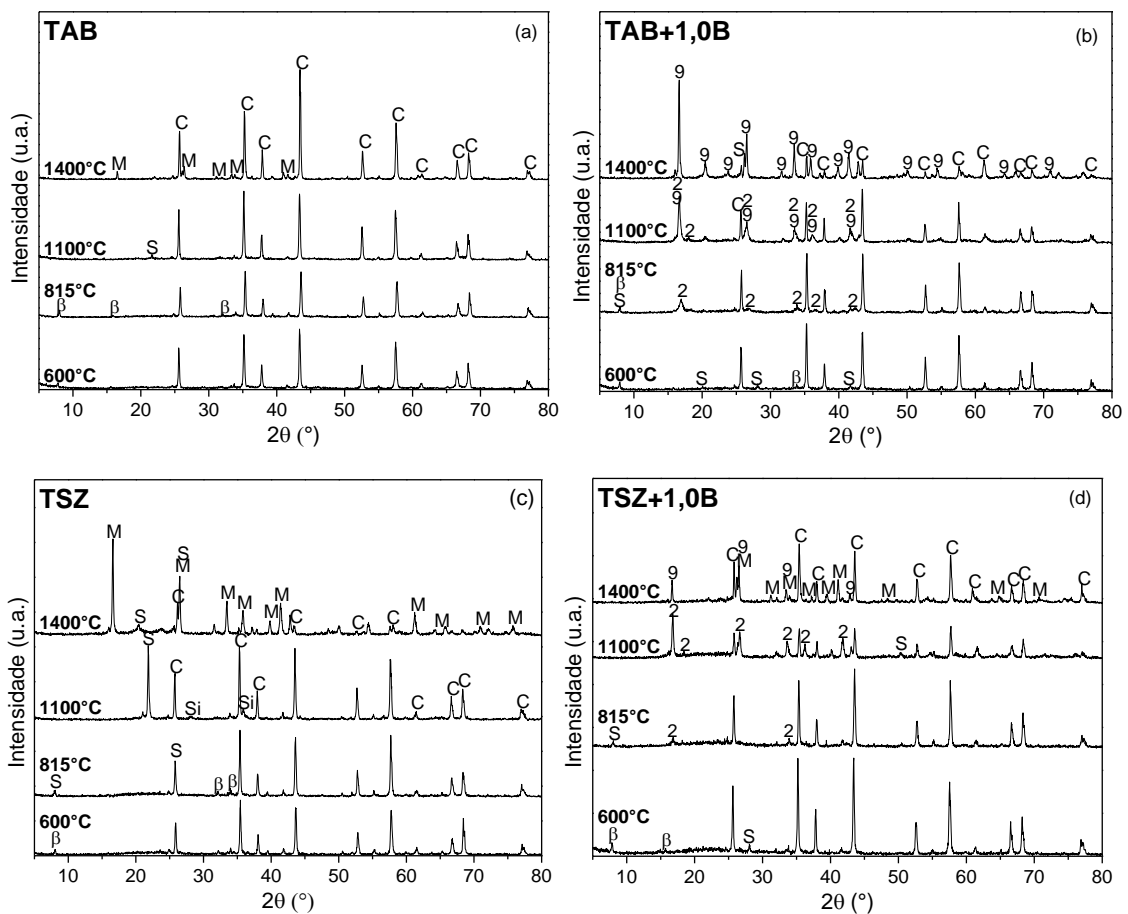


Figura 4.31 DRX das matrizes concretos refratários em estudo: (a) TAB [ligado com alumina hidratável], (b) TAB+1,0B (ligado com alumina hidratável, contendo 1,0%-p B₄C), (c) TSZ (ligado com SioxX[®]-Zero) e, (d) TSZ+1,0B (ligado com SioxX[®]-Zero, contendo 1,0%-p de B₄C). As amostras foram pré-queimadas antes das análises a 600, 815, 1100 e 1400°C por 5 horas. C: Al₂O₃, Si: SiO₂, β: β-Al₂O₃, M: 3Al₂O₃.2SiO₂, 2B: 2Al₂O₃.B₂O₃, 9B: 9Al₂O₃.2B₂O₃.

Em concretos contendo B_4C (Figura 4.31b e d) novas fases foram identificadas após queima em temperaturas superiores ou iguais a $815^\circ C$, aparecendo os boratos de alumínio. De acordo com S. Ray [67], o $2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ é consequência das reações do B_2O_3 (proveniente da oxidação do carbetto de boro) e das aluminas reativas. No entanto, quando queimadas a temperaturas superiores ($\geq 1100^\circ C$), a fase $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ é formada a partir deste.

Para a composição TSZ+1,0B- $1400^\circ C$ (Figura 4.31d) também é formada mulita, decorrente das reações entre a microssílica e a alumina da matriz. Tal reação foi promovida mais rapidamente quando o aditivo sinterizante foi adicionado. A coexistência dessas três fases refratárias (Al_2O_3 , $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ e $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) explica o maior decaimento do módulo elástico das amostras pré-queimadas durante o resfriamento (Figura 4.30), possuindo a mulita aproximadamente 15% a mais de expansão quando comparada com os boratos de alumínio [43].

Com o intuito de avaliar o efeito termomecânico das adições de AB, SZ e/ou B_4C , quantificaram-se a resistência mecânica à frio, porosidade aparente e resistência à erosão de amostras pré-queimadas a 815 e $1400^\circ C$. Os resultados são mostrados na Figura 4.32.

O efeito da sinterização acelerada das composições contendo B_4C lhe conferiu boa resistência mecânica aos corpos de prova após serem queimados a $815^\circ C/5h$ (Figura 4.32a). Especialmente para o concreto TASZ+1,0B, além da sinterização acelerada, corrobora-se a densificação do concreto por possuir menor porosidade do que os outros corpos de prova (Figura 4.32b). Por outro lado, nessa temperatura nenhuma das composições sem a fonte de boro apresentaram resultados promissores, sendo este aspecto confirmado pela resistência mecânica e à erosão (Figura 4.32c), onde aparentemente ainda não foram formadas ligações suficientemente fortes entre os componentes da matriz/agrados das amostras.

Para uma temperatura mais elevada, $1400^\circ C$, os resultados da resistência mecânica melhoram para as composições sem B_4C (Figura 4.32a), pois a temperatura de queima foi suficientemente elevada para promover a formação de ligações fortes e de novas fases refratárias como visto nos dados de DRX.

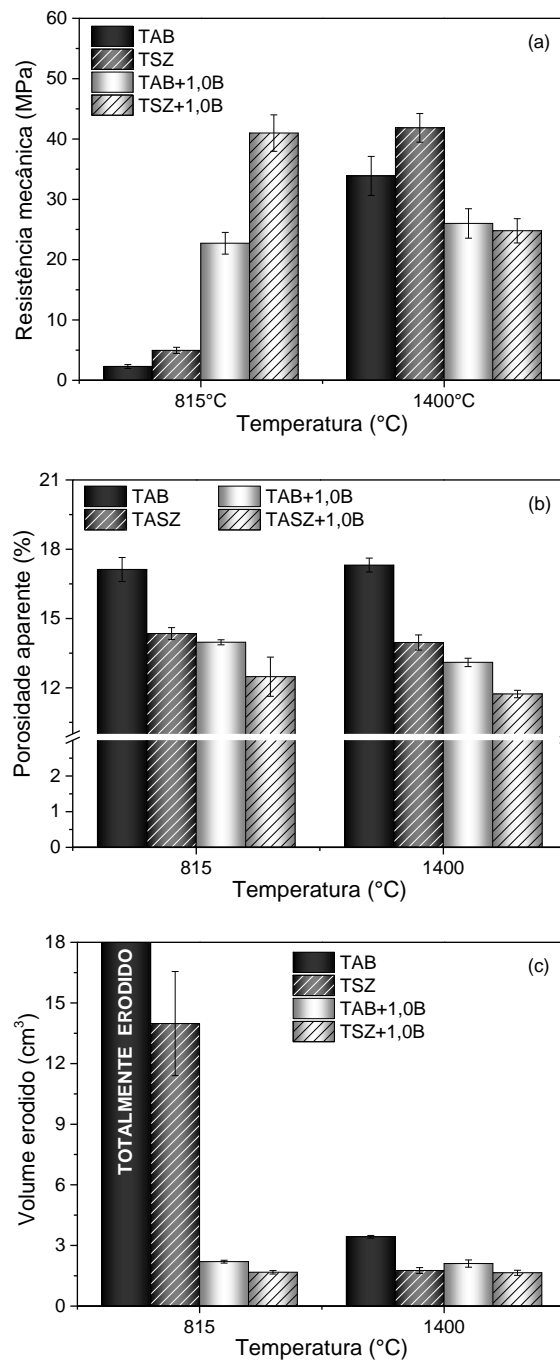


Figura 4.32 (a) Resistência mecânica à frio, (b) porosidade aparente e (c) resistência à erosão dos concretos refratários ligados com: TAB (alumina hidratável), TSZ (SioxX®-Zero) e TABSZ (a mistura deles), contendo ou não 1,0%-p de B₄C como aditivo sinterizante (+1,0B). As amostras foram pré-queimadas a 815 e 1400°C por 5 horas antes das análises.

Por outro lado, a melhora na resistência mecânica à frio das amostras que continham B₄C e pré-queimadas a 1400°C não foi percebida, pois os resultados para estes corpos de prova se mantiveram ou diminuíram quando comparadas com os alcançados após a queima a 815°C/5h. Especialmente para TSZ+1,0B a incompatibilidade das fases contidas na microestrutura tornou-se importante, pois a diminuição da resistência mecânica foi devido à presença de defeitos, que, quando submetidos ao esforço se propagaram com maior facilidade.

Em função dos resultados obtidos, composições de referências (sem B₄C) possuem bom desempenho em temperaturas altas (superiores aos 1200°C). No entanto, quando incluído o B₄C à formulação, melhorias nas propriedades podem ser obtidas uma vez que é acelerada a sinterização e induzida a formação de fases transientes. Com o intuito de avaliar esta hipótese, caracterizações termomecânicas foram realizadas para simular efetivamente as condições de serviço desses materiais quando utilizados industrialmente.

A resistência ao choque térmico dos concretos em estudo foi quantificada por meio da evolução e do decaimento do módulo elástico em função de 9 ciclos térmicos. Os resultados são apresentados na Figura 4.33, sendo avaliados os corpos de prova pré-queimados a 815°C e 1400°C por 5 horas e submetidos a $\Delta T=790$ e $\Delta T=1000^\circ\text{C}$, respectivamente.

Foi evidenciada uma vez mais o benefício da adição do carbetto de boro como aditivo sinterizante, pois a aceleração da sinterização e a formação dos boratos de alumínio lhe outorgou melhor resistência ao choque térmico quando queimado e utilizado em temperaturas intermediárias (próximas aos 815°C). Além disso, o decaimento das composições TAB+1,0B e TSZ+1,0B foi desprezível em comparação com aquele do TAB e TSZ (próximo ao 45%, Figura 4.33b).

Por outro lado, ao queimar os concretos em temperaturas mais altas (1400°C/5h, Figura 4.33c) foi melhorada a resistência ao choque térmico dos concretos sem B₄C quando comparadas com a Figura 4.33a. O aspecto de maior interesse está relacionado com a composição TSZ, que quando queimada a 1400°C aumenta significativamente sua resistência ao dano devido à variação de temperatura, superando aquelas contendo carbetto de boro. As melhoras

dessa propriedade são atribuídas à formação de mulita, tal como apresentado na Figura 4.31d. Este resultado coincide com o descrito por Luz *et al.* [13], sendo o $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ uma matéria-prima escolhida por excelência para aplicações onde ocorram flutuações de temperatura durante o processo, tais como os conversores de craqueamento catalítico da indústria petroquímica.

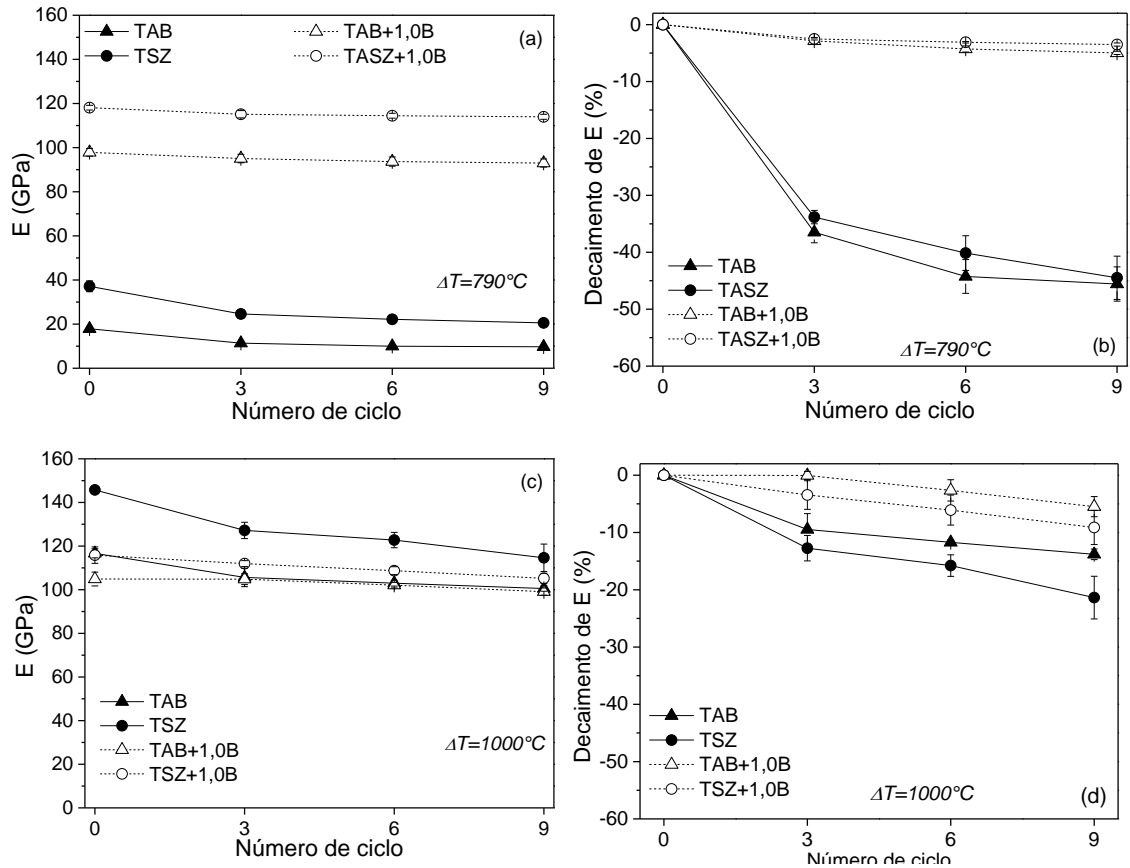


Figura 4.33 (a,c) Evolução e (b,d) decaimento do módulo elástico das composições refratárias em estudo durante 10 ciclos térmicos quando submetidos a $\Delta T = 790$ ou 1000°C . As amostras foram pré-queimadas e a (a,b) $815^\circ\text{C}/5\text{h}$ e (c,d) $1400^\circ\text{C}/5\text{h}$ antes das medições.

A resistência mecânica à quente (MRQ) dos concretos em estudo foi determinada em diferentes temperaturas. No entanto, para saber se essas composições são de interesse industrial, além das medições realizadas, efetuou-se a comparação desses resultados com o concreto ligado com 4%-p de CAC,

ligante escolhido por excelência [20]. A comparação dos resultados de MRQ é mostrada na Figura 4.34.

Em temperaturas próximas aos 600°C, unicamente o concreto ligado com SZ e contendo 1,0%-p B₄C poderia superar o desempenho do TCAC. Esse resultado foi decorrente unicamente da formação de ligações fortes na microestrutura a partir da sinterização acelerada pela presença do B₂O₃, pois quando identificadas as fases cristalinas no DRX (Figura 4.30c), verificou-se unicamente coríndon e sílica livre.

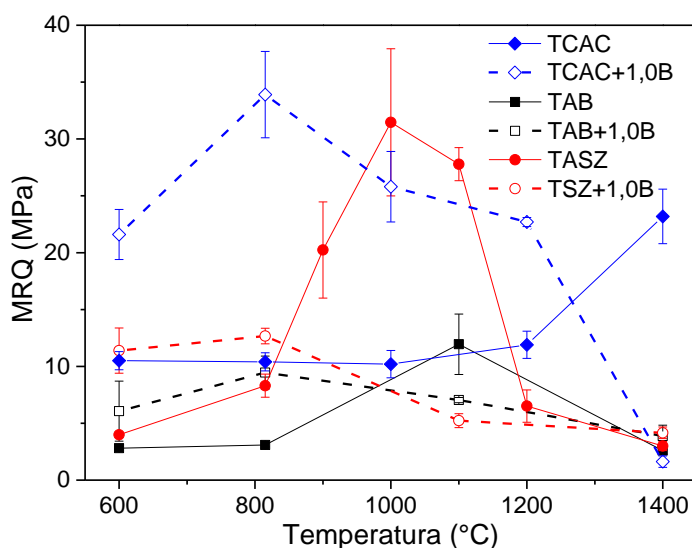


Figura 4.34 Resistência mecânica à quente (MRQ) dos concretos ligados com: alumina hidratável (TAB), SioxX[®]-Zero (TSZ) ou cimento de aluminato de cálcio (TCAC), contendo ou não 1,0%-p de carbeto de boro (+1,0B) como aditivo sinterizante.

Quando aumentada a temperatura de queima/ensaio para 815°C os resultados não são muito divergentes daqueles descritos para 600°C, pois o desempenho das composições contendo carbeto de boro são similares, sem superarem o MRQ do concreto ligado com CAC (sem B₄C). No entanto, melhorias significativas são obtidas para a composição TSZ (sem B₄C) em temperaturas de serviço próximas aos 1000°C, pois a resistência mecânica desse concreto supera 60% a do refratário TCAC. Coerentemente com a resistência à erosão (Figura 4.32c) e ao choque térmico (Figura 4.33c), ótimas

propriedades termomecânicas caracterizam o refratário ligado com SioxX[®]-Zero após o início efetivo da sinterização deste material. Tal efeito deve-se à formação de mullita *in situ*, observada nos resultados de DRX (Figura 4.31c), sem a formação de defeitos microestruturais.

No entanto, o desempenho dos concretos desenvolvidos nesse capítulo, após os 1100°C, diminui drasticamente devido ao amolecimento da microestrutura descrito pelo módulo elástico das amostras pré-queimadas (Figura 4.29). Esses resultados são bem inferiores quando comparados com os de TCAC, pois o refratário ligado com CAC nessas temperaturas promove a formação dos aluminatos de cálcio.

Por outro lado, também a composição contendo CAC pode melhorar as suas propriedades termomecânicas quando adicionado corretamente um aditivo sinterizante. Esta conclusão é demonstrada na Figura 4.34, onde TCAC+1,0B atinge valores muito mais elevados do que o TCAC entre 600 e 1200°C, superando ainda mais aqueles dos concretos contendo alumina hidratável ou SioxX[®]-Zero. Nesse sentido, pode se inferir que a adição de fontes de boro como aditivos sinterizantes é realmente promissora se utilizada corretamente, sendo os maiores problemas do desempenho dos refratários relativos ao ligante utilizado. Demonstrou-se assim a necessidade de melhorias adicionais nessas matérias-primas para assim conseguir substituir plenamente os concretos contendo CaO.

5 CONCLUSÕES

Neste estudo, diferentes aspectos associados à formação de fases transientes por meio da adição de fontes de boro como possíveis aditivos sinterizantes (AS) foram avaliados.

Quando os AS são adicionados em concretos ligados com alumina hidratável, mudanças na reologia da suspensão foram observadas. Devido à tendência à reidratação que possuem o ácido bórico (H_3BO_3) e o óxido de boro (B_2O_3) quando em contato com água, verificou-se diminuições na fluidez livre das composições que continham tais materiais, o que limitou o seu uso nesta pesquisa. Por outro lado, a reologia também foi afetada pela substituição da alumina reativa por AS com elevada área superficial (especialmente em teores $\geq 1,0\%$ -p ou aquelas contendo B_4C). Neste sentido, considerações devem ser realizadas no momento de efetuar a escolha do aditivo com o intuito de diminuir a temperatura de sinterização sem afetar o desempenho do material.

Ao queimar as amostras entre 600 e 950°C observou-se que os AS adicionados em concretos de alta alumina são promissores uma vez que eles induzem à rápida sinterização pela formação de uma fase líquida, incrementando as propriedades mecânicas dos refratários em temperaturas intermediárias. Análises de DRX indicaram que tais melhorias na resistência mecânica à quente, na resistência à erosão e ao choque térmico foram decorrentes da formação de boratos de alumínio ($2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ e $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$) ou espinélio (unicamente para composição contendo BM) na microestrutura. No entanto, para o concreto contendo borossilicato, embora tenha sido acelerada a sinterização do material, não foi observada a presença de fases cristalinas adicionais após queima em alta temperatura, indicando-se que houve apenas a formação de uma fase vítrea contendo tal fonte de boro. Este vidro induziu o amolecimento das amostras quando testados em temperaturas iguais ou superiores à 1000°C. Por outro lado, quando formados elevados teores dos boratos de alumínio, notou-se efeitos deletérios nas propriedades termomecânicas como consequência da formação de defeitos microestruturais decorrentes da diferença nos coeficientes de expansão térmica destas fases e a matriz do concreto.

Composições contendo alumina coloidal como ligante apresentaram problemas na sua reologia, pois não fluíram livremente devido à má dispersão dessa matéria-prima. Para estes concretos a temperatura do início da sinterização não é muito distinta daquela apresentada nas composições ligadas com alumina hidratável (próximas a 1000°C). A maior diferença foi observada nas propriedades termomecânicas dos refratários queimados a 1100°C, onde composições contendo AC apresentaram uma queda em sua rigidez e reduzida resistência à erosão, sendo este comportamento associado à transição do ligante: de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (alumina mais estável). Porém, ao adicionar B₄C como AS à formulação ligada com AC, tanto formação do B₂O₃ (l) como o contato deste com o ligante nanoparticulado induziu à sinterização do concreto em menores temperaturas e à formação de boratos de alumínio. Consequentemente, composições TAC+0,5B apresentaram melhor desempenho termomecânico do que as composições ligadas com alumina hidratável, sendo possivelmente de interesse para a indústria petroquímica.

Por outro lado, a utilização do SioxX[®]-Zero promoveu melhorias nas propriedades termomecânicas do concreto quando este foi queimado a 1100°C, devido à formação de mulita neste sistema. Adicionalmente, quando o carbeto de boro foi adicionado a esta composição, otimizou-se o seu desempenho em temperaturas inferiores à 1100°C, onde além da mulita também foram formados os boratos de alumínio. No entanto, a temperatura máxima de serviço do concreto TASZ+0,5%-p B₄C é próxima aos 1000°C visto que sua refratariedade é baixa.

Quando combinadas a alumina hidratável e o SioxX[®]-Zero como ligantes na composição dos refratários de alta alumina, foram necessários menores períodos de tempo para atingir o maior valor de módulo elástico do concreto. No entanto, devido à ação combinada dos dois ligantes é aumentada a tendência à explosão desses materiais, sendo assim restringido o seu uso industrialmente. Como alternativa, recomendou-se a inclusão de aditivos que auxiliem a secagem, sendo um deles o EMSIL-DRY, tal como o indicado por Peng *et al.* [32].

Finalmente, confirmou-se o efeito positivo do B_4C como aditivo sinterizante em concretos de baixo teor de cimento, pois foram obtidas melhorias nas propriedades termomecânicas dos refratários avaliados em temperaturas intermediárias ($T < 1100^\circ C$), fazendo com que a maioria deles seja de interesse para a indústria petroquímica. No entanto, é necessário ressaltar a importância do desenvolvimento de novos ligantes ou a melhoria dos já existentes, pois estes são fundamentais para garantir que o desempenho dessas novas composições refratárias avançadas supere aquelas utilizadas por excelência, como as ligadas com CAC.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Baseando-se no presente estudo, sugere-se os seguintes estudos para dar continuidade a este trabalho:

- (i) Avaliar o mecanismo de reação dos concretos contendo SioxX[®]-Zero e/ou alumina hidratável como ligantes.
- (ii) Estudar detalhadamente o efeito da adição de B₄C como aditivo sinterizante nas propriedades mecânicas à verde de concretos refratários ligados com AB ou AC, visando o entendimento do efeito desse aditivo insolúvel em água na cura e na secagem.
- (iii) Caracterizar detalhadamente composições contendo borosilicato de sódio como aditivo sinterizante em concretos que estejam ligados com 2,0%-p de alumina hidratável, investigando-se assim as reações que ocorrem na microestrutura do concreto quando queimados em temperaturas superiores aos 1100°C.
- (iv) Avaliação de outros aditivos sinterizantes que não correspondam com fontes de boro, os quais também possam induzir a aceleração do processo de sinterização.
- (v) Avaliar o efeito da adição de dispersantes nos concretos de alta alumina ligados com alumina coloidal visando-se maior dispersão durante o processamento e assim redução dos problemas na reologia dessas composições.
- (vi) Estudar a transformação da γ -Al₂O₃ para α -Al₂O₃ em concretos de alta alumina ligados com alumina coloidal.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Semler, C.E. Refractories - The world's most important but least known products. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 93, n. 2, p. 34–39, 2014.
- [2] Sugita, K. Historical overview of refractory technology in the steel industry. **Nippon Steel Technical Report**, v. 98, p. 8–17, 2008.
- [3] Prestes, E.; Luz, A.P.; Pandolfelli, V.C. Sintering effect of Al and a boron source in high-alumina nano-bonded refractory castables. **Interceram**, v. II, p. 177–181, 2015.
- [4] Luz, A.P., Santos, T., Medeiros, J., Pandolfelli, V.C. Sintering additive role on the performance of advanced refractory castables. In: **Proceedings of the Unified International Technical Conference on Refractories (UNITECR 2013)**. Hoboken, NJ, EUA: John Wiley & Sons, Inc., v.1.2014, p. 1099–1104.
- [5] Luz, A.P.; Santos, T.; Pandolfelli, V.C.; Medeiros, J. High-alumina boron-containing refractory castables. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 11, n. 6, p. 977–983, 2014.
- [6] Braulio, M. a L.; Morbioli, G.G.; Medeiros, J.; Gallo, J.B.; Pandolfelli, V.C. Nano-bonded wide temperature range designed refractory castables. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 30271, p. 1100–1104, 2012.
- [7] Nouri-Khezrabad, M.; Braulio, M.A.L.; Pandolfelli, V.C.; Golestani-Fard, F.; Rezaie, H.R. Nano-bonded refractory castables. **Ceramics International**, v. 39, n. 4, p. 3479–3497, 2013.
- [8] Salomão, R.; Ismael, M.R.; Pandolfelli, V.C. Hydraulic binders for refractory castables: mixing, curing and drying. **Ceramic Forum International**, v. 84, n. 9, 2007.
- [9] Zawrah, M.F.; Khalil, N.. Effect of mullite formation on properties of refractory castables. **Ceramics International**, v. 27, n. 6, p. 689–694, 2001.
- [10] Parr, C.; Pelletier, J.; Auvray, J.-M.; Wöhrmeyer, C.; Zetterström, C.; Szepizdyn, M. A review of refractory bond systems for monolithic castable

- refractories. In: **Proceedings of the Fiftieth Annual Symposium on Refractories. St. Louis: The American Ceramic Society**, p. 18–35, 2014.
- [11] Luz, A.P.; Pandolfelli, V.C.; Braulio, M.A.L. Refractory castable binders. In: **Refractory Castable Engineering**. Alemanha: Göller Verlag GmbH, 2015, p. 157–256.
- [12] Souza, T.M.; Luz, A.P.; Pandolfelli, V.C. Magnesium fluoride role on alumina–magnesia cement-bonded castables. **Ceramics International**, v. 40, n. 9, p. 14947–14956, 2014.
- [13] Luz, A.P.; Silva Neto, A.B.; Santos, T.; Medeiros, J.; Pandolfelli, V.C. Mullite-based refractory castable engineering for the petrochemical industry. **Ceramics International**, v. 39, n. 8, p. 9063–9070, 2013.
- [14] Hernández, M.F.; Suárez, G.; Cipollone, M.; Conconi, M.S.; Aglietti, E.F.; Rendtorff, N.M. Formation, microstructure and properties of aluminum borate ceramics obtained from alumina and boric acid. **Ceramics International**, v. 43, n. 2, p. 2188–2195, 2017.
- [15] Braulio, M. a L.; Morbioli, G.G.; Pandolfelli, V.C. Advanced boron-containing Al₂O₃-MgO refractory castables. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 10, p. 3467–3472, 2011.
- [16] Luz, A.P.; Pandolfelli, V.C. Artigo revisão: atuação dos antioxidantes em refratários contendo carbono. **Cerâmica**, v. 53, n. 328, p. 334–344, 2007.
- [17] Braulio, M.A.L.; Pandolfelli, V.C. Tailoring the microstructure of cement-bonded alumina-magnesia refractory castables. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 10, p. 2981–2985, 2010.
- [18] Souza, T.M.; Luz, A.P.; Pagliosa, C.; Pandolfelli, V.C. Mineralizing alumina–magnesia cement-bonded castables containing magnesium borates. **Ceramics International**, v. 41, n. 9, p. 11143–11152, 2015.
- [19] Inoriza, R. Introdução aos materiais refratários. **Técnica Industrial**, v. 248, p. 54–57, 2003. (Em espanhol).
- [20] Lee, W.E.; Vieira, W.; Zhang, S.; Ahari, K.G.; Sarpoolaky, H.; Parr, C. Castable refractory concretes. **International Materials Reviews**, v. 46, n. 3, p. 145–167, 2001.

- [21] Harbison-Walker **Handbook of Refractory Practice 2005**. EUA: Harbison-Walker Refractories Company, 2005.
- [22] Sarpoolaky, H.; Ahari, K.; Lee, W.. Influence of in situ phase formation on microstructural evolution and properties of castable refractories. **Ceramics International**, v. 28, n. 5, p. 487–493, 2002.
- [23] Luz, A.P., Pandolfelli, V.C., Braulio, M.A.L. Designing refractory castables. In: **Refractories Applications and News**. Alemanha: Göller Verlag GmbH, 2015, p. 1–19.
- [24] Ortega, F.D.S.; Pileggi, R.G.; Sepúlveda, P.; Pandolfelli, V.C. Influência dos modelos de Alfred e de Andreasen sobre a microestrutura e densidade a verde de compactos cerâmicos obtidos por colagem ou prensagem. **Cerâmica**, v. 43, n. 283–284, p. 185–191, 1997.
- [25] Fruhstorfer, J.; Aneziris, C.G. The influence of the coarse fraction on the porosity of refractory castables. **Journal of Ceramic Science and Technology**, v. 5, n. 2, p. 155–166, 2014.
- [26] Studart, A.R.; Pileggi, R.G.; Pandolfelli, V.C.; Gallo, J. High-alumina multifunctional refractory castables. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 80, n. 11, p. 34–40, 2001.
- [27] Myhre, B. (1994). The effect of particle-size distribution on flow of refractory castables. *Elkem Refractories*, 3–17.
- [28] Chinchón, S.; Sanjuán, M. **O cimento de aluminato de cálcio e os seus pré-formados**. Espanha: Universidad de Alicante, 2008. (Em espanhol).
- [29] Magliano, M.V.M.; Pandolfelli, V.C. Sistemas ligantes para concretos refratários multizáveis. **Cerâmica**, v. 56, n. 338, p. 112–117, 2010.
- [30] Cardoso, F.A.; Innocentini, M.D.M.; Miranda, M.F.S.; Valenzuela, F.A.O.; Pandolfelli, V.C. Drying behavior of hydratable alumina-bonded refractory castables. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 5, p. 797–802, 2004.
- [31] Braulio, M.A.L.; Pandolfelli, V.C. Colloidal alumina as a novel castable bonding system. **Refractories Worldforum**, v. 3, n. 3, p. 135–141, 2011.
- [32] Peng, H., Myhre, B. Recent progress in microsilica-gel bonded no-cement castable technology. In: **ALAFAR 2016**. 2016,

- [33] Peng, H.; Myhre, B. Microsilica-gel bonded refractory castables with improved set-behaviour and mechanical properties. **Refractories Worldforum**, v. 7, n. 3, p. 69–72, 2015.
- [34] Peng, H.; Myhre, B. Further development of microsilica-gel bonded non-cement castables. **The Refractories Engineer**, v. January, p. 22–25, 2016.
- [35] Yu, J.; Yang, J.; Huang, Y. The transformation mechanism from suspension to green body and the development of colloidal forming. **Ceramics International**, v. 37, n. 5, p. 1435–1451, 2011.
- [36] Ismael, M.R.; Anjos, R.D. Dos; Salomão, R.; Pandolfelli, V.C. Colloidal silica as a nanostructured binder for refractory castables. **Refractories Applications and News**, v. 11, n. 4, p. 16–20, 2006.
- [37] Peng, H., Myhre, B., Luna, J.R., Stinnessen, I., Mukherjee, A., & Srinivasan, I. (2015). Single-component microsilica-gel bond enhancer for no-cement castables. *4^o International Conference on Refractories*.
- [38] Industries, E. VP Disp. W 450 ZX. **Evonik Industries**, p. 1–2, 2015.
- [39] Industries, E. Aerodisp W 640 ZX. **Evonik Industries**, p. 1–2, 2015.
- [40] Materials, E.A.S. (2015). SioxX[®]-Zero product data sheet. *Elkem AS Silicon Materials*, 1.
- [41] Materials, E. (2015). Speciality product for alumina-based microsilica-gel bonded systems (NCC). *Elkem Materials*.
- [42] Corbin, S.; Mclsaac, D.. Differential scanning calorimetry of the stages of transient liquid phase sintering. **Materials Science and Engineering: A**, v. 346, n. 1–2, p. 132–140, 2003.
- [43] Luz, A.P. da, Lopes, S., Pandolfelli, V.C. Novel alumina and silica-based binders for advanced refractory castables. In: **59th International Colloquium on Refractories 2016 - Refractories for Metallurgy**. Aachen, Alemanha: 2016, p. 1–5.
- [44] Luz, A.P., Lopes, S., Pandolfelli, V.C., Gomes, D.T. Advanced refractory castables containing novel alumina and silica-based binders. In: **ALAFAR 2016**. 2016, p. 1–11.
- [45] Kim, K.H.; Hummel, F.A. Studies in lithium oxide systems: XII, Li₂O-B₂O₃-

- Al_2O_3 . **Journal of the American Ceramic Society**, v. 45, n. 10, p. 487–489, 1962.
- [46] Chang, L.-S.; Huang, C.-F. Transient liquid phase bonding of alumina to alumina via boron oxide interlayer. **Ceramics International**, v. 30, n. 8, p. 2121–2127, 2004.
- [47] Douy, A. Aluminium borates: synthesis via a precipitation process and study of their formation by DSC analysis. **Solid State Sciences**, v. 7, n. 1, p. 117–122, 2005.
- [48] Patnaik, P. **Handbook of Inorganic Chemicals**. EUA: 2002.
- [49] Davraz, M.; Kılınçarslan, Ş.; Pehlivanoglu, E. The effects of accelerating admixture on the mechanical properties of boric acid added mortars. **Acta Physica Polonica A**, v. 125, n. 2, p. 263–267, 2014.
- [50] Balci, S.; Sezgi, N.A.; Eren, E. Boron oxide production kinetics using boric acid as raw material. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 34, p. 11091–11096, 2012.
- [51] I.C.T., S. (2011). Instrumentación científica técnica, S.L. *Instr.* (Em espanhol).
- [52] Wang, Z.; Hu, Y.; Lu, H.; Yu, F. Dielectric properties and crystalline characteristics of borosilicate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, n. 12–13, p. 1128–1132, 2008.
- [53] El-Kheshen, A.. Effect of alumina addition on properties of glass/ceramic composite. **British Ceramic Transactions**, v. 102, n. 5, p. 205–209, 2003.
- [54] Kipcak, A.S.; Yildirim, M.; Aydin Yuksel, S.; Moroydor Derun, E.; Piskin, S. The synthesis and physical properties of magnesium borate mineral of admontite synthesized from sodium borates. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2014, p. 1–9, 2014.
- [55] Mutluer, T.; Timucin, M. Phase Equilibria in the system $\text{MgO-B}_2\text{O}_3$. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 58, n. 5–6, p. 196–197, 1975.
- [56] AdabiFiroozjaei, E.; Koshy, P.; Sorrell, C.C. Effects of different boron compounds on the corrosion resistance of andalusite-based low-cement castables in contact with molten Al alloy. **Metallurgical and Materials**

- Transactions B**, v. 43, n. 1, p. 5–13, 2012.
- [57] Kippax, P. Measuring particle size using modern laser diffraction techniques. **China Coatings Journal**, p. 30–36, 2008.
- [58] Fagerlund, G. Determination of specific surface by the BET method. **Matériaux et Constructions**, v. 6, n. 3, p. 239–245, 1973.
- [59] Bhattacharya, G.; Valdelièvre, B.; Parr, C. Testing placind and hardening properties of castables. **Secar Gazette**, v. 1, p. 3–4, 2012.
- [60] ASTM standard test method for dynamic young's modulus, shear modulus, and poisson's ratio by sonic resonance (ASTM E1875-13). p. 1–9, 2013.
- [61] Bale, C.W.; Bélisle, E.; Chartrand, P.; Decterov, S.A.; Eriksson, G.; Hack, K.; Jung, I.-H.; Kang, Y.-B.; Melançon, J.; et al. FactSage thermochemical software and databases — recent developments. **Calphad**, v. 33, n. 2, p. 295–311, 2009.
- [62] Almatís Reactive Aluminas for Refractory Applications. p. 1–2, 2014.
- [63] Luz, A.P., Pandolfelli, V.C., Braulio, M.A.L. Particle size distribution and packing design. In: **Refractory Castable Engineering**. Alemanha: Göller Verlag GmbH, 2015, p. 91–155.
- [64] Luz, A.P., Braulio, M.A.L., Pandolfelli, V.C. Fundamentals on particle dispersion. In: **Refractory Castable Engineering**. Alemanha: Göller Verlag GmbH, 2015, p. 21–90.
- [65] Pérez-Enciso, E.; Ramos, M.A.; Vieira, S. Low-temperature specific heat of different B₂O₃ glasses. **Physical Review B**, v. 56, n. 1, p. 32–35, 1997.
- [66] Tsuchida, T.; Kodaira, K. Hydrothermal synthesis and characterization of diaspore, β -Al₂O₃.H₂O. **Journal of Materials Science**, v. 25, n. 10, p. 4423–4426, 1990.
- [67] Ray, S.P. Preparation and characterization of aluminum borate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 75, n. 9, p. 2605–2609, 1992.
- [68] Lee, H.K.; Zerbetto, S.; Colombo, P.; Pantano, C.G. Glass–ceramics and composites containing aluminum borate whiskers. **Ceramics International**, v. 36, n. 5, p. 1589–1596, 2010.
- [69] Richerson, D.W. **Modern Ceramic Engineering - Properties, processing and use in design**. New York: Marcel Dekker, 1992.

- [70] El-Kheshen, A.; Zawrah, M.. Sinterability, microstructure and properties of glass/ceramic composites. **Ceramics International**, v. 29, n. 3, p. 251–257, 2003.
- [71] Lo, P.-L.; Chang, L.-S.; Lu, Y.-F. High strength alumina joints via transient liquid phase bonding. **Ceramics International**, v. 35, n. 8, p. 3091–3095, 2009.
- [72] ASTM standard test method for abrasion resistance of refractory materials at room temperature (C704/C704M-15). p. 1–12, 2015.
- [73] Ismael, M.R.; Salomao, R.; Pandolfelli, V.C. Refractory castables based on colloidal silica and hydratable alumina. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 86, n. 9, p. 58–62, 2007.
- [74] Braulio, M.A.L.; Piva, M.F.L.; E Silva, G.F.L.; Pandolfelli, V.C. In situ spinel expansion design by colloidal alumina suspension addition. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 2, p. 559–562, 2009.
- [75] Anjos, R.D. dos; Ismael, M.R.; Oliveira, I.R. de; Pandolfelli, V.C. Workability and setting parameters evaluation of colloidal silica bonded refractory suspensions. **Ceramics International**, v. 34, n. 1, p. 165–171, 2008.
- [76] Studart, A.; Pandolfelli, V.; Tervoort, E.; Gauckler, L.J. In situ coagulation of high-alumina zero-cement refractory castables. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 85, p. 1947–1953, 2002.
- [77] Rodríguez, L.J. Estabilidade dos sistemas coloidais: sistemas coloidais em farmácia. In: **Universidade de Salamanca**. 2006, p. 21–26. (Em espanhol).
- [78] Nouri-Khezrabad, M.; Luz, A.P.; Golestani-Fard, F.; Rezaie, H.R.; Pandolfelli, V.C. Citric acid role and its migration effects in nano-bonded refractory castables. **Ceramics International**, v. 40, n. 9 PART A, p. 14523–14527, 2014.
- [79] Studart, a. R.; Pandolfelli, V.C.; Tervoort, E.; Gauckler, L.J. Selection of dispersants for high-alumina zero-cement refractory castables. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, n. 7, p. 997–1004, 2003.
- [80] Ismael, M.R.; Ramal Jr, F.T.; Pandolfelli, V.C. Sol de sílica como agente

- ligante para concretos refratários. **Cerâmica**, v. 52, n. 321, p. 82–87, 2006.
- [81] Nouri-khezrabad, M.; Luz, A.P.; Salvini, V.R.; Golestani-fard, F. Developing nano-bonded refractory castables with enhanced green mechanical properties. **Ceramics International**, v. 41, n. 2, p. 3051–3057, 2015.
- [82] Ismael, M.R.; Salomão, R.; Polito, L.A.; Pandolfelli, V.C. Colloidal silica and hydratable alumina as refractory binder agents. **Cerâmica**, v. 53, n. 326, p. 142–146, 2007.
- [83] Trueba, M.; Trasatti, S.P. γ -Alumina as a support for catalysts: a review of fundamental aspects. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2005, n. 17, p. 3393–3403, 2005.
- [84] Santos, P.S.; Santos, H.S.; Toledo, S.P. Standard transition aluminas. Electron microscopy studies. **Materials Research**, v. 3, n. 4, p. 104–114, 2000.
- [85] Iler, R.K. Fibrillar colloidal boehmite; progressive conversion to gamma, theta, and alpha aluminas. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 44, n. 12, p. 618–624, 1961.
- [86] Simonin, F., Wohrmeyer, C., Parr, C. A new method for assessing calcium aluminates cements. In: **Proceedings of the Unified International Technical Conference on Refractories (UNITECR 2005)**. 2005, p. 1–8.
- [87] Parr, C.; Lievin, M.; Wöhrmeyer, C.; Alt, C. Optimization of the hardening properties of refractory castables using nondestructive techniques to measure early age properties. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 4, n. 6, p. 524–534, 2007.
- [88] Almatís **Alphabond 300 - Global Product Data**.
- [89] Ye, G.; Troczynski, T. Hydration of hydratable alumina in the presence of various forms of MgO. **Ceramics International**, v. 32, n. 3, p. 257–262, 2006.
- [90] Salomão, R.; Bittencourt, L.R.M.; Pandolfelli, V.C. Aditivos de secagem para concretos refratários: pó de alumínio e fibras poliméricas. **Cerâmica**, v. 54, n. 330, p. 259–267, 2008.

- [91] Luz, A.P., Braulio, M., Pandolfelli, V. Drying behavior and design of refractory castables. In: **Refractory Castable Engineering**. Alemanha: Göller Verlag GmbH, 2015, p. 331–432.
- [92] Auvray, J.M.; Zetterström, C.; Wöhrmeyer, C.; Fryda, H.; Eychenne-Baron, C. Dry-out simulation of castables containing calcium aluminate cement under hydrothermal conditions. In **Proceedings of the Unified International Technical Conference on Refractories (UNITECR'13)**, v. Victoria, p. 150–155, 2013.
- [93] Innocentini, M.D.M.; Cardoso, F.A.; Akyoshi, M.M.; Pandolfelli, V.C. Drying stages during the heating of high-alumina, ultra-low-cement refractory castables. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 86, n. 7, p. 1146–1148, 2003.