UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

EDUARDO SAITO

**Caracterização de concretos refratários bombeáveis para aplicação em Canais de
Corrida e Carros Torpedo e determinação dos mecanismos de desgaste.**

Lorena – SP

2009

EDUARDO SAITO

Caracterização de concretos refratários bombeáveis para aplicação em Canais de Corrida e Carros Torpedo e determinação dos mecanismos de desgaste.

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Cerâmicas refratárias

Orientador: Profº Dr Fernando Vernilli Junior

Lorena – SP

2009

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais
USP/EEL

Saito, Eduardo

Caracterização de concretos refratários bombeáveis para aplicação em Canais de Corrida e Carros Torpedo e determinação dos mecanismos de desgaste / Eduardo Saito ; orientador Fernando Vernilli Júnior. -- Lorena, 2009.

90 f.: il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo.

1. Cerâmicas 2. Refratários 3. Concretos 4. Siderurgia
5. Canais de Corrida 6. Carros Torpedo I. Título.

CDU 666.3

Dedico este trabalho ao meu pai, minha mãe e meus irmãos.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Fernando Vernilli Junior pela orientação durante o desenvolvimento do trabalho.

Ao Engº. Sidiney Nascimento Silva, pela receptividade e viabilização dos trabalhos junto à Companhia Siderúrgica Nacional e, sobretudo, pelas explicações sobre a realidade de uma usina siderúrgica integrada.

Aos docentes e técnicos do Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena pela assistência durante a execução desse trabalho.

Ao corpo técnico e gerencial da Companhia Siderúrgica Nacional pela receptividade e explicações sobre a realidade de uma usina siderúrgica integrada.

Ao corpo técnico do Centro de Pesquisas da Companhia Siderúrgica Nacional pela orientação e realização da parte experimental deste trabalho.

Aos colegas de pós graduação do Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena pela postura em busca da excelência acadêmica. Em especial aos amigos Claudio Teodoro dos Santos e Lucas Barbosa Sarno da Silva pela amizade e atenção em todo o período vivido na cidade de Lorena.

Ao CNPq pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho de mestrado.

“Não tenhas certeza absoluta de nada.

Não consideres que valha a pena proceder escondendo evidências, pois as evidências inevitavelmente virão à luz.

Nunca tentes desencorajar o pensamento, pois com certeza tu terás sucesso.

Quando encontrares oposição, mesmo que seja de teu cônjuge ou de tuas crianças, esforça-te para superá-la pelo argumento, e não pela autoridade, pois uma vitória dependente da autoridade é irreal e ilusória.

Não tenhas respeito pela autoridade dos outros, pois há sempre autoridades contrárias a serem achadas.

Não uses o poder para suprimir opiniões que consideres perniciosas, pois as opiniões irão suprimir-te.

Não tenhas medo de possuir opiniões excêntricas, pois todas as opiniões hoje aceitas foram um dia consideradas excêntricas.

Encontres mais prazer em desacordo inteligente do que em concordância passiva, pois, se valorizas a inteligência como deverias, o primeiro será um acordo mais profundo que a segunda.

Sê escrupulosamente verdadeiro, mesmo que a verdade seja inconveniente, pois será mais inconveniente se tentares escondê-la.

Não tenhas inveja daqueles que vivem num paraíso dos tolos, pois apenas um tolo o consideraria um paraíso.”

Bertrand Russell

RESUMO

SAITO, E. **Caracterização de concretos refratários bombeáveis para aplicação em Canais de Corrida e Carros Torpedo e determinação dos mecanismos de desgaste.** 2009. 87f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.

Para atender os altos níveis de produção exigidos dos Altos Fornos, a disponibilidade dos Canais de Corrida e dos Carros Torpedo torna-se um fator estratégico. Dentre as propostas de manutenção e reparo disponíveis pela indústria de refratários, a utilização de concretos refratários bombeáveis desponta como um recurso que possibilita, sinergicamente, realizar o reparo de forma localizada e em curtos tempos de parada. Utilizando esse tipo de material, existem, basicamente, dois tipos de aplicação: a realizada por “Gunning” e por “Shotcrete”, cuja principal distinção para o usuário ocorre em função do teor de rebote, sendo os valores médios típicos de 15 % para o primeiro caso e de 5 % no segundo. Este estudo visou comparar o desempenho de concretos refratários para aplicação por bombeamento, destinados como revestimento refratários de Canais de Corrida e/ou de Carros Torpedo. As principais conclusões revelaram que dentre os concretos aplicados nos Canais de Corrida, o mais resistente à corrosão pelo ferro gusa líquido/escória é o concreto A-CLE por apresentar a fases espinélio ($MgAl_2O_4$) e não possuir SiO_2 livre em sua matriz. Dentre os concretos indicados para aplicação em Carros Torpedo, o que teve melhor desempenho é o concreto C-CT seguido, em segundo lugar, pelo concreto B-T15 e, por fim, B-T85. Nesse caso a presença simultânea da fase SiC, de agentes redutores de molhabilidade (C_{graf}), aditivos metálicos (Al^0), da ausência de aluminatos de cálcio, entre outros fatores, resultou em melhor desempenho.

Palavras-chave: Cerâmicas, refratários, concretos, siderurgia, Canais de Corrida, Carros Torpedo.

ABSTRACT

SAITO, E. **Characterization of pumpeables refractory castables for lining and Torpedo ladles and determination of wear mechanisms.** . 2009. 87f. Dissertation (Master of Science in Materials Engineering) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2008.

The high productivity of blast furnaces and the availability of Torpedos Ladles and Blast Furnace Runners has a strategic factor for hot metal producers. Considering this, maximizing the refractories performance in a integrated siderurgic Plant must be achieved at a minimal cost. Among the available technologies for repairs and maintenance in the refractories Industry, the pumpable castables appear as a solution that allows, sinergically, do the repair and save valuable time. Basically there are two kinds of application : Gunning and Shotcrete technology. The main difference is the rebound index, around 15% for the first and 5% for the last one. This work compared the wear resistance performance of five pumpable refractory castables suggested by the suppliers for application in Blast Furnace Runners and/or Torpedo Ladle. The conclusions of this study revealed that amongst the available castables for the lining application, the A-CLE product is the most resistant against the molten hot metal/ slag bath at laboratorial Finger Test because , between other variables , it has the $MgAl_2O_4$ phase and is not free of SiO_2 phase in the matrix. And regarding the castables indicated for Torpedo ladles application, C-CT product showed, comparatively a lower wear than the other ones (B-T15 and B-T85) since it has phases as SiC, C, and Al^o in its composition.

Key-words: Ceramics, refractories, ironmaking, lining, Torpedo Ladle.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1	Desenho esquemático de aplicação: (a) por “dry gunning” e (b) “wet shotcrete”. Adaptado de Lee, 1998.	28
Figura 2.2	Desenho esquemático do ensaio estático de corrosão em cadinho (a) e ensaio de corrosão dinâmico em forno rotativo (b).	29
Figura 2.3	Desenho esquemático do ensaio de corrosão em forno de indução	31
Figura 3.1	Ilustração das dimensões do corpo de prova.....	38
Figura 3.2	Desenho esquemático do tubo de alumina e o corpo de prova	39
Figura 3.3	Desenho esquemático dos corpos de prova imersos no banho de metal/escória fundido.	42
Figura 3.4	Documentação fotográfica do sistema acoplado ao forno Tammann.	42
Figura 4.1	Análise Granulométrica dos concretos para aplicação em Canais de Corrida.	44
Figura 4.2	Análise Granulométrica dos concretos para aplicação em Carros Torpedo.	45
Figura 4.3	Fases mineralógicas em função do tamanho de partícula dos concretos para Canal de Corrida.	46
Figura 4.4	Fases mineralógicas em função do tamanho de partícula dos concretos para Carro Torpedo.	47
Figura 4.5	Distribuição tamanho de poros dos corpos de prova de concreto curados destinados a Canal de Corrida.	50
Figura 4.6	Distribuição de poros dos corpos de prova de concreto curados destinados a Carro Torpedo.	51
Figura 4.7	Documentação fotográfica dos corpos de prova após o ensaio de “Finger Test” dos concretos para Canal de Corrida.	52
Figura 4.8	Documentação fotográfica dos CPs dos concretos para Carro Torpedo após os ensaios de “Finger Test”.	53
Figura 4.9	Distribuição de tamanho de poros dos corpos de prova do concreto A-CLG após o ensaio de “Finger Test”.	55
Figura 4.10	Distribuição de tamanho de poros dos corpos de prova do concreto A-CLE após o ensaio de “Finger Test”.	56
Figura 4.11	Distribuição de tamanho de poros dos corpos de prova do concreto C-CT após o ensaio de “Finger Test”	56

Figura 4.12	Distribuição de tamanho de poros dos corpos de prova do concreto B-T15 após o ensaio de “ <i>Finger Test</i> ”	57
Figura 4.13	Distribuição de tamanho de poros dos corpos de prova do concreto B-T85 após o ensaio de “ <i>Finger Test</i> ”	58
Figura 4.14	Imagem da região desgastada da linha de escória do concreto A-CLG.	63
Figura 4.15	Mapeamento da região desgastada da linha de escória do concreto A-CLG	63
Figura 4.16	Imagem da região desgastada da linha de escória do concreto A-CLE (ampliação de 45x).	64
Figura 4.17	Mapeamento da região desgastada da linha de escória do concreto A-CLE (ampliação de 50x).	64
Figura 4.18	Imagem da região desgastada da linha de escória do concreto C-CT (ampliação de 50x).	65
Figura 4.19	Mapeamento da região desgastada da linha de escória do concreto C-CT (ampliação de 50x).	66
Figura 4.20	Imagem da região desgastada da linha de escória do concreto B-T85 (ampliação de 50x).	67
Figura 4.21	Mapeamento da região desgastada da linha de escória do concreto B-T85 (ampliação de 50x).	67
Figura 4.22	Imagem da região desgastada da linha de escória do concreto B-T85 (ampliação de 100x).	68
Figura 4.23	Mapeamento da região desgastada da linha de escória do concreto B-T85 (ampliação de 100x).	68
Figura 4.24	Imagem da região desgastada da linha de escória do concreto B-T15 (ampliação de 50x)	69
Figura 4.25	Mapeamento da região desgastada da linha de escória do concreto B-T15 (ampliação de 50x).	70
Figura 5.1	Diagrama de fases do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ (MUAN, 1960) ...	71
Figura 5.2	Curvas de isoatividade no sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ a 1600°C (ELLIOTT et al, 1963).....	73
Figura 5.3	Mudança do Alumínio e compostos de Alumínio sob coexistência com C, CO e $\text{N}_2(\text{g})$ durante o aquecimento.....	75

Figura 6.1	Difratogramas do concreto C-CT com após tratamento térmico....	78
Figura 6.2	Energia livre de Gibbs da formação da mulita a partir dos óxidos em função da temperatura (MYHRE,1997)	80
Figura 6.3	Difratogramas das misturas de SiO_2 e Al_2O_3 após isoterma de 1000°C	80
Figura 6.4	Difratogramas das misturas de SiO_2 e Al_2O_3 após isoterma de 1300°C	81
Figura 6.5	Desenho esquemático de síntese de mulita proposto por Schneider: A) sol-gel, B) precipitação, C) decomposição térmica e D) por hidrólise (Schneider et al, 1994)	82
Figura 6.6	Descrição esquemática da formação de mulita (Adaptado de SACKS et al, 1982)	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Identificação dos Concretos.....	34
Tabela 3.2	Dados técnicos fornecidos pelos fabricantes: análise química.....	34
Tabela 3.3	Dados técnicos fornecidos pelos fabricantes: propriedades físicas....	35
Tabela 4.1	Fases detectadas pela técnica de difração de Raios X.....	46
Tabela 4.2	MER dos concretos obtida pela técnica de picnometria de Hélio.....	48
Tabela 4.3	Massa específica aparente dos concretos estudados.....	449
Tabela 4.4	Porosidade aparente dos concretos estudados.....	49
Tabela 4.5	Desgaste dos CPs dos concretos ensaiados por “ <i>Finger Test</i> ” dos concretos para Canal de Corrida.....	52
Tabela 4.6	Desgaste dos CPs dos concretos ensaiados por “ <i>Finger Test</i> ” dos concretos para Carro Torpedo.....	54
Tabela 4.7	Composição química em porcentagem da escória do Alto Forno #2 da Companhia Siderúrgica Nacional.....	60
Tabela 4.8	Análise de fases dos materiais após ensaio de corrosão.....	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT/NBR	Norma Brasileira da Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing and Materials
CAC	Cimento de Alminato de Cálcio
DRX	Difração de Raios X
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva (<i>Energy dispersive Spectrometry</i>)
EEL	Escola de Engenharia de Lorena
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
USP	Universidade de São Paulo
Da	Densidade aparente
Pa	Porosidade aparente
CP	Corpo de prova

LISTA DE SÍMBOLOS

J	Taxa de dissolução [$\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}$]
A_c	Área real do refratário [Cm^2]
A_0	Área aparente do refratário [Cm^2]
C_m	Concentração do reagente no banho fundido
D	Coeficiente de difusão [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$]
C_s	Concentração de saturação do refratário no banho [g.cm^{-3}]
δ	Espessura efetiva da camada
(dc/dx)	Gradiente de concentração através da interface.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1. Classificação dos concretos refratários	19
2.2. Classificação conforme o tipo de aplicação	20
2.3. Tipos de sistema de ligação	21
2.4. Tipos de agregados	23
2.5. Processos de corrosão de concretos refratários	25
2.6. Tipos de ensaio de corrosão em refratários	28
3. MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1. Materiais	33
3.2. Métodos	36
3.2.1. Ensaio de caracterização da mistura de pós	37
3.2.2. Distribuição granulométrica	37
3.2.3. Difractometria de Raios X	37
3.2.4. Picnometria de Hélio	37
3.2.5. Preparação dos corpos de prova	38
3.2.6. Caracterização de corpos de provas	39
3.2.7. Massa específica e porosidade aparente	39
3.2.8. Tamanho e volume de poros	40
3.2.9. Microestrutura	40
3.2.10. Ensaio de resistência à corrosão em metal e escória líquidos	40
4 RESULTADOS	44
4.1 Concretos (misturas de pós)	44
4.1.1. Distribuição granulométrica	44
4.1.2. Análise de fases por difratometria de Raios X	45

4.1.3.	Massa específica real – MER	48
4.2.	Caracterização dos corpos de provas antes do ensaio de corrosão.	48
4.2.1.	Massa específica aparente (MEA) e porosidade aparente (Pa).	48
4.2.2.	Tamanho e volume de poros	49
4.3.	Resultados dos ensaios de corrosão	51
4.4.	Caracterização físico-química dos corpos de provas após o ensaio de corrosão.	54
4.4.1.	Distribuição do tamanho de poros por Porosimetria de Mercúrio	54
4.4.1.1	Concretos para Canal de Corrida	54
4.4.1.2	Concretos para Carro Torpedo.....	58
4.4.2.	Análise de Fases por Difração de Raios X.....	57
4.4.3.	Análise Microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura e Análise Elementar com Espectroscopia por Dispersão de Energia (MEV/EDS)	62
5.	MECANISMOS DE DESGASTE	71
5.1	Oxidação do carbetto de silício	72.'
5.2	Reação com SiO ₂	72.
6	. FORMAÇÃO DE MULITA “IN SITU” EM CONCRETOS COM SÍLICA COLOIDAL	78.
6.1.	Formação de mulita com o uso de sílica coloidal.	79
7.	CONCLUSÕES	84
	Estudos posteriores.....	85.
	Referências bibliográficas.....	86.

1. INTRODUÇÃO

Os materiais refratários são classificados, à luz da ciência dos materiais, como compósitos utilizados em larga escala em setores industriais cujo processo de produção necessita de elevadas temperaturas. Além da solicitação de alto ponto de fusão, freqüentemente outras propriedades como, por exemplo, resistência mecânica, resistência à abrasão, resistência ao dano por choque térmico e inércia química são exigidas dos refratários. Dentre os diversos usuários de refratários (Indústria Cimenteira e do Vidro), o Setor Siderúrgico é o maior consumidor (cerca de 65%) desse insumo, acompanhado pela Indústria do aço e do vidro (LEE, 2004).

Sendo assim, os refratários são fabricados e comercializados como conformados (tijolos ou peças especiais) ou não conformados (concretos ou argamassa) dependendo da aplicação. Os produtos conformados são processados a partir de misturas de pós cerâmicos (e.g. óxidos, não óxidos, metálicos, etc.) com ajustes na distribuição granulométrica a fim de controlar propriedades como, por exemplo, densidade a verde, porosidade, resistência à corrosão, etc. Após essa etapa, as misturas são prensadas (uniaxial ou isostaticamente) e, por fim, podem ou não passar por um tratamento térmico dependendo da aplicação do produto. Os produtos não conformados ou monolíticos (concretos, argamassas, etc.) são assim nomeados por adquirirem sua forma na aplicação. Assim como os conformados, consistem em misturas de pós cerâmicos. No entanto, o controle da distribuição granulométrica e da morfologia das partículas é fundamental para conferir as propriedades reológicas das misturas durante a aplicação (LEE, 1998).

Nos últimos anos os materiais refratários não conformados (ou monolíticos) apresentaram crescente aumento em aplicação siderúrgica devido à melhoria no desempenho e redução de custos. Em adição, esse aumento de consumo de refratários monolíticos está associado à rapidez na aplicação deste tipo de material e conseqüente aumento da disponibilidade dos equipamentos industriais.

Em função da alta demanda, da necessidade de alto desempenho e da complexidade das variáveis envolvidas desde a aplicação até a disposição final, os concretos refratários têm sido objeto de pesquisa nos últimos anos. No presente estudo é apresentada a caracterização de concretos refratários indicados pelos fabricantes para aplicação em Canais de Corrida e Carros Torpedo seguida do desenvolvimento de um novo ensaio de avaliação de resistência ao desgaste à corrosão por gusa e escória líquidos e posterior determinação os mecanismos de desgaste ocorridos em cada um deles.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Classificação dos concretos refratários

Concretos refratários sílico-aluminosos são classificados segundo a *American Society for Testing and Materials* C401-91 de acordo com o teor de CaO (sendo considerado o tipo Convencional com teor de CaO maior que 2,5% ; O tipo com baixo cimento com teores de CaO entre 1% e 2,5%; O tipo ultra baixo teor de cimento com teores de CaO entre 1,0% e 0,2%, e do tipo sem cimento com teores de CaO abaixo de 0,2%) e cita o concreto do tipo isolante conforme a massa específica aparente.

Entretanto, nos últimos anos os concretos refratários tem sido objeto de estudos de modo que , atualmente, apresentam além de diferentes teores de cimento de aluminato de cálcio, diversos aditivos orgânicos e inorgânicos (defloculantes, aceleradores e retardadores de pega, etc.), metais em baixa granulometria (alumínio, silício, etc) com finalidade de proteção contra a oxidação, “agulhas” de aço inox para aumentar a resistência ao dano por choque térmico/impacto e, a adição de fibras poliméricas com alta razão de aspecto para a gênese de poros abertos durante a etapa de aquecimento resultando em aumento na taxa de remoção de água de hidratação. (LEE; 1998). Todas essas adições na formulação dos concretos refratários buscam atender a melhoria no desempenho e às solicitações cada vez mais específicas da realidade industrial.

2.2. Classificação conforme o tipo de aplicação.

Existem diversas formas de aplicação de concretos refratários. Para os concretos bombeáveis a instalação é feita por bombeamento em moldes acompanhada de vibração. Os concretos ditos auto escoantes são aplicados em formas por vertimento sem a necessidade de vibração.

Estudos focados na reologia dos concretos refratários viabilizaram tamanho controle que permitiu a sua bombeabilidade de tal sorte que na atualidade estão disponíveis dois tipos de aplicação: por projeção à seco (ROBSON, 1978) e por projeção à úmido (COOK, 1963).

No “*dry gunning*”, a mistura entre o concreto seco e a água ocorre no interior do bico de projeção (Figura 2.1a) e apresenta a desvantagem de dispersão dos finos do concreto que não misturaram com a água. Nesse caso a taxa de rebote é próxima a 15 %.

No “*wet gunning*” ou “*shotcrete*”, (Figura 2.1b), a mistura entre o concreto e a água ocorre antes do bico de projeção e no bico de projeção são adicionados à mistura aditivos (coagulantes) que alteram propriedades como a reologia do material aplicado e resultem em taxas de rebote mínimas (próximas de 5%).

Figura 2.1 Desenho esquemático de aplicação: (a) por “dry gunning” e (b) “wet shotcrete”. Adaptado de Lee, 1998.

2.3. Tipos de sistema de ligação

Os refratários monolíticos são constituídos de uma mistura de pós cerâmicos com diferentes faixas granulométricas, sendo conhecida como matriz a fração mais fina (abaixo de 45 μm) (LEE, 2001) e os pós com granulometria acima deste valor são denominados como agregados. Os tipos de sistema de ligação são criteriosamente escolhidos com o intuito de conferir a essa mistura características que permitam obter um corpo cerâmico com desempenho específico ao ambiente de aplicação.

Os tipos de sistemas de ligação frequentemente utilizados em refratários monolíticos podem ser de natureza hidráulica (aluminatos de cálcio, aluminas reativas e sílica coloidal), química (ácido fosfórico, silicatos, resinas fenólicas, etc) e física (cerâmica) (KRIETZ, 1991).

A baixa porosidade em temperatura ambiente está diretamente relacionada com a formação de géis de alumina após a cura e é diretamente proporcional ao aumento da temperatura (MACZURA et al;1983). Além disso, ocorre a diminuição da resistência

mecânica durante o aquecimento (de 530°C à 980°C) devido à extinção das ligações hidráulicas. Em altas temperaturas, a presença de cálcio favorece a formação de fase líquida de baixo ponto de fusão (via reação eutética) no sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, que prejudicam a resistência à corrosão. Em função dessas consequências, nos últimos anos tem ocorrido à redução dos teores de cimento com elaboração de produtos de baixo e ultra baixo teor de cimento.

Após tentativas de redução dos teores de cimento, em 1969 foram patenteados concretos refratários com teores de 5 a 8% de cimento e com melhor resistência mecânica (em altas temperaturas ou ambiente) (CLAVAUD et al, 1983; PROST, 1996).

Apesar de serem atingidos os objetivos de resistência à corrosão satisfatória, os primeiros concretos eram sensíveis ao aquecimento brusco e essa etapa resultava em explosão pelo aumento da pressão interna promovida pelo vapor de água. A fim de contornar essa limitação, foram adicionados particulados de baixa granulometria (de 10 a 1µm) e dispersantes com o intuito de reduzir os volumes preenchidos pela água e ampliar o empacotamento de partícula (KHIEL, 1978). Essa medida resultou, portanto, em maior densidade.

Os concretos refratários sem cimento foram desenvolvidos buscando eliminar os teores de cálcio na matriz a fim de melhorar o desempenho a alta temperatura. Em função da ausência da pega hidráulica, esse tipo de concreto apresenta menor resistência mecânica à baixa temperatura em relação aos concretos de baixo e ultra baixo teor de cimento. Entretanto, baseado nos diagramas de fase do sistema referente aos concretos é esperado maior resistência à corrosão em altas temperaturas. Esses concretos podem apresentar diversos tipos de agentes ligantes como sílica gel, alumina hidratável, fosfatos, etc.(BIER, 1996; MIHRE, 1995).

A utilização de sílica amorfa (como partículas de dimensões nanométricas) em solução aquosa em substituição ao cimento tem a vantagem de menor tempo necessário à secagem e possibilidade de menores temperaturas de sinterização.

Nesse tipo de ligante, ocorre inicialmente, a condensação de grupos silano (Si-OH) (ILER, 1979) na superfície das partículas e, com a remoção de água, são formadas ligações silano (Si-O-Si) entre as partículas, resultando em uma rede com uma estrutura aberta. Essa estrutura favorece a redução (em comparação com os concretos contendo aluminato de cálcio) do tempo necessário para a secagem e, sinergicamente, atenua a possibilidade de explosão (RAMAL, 2006).

2.4. Tipos de agregados

Dentre os diversos tipos de agregados a alumina (fundida ou sinterizada) é a mais utilizada, tanto como agregado como na matriz, devido à alta resistência ao ataque químico. A alumina branca eletrofundida, utilizada como agregado pode conter impurezas como, por exemplo, titanato de cálcio (SARPOOLAKY, 2001). Tal impureza tem a vantagem de favorecer o aumento da densidade do material em altas temperaturas via formação de fase líquida, porém favorece a corrosão ao, durante a aplicação, entrar em contato com o banho de escória e resultar na diminuição da resistência ao ataque químico do refratário. Entretanto, estudos (MATSUO, 1985) revelaram que dentre as impurezas possíveis presentes no refratário, o SiO_2 livre tem maior impacto no desempenho em ambientes básicos.

O carbeto de silício (SiC) foi inicialmente utilizado em tijolos do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ de Carros Torpedo e, em estudos posteriores, Kitani et al (KITANI, 1983) confirmaram que a presença de SiC, em menor faixa granulométrica, resultava em maior resistência ao ataque químico do que em agregados maiores. Tal desempenho deriva do fato do carbeto de silício apresentar baixa molhabilidade pelo banho de metal/escória, ampliando a resistência à corrosão (IIDA, 2007). Porém, atmosferas oxidantes possibilitam a oxidação do SiC resultando na formação de SiO_2 e favorecem a aceleração do processo de corrosão (TADA, 1998).

A fase espinélio de alumínio e magnésio (MgAl_2O_4) apresenta baixa solubilidade em materiais fundidos e, além disso, estudos (BUHR, 2004) revelaram a capacidade de absorver uma grande parte dos cátions (Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , etc.) presentes em escórias básicas com formação de solução sólida substitucional retardando a corrosão.

Segundo Oh et al. a reação entre a fase MgAl_2O_4 e a escória gera como produto de reação um líquido de baixa fluidez com difícil penetração no refratário. Em regiões de grande agressividade (linha de escória do Canal de Corrida, por exemplo) essa fase é inserida no refratário na forma de agregados.

2.5. Processos de corrosão de concretos refratários

Os estudos realizados (ZHANG, 2004) no aprofundamento das variáveis envolvidas no processo de corrosão dos materiais refratários tem possibilitado a seleção criteriosa dos materiais a fim de obter melhores desempenhos durante a aplicação. Nesse contexto, o processo de corrosão tem-se mostrado complexo e específico para cada sistema, devido à diversificação crescente de fases presentes nos refratários.

Sabendo da possibilidade de diversas fases em cada concreto, o processo global de corrosão demanda, inicialmente, uma descrição específica do comportamento de cada fase mineralógica do sistema frente ao banho. Dessa forma é possível elucidar o processo envolvido em cada concreto.

Apesar das dificuldades envolvidas nesse estudo (ZHANG, 2004), o conhecimento acumulado ao longo dos anos permite a identificação de quatro regiões nos refratários corroídos por um banho. Partindo da face fria do refratário em direção ao banho/atmosfera de trabalho temos: a primeira região (que foi exposta à temperatura de trabalho, porém não teve contato com o banho/atmosfera de trabalho), em seguida (segunda região) pode-se identificar um local de pequena alteração composicional e com pouca penetração; Posterior a essa região encontra-se uma região com bastante penetração e significativa variação composicional. E por fim tem-se a região do banho com suas características (composição, fluidez, etc) originais. A partir da identificação dessas regiões pode-se especificar um conjunto de técnicas de análise que, em conjunto, possibilitem a identificação dos mecanismos de desgaste.

Do conhecimento dos detalhes envolvidos no processo de corrosão derivou a inserção de aditivos na formulação dos concretos refratários. A adição de carbono, por exemplo, promove, segundo Ewais (EWAIS, 2004), a diminuição da molhabilidade do material em relação ao banho de escória/metál (dificultando a reação banho-refratário e o processo de erosão). Sinergicamente, a adição de carbono, aumenta a resistência mecânica a quente, condutividade térmica e resistência ao choque térmico. Entretanto, o uso desse aditivo exige a seleção criteriosa de agentes defloculantes.

O alumínio metálico (UCHIDA, 1987) é largamente utilizado, pois forma alumina em atmosfera oxidante e depois de fundido ($T = 660^{\circ}\text{C}$) reage com o carbono segundo a reação 1.

Em temperaturas elevadas ($T = 1100^{\circ}\text{C}$) ocorre a dissociação do carbetto de alumínio:

A adição de silício (YAMAGUCHI, 1984) metálico protege o refratário por oxidar primeiro em detrimento da oxidação de outras fases :

Conforme citado na literatura (MACCAULEY, 1994), os tipos de corrosão podem ser divididos em direta (congruente ou homogênea) ou indireta (incongruente ou heterogênea). No primeiro caso, os átomos do sólido (refratário) são dissolvidos no banho fundido (metal/escória) e a taxa de desgaste pode ser descrita pela equação (2.1).

$$J = C_m \cdot K \cdot \left(\frac{A_c}{A_0} \right) \quad (2.1)$$

Onde J é a taxa de dissolução ($\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}$), A_c é a área real do refratário (cm^2) e A_0 representa a área aparente do refratário e C_m é a concentração do reagente no banho fundido. Caso a remoção do produto de reação pelo banho ocorra mais lentamente que a reação do banho com o refratário, haverá a formação de uma camada de produto dessa reação. A continuidade da corrosão dependerá, portanto, da difusão dos átomos (do refratário em direção ao banho e do reagente do líquido em direção ao refratário) através da camada formada. Nesse caso, esse fenômeno pode ser descrito pela equação de Nerst (2.2)

$$J = \frac{D(C_s/C_m)}{\delta} \quad (2.2)$$

Onde D corresponde ao coeficiente de difusão [cm^2s^{-1}], C_s é a concentração de saturação do refratário no banho [g.cm^{-3}], δ é a espessura efetiva da camada, e é definida pela equação (2.3),

$$\delta = (C_s - C_m) \left(\frac{dc}{dx} \right) \quad (2.3)$$

Em que (dc/dx) é o gradiente de concentração através da interface.

2.6. Tipos de ensaio de corrosão em refratários.

Ensaio Laboratoriais que reproduzem as condições impostas às cerâmicas refratárias são ferramentas importantes para desenvolvimento, seleção e previsão de desempenho de refratários. O projeto do ensaio laboratorial deve ser elaborado de modo que reproduza as variáveis da aplicação industrial (i.e. temperatura, pressão, abrasão).

Dentre os ensaios podemos citar os estáticos (“*crucible test*”) e os dinâmicos: em forno rotativo-“*Rotary slag test*”, “*Finger test*” em forno de indução e em forno Tammann.

No ensaio estático realizado em cadinhos (Figura 2.2a), o refratário é moldado (para revestimentos monolíticos) ou usinado (para revestimentos conformados) para acomodação da carga e o conjunto (cadinho+metal\escória) submetido às condições de aplicação do refratários (temperatura\ atmosfera,\composição química do banho, etc) e permanece por período suficiente para que a corrosão possa ser mensurada e\ou caracterizada.

Figura 2.2 Desenho esquemático do ensaio estático de corrosão em cadinho (a) e ensaio de corrosão dinâmico em forno rotativo (b).

Com o intuito de realizar um estudo comparativo entre distintos refratários é necessária a confecção de vários cadinhos para serem submetidos às mesmas condições de ensaio .

O ensaio realizado em cadinho apresenta a desvantagem de redução da reatividade do banho devido à formação de uma camada dos produtos de reação entre o banho e o refratário. Além disso, a ausência de agitação não renova a frente de reação entre o refratário e o banho e dificulta a continuidade do processo de corrosão.

Após o término do ensaio é realizado o corte longitudinal do cadinho de modo a revelar o desempenho comparativo entre os cadinhos e selecionar as regiões para caracterização. Apesar das desvantagens, esse ensaio é utilizado frequentemente devido à facilidade e possibilidade de se testar vários refratários simultaneamente (conforme o volume útil do forno).

Esse ensaio impõe, muitas vezes, condições distintas da realidade industrial, pois o banho de escória tem sua composição alterada ao longo do ensaio pelos produtos de reação entre o refratário/banho. A fim de atenuar a redução da agressividade da escória,

em função da incorporação dos produtos de reação, é possível realizar o ensaio com razão escória/metall acima das condições normais da aplicação industrial.

Os ensaios dinâmicos são elaborados com o intuito de eliminar as limitações do ensaio estático e aproximam o teste laboratorial à realidade industrial. Com esse foco, outro tipo de ensaio é realizado em forno rotativo. Nesse ensaio, o refratário a ser testado é posicionado ao longo do eixo central do queimador e inicia-se o aquecimento até a fusão do metal e ou escória. (Figura 2.2b). Além de padronizado (ASTM C874-99), as vantagens são que a escória pode ser removida e adicionada (o que permite assegurar a composição da escória em todo ensaio), o movimento de rotação favorece o desgaste por abrasão, podem-se testar vários materiais em um único ensaio e a taxa de desgaste nos diferentes materiais é comparativamente quantificada.

As desvantagens intrínsecas ao ensaio em forno rotativo são que a atmosfera durante o teste é oxidante e, conseqüentemente, existe grande possibilidade do material testado ser quimicamente modificado por oxidação até iniciar a fusão do banho. Além disso, há limitações no controle da temperatura em função da dificuldade de acesso e a realização de ensaios com metal e escória exige cuidados especiais referentes à segurança operacional.

Outro arranjo experimental dinâmico é denominado ensaio do tipo “*finger test*”. Nesse caso é possível a utilização de fornos de indução para acomodação e fusão do metal e/ou escória. Após a fusão os corpos de prova são imersos no banho e submetidos a um movimento de rotação (Figura 3a).

Figura 2.3 Desenho esquemático do ensaio de corrosão em forno de indução.

É possível ter certo controle da temperatura e da atmosfera, com possibilidade de adição de escória ao banho. Estudos comparativos entre os ensaios dinâmicos citados (FAHRBACH, 1969) revelam que o ensaio de “*finger test*” fornece melhores resultados sobre a extensão e taxa de corrosão sofrida pelo refratário, além de ter maior reprodutibilidade.

Apesar do ensaio em forno de indução resultar informações mais precisas sobre o desempenho do refratário do que o ensaio em forno rotativo, ainda assim há uma variação muito grande na temperatura do banho, na composição da atmosfera do ensaio e os corpos de prova realizam o movimento simples de rotação (que favorece o desgaste preferencial em somente uma das faces do refratário).

Nesse trabalho foi desenvolvido um novo tipo de ensaio norteado pela experiência acumulada em uma empresa consumidora de materiais refratários, Companhia Siderúrgica Nacional, para testar os materiais em estudo. A razão desse desenvolvimento advém da dificuldade do controle preciso da atmosfera e da

temperatura. As melhorias desse novo teste são decorrentes do forno em que o ensaio é realizado (tipo Tammann) apresentar maior estabilidade quanto à temperatura e um controle preciso da atmosfera. Os corpos de prova são confeccionados com geometria cilíndrica e são submetidos simultaneamente a um movimento de rotação e translação. A descrição detalhada do ensaio corresponde ao item 3.2.5.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Os concretos estudados para aplicação em Canal de Corrida e Carro Torpedo são de três fornecedores diferentes conforme apresentado na Tabela 3.1, sendo que a nomenclatura dos materiais destinados para aplicação em Canal de Corrida e acompanha a letra “C” e os materiais para aplicação em Carros Torpedo acompanham a letra “T” e os materiais com as letras CT são para aplicação em ambos. As siglas LG e LE são referentes aos materiais destinados à aplicação na linha de gusa e na linha de escória, respectivamente.

Os materiais dos fornecedores A e B são concretos com ultra baixo teor de cimento, já o concreto do fornecedor C é sem cimento, pois como pode se observar na Tabela 3.2, (informações técnicas do fabricante) ele apresenta baixo teor de óxido de cálcio (CaO), fase que determina indiretamente a presença de cimento no material.

Os dados técnicos (folha de dados técnicos) dos materiais fornecidos pelos fabricantes estão apresentados nas Tabelas 3.2 e 3.3.

Tabela 3.1- Identificação dos Concretos

Aplicação	Concreto	Fornecedor
Canal de Corrida	A-CLG	A
	A-CLE	A
	C-CT	C
Carro Torpedo	C-CT	C
	B-T85	B
	B-T15	B

C→ Canal de Corrida; T→ Carro Torpedo; LG→ Linha de gusa; LE→ Linha de escória.

Tabela 3.2 - Dados técnicos fornecidos pelos fabricantes: análise química.

Composto	COMPOSIÇÃO [%]				
	A-CLG	A-CLE	B-T15	B-T85	C-CT
Al₂O₃	72,0	67,5	71,8	85,9	73,5
SiC	NI	NI	14,6	NI	17,5
SiC + C	19,1	25,4	NI	NI	NI
SiO₂	0,9	2,7	11,4	10,4	6,5
CaO	NI	NI	1,1	1,0	0,1
TiO₂	NI	NI	0,2	1,8	2,0
Fe₂O₃	NI	NI	0,2	0,4	0,3
Outros	5,6	NI	0,7	0,5	N

NI - NÃO INFORMADO

Tabela 3.3- Dados técnicos fornecidos pelos fabricantes: propriedades físicas

Propriedades físicas	Temperatura (°C)	A-CLE	A-CLG	B-T15	B-T85	C-CT
Massa específica aparente [g/cm ³]	110	2,97	2,96	2,88	3,04	2,96-3,03
	1400	NI	NI	2,89	3,04	2,95-3,01
	1450	2,94	2,90	NI	NI	NI
	1500	NI	NI	2,86	3,04	2,95-3,01
Porosidade aparente [%]	110	11,0	9,70	11	NI	13,8-16,5
	1400	NI	NI	16	NI	15,0-17,0
	1450	16,0	18,20	NI	NI	NI
	1500	NI	NI	14	NI	15,5-17,0
Resistência mecânica à flexão [MPa]	110	5,0	4,00	17,23	15,16	3,3-4,8
	1400	NI	NI	13,78	21,02	6,2-7,7
	1450	12,0	2,90	NI	NI	NI
	1500	NI	NI	11,03	NI	5,9-6,8
Resistência mecânica à compressão à temperatura ambiente [MPa]	110	20,5	18,90	41,3	84,5	24,1-28,0
	1400	NI	NI	87,0	140,0	56,6-60,7
	1450	62,5	19,00	NI	NI	NI
	1500	NI	NI	66,8	NI	44,8-51,7
Variação linear [%]	110	-0,01	-0,03	NI	NI	NI
	1400	NI	NI	-0,2	NI	0,2-0,6
	1450	0,08	0,21	NI	NI	NI
	1500	NI	NI	0,3	NI	0.5-1.2
Água para aplicação [%]		4,8 -5,2	4,8– 5,2	4,2-5,2	3,7-4,7	NI
Tempo de pega [min]		70 -120	70-120	NI	NI	NI

NI - NÃO INFORMADO

3.2. Métodos

Para avaliação dos concretos e determinação dos fenômenos responsáveis pelo desgaste foi realizada: (a) a caracterização físico química: da mistura de pós que compõem os concretos; (b) dos corpos de prova conformados e (c) da região desgastada dos corpos de prova após o ensaio laboratorial de corrosão.

Na caracterização dos concretos foram utilizadas as seguintes técnicas: Distribuição Granulométrica por peneiramento; análise das fases mineralógicas por difração de Raios X e picnometria de Hélio.

Após conformados, os corpos de prova tiveram suas densidade aparente e porosidade aparente determinados pelo princípio de Archimedes; A porosimetria de Mercúrio e DRX foram realizados com intuito de se determinar as características antes do ensaio laboratorial de corrosão.

Após o ensaio de corrosão, os corpos de prova foram seccionados de forma à selecionar a interface refratário/banho para a caracterização e subsidiar a determinação dos mecanismos de desgaste.

3.2.1. Ensaios de caracterização da mistura de pós.

3.2.2. Distribuição granulométrica

A distribuição granulométrica de cada concreto foi realizada conforme a norma ABNT NBR 6946 (Materiais refratários - Determinação granulométrica por peneiramento de matérias-primas refratárias e refratários não-conformados (2001).

3.2.3. Difratometria de Raios X.

A Técnica de análise de fases por difração de Raios X pelo método do pó foi realizada utilizando o passo angular de $2\theta=0,05^\circ$ com varredura angular de 15° a 75° . As amostras foram secas em estufa de 110°C por 03 horas, pulverizadas em moinho de disco até a granulometria abaixo de $100\ \mu\text{m}$.

3.2.4. Picnometria de Hélio.

A massa específica real foi determinada conforme a norma ABNT NBR 6221 (Materiais refratários - Determinação da densidade de massa real (1995).

3.2.5. Preparação dos corpos de prova.

Todos os concretos foram preparados em um misturador planetário com as adições de água ou ligante em teores indicados pelas respectivas folhas de dados de aplicação dos produtos; Sendo utilizado o valor médio preconizado pelo fabricante.

Inicialmente foi realizada a mistura com o concreto seco para a desaglomeração e aumentar a energia de superfície do material. Esse intervalo, aliás, deve ser controlado para evitar a cominuição dos agregados dos concretos. Posteriormente, foi realizada a adição de 40% do volume de água ou ligante e após três minutos a adição do resto do líquido. Por fim o concreto foi misturado por mais 3 minutos. Após essa etapa, os concretos foram vertidos sob vibração branda ($\sim 60\text{hz}$) em uma forma de PVC a fim de conformar os corpos de prova com as dimensões apresentadas na Figura 3.1. Os materiais conformados foram mantidos em repouso por 12 horas para a cura.

Figura 3.1- Ilustração das dimensões do corpo de prova.

Após a cura, os corpos de prova foram desmoldados e permaneceram 12 horas a temperatura ambiente ao ar, 12 horas a 60°C e 24 horas a 100°C , sucessivamente.

Ao fim, os corpos de prova foram fixados em um tubo de alumina de 16,5 mm de diâmetro interno para conectar-se ao sistema eletromecânico, que promove o movimento de rotação e translação no ensaio de resistência à corrosão. O corpo de prova foi fixado ao tubo de alumina com argamassa refratária, CERABOND[®], mantendo o alinhamento.

A Figura 3.2 ilustra o sistema de acoplamento.

Figura 3.2 – Desenho esquemático do tubo de alumina e o corpo de prova.

Após a secagem os sistemas CP/Tubo de alumina/argamassa foram sinterizados em temperatura de 1000°C por 02 horas em atmosfera inerte (N₂), seguido de resfriamento lento.

3.2.6. Caracterização de corpos de provas

3.2.7. Massa específica e porosidade aparente

Para a determinação da massa específica e porosidade aparente dos corpos de prova foram utilizados o princípio de Arquimedes conforme a norma ABNT NBR 6220

(Materiais refratários densos conformados - Determinação da densidade de massa aparente, porosidade aparente, absorção e densidade aparente da parte sólida (1997).

3.2.8. Tamanho e volume de poros.

A caracterização via porosimetria de mercúrio teve como objetivo determinar a distribuição dos tamanhos e volume de poros do material. O equipamento utilizado foi o Porosímetro Autoscan-33 Quantachrome.

3.2.9. Microestrutura

Para a realização da análise microestrutural, uma amostra de 5mm de diâmetro do refratário foi embutida a quente. As amostras foram preparadas para análise utilizando a sequência de lixas de diamante de 40, 20 e 15 μm e, em seguida, polidas utilizando-se um pano de feltro à base de fibra sintética de poliéster.

Para este procedimento foi utilizado uma suspensão de diamante de 15 μm , da marca Buehler. Tanto para o lixamento quanto para o polimento, foi utilizada uma politriz do modelo PHOENIX 4000 da marca Buehler.

3.2.10. Ensaio de resistência à corrosão em metal e escória líquidos

Os concretos utilizados nos Canais de Corrida da Companhia Siderúrgica Nacional (A-CLG e A-CLE) foram avaliados quanto à resistência à corrosão em comparação com

o concreto C-CT. Os concretos indicados para uso no Carro Torpedo (C-CT, B-T15 e B-T85) foram submetidos ao ensaio de corrosão a fim de avaliar comparativamente o desempenho dos diferentes materiais .

O ensaio de resistência a corrosão foi realizado em um forno Tammann, no qual foi acoplado um sistema eletro-mecânico proporcionando aos corpos de prova os movimentos de rotação e translação simultaneamente de modo a renovar a frente de desgaste e simulando as condições operacionais do Carro Torpedo e Canal de Corrida.

Para a realização do ensaio foi inserido no forno Tammann um cadinho de grafite com 93 mm de diâmetro interno e 150 mm de comprimento. Foram adicionados 340 g de escória e 3.057 g de ferro gusa sólido no cadinho que ao atingirem a temperatura de fusão formaram um banho com altura de 50 mm de gusa e 40 mm de escória.

Para iniciar o ensaio, os tubos de alumina com os corpos de provas são fixados no suporte do sistema motorizado e posicionados no interior do cadinho de forma que estejam equidistantes da parede de trabalho.

Quando a temperatura do banho atinge 1550°C, o sistema é abaixado lentamente (1 mm/minuto) para garantir o aquecimento lento dos corpos de prova e evitar danos por choque térmico até o momento de imersão no banho.

A Figura 3.3 ilustra o desenho esquemático dos corpos de prova imersos no banho de metal/escória fundidos. A Figura 3.4 exhibe o aparato experimental ajustado ao forno Tammann.

Figura 3.3 - Desenho esquemático dos corpos de prova imersos no banho de metal/escória fundidos.

Figura 3.4 – Documentação fotográfica do sistema acoplado ao forno Tammann.

Os refratários são imersos no banho de modo que eles fiquem a 10 mm do fundo do cadinho e são mantidos com rotação de 15rpm. A cada intervalo de 30 minutos o sistema é suspenso para inspeção com o intuito de avaliar o desgaste ocorrido na interface gusa/escória. O ensaio de “*Finger Test*” é encerrado quando o desgaste da interface gusa /escória é significativo e mensurável.

Os ensaios de “*Finger Test*” são realizados em duplicata para garantir a precisão dos resultados pela reprodutibilidade do teste.

A redução percentual do diâmetro dos corpos de prova foi calculada conforme a Equação (5):

$$\Delta\phi = \left(\frac{\phi_0 - \phi_f}{\phi_0} \right) \cdot 100 \quad (3.1)$$

Onde ϕ_0 e ϕ_f são, respectivamente, os diâmetros inicial e final do corpo de prova.

4. RESULTADOS

4.1. Concretos (misturas de pós)

4.1.1. Distribuição granulométrica.

As Figuras 4.1 e 4.2 apresentam as análises de distribuição granulométrica realizadas nos concretos dos refratários para Canal de Corrida e Carros Torpedo, respectivamente.

Conforme observado na Figura 4.1 pelas setas, os concretos A-CLG, A-CLE e C-CT possuem tamanho médio de partículas em torno de 0,5, 0,6 e 0,95 mm, respectivamente. Sendo que 40% da massa total dos concretos possuem tamanho de partícula menor que 0,3 mm e que nesta fração os três concretos possuem distribuições de partículas semelhantes.

Figura 4.1 - Análise Granulométrica dos concretos para aplicação em Canais de Corrida.

Conforme observado na Figura 4.2 os concretos B-T85 e B-T15 possuem curvas de distribuição granulométricas semelhantes, diferenciando do concreto C-CT no seguinte aspecto: os concretos B-T15 e B-T85 possuem tamanho médio de partículas em torno de 0,2 mm enquanto que o concreto C-CT possui 0,95 mm como tamanho médio.

Figura 4.2 - Análise Granulométrica dos concretos para aplicação em Carros Torpedos.

4.1.2. Análise de fases por difratometria de Raios X.

A Tabela 4.1 apresenta as fases encontradas nos concretos estudados. Nota-se que o concreto A-CLG é o único a apresentar a fase $MgAl_2O_4$, o concreto C-CT é o único a apresentar alumínio metálico e carbono simultaneamente. A fase carbono também é detectada nos concretos A-CLG e A-CLE. A fase mulita é encontrada somente nos concretos B-T15 e B-T85.

Tabela 4.1 - Fases detectadas pela técnica de difração Raios X.

Concretos	Fases presentes					
	Al_2O_3	SiC	MgAl_2O_4	Al^0	C	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
A-CLE	X	X	X		X	
A-CLG	X	X			X	
C-CT	X	X		X	X	
B-T15	X	X				X
B-T85	X					X

A fim de subsidiar a caracterização microestrutural foram realizadas análises de fases por faixa granulométrica de todos os concretos estudados. As Figuras 4.3 e 4.4 apresentam as fases por faixa granulométrica.

Figura 4.3 – Presença de fases em função do tamanho de partícula dos concretos para Canal de Corrida.

Figura 4.4 – Presença de fases em função do tamanho de partícula dos concretos para Carro Torpedo.

Na Figura 4.3 pode-se observar que o concreto A-CLG possui a fase alumina em toda a sua faixa granulométrica, o carbetto de silício distribuído bimodalmente entre a fração abaixo de 0,71 mm (peneira ABNT 25) e a fração acima de 3,36 mm (peneira ABNT 45), o espinélio de alumínio e magnésio na fração acima de 0,71 mm e o carbono grafítico, bem como o alumínio metálico presentes na fração mais fina.

O concreto A-CLE diferentemente do A-ALG possui carbetto de silício em distribuído desde a fração mais fina até 3,36 mm e não possui a fase espinélio de alumínio e magnésio.

O concreto C-CT destinado às aplicações tanto para Canal de Corrida como para Carro Torpedo possui a fase alumina em tamanho de partículas acima de 0,25 (peneira ABNT 60), o carbetto de silício está distribuído em toda a faixa granulométrica, o carbono grafítico e o alumínio metálico também como nos outros concretos esta presente na fração abaixo de 0,25 mm e a sílica está presente na fração até 0,25 mm.

O concreto B-T15, Figura 4.4, apresenta as fases Al_2O_3 e SiC em toda a faixa granulométrica, a fase mulita está presente na fração entre 0,063 e 1,4 mm (peneira

ABNT 230 e 14, respectivamente), a sílica na fração até 0,063 e o CaAl_2O_4 nas faixas granulométricas abaixo de 0,105mm.

O concreto B-T85, Figura 4.4, apresenta as fases CaAl_2O_4 e SiO_2 nas faixas abaixo de 0,105mm e a fase mulita aparece entre 0,105mm e 0,25 mm e entre 0,71mm e 1,4mm. A fase alumina aparece em todas as faixas granulométricas, como corroborado pela análise global o concreto B-T85 não apresenta a fase carbetto de silício.

4.1.3. Massa específica real – MER

A técnica de picnometria de Hélio foi utilizada para a determinação da massa específica real dos corpos de prova dos concretos. Conforme a Tabela 4.2 pode-se notar que apesar dos concretos apresentarem composições distintas, os valores de massa específica real são muito próximos.

Tabela 4.2 – MER dos concretos obtida pela técnica de picnometria de Hélio

	A-CLE	A-CLG	C-CT	B-T15	B-T85
MER					
[g/cm³]	3,56	3,62	3,55	3,60	3,74

4.2. Caracterização dos corpos de provas antes do ensaio de corrosão.

4.2.1. Massa específica aparente (MEA) e porosidade aparente (Pa).

Conforme as Tabelas 4.3 e 4.4 pode-se notar que a massa específica aparente dos concretos conformados apresentou valores maiores que a especificação. Essa diferença decorre do método de conformação dos corpos de prova, haja visto que o fabricante

realiza sua amostragem a partir de um bloco conformado por projeção o qual evidentemente possuirá valores diferentes de MEA e Pa em comparação com um material conformado por vertimento (utilizado nesse trabalho).

Tabela 4.3 – Massa específica aparente dos concretos estudados.

MEA [g/cm³]	A-CLE	A-CLG	C-CT	B-T15	B-T85
F.D.T.	2,97	2,96	2,96 -3,03	2,88	3,04
Conformado	3,13	3,39	3,13	3,36	3,5

Tabela 4.4 – Porosidade aparente dos concretos em estudo.

	A-CLE	A-CLG	C-CT	B-T15	B-T85
FDT [%]	11	9,7	13,8-16,5	11	NI
Conformado [%]	9,25	8,03	7,34	9,32	7,96

NI - NÃO INFORMADO

4.2.2. Tamanho e volume de poros

As distribuições de tamanhos de poros dos concretos para Canal de Corrida e Carro Torpedo conformados de acordo com os dados de aplicação fornecidos pelo fabricantes e secos a 110° C, estão apresentados nas Figuras 4.5 e 4.6, respectivamente

Na Figura 4.5 observa-se que os corpos de prova conformados apresentaram semelhantes distribuições de tamanho de poros, no entanto o concreto C-CT apresentou maior porcentagem de poros abaixo de 0,2 μm e o concreto A-CLE apresentou maior porcentagem de poros acima de 2 μm .

Na Figura 4.6 pode-se observar que os concretos C-CT e B-T15 possuem distribuições de tamanho de poros semelhantes e que o concreto B-T15 possui poros apenas abaixo de 2 μm .

Apesar do concreto B-T15 ter apresentado maior porosidade aparente pelo método de Archimedes, esses resultados não são contraditórios, pois a maior porosidade aparente pode estar associada a um maior percentual de poros de pequenas dimensões.

O concreto B-T85 apresentou maior porcentagem de poros acima de 0,5 μm e menor porcentagem abaixo de 0,2 μm .

Figura 4.5 - Distribuição de poros dos corpos de prova de concreto curados destinados a Canal de Corrida.

Figura 4.6 - Distribuição de poros dos corpos de prova de concreto curados destinados a Carro Torpedo.

4.3. Resultados dos ensaios de corrosão

As imagens da Figura 4.7 exibem a documentação fotográfica dos corpos de prova dos concretos destinados à aplicação em Canal de Corrida após os ensaios de corrosão. Vale ressaltar que os ensaios foram realizados em duplicata a fim de evitar que flutuações nos parâmetros operacionais tais como temperatura, atmosfera e tempo dos ensaios afetassem os desgastes relativos na resistência a corrosão dos materiais testados.

Nas imagens da Figura 4.7 podemos observar que apesar da diferença visual de desgaste entre os dois ensaios os materiais refratários tiveram o mesmo comportamento, ou seja, o material que menos desgastou foi o A-CLG, seguido do A-CLE e o material que apresentou o maior desgaste foi o C-CT.

Figura 4.7- Documentação fotográfica dos corpos de prova após o ensaio de “*Finger Test*” dos concretos para Canal de Corrida.

Os resultados visuais são corroborados pelo cálculo do percentual de redução no diâmetro dos corpos de prova, o qual confirma que os melhores resultados foram apresentados pelo concreto A-CLE e o pior resultado foi do concreto C-CT, conforme podemos observar na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Desgaste dos CPs ensaiados por “*Finger Test*” dos concretos para Canal de Corrida.

Concretos	1º Ensaio		2º Ensaio	
	Valor médio [%]	Desvio Padrão	Valor Médio [%]	Desvio Padrão
A-CLE	20,18	0,98	6,91	0,88
A-CLG	24,43	0,75	10,83	0,1
C-CT	59,46	0,66	18,7	0,79

Os concretos fabricados para aplicação por “*Shotcrete*” em Carro Torpedo (B-T15, B-T85 e C-CT) foram testados quanto à resistência à corrosão no mesmo ensaio. A documentação fotográfica dos corpos de prova dos dois ensaios são apresentados na Figura 4.8. Da mesma forma o teste foi realizado em duplicata e os resultados dos dois ensaios estão apresentados nas Tabela 4.6.

Nos ensaios para concretos para aplicação em Carro Torpedo ocorreu variação de desgaste entre o 1º e 2º ensaio, no entanto os materiais apresentaram desempenho semelhantes, ou seja, o concreto C-CT apresentou os melhores resultados quanto a resistência a corrosão e o concreto B-T85 apresentou o pior desempenho, sendo que o concreto B-T15 apresentou desgaste intermediário, em ambos os ensaios.

A Tabela 4.6 apresenta os resultados de desgaste no diâmetro dos CPs, os quais evidenciam o melhor desempenho do concreto C-CT em relação aos outros dois testados.

Figura 4.8-Documentação fotográfica dos CPs dos concretos para Carro Torpedo após os ensaios de “*Finger Test*”.

Tabela 4.6 – Desgaste dos CPs ensaiados por “*Finger Test*” dos concretos para Carro Torpedo.

Concretos	1º Ensaio		2º Ensaio	
	Valor médio [%]	Desvio Padrão	Valor Médio [%]	Desvio Padrão
C-CT	23,22	2,98	9,62	0,44
B-T15	39,44	1,18	18,54	0,41
B-T85	43,72	0,51	27,06	1,24

4.4. Caracterização físico-química dos corpos de prova após o ensaio de corrosão.

Para a caracterização das regiões expostas aos banhos de gusa/escória durante os ensaios de corrosão foi realizado o corte longitudinal dos corpos de prova ensaiados. Das regiões próximas às linhas de gusa e escória foram retiradas amostras a fim de determinar a distribuição dos tamanho de poros por Porosimetria de Mercurio analisar as fases por difratometria de Raios X (DRX) e realizar análise microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura acoplado com energia dispersiva de Raios X (MEV/EDS).

4.4.1. Distribuição do tamanho de poros por Porosimetria de Mercúrio

4.4.1.1. Concretos para Canal de Corrida

As Figuras 4.9, 4.10 e 4.11 apresentam as distribuições de tamanhos de poros para os materiais A-CLG, A-CLE e C-CT, nas quais é possível comparar as distribuições de tamanho de poros no material á verde (compilado da Fig. 4.5), na face de trabalho (face

quente) e na região central do CP (face fria). De uma forma geral as distribuições à verde e na face fria não apresentaram mudanças significativas para os três materiais estudados. No entanto para os materiais A-CLG e A-CLE, Fig. 4.9 e 4.10, ocorreram diminuição no tamanho dos poros, sendo que para o material C-CT não houve mudanças significativas quando comparado com a face fria e à verde.

Figura 4.9 - Distribuição de tamanho de poros dos corpos de prova do concreto A-CLG após o ensaio de “*Finger Test*”.

Figura 4.10 - Distribuição de tamanho de poros dos corpos de prova do concreto A-CLE após o ensaio de “*Finger Test*”.

Figura 4.11 - Distribuição de tamanho de poros dos corpos de prova do concreto C-CT após o ensaio de “*Finger Test*”.

4.4.1.2. Concretos para Carro Torpedo

As Figuras 4.11, 4.12 e 4.13 apresentam as distribuições de tamanho de poros para os materiais C-CT, B-T15 e B-T85, nas quais é possível comparar as distribuições de tamanho de poros no material à verde (compilado da Fig. 4.6), na face de trabalho (face quente) e na região central do CP (face fria). De uma forma geral as distribuições à verde, na face fria e na face quente não apresentaram mudanças significativas para os três materiais estudados.

Com base somente nos resultados de porosimetria de mercúrio não é possível estabelecer uma correlação direta das alterações nas distribuições de tamanho de poros com o desempenho na resistência ao desgaste no ensaio de “*Finger Test*” para todos os materiais estudados (Canal de Corrida e Carro Torpedo).

Figura 4.12 - Distribuição de tamanho de poros dos corpos de prova do concreto B-T15 após o ensaio de “*Finger Test*”.

Figura 4.13 - Distribuição de tamanho de poros dos corpos de prova do concreto B-T85 após o ensaio de “Finger Test”.

4.4.2. Análise de Fases por Difração de Raios X.

As análises de fases por difratometria de Raios X das amostras da face quente e da face fria dos CPs, tanto a região que ficou exposta ao banho de gusa quanto a região que ficou exposta ao banho de escória, não apresentou mudanças em comparação com as fases indexadas nas misturas iniciais.

A não detecção de novas fases não elimina possibilidade de ter ocorrido reações de formação de novas fases entre as faces expostas dos CPs e o banho de gusa/escória, pois considerando que o ensaio de Finger Test é um ensaio dinâmico, o qual acarreta a renovação da frente de corrosão por remoção dos produtos da corrosão pelo próprio banho, existe a possibilidade de a camada do produto da corrosão, aderida na superfície dos CPs, não ser suficiente a ponto de ser possível removê-la para análise, sem ser contaminada com o restante da amostra.

A fim de confirmar se há formação de novas fases no processo de corrosão dos concretos refratários; tanto com a matriz quanto com os agregados; pelo banho de escória, foram realizadas duas simulações com as seguintes composições:

a) Misturas entre os concretos refratários e a escória de Alto Forno com fração mássica de 1:1.

b) Misturas entre a escória de AF e as frações granulométricas abaixo de 0,108 mm dos concretos refratários na fração mássica 1:1.

As composições foram misturadas, cominuídas em moinho de alta energia por 1 minuto e em seguida foram tratadas termicamente em Forno Lindberg ao ar até a temperatura de 1580°C com isoterma de 180 min, a fim de promover a reação entre as fases.

Em ambos os ensaios as amostras foram submetidas a resfriamento lento no interior do forno, a fim de favorecer a cristalinidade das fases formadas. Por fim as amostras obtidas foram pulverizadas em moinho de alta energia e conduzidas para análise de fases por difratometria de Raios X (DRX) e análise química por ICP (*Inductively Coupled Plasma*).

De acordo com as análises de fases por DRX a escória de Alto Forno é composta predominantemente da fase Guelenita ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$), sendo que a composição química da escória do Alto Forno #2 da CSN, a qual foi utilizada neste estudo, esta apresentada na Tabela 4.7.

Ao comparamos as porcentagens em peso dos óxidos CaO , Al_2O_3 e SiO_2 presentes guelenita, (40,8% - 37,2% - 22,0%, respectivamente), notamos que na análise química há excesso dos óxidos CaO e SiO_2 . Recalculando com base na regra das fases, estes dois óxidos poderão estar presentes na escória nas estequiometrias das fases Ca_2SiO_4 ou CaSiO_3 acompanhado de CaO . Portanto o resfriamento realizado não foi suficientemente lento ao ponto de tornar a fase Ca_2SiO_4 cristalina.

As análises de fases por difratometria de Raios X das amostras de concreto misturadas com a escória de Alto Forno e tratadas termicamente, Tabela 4.8, revelaram que ocorre a formação da fase anortita, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, nos concretos que apresentaram em

sua composição à verde a fase mulita, $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$, (B-T15 e B-T85) e/ou a fase cristobalita, SiO_2 , Figura 4.3 e 4.4.

A formação da fase anortita pode estar associada com a mulita e/ou cristobalita dos concretos com a presença de CaO livre na escória. Outro fato que corrobora com a premissa da presença de CaO livre na escória é a indexação da fase wolastonita, nos materiais obtidos após o tratamento térmico, pois caso não houvesse CaO livre a expectativa seria a indexação da fase Ca_2SiO_4 , conforme discutido anteriormente.

Por outro lado, o diagrama de equilíbrio de fases do sistema $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (MUAN, 1960), Figura 5.1, apresenta como ponto de fusão das fases Ca_2SiO_4 e CaSiO_3 com sendo 2130°C e 1544°C , respectivamente, fato este que evidencia que nas condições experimentais realizadas, 1580°C , a fase CaSiO_3 terá maior espontaneidade de formação em detrimento da fase Ca_2SiO_4 , corroborando com os resultados de DRX. As reações relacionadas entre as fases presentes nos refratários e o banho serão discutidas com maior detalhamento no capítulo 5.

Tabela 4.7 - Composição química em porcentagem da escória do Alto Forno #2 da Companhia Siderúrgica Nacional.

	CaO	SiO₂	Al₂O₃	MgO	Mn	S
Média	43,63	34,56	12,16	5,13	0,56	1,07
Desvio	1,20	0,87	0,71	0,31	0,15	0,18

Tabela 4.8: Análise de fases dos materiais após ensaio de corrosão.

MATERIAIS	FASES DETECTADAS			
	ANTES DA REAÇÃO		REAÇÃO COM ESCORIA	
	Global	Fração fina	Material global	Fração fina
A-CLE	Al_2O_3 , SiC, MgAl_2O_4 , C,	Al_2O_3 , SiC, C, Al°	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, Al_2O_3 , SiC, MgAl_2O_4 ,	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, Al_2O_3 , CaSiO_3 , MgAl_2O_4
A-CLG	Al_2O_3 , SiC, C	Al_2O_3 , SiC, C, Al°	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, Al_2O_3 , SiC	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, Al_2O_3 , CaSiO_3
C-CT	Al_2O_3 , SiC, Al° , C	Al_2O_3 , SiC, C, Al° .	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, Al_2O_3 , SiC	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, Al_2O_3 , $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, CaSiO_3
B-T15	Al_2O_3 , SiC, $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$	SiO_2 , CaAl_2O_4 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, SiC,	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$, Al_2O_3 , SiC	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, Al_2O_3 , CaSiO_3
B-T85	Al_2O_3 , $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$	SiO_2 , CaAl_2O_4 , $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, Al_2O_3	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$, Al_2O_3	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, Al_2O_3

Wolastonita – CaSiO_3 , - Guelenita - $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$; Anortita - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ Mulita - $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$

Observa-se na Tabela 4.8 que ocorreu a oxidação do SiC presente na fração fina dos concretos, sendo que a literatura reporta que o carbetto de silício possui alta resistência ao desgaste pela escória (MASAKAZU, 2007). No entanto quando o SiC esta finamente dividido compondo a matriz do refratário seu processo de oxidação pode ser acelerado em

função de sua alta superfície específica. As reações envolvidas na corrosão das fases mineralógicas dos concretos serão apresentadas no capítulo 5.

4.4.3. Análise Microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura e Análise Elementar com Espectroscopia por Dispersão de Energia (MEV/EDS)

Após o ensaio de corrosão, os corpos de prova foram cortados e a região da linha de escória foi seccionada transversalmente, embutida e polida para observação no microscópio eletrônico de varredura e análise por espectroscopia por dispersão de energia. A fim de facilitar a discussão dos resultados de análise microestrutural e elementar as regiões que são características da presença do baquelite utilizado no processo de preparação ceramográfica será identificado nas figuras deste tópico com o numeral 1.

As Figuras 4.14 e 4.15 apresentam a microestrutura e as imagens geradas por EDS da amostra do concreto A-CLG. Pela associação das duas Figuras pode ser observado que a microestrutura é composta de agregados de Al_2O_3 , região 3, e MgAl_2O_4 , região 4, sendo que o SiC, região 5, está disperso na matriz com dimensões bem menores que os agregados anteriormente citados.

Analisando as figuras não há evidências da presença dos produtos da corrosão aderidos a face de trabalho da amostra, este fato pode estar associada ao fluxo turbulento da escória durante os ensaios de “*Finger Test*”. Além do fluxo turbulento outro fato é que na temperatura em que o ensaio foi realizado os produtos da corrosão estão no estado líquido, como por exemplo a Anortita, a qual possui ponto de fusão de 1553° C.

Figura 4.14 - Imagem da região desgastada da linha de escória do concreto A-CLG.

Figura 4.15 - Mapeamento da região desgastada da linha de escória do concreto A-CLG.

Na Figura 4.16, referente ao corpo de prova do concreto A-CLE, a diferença de tonalidade revela a distinção entre a matriz e os agregados. A análise por espectroscopia por dispersão de energia, Figura 4.17, revela a presença da fase SiC (região 2) distribuída pela matriz sendo que a Al_2O_3 apresenta-se na forma de agregado maiores, região 3. Ambas as fases também foram detectadas pela técnica de DRX. Em relação ao mapeamento do elemento Silício podemos notar uma redução na sua concentração na

face em contato com o banho devido à difusão do O_2 a partir do banho e oxidação do SiC. Apesar do concreto ser de baixo teor de cimento e apresentar o elemento cálcio disperso na matriz pode-se notar que na parte próxima ao banho existe maior concentração desse elemento devido à sua difusão a partir do banho.

Figura 4.16 - Imagem da região desgastada da linha de escória do concreto A-CLE (ampliação de 45x).

Figura 4.17 - Mapeamento da região desgastada da linha de escória do concreto A-CLE (ampliação de 50x).

Na interface da região desgastada corpo de prova do concreto C-CT (Figuras 4.18 e 4.19) pode-se localizar os agregados de Al_2O_3 (região 2) e de SiC também dispersos na matriz (região 3).

Além disso, é possível afirmar pelo mapeamento dos elementos Ca, Si e Al que a região 1 corresponde à camada de escória (rica em Ca) aderida ao concreto. Essa mesma imagem revela a maior resistência dos agregados de alumina e de carbetos de silício frente ao ataque do banho fundido. Em relação aos concretos A-CLG e A-CLE pode-se notar maior rugosidade da superfície exposta ao banho (região 4). Em relação a esses dois concretos o concreto C-CT apresentou no ensaio de “*Finger Test*” menor resistência ao desgaste.

Pelo mapeamento do elemento Ferro pode-se notar que não houve aderência do Ferro Gusa na face de trabalho do material refratário

Figura 4.18 - Imagem da região desgastada da linha de escória do concreto C-CT (ampliação de 50x).

Pode-se notar pela imagem 4.19, mais especificamente graças ao mapeamento do elemento Si que ocorre novamente a oxidação dos agregados de SiC devido à difusão de O_2 a partir do banho.

Figura 4.19 - Mapeamento da região desgastada da linha de escória do concreto C-CT (ampliação de 50x).

Outra região de interface entre o refratário e o banho foi submetida ao MEV/EDS de modo a visualizar a distribuição elementar ao longo da microestrutura e avaliar o comportamento do material em contato com o banho. Sendo assim, pode-se notar a presença de agregados de SiC e Al_2O_3 (regiões 1 e 2) apresentam-se intactos frente ao banho (região 3). A região 4 é referente à resina de embutimento utilizada para permitir o polimento do corpo de prova.

Em relação ao corpo de prova do concreto B-T85, Figura 4.20, a região 1 corresponde ao material aderido à face de trabalho do refratário. O mapeamento por espectroscopia por dispersão de energia (Figura 4.21) indica pela maior concentração do elemento Ca, que a camada aderida corresponde à escória. Além disso, o mapeamento revela o ataque sofrido pelo agregado de Al_2O_3 (região 2). A variação gradativa da tonalidade do agregado em contato com a escória fornece evidências do processo de dissolução da alumina frente ao banho conforme encontrado na literatura.

Figura 4.20 - Imagem da região desgastada da linha de escória do concreto B-T85 (ampliação de 50x).

Figura 4.21 - Mapeamento da região desgastada da linha de escória do concreto B-T85 (ampliação de 50x).

Em uma magnificação maior (Figuras 4.22 e 4.23) pode-se notar que a área desgastada do refratário não foi detectada a penetração de gusa e a escória (região 1) realiza o processo de dissolução do agregado de Alumina e consegue infiltrar no refratário (região 3). Conforme a técnica de DRX revelou não há a presença de agregados de SiC. A fase mulita não pode ser identificada com clareza devido ao pouco contraste da tonalidade quanto ao Al_2O_3 .

A diferença de tonalidade entre a região 1 e a região 4 é confirmada pelo mapeamento do elemento Cálcio. A região rica desse elemento apresenta a tonalidade mais clara na imagem obtida por elétrons retro espalhados.

Figura 4.22 - Imagem da região desgastada da linha de escória do concreto B-T85 (ampliação de 100x).

Figura 4.23 - Mapeamento da região desgastada da linha de escória do concreto B-T85 (ampliação de 100x).

Por fim, a imagem de microscopia eletrônica de varredura do corpo de prova do concreto B-T15 (Figura 4.24) revela a irregularidade acentuada da região desgastada e os agregados de SiC e Al_2O_3 por diferença de tonalidade conforme também observado na análise por espectroscopia por dispersão de energia (Figura 4.25). As imagens confirmam a presença das fases identificadas por difratometria de Raios X, sendo a região 2 correspondente à fase Al_2O_3 e a região 3 referente à fase SiC.

Referente ao agregado de SiC pode-se notar a sua grande resistência frente ao desgaste devido à geometria da partícula de SiC. Percebe-se que mesmo em contato com o banho (região 1) não houve o mesmo desgaste ocorrido na partícula de Alumina (região 2).

Figura 4.24 - Imagem da região desgastada da linha de escória do concreto B-T15 (ampliação de 50x).

Figura 4.25 - Mapeamento da região desgastada da linha de escória do concreto B-T15 (ampliação de 50x).

Os resultados de mapeamento por espectroscopia por dispersão de energia para todas as amostras analisadas possibilitaram a localização das fases detectadas por difratometria de Raios X pelo método do pó e revelaram o comportamento distinto dos agregados de Al_2O_3 e SiC frente ao banho.

5. MECANISMOS DE DESGASTE

Conforme observado nos capítulos anteriores os concretos refratários possuem fases mineralógicas em comum (eg. Al_2O_3), sendo assim os processos de corrosão abordados a seguir serão descritos por fase mineralógica para otimizar a explicação.

A partir das análises de caracterização foi possível detectar as fases presentes nos concretos refratários e as fases formadas após a reação dos concretos com a escória de alto forno. Com essas informações e de acordo com a literatura é possível descrever o fenômeno associado a cada fase para por fim entender o processo envolvido em cada concreto refratário. Os mecanismos aqui propostos são baseados no diagrama de equilíbrio do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ (MUAN, 1960) apresentando na Figura 5.1

Figura 5.1 - Diagrama de fases do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ (MUAN, 1960).

5.1. Oxidação do carbetto de silício

O processo de oxidação do SiC pode iniciar pela presença de oxigênio dissolvido na escória dado pelas Reação 5.1.

O CO formado pode novamente reagir com o SiC formando carbono livre, o qual continua à contribuir no processo de oxidação de acordo com as Reações 5.2 a 5.3.

5.2. Reação com SiO₂

Na presença de Sílica (SiO₂) proveniente da própria composição do refratário (matriz, agregado ou fase ligante) ou da oxidação do SiC poderá ocorrer preferencialmente a reação com a escória, formando fases de diversas estequiometrias, tais como wolastonita, anortita e pseudo anortita, conforme as Reações 5.5 e 5.6.

Diversas outras reações paralelas de dissociação podem ocorrer entre as fases presentes nos concretos e na escória, porem a mais suscetível na formação de novas fases será sempre a partir de reações com o SiO_2 , pois esta fase possui baixa energia livre de Gibbs para formação de fases com compostos alcalinos, como por exemplo o CaO .

A atividade química para formar novas fases é inversamente dependente da superfície específica dos materiais presentes na reação, ou seja, quanto menor o tamanho de partícula, maior será a atividade química envolvida na reação. Por outro lado a atividade da alumina tende a diminuir com a presença de sílica no sistema reacional, conforme pode ser observado nas Figuras 5.2a e 5.2b.

Sendo assim, as reações poderão ocorrer se mais facilmente se estes compostos estiverem presentes na fração fina do concreto refratário.

Figuras 5.2a e 5.2b— Curvas de isoatividade no sistema $SiO_2-Al_2O_3-CaO$ a $1600^\circ C$ (ELLIOTT et al, 1963).

A wolastonita formada a partir da Reação 5.5, juntamente com a sílica na presença de Alumina tendem a formar Anortita, conforme as Reações 5.7 e 5.8.

A guelenita (escória), juntamente com a sílica e o oxigênio dissolvido na escória, na presença de mulita tende a formar Anortita, conforme a seqüência apresentada nas Reações de 5.9 a 5.11

A Wolastonita, formada a partir da Reação 5.5, juntamente com o oxigênio dissolvido na escória na presença de mulita tende a formar Anortita, conforme a seqüência das Reações de 5.12 a 5.14

Conforme os dados apresentados, uma série de processos simultâneos de dissolução, reação e formação de fases possuem interdependência e uma tentativa de descrever o mecanismo de desgaste e o desempenho comparativo dos materiais refratários perante o ensaio de resistência ao desgaste deve levar em consideração estes parâmetros.

Sendo assim, o concreto de baixo teor de cimento A-CLE (de melhor desempenho) apresenta agregados de MgAl_2O_4 e SiC , as fases C e Al° na matriz e a fase Al_2O_3 em toda a distribuição granulométrica.

Conforme citado na revisão bibliográfica, a fase MgAl_2O_4 possui diferenciada resistência ao desgaste/refratariedade [KOBAYASHI, 1997]. Este pode ter sido um dos fatores que influenciaram no bom desempenho do concreto A-CLE no ensaio de corrosão por “*Finger test*”. O processo de reação do Al, com o aumento de temperatura ou do período de aquecimento, pode ser expresso de acordo com a Figura 5.3 (YAMAGUCHI, 1987)

Figura 5.3 - Mudança do Alumínio e compostos de Alumínio sob coexistência com C, CO e $\text{N}_{2(g)}$ durante o aquecimento (JUSTUS et al, 1996)

Deve ser ressaltado que o processo de reação ilustrado na Figura 5.3, fornece apenas um exemplo de mudança do Al, porque os refratários são também afetados pela quantidade de Al adicionada e seu tamanho de partícula, ou pelas condições de reação, tais como, temperatura, atmosfera e duração.

Além dessa fase, o mesmo material apresentou outras fases com distintos efeitos sobre o desempenho: o aditivo metálico (Al^0) foi introduzido para sofrer reações de oxidação concorrentes à do carbono presente no concreto, sendo que o processo de oxidação do Al^0 pode ocorrer de acordo com as Reações 5.15 a 5.14.

O SiC foi introduzido à formulação do concreto por ter menor molhabilidade ao banho de gusa e escória líquidos e por reduzir a superfície mais atacada pelo banho (matriz), bem como por sua alta resistência ao desgaste.

No mesmo sentido de reduzir a molhabilidade do material frente ao banho é que foi introduzida a fase C_{grafite} . As imagens de MEV/EDS revelaram certa regularidade na superfície do concreto A-CLE exposta ao banho e a distribuição das fases obtidas por DRX.

A oxidação da fase SiC ocorre conforme a reação 5.1 (em mais detalhes 5.2, 5.3 e 5.4), formando a fase SiO_2 . Com relação a essa fase, a análise microestrutural revelou uma região próxima à superfície que pode ser associada à oxidação. Por fim, a partir da SiO_2 formada ocorre a reação com a escória (guelenita- $Ca_2Al_2SiO_7$) resultando na fase anortita ($CaAl_2Si_2O_8$).

A fase alumina reage com o banho resultando em anortita, com as fases wolastonita ($CaSiO_3$) e a sílica(SiO_2)conforme as reações 5.7 e 5.8.

O concreto A-CLG apresenta as mesmas fases do concreto A-CLE, exceto a fase $MgAl_2O_4$, revelando que essa fase tem um impacto significativo no desempenho quanto ao desgaste à corrosão. As fases Al_2O_3 e SiC reagem conforme as reações supracitadas.

O concreto C-CT é apresentado pelo fabricante como sem-cimento e com adição da sílica coloidal para reagir com a alumina presente no concreto para a formação da fase mulita ($3Al_2O_3.2SiO_2$). Além disso, o concreto apresenta as fases C_{grafite} e Al^0 na matriz para atuar, respectivamente, como redutor de molhabilidade e retardar a oxidação da fase C_{grafite} .

Conforme visto nas reações 5.12 a 5.14, a mulita na presença de Wolastonita ($CaSiO_3$) ou Guelenita ($Ca_2Al_2SiO_7$) possibilita a formação da anortita. Na fração de baixa granulometria desse concreto foi detectada a presença de SiO_2 e essa fase forma fases de baixo ponto de fusão ao reagir com o banho de escória (rico em Cálcio, principalmente). Além disso, o tratamento térmico do concreto a 1500 °C revelou, por DRX, a formação da fase mulita ($3Al_2O_3.2SiO_2$). Entretanto, foi possível observar que parte da sílica coloidal adicionada ao concreto não reagiu por completo aumentando

assim o percentual de sílica existente na fração fina, vale frisar que a quantidade de sílica coloidal adicionada foi prescrita pelo fabricante. Este assunto merece um melhor detalhamento referente à multilização “in situ” na presença de sílica coloidal e alumina, o qual é descrito no capítulo 6.

O concreto B-T15 as fases Al_2O_3 , mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), SiC , CaAl_2O_4 e SiO_2 (faixa granulométrica mais fina) e não apresentou as outras fases (MgAl_2O_4 , C e Al°) encontradas nos concretos anteriores. Sendo assim, o mecanismo que rege a corrosão desse concreto fica descrito pelas reações de 5.2 a 5.14. A presença das fases CaAl_2O_4 e SiO_2 aumenta a chance da formação de fases de baixo ponto de fusão a altas temperaturas na matriz do concreto. Entretanto, a ausência de aditivos, agentes redutores de molhabilidade e/ou agregador com reduzida molhabilidade faz com que esse concreto tenha menor resistência ao desgaste frente ao banho do que os concretos A-CLE, A-CLG e C-CT.

O B-T85 apresentou somente as fases Al_2O_3 , mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), CaAl_2O_4 e SiO_2 (faixa granulométrica mais fina) e não apresentou as outras fases encontradas nos concretos anteriores. Conforme descrito, a distribuição e as fases presentes nos concretos repercutem diretamente no desempenho de resistência ao desgaste.

6. FORMAÇÃO DE MULITA “*IN SITU*” EM CONCRETOS COM SÍLICA COLOIDAL

A fim de se avaliar a formação de mulita no concreto C-CT foi realizado a evolução mineralógica do mesmo em função da temperatura. Inicialmente os CPs foram conformados e tratados termicamente com diferentes isothermas (900°C, 1100°C e 1500°C) seguido de resfriamento lento (12 horas). Em seguida as amostras foram pulverizadas para determinação das fases por DRX. A Figura 6.1 exibe os difratogramas obtidos.

Figura 6.1 – Difratogramas do concreto C-CT com após tratamento térmico.

Conforme pode ser observado na Figura 6.1 somente foi possível detectar a formação da fase mulita na temperatura de 1500 °C. Porém mesmo com a formação da mulita percebe-se que parte da sílica permanece sem reagir com a alumina do concreto e se cristalizou na forma de cristobalita. Conforme a indicação do fabricante, a utilização de sílica coloidal em substituição ao cimento deve ser feita para evitar a presença de elementos formadores de fase líquida na matriz do concreto. Entretanto, como notou-se no presente trabalho, a presença de sílica livre impacta negativamente (pelo ensaio de

“*Finger test*”) na resistência ao desgaste. A informação multilutilização “in situ” esta associada ao fato da reação entre a alumina e a sílica presentes na mistura do concreto refratário ocorrerem durante a utilização do produto e não esta associada a diminuição da temperatura de formação de mulita conforme veremos a seguir.

6.1. Formação de mulita com o uso de sílica coloidal.

Conforme descrito anteriormente os refratários que possuem a fase cimento como sistema de ligação apresentavam as desvantagens de exigirem quantidades de água que demandam um período de tempo de aquecimento e os aluminatos de cálcio são formadores de fases de baixo ponto de fusão a altas temperaturas.

Sendo assim, o desenvolvimento de concretos refratários que dispensem a fase cimento e, portanto, não apresentem dificuldades quanto à expulsão de água desponta como uma ótima solução para os usuários de refratários. Os concretos refratários sem cimento visam atender a essas perspectivas baseando-se no uso de sílica coloidal associado com a alumina presente nos concretos para a formação de mulita como sistema de pega cerâmico.

A fim de se verificar a formação de mulita a partir de uma mistura de sílica coloidal foram realizadas misturas na estequiometria da mulita ($\text{Al}_6\text{Si}_4\text{O}_{13}$) entre alumina reativa (alumina- ρ) e sílicas coloidais de diferentes superfícies específicas (A-750 m^2/g ; B-500 m^2/g ; C-300 m^2/g ; D-80 m^2/g), sendo que as misturas foram tratadas com isotermas de 1000° e 1300°C por 240 minutos sem atmosfera controlada. Vale resaltar que das sílicas coloidais testadas apenas a D, com superfície específica de 80 m^2/g , é comumente utilizada na composição de concretos refratários, sendo que as demais não são normalmente utilizadas em função do alto custo e da baixa concentração em suspensão.

Segundo a literatura (MYHRE, 1997) somente a partir de 981°C (Figura 6.2) é que a energia livre de formação da mulita a partir da mistura de óxidos se torna negativa, ou seja a reação é termodinamicamente favorável a partir de 980° C, sendo que a cinética da reação não está sendo considerada.

As Figuras 6.3 e 6.4 exibem os resultados obtidos por DRX das amostras de sílica coloidais e alumina reativa após os tratamentos térmicos.

Figura 6.2 – Energia livre de Gibbs da formação da mulita a partir dos óxidos em função da temperatura (MYHRE, 1997).

Figura 6.3 – Difratogramas das misturas de SiO_2 e Al_2O_3 após isoterma de 1000°C.

Figura 6.4 – Difratogramas das misturas de SiO_2 e Al_2O_3 após isoterma de 1300°C .

Conforme os difratogramas apresentados, somente foi possível detectar a nucleação da fase mulita na temperatura de 1000°C para a mistura com sílica coloidal com $750 \text{ m}^2/\text{g}$ (A), o que evidencia que é necessário uma alta energia de superfície para que ocorra a formação de mulita nesta temperatura. Outro fato observado é que ocorreu a cristalização da sílica em cristobalita.

Na isoterma de 1300°C , Figura 6.4, pode ser observado que em todas as misturas ocorreu a nucleação da fase mulita. No entanto a alumina e a sílica continuam presentes em grande quantidade, dada a intensidade relativa dos picos.

Existem diversos tipos de processos envolvidos na síntese da mulita que podem ser adaptados para a realidade dos concretos refratários. A Figura 6.5 exhibe as rotas mais prováveis de síntese de mulita propostas por Schneider [SCHNEIDER, 2005], sendo: sol-gel, precipitação, decomposição térmica e por hidrólise. Schneider também propõe que a temperatura mínima para síntese da mulita em todas as rotas é de 1000°C , sem considerar a cinética.

Figura 6.5 - Desenho esquemático de síntese de mulita proposto por Schneider: A) sol-gel, B) precipitação, C) decomposição térmica e D) por hidrólise (Schneider et al, 1994)

Associando a descrição de Sacks (SACKS et al, 1982) em relação formação de mulita e à realidade dos refratários monolíticos é esperado que a partícula de alumina presente nos concretos seja recoberta pela sílica coloidal e na etapa de secagem ocorra a expulsão da água e à medida que o aquecimento prossegue a sílica amorfa se cristalice como cristobalita a partir de 867°C na superfície da alumina (KINGERY, 1975), conforme esquematizado na Figura 6.6.

Figura 6.6 - Descrição esquemática da formação de mulita (Adaptado de SACKS et al, 1982).

As reações de formação de fases entre misturas no estado sólido dependem de diversos fatores correlacionados com suas estruturas cristalinas., tais como: similaridade entre as estruturas dos reagentes (efeito topotaxial), relaxamento das estruturas dos reagentes por ativação térmica nas temperaturas das transformações polimórficas (efeito Hedvall) e mudança estrutural causada pela incorporação de substâncias conhecidas como mineralizadores (efeito mineralizante). Existe a caso especial no campo do efeito Jahn-Teller, o qual se refere a distorção local da simetria do ligante por causa da distribuição de elétrons no subnível 3d de compostos de metais de transição.

Diversos trabalhos reportados pela literatura no sentido de diminuir a temperatura de formação de mulita a partir da mistura direta entre os óxidos de alumínio e silício utilizam como mineralizadores compostos de metais de transição, nos quais foi relatado a possibilidade de formação de mulita a partir de 800° C, todavia os agentes mineralizadores utilizados não são recomendados para aplicações em materiais refratários, como por exemplo: os sais de cobre , manganês e ferro [LEVIN, 1964].

7. CONCLUSÕES

Dentre os concretos indicados para aplicação em Canais de Corrida (A-CLG, A-CL e C-CT), o concreto A-CLE apresentou melhor desempenho em relação à resistência ao desgaste (pelo ensaio de “*Finger test*”) seguido dos concretos A-CLG e C-CT, respectivamente. Esse desempenho ocorreu devido a distribuição granulométrica das fases (MgAl_2O_4 , SiC, C_{graf} , Al_2O_3) e baixos teores de cimento (menor que 5% mesmo na matriz) Nesse grupo de concretos foi possível confirmar que a presença de SiO_2 na matriz do (C-CT) tem maior impacto na redução da resistência à corrosão que o fato de apresentar baixíssimos teores da fase cimento. Além disso, foi possível confirmar que a eliminação da fase cimento em substituição por sílica coloidal exige maior controle por parte do fabricante para que essa substituição não resulte em redução do desempenho.

Dentre os concretos indicados para aplicação em Canal de Corrida, o concreto C-CT apresentou melhor desempenho, pois, apesar de ter sílica livre em sua composição (assim como todos desse grupo), o mesmo apresentou aditivos metálicos (Al°) e agentes redutores de molhabilidade. A presença de SiC foi a principal diferença entre os concretos B-T85 e B-T15 e o que continha essa fase em sua formulação apresentou o segundo pior desempenho dado que ambos continham a mesma fase cimento na matriz. Além disso, os concretos B-T85 e B-T15 apresentaram a fase CaAl_2O_4 e SiO_2 , simultaneamente, em sua fração mais fina, favorecendo a formação de fase líquida na matriz do concreto.

Os estudos voltados para a compreensão do fenômeno de mulitização “*in situ*” em concretos refratários revelaram que a fase mulita é nucleada em temperaturas acima de 1300°C . As misturas realizadas com sílica coloidal com diferente superfície específica revelaram que é possível favorecer a formação de mulita ao aumentar a superfície específica ($750\text{m}^2/\text{g}$) da sílica. Porém, não é possível generalizar o uso dessa sílica devido ao custo impeditivo quando em materiais refratários.

ESTUDOS POSTERIORES

Continuar o estudo direcionado às novas tecnologias de concretos sem cimento, em especial a que utiliza sílica coloidal em substituição aos aluminatos de cálcio.

Realizar estudos de formação de mulita “in situ” a fim de poder entender os mecanismos envolvidos na nucleação dessa fase.

Estudar a possibilidade de uso de agentes mineralizadores e da ocorrência de fenômenos específicos (como, por exemplo, o efeito de Jahn-Teller) na síntese em temperaturas menores.

REFERÊNCIAS

ABNT NBR 6220 Materiais refratários densos conformados - Determinação da densidade de massa aparente, porosidade aparente, absorção e densidade aparente da parte sólida (1997).

ABNT NBR 6221 Materiais refratários - Determinação da densidade de massa real (1995)

ABNT NBR 6946 Materiais refratários - Determinação granulométrica por peneiramento de matérias-primas refratárias e refratários não-conformados (2001)

Anggono, J. Mullite Ceramics: Its Properties, Structure, and Synthesis. JURNAL TEKNIK MESIN Vol. 7, No. 1, April 2005: 1 – 10

ARGENT, B.B; LEE, W.E; CHAN, C.F. Influence of additives on slag resistance of Al₂O₃-SiO₂-SiC-C refractory bond phases under reducing atmosphere. **Journal of American Ceramic Society**, v.81, n.12, p. 3177-88, 1998.

ASTM C874-99. **Standard practice for rotary slag testing of refractory materials.**

B.MYHRE and K.SUNDE :Proc.UNITECR '95, Kyoto, Japan,1995, Technical association of Refractories Japan, 317-324.

BAGCHI, B. Sukhen Das, Alakananda Bhattacharya, Ruma Basu, and Papiya Nandy. Nanocrystalline mullite synthesis at a low temperature: effect of copper ions. J. Am. Ceram. Soc., 92 [3] 748–751 (2009)

BIER,T.A; BUNT, N.E; PARR; C. **Proc. ALAFAR** 25, Bariloche Argentina, 1996, 75-84.

BUHR, A; RAYMOND P. R, MCCONNELL, R.W. Magnesium Aluminate Spinel Raw Materials for High Performance Refractories for Steel Ladles. *Almatis.Co.LTDA*. 2004.

CHAN, C.F; ARGENT,B.B; LEE,W.L. Prediction of the Effect of Additives on Slag resistance of Al₂O₃-SiO₂-SiC-C Bond Phases in Air. **Calphad**, v.27, n.1,p.115-125,2003.

CLAVAUD, B; KIEHL, J. P; SCHMIDT-WHITLEY, R.D. Proceedings of the Unified International Conference. on 'Refractories', Tokyo-,Japan,1983,Technical Association of Refractories Japan, 589-606.

COOK, M. D; COOK, C. P; KING, D.F. Pneumatic Placement of Refractory Castable, Part I,' **American Ceramic Society Bulletin**, **42** [9] 486–89 (1963).

DIAS, L.A; TORRECILLAS, R. DE AZA,A.H; PENA,P; DE AZAB, S.2005. Alumina-rich refractory concretes with added spinel, periclase and dolomite: A comparative study of their microstructuralevolution with temperature. **Journal of the European Ceramic Society**, 25, 1499-1506.

Djurc, M; Mihajlov, A. Thermodynamic analysis of the metastable regions for the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system. **Journal of American Ceramic Society**, v.79, n5 ;1252-1256; 1996

ERNEST M. Levin, Carl R. Robbins, and Howard F. McMurdie, Phase Diagrams for Ceramists, **The American Ceramic Society**, Columbus, Ohio (1964).

EWAIS, E. M. (2004). Carbon based refractories. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, 10(112), 517-532.

FAHRBACH, D.O.E; HOWAT, D.D; JOCHENS, P.R. **British Ceramic Transactions**. vol. 68. 1969. pp. 151–58.

H. Schneider, K. Okada, J. A. Pask, "Mullite and mullite ceramics", John Wiley and Sons , Chichester, England (1994).

I. JAYMES, A. DOUY, M. GERVAIS AND LE COUTURES. Crystallization in the $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ System from Amorphous Powders. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 8, 415-418 (1997)

ILER, R.K. "The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry", John Wiley & Sons, New York, (1979) 312.

ISMAEL, M. R.; RAMAL JR, F. T.; PANDOLFELLI, V. C.. Sílica sol as a binder agent for refractory castables. **Cerâmica**, São Paulo, v. 52, n. 321, 2006.

JUSTUS, S.M; MAGNANI, R.M; LONGO, E; VARELA, J.B;BALDO, J.B; NASCIMENTO, S. MARQUES, O.R. PASCOSIMAS, C.A. Wear mechanism of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}/\text{Graphite}$ refractories by desulfurization with a CaO-based agent and aluminium dross. **Interceram**. Vol.51. n.1. 2002.

KHIEL, J. P; JOST, V; CLAVAUD,B.A. US Pat.4111711, Setembro 1978 (Patente francesa, 7622344, 1976 and 7 714 717, 1977).

KITANI,F; TAKAHASHI,T; HANMYO,M; OGURA,H; YOSHINO,S; FUJIWARA, T. **Taikabutsu** (Refractories), 1983, 35, 3–11.

Kobayashi, M; Kataoka, K. Sakamoto, Y; Kihune, I;Use of alumina-magnesia castables in steel ladle sidewalls Taikabutsu Overseas, 1997, 17, (3), 39–43

Krietz, L.P. **Engineered materials handbook** , Vol. 4, ‘Ceramics and glasses’, 910–917; 1991, Materials Park, ASM International.

LEE, W.E.; ZHANG,S. Refractories: controlled microstructure composites for extreme environments. **Journal of materials science**.v.39, 22 p.6675-6685, 2004.

LEE, W.E; MOORE, R.E. Evolution of in Situ Refractories in the 20th Century. **Journal of American Ceramic Society**, v.81, n.6, p. 1385–1410, 1998.

LEE, W.E; VIEIRA, W; ZHANG, S; AHARI,K.G; SARPOOLAKY, K.H; PARR, C. Castable refractory concretes. **International materials reviews**. 2001. Vol.46 No.3. pp145-167.

LEE, W.E; ZHANG, S. (2004). Direct and indirect slag corrosion of oxide andoxide-c refractories. **VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts**.2004 pp309-320.

LEE, W.E; Zhang, S. Melt corrosion of oxide and oxide-carbon refractories. **International materials reviews**. 1999. Vol.44 No.3. 77-104.

MACZURA, G; HART, L. D; HEILICH, R.P; KOPANDA, J.P. **Ceramic Engineering Science Proceedings**. 1983, 4, (1-2), 46-65.

MASAKAZU, I;TORITANI, Y; TANAKA; S. Effect of spinel and silicon carbide on

the corrosion resistance of castable for blast furnace trough.: Materials Development Department, Kawazaki Refractories Corporation, LTDA. **Journal of the Technical Association of Refractories**, Japan, 27 [2] (2007).

McCAULEY, R. A; **Corrosion of ceramics**. 1994. New York. Marcel Dekker.

OH, T. I; SHEN, L.N; URE, R.W. J; CUTLER, I.B. **Bulletin of. American Ceramic Society.**, 1977, 56, 649–650.

OPREA, G; TROCZYNSKI, T; ESANU, F. Unified international technical conference refractories ;97, New Orleans, LA, 1997.

PILEGGI, R. G.; MARQUES, Y.A.; VASQUES FILHO, D; PANDOLFELLI, V. C. . WET-SHOTCRETE OF REFRACTORY CASTABLES. **American Ceramic Society Bulletin**, Estados Unidos, v. 81, n. 10, p. 51-56, 2002.

PROST, L; A. PAUILLAC, A. US Pat.3 802 894, Abril 1974 (Patente francesa. Appl.6934405, 1996).

RIBERO, D; Restrepo, R; Paucar, C; Garcia, C Highly refractory mullite obtained through the route of hydroxyhydrogels. *journal of materials processing technology* 209(2009) 86–990.

ROBSON, T.D. **Refractory Concretes: Past, Present, and Future**. American concrete institute v.57, p. 1-10.1978.

SACKS, M. D. and Pask, J. A., Sintering of Mullite-Containing Materials: I, Effect of Composition, *J. Journal of American Ceramic Society.*, 65 [2], 1982a, pp. 65-70

STUDART, A. R; ZHONG, W; PANDOLFELLI, V.C. Obtenção de concretos auto-escoantes zero-cimento a partir do controle reológico da matriz. **Cerâmica**. vol.46 n.297; São Paulo; Janeiro 2000.

TADA, H. **Refractories handbook**, 170–190; 1998, Tokyo, Technical Association of Refractories Japan.

UCHIDA, M. Behavior of Different Metals Added to MgO-C Bricks. *Taikabutsu Overseas*, 1987, 7, (2), 17–23.

VERNILLI, F. J. (2003). Tese de doutorado. Deposição química de cério e zircônio em refratários de carbon para prevenção de corrosão em cadinhos de altos fornos.

Y.SEN: Self-Flowing Castables. **American Ceramic Society Bulletin**. 1995, 74, (9), 117–118.

YAMAGUCHI, A. Control of oxidation-reduction in MgO-C refractories. *Taikabutsu Overseas*, 1984, 4, (1), 32–37.

YORITA, E. Monolithic refractories in Japan-History and recent trend. **Taikabutsu overseas**. V.19, n.3, p.3-6, 1999.