

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

MARCOS SCHMITT JAEGER

Estudo comparativo da resistência à corrosão de concretos comerciais
aplicados em canais de corrida de altos-fornos

Lorena
2022

MARCOS SCHMITT JAEGER

Estudo comparativo da resistência à corrosão de concretos comerciais aplicados em canais de corrida de altos-fornos

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais na área de concentração de Materiais Convencionais e Avançados.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Vernilli Júnior

Versão Corrigida

Lorena
2022

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 pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Jaeger, Marcos Schmitt

Estudo comparativo da resistência à corrosão de concretos comerciais aplicados em canais de corrida de altos-fornos / Marcos Schmitt Jaeger; orientador Fernando Vernilli Júnior - Versão Corrigida. - Lorena, 2022.
168 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais na Área de Materiais Convencionais e Avançados) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.
2022

1. Alta alumina. 2. Corrosão. 3. Finger test. 4. Shotcrete. I. Título. II. Júnior, Fernando Vernilli , orient.

“O período de maior ganho em conhecimento e experiência é o período mais difícil da vida de alguém.”

Dalai Lama

“Em todas as coisas o sucesso depende de uma preparação prévia, e sem tal preparação a falha é certa.”

Confúcio

"O ótimo é inimigo do bom".

Voltarie

AGRADECIMENTOS

Agradeço à família Jaeger pelo constante suporte, carinho, inspiração e conselhos.

Agradeço ao Professor Dr Fernando Vernilli pela oportunidade, orientação, paciência, ensinamentos e amizade.

Agradeço aos colegas Luís Gustavo (Ohana), Michel Sardo e Robério pela paciência, ensinamentos e suporte.

Agradeço aos amigos e colegas de Lorena, especialmente Júlio César e André Rezende (Guará) pela amizade, suporte e conselhos.

Agradeço aos técnicos da CSN e do DEMAR-EEL-USP pelo suporte e ensinamentos.

Agradeço intensamente a todos os amigos, colegas e conhecidos que contribuíram antes e durante a realização deste trabalho.

Agradeço à CAPES pela bolsa de estudos.

Agradeço à USP, CSN, e FACTE pelo suporte laboratorial e financeiro para a realização deste trabalho.

RESUMO

JAEGER, M. S. Estudo comparativo da resistência à corrosão de concretos comerciais aplicados em canais de corrida de altos-fornos. 2022. 168p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2022.

Este trabalho de dissertação analisou o desempenho de sete concretos refratários à corrosão em alta temperatura (~1550 °C) por ferro gusa e escória de alto-forno no estado líquido simultaneamente. Os concretos refratários testados são primariamente aqueles adequados a aplicação por “*shotcrete*”, uma técnica de instalação que possui uma maior velocidade de aplicação que a técnica tradicional por vertimento. Essa técnica também é superior que a técnica similar de aplicação por projeção “*gunning*” já que a quantidade de material perdido da aplicação por rebote, ou respingos, é menor. Também foram comparados concretos de ultrabaixos teores de cimento de aluminato de cálcio com concretos sem cimento, estes que tem potencial de demonstrar desempenho superior considerando a diminuição da basicidade das escórias atuais. Os corpos de prova foram ensaiados por um teste de corrosão dinâmico conhecido como “*finger test*” e então divididas em suas regiões de ataque e analisadas por difratometria de raios X (DRX) qualitativa e quantitativa, microscopia eletrônica de varredura com análise de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS), densidade aparente e porosidade aparente (DA/PA) e microdifração de raios X. A análise por MEV indicou que a corrosão ocorreu pela difusão e infiltração de compostos de cálcio presentes na escória na matriz dos refratários sem exibir corrosão intragranular e sem a formação de fases intermediárias entre a composição da escória e as fases presentes no refratário além da gehlenita, com a análise por microdifração corroborando esse resultado. Não foram encontradas diferenças significativas entre o desempenho dos ligantes.

Palavras-chave: alta alumina. corrosão. finger test. shotcrete.

ABSTRACT

JAEGER, M. S. Comparative study of corrosion resistance of commercial castable applied in blast furnace runner. 2022. 168p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2022.

This project analyzed the performance of seven refractory castables against corrosion at high temperature (~1550 °C) by hot metal and blast furnace slag in the liquid state simultaneously. The refractory castables tested are primarily those suitable for application by “shotcrete”, an installation technique that has a higher application speed than the traditional technique by pouring. This technique is also superior to the similar “gunning” spray application technique as the amount of material lost from rebound, or splash, in the application is less. Ultra-low content cement castable was also compared with cementless concretes. The samples were tested by a dynamic corrosion test known as the “finger test”. The samples after this test were divided into their attack regions and analyzed by qualitative and quantitative X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy with energy dispersive analysis (SEM-EDS), apparent density and apparent porosity (DA/PA) and X-ray microdiffraction. The SEM analysis indicated that the corrosion occurred by the diffusion and infiltration of calcium compounds present in the slag into the refractory matrix without exhibiting intragranular corrosion and without the formation of intermediate phases between the slag composition and the phases present in the refractory with microdiffraction analysis corroborating this result. No significant differences were found between the performances of the binders.

Keywords: high alumina. corrosion. finger test. shotcrete.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Leiaute simplificado de um canal de corrida.....	28
Figura 2 - Leiaute detalhado de um canal de corrida.....	28
Figura 3 - Desenho esquemático das camadas de um canal de corrida.....	29
Figura 4 - Sistemas de aplicação de concretos por projeção. (a) gunning e (b) shotcrete.....	31
Figura 5 - Microestrutura típica de refratários.....	31
Figura 6 - Isoterma a 1600°C em % _{at} do diagrama Al ₂ O ₃ -CaO-SiO ₂ com projeção líquidus.....	34
Figura 7 - Curva da cinética de corrosão usando escoria sintética com 45% em peso de Al ₂ O ₃ , 45% de CaO e 10% de SiO ₂	37
Figura 8 – Ensaios de corrosão: a) sessile drop; b) finger test; c) cup or brick test; d) induction furnace test; e) rotating finger test; f) rotary slag test.....	38
Figura 9 - Desenho esquemático do ensaio "finger test".....	40
Figura 10 - Sequência de ensaios "finger test" e amostras utilizadas.....	43
Figura 11 - Corte longitudinal e regiões de análise do corpo de prova.....	43
Figura 12 - Lente de raios X utilizada na análise de microdifração.....	45
Figura 13 - Documentação fotográfica dos aspectos dos corpos de prova após o ensaio "finger test" 1.....	48
Figura 14 - Documentação fotográfica dos aspectos dos corpos de prova após o ensaio "finger test" 2.....	48
Figura 15 - Documentação fotográfica dos aspectos dos corpos de prova após o ensaio "finger test" 3.....	49
Figura 16 - Documentação fotográfica dos aspectos dos corpos de prova após o ensaio "finger test" 4.....	50
Figura 17 - Documentação fotográfica dos aspectos dos corpos de prova após o ensaio "finger test" 5.....	51
Figura 18 - Documentação fotográfica dos aspectos dos corpos de prova após o ensaio "finger test" 6.....	52
Figura 19 - Difractograma do pó do Corpo de prova 6SB-B após "finger test".....	53
Figura 20 - Composição mineralógica média com desvios padrão da composição A.....	56
Figura 21 - Composição mineralógica média com desvios padrão da composição SB.....	58

Figura 22 - Composição mineralógica média com desvios padrão da composição SC.....	60
Figura 23 - Composição mineralógica média com desvios padrão da composição CE.....	63
Figura 24 - Corpos de prova para MEA-PA: Acima por “shotcrete”; Abaixo por vertimento.....	66
Figura 25 - Quadro de micrografias por MEV do corpo de prova 6M com ampliação de 50x.....	67
Figura 26 - Mapa elemental do centro da região de escória do corpo de prova 6A.....	67
Figura 27 - Mapas elementais de Si e Ca nas regiões de metal, interface e escória de 6A.....	69
Figura 28 - Posição e valores de EDS de 6A no centro e lateral na região de metal.....	69
Figura 29 - Posição e valores de EDS de 6A na região lateral da interface e na região de escória.....	70
Figura 30- Quadro de micrografias por MEV do corpo de prova 5SB com ampliação de 50x.....	71
Figura 31 - Mapa elemental do centro do corpo de prova 5SB na região de escória.....	73
Figura 32 - Mapas elementais de Si e Ca nas regiões de metal, interface e escória de 5SB.....	73
Figura 33 - Posição e valores de EDS de 5SB na lateral da região de metal, interface e escória.....	74
Figura 34 - Quadro de micrografias por MEV do corpo de prova 6SB com ampliação de 50x.....	75
Figura 35 - Mapa elemental do centro do corpo de prova 6SB na interface.....	76
Figura 36 - Mapas elementais de Si e Ca nas regiões de metal, interface e escória de 6SB.....	77
Figura 37 - Posição e valores de EDS do corpo de prova 6SB.....	78
Figura 38 - Quadro de micrografias por MEV do corpo de prova 5CE com ampliação de 50x.....	79
Figura 39 - Mapa elemental do centro do corpo de prova 5CE na interface	80

Figura 40 - Mapas elementais de Si e Ca nas regiões de metal, interface e escória de 5CE.....	81
Figura 41 - Posição e valores de EDS do corpo de prova 5CE.....	81
Figura 42 - Quadro de micrografias por MEV do corpo de prova 2CF com ampliação de 50x.....	82
Figura 43 - Mapa elemental do centro do corpo de prova 2CF na interface.....	83
Figura 44 - Mapas elementais de Si e Ca nas regiões de metal, interface e escória de 2CF.....	83
Figura 45- Posição e valores de EDS do corpo de prova 2CF na região de escória.....	84
Figura 46 - Quadro de micrografias por MEV do corpo de prova 6CG com ampliação de 40 e 50x.....	85
Figura 47 - Mapa elemental do centro da região de escória do corpo de prova 6CG.....	85
Figura 48 - Mapas elementais de Si e Ca nas regiões de metal, interface e escória de 6CG.....	86
Figura 49 - Posição e valores de EDS do corpo de prova 6CG na região central e na linha de metal.....	87
Figura 50 - Posição e valores de EDS do corpo de prova 6CG na interface e região de escória.....	87
Figura 51 - Documentação fotográfica e resultados de microdifração do corpo de prova 6A.....	89
Figura 52 - Documentação fotográfica e resultados de microdifração do corpo de prova 5SB.....	90
Figura 53 - Documentação fotográfica e resultados de microdifração do corpo de prova 6SB.....	91
Figura 54 - Documentação fotográfica e resultados de microdifração do corpo de prova 5CE.....	92
Figura 55 - Documentação fotográfica da secção transversal do corpo de prova 2CF.....	93
Figura 56 - Documentação fotográfica e resultados de microdifração do corpo de prova 2CF.....	93
Figura 57 - Documentação fotográfica e resultados de microdifração do corpo de prova 6CG.....	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Identificação e composição química dos concretos refratários estudados indicada pelos fabricantes.....	41
Tabela 2 - Média do diâmetro das secções transversais dos corpo de provas do ensaio 5.....	50
Tabela 3 - Média do diâmetro das secções transversais dos corpos de prova do ensaio 6.....	52
Tabela 4 - Análise mineralógica quantitativa da composição A na borda livre.....	53
Tabela 5 - Análise mineralógica quantitativa da composição A na região exposta à escória.....	54
Tabela 6 - Análise mineralógica quantitativa da composição A na interface.....	55
Tabela 7 - Análise mineralógica quantitativa da composição A na região exposta ao metal líquido.....	55
Tabela 8 - Análise mineralógica quantitativa da composição SB.....	57
Tabela 9 - Análise mineralógica quantitativa da composição SC.....	59
Tabela 10 - Análise mineralógica quantitativa da composição SD.....	60
Tabela 11 - Análise mineralógica quantitativa da composição CE na borda livre.....	61
Tabela 12 - Análise mineralógica quantitativa da composição CE na região imersa.....	62
Tabela 13 - Análise mineralógica quantitativa da composição CF.....	63
Tabela 14 - Análise mineralógica quantitativa da composição CG.....	64
Tabela 15 - Resultados de MEA/PA das amostras CE e CF.....	65
Tabela 16 - Redução diametral dos corpos de prova ensaiados por "finger test".....	95
Tabela 17 - Classificação geral das amostras em relação à redução do diâmetro na interface.....	95
Tabela 18 - Comparação entre o teor de mulita na borda livre com a gehlenita na interface obtidas por DRX.....	96

SUMÁRIO

1	Introdução.....	21
2	Objetivos.....	26
3	Justificativa	26
4	Revisão da Literatura.....	27
4.1	Canal de corrida	27
4.2	Métodos de instalação e “shotcrete”	29
4.3	Concretos refratários	31
4.4	Corrosão	34
4.5	Ensaio de corrosão	37
5	Materiais e Métodos	41
5.1	Análise das fases mineralógicas por Difratomia de raios X (DRX)	44
5.1.1	Microdifração de raios X	44
5.2	Análise microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS).....	45
5.3	Massa específica aparente e porosidade aparente (MEA-PA)	46
6	Resultados e Discussão	47
6.1	Ensaio 1.....	47
6.2	Ensaio 2.....	48
6.3	Ensaio 3.....	49
6.4	Ensaio 4.....	49
6.5	Ensaio 5.....	50
6.6	Ensaio 6.....	51
6.7	Difração de raios X.	52
6.7.1	Composição A.	53
6.7.2	Composição SB.....	56
6.7.3	Composição SC.	59

6.7.4	Composição SD.....	60
6.7.5	Composição CE.....	61
6.7.6	Composição CF.....	63
6.7.7	Composição CG.....	64
6.8	Massa específica aparente e porosidade aparente (MEA-PA).	65
6.9	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	66
6.9.1	Corpo de prova 6A.....	66
6.9.2	Corpo de prova 5SB.....	71
6.9.3	Corpo de prova 6SB.....	75
6.9.4	Corpo de prova 5CE.....	79
6.9.5	Corpo de prova 2CF.....	82
6.9.6	Corpo de prova 6CG.....	84
6.10	Microdifração de raios X.....	88
6.10.1	Corpo de prova 6A.....	88
6.10.2	Corpo de prova 5SB.....	89
6.10.3	Corpo de prova 6SB.....	91
6.10.4	Corpo de prova 5CE.....	92
6.10.5	Corpo de prova 2CF.....	93
6.10.6	Corpo de prova 6CG.....	94
6.11	Discussão geral.....	95
7	Conclusões.....	97
8	Trabalhos futuros.....	97
	Referências.....	98
	Apêndice A.....	101
	Apêndice B.....	137

1 Introdução

Em busca de melhor desempenho os processos siderúrgicos das indústrias operam em condições cada vez mais extremas, seja em relação às temperaturas envolvidas ou a agressividade do ataque químico que os materiais da estrutura devem suportar. Por isso busca-se aperfeiçoar e desenvolver os materiais envolvidos, seja pela alteração de materiais já existentes, seja pelo desenvolvimento de novas composições e processos.

Para que esse desenvolvimento ocorra é recomendada uma série de ensaios que permitam determinar as propriedades químicas, físicas e termomecânicas dos materiais que possuem potencial de servirem para substituir aqueles atualmente usados.

Porém realizar uma grande quantidade de ensaios não apenas consome quantidades consideráveis de tempo e dinheiro como não garante resultados. Por isso é necessário compreender não só os materiais a serem testados mas também os já utilizados e as condições nos quais eles são empregados e como são instalados.

Neste caso em particular, é necessário compreender os aspectos envolvidos na instalação e uso dos refratários de trabalho dos canais de corrida de altos-fornos assim como seus comportamentos em relação às condições que eles estão expostos durante sua operação.

Além disso, merece consideração às propriedades dos refratários de alta alumina que são comumente utilizados nessa parte do processo siderúrgico, especialmente os concretos de ultrabaixo teor de cimento (UBC) e concretos sem cimento (SC), classificados assim por seus teores de cimento de aluminato de cálcio (CAC), inferior a 1% e 0,2% respectivamente, ligante muito utilizado na indústria de materiais refratários.

Essa escolha se torna particularmente importante quando se considera as condições atuais das matérias primas usadas no alto-forno. Silva (2022)¹ indicou que, recentemente, a qualidade destas está caindo levando a um teor de sílica maior no minério de ferro e mais enxofre e fósforo nos redutores. Como consequência o processo gera uma quantidade maior de escória com esta sendo mais ácida. Com esta mudança é de se esperar que refratários com sistema de

¹Informação fornecida por Silva, gerente geral de pesquisa e desenvolvimento da CSN, durante conversa, Lorena, 2022

ligação a base de sílica coloidal tenham desempenhos mais favoráveis do que exibidos anteriormente.

Assim é importante compreender o comportamento dessa classe de materiais à corrosão que estariam sujeitos durante uma operação juntamente à altas temperaturas e ao fluxo de metal e escória líquidos, de acordo com suas propriedades distintas, além da região onde o refratário está exposto ao ataque por ambos simultaneamente.

Com base nestes fatores, definem-se quatro pontos principais como foco de estudo para guiar este trabalho, seja quanto à interpretação dos resultados obtidos, seja na sugestão de projetos futuros:

1. Instalação do refratário;
2. Condições de operação dos canais de corrida;
3. Propriedades termomecânicas de refratários de alta alumina;
4. Processo de corrosão desses refratários.

Começando pelas características básicas do material, é necessário considerar a composição química e mineralógica dessa classe de materiais. Como o próprio nome diz, os refratários ditos de alta alumina possuem em sua composição mais de 60% de Al_2O_3 oriundo dos agregados que podem ser compostos de alumina eletrofundida branca ou marrom, alumina sinterizada, alumina tabular ou outras fontes de alumina como a bauxita.

Cada um desses agregados tem suas características específicas que, ao final do processo de produção do refratário, influenciará drasticamente no desempenho deste.

As aluminas eletrofundidas são caracterizadas por partículas densas com pouca porosidade aberta, o que sugeriria que são adequadas ao uso em aplicações que expõem o material à corrosão, já que os poros aumentam a superfície de contato com o meio. As a alumina eletrofundida marrom em particular não possui um bom desempenho neste caso já que possuem impurezas, principalmente Fe_2O_3 que geram fases de menor ponto de fusão, dificultando sua aplicação. Por outro lado, a presença de Fe_2O_3 ocorre de forma significativamente limitada na alumina eletrofundida branca.

Neste aspecto de pureza química, as bauxitas sofrem do mesmo problema da alumina eletrofundida marrom, com um agravante adicional, elas precisam ser tratadas termicamente para remover a água quimicamente ligada antes de seu uso.

As aluminas sintetizadas e tabulares possuem uma estrutura porosa mais aberta em relação às eletrofundidas, o que sugeriria que seu desempenho é inferior, mas deve-se levar em consideração que, para uma mesma aplicação, normalmente se usam aluminas com menor teor de impurezas quando se usam aluminas sinterizadas ou tabulares do que as eletrofundidas.

Uma vez introduzido o material de trabalho é necessário entender o ambiente ao qual ele estará exposto, neste caso os canais de corrida de alto-forno, mais especificamente, alto-forno operado a coque, o que influencia na composição da escória do processo.

Os canais de corrida são estruturas posicionadas nas saídas de vazamento do alto-forno que tem por objetivo conduzir o metal líquido juntamente com a escória do processo. No canal de corrida há um desvio para conduzir a escória para a granulação por água, conhecido como “slag skimmer” ou escumador, enquanto o metal líquido é vazado num vaso siderúrgico (carro torpedo ou panela) para ser conduzido à aciaria.

Os canais de corrida possuem internamente geometria de um vão, usualmente na forma de um trapézio invertido ou na forma de “U” com a altura constante em um declive através do qual a gravidade age como força motriz do movimento.

Ao longo do canal de corrida podem existir curvas, normalmente com cantos vivos, e diferentes inclinações de forma que o fluxo não é homogêneo durante o escoamento. Isso inevitavelmente gera regiões que são mais afetadas pelo efeito de erosão gerado pela corrosão do que outras. Assim estas regiões, se não forem adequadamente projetadas e monitoradas, pode levar a paradas de emergência devido à necessidade de reparos.

Os canais de corrida são revestidos em várias formas e composições, em particular o número e os materiais de cada camada que compõem os canais variam de instalação para instalação.

As instalações mais comuns usam pelo menos duas camadas de revestimento refratário além da estrutura metálica, sendo a camada de trabalho e

a de segurança, mas também se pode utilizar uma terceira camada entre a carcaça metálica e o refratário de segurança composta de um isolante térmico, que pode ser uma manta ou um concreto.

A camada de trabalho normalmente é composta de um refratário de alta alumina reforçado com carbetos de silício e carbono enquanto o refratário de segurança costuma ser silico-aluminoso. A manta refrataria é constituída de tijolos que podem ser de alumina ou outros materiais refratários com baixa condutividade térmica enquanto a estrutura metálica é de aço.

Considerando a geometria dos canais de corrida, pode-se entender as dificuldades de construí-lo e repará-lo, sendo que durante operação passam por um processo de intenso desgaste, necessitando de reparos frequentes durante os quais, se o alto-forno não possuir mais de um canal de corrida, a produção de aço fica paralisada. Por isso é necessário que o processo de instalação e manutenção ocorra no menor tempo possível.

Para escolher o processo de instalação deve-se primeiro determinar o tipo de material a ser instalado. A primeira decisão deve ser entre o uso de refratários pré-formados, normalmente na forma de tijolos, ou refratários que sejam moldados no local de instalação, os chamados refratários monolíticos. Considerando a necessidade de uma instalação rápida em geometrias possivelmente complexas normalmente se escolhem os refratários monolíticos, outro fator é que os refratários monolíticos não apresentam junta, que são regiões mais suscetíveis à corrosão.

As três principais formas de aplicação são: socagem, vertimento e por projeção.

Cada uma dessas técnicas tem suas vantagens e desvantagens, mas neste caso em particular vamos focar nas técnicas por vertimento e por projeção, mais especificamente na técnica por projeção chamada de "shotcrete", que possui algumas vantagens em relação à técnica de projeção tradicional. Esta técnica foi desenvolvida inicialmente para reparos no interior do alto-forno, mas devido a sua praticidade foi adotada em outras partes do processo.

Embora essa técnica possa minimizar o tempo necessário para a instalação e reparo dos canais de corrida, sua utilização não passara de uma medida paliativa se os materiais utilizados não forem resistentes aos processos

de degradação que ocorrem devido ao fluxo líquido, as altas temperaturas envolvidas e o ataque químico.

De modo geral o maior problema enfrentado na campanha do revestimento refratário do canal de corrida é a corrosão, processo esse que ocorre de forma complexa e não inteiramente compreendida atualmente.

O que se sabe, pelo estudo de Donich (2006), é que ela começa pela dissolução, normalmente da matriz do refratário, seguida pelo arraste das partículas para o fluxo de metal e escória líquidos renovando a frente de corrosão. Isso é ainda mais intenso na região onde o refratário interage simultaneamente com o metal líquido e a escoria já que os mecanismos de corrosão interagem entre si e aceleram o processo de perda de material do refratário.

2 Objetivos

Esta dissertação busca comparar a resistência à corrosão de concretos comerciais de alta alumina, utilizados em revestimento refratários de canais de corrida de alto-forno à coque, através do ensaio “finger test” quando expostos ao gusa e à escória líquidos, principalmente entre concretos ligados com ultra baixo teor de cimento(UBTC) e os ligados por sílica coloidal.

Também se buscou estabelecer a diferença de comportamento entre concretos desenvolvidos para aplicação por shotcrete e aqueles aplicáveis por vertimento.

3 Justificativa

Este trabalho é justificado pelo fato de que através do estudo do comportamento ao desgaste dos materiais utilizados atualmente como revestimento dos canais de corrida de alto-forno é possível avaliar o grau e velocidade média de corrosão que, junto com a composição química e mineralógica das fases formadas durante o processo, permitem definir uma direção para o desenvolvimento de novos materiais mais resistentes e duráveis para aplicação em canais de corrida.

Em função da competitividade mundial da indústria do aço é imprescindível que as campanhas dos revestimentos refratários sejam cada vez mais longas e que os tempos de reparos sejam cada vez menores, a fim de manter ou até mesmo aumentar a produtividade. Também é possível reduzir a mão de obra necessária para a aplicação e manutenção desses materiais.

A técnica de aplicação de concretos refratários por shotcrete é mais versátil e rápida do que a aplicação por vertimento, além de permitir a simplificação do leiaute das salas de corrida, diminuindo o congestionamento destas e sua segurança. Porém cada técnica confere ao revestimento final características próprias que devem ser avaliadas, a fim de permitir, além do desenvolvimento de materiais de melhor desempenho quanto à duração do revestimento, as decisões gerenciais em termos técnico-econômicos.

4 Revisão da Literatura

4.1 Canal de corrida.

A redução de minério de ferro em altos-fornos para a produção do gusa é um processo complexo e que utiliza uma miríade de materiais dedicados e especializados em busca de se maximizar a produção e minimizar os custos e os desperdícios.

Uma das classes de materiais envolvidos se destaca devido a sua importância crucial à operação dessa indústria, os materiais capazes de suportar altas temperaturas, protegendo a carcaça dos vasos siderúrgicos e contendo calor no interior destes vasos, estes materiais são conhecidos como materiais refratários.

Dentre as partes de um alto-forno que utilizam materiais refratários estão os canais de corridas, local onde o ferro gusa e escória são descarregados do alto-forno. O canal é composto de diferentes regiões com a zona de impacto, zona de penetração, zona de ascensão de partículas, zona de descida de material granulado e o escumador. Após essa região a escória passa por processo de granulação em água e o ferro gusa é transferido para um vaso siderúrgico, carro torpedo ou panela.

Esses materiais têm que suportar esforços termomecânicos, além do ataque químico pelo fluxo passante. Segundo Kumar *et al.* (2010), além de servir como conduíte para o ferro gusa e a escória, ocorrem no canal de corrida a separação entre os dois e o aprisionamento de gotículas de escória (principalmente sílicio) no metal, o que aumenta a eficiência de separação e a operação do alto-forno.

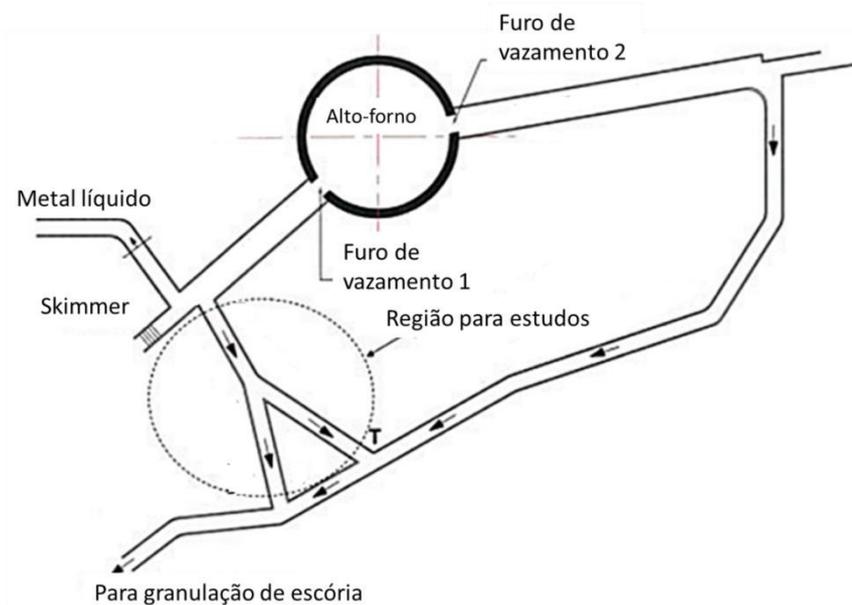
Também segundo Kumar *et al.* (2010), o fluxo gera tensões intensas nas paredes do canal, catalisando o efeito erosivo do processo de corrosão. Uma das configurações possíveis de canais de corrida pode ser vista nas Figuras 1 e 2.

Assim, segundo Rozhkov *et al.* (2001), o revestimento dos canais de corrida é composto de duas a quatro camadas, conforme esquematicamente exibido na Figura 3:

- 1) Refratário de trabalho na região da escória;
- 2) Refratário de trabalho na região do metal líquido;
- 3) Camada de reforço (refratário de segurança);
- 4) Isolamento térmico;
- 5) Suporte de aço;

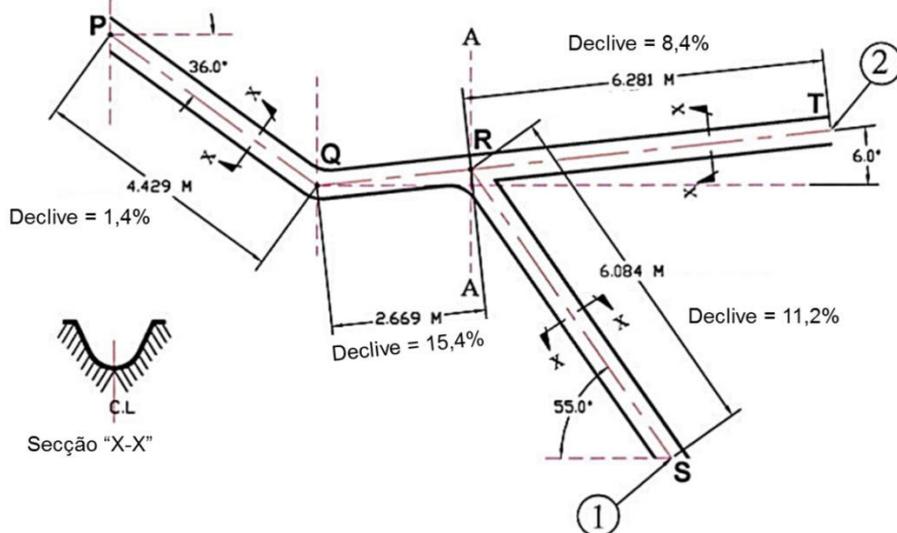
Embora existam canais de corrida com apenas uma camada, estes têm problemas com secagem e têm um curto tempo de vida útil.

Figura 1 - Leiaute simplificado de um canal de corrida.



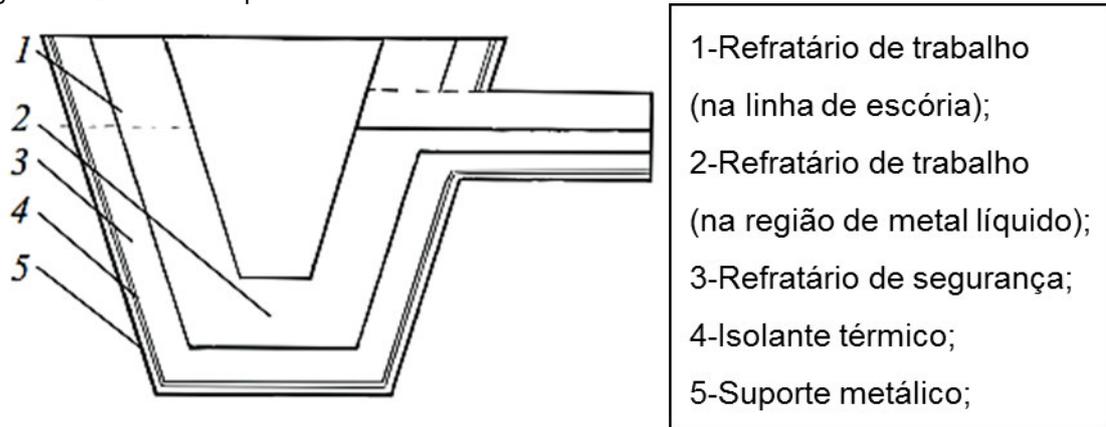
Fonte: Adaptado de Kumar *et al.* 2010.

Figura 2 - Leiaute detalhado de um canal de corrida.



Fonte: Adaptado de Kumar *et al.* 2010.

Figura 3 - Desenho esquemático das camadas de um canal de corrida.



Fonte: Adaptado de Rozhkov *et al.*, 2001.

Em seus estudos, Kumar *et al.*(2010) chegaram à conclusão que as paredes dos canais de corrida estão expostas a uma tensão cisalhante de até 0,232 MPa, e, mesmo na geometria otimizada, essas tensões alcançam 0,075 MPa. Embora em termos absolutos essa tensão pareça ser pequena, é preciso lembrar que ela está ocorrendo simultaneamente com temperaturas de cerca de 1500°C e, pelo menos, dois tipos de ataques químicos(pelo cálcio na escória e oxigênio da atmosfera), em algumas regiões, simultâneos.

Além do efeito corrosivo os refratários do canal de corrida estão expostos, segundo Luz *et al.* (2011), à atmosfera oxidante que promove a descarbonetação e a oxidação do SiC no refratário, removendo um dos mecanismos que esses refratários usam para inibir a corrosão. Assim, é necessário adicionar agentes antioxidantes complicando ainda mais a composição do material e suas interações com a escória e o metal líquido.

4.2 Métodos de instalação e “shotcrete”.

Os canais de corridas, devido à necessidade de alto-desempenho e da complexidade de variáveis envolvidas em sua instalação e manutenção, não favorecem o uso de refratários pré-conformados, necessitando assim de materiais cerâmicos que possam adquirir forma durante sua aplicação no local de trabalho. Esse tipo de produto cerâmico é dito monolítico ou não conformado (LEE;MOORE, 1998).

Além de facilitar a instalação em locais de difícil alcance, a utilização de cerâmicas refratárias monolíticas têm a vantagem de evitar desperdícios na

instalação, reduzindo os custos. Outra vantagem desses materiais é a velocidade de aplicação, quando comparados com os pré-formados, que pode ser realizada de forma semi-automatizada.

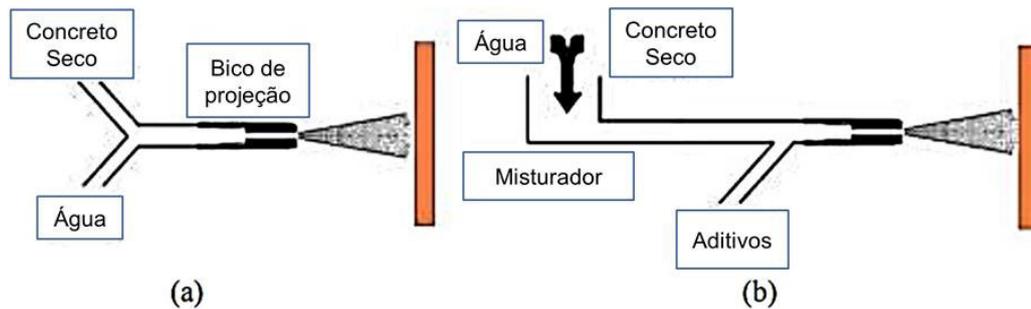
Os concretos refratários são desenvolvidos de forma que sua aplicação pode ser realizada, principalmente, por vertimento ou por projeção, este podendo ter o bombeamento realizado: a) à seco ou b) à úmido, ambos ilustrados na Figura 4. Os métodos de aplicação influenciam a microestrutura final do material, mas principalmente alteram a porosidade resultante, com a aplicação por projeção levando a uma densidade menor, o que diminuí a resistência mecânica da peça formada.

a) Aplicação por projeção com bombeamento à seco, também chamado de “gunning”, neste método o concreto e a água são misturados no interior do bico de projeção. A taxa de rebote normalmente ultrapassa 15%, podendo em alguns casos chegar próximo de 30%. Porém nesta técnica a quantia de água da mistura é ajustada pelo operador em busca da consistência adequada, o que pode levar a teores de água acima do indicado pelo fabricante e comprometer o desempenho final do refratário.

b) Aplicação por projeção com bombeamento úmido, conhecido como “shotcrete”, o concreto e a água são misturados previamente antes do bombeamento e agentes coagulantes são adicionados no interior do bico de projeção, neste método a taxa de rebote é de aproximadamente de 5%.

O termo “rebote” é utilizado para designar o material que foi projetado, mas que despreendeu da superfície projetada e “taxa de rebote” é a relação entre a massa de material que se despreendeu e a massa total projetada indicando o desperdício do material aplicado e dos custos associados. Esse fenômeno está relacionado principalmente com as características reológicas do material projetado como a viscosidade e adesividade da mistura. Porém, neste trabalho, o rebote não causa problemas já que nos canais de corrida, o material despreendido é acumulado na base deste, onde não influencia os processos subsequentes.

Figura 4 - Sistemas de aplicação de concretos por projeção. (a) gunning e (b) shotcrete.



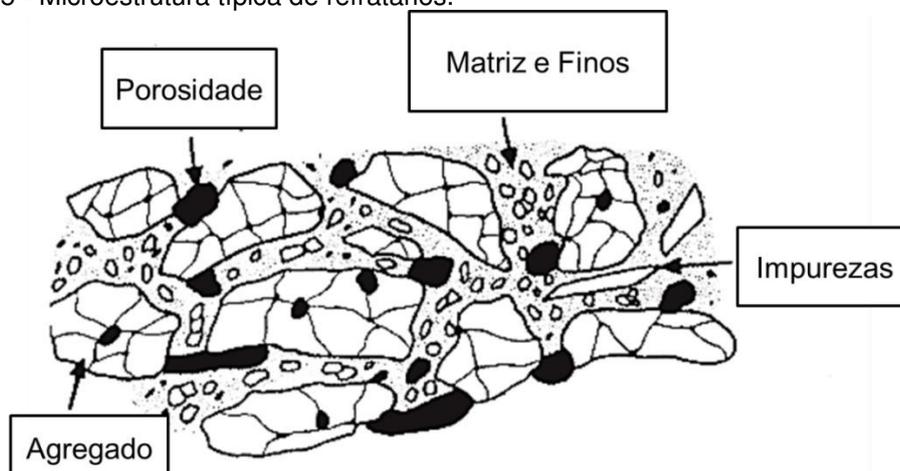
Fonte: Adaptado de Lee e Moore, 1998.

Cada tipo de aplicação possui suas vantagens e desvantagem e assim são utilizadas em situações distintas. O “gunning” é utilizado em reparos parciais ou reparos localizados nos canais de corrida já o “shotcrete”, é usado em reparos a quente enquanto vertimento serve para reparos gerais.

4.3 Concretos refratários.

Normalmente se utiliza concreto de pega hidráulica a base de cimento de aluminato de cálcio, no entanto tem-se procurado diminuir ao máximo o teor de cimento, principalmente para promover a prolongação do canal de corrida, evitando a formação de fases eutéticas de baixas temperaturas entre o óxido de cálcio presente no concreto e a escória do alto-forno. No sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ há um ponto eutético em temperatura inferior à 1200°C , que sua formação pode acarretar redução significativa na vida útil do revestimento refratário. Na Figura 5 é mostrada esquematicamente a microestrutura típica de um refratário.

Figura 5 - Microestrutura típica de refratários.



Fonte: Adaptado de Lee *et al.*, 2001.

Atualmente são utilizados concretos refratários sem cimento para melhorar o desempenho em altas temperaturas, principalmente na presença de escória de baixa basicidade. Nestes concretos ao invés de cimentos a base de aluminato de cálcio é utilizada principalmente com agentes de ligação a alumina, coloidal ou hidratável, e a sílica coloidal. Uma característica desta classe de concretos é possuir menor resistência mecânica em baixas temperaturas em relação aos concretos com cimento, porém eles apresentam maior resistência a corrosão em altas temperaturas (BIER *et al.*, 1996; MIHRE, 1995).

Sobre as diferenças entre os mecanismos dos concretos sem cimento e os com baixo teor de cimento, foi determinado o seguinte por Pivinskii *et al.* (2018):

Os mecanismos da formação de estruturas (fixação) e a solidificação do concreto cerâmico à base de cimentos de alumina hidratável (HAC) diferem consideravelmente. Enquanto para os concretos com baixo teor de cimento há tipicamente um mecanismo de hidratação, então a formação da estrutura de concretos cerâmicos é determinada por espessamento tixotrópico, secagem parcial, e a solidificação ocorrem predominantemente por um mecanismo de polimerização por contato.

Já a diferença de desempenho entre os ligantes foi estudada por Nouri-Khezrabad *et al.* (2013) concluindo que, em testes de erosão e módulo de ruptura à quente, o comportamento do cimento de aluminato de cálcio e a alumina coloidal são semelhantes, mas melhores que a alumina hidratável, com a sílica coloidal obtendo os melhores resultados.

Dentre os principais agregados utilizados para a fabricação destes concretos estão a alumina (Al_2O_3), o carbetto de silício (SiC) e o carbono.

Segundo Borzov (2002) a concentração de SiC em concretos refratários de baixo e ultrabaixo teor de cimento é de cerca de 20% em peso nas regiões onde passa o metal líquido e pode chegar a 30% nas regiões da escória. Também é adicionado carbono em até 5% para reduzir a corrosão e penetração do metal e escória. Assim o canal de corrida pode durar cerca de 250-300 mil toneladas de metal líquido transportado.

O agregado de alumina, que pode ser produzido por eletrofusão ou sinterização, é utilizada devido a sua alta resistência à ataques químicos e abrasivos, embora algumas impurezas comuns à alumina reduzam essa

resistência, principalmente os álcalis. O carbetto de silício aumenta a resistência ao ataque químico devido a sua baixa molhabilidade pelo banho de metal/escória, o que aumenta a resistência à corrosão do produto final. A alta dureza apresentada pelo SiC auxilia na resistência a abrasão e erosão dos revestimentos refratários, mas é suscetível à oxidação, porém esta pode indiretamente melhorar a resistência mecânica à quente, já que a sílica gerada reage com a alumina presente formando mulita conforme mostrado por Mavahebi *et al.* (2019).

Outro agregado utilizado neste tipo de concreto refratário é o carbono (C) na forma de flocos de grafite ou flocos de piche granulado, que diminuí a molhabilidade do material dificultando a ocorrência de reações químicas entre o refratário e o banho. Além disso, o carbono aumenta a resistência mecânica a quente, a condutividade térmica e a resistência a choques térmicos, embora necessite do uso de agentes umectantes para garantir a trabalhabilidade do concreto em sistemas aquosos (EWAIS, 2004). Porém sua eficiência em reduzir a molhabilidade tem sido questionada já que em trabalhos como o de Hong e Sahajwalla (2004) é mostrado que o carbono é removido rapidamente do refratário em altas temperatura, enquanto a escória molha o material e penetra através dos poros.

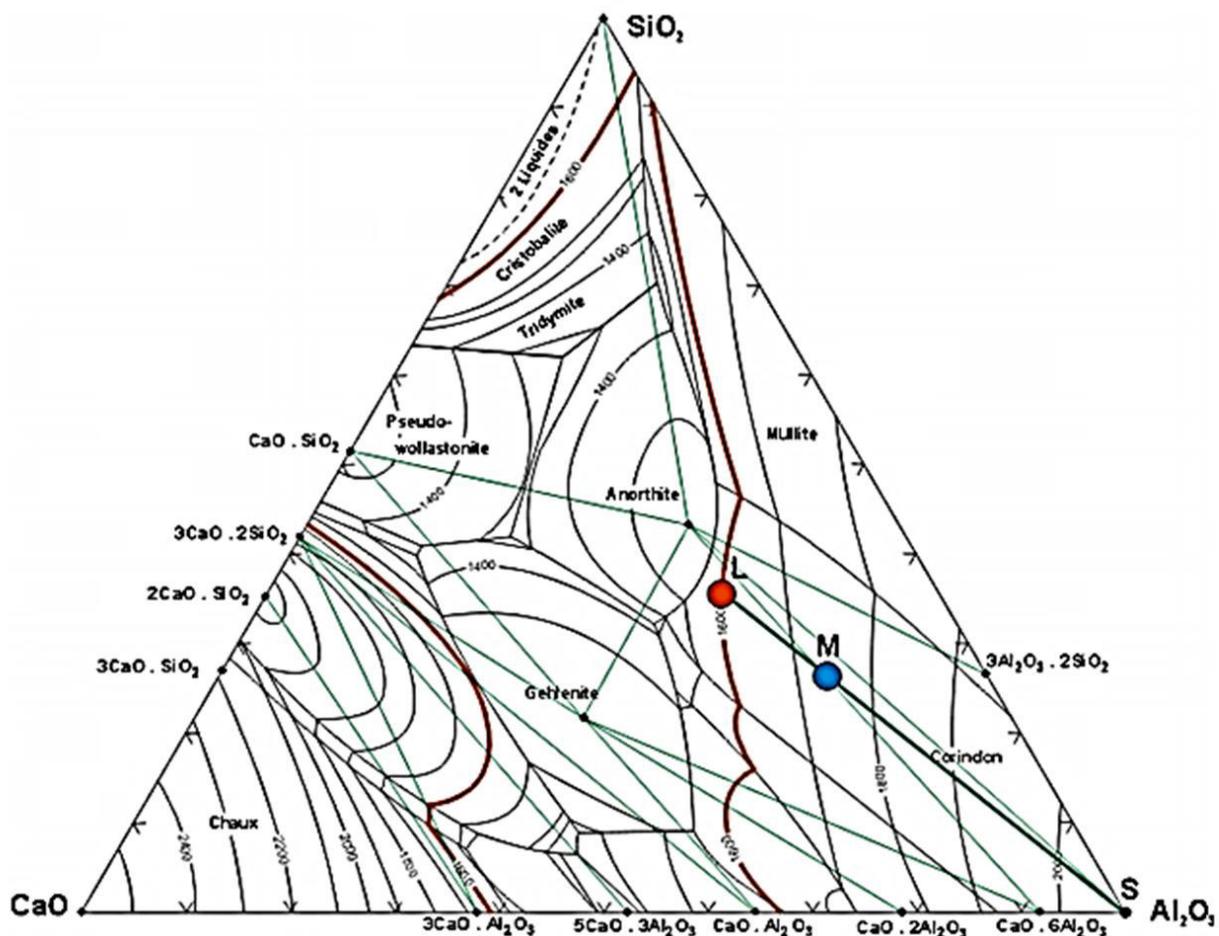
Também são usados aditivos em baixos teores (3%) incluindo a magnésia, zircônia e a titânia, usualmente na forma de pós finos, e sua influência no módulo de ruptura a frio e resistência ao choque térmico foi discutida por Dudczig *et al.* (2012), determinando que a adição de zircônia e titânia melhoram o desempenho do refratário nesses aspectos. Esses aditivos podem influenciar significativamente a taxa de corrosão como mostram os trabalhos de Vernilli *et al.* (2005) e Justus *et al.* (2008), que estudaram o desempenho de refratários impregnados com titânia/zircônia e céria respectivamente, concluindo que essas adições formam barreiras limitando a penetração de escória e preenchendo os poros.

Com esses componentes, é esperada que, juntamente à alta temperatura, ocorra a formação de fases intermediárias, principalmente com a alumina devido ao seu teor presente. Das fases possíveis a mulita é de interesse, especialmente nos refratários ligados com sílica coloidal já que, segundo Luz *et al.* (2017), a formação de mulita pode ser identificada em refratários com mais de 3% em peso de sílica após tratamento térmico.

4.4 Corrosão.

A literatura reporta diversas reações de corrosão que podem ocorrer entre componentes da escória e do gusa com os componentes do concreto que podem agir no sentido de acelerar a degradação do revestimento através da geração de produtos solúveis nas fases líquidas ou fases de baixo ponto de fusão, como mostrado no diagrama de fases mostrado na Figura 6 onde L marca a composição representativa da escória líquida e M indica a composição estimada da mistura entre o refratário e uma escória teórica.

Figura 6 - Isoterma a 1600°C em %_{at} do diagrama Al₂O₃-CaO-SiO₂ com projeção líquidus.



Fonte: Poirier *et al.*, 2008.

Dentre estes processo deletérios pode se citar a oxidação do SiC pelo oxigênio dissolvido na escória gerando SiO₂.

Porém os estudos dos mecanismos de corrosão mostram que estes são difíceis de identificar conforme descrito por Poirier *et al.* (2008):

... as microestruturas de refratários corroídos são muito difíceis de se interpretar. As razões são as seguintes:

-Os refratários são cerâmicas multicomponentes e heterogêneas, conseqüentemente eles têm microestruturas complexas.

-As observações microscópicas e as análises são realizadas à temperatura ambiente. Não sendo representativas das fases minerais e vítreas existentes em alta temperatura.

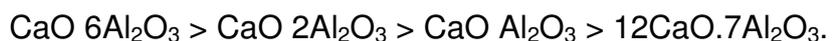
-Durante o resfriamento, novas fases sólidas aparecem pela cristalização dos óxidos líquidos. A composição das fases vítreas também evolui com a temperatura.

Assim é necessário usar de todas as ferramentas disponíveis para tentar se obter uma interpretação dos resultados dos testes de corrosão o mais próxima da realidade possível.

Mas mesmo assim a conclusão obtida por Poirier *et al.* (2008) foi de que os mecanismos de corrosão estão longe de serem completamente conhecidos.

Segundo Donich (2006):

A resistência à escória dos materiais diminuem na seguinte ordem: SiC > Al₂O > SiO₂ > CaO.Al₂O₃. A resistência à escória dos aluminatos de cálcio contidos no HAC (cimento de alta alumina), por sua vez, diminuí perceptivelmente, a medida que sua basicidade aumenta:



Outras reações são benéficas ao refratário, pois geram camadas protetoras que limitam a interação entre o ferro gusa e a escória com o revestimento refratário. Como mostrado no trabalho realizado por Yamaguchi (1997) onde foi detectada a ocorrência das Reações de 1 a 3.



Indicando que a adição de SiC contribui para evitar a oxidação do C, já que este é regenerado, adicionalmente, o produto dessas reações leva a um aumento de volume que torna o revestimento menos permeável através do preenchimento

da porosidade do concreto, o que, embora não consiga prevenir a corrosão, contribue de forma limitada para a redução da velocidade desta.

Mas isso não evita completamente a corrosão já que esta pode ocorrer de forma direta ou indireta conforme apontado por Zhang e Lee (2000):

A dissolução do óxido refratário na escória de silicato geralmente pode ser homogênea (congruente ou direta) ou heterogênea (incongruente ou indireta). O primeiro ocorre entre óxidos refratários e escória fundida quando íons dos óxidos refratários se dissolvem diretamente no fundido, enquanto a segunda ocorre quando um ou mais produtos sólidos da reação são formados na interface óxido/escória separando o óxido da escória.

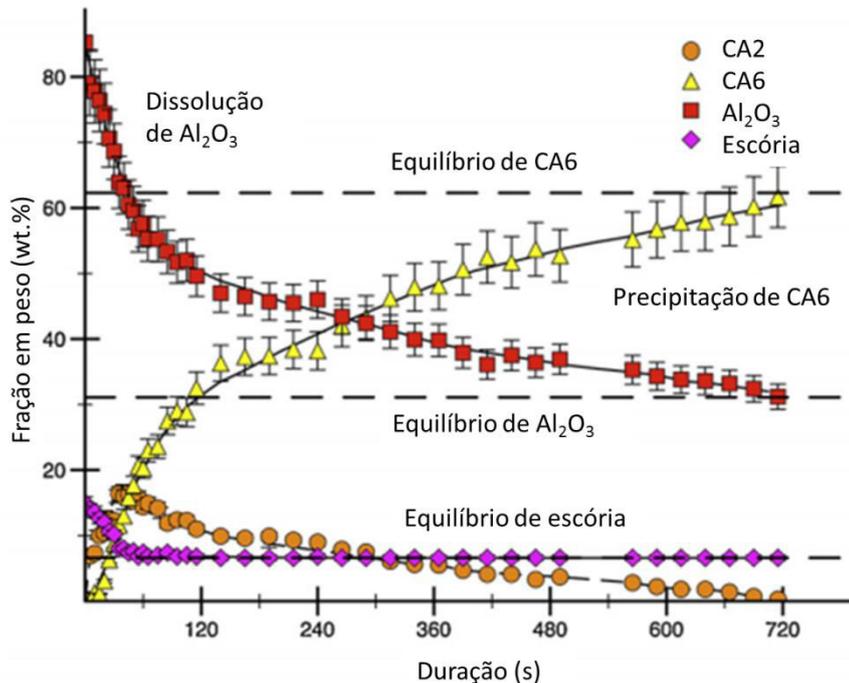
Em seus trabalhos no estudo dos mecanismos de corrosão Chan *et al.* (1998) determinaram que a alumina durante o processo de penetração da escória é completamente assimilada na escória enquanto o SiC é dissolvido parcialmente e o carbono dificilmente é dissolvido, gerando uma escória enriquecida em Al^{3+} , levando a precipitação de gehlenita no resfriamento.

Já Bilbao *et al.* (2015) usaram de uma abordagem mais teórica para tentar modelar o processo de corrosão, mas encontrou problemas na hora de considerar os efeitos da capilaridade do líquido de composição química e viscosidade variáveis que levam em consideração reações de precipitação e suas cinéticas, principalmente em relação ao potencial fechamento dos poros do refratário.

Ao final do trabalho chegaram à conclusão de que a corrosão de refratários porosos de alumina ocorre por impregnação reativa, mas a cinética do processo de dissolução/precipitação necessita de mais estudos.

Então Bilbao *et al.* (2018) usaram de difratometria de raios X para estudar este aspecto obtendo a cinética de corrosão mostrada na Figura 7 usando uma escória sintética, na qual se percebe que a fase CA_2 formada pela precipitação direta da reação entre o refratário e a escória é substituída ao longo do tempo por CA_6 . A Fase CA não foi encontrada já que, pela termodinâmica, ela não existe a $1600^\circ C$, que foi a temperatura deste ensaio.

Figura 7 - Curva da cinética de corrosão usando escória sintética com 45% em peso de Al_2O_3 , 45% de CaO e 10% de SiO_2 .



Fonte: Adaptado de Bilbao *et al.*, 2018.

Já Hino *et al.* (2017), estudaram as taxas de corrosão de refratários baseados no sistema Al_2O_3 - SiO_2 chegando ao resultado de que não há formação de fase intermediária durante a corrosão da escória com a etapa controladora sendo a transferência de massa do material para o meio. Eles também concluíram que as fases presentes são de pouca importância para a taxa de corrosão, sendo esta relacionada quase linearmente com o teor de alumina.

Mas Zuo *et al.* (2017) chegaram a um resultado diferente trabalhando com o sistema Al_2O_3 - SiC - SiO_2 - C , com a formação de fases de alto ponto de fusão na escória aderida ao refratário formando uma camada protetora, embora o dano por erosão durante o ensaio tenha sido minimizado pelo espessamento da escória devido à dissolução de alumina.

4.5 Ensaio de corrosão.

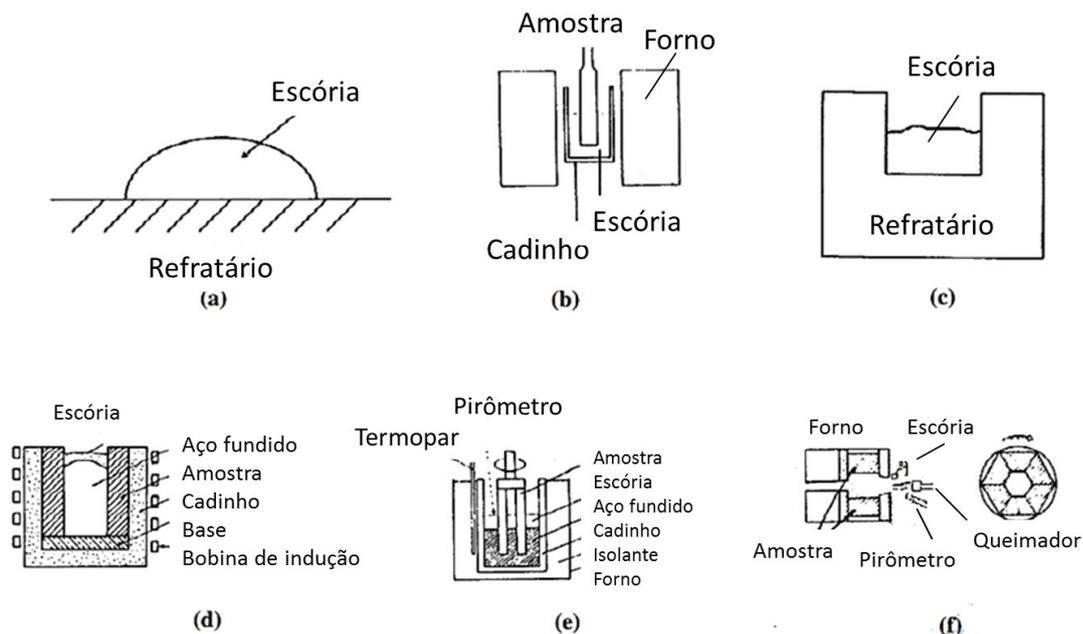
Para os concretos refratários utilizados para canais de corrida de alto-forno existem várias exigências nas propriedades térmicas, mecânicas e termomecânicas. Dentre as propriedades mais importantes está a resistência à corrosão pelo banho composto de gusa e escória líquida. Dentre os testes de

corrosão existentes para qualificar estes materiais laboratorialmente, se destacam os testes estáticos, como o “crucible test”, também conhecido como “cup test”, os testes dinâmicos em forno rotativo como o “Rotary slag test”. Existe também o “finger test” que pode ser feito em um forno de indução ou em forno do tipo Tammann.

Os variados testes de corrosão foram analisados e comparados em detalhe por Reynaert *et al.* (2020) indicando que o “cup test” é mais adequado à comparação de diversos refratários e ao estudo da influência da variação da composição do meio corrosivo enquanto o “sessile drop test” é o único que avalia tensões superficiais, já o “rotary slag test” tem condições próximas à realidade mas demanda bastante material.

Nos ensaios estáticos, normalmente se forma uma camada de produtos da reação entre o corpo de prova (cadinho) e o banho, diminuindo a reatividade e a corrosão do cadinho, o que, aliado a falta de novas frentes de reação, dificulta a continuidade do processo de corrosão, limitando os resultados obtidos por este teste. Na Figura 8 são mostrados esquematicamente alguns ensaios de corrosão.

Figura 8 – Ensaios de corrosão: a) sessile drop; b) finger test; c) cup or brick test; d) induction furnace test; e) rotating finger test; f) rotary slag test.



Fonte: Adaptado de Lee e Zhang, 2004.

Mesmo assim o “cup test” é usado devido à facilidade de preparação e por possuir a possibilidade de se testar múltiplos refratários em um mesmo forno simultaneamente, desde que o forno seja grande o suficiente.

Devido o produto resultante de a corrosão permanecer entre a interface do refratário e o meio corrosivo solidificado, os ensaios estáticos são ótimas ferramentas para identificar a evolução das fases formadas durante o processo de corrosão.

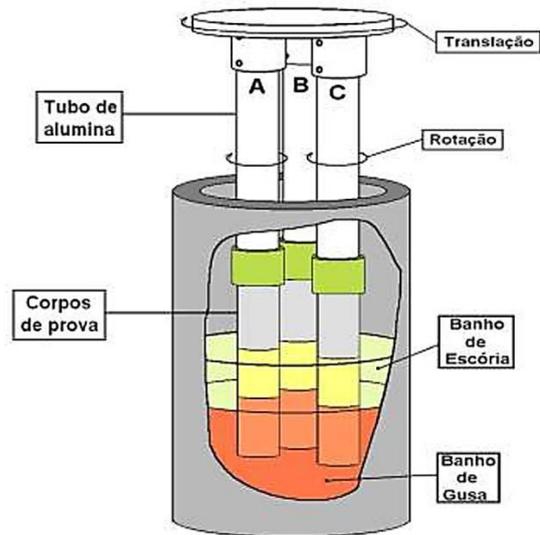
Já os ensaios dinâmicos por rotação foram desenvolvidos para eliminar as desvantagens dos ensaios estáticos e tentar simular uma situação mais próxima à realidade industrial. Este tipo de ensaio tem a vantagem de permitir a adição ou remoção da escória durante o ensaio, permitindo garantir a composição desta por todo ensaio. Além disso, nele também ocorre o desgaste por abrasão, fenômeno este que frequentemente ocorre simultaneamente à corrosão e que potencializa os efeitos desta.

As desvantagens deste método são que a atmosfera do forno é oxidante, o que modifica a resposta do material em relação às alterações características à corrosão e a escória exige cuidados especiais de segurança para evitar acidentes. Além disso, como o acesso é difícil, o controle da temperatura de ensaio é limitado.

Um dos ensaios dinâmicos é o chamado “finger test”, mostrado esquematicamente na Figura 9, no qual se consegue um controle melhor sobre a atmosfera e a temperatura do ensaio. Segundo os estudos de Fahrback (1969), este ensaio oferece melhores resultados sobre a taxa de corrosão do refratário pelo banho e sobre a extensão da corrosão sofrida, além de possuir maior reprodutibilidade.

A principal vantagem deste ensaio é que ele reproduz as condições operacionais reais pelas quais o refratário passa durante o trabalho do canal de corrida. Normalmente este ensaio é realizado em forno de indução, porém recentemente foi desenvolvida uma adaptação deste ensaio para seu uso em fornos do tipo Tammann (SAITO, 2009), que possui um controle preciso da atmosfera e maior estabilidade térmica, acentuando as vantagens desse teste.

Figura 9 – Desenho esquemático do ensaio "finger test".



Fonte: Saito, 2009.

Segundo Lee e Zhang (2004) o movimento relativo entre a escória líquida e o refratário é de vital importância nos sistemas onde ocorre dissolução indireta, ou seja, quando ocorre precipitação de uma camada sólida intermediária entre o banho e a parede da amostra, já que, com a renovação da frente de corrosão pela remoção da camada intermediária processo corrosivo é acelerado e se aproxima da situação real dos canais de corrida.

5 Materiais e Métodos

Neste trabalho foram utilizados concretos refratários com alto teor de alumina adequados para a aplicação por “shotcreting” ou por “vertimento”. As amostras são nomeadas de acordo com a Tabela 1, sem a identificação do nome comercial. O número de ensaio finger-test ao qual o corpo de prova foi submetida é indicado pelo prefixo do corpo de prova e a região de ataque é indicado pelo sufixo, utilizando ‘M’ para a região atacada por ferro gusa, ‘E’ para a região com escória, ‘ME’ para a interface, e ‘B’ para a região de borda livre, que foi exposta à atmosfera do forno. A Tabela 1 mostra também a composição química dos concretos disponibilizada nas folhas de dados técnicos dos fabricantes.

Por exemplo, um corpo de prova identificado como ‘5CE – E’ indica a composição CE testada no ensaio finger-test 5 na região de escória.

Tabela 1 - Identificação e composição química dos concretos refratários estudados indicada pelos fabricantes.

Amostra	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	SiC	C	SiC+C
A	73,0	7,1	0,5	17,0	-	-
SB	63,0	13,0	1,5	18,0	5,0	-
SC	74,2	4,4	-	-	-	20,1
SD	64,7	3,1	-	-	-	29,0
CE	72,1	3,9	-	21,4	-	-
CF	70,0	7,0	-	-	-	19,0
CG	67,0	1,9	-	-	-	27,2

Fonte: Elaborado pelo autor.

Das composições acima, A é um concreto refratário para aplicação por shotcrete com ligante de sílica coloidal que será usado de referência em todos os ensaios já que foi desenvolvido pela empresa que estabeleceu inicialmente concretos para este tipo de aplicação. O concreto CG é o refratário atualmente usado nos canais de corrida da CSN, com ligante UBC. Já as amostras SC, SD e SB são concretos com sílica coloidal enquanto CF e CE são concretos de ultrabaixo teor de cimento.

Corpos de prova no formato prismáticos de base quadrada de 40x40x150 mm foram recebidos dos fabricantes já conformados por vertimento em molde de

acordo com a folha de dados e, após secagem a 110°C, por 24h, foram usinados com serra copo em corpos de prova cilíndricos com diâmetro de 20 mm e 150 mm de comprimento para a realização dos ensaios de finger-test, já que este reproduz as condições operacionais do canal, sendo normalizados a 1000°C por 2h antes deste. O ferro gusa e a escória utilizados foram obtidos a partir do alto forno da CSN, sendo a da escória composta aproximadamente 40% de CaO, 35% de SiO₂ e 10% de MgO, com o restante sendo composto de óxidos de ferro, alumínio, manganês e enxofre. Também foram recebidos dois blocos de concreto projetado pertencendo aos corpos de prova CE e CF.

O estudo foi dividido em duas etapas:

Etapa A: Os corpos de prova passaram por teste de corrosão dinâmico *finger-test* em combinações sequenciais de três composições, ocorrendo em seguida a caracterização físico-química dos corpos de prova a fim de identificar as diferenças de desempenho e as composições mineralógicas.

a) Análise das fases cristalográficas por difratometria de raios X,

Etapa B: Os corpos de prova de melhor desempenho em relação à taxa de corrosão ou de interesse particular foram submetidas a análises adicionais.

b) Porosidade aparente pelo método de Arquimedes,

c) Massa específica aparente pelo método de Arquimedes,

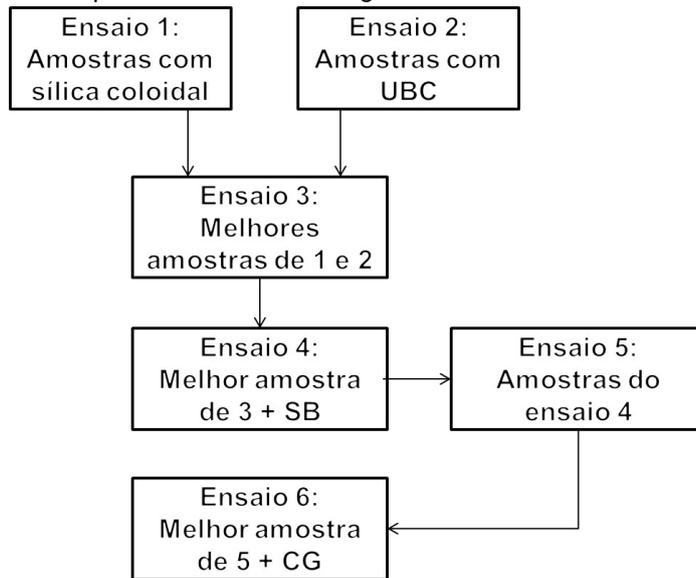
d) Análise microestrutural por microscopia eletrônica de varredura,

e) Análise química por espectroscopia de energia dispersiva,

f) Análise mineralógica por microdifração de raios X.

Os ensaios de corrosão Finger-test foram realizados aproximadamente à 1600 °C por 5 minutos em um forno do tipo Tammann com cadinho de grafite e atmosfera em fluxo de argônio, com movimentos de rotação e translação de 25 rpm. Como a literatura indica que este tipo de ensaio possui boa reprodutibilidade, foi considerado que um ensaio de cada grupo seria representativo apesar da heterogeneidade dos materiais e os grupos foram escolhidos segundo o fluxograma da figura 10.

Figura 10 - Sequência de ensaios "finger test" e amostras utilizadas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Foram determinadas comparativamente as reduções das áreas das seções transversais dos corpos de prova na região de escória, na região de metal e na interface entre elas após cada ensaio de corrosão.

Posteriormente os corpos de prova foram cortados perpendicularmente ao cilindro, e uma das metades foi novamente cortada, separando as regiões de metal, interfaces entre o metal e a escória, região de escoria, e a borda livre, conforme exibido na Figura 11. Cada parte foi cominuída e caracterizada por difratometria de raios X.

Os corpos de prova com melhor desempenho ou de interesse específico tiveram suas metades não moídas preparadas e analisadas por MEV e, em seguida foram submetidas à microdifração de raios X.

Figura 11 - Corte longitudinal e regiões de análise do corpo de prova.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os materiais necessários para a realização deste projeto de dissertação foram fornecidos pela Companhia Siderúrgica Nacional – CSN localizada na cidade de Volta Redonda – RJ e os ensaios de *finger-test* foram realizados no centro de pesquisas da própria CSN.

As caracterizações dos materiais foram realizadas na área II da Escola de Engenharia de Lorena – EEL-USP.

5.1 Análise das fases mineralógicas por Difratomia de raios X (DRX).

Cada corpo de prova foi cominuído em moinho de anel e então passados em peneira ABNT #250 (abertura de 63 μm). O difratômetro utilizado foi da marca PANalytical, modelo EMPYREAN, com tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, intervalo angular de 10 a 90° no caso de radiação $\text{Cu}_{K\alpha}$ e de 8 a 50° para radiação $\text{Mo}_{K\alpha}$, passo angular de 0,02° e tempo de contagem de 50 s. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente sob radiação de $\text{Mo}_{K\alpha}$ ($\lambda=0,7093 \text{ \AA}$) ou $\text{Cu}_{K\alpha}$ ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), utilizando um filtro de níquel e um detector PIXcel 3D. A identificação das fases foi feita pelo *software HighScore Plus* da PANalytical com o auxílio do banco de dados da *Crystallography Open Database (COD)* de 2014. As fases encontradas foram quantificadas utilizando o Método de Rietveld (RIETVELD, 1969), com o auxílio do mesmo *software* utilizado para a identificação de fases.

5.1.1 Microdifração de raios X.

Os corpos de prova analisados por MEV tiveram o revestimento de prata removido com a lixa #2000 e foram colocadas na mesa 3D do difratômetro com o feixe incidente limitado à um quadrado de 1mm de lado por uma lente de raios X de feixe paralelo exibida na Figura 12. Após identificar a borda do corpo de prova, foram feitas medidas sequenciais com 2 mm de distância ao longo da linha de escória, da interface e da linha de metal.

Figura 12 - Lente de raios X utilizada na análise de microdifração.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As fases foram identificadas de forma análoga as análises de difração utilizando as fases encontradas na análise de pó.

5.2 Análise microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS).

Os corpos de prova foram cortados ao meio no sentido longitudinal partir dos cilindros usados para o finger test utilizando uma máquina de corte localizada nas dependências da Escola de Engenharia de Lorena – EEL-USP. As regiões expostas ao metal líquido, à escória e a interface metal/escória foram estudadas via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com o auxílio da Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS) em um microscópio modelo TM3000 da marca Hitachi.

A preparação materialográfica foi feita com o auxílio de lixas diamantadas da Struers na seguinte sequência: #220, #500, #1200 e #2000. O polimento foi feito em um pano, utilizando uma pasta de diamante de 6 μm . Em seguida os corpos de prova foram submetidas a um banho de ultrassom para a limpeza da superfície e levadas à estufa por 24 h a 100°C. Com o auxílio de uma metalizadora Bal-tec Med 020, a superfície do corpo de prova foi recoberto com uma camada de prata, adotando como parâmetros de metalização uma corrente de 50 mA durante 60 segundos. A espessura da camada de prata esperada é de aproximadamente 6,0 nm.

5.3 Massa específica aparente e porosidade aparente (MEA-PA).

A massa específica aparente e a porosidade aparente (MEA-PA) foram medidas segundo a norma ASTM C20 (2015), pelo princípio de Arquimedes e foram comparadas com as informações fornecidas pelo fabricante.

Foram cortadas 5 corpos de prova a partir da amostra prismática com os parâmetros sendo calculados seguinte as equações 4 a 7.

$$VA = \frac{Mu - Mi}{Me} \text{ (cm}^3\text{)} \quad (4)$$

$$MEA = \frac{Ms}{Va} \text{ (g/cm}^3\text{)} \quad (5)$$

$$AA = \frac{Mu - Ms}{Ms} \times 100 \text{ (\%)} \quad (6)$$

$$PA = \frac{Mu - Ms}{MeVa} \times 100 \text{ (\%)} \quad (7)$$

Onde: Va é o volume aparente, Mu é massa úmida, Mi é a massa imersa, Me é a massa específica da água, MEA é a massa específica aparente, Ms é a massa seca, AA é a absorção de água e PA é a porosidade aparente.

6 Resultados e Discussão

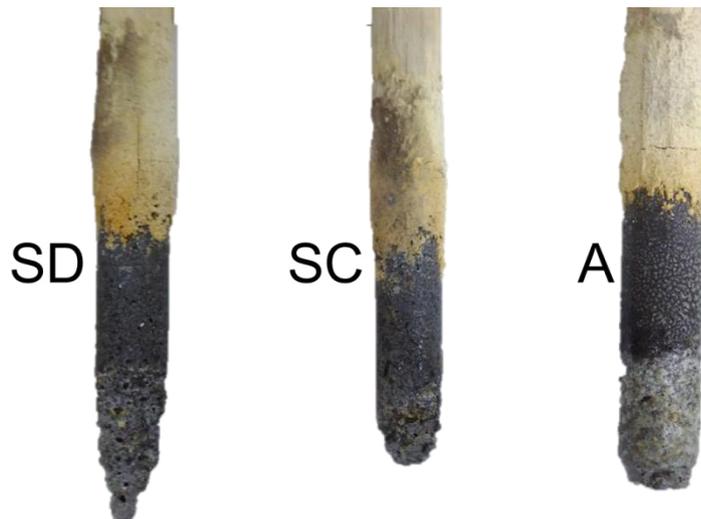
Foram feitos no total, seis ensaios “finger test” utilizando todos os concretos mencionados, porém esses ensaios foram feitos utilizando corpos de prova preparados por vertimento e não por shotcrete. Notou-se, porém, que nos ensaios feitos, os corpos de prova possuíam escória vitrificada em sua superfície, o que, embora limite a determinação quantitativa da composição da secção transversal, oferece mais informações à análise microestrutural já que, além da escória, qualquer camada intermediária também estará solidificada junto ao refratário corroído. No entanto essa camada de escória não impede a avaliação qualitativa. Ela pode levar a estimativa maior do que a quantidade real da fase ghelenita durante a análise quantitativa, já que é a principal fase formada durante o resfriamento da escória.

Para as análises por MEV e microdifração foram escolhidos os corpos de prova do 5º e 6º ensaios substituindo, porém, o corpo de prova de referência do 6º ensaio pelo corpo de prova cujo bloco vertido foi recebido (CF).

6.1 Ensaio 1.

No primeiro ensaio foram utilizados, além do refratário de referência ‘A’, as composições SD e SC, que consistem de concretos com sílica coloidal. Nele pode-se perceber o desempenho superior do refratário de referência por sua secção transversal maior e, dentre os dois outros refratários avaliados, o melhor desempenho foi o SC, mas ele parece ter sido rompido na região de limite entre o metal e a escória líquidos, portanto, é questionável determinar que uma secção transversal maior signifique que o desempenho no teste foi superior. Os corpos de prova depois do ensaio estão exibidos na Figura 13.

Figura 13 – Documentação fotográfica dos aspectos dos corpos de prova após o ensaio "finger test" 1.



Fonte: Elaborado pelo autor.

6.2 Ensaio 2.

No segundo ensaio foram utilizados, novamente o refratário de referência A, e os corpos de prova CF e CE, que consistem de concretos com ultrabaixo teor de cimento. Nele se repete o desempenho superior do refratário de referência e, dentre os refratários avaliados, o melhor desempenho foi o CE, sendo que o refratário CF rompeu na interface. Os corpos de prova depois do ensaio estão exibidos na Figura 14.

Figura 14 - Documentação fotográfica dos aspectos dos corpos de prova após o ensaio "finger test" 2.



Fonte:

Elaborado pelo autor.

6.3 Ensaio 3.

Neste ensaio foram utilizados os dois refratários com melhor desempenho nos ensaios 1 e 2 além do refratário de referência. Nele o corpo de prova CE obteve um desempenho melhor que a SC, mas o refratário de referência manteve seu desempenho característico. Nesta ocasião nenhuma dos corpos de prova romperam visivelmente na interface. É interessante mencionar que ambas os concretos são provenientes da mesma empresa, gerando a possibilidade de uma comparação entre os sistemas de ligação já que é razoável supor que a qualidade dos agregados utilizados seja muito similar, se não igual. Os corpos de prova depois do ensaio estão exibidos na Figura 15.

Figura 15 - Documentação fotográfica dos aspectos dos corpos de prova após o ensaio "finger test" 3.



Fonte: Elaborado pelo autor.

6.4 Ensaio 4.

Neste ensaio foi utilizado o refratário com melhor desempenho até agora (CE) juntamente com o concreto SB e o refratário de referência. Nele o corpo de prova SB obteve um desempenho melhor que o corpo de prova CE, porém pior que o refratário de referência. Como o resultado deste teste não ocorreu de forma conclusiva, com o tamanho e forma das extremidades do corpo de prova sendo similares, este conjunto de composições foi reutilizado para o ensaio 5. Os corpos de prova depois do ensaio 4 estão exibidos na Figura 16.

Figura 16 - Documentação fotográfica dos aspectos dos corpos de prova após o ensaio "finger test" 4.



Fonte: Elaborado pelo autor.

6.5 Ensaio 5.

Como dito anteriormente, este ensaio usou as mesmas composições do ensaio 4 (SB,CE e A). Nele o resultado anterior foi repetido, inclusive a ruptura do refratário CE. Porém neste ensaio foi possível medir os diâmetros das secções transversais, já que há um empescoamento visível, porém a presença de escória vitrificada pode deturpar os valores absolutos. Os resultados dessas medidas estão mostrados na Tabela 2. Os valores aqui registrados são a média de três medidas em posições aleatórias. O aumento do diâmetro na região do ferro gusa do corpo de prova M pode ser devido à presença de escória solidificada como foi mencionado anteriormente. Os corpo de provas depois do ensaio 5 estão exibidos na Figura 17.

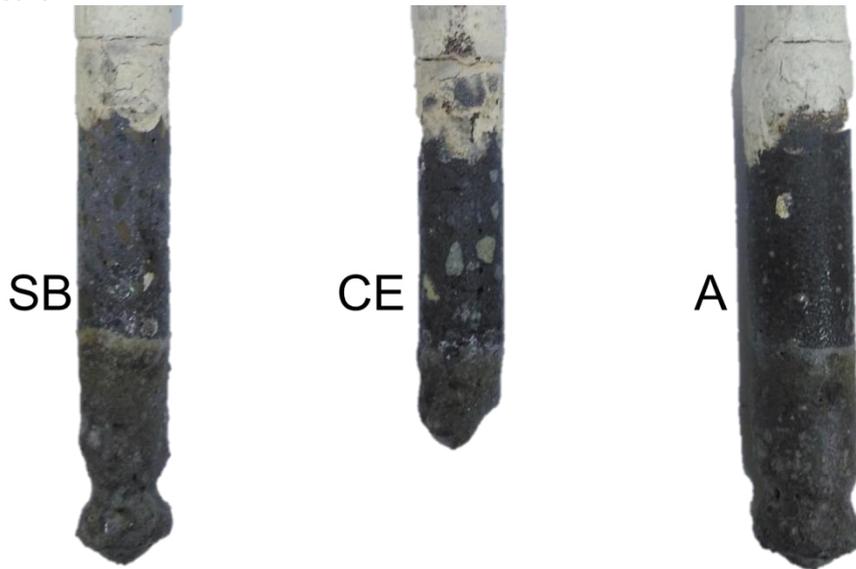
Tabela 2 – Média do diâmetro das secções transversais dos corpo de provas do ensaio 5.

ENSAIO 5	Linha	CE	SB	A
Inicial (mm)	Escória	22,29	22,61	25,55
	Interface	22,33	22,60	25,52
	Gusa	22,35	22,59	25,50
Final (mm)	Escória	22,10	21,37	25,18
	Interface	-	16,34	20,98
	Gusa	-	22,37	26,59
Redução do diâmetro (%)	Escória	0,85	5,48	1,45
	Interface	-	27,70	17,81
	Gusa	-	0,97	0,00*

* Secção maior que inicial devido a presença de escória.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 17 - Documentação fotográfica dos aspectos dos corpos de prova após o ensaio "finger test" 5.



Fonte: Elaborado pelo autor.

6.6 Ensaio 6.

Este ensaio foi para comparar o desempenho do melhor concreto adequado à aplicação por shotcrete até agora (SB) com a composição atualmente utilizada na CSN que é aplicada por vertimento (CG). Além do refratário de referência continuar com seu alto desempenho, o corpo de prova CG obteve o melhor desempenho, mas nota-se que, embora a secção transversal do refratário A ter sido a maior, ele sofreu ruptura.

Este ensaio ocorreu de forma levemente diferente dos anteriores. Enquanto nos ensaios prévios os corpos de prova ficavam imersos no banho por 5 min, neste os corpos de prova foram imersos por este período, removidas, e devido à inspeção visual indicar pouca corrosão, o que levaria a um resultado inconclusivo, foram novamente imersos por mais dois minutos antes de serem removidos definitivamente. As medidas dos diâmetros das secções transversais estão na Tabela 3 e os corpos de prova estão exibidos na Figura 18. Deve-se reparar que a extremidade do corpo de prova exibe um diâmetro maior que o original, devido ao acúmulo de escória vitrificada durante a remoção do corpo de prova do forno.

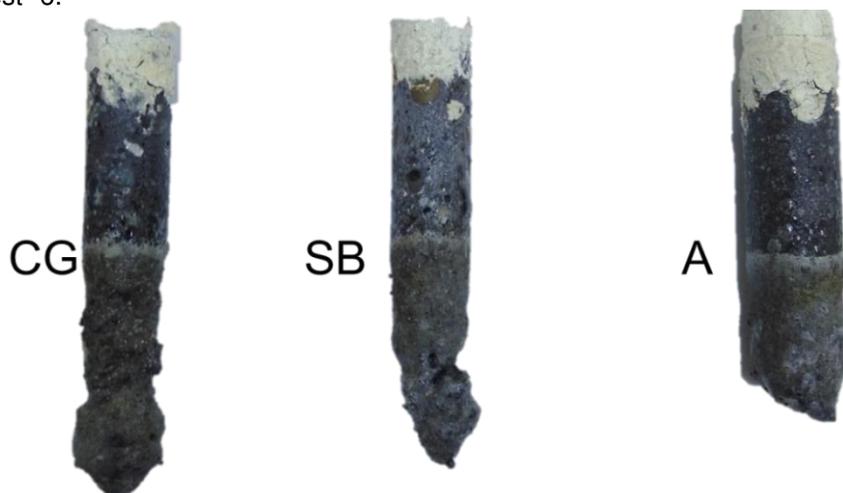
Tabela 3 – Média do diâmetro das secções transversais dos corpos de prova do ensaio 6.

ENSAIO 6	Linha	CG	SB	A
Inicial (mm)	Escória	22,37	22,63	25,60
	Interface	22,37	22,57	25,63
	Gusa	22,35	22,60	25,55
Final (mm)	Escória	19,74	21,09	25,64
	Interface	17,18	17,34	-
	Gusa	22,79	19,09	-
Redução do diâmetro (%)	Escória	11,76	6,83	0,00*
	Interface	23,22	23,17	-
	Gusa	0,00*	15,55	-

* Secção maior que inicial devido a presença de escória.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 18 - Documentação fotográfica dos aspectos dos corpos de prova após o ensaio "finger test" 6.



Fonte: Elaborado pelo autor.

6.7 Difração de raios X.

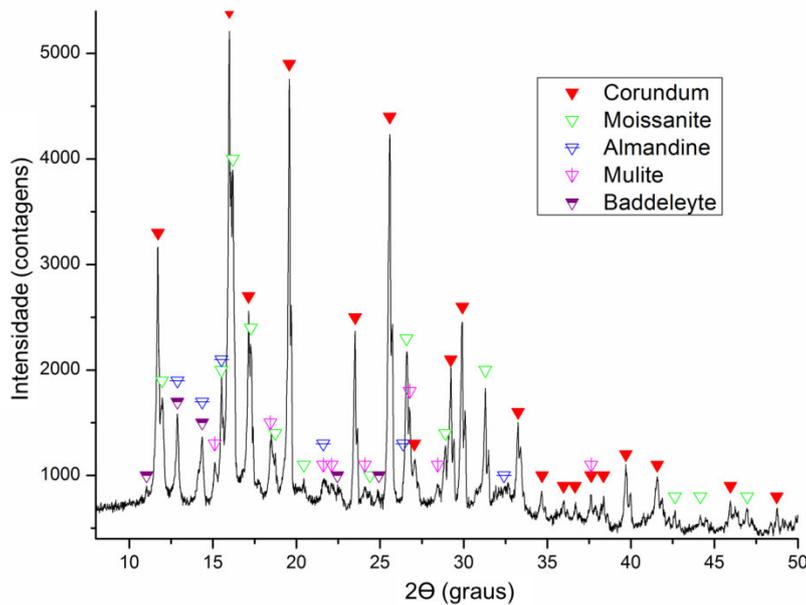
Devido a grande quantidade de difratogramas realizados, sendo 4 regiões em cada corpo de prova, 6 ensaios com 3 composições cada, para um total de 72 difratogramas, estes estão disponíveis no Apêndice A, mostrando neste trabalho apenas o resultado da análise.

Durante as análises por difração foram identificadas as seguintes fases:

- Corundum -> Al_2O_3 ;
- Gehlenita -> $Ca_2Al[AlSiO_7]$;
- Moissanita -> SiC ;
- Almandina -> $Fe_3Al_2Si_3O_{12}$;
- Mulita -> $Al_6Si_2O_{13}$;
- Baddeleyta -> ZrO_2 ;

É importante dizer mesmo os corpos de prova que romperam durante o ensaio foram cortados de acordo com suas regiões assumindo que a extremidade do corpo de prova corresponde à região atacada por metal líquido com exceção do corpo de prova 2CF que, devido a sua forma pontiaguda, forneceu material em quantidade insuficiente para análise. Os picos de cada difratograma foram identificados de forma similar à Figura 19.

Figura 19 – Difratograma do pó do Corpo de prova 6SB-B após “finger test”.



Fonte: Elaborado pelo autor.

6.7.1 Composição A.

Esta é a composição usada como referência em todos os ensaios. Assim essa é a amostra com o maior número de corpos de prova analisados, com seus resultados indicados nas Tabelas 4, 5, 6 e 7 com a borda livre, regiões expostas à escória, interface e região exposta ao metal líquido respectivamente.

Tabela 4 - Análise mineralógica quantitativa da composição A na borda livre.

Ensaio	Corundum %	Moissanita %	Almandina %	Mulita %
1	74,1	16,0	2,5	7,3
2	76,6	13,8	1,5	8,2
3	76,4	15,5	3,3	4,8
4	75,1	14,0	1,8	9,1
5	71,0	11,4	1,4	16,2
6	71,5	13,6	2,3	12,6

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Tabela 4 é possível perceber que, embora seja o mesmo material, preparado da mesma forma e submetido ao mesmo processo, ainda sim existem diferenças nas fases presentes, principalmente nos ensaios 5 e 6 em que os teores de corundum e moissanita foram substituídos por mulita. A presença da fase almandina pode ser considerada um indicativo da impureza dos agregados e não como parte intencional da composição do refratário.

Pode-se dizer que este refratário se enquadra com o indicado pela informação dos fabricantes com cerca de 75% de corundum e 15% de moissanita, o teor de sílica indicado provavelmente reagiu com o corundum para formar a mulita embora a quantidade desta seja inesperada já que a cinética de mulitização é lenta, indicando a possível presença de mulita na composição inicial.

Tabela 5 - Análise mineralógica quantitativa da composição A na região exposta à escória.

Ensaio	Corundum %	Gehlenita %	Moissanita %	Almandina %	Mulita %
1	69,8	1,5	15,0	3,1	10,5
2	73,3	4,5	9,2	2,4	10,6
3	68,3	2,6	9,9	3,0	16,1
4	75,3	3,0	12,3	2,6	6,8
5	71,2	1,6	10,8	2,7	13,6
6	75,0	1,5	13,2	1,7	8,6

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Tabela 5 se percebe a presença da fase gehlenita. Apenas pela análise de DRX não é possível dizer se ela esta presente devido à reação da escória com o refratário ou apenas por causa da escória vitrificada na superfície do corpo de prova, porém sua presença não parece influenciar nenhuma das outras fases de forma específica.

Os valores diferenciados da mulita encontrados nos corpos de prova dos ensaios 5 e 6 na Tabela 4 aqui ocorrem nos ensaios 3 e 5 sugerindo que essas discrepâncias são devidas à heterogeneidade de distribuição dos agregados e não a uma mudança significativa do material.

Tabela 6 - Análise mineralógica quantitativa da composição A na interface.

Ensaio	Corundum %	Gehlenita %	Moissanita %	Almandina %	Mulita %
1	74,6	4,1	13,6	4,1	3,7
2	75,1	6,1	11,4	3,0	4,4
3	71,5	7,8	13,0	3,3	4,3
4	69,9	9,8	12,8	3,8	3,7
5	66,0	5,8	9,2	2,2	16,8
6	75,2	3,7	11,8	2,6	6,7

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Tabela 6 nota-se um aumento na quantidade de gehlenita e, quando comparado com a Tabela 5, percebe-se que esse aumento ocorreu principalmente à custa da mulita, sugerindo que esta é particularmente vulnerável a esse tipo de ataque misto.

Tabela 7 - Análise mineralógica quantitativa da composição A na região exposta ao metal líquido.

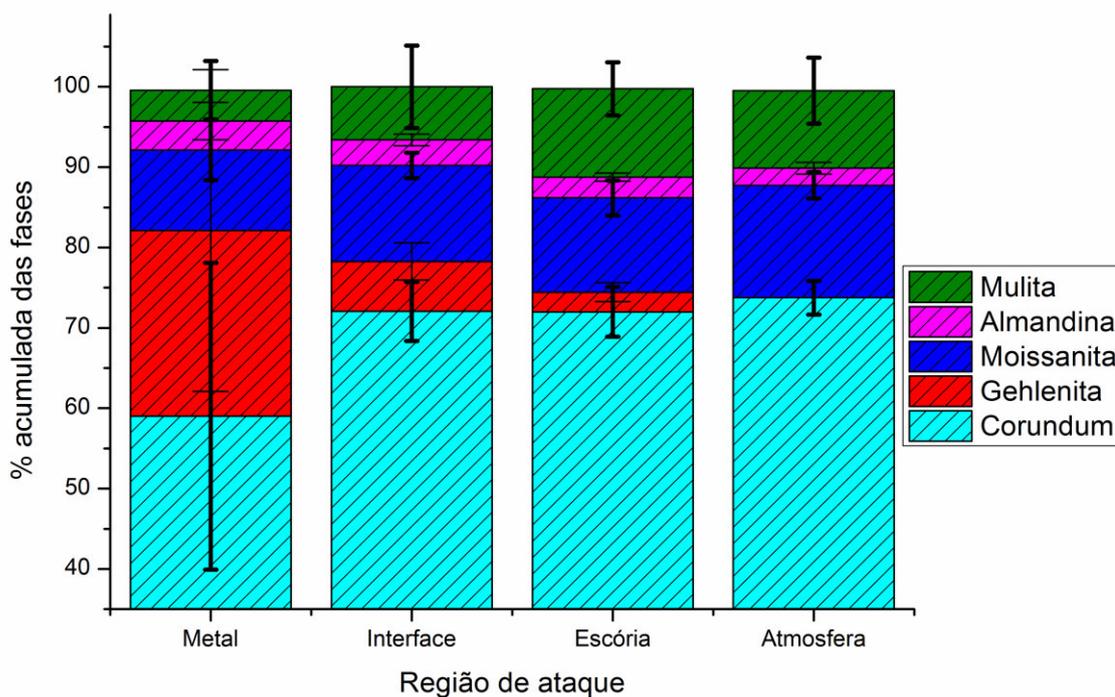
Ensaio	Corundum %	Gehlenita %	Moissanita %	Almandina %	Mulita %
1	68,9	8,6	11,5	8,0	2,9
2	50,1	34,2	11,5	4,2	0,0
3	41,8	36,5	11,0	3,0	7,8
4	84,4	0,0	11,6	1,3	0,0
5	36,2	50,6	2,4	2,5	8,3
6	72,6	8,9	11,9	2,8	3,9

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Tabela 7, os resultados mostraram uma grande variância entre si e entre eles e as tabelas anteriores. O teor de corundum variou de 35 a 85%, a gehlenita entre 0 e 50% e a mulita de 0 a 8%. Os valores moissanita e almandina foram consistentes com exceção dos ensaios 5 e 1 respectivamente. Assim é difícil determinar se esses resultados indicam uma vulnerabilidade maior do corundum ao metal líquido como sugerem os ensaios 2, 3 e 5. A constância dos valores da moissanita, exceto em 5, sugerem que essa distribuição exagerada de valores das outras fases não deve ser relacionada à diferença de escoria vitrificada aderida.

Na Figura 20 é mostrado o comportamento geral dessa composição. Considerando que todos os ensaios possuem aproximadamente o mesmo processo foi tirada a média e o desvio padrão e exibidos no gráfico.

Figura 20 – Composição mineralógica média com desvios padrão da composição A.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Neste gráfico é visível a grande variância inerte ao concreto, mas apesar dela pode-se perceber que as fases almandina e moissanita mostram pouca variação enquanto a fase gehlenita aumenta em direção à extremidade do corpo de prova.

6.7.2 Composição SB.

Esta composição foi uma das que obtiveram o melhor desempenho durante os ensaios finger-test, tendo sido usada nos ensaios 4, 5 e 6. Os resultados dessa amostra estão na Tabela 8.

Tabela 8- Análise mineralógica quantitativa da composição SB.

Região	Ensaio	Corundum %	Gehlenita %	Moissanita %	Almandina %	Mulita %	Baddeleyta %
Borda livre	4	55,2	0,0	17,8	2,1	22,9	2,0
	5	56,4	0,0	21,6	1,8	17,9	2,3
	6	55,5	0,0	20,2	2,2	19,7	2,4
Escória	4	48,2	0,9	17,1	1,8	30,3	1,6
	5	51,1	7,0	17,1	2,3	20,9	1,6
	6	48,9	4,0	18,9	1,9	24,4	1,9
Interface	4	49,2	2,5	20,9	2,4	23,3	1,8
	5	42,6	9,2	18,4	2,6	25,7	1,5
	6	47,9	12,8	19,0	2,5	16,4	1,4
Metal	4	42,4	19,6	19,3	2,8	15,3	0,7
	5	41,5	23,1	13,6	2,1	18,6	1,1
	6	40,8	28,5	14,9	2,2	12,8	0,7

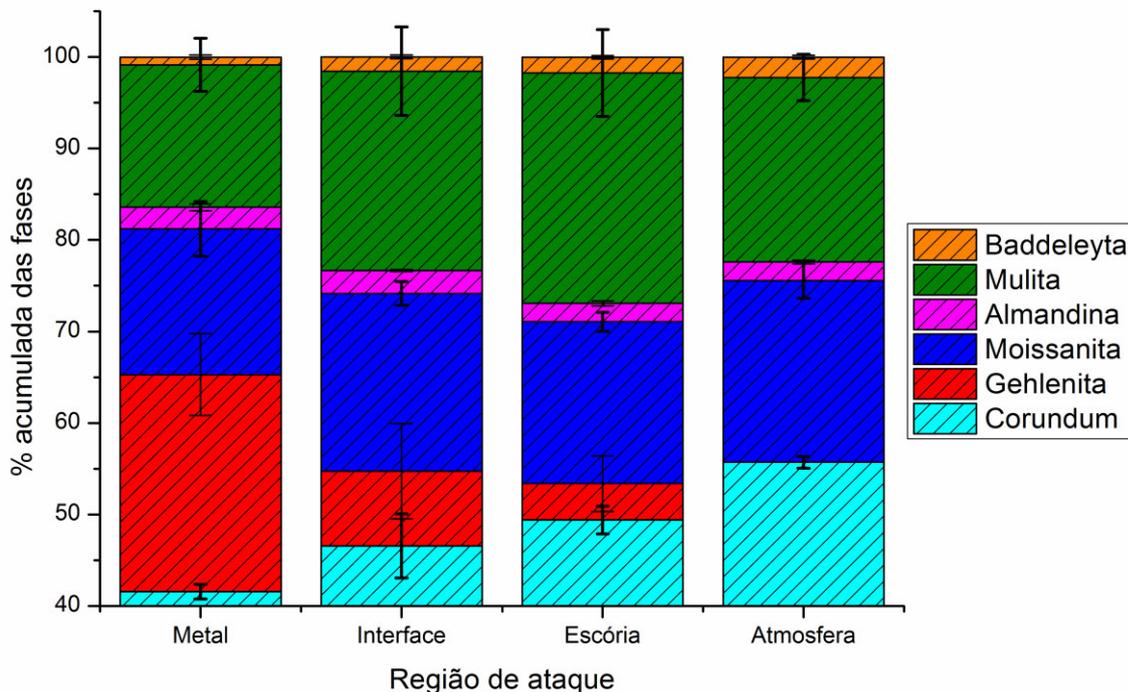
Fonte: Elaborado pelo autor.

Nesta composição temos presente também a fase baddeleyta que só foi encontrada por difratometria de raios X nessa amostra. Quando comparado com os dados do fabricante, a quantidade de corundum parece ser inferior à indicada com 55% em vez de 63%, talvez por ter reagido com a sílica já que se somar a quantia faltante com o teor esperado da sílica se obtém um valor muito próximo ao de mulita identificada. A quantia de moissanita está aproximadamente correta. O que causa alarme é o teor de carbono livre, que deveria ser de 5% mas não foi encontrado seja devido às limitações da técnica ou devido a sua perda mesmo em uma atmosfera supostamente inerte.

Por esta tabela é possível perceber que a medida que o teor de gehlenita aumenta, as frações de corundum e mulita diminuem proporcionalmente, seja na região atacada pela escória como nas regiões atacadas por metal e a interface. Porém é importante lembrar que a corrosão desse corpo de prova no ensaio 6 ocorreu de forma consideravelmente desigual ao longo de seu diâmetro.

A mesma análise generalizada que foi feita para a composição A também foi feita para esses corpos de prova e está exibida na Figura 21.

Figura 21 - Composição mineralógica média com desvios padrão da composição SB.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Nesse gráfico é possível notar o mesmo comportamento demonstrado pela composição A, mas vale ressaltar que a variância exibida foi consideravelmente menor. Outro ponto que chama a atenção é que o teor de mulita aparentemente aumenta entre as borda livre e a região da escória, mas não foi encontrada outra explicação lógica para essa ocorrência além da heterogeneidade característica de concretos como fator aleatório.

A principal diferença entre essa composição e a A é o comportamento da mulita quando exposta à interface entre o metal líquido e a escória. Neste corpo de prova tanto a quantidade de mulita como de corundum foram reduzidas de forma semelhante enquanto em A, apenas a mulita teve sua quantidade reduzida. Isso pode significar que a adição da baddeleyta interferiu no processo de corrosão. Possivelmente através do escoramento da mulita presente. O contrario, onde essa adição facilitaria a remoção do corundum também é possível, mas improvável já que isso afetaria negativamente o desempenho geral do refratário e não é o que se observa, sendo esta uma das composições com melhor desempenho.

6.7.3 Composição SC.

Esta composição mostrou desempenho limitado nos ensaios finger-test. A princípio, dos dois corpos de prova ensaiados, nenhum deles rompeu visivelmente porém em ambos os casos, eles parecem estar mais curtos que os outros corpos de prova do mesmo ensaio, sugerindo que a corrosão deles ocorreu de forma uniforme, mas com velocidade acelerada em relação aos outros. A composição destes corpos de prova está mostrada na Tabela 9.

Tabela 9 - Análise mineralógica quantitativa da composição SC.

Região	Ensaio	Corundum	Gehlenita	Moissanita	Almandina	Mulita
Borda livre	1	65,0	0,0	17,7	2,5	14,8
	3	68,3	0,0	18,7	2,1	10,9
Escória	1	67,2	2,4	18,9	3,0	8,5
	3	64,1	7,1	17,9	2,1	8,9
Interface	1	68,0	3,3	14,7	2,9	11,0
	3	68,7	8,5	16,3	2,6	3,9
Metal	1	64,1	8,6	18,7	6,7	1,9
	3	67,6	14,5	14,4	2,1	1,4

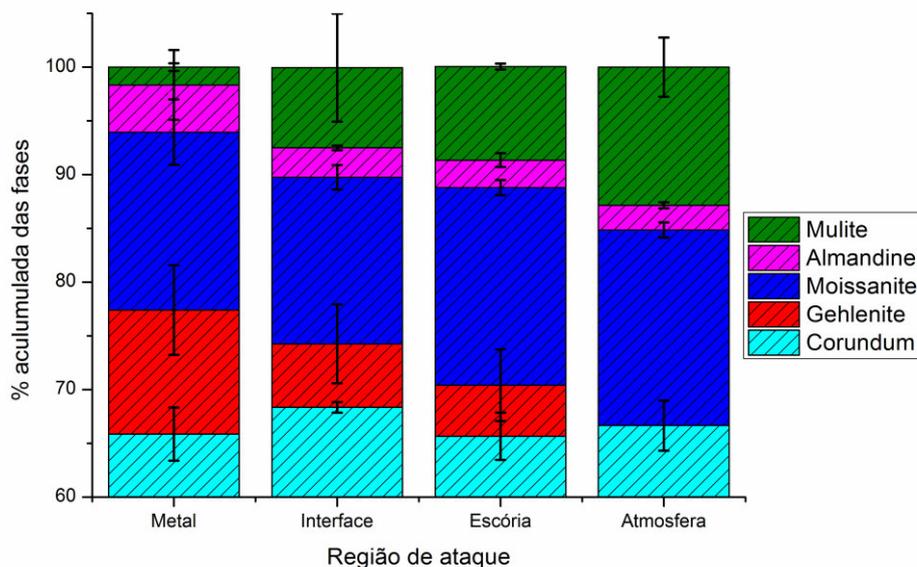
Fonte: Elaborado pelo autor

Em comparação com as informações do fabricante a quantidade de moissanita está de acordo com o esperado e a quantidade de corundum parece inferior ao indicado de forma similar ao da composição SB. Não foi identificada a presença de carbono livre.

Nessa composição se percebe vários comportamentos peculiares. O primeiro destes é que o teor de corundum permanece aproximadamente o mesmo em todas as regiões de ataque, mas a moissanita, que era mantida aproximadamente constante nos outros corpos de prova, parece ser reduzida na interface embora a dispersão dos dados dificultem uma conclusão definitiva. Outra peculiaridade é um teor de gehlenita bem menor que as outras composições, de 20~50% na região de metal para um máximo de 14,5%.

Com essas peculiaridades parece ter sentido a teoria de que os corpos de prova dos dois ensaios romperam, mas as medidas da interface e principalmente da mulita na região de metal sugerem regiões distintas, mas com comportamento similar. Um gráfico com as informações sumarizadas está exibido na Figura 22.

Figura 22 - Composição mineralógica média com desvios padrão da composição SC.



Fonte: Elaborado pelo autor.

6.7.4 Composição SD.

Essa composição pode ser considerada uma das com pior desempenho, aliando corrosão irregular com uma redução diametral elevada. Apesar dela não ter rompido no único ensaio em que foi utilizada, visualmente percebe-se cavidades que poderiam levar ao rompimento a qualquer momento. Os dados das fases presentes estão mostrados na Tabela 10.

Tabela 10 - Análise mineralógica quantitativa da composição SD.

Ensaio	Região	Corundum	Gehlenita	Moissanita	Almandina	Mulita
1	Borda livre	61,4	0,0	14,2	1,8	22,6
	Escória	69,7	3,2	16,7	2,7	7,6
	Interface	66,2	7,4	17,1	6,0	3,3
	Metal	58,9	12,1	16,8	12,2	0,0

Fonte: Elaborado pelo autor.

Devido à variância dos dados das amostras anteriores fica difícil dizer se esta amostra segue os dados fornecidos pelo fabricante em relação à quantidade de corundum, fica difícil dizer até mesmo se há diferença significativa entre sua quantia entre as regiões analisadas. O mesmo pode ser dito da moissanita embora os valores medidos estejam abaixo do indicado na FDT.

A quantidade de mulita na borda livre excede qualquer estimativa baseada no teor de sílica, mas mais alarmante é sua queda súbita na região de escória até não ser mais encontrada na região de metal.

Igualmente alarmante é o aumento do teor de almandina indicando que ela está sendo formada in situ. Isso ou todas as outras fases estão sendo reduzidas igualmente, o que não é razoável considerando o comportamento da mulita.

6.7.5 Composição CE.

Esta composição, junto com a SB, pode ser considerada a de melhor desempenho, desconsiderando a composição de referência. Porém, além dos resultados em termos de redução de diâmetro, essa amostra mostra um comportamento inconstante, com forma irregular no ensaio 3 e rompendo no ensaio 5, e perfis de corrosão distintos entre os ensaios 2 e 4 com a formação de uma ponta estreita no ultimo enquanto manteve um formato relativamente cilíndrico no primeiro. A composição da borda livre está mostrada na Tabela 11 enquanto os dados das outras regiões estão na Tabela 12.

Tabela 11 - Análise mineralógica quantitativa da composição CE na borda livre.

Região	Ensaio	Corundum	Moissanita	Almandina	Mulita
Atmosfera	2	73,9	21,6	2,6	2,6
	3	74,5	20,2	1,7	3,6
	4	77,9	20,2	1,1	0,8
	5	79,8	17,9	1,5	0,9

Fonte: Elaborado pelo autor.

Essa composição segue as informações do fabricante, a diferença que aparece é dentro do esperado com corundum um pouco (1~5%) acima e moissanita abaixo do valor indicado.

Tabela 12 - Análise mineralógica quantitativa da composição CE na região imersa.

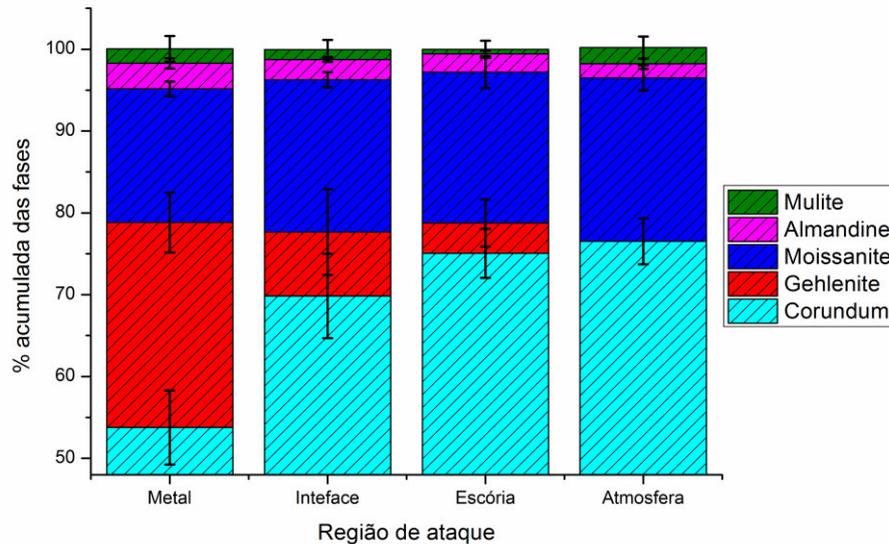
Região	Ensaio	Corundum	Gehlenita	Moissanita	Almandina	Mulita
Escória	2	72,1	7,8	17,4	2,7	0,0
	3	74,3	3,6	20,2	1,9	0,0
	4	74,6	1,4	19,9	2,0	2,1
	5	79,2	2,1	16,2	2,4	0,0
Interface	2	62,7	15,1	17,3	2,4	2,5
	3	74,0	4,3	19,5	2,2	0,0
	4	73,2	3,7	18,7	2,4	1,9
	5	69,5	8,1	19,0	2,9	0,4
Metal	2	54,9	24,6	16,7	4,0	0,0
	3	50,6	25,8	17,4	2,6	3,7
	4	49,9	29,4	15,7	2,8	2,2
	5	59,7	20,5	15,5	3,1	1,2

Fonte: Elaborado pelo autor.

Algo que diferencia essa amostra das outras até aqui é o baixo teor de mulita, em muitos casos não foi identificar a presença dessa fase nos difratogramas dessa composição, a causa para isso é devido às composições anteriores terem por agente ligante a sílica coloidal enquanto este e as próximas amostras serem concretos refratários de ultra baixo teor de cimento.

Apesar disso, a corrosão destes corpos de prova, pelo menos em termos de fases presentes, ocorreu de forma homogênea com corundum e moissanita diminuindo em proporção com o aumento da gehlenita. A visão geral dessa composição está exibida na Figura 23.

Figura 23 - Composição mineralógica média com desvios padrão da composição CE.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Percebe-se pelo gráfico geral que a mulita diminui entre a borda livre e a região de escória, mas parece se recuperar em direção a região de metal, porém essas variações estão dentro da margem de erro e dificilmente tem significado.

6.7.6 Composição CF.

Juntamente com a amostra SD, essa é uma das composições com o pior desempenho, embora com a da região de metal faltante e tendo sido usada em apenas um ensaio é difícil dizer que mostrou um resultado inferior. A Tabela 13 contém os resultados das fases dessa amostra, lembrando que a extremidade pontiaguda fez com que a obtenção de material suficiente para a análise da região de metal não fosse possível.

Tabela 13 - Análise mineralógica quantitativa da composição CF.

Ensaio	Região	Corundum	Gehlenita	Moissanita	Almandina	Mulita
2	Borda livre	66,4	0,0	28,4	0,8	4,4
	Escória	61,3	8,9	23,5	2,6	3,7
	Interface	45,4	26	22,4	5,5	0,6
	Metal	-	-	-	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor.

Essa composição, apesar de possuir sistemas de ligação diferente, se comporta de forma similar a SD, embora seja difícil dizer se o aumento do teor de almandina é significativo em relação à dispersão dos dados vistos até agora.

Em relação às informações do fabricante nota-se uma quantidade acima do esperado de moissanita com cerca de 10% a mais. Apesar disso o teor de corundum está dentro do esperado e, supondo que a mulita é formada a partir da sílica, sua quantidade é dentro do esperado.

6.7.7 Composição CG.

Esta composição é diferente das anteriores no sentido de que, enquanto as amostras prévias são indicadas para aplicação por shotcrete, esta foi desenvolvida para aplicação por vertimento. Talvez por causa disso, uma diferença percebida pela análise visual é que, enquanto as outras composições foram atacadas primariamente na interface e na região de metal, este corpo de prova exibiu corrosão mais intensa na interface e na região de escória. Os dados dessa amostra estão na Tabela 14.

Tabela 14 - Análise mineralógica quantitativa da composição CG.

Ensaio	Região	Corundum	Gehlenita	Moissanita	Almandina	Mulita
6	Borda livre	74,2	0,0	20,7	2,1	3,0
	Escória	67,8	6,4	20,7	2,2	2,8
	Interface	68,6	11,4	17,0	3,0	0,0
	Metal	54,7	23,8	18,0	2,7	0,7

Fonte: Elaborado pelo autor

Apesar da quantidade limitada de dados, que faz com que diferenças pequenas (3%) nas quantias das fases sejam de significado duvidoso, este corpo de prova exibe que, apesar de visualmente ter resistido bem ao metal, a composição dessa região foi transformada com parte do corundum sendo substituído por gehlenita enquanto as outras fases foram aproximadamente iguais. A composição possui mais corundum e menos moissanita que na FDT com 7% de diferença ambos.

6.8 Massa específica aparente e porosidade aparente (MEA-PA).

Considerando que o foco desse trabalho envolve composições adequadas a shotcreting e as amostras testadas até agora foram moldadas por vertimento, a massa específica e porosidade só tem significado quando comparada entre os dois métodos e as informações do fabricante, assim a Tabela 15 mostra a comparação entre as amostras CE e CF, que foram as únicas com material projetado obtido.

Tabela 15 - Resultados de MEA/PA das amostras CE e CF.

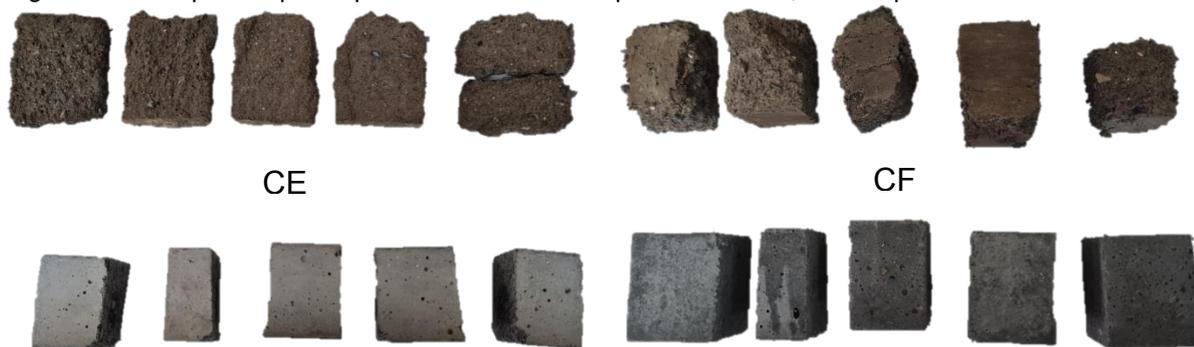
Composição	CE			CF				
	Preparo	FDT	Vertido	Projetado	FDT	Vertido	Projetado	
Massa específica aparente (g/cm ³)	2,99	2,99	+0,011	2,69	+0,074	2,72	2,77 +- 0,013	2,81 +-0,057
Porosidade aparente (%)	-	14,04	+0,028	19,23	+0,007	24,00	12,00 +- 0,006	18,40 +-0,016

Fonte: Elaborado pelo autor

Fica claro que para a composição CE, a massa específica medida é igual à indicada pelo fabricante, porém, o resultado das amostras vertidas são numericamente iguais. A amostra projetada teve massa específica inferior e maior porosidade que a amostra vertida, o que é normalmente esperado devido as diferentes formas de aplicação. Já a amostra CF mostra comportamento contrario em relação à massa específica, com o corpo de prova projetada obtendo um valor maior que o vertido com esta sendo maior que a indicada pelo fabricante embora os três valores sejam próximos. Já a porosidade aparente do corpo de prova CF mostra os resultados esperados, com um aumento do corpo de prova vertido para aquele projetado, mas ambas abaixo do indicado pelo fabricante.

Durante a preparação dos corpos de prova para essa análise ficou claro que não seria possível fazer ensaio de finger test com as amostras projetadas já que este precisa de corpos de prova cilíndricos com 20 mm de diâmetro, mas não foi possível sequer obter os corpos de prova prismáticos de 40 mm sem os corpos de prova romperem irregularmente. Para evidenciar esta situação então na Figura 24 os corpos de prova retirados para MEA-PA, preparados por vertimento e projeção, e cortados na mesma máquina.

Figura 24 – Corpos de prova para MEA-PA: Acima por “shotcrete”; Abaixo por vertimento.



Fonte: Elaborado pelo autor

Por causa disso os corpos de prova escolhidos para análise por MEV e microdifração foram os dos ensaios 5 e 6 mas com a composição A do 5º ensaio substituída pelo corpo de prova CF do 2º ensaio.

6.9 Microscopia Eletrônica de Varredura.

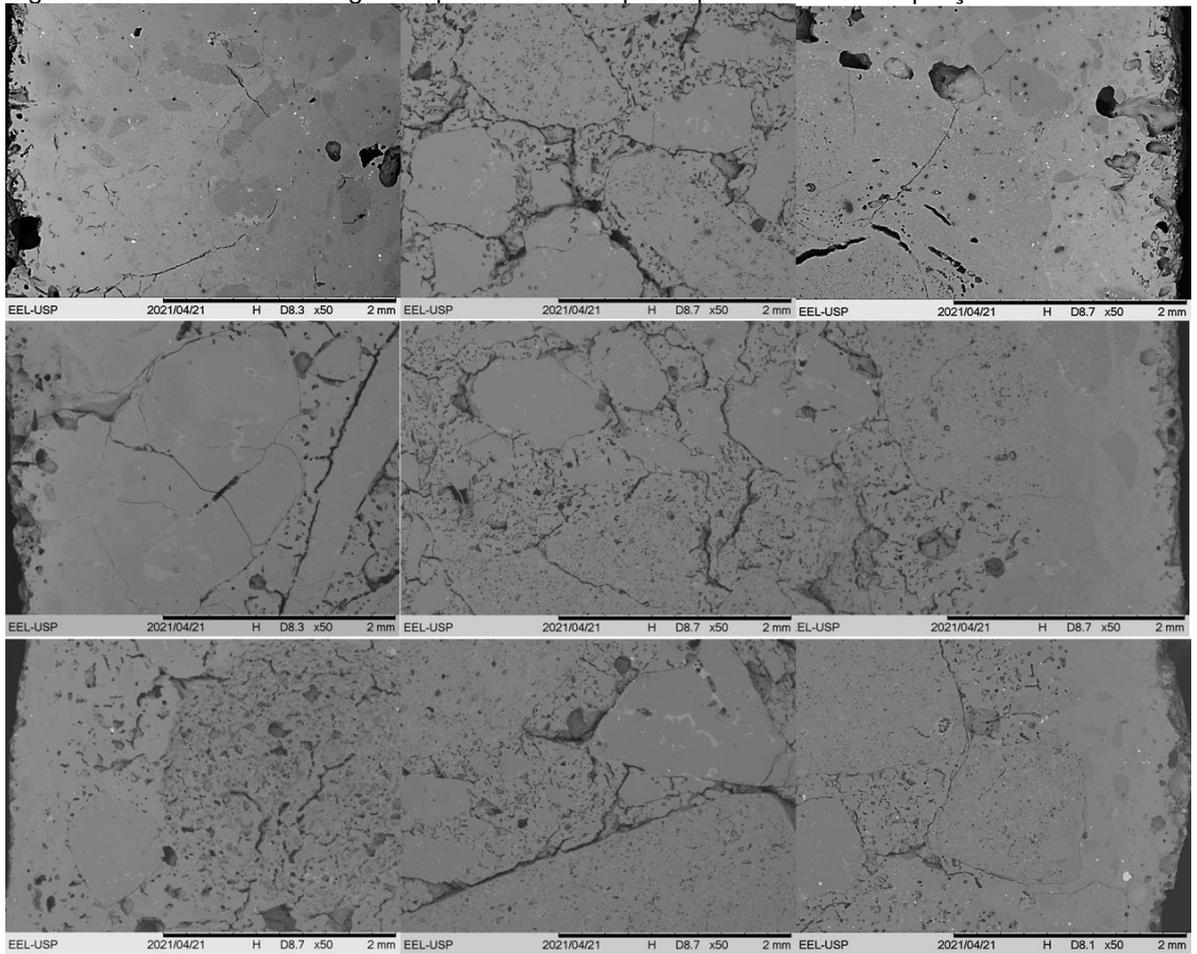
6.9.1 Corpo de prova 6A.

A composição A mostrou desempenho constante durante os fingertest, por isso, e para diversificar os resultados, foi analisada por MEV e microdifração apenas o corpo de prova 6A. Na Figura 25 é mostrado um mosaico composto por imagens das regiões principais do corpo de prova, as regiões das bordas laterais, arbitrariamente designadas direita e esquerda, e a região central, começando com a região de metal na região superior da figura, passando pela interface e chegando à região de escória na região inferior da figura.

Neste quadro, começando pela região central, é possível observar a presença de agregados sinterizados e eletrofundidos, juntamente com uma matriz porosa. Esses agregados tem cerca de 1mm de diâmetro, embora a imagem inferior central indique a presença de agregados maiores. A mesma imagem demonstra que os agregados eletrofundidos possuem impurezas em seu interior, que também são visíveis nas outras imagens.

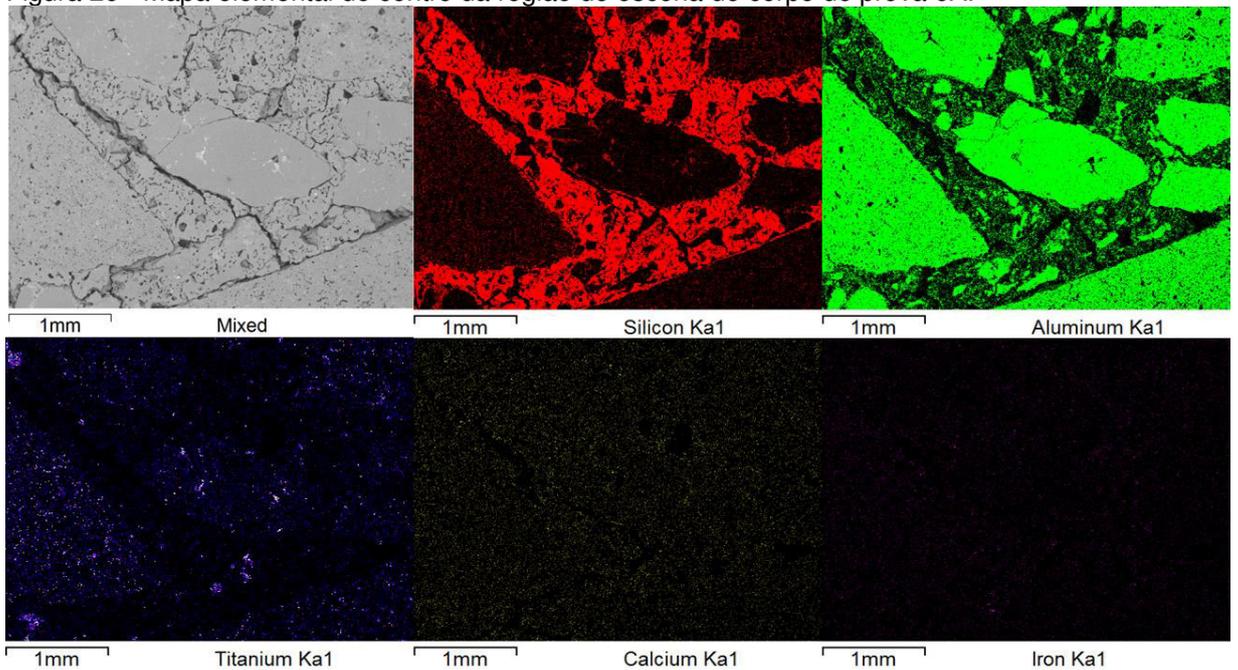
Para melhor visualizar a composição foi feito mapeamento elemental de algumas regiões de interesse do corpo de prova, na Figura 26 é mostrado o resultado do mapeamento do centro da amostra na região de escória.

Figura 25 – Quadro de micrografias por MEV do corpo de prova 6M com ampliação de 50x.



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 26 - Mapa elemental do centro da região de escória do corpo de prova 6A.



Fonte: Elaborado pelo autor

Onde fica claro que as impurezas, que seria de se esperar que tivessem cálcio ou ferro, são compostas de titânio misturado ao material do agregado. Também fica evidenciado que a matriz deste concreto praticamente não tem cálcio ficando indistinguível dos agregados na imagem que mostra a distribuição deste.

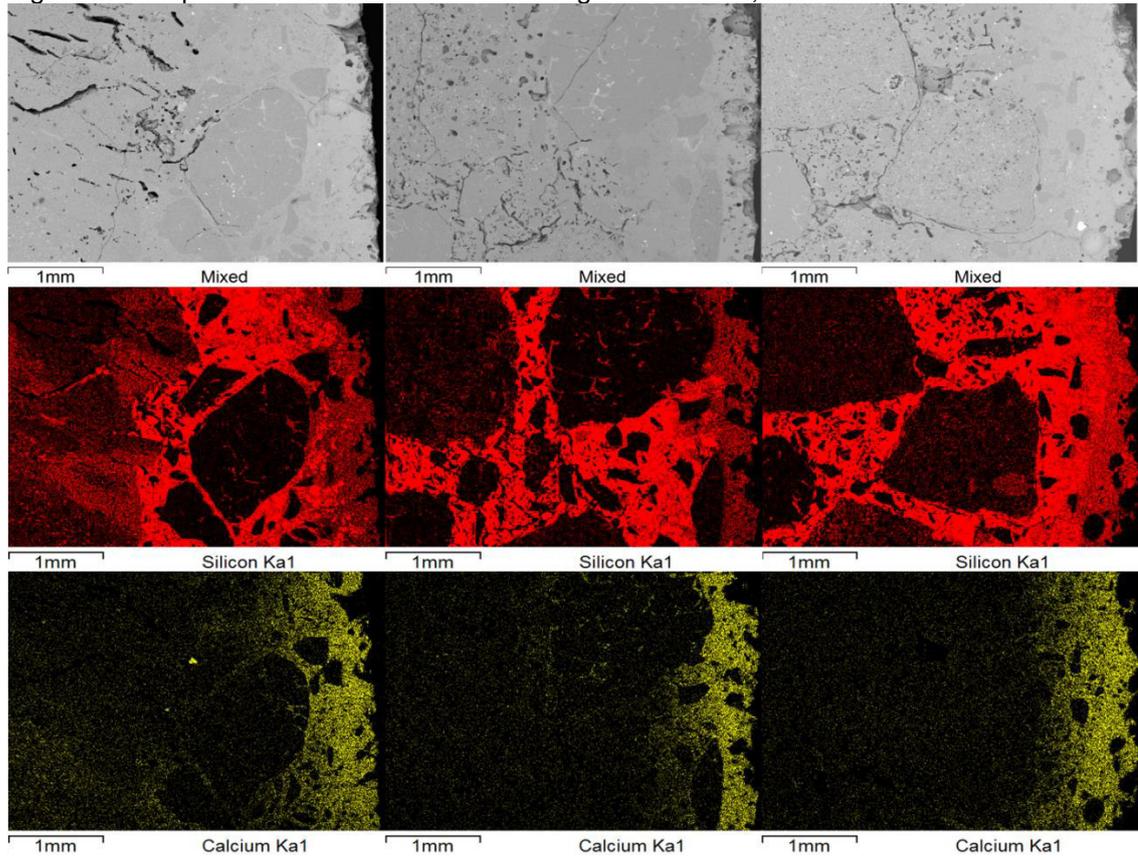
Considerando o baixo teor de cálcio na matriz dessa composição fica simples visualizar o processo de corrosão de acordo com a distribuição desse elemento na superfície do corpo de prova. O quadro exibido na Figura 27 contém essas distribuições juntamente com a de silício para facilitar a identificação dos agregados, mostrando o comportamento na região de metal, interface e região de escória da esquerda para a direita.

Nele se percebe que a corrosão ocorre principalmente de forma intergranular embora ocorra penetração da escória nos poros dos agregados. Também de vê que não parece ter mudança significativa no mecanismo de corrosão nas diferentes regiões do corpo de prova a não ser talvez a intensidade com que ela ocorre embora a diferença, se ela existe, seja difícil de perceber.

Quanto ao processo de corrosão, não são identificadas bandas de concentração de cálcio, o que indicaria a formação de fases intermediárias entre o refratário e o meio de ataque, pelo contrário, a concentração parece diminuir à medida que se move em direção ao interior do corpo de prova.

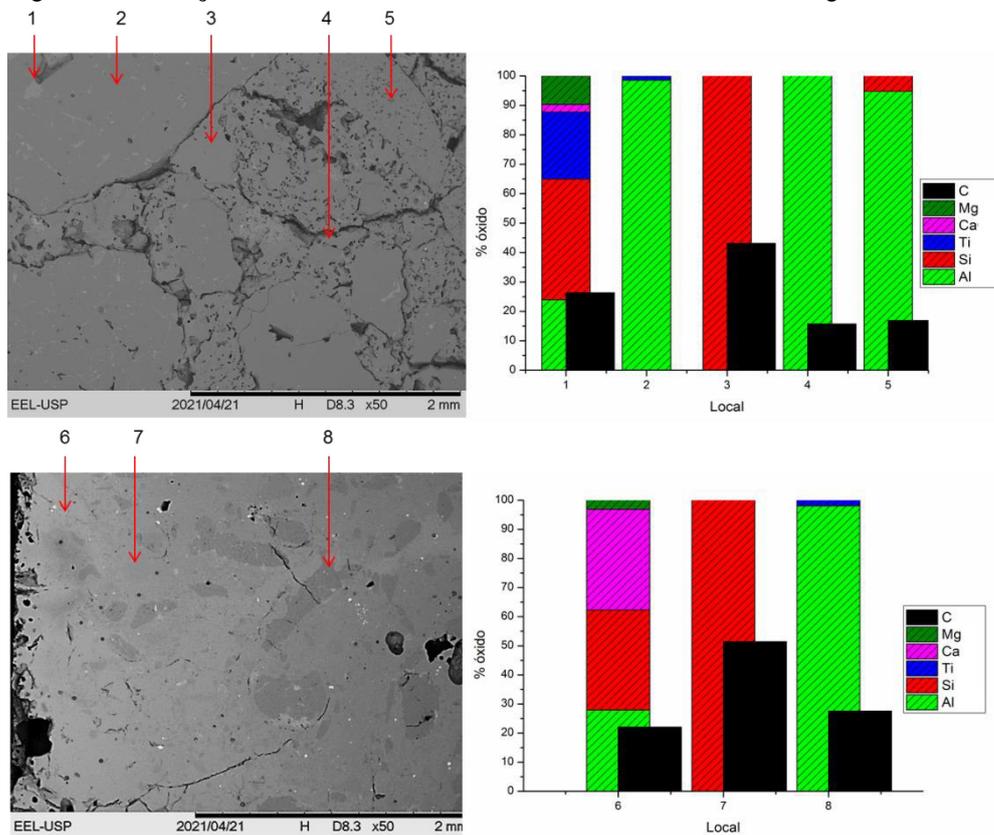
As Figuras 28 e 29 mostram a posição das medidas de EDS realizadas juntamente com seus valores ao lado, em termos de porcentagem de óxidos, normalizadas sem considerar o teor de carbono, que fluoresce, fazendo com que o valor medido seja acima do real, enquanto o valor deste é fornecido em uma barra sobreposta para comparação.

Figura 27 - Mapas elementais de Si e Ca nas regiões de metal, interface e escória de 6A.



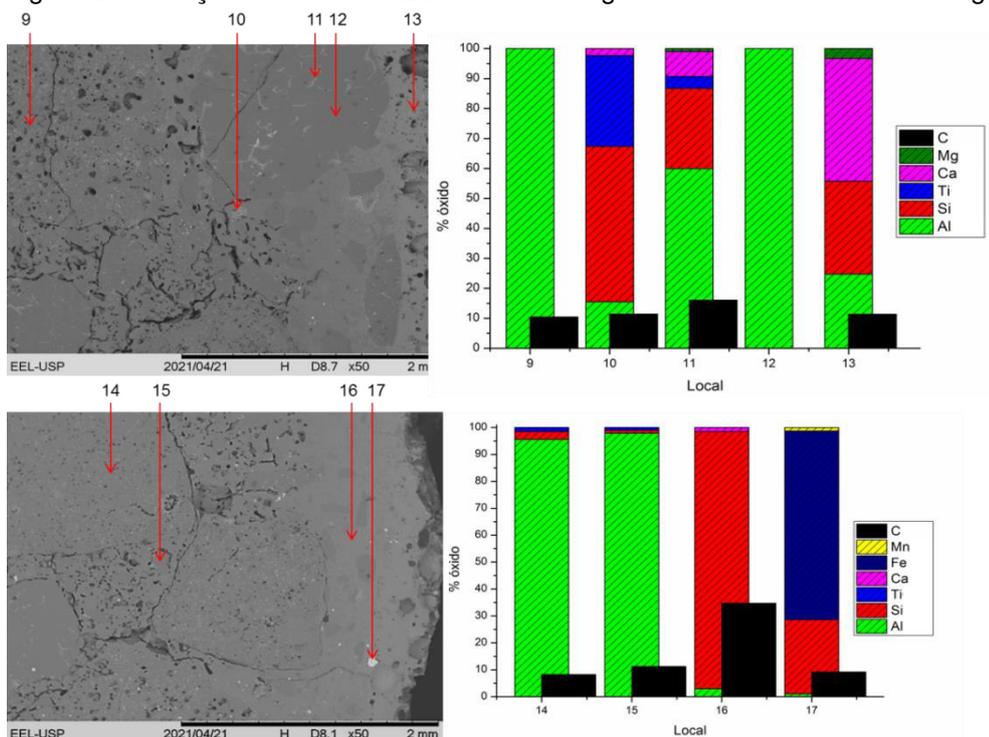
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 28 - Posição e valores de EDS de 6A no centro e lateral na região de metal.



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 29 - Posição e valores de EDS de 6A na região lateral da interface e na região de escória.



Fonte: Elaborado pelo autor

Nas imagens, os locais 2, 8 e 12 correspondem à agregados de alumina eletrofundidos enquanto 5, 9 e 14 são agregados sinterizados. Ambos agregados são compostos de alumina com traços de titânia, mas os agregados sinterizados possuem também um pouco de sílica em sua composição.

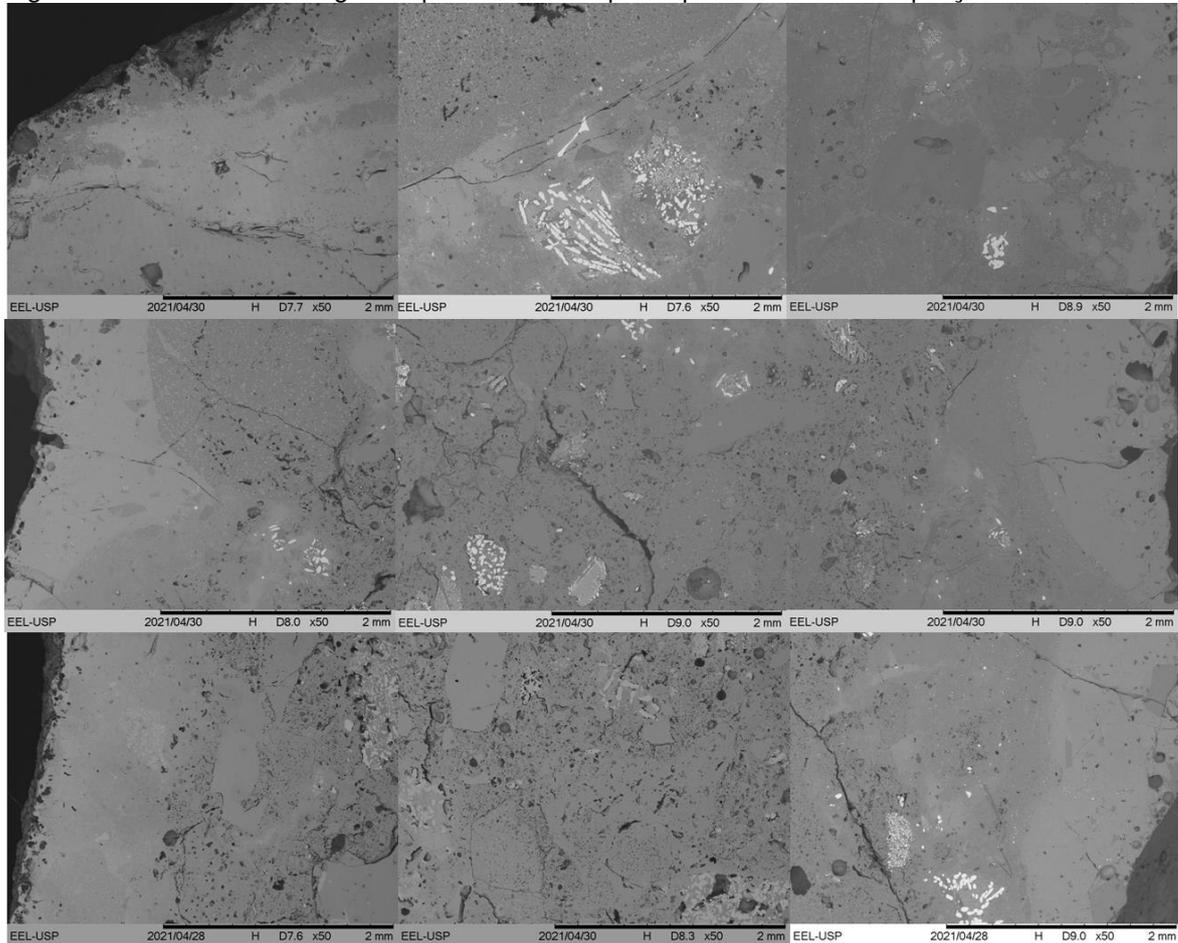
Os locais 3, 7 e 16 são agregados de carbetos de silício embora 16 parece incluir uma parte da região corroída pela escória, que é também mostrada nos locais 6 e 13. As impurezas dos agregados foram identificadas em 1 e 11 enquanto 4 e 15 pertencem a matriz do refratário. O ponto 10 tem composição similar a das impurezas, porém está localizado em uma região da matriz, possivelmente a pertencendo a um agregado já dissolvido. Mostra-se no ponto 17 uma inclusão de ferro.

Esses resultados são em sua maioria, os esperados de acordo com a natureza do refratário e o processo ao qual ele foi submetido. A principal discrepância entre esses valores e a quantificação de fases por difração de raios X é a ausência de uma quantidade significativa de sílica na matriz nas análises pontuais, já os mapas elementares confirmam a presença de sílica na matriz. Também é possível que a mulita detectada por difração seja presente nas impurezas dos agregados, porém sua quantidade parece ser excessiva se este for o caso.

6.9.2 Corpo de prova 5SB.

Essa composição foi a única a ter dois corpos de prova analisados em detalhe, principalmente por causa da forma final discrepante entre os dois finger-test, mas também chamou à atenção a presença de zircônia entre os elementos presentes na análise. A Figura 30 mostra, de forma similar o corpo de prova anterior, um quadro com imagens das regiões laterais e centrais das regiões de metal, interface e escória sucessivamente, de forma a simular o corpo de prova com a região de metal na parte superior.

Figura 30- Quadro de micrografias por MEV do corpo de prova 5SB com ampliação de 50x.



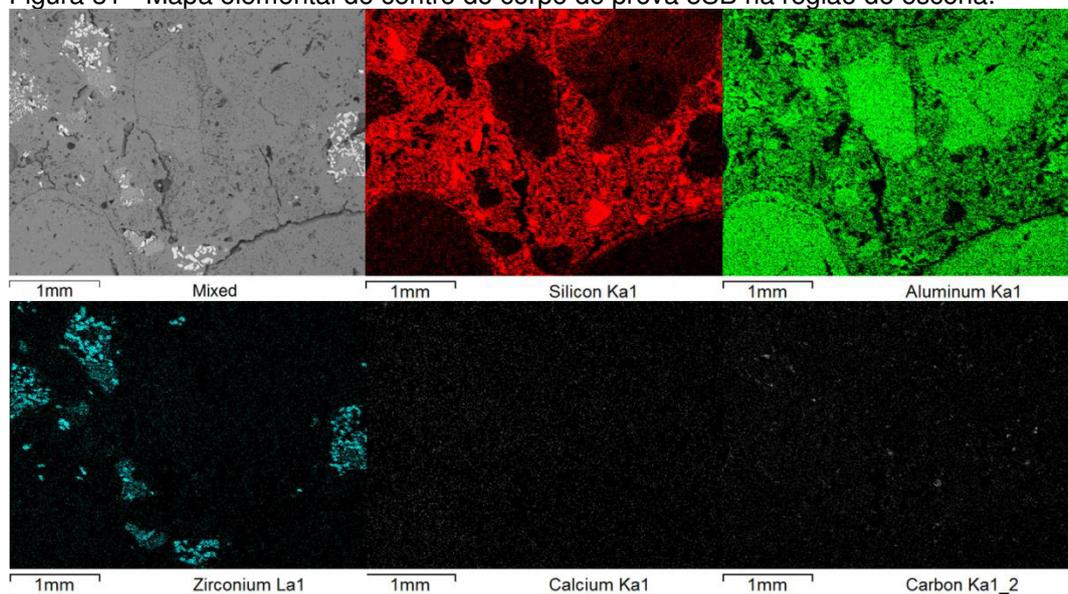
Fonte: Elaborado pelo autor

Uma das primeiras características que chamam a atenção, principalmente em comparação com o corpo de prova anterior, é a presença dessas bandas e pontos mais claros, que foram identificados como zircônia por EDS, eles aparecem em diferentes granulometrias em uma matriz de alumina formando um terceiro tipo de agregado, junto aos agregados de alumina e de carvão de silício.

Outro aspecto diferente é a dificuldade de distinguir entre os agregados, exceto o com zircônia, e a matriz, já que esta não possui a mesma porosidade exibida no corpo de prova anterior. Tal distinção, porém fica clara quando observado no mapeamento elemental da região central, mostrado na Figura 31. Este mapeamento também deixa clara a ausência aparente de cálcio ou carbono na matriz, sendo que, considerando que este refratário é ligado por sílica coloidal, a falta do primeiro é esperado, mas o segundo deveria estar presente visto que está indicado pelo fabricante que este material contém 5% de carbono.

Também é visto nessas imagens a presença de trincas, que também estão presentes no corpo de prova anterior, mas, em algumas regiões são de difícil visualização devido à interface contrastante entre os agregados e a matriz. Considerando que essas trincas aparecem também na região de escória e não foram preenchidas pela mesma, foi considerado que a origem dessas falhas é devida ao choque térmico durante o resfriamento do corpo de prova quando retirada do forno ao final do finger-test. Portanto sua presença não influencia a análise da microestrutura presente, mas alerta que mesmo o material que já passou por um processo de corrosão é susceptível à infiltração por essas trincas.

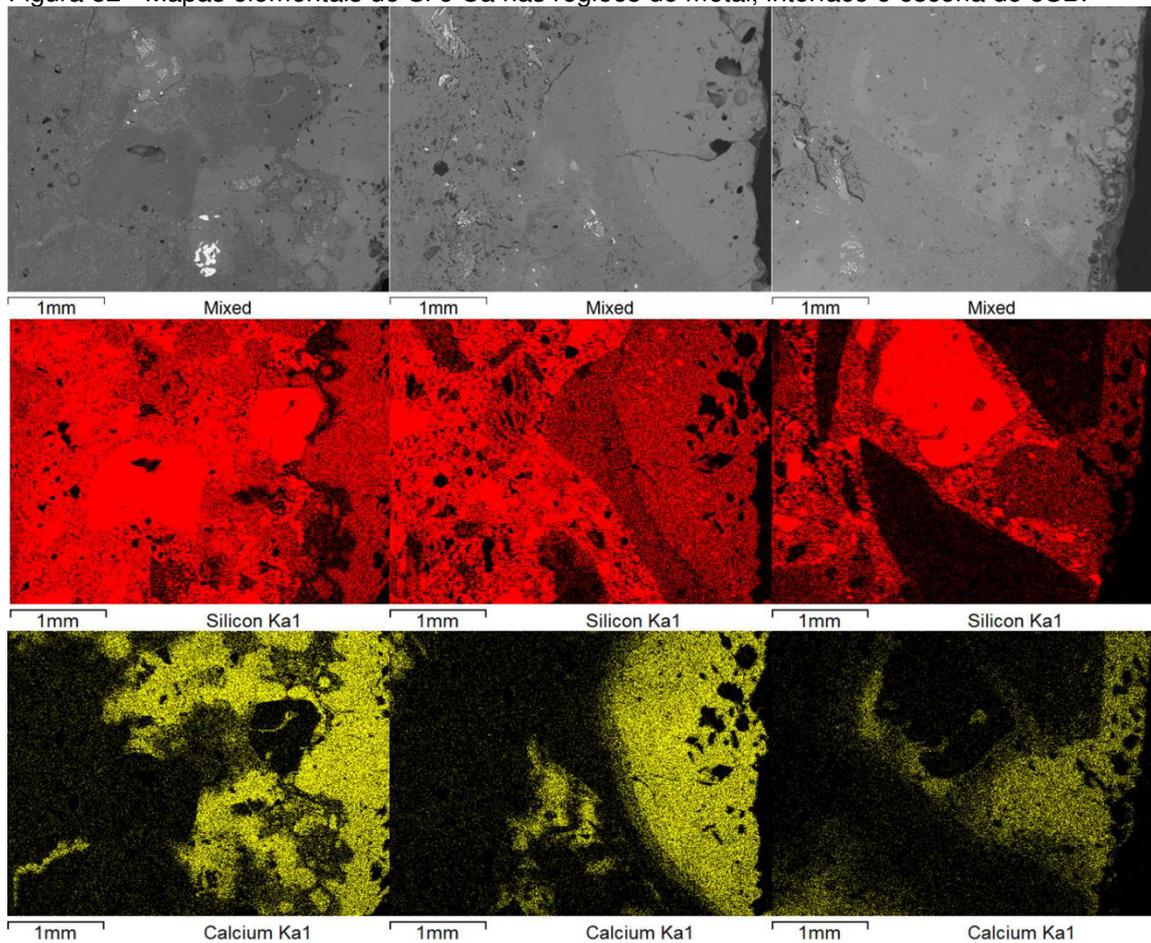
Figura 31 - Mapa elemental do centro do corpo de prova 5SB na região de escória.



Fonte: Elaborado pelo autor

Na Figura 32 é mostrado os mapas elementais das regiões de metal, interface e escória da esquerda para a direita, com a imagem por MEV seguida do mapa de silício, para facilitar a identificação dos agregados, e o de cálcio, enquanto a Figura 33 mostra análises pontuais de regiões equivalentes.

Figura 32 - Mapas elementais de Si e Ca nas regiões de metal, interface e escória de 5SB.

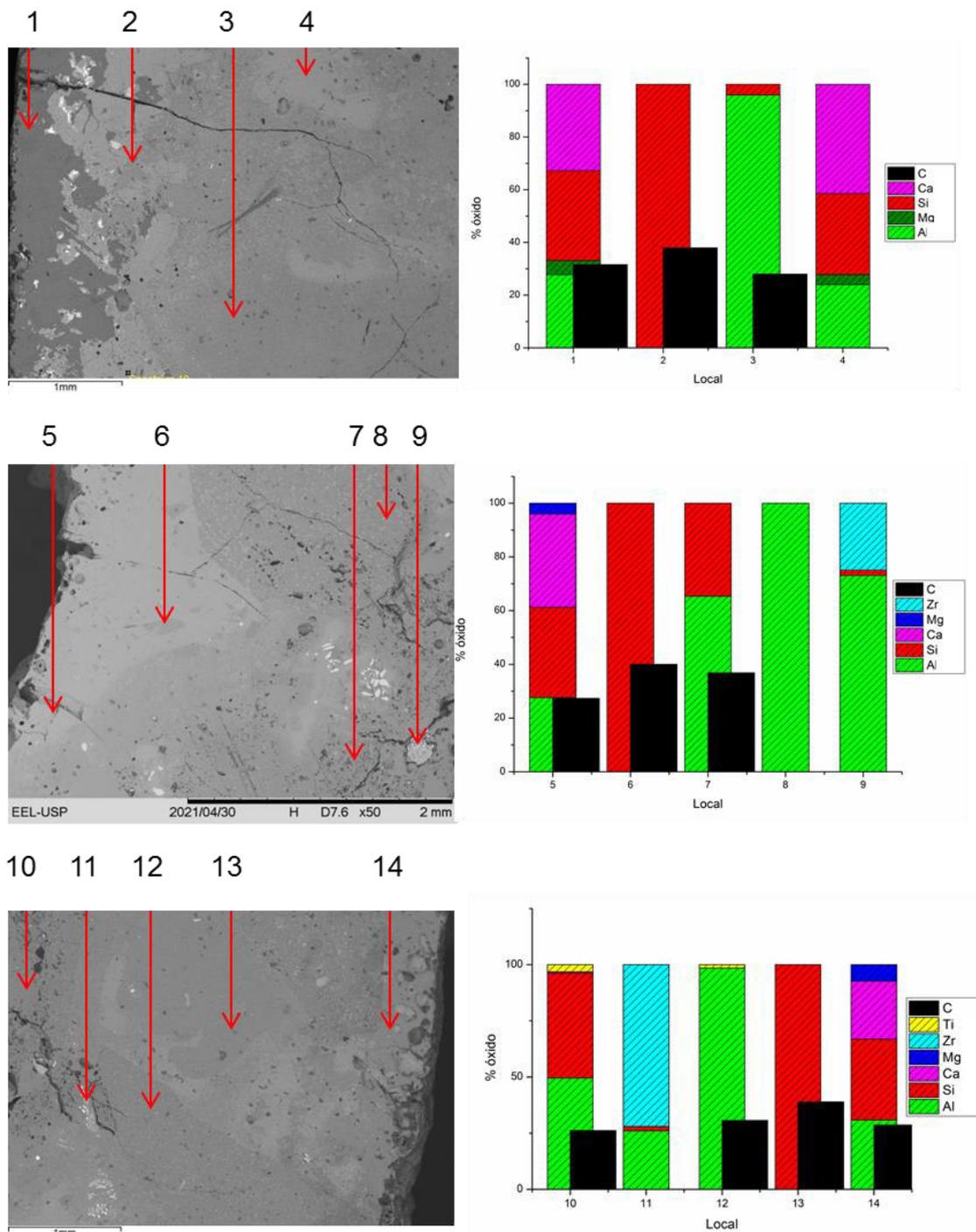


Fonte: Elaborado pelo autor

Além do mesmo comportamento observado no corpo de prova anterior, esse mapeamento deixa clara a presença de infiltrações de escória em direção ao centro do corpo de prova com a corrosão ocorrendo em regiões localizadas no interior do refratário além do ataque superficial, embora este também pareça alcançar uma região maior que o corpo de prova anterior.

Outro fato mostrado nesses mapas que não ficou visível previamente é a presença de agregados grosseiros de carboxeto de silício, que contribuíram para limitar a corrosão, embora de forma irregular devido a sua distribuição.

Figura 33 - Posição e valores de EDS de 5SB na lateral da região de metal, interface e escória.



Fonte: Elaborado pelo autor

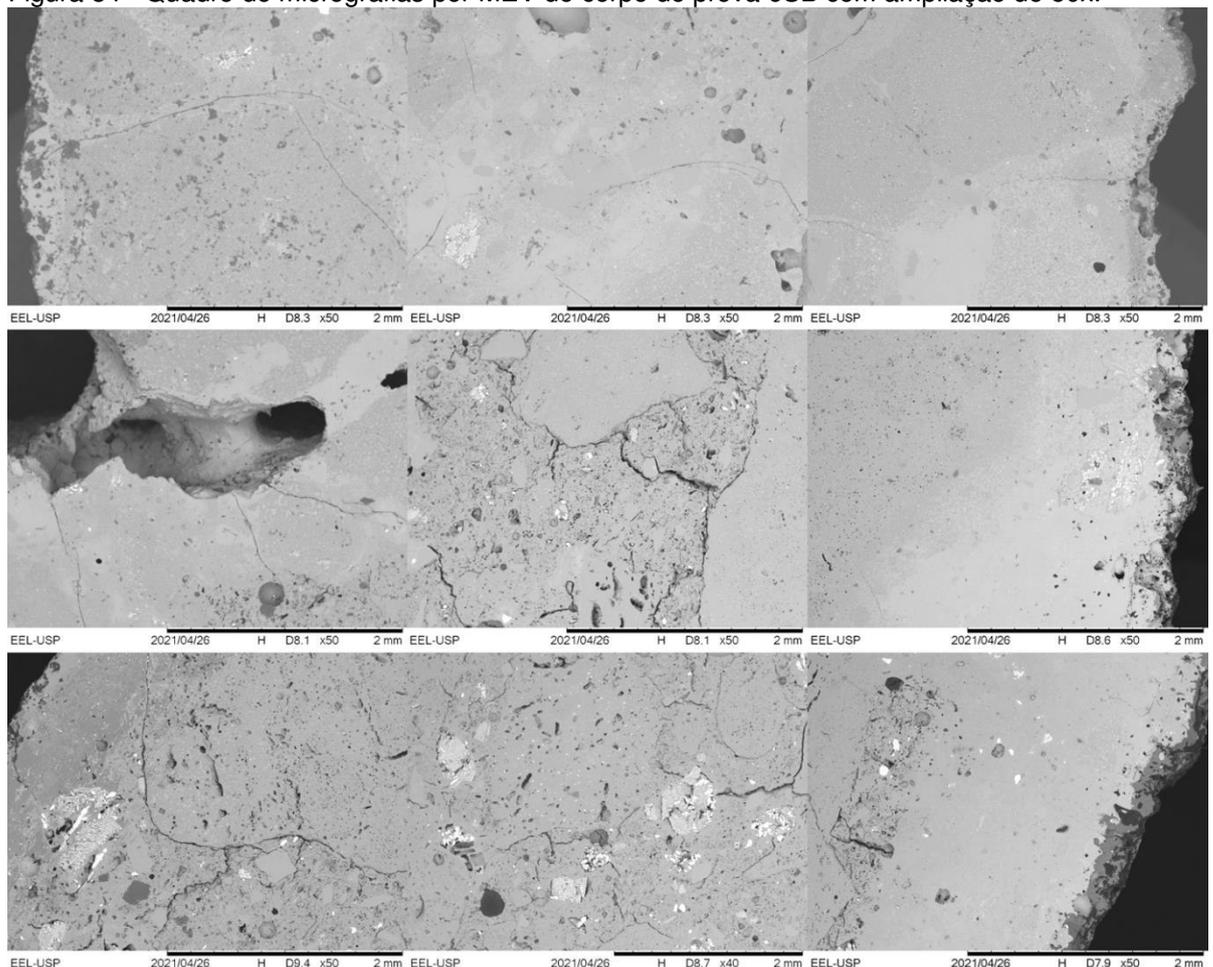
Das análises pontuais, desde que é difícil identificar nas imagens de MEV onde estão os agregados, os locais foram classificados principalmente considerando sua composição, com 3, 8 e 12 pertencendo aos agregados de alumina. Os locais 1, 5 e 14 pertencem a região afetada pela escoria, juntamente com 4 que contem uma infiltração da mesma. As posições 2, 6 e 13 parecem ser agregados de carbetos de silício enquanto 7 e 10 provavelmente correspondem a

matriz do refratário. Nos pontos 9 e 11 é mostrada a composição da zircônia, é possível que esta seja pura, tendo alumina e sílica nas medidas devido ao EDS pontual ser influenciado pelas regiões adjacentes.

6.9.3 Corpo de prova 6SB.

Este corpo de prova pertence à mesma composição do anterior, mas após o finger-test mostrou resultado distinto. Enquanto no ensaio 5 o corpo de prova após o ensaio exibiu uma forma de empescoçamento uniforme, após o 6º ensaio ele assumiu uma forma irregular com estreitamento concentrado em um dos lados e a região de metal aparentemente deslocada. A Figura 34 contém um quadro com as diferentes regiões do corpo de prova da mesma forma que as composições anteriores.

Figura 34 - Quadro de micrografias por MEV do corpo de prova 6SB com ampliação de 50x.

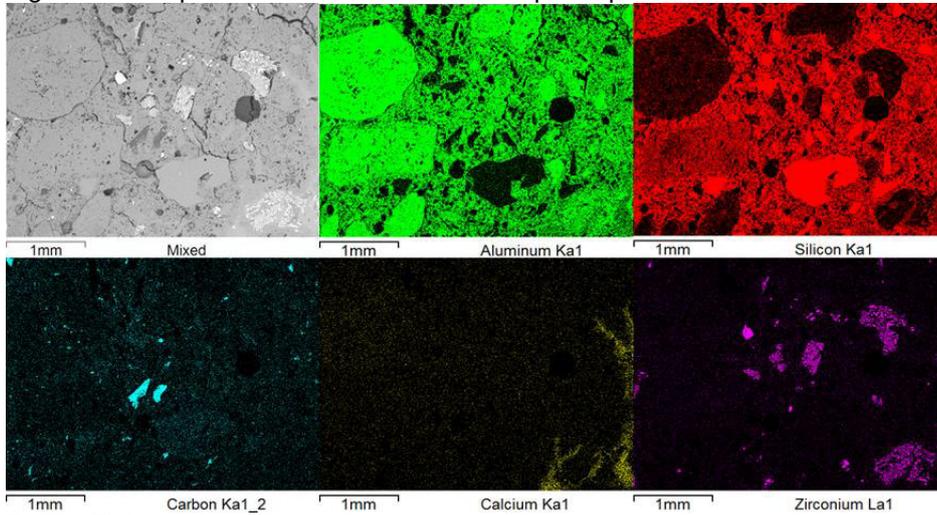


Fonte: Elaborado pelo autor

Nesse quadro, a principal diferença em relação ao corpo de prova anterior é a presença da cavidade mostrada na lateral esquerda da interface, surgida supostamente por uma infiltração da escoria entre agregados grosseiros, tais quais os vistos na região central dessa mesma área. Essa infiltração é também ocorre pela outra lateral, aparecendo nos mapas elementais da Figura 35, tirada da região central da interface.

Percebe-se também que o centro da região de metal é semelhante a suas regiões laterais indicando já foi permeada pelo meio apesar de possuir poros não preenchidos.

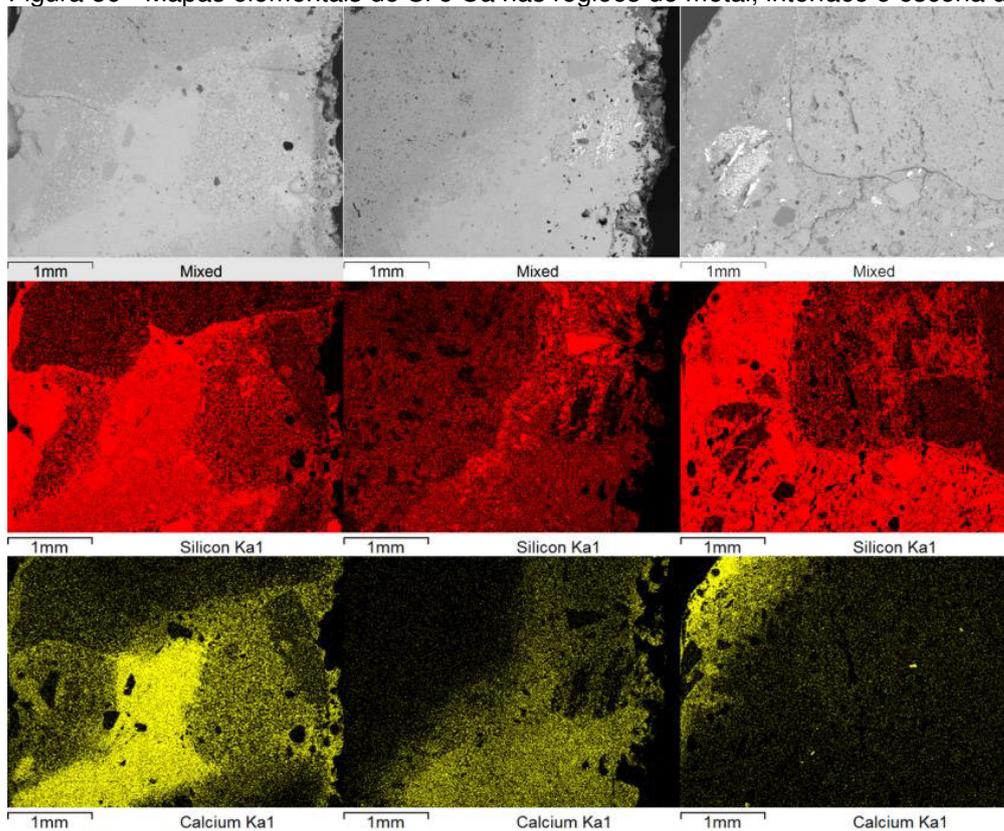
Figura 35 - Mapa elemental do centro do corpo de prova 6SB na interface.



Fonte: Elaborado pelo autor

Neste mapa, além da infiltração mostrada pelo teor de cálcio, aparecem também flocos de carbono, que não foram encontrados no corpo de prova anterior. Além dessa diferença, a microestrutura dessa região mostra-se similar à do corpo de prova anterior, o que também ocorre nos mapas elementais das regiões laterais mostrados na Figura 36.

Figura 36 - Mapas elementais de Si e Ca nas regiões de metal, interface e escória de 6SB.



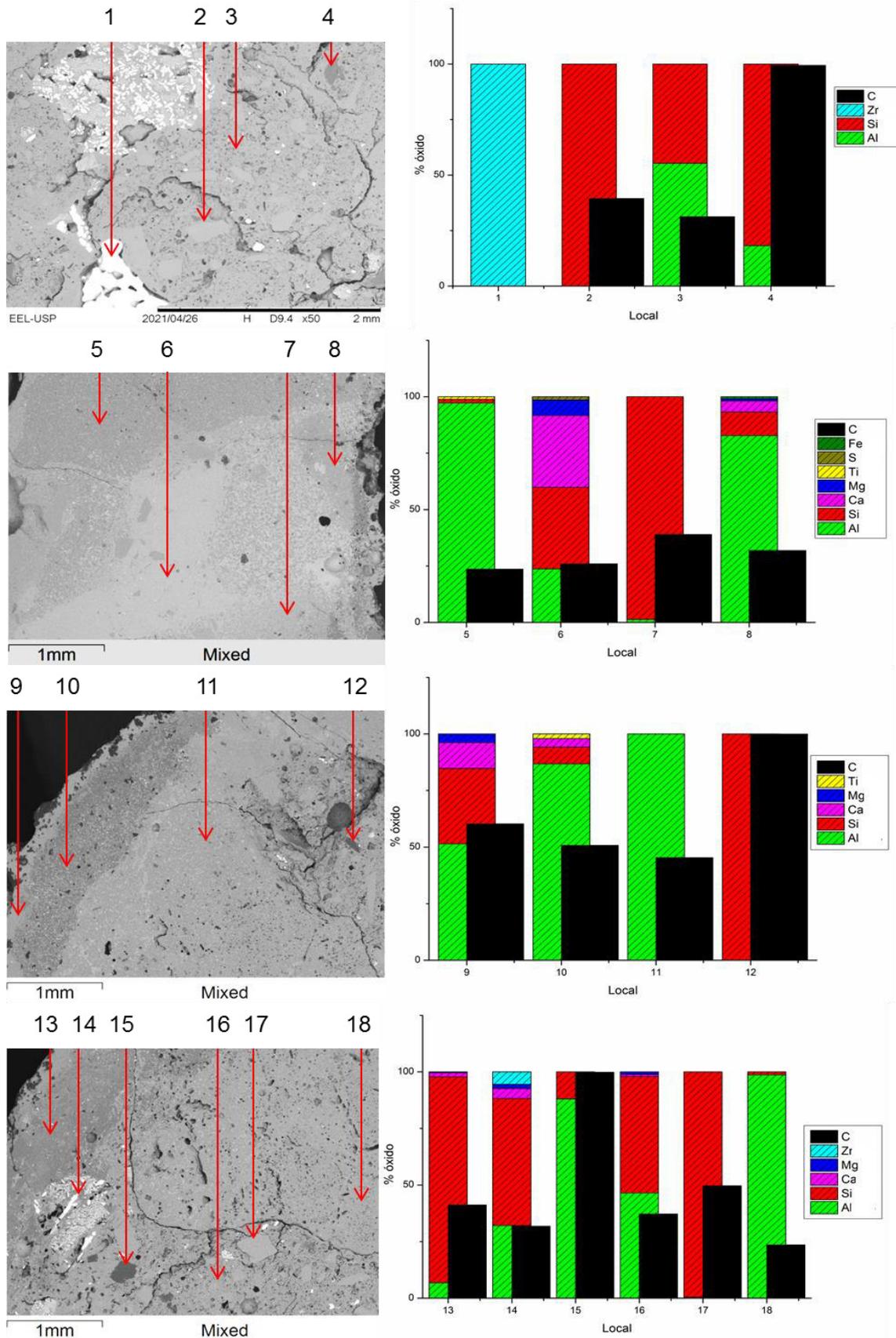
Fonte: Elaborado pelo autor

Na Figura 37 estão a posição e composição de alguns pontos localizados no centro da região de escória, e nas laterais das regiões de metal, interface e escória, sucessivamente.

Dos locais presentes na análise por EDS, 4, 12 e 15 são flocos de carbono que não tinham sido encontrados no corpo de prova anterior enquanto o local 1 confirma que a zircônia presente nessa composição ocorre pura, sem outros elementos ao contrário do que sugere 14. Em 6, 9 e 10 temos região afetada pela escória, incluindo traços de enxofre enquanto 8 contém ferro como esperado dessa região.

Nos locais 2, 7 e 17 se encontram agregados de carbeto de silício juntamente com 13 que parece ter bloqueado a penetração de escoria esperada nessa região, enquanto os agregados de alumina estão posicionados em 5, 11 e 18, com 3 e 16 mostrando a matriz.

Figura 37 - Posição e valores de EDS do corpo de prova 6SB.

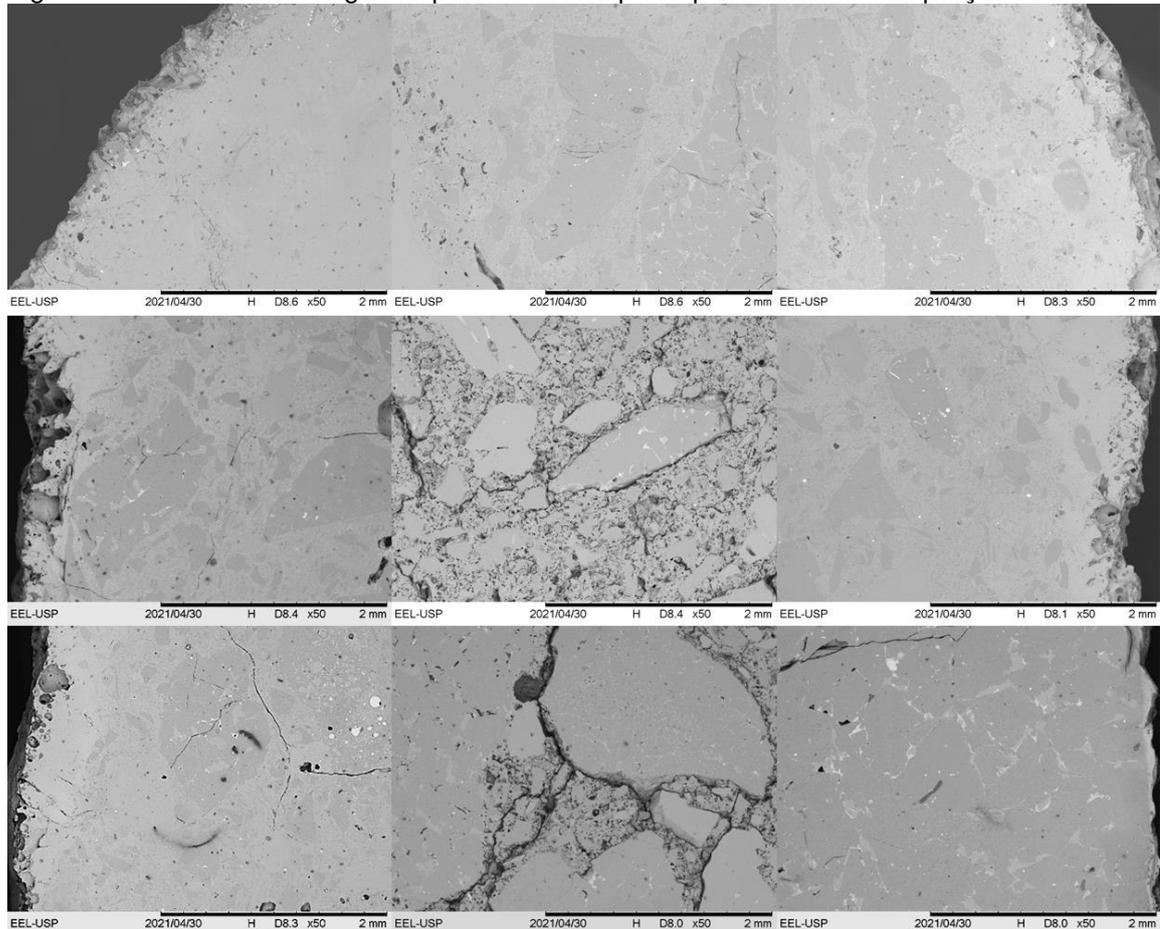


Fonte: Elaborado pelo autor

6.9.4 Corpo de prova 5CE.

Esse corpo de prova é o primeiro dentre os analisadas por MEV cujo ligante da matriz é composto por cimento de aluminato de cálcio com teor mínimo. É importante lembrar que esse corpo de prova rompeu durante o ensaio, portanto, embora as diferentes áreas fossem identificadas como região de metal, interface e região de escoria, na pratica só é possível considerar a interface e a região de escória, com a região de metal sendo representada pela ponta do corpo de prova que provavelmente pertence à interface. A Figura 38 exibe as regiões laterais e centrais do corpo de prova a partir da ponta.

Figura 38 - Quadro de micrografias por MEV do corpo de prova 5CE com ampliação de 50x.



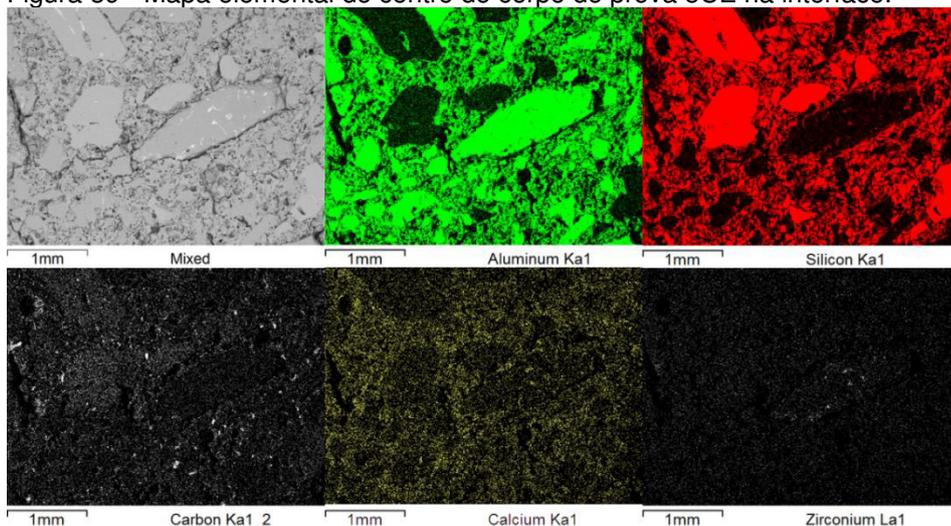
Fonte: Elaborado pelo autor

Nessa figura fica claro que as regiões laterais da interface e da região de metal mostram o mesmo comportamento, inclusive o centro da região de metal. Considerando o agregado mostrado na região lateral esquerda da interface, este

não apresenta sinais de corrosão intragranular embora pareça que as impurezas presentes foram substituídas.

Também é visível que os agregados presentes neste corpo de prova contêm um teor maior de impurezas em relação aos corpos de prova analisados anteriormente, embora exista a possibilidade que essas impurezas sejam, em parte, propositais, como mostrado na Figura 39.

Figura 39 - Mapa elemental do centro do corpo de prova 5CE na interface.



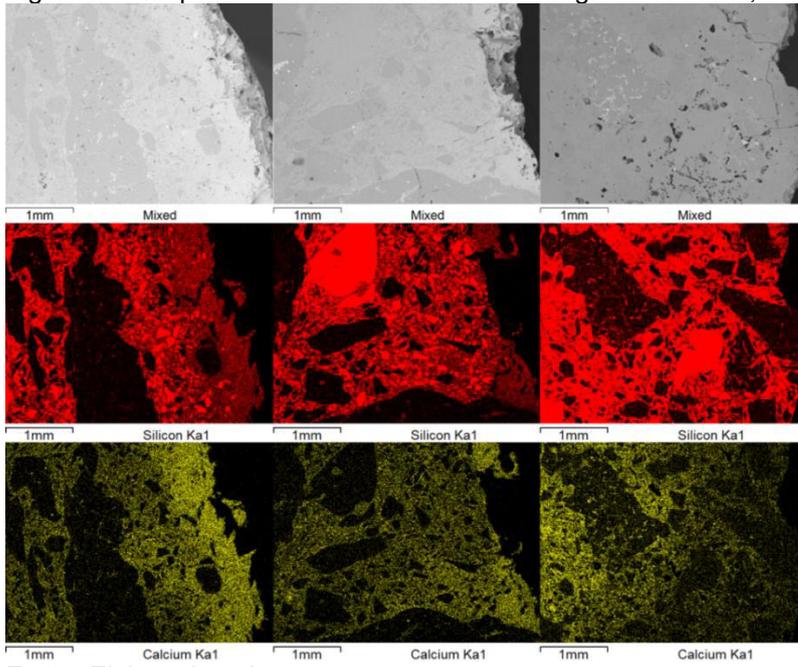
Fonte: Elaborado pelo autor

Onde se vê que as impurezas do agregado no centro da imagem são compostas em parte por zircônia. Essa figura também mostra a presença de cálcio na matriz, que esperado devido ao seu ligante, mas dificulta a identificação de áreas afetadas pela escória nas laterais como mostrado na Figura 40.

Nela ainda se percebe um aumento do teor de cálcio nas bordas do corpo de prova nas regiões de metal e interface, porém na região de escória parece ocorrer o contrário, com maiores concentrações em direção do centro do corpo de prova. Isso pode ocorrer devido a uma infiltração da escória, mas não explica a falta de uma região atacada próxima à superfície.

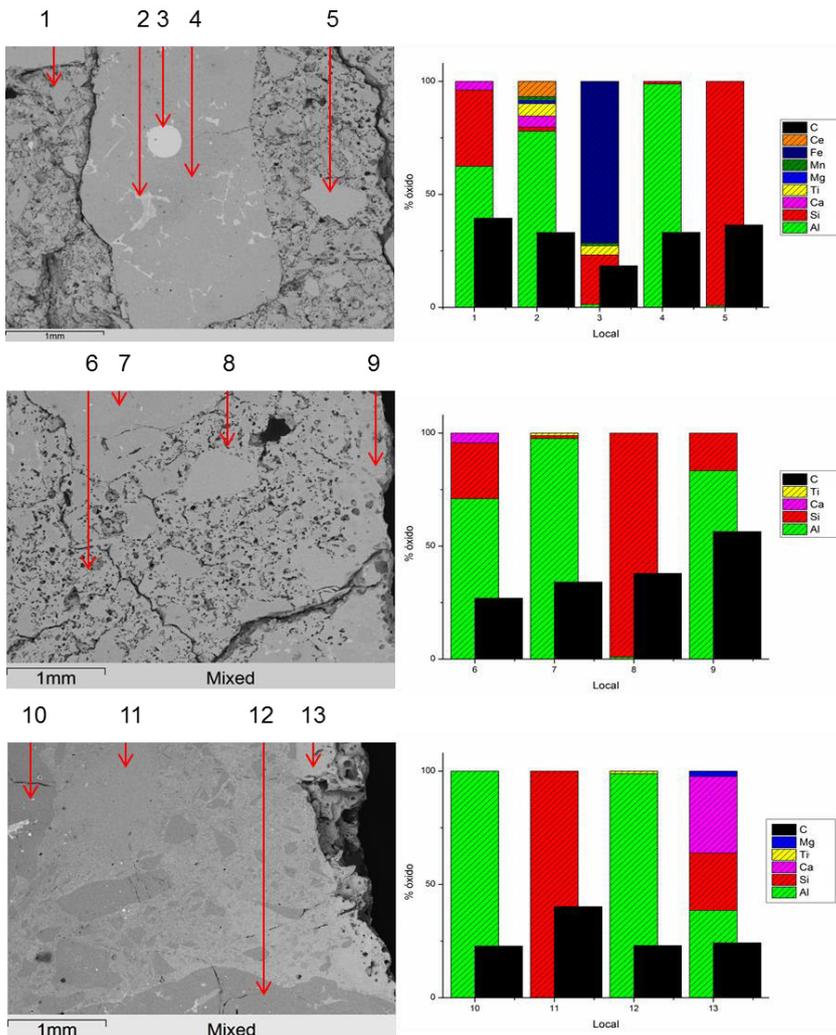
A Figura 41 contém medidas de EDS do centro e lateral da região de escoria seguida pela lateral da interface. Nelas são mostrados agregados de alumina (4, 7, 10 e 12), agregados de carbetos de silício (5, 8 e 11) e a matriz (1 e 6). Em 2 temos a composição das impurezas presentes nos agregados de alumina enquanto 3 uma gota aprisionada de ferro no meio do agregado. No local 9 era esperado a presença de cálcio devido à escória mas este não foi encontrado na composição, o que já não ocorre em 13.

Figura 40 - Mapas elementais de Si e Ca nas regiões de metal, interface e escória de 5CE.



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 41 - Posição e valores de EDS do corpo de prova 5CE.

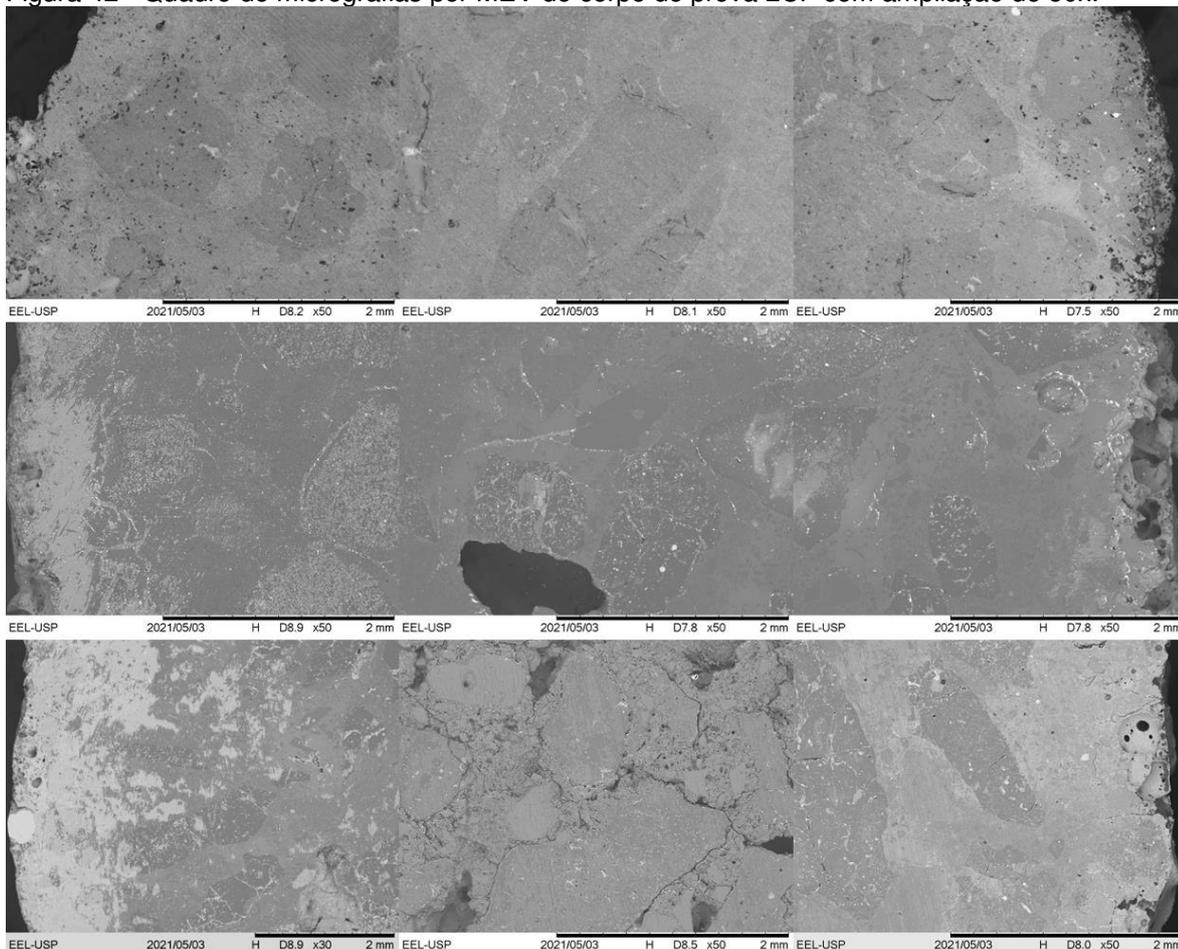


Fonte: Elaborado pelo autor

6.9.5 Corpo de prova 2CF.

Este corpo de prova, de forma similar a anterior, rompeu durante o ensaio, então, embora as designações usadas sejam a região de escória, interface e região de metal, é provável que a região de metal seja parte da interface. Na Figura 42 mostra-se a lateral esquerda, região central e lateral direita da região de metal, interface e região de escória sequencialmente.

Figura 42 - Quadro de micrografias por MEV do corpo de prova 2CF com ampliação de 50x.



Fonte: Elaborado pelo autor

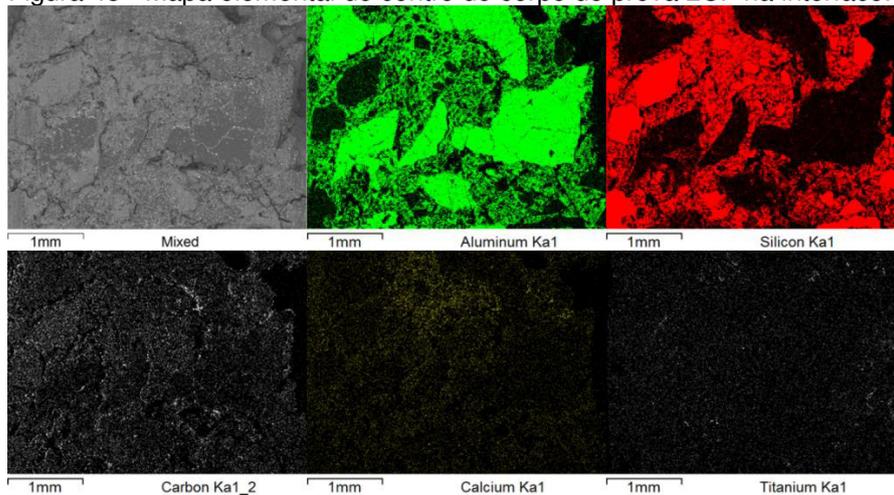
Onde se nota um vaziu presente na região central de interface que, se existir também em outras regiões, pode ser uma das causas do rompimento durante o ensaio. É notado na região lateral esquerda da região de escória o que parece ser uma gota de ferro fundido solidificado.

Na Figura 43 mostram-se os mapas elementais da região central da interface, indicando principalmente a distribuição de cálcio na matriz desse refratário. Também é indicado nessa figura, que esta composição possui titânio

como impureza em seus agregados em baixas quantidades, que são identificáveis nos mapas de alumínio e silício.

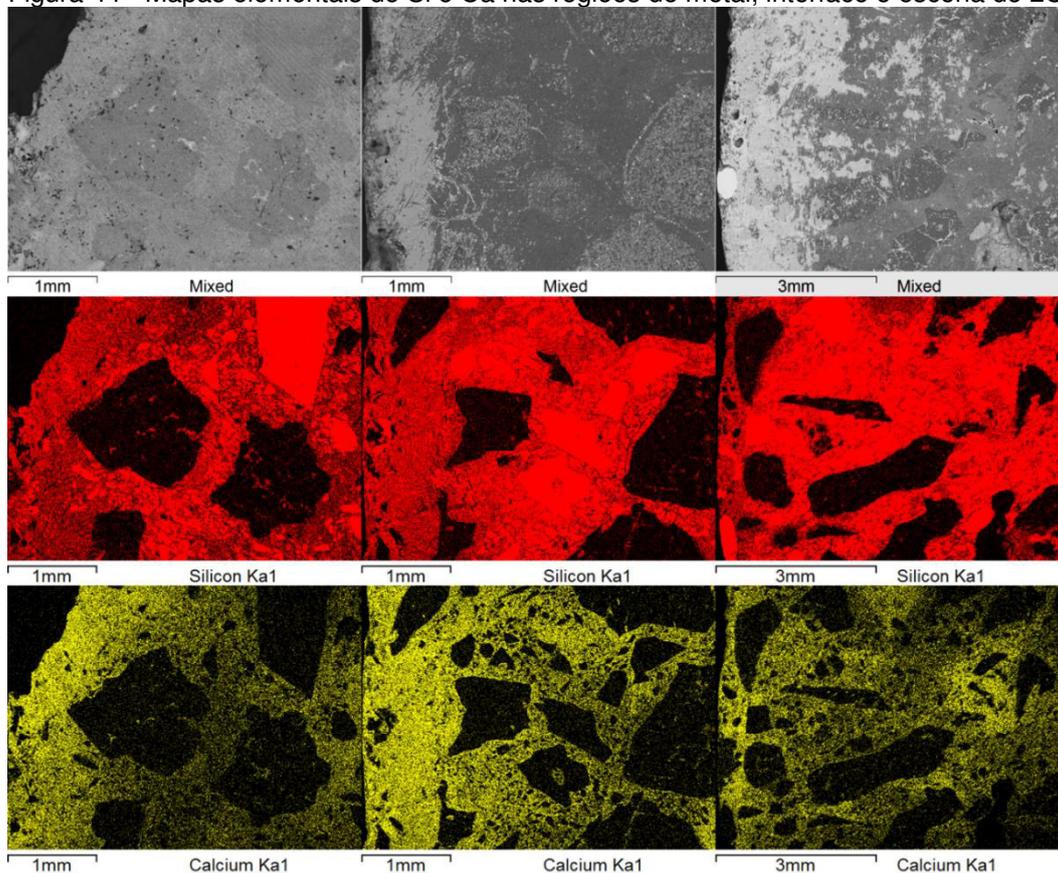
A Figura 44 mostra a presença e infiltração de cálcio nas laterais das regiões de metal, interface e escória respectivamente. Principalmente na região de escoria se percebe uma infiltração embora na interface, o teor de cálcio permaneça alto na parte superior da imagem.

Figura 43 - Mapa elemental do centro do corpo de prova 2CF na interface.



Fonte: Elaborado pelo autor

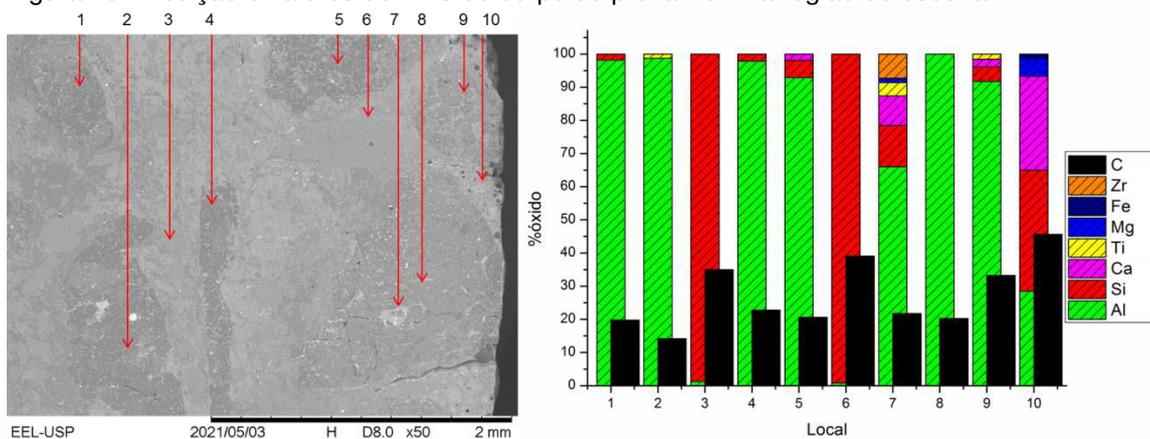
Figura 44 - Mapas elementais de Si e Ca nas regiões de metal, interface e escória de 2CF.



Fonte: Elaborado pelo autor

Na Figura 45, são mostrados os locais e valores de EDS de uma das laterais da região de escória. Com os locais 1, 2, 4, 5, 8 e 9 pertencendo a agregados de alumina e 3 e 6 à agregados de carvão de silício. O local 7 pertence a impureza do agregado de alumina enquanto o local 10 é composto pela região afetada pela escória.

Figura 45 - Posição e valores de EDS do corpo de prova 2CF na região de escória.



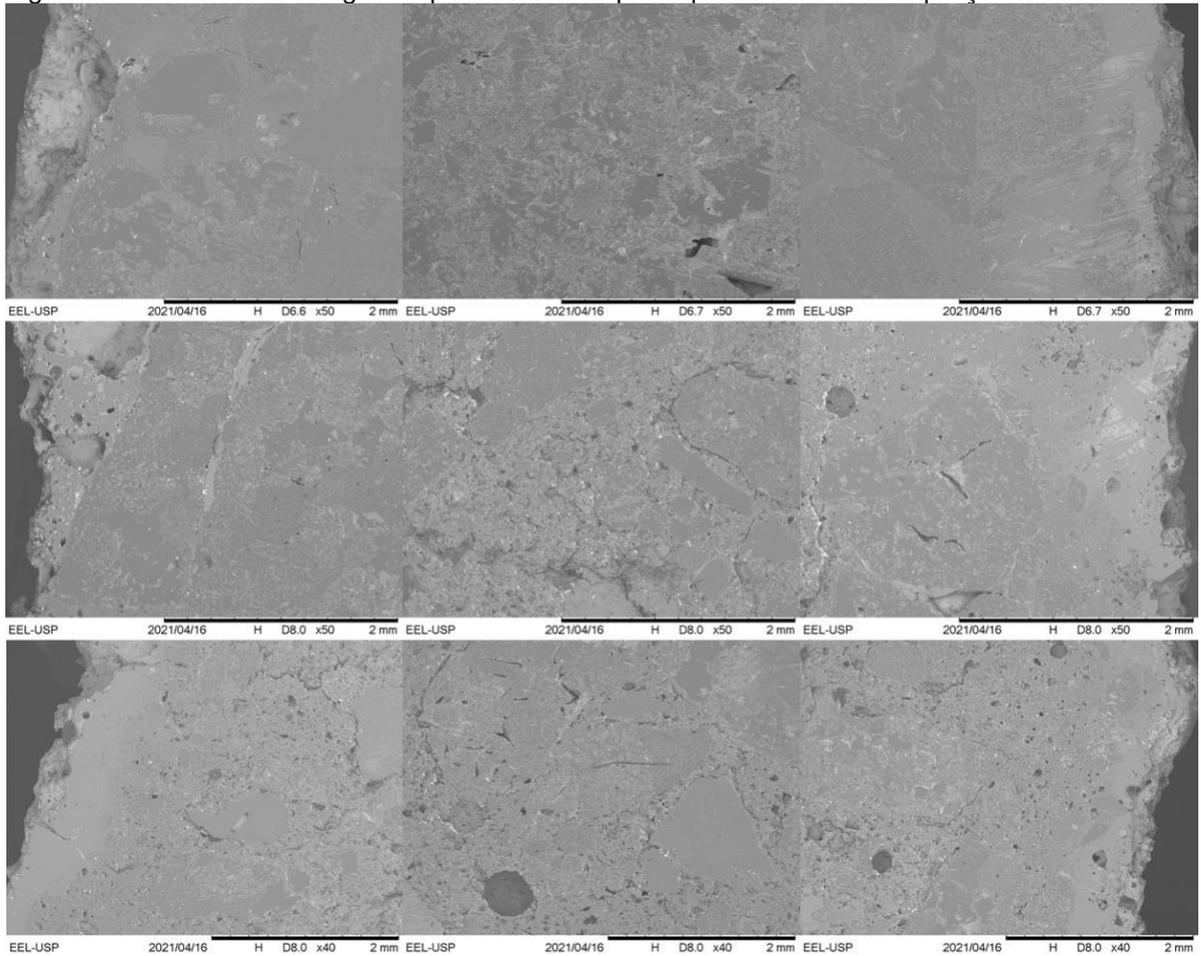
Fonte: Elaborado pelo autor

6.9.6 Corpo de prova 6CG.

Como mencionado anteriormente, este corpo de prova é o único dentre os que foram ensaiados preparado pelo modo de aplicação indicado pelo fabricante, neste caso, por vertimento. Na Figura 46 mostra-se um quadro geral das regiões desse corpo de prova.

A diferente forma de aplicação, porém não significa que sua composição seja significativamente diferente das outras amostras analisadas. Apesar da diferença nas regiões mais corroídas, as micrografias das diferentes regiões mostram comportamentos similares, sem distinções notáveis.

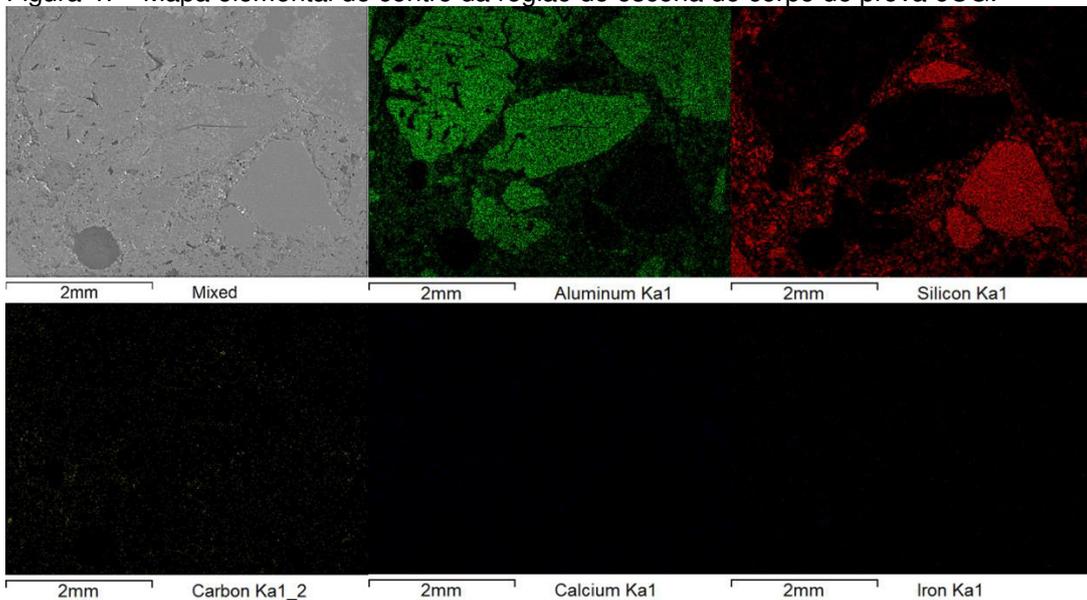
Figura 46 - Quadro de micrografias por MEV do corpo de prova 6CG com ampliação de 40 e 50x.



Fonte: Elaborado pelo autor

Para melhor compreender a composição deste corpo de prova a Figura 47 mostra os mapas elementais do centro da região de escória.

Figura 47 - Mapa elemental do centro da região de escória do corpo de prova 6CG.

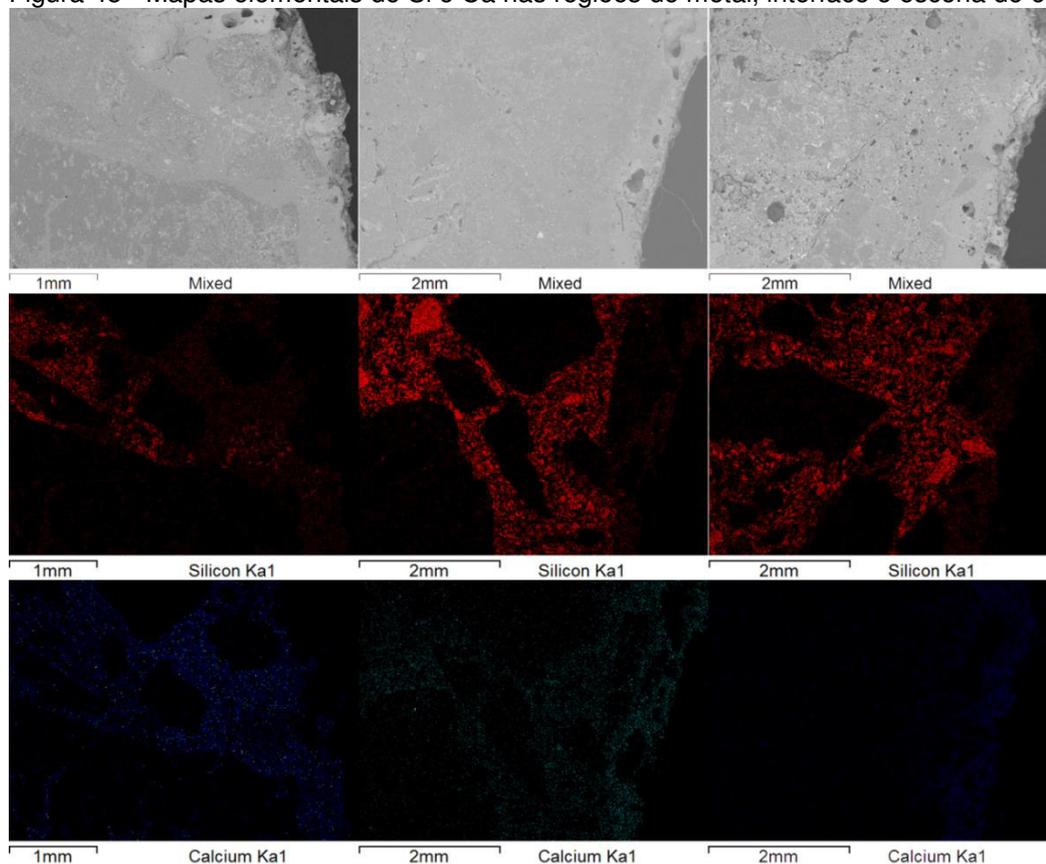


Fonte: Elaborado pelo autor

Onde fica claro que este refratário não utiliza cimento em sua matriz, nem contem carbono ou ferro em quantidades significantes. Portando é possível visualizar a corrosão pela difusão de cálcio nas laterais do corpo de prova conforme mostrado na Figura 48.

Nela se percebe que na região de metal e na interface, houve difusão para o interior do corpo de prova, mas na região da escória a área afetada foi limitada às bordas do corpo de prova pelo menos na região mapeada. Percebe-se também que não há indicações que a corrosão ocorra no interior dos agregados, afetando prioritariamente a matriz.

Figura 48 - Mapas elementais de Si e Ca nas regiões de metal, interface e escória de 6CG.



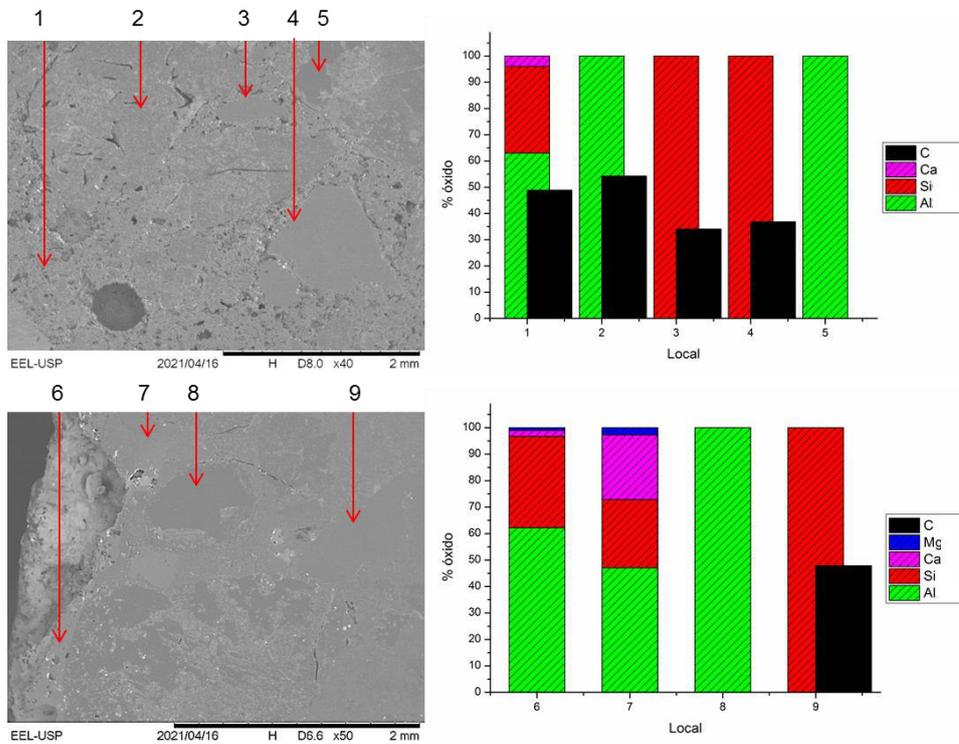
Fonte: Elaborado pelo autor

As Figuras 49 e 50 contêm os locais e medidas de EDS do centro da região de escória e das laterais da região de metal, interface e região de escória sequencialmente.

Nelas os locais 5, 8 10 12 e 15 pertencem à agregados da alumina, e os agregados de carbeto de silício estão presentes em 3, 4, 9 e 16. É possível identificar regiões afetadas pela escória em 6, 7, 11, 13 e 14. O local 1 também contém cálcio, o que seria uma indicação de que foi afetado pela escoria, mas

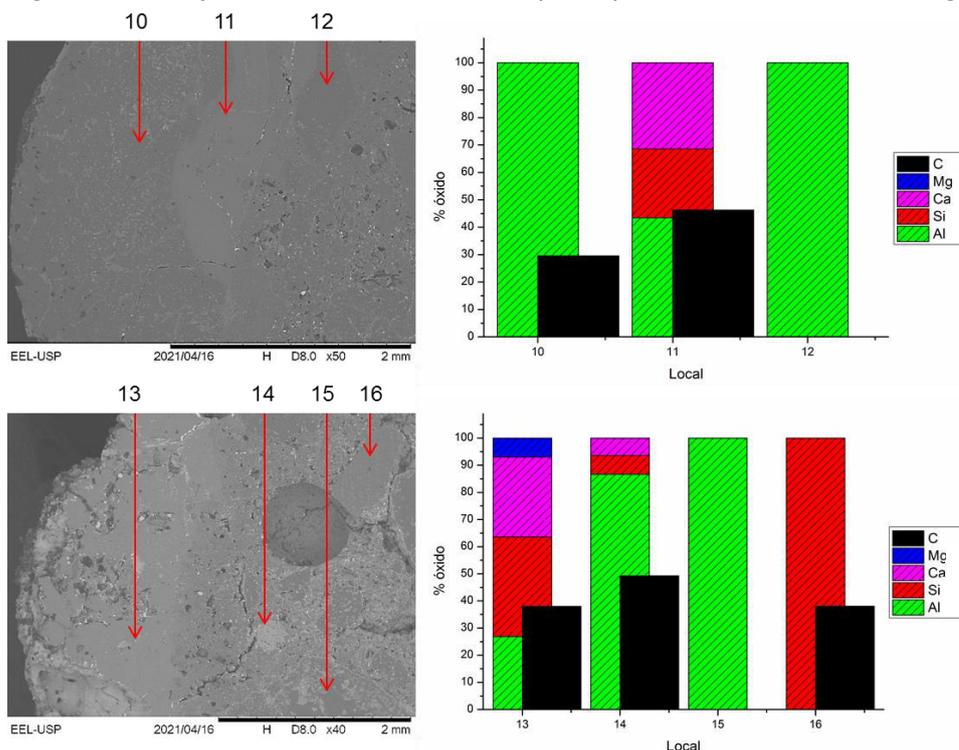
isso só seria possível por uma infiltração profunda já que esta localizado na região central do corpo de prova. A posição 2 parece pertencer a matriz, mas sua composição é semelhante à dos agregados de alumina.

Figura 49 - Posição e valores de EDS do corpo de prova 6CG no centro e na região de metal.



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 50 - Posição e valores de EDS do corpo de prova 6CG na interface e região de escória.



Fonte: Elaborado pelo autor

6.10 Microdifração de raios X.

Durante a execução das análises por microdifração foi percebido que os difratogramas possuem aberrações em termos de intensidade dos picos medidos conforme é esperado na análise de peças sólidas devido ao efeito de orientação preferencial durante a solidificação dos componentes do refratário. Por isso, em vez da análise tradicional, os corpos de prova foram quantificados em termos das fases encontradas na difração de pó.

As linhas presentes nos gráficos servem apenas para auxiliar a localização do próximo ponto de dados, não contendo significado intrínseco exceto indicar a tendência geral da composição, especialmente quando se considera que a natureza heterogênea dos refratários gera variações drásticas de composição entre os agregados e a matriz. Junto aos gráficos está presente a documentação fotográfica do corpo de prova usada na difração com a indicação da localização estimada da posição da linha de medidas.

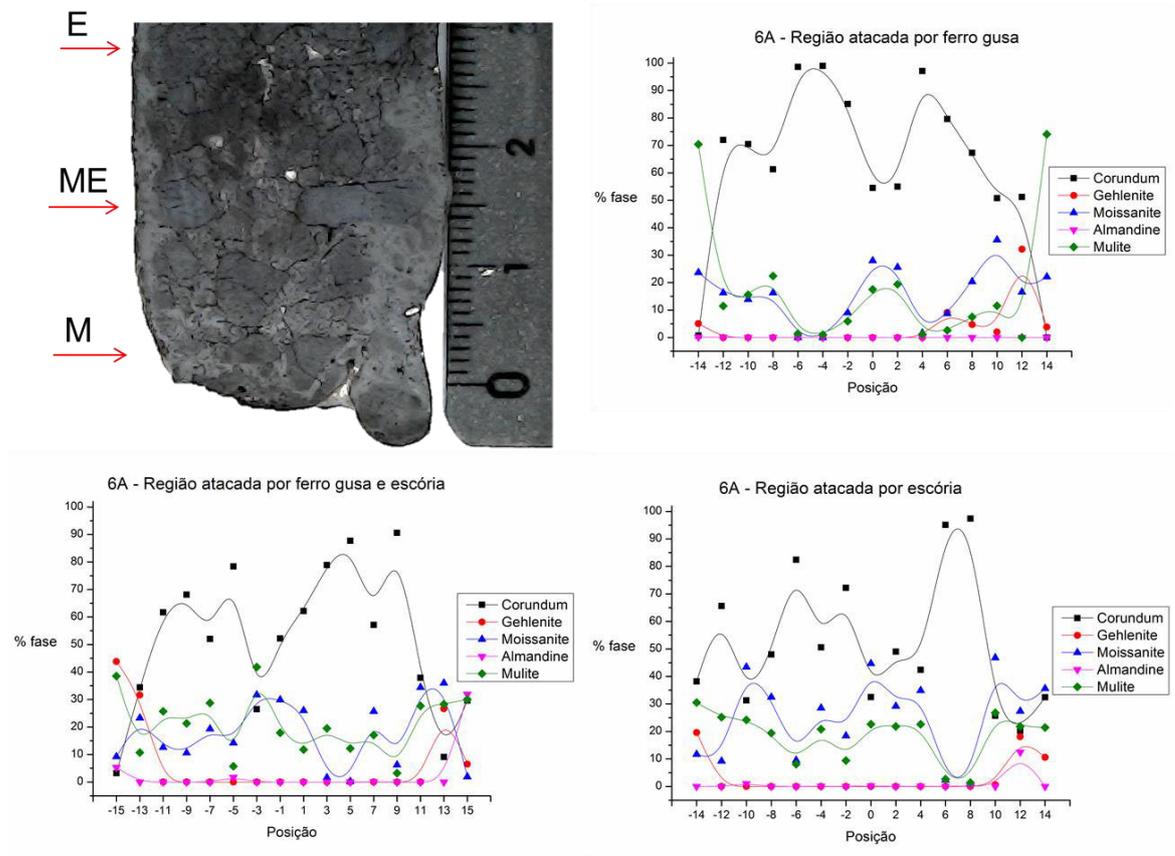
As medidas foram feitas com distância de 2 mm entre si com exceção da região de escória do corpo de prova 5SB, que foi feito inicialmente com distância de 1 mm. O início e fim dos corpos de prova foram determinados quando a intensidade de medida na região dos picos principais da gehlenita e corundum foi baixa (300 contagens), com o meio do corpo de prova sendo designado com posição 0.

Nas documentações fotográficas então indicadas as linhas de onde foram medidas entre a região de escória, interface e região de metal, identificadas por 'E', 'ME' e 'M' respectivamente. Os difratogramas de microdifração estão no apêndice B.

6.10.1 Corpo de prova 6A.

Na Figura 51 são mostrados os resultados de microdifração deste corpo de prova, mas, na documentação fotográfica, nota-se um agregado em posição insular, possivelmente durante o processo de ser removido pelo meio. O maior agregado visível dessa imagem tem até 5 mm de diâmetro e as laterais mostram pouca indicação de desgaste desigual, embora também se aplique neste caso o que foi discutido na análise de MEV sobre corpos de prova aparentemente rompidos.

Figura 51 - Documentação fotográfica e resultados de microdifração do corpo de prova 6A.



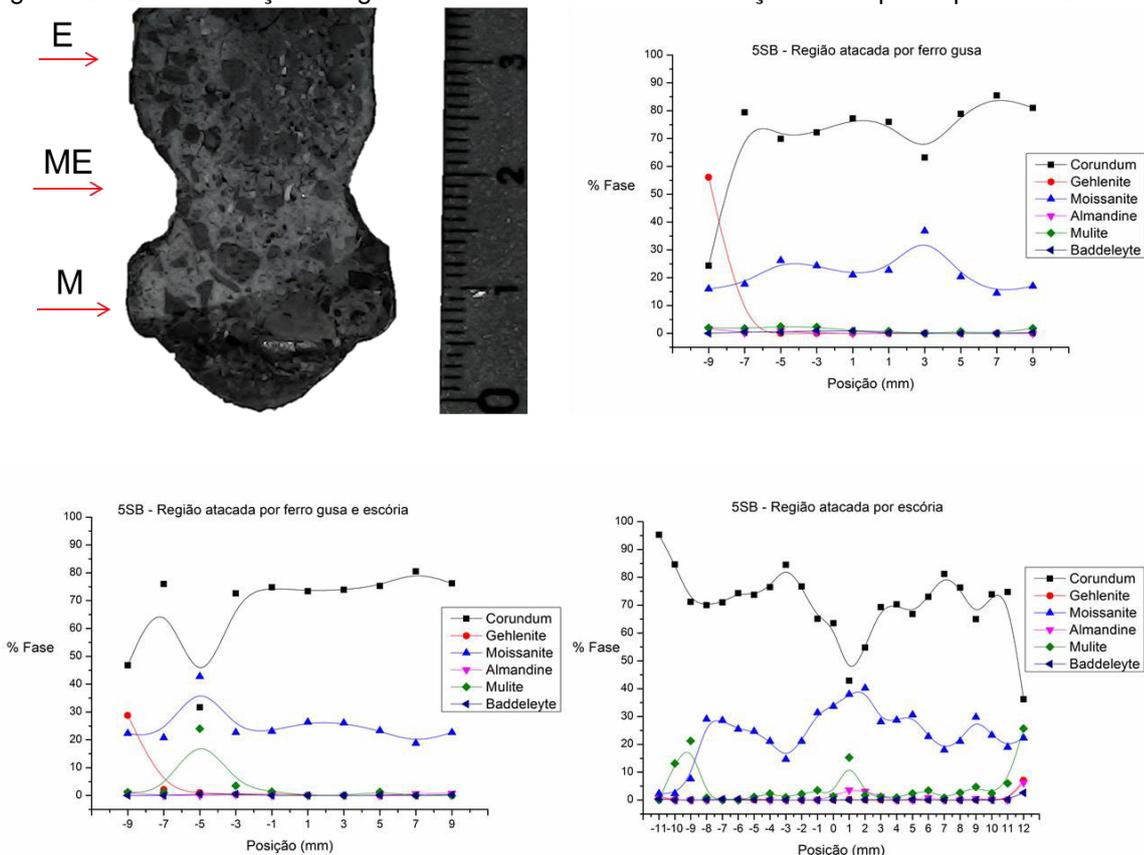
Fonte: Elaborado pelo autor

Nesta figura, a fase gehlenita só ocorre de forma significativa nas medidas das extremidades e, em poucos casos, em pontos adjacentes a estes, com exceção do ponto 8 da região de metal, mas este pode ser explicado devido à particularidade da geometria dessa região. Também se percebe que, de modo geral, o teor de mulita segue o de moissanita sugerindo que a formação de uma está relacionada à outra. Por outro lado, isso pode ser apenas a composição da matriz desse refratário já que não foram identificados agregados de carbetos de silício de tamanho considerável durante a análise por MEV.

6.10.2 Corpo de prova 5SB.

Neste corpo de prova a documentação fotográfica, presente na Figura 52, mostra um desgaste acentuado na interface, com a ponta do corpo de prova sendo constituída aparentemente de escória solidificada durante a remoção do corpo de prova do forno. O maior agregado visível possui 4 mm de diâmetro.

Figura 52 - Documentação fotográfica e resultados de microdifração do corpo de prova 5SB.



Fonte: Elaborado pelo autor

Os resultados de microdifração deste corpo de prova, principalmente na região de escória e na interface, são semelhantes, com composição relativamente constante exceto um ponto com maior teor de mullita e moissanita, e a presença de gehlenita em uma lateral.

A análise da região de escória deste corpo de prova foi feito com intervalos de 1 mm em vez de 2 mm como nas outras medidas para averiguar a resolução necessária para estes experimentos.

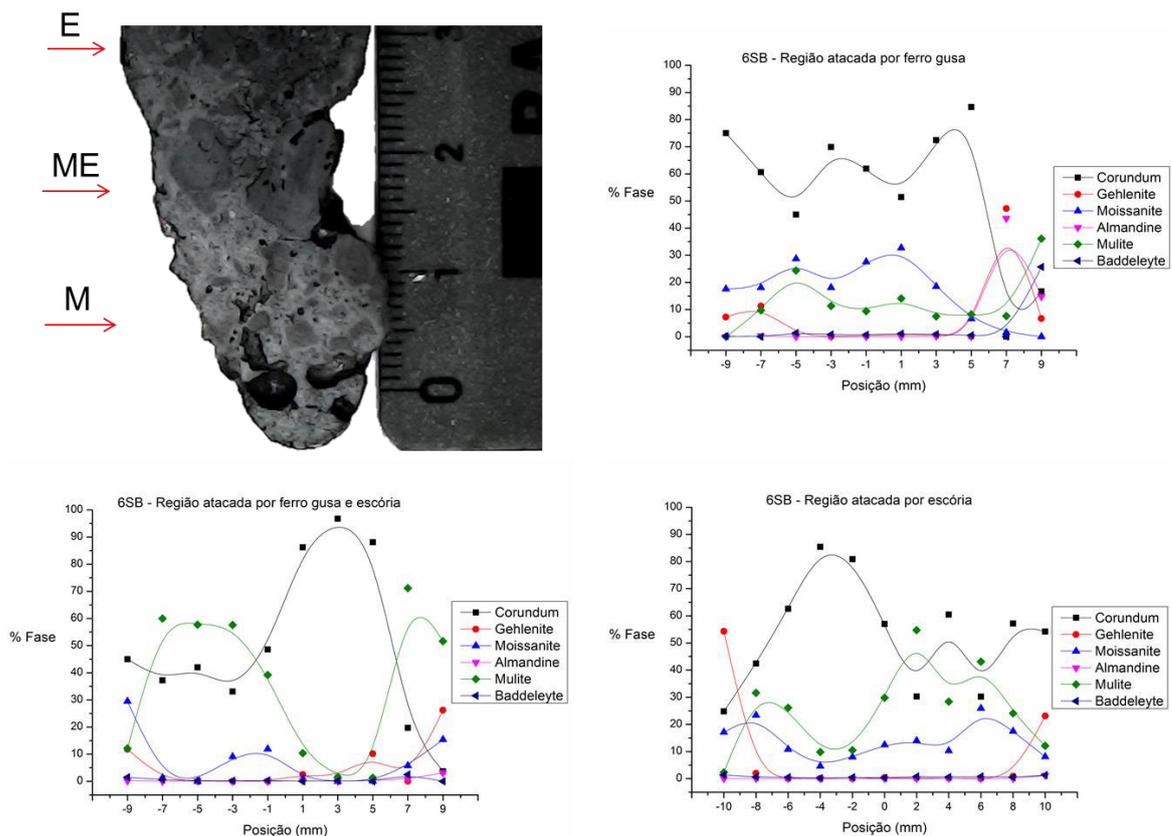
A presença de gehlenita em apenas uma das laterais pode indicar que, apesar do corpo de prova ser cilíndrico, a corrosão ocorreu de forma irregular ao longo do diâmetro do corpo de prova. Também é possível que a posição do último ponto dessas regiões seja antes da região afetada com o corpo de prova terminando antes de um ponto seguinte, embora, considerando que a análise da região de escória mostra o mesmo comportamento e lembrando que o diâmetro do feixe incidente é de 1 mm, essa possibilidade não parece provável.

6.10.3 Corpo de prova 6SB.

Este corpo de prova tem a mesma composição da anterior, porém a geometria resultante é claramente distinta conforme mostrado na Figura 53, especialmente em sua irregularidade. Outro ponto de interesse é a região da ponta do corpo de prova onde duas cavidades se aproximam uma da outra. Caso o finger-test continuasse, é provável que essa região causasse uma ruptura parcial, embora a interface também mostre sinais da formação de cavidades.

Este corpo de prova também se diferencia do anterior pela presença de gehlenita em ambas as extremidades nas três regiões analisadas, juntamente com o teor de mulita presente que excede os exibidos no corpo de prova anterior apesar dos resultados dos difratogramas de pó ser semelhantes.

Figura 53 - Documentação fotográfica e resultados de microdifração do corpo de prova 6SB.



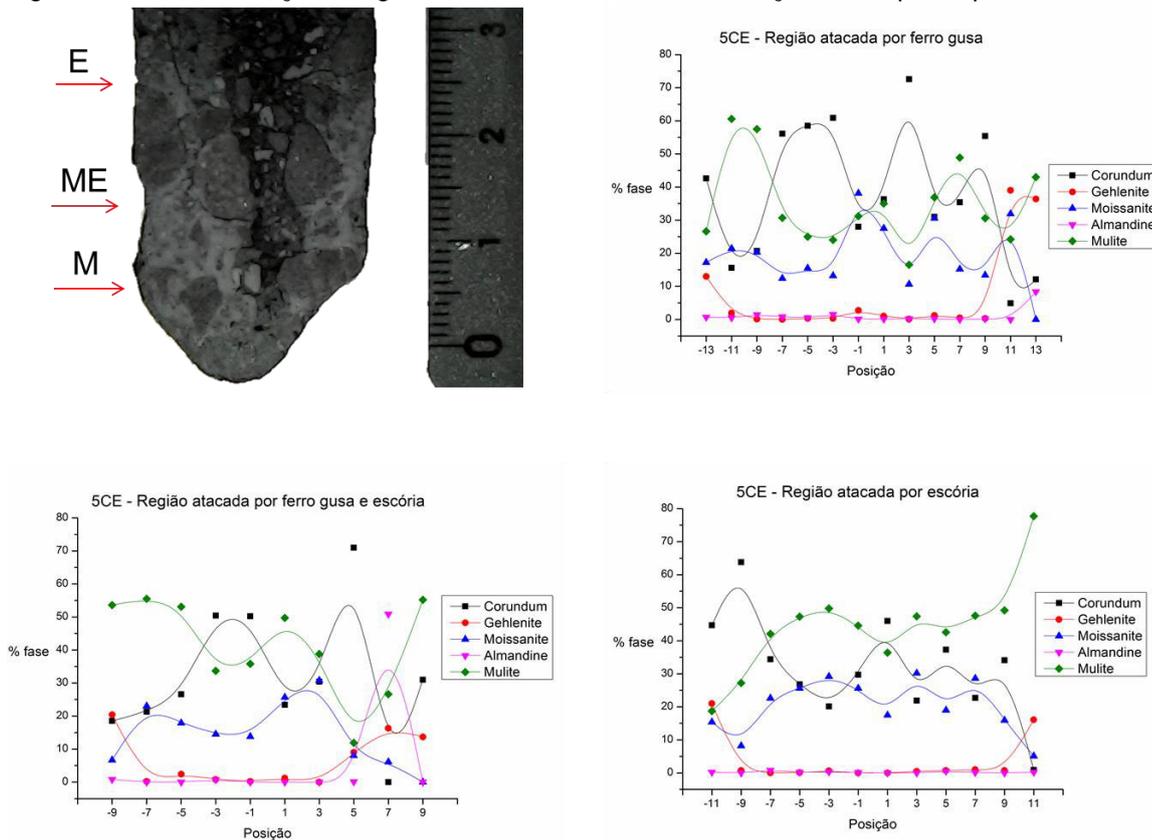
Fonte: Elaborado pelo autor

6.10.4 Corpo de prova 5CE.

Na imagem deste corpo de prova, exibida na Figura 54, vê-se agregados com até 7 mm de diâmetro com as superfícies laterais regulares com uma ponta afunilada, porém este é um dos corpos de prova com ruptura bem definida portanto a região identificada como M pertence neste caso a interface, com as outras duas regiões sendo da região de escória.

Além da presença de gehlenita nas extremidades, este corpo de prova exibe variação intensa de composição entre pontos adjacentes, principalmente próximos à ponta do corpo de prova. Ele também exibe um teor de mulita aparentemente superior aos presentes nos corpos de prova anteriores.

Figura 54 - Documentação fotográfica e resultados de microdifração do corpo de prova 5CE.

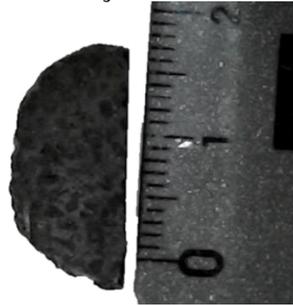


Fonte: Elaborado pelo autor

6.10.5 Corpo de prova 2CF.

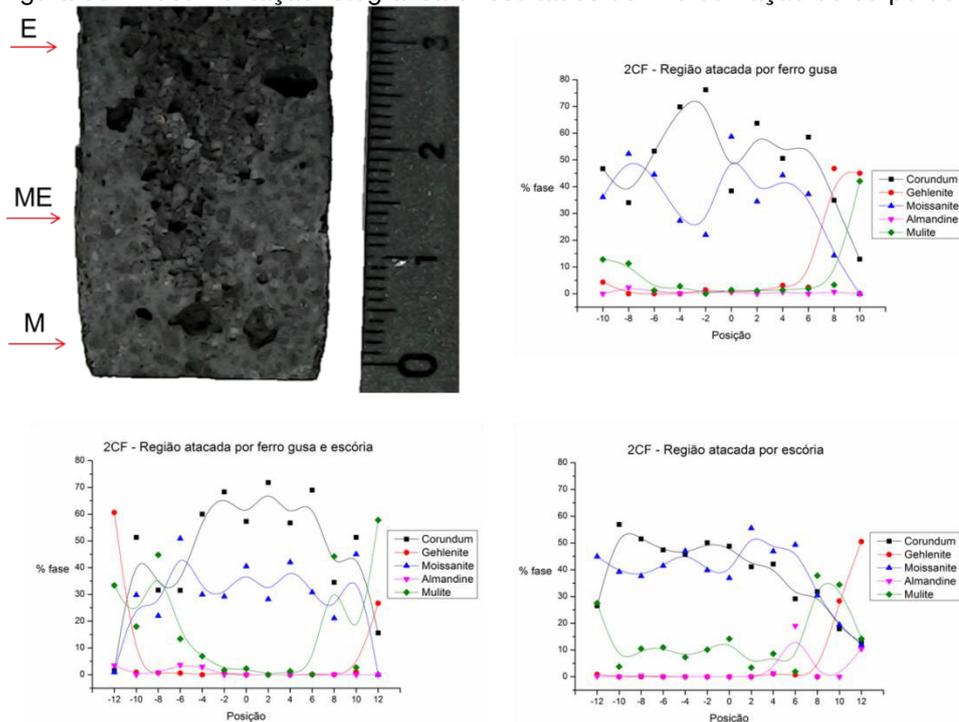
Este corpo de prova, de forma similar à anterior, rompeu durante o ensaio finger-test, portanto as regiões analisadas da Figura 56 são parte da região de escória e interface. Adicionalmente a extremidade deste corpo de prova foi cortada para exibir a secção transversal mostrada na Figura 55.

Figura 55 - Documentação fotográfica da secção transversal do corpo de prova 2CF.



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 56 - Documentação fotográfica e resultados de microdifração do corpo de prova 2CF.



Fonte: Elaborado pelo autor

Na documentação fotográfica fica difícil identificar os agregados porém na secção transversal fica claro que o tamanho dos agregados presentes é pequeno em relação aos corpos de prova anteriores, não passando 2 mm.

Dos gráficos nota-se que os teores de corundum e moissanita se comportam de forma complementar no interior do corpo de prova, o que também

ocorre de forma limitada nos outros corpos de prova, mas não é tão claro devido ao comportamento da mulita presente.

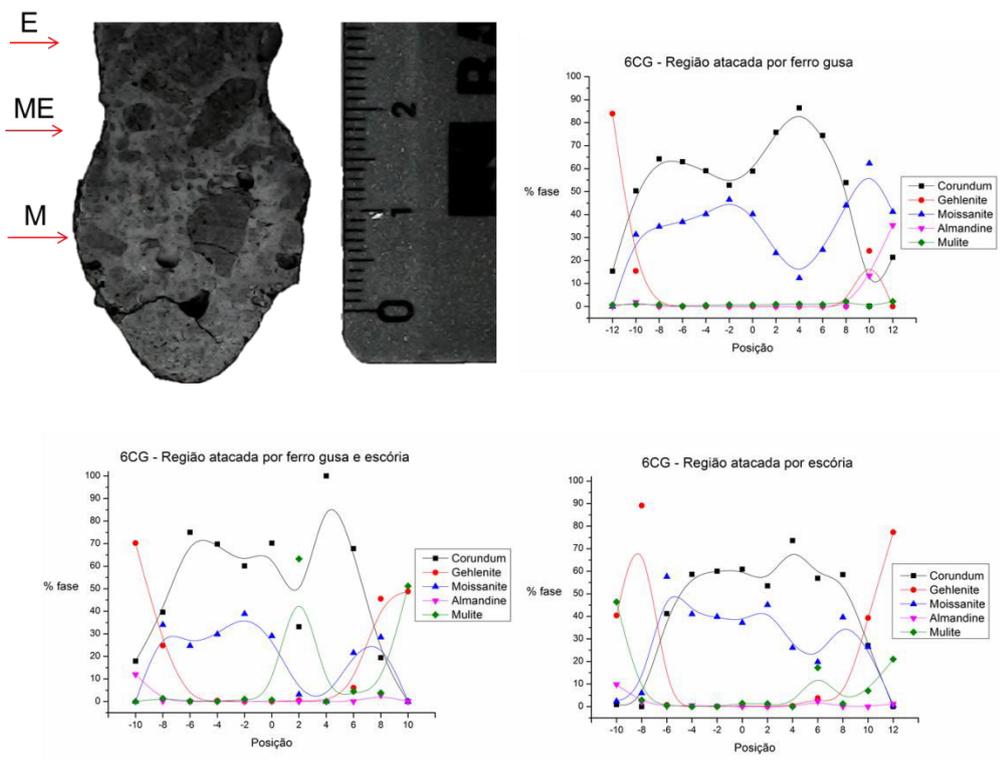
Neste corpo de prova se encontra gehlenita nas extremidades com exceção de um dos lados da região de linha de metal, mas nota-se também o aumento no teor de mulita nessas regiões, possivelmente originada da reação in-situ entre o corundum com a moissanita oxidada.

6.10.6 Corpo de prova 6CG.

Na Figura 57 é mostrada na documentação fotográfica que esta composição possui agregados com até 10 mm de diâmetro, o maior tamanho encontrado nos corpos de prova analisados por MEV e microdifração. As laterais mostram maior desgaste na interface embora a região de escória também tenha um diâmetro reduzido.

Neste corpo de prova, a presença de gehlenita em ambas as laterais ocorre em todas as regiões analisadas, com a ocorrência de mulita em pontos localizados da interface e região de escória.

Figura 57 - Documentação fotográfica e resultados de microdifração do corpo de prova 6CG.



Fonte: Elaborado pelo autor

6.11 Discussão geral.

Considerando os resultados de cada ensaio individualmente pode levar a varias conclusões, mas estas se tornam ainda mais significativas quando consideradas juntamente com os resultados dos outros ensaios, começando pelos “finger test”.

As reduções do diâmetro da linha de interface foram determinadas digitalmente a partir da documentação fotográfica dos aspectos após os ensaios com os resultados listados na Tabela 16. Nos corpos de prova rompidos foi considerada a redução na ponta presente. A diferença de resultados nesta tabela e as reduções medidas nos ensaios 5 e 6 são devidas às diferenças de como a medida foi feita, enquanto um ensaio considerou a media de 3 medidas, o outro utiliza apenas a menor secção encontrada.

Tabela 16 - Redução diametral dos corpos de prova ensaiados por "finger test".

	Ensaio 1			Ensaio 2			Ensaio 3		
Amostra	SD	SC	A	CF	CE	A	SC	CE	A
Redução (%)	23,96	43,90*	0,00	44,63*	8,96	7,02	35,03	14,13	13,25
Ensaio	4			5			6		
Amostra	SB	CE	A	SB	CE	A	CG	SB	A
Redução (%)	45,06	52,68	55,02	31,05	51,49*	18,00	16,03	31,00	32,07*

*Corpo de prova rompido.

Fonte: Elaborado pelo autor

Nesta tabela fica definido de forma mais clara quais refratários demonstraram melhor desempenho em cada ensaio além de permitir a classificação geral das amostras, o que é mostrado na Tabela 17.

Tabela 17 - Classificação geral das amostras em relação à redução do diâmetro na interface.

Classificação	Amostra	Melhor Ensaio	Redução (%)
1	A	1	0,00
2	CE	2	8,96
3	CG	6	16,03
4	SD	1	23,96
5	SB	6	31,00
6	SC	3	35,03
7	CF	2	44,63

Fonte: Elaborado pelo autor

Em seguida foram considerados os resultados de difração de raios X, principalmente em termos de gehlenita formada na interface e comparando com o teor de mulita na borda livre, como mostrado na Tabela 18, já que esta é o principal componente da matriz e, nas micrografias, foi mostrado que os agregados de alumina e carbetos de silício são pouco atacados pela escória, sendo removidos do material quando a matriz adjacente é dissolvida.

Tabela 18 - Comparação entre o teor de mulita na borda livre com a gehlenita na interface obtidas por DRX.

Amostra	Gehlenita (%)	Mulita (%)
A	6,2	9,6
SB	8,2	20,2
SC	5,9	12,9
SD	7,4	22,9
CE	7,8	1,9
CF	26,0	4,4
CG	11,4	3,0

Fonte: Elaborado pelo autor

Considerando apenas os teores de mulita e gehlenita, estes não parecem ter correlação, mas levando em consideração os diferentes sistemas de ligação e os resultados de redução diametral, existe a tendência de que, para concretos com sílica coloidal, quanto maior o teor de mulita melhor o desempenho, com a exceção do concreto A. Enquanto isso não ocorre para concretos UBTC, o teor de gehlenita aumenta com o teor de mulita.

As análises por MEV e microdifração trazem informações complementares, principalmente indicando que o cálcio presente nas bordas do corpo de prova das micrografias pertence à fase gehlenita enquanto as curvas de composição exibidas pela microdifração são indicadas nas micrografias como um processo heterogêneo com a matriz sendo dissolvida e com agregados sendo removidos na ausência desta.

7 Conclusões

Nesta dissertação a resistência à corrosão dos concretos foi comparada, com a composição A obtendo o melhor desempenho quanto à redução da secção transversal na interface sendo seguida pela composição CE. Isso indicaria que os concretos ligados com sílica coloidal seriam melhores para esta aplicação do que os concretos UBTC, mas como a classificação dos outros concretos não segue esta ordem foi concluído que não há diferença significativa entre o desempenho desses dois tipos de material.

Considerando que não foi possível realizar os ensaios “finger test” com corpos de prova preparados por vertimento, a comparação entre os modos de aplicação também ficou indeterminada.

O processo de corrosão observado ocorreu pela dissolução da matriz pelo meio e infiltração da escória nos poros resultantes, sem corrosão intragranular significativa. Também não foi observada a formação de fases intermediárias entre a composição do refratário e o meio além da gehlenita, que é formada a partir da reação com a escória. Para determinar outros produtos da corrosão seria necessário utilizar uma rotação menor ou um ensaio estático considerando que neste trabalho estes foram removidos completamente das amostras analisadas.

8 Trabalhos futuros

Com os resultados obtidos nesta dissertação e as dificuldades encontradas durante esta se propõem os seguintes trabalhos futuros:

- Estudo de corrosão por “finger test” com corpos de prova preparados por “shotcrete”;
- Estudo da taxa de corrosão da mulita por escória de alto-forno;
- Estudo de corrosão de concretos para canal de corrida por ensaio estático;
- Estudo *post mortem* de revestimento de canal de corrida.

9 Referências

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM C20. **Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water**. West Conshohocken. 2015.

ALLIBERT, M.; EISENHUTTENLEUTE, V. D. **Slag atlas**. Dusseldorf, Germany: Verlag Stahleisen, 1995.

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

BILBAO, E.; POIRIER, J.; DOMBROWSKI, M.; PILLIERE, H. Time-resolved high-temperature X-ray diffraction for studying the kinetics of corrosion of high-alumina refractory by molten oxides. **Corrosion Science**, v. 139, p. 346-354, 2018.

BILBAO, E.; POIRIER, J.; DOMBROWSKI, M. Corrosion of high alumina refractories by Al_2O_3 -CaO slag: thermodynamic and kinetic approaches. **Metallurgical Research and Technology**, v. 112, 2015.

BORZOV, D. N. Development of low cement castables of the Al_2O_3 – SiC – C system. **Refractories and Industrial Ceramics**, v. 43, p. 141-144, 2002.

CHAN, C. F.; ARGENT, B. B.; LEE, W. L. Prediction of the Effect of Additives on Slag resistance of Al_2O_3 - SiO_2 -SiC-C Bond Phases in Air. **Calphad**, v. 27, n. 1, p. 115-125, 2003.

CHAN, C. F.; ARGENT, B. B.; LEE, W. L. Influence of additives on slag resistance of Al_2O_3 - SiO_2 -SiC-C bond phases under reducing atmosphere. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 12, p. 3177-3188, 1998.

DONICH, R. A. Runner mixtures of the pervoural'sk dinas works: service experience and prospects of development. **Refractories and Industrial Ceramics**, v. 47, n. 5, p. 280–282, 2006.

DUDCZIG, S.; VERES, D.; ANEZIRIS, C. G.; SKIERA, E.; STEINBRECH, R. W. Nano and micrometre additions of SiO_2 , ZrO_2 and TiO_2 in fine grained alumina refractory ceramics for improved thermal shock performance. **Ceramics International**, v. 38, n. 3, p. 2011–2019, 2012.

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

HINO, Y.; MATSUNAGA, H.; WATANABE, K. Effects of temperature, refractory composition and mass transfer rate on corrosion rate of Al_2O_3 - SiO_2 system bricks into CaO- SiO_2 - Al_2O_3 -MgO slag. **ISIJ International**, v. 57, n. 4, p. 697-705, 2017.

HONG, L.; SAHAJWALLA, V. Investigation of in-situ chemical reactions of Al_2O_3 -SiC-SiO₂-C refractory and its interactions with slag. **ISIJ International**, v. 44, n. 5, p. 785–789, 2004.

JUSTUS, S.; SILVA, S.N. VERNILLI, F.; ANDRADE, R.M.; MATTA, G.S.; LONGO, E.; BALDO, J.; VARELA, J.A. Corrosion Prevention for Al_2O_3 /SiC/C/ MgAl_2O_4 Based Ceramics by Means of Impregnation with Cerium-Carrying Solution. **Journal of the Technical Association of Refractories**, v. 28, n. 1, p. 40-44, 2008.

KUMAR, A.; AJMANI, S. K.; PAL, A. R. Optimal configuration of blast furnace slag runner to reduce fluid flow stresses at wall using mathematical modelling. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 37, n. 1, p. 9-14, 2010.

LEE, W. E.; ZHANG, S. Direct and indirect slag corrosion of oxide and oxide-C refractories. In: **CONFERENCE ON MOLTEN SLAGS FLUXES AND SALTS**, 7., 2004. p.309–320.

LEE, W. E.; VIEIRA, W.; ZHANG, S. AHARI, K. G.; SARPOOLAKY, K. H.; PARR, C. Castable Refractory concretes. **International materials reviews**, v. 46, N. 3, p. 145-167, 2001.

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.

LEONARD, R. J.; HERRON, R. H. Significance of Oxidation-Reduction Reactions Within BOF Refractories. **Journal of The American Ceramic Society**, v. 55, n. 1, p. 1-6, 1972.

LEVIN, E. M.; ROBBINS, C. R.; MCMURDIE, H. F. Phase Diagrams for Ceramists. **The American Ceramic Society**, Columbus, Ohio, 1964

LUZ, A. P.; GAGLIARDE, J. H.; ANEZIRIS, C. G.; PANDOLFELLI, V. C. B_4C mineralizing role for mullite generation in Al_2O_3 -SiO₂ refractory castables. **Ceramics International**, v. 43, p. 12167-12178, 2017.

LUZ, A. P.; HUGER, M.; PANDOLFELLI, V. C. Hot elastic modulus of Al_2O_3 -SiC-SiO₂-C castables. **Ceramics International**, v. 37, p. 2335-2345, 2011.

MAVAHEBI, S.; BAVAND-VANDCHALI, M.; NEMATI, A. SiC fines effects on the microstructure and properties of bauxite-based low-cement refractory castables. **Ceramics International**, v. 45, n. 13, p. 16338-16346, 2019.

MYHRE, B.; SUNE, K. In: **UNITECR**, 1995. Proc. Technical Association of Refractories Japan, p. 317-324.

NOURI-KHEZRABAD, M.; BRAULIO, M. A. L.; PANDOLFELLI, V. C.; GOLESTANI-FARD, F.; REZAIE, H. R.. Nano-bonded refractory castables. **Ceramics International**, v. 39, p. 3479-3497, 2013.

PIVINSKII, Y. E.; DYAKIN, P. V.; OSTRYAKOV, L. V. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina hcbs. part 14. composition and some properties of composite composition ceramic concretes in the system $Al_2O_3-SiO_2-SiC-C$. **Refractories and Industrial Ceramics**, v. 59, 2018.

POIRIER, J.; QAFSSAOUI, F.; ILDEFONSE, J. P.;BOUCHETOU, M. L. Analysis and interpretation of refractory microstructures in studies of corrosion mechanisms by liquid oxides. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, p. 1557-1568, 2008.

REYNAERT, C.; ŚNIEZEK, E.; SZCZERBA, J. Corrosion tests for refractory materials intended for the steel industry - A review. **Ceramics-Silikaty**, v. 64, n. 3, p. 278-288, 2020.

ROZHKOV, E. V.; PIVINSKII, YU. E.; NAGINSKII, M. Z.; DOBRODON, D. A.; GALENKO, I. V.; STEPANOV, N. V.; KUZOVKOV, A. YA.; VISLOGUZOVA, É. A.; FILIPPOV, V. V. Production and service of high-alumina castables. 2. Properties and service of vibration-placed castables based on bauxite-modified highly concentrated ceramic binding suspensions (HCBS) for use in blast-furnace runners. **Refractories and Industrial Ceramics**, n. 42, p. 209-215, 2001.

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

SCHACHT, C. A. **Refractories Handbook**. New York: Marcel Dekker, Inc., 2004.

VERNILLI, F.; JUSTUS, S.; MAZINE, A.; BALDO, J.; LONGO, E.;VARELA, J.A.; SILVA, S.N. Hot metal corrosion behavior for graphite refractory impregnated with TiO_2 , ZrO_2 carrying solutions. **Materials and Corrosion**, v. 56, n. 7. p. 475-480, 2005.

YAMAGUCHI, A. Considering the Evaluation and Development of Refractories. **Taikabutsu overseas**, v. 17, n. 4, p. 6-12, 1997.

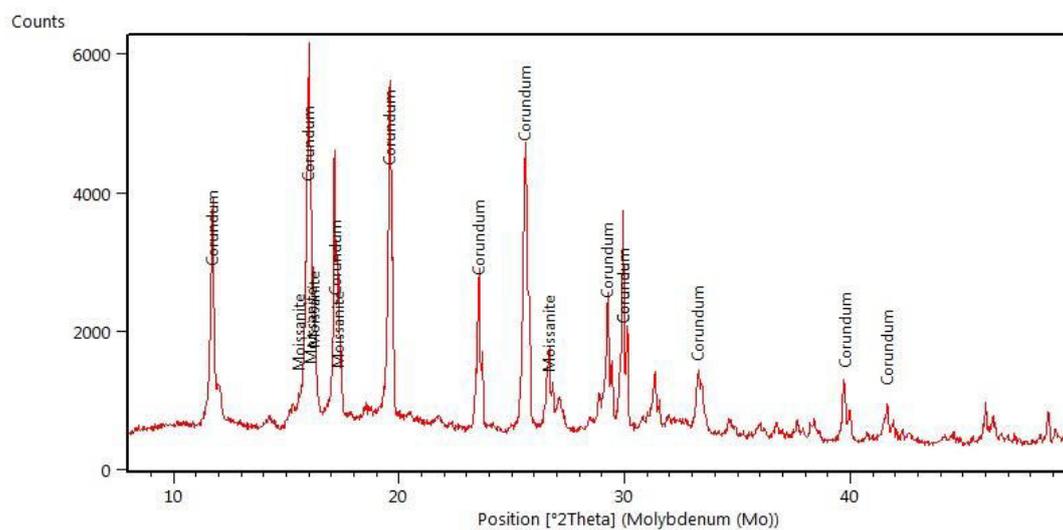
ZHANG, S.; LEE, W. E. Use of phase diagrams in studies of refractories corrosion. **International Materials Reviews**, v. 45, n. 2, p. 41-58, 2000.

ZUO, H.; WANG, C.; LIU, Y. Dissolution behavior of a novel $Al_2O_3-SiC-SiO_2-C$ composite refractory in blast furnace slag. **Ceramics International**, v. 43, n. 9, p. 7080-7087, 2017.

Apêndice A – Difractogramas dos corpos de prova em pó

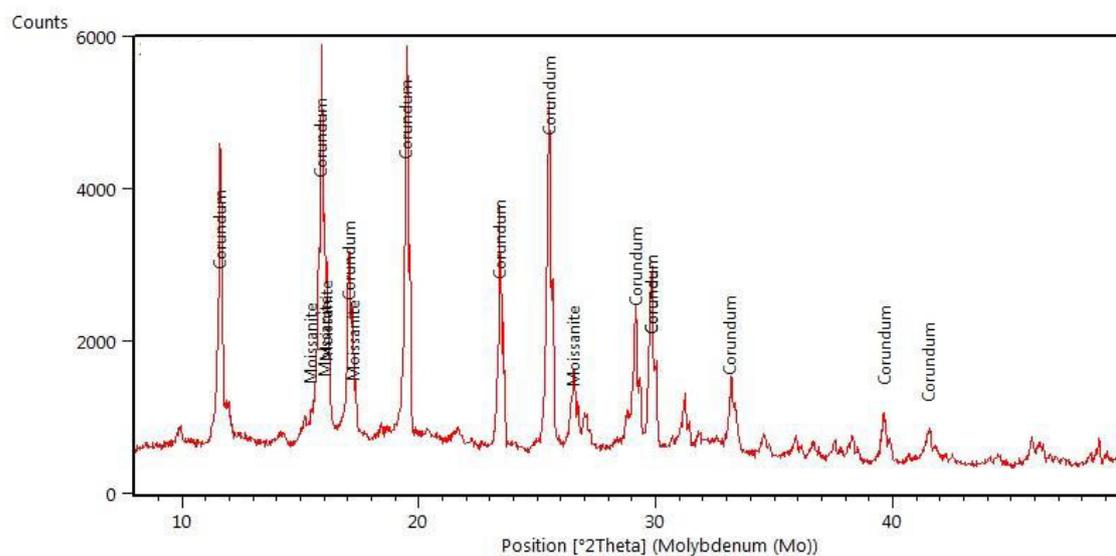
A.1 – Composição A

Figura 58 - 1A - B

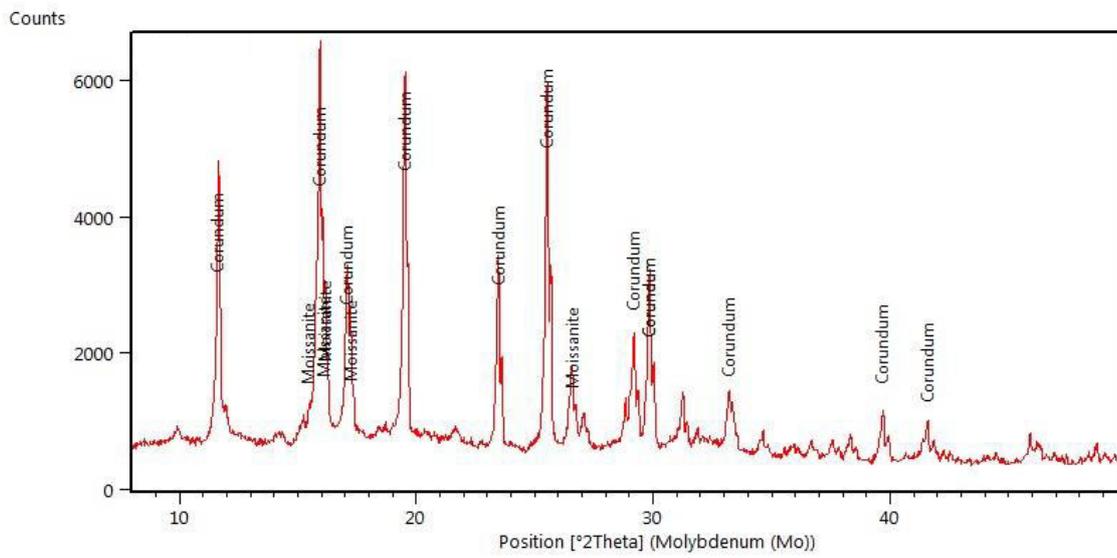


Fonte: Elaborado pelo autor

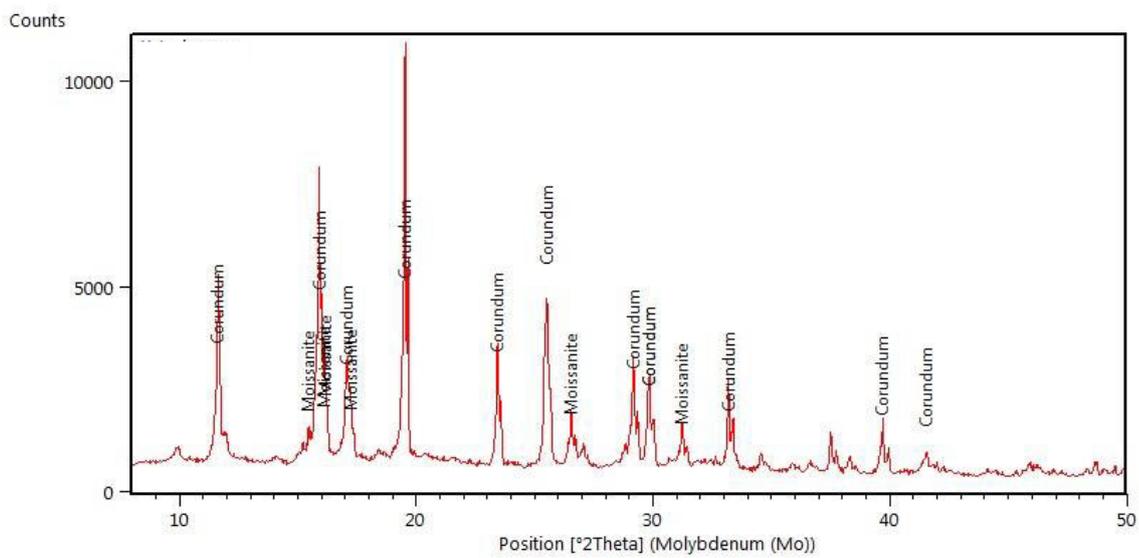
Figura 59 - 2A - B



Fonte: Elaborado pelo autor

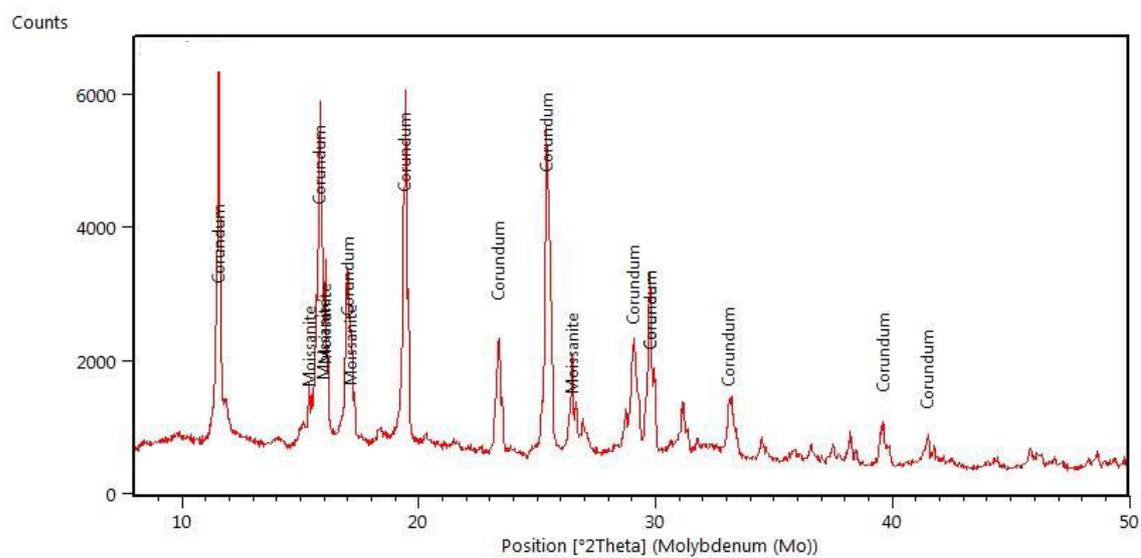
Figura 60 -3A - B

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 61 - 4A - B

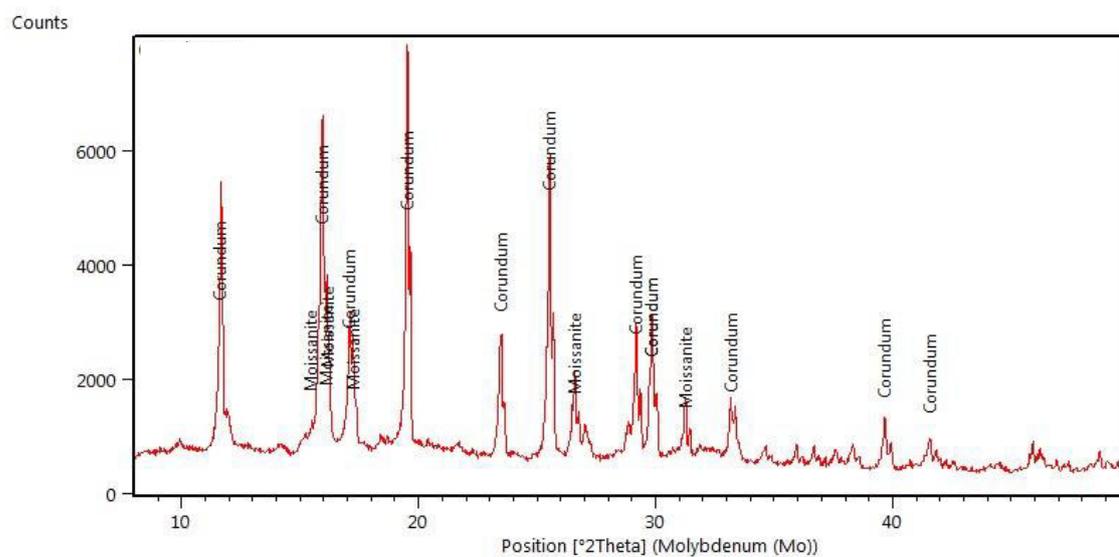
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 62 - 5A - B



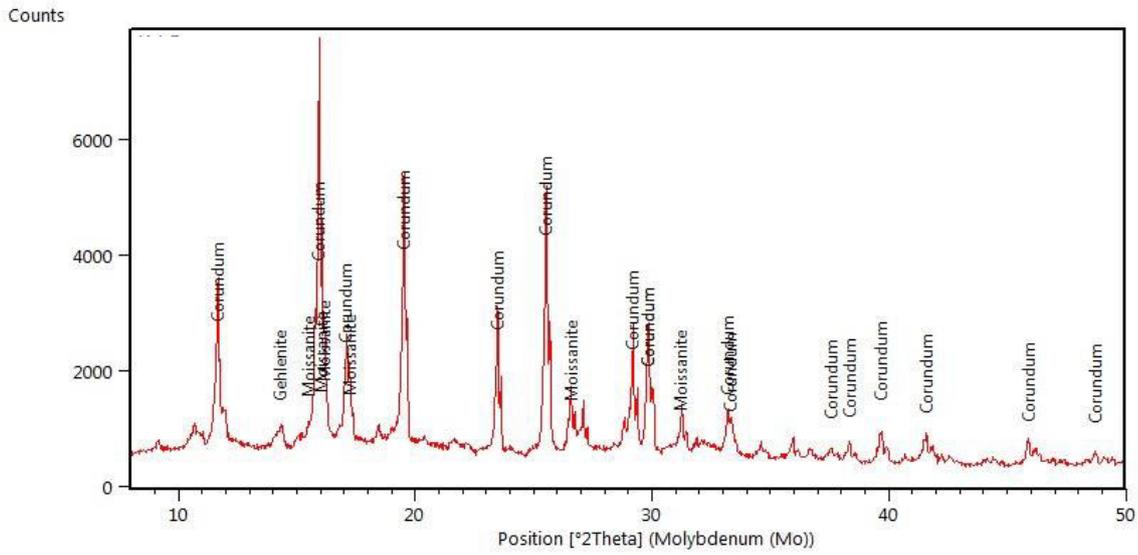
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 63 - 6A - B



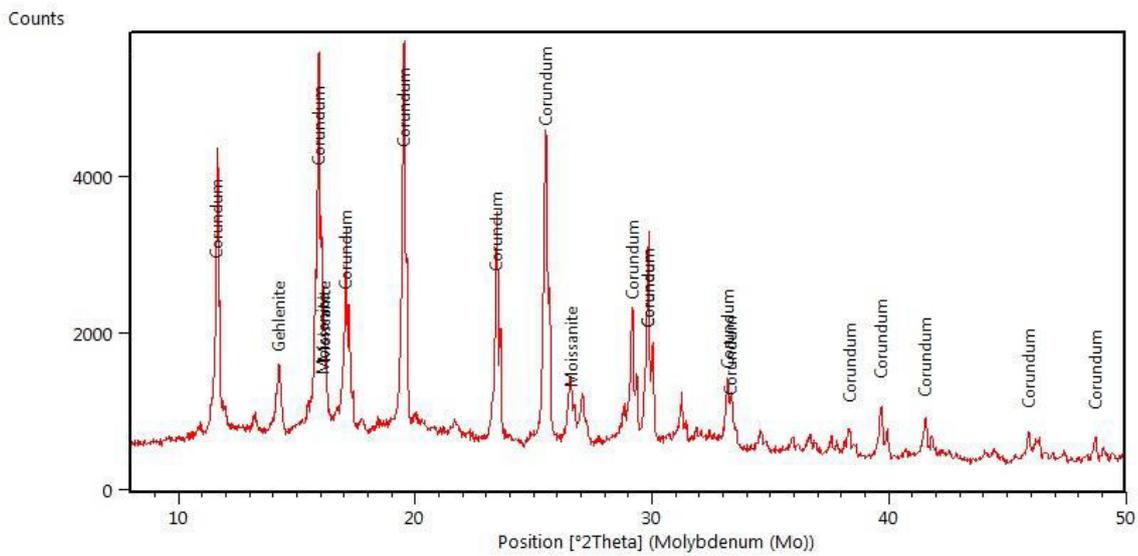
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 64 - 1A - E



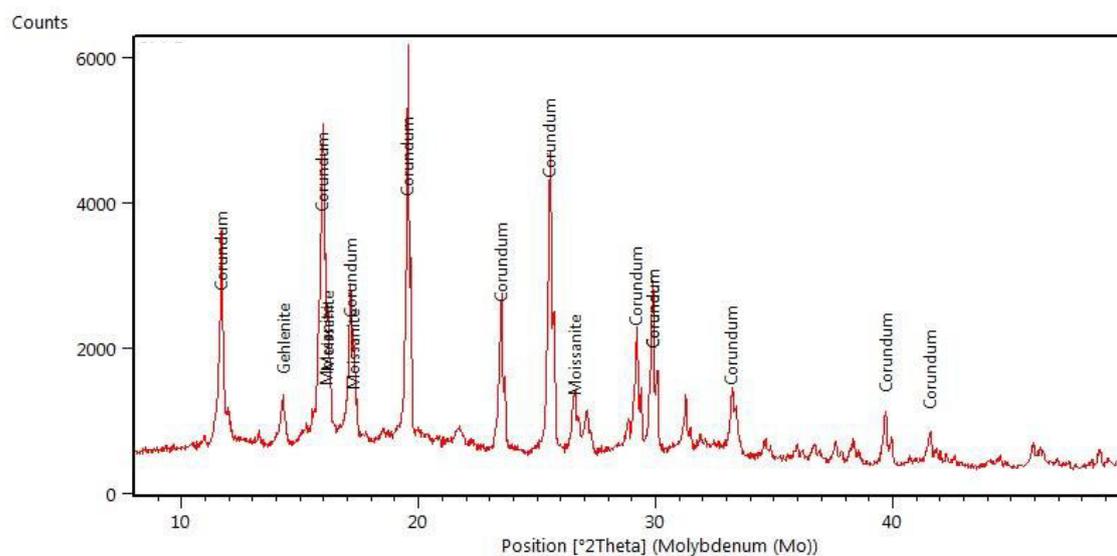
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 65 - 2A - E



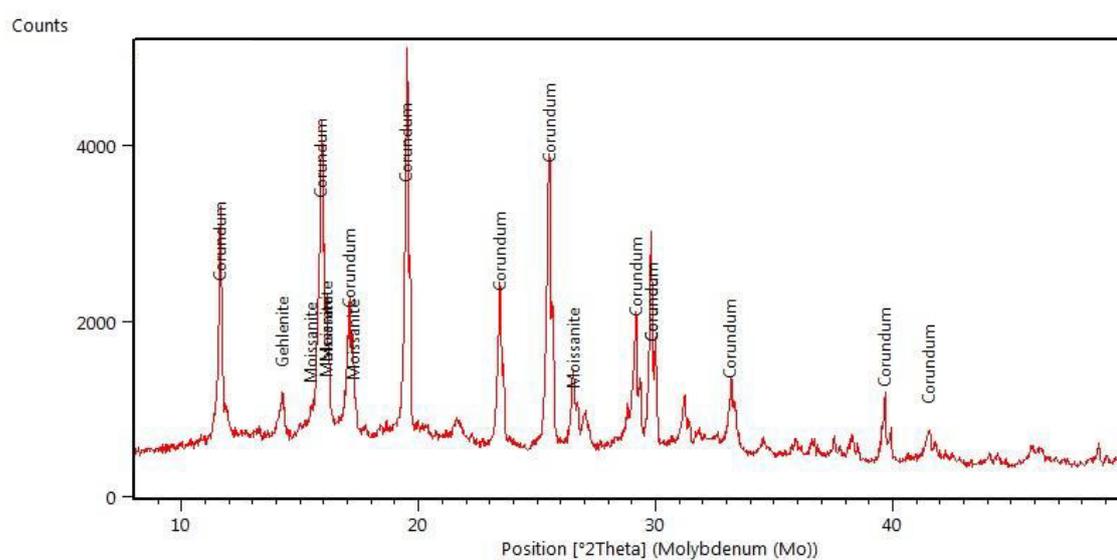
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 66 - 3A - E

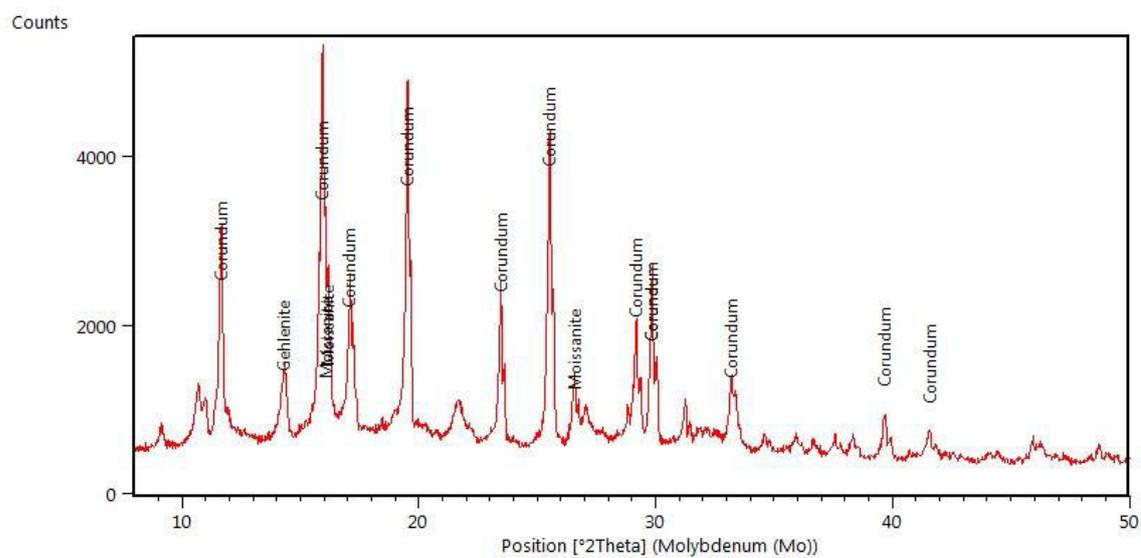


Fonte: Elaborado pelo autor

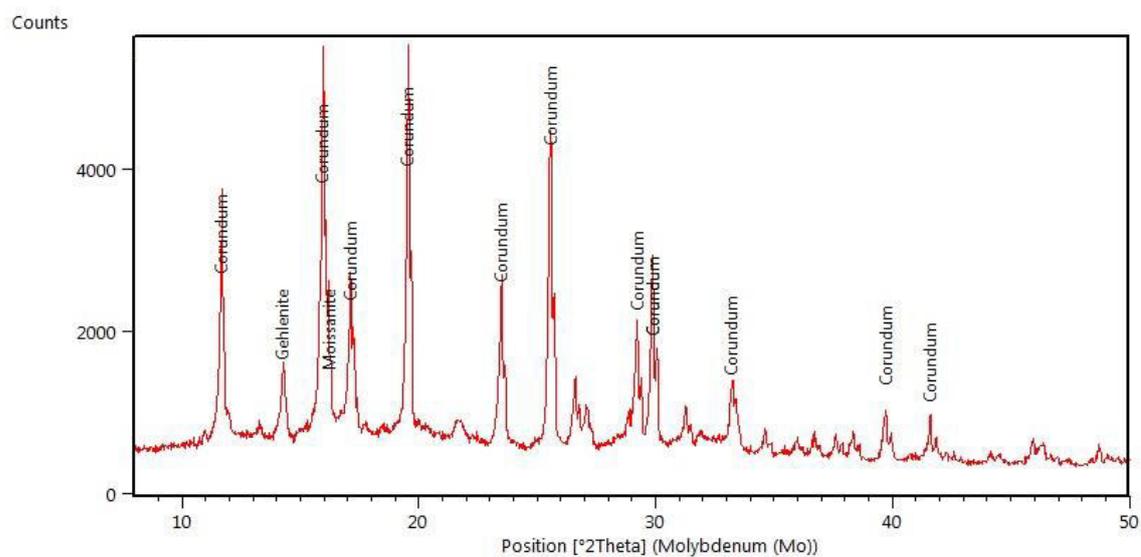
Figura 67 - 4A - E



Fonte: Elaborado pelo autor

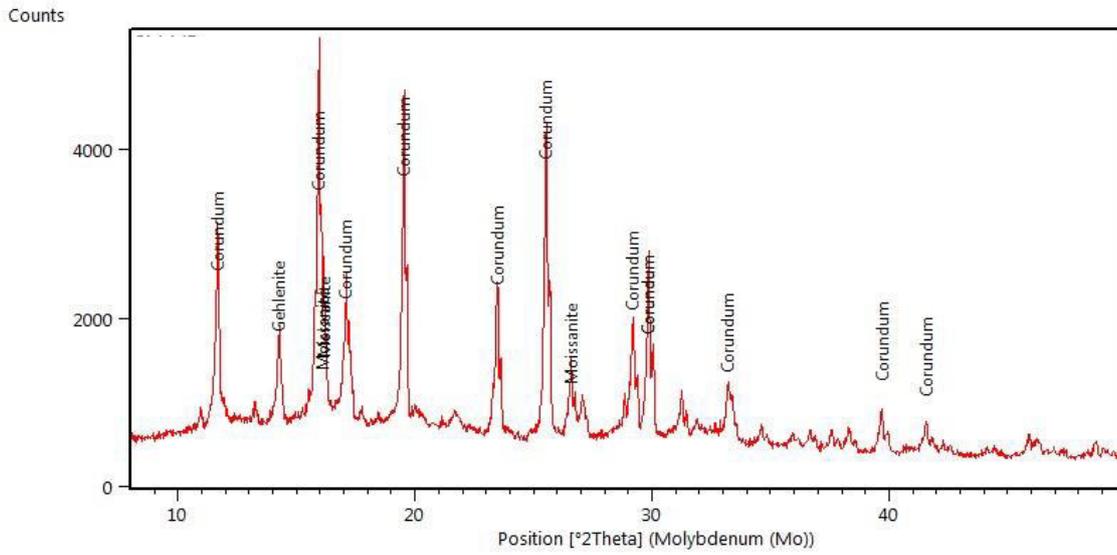
Figura 70 - 1A - ME

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 71 - 2A - ME

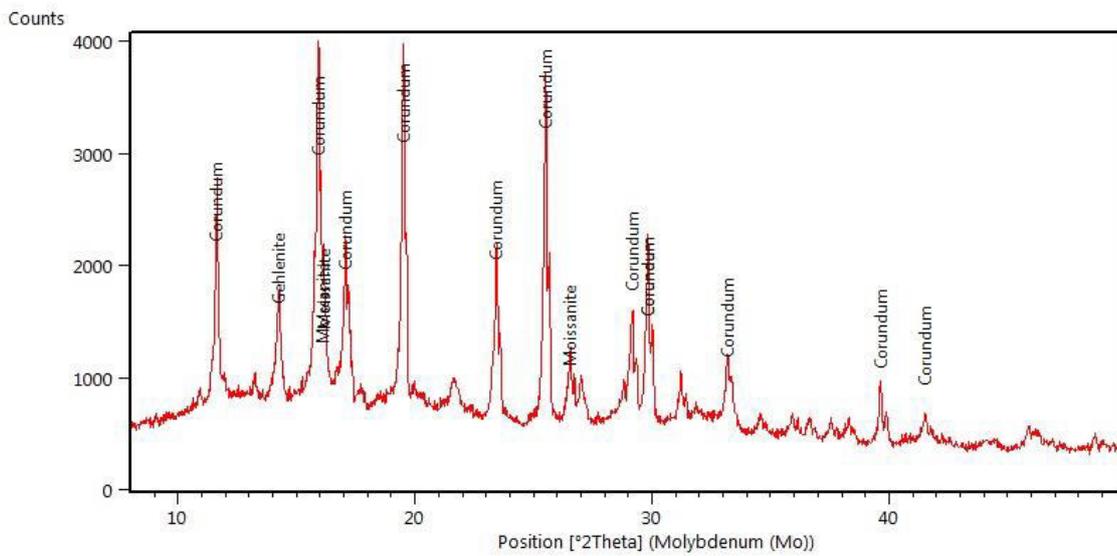
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 72 - 3A - ME

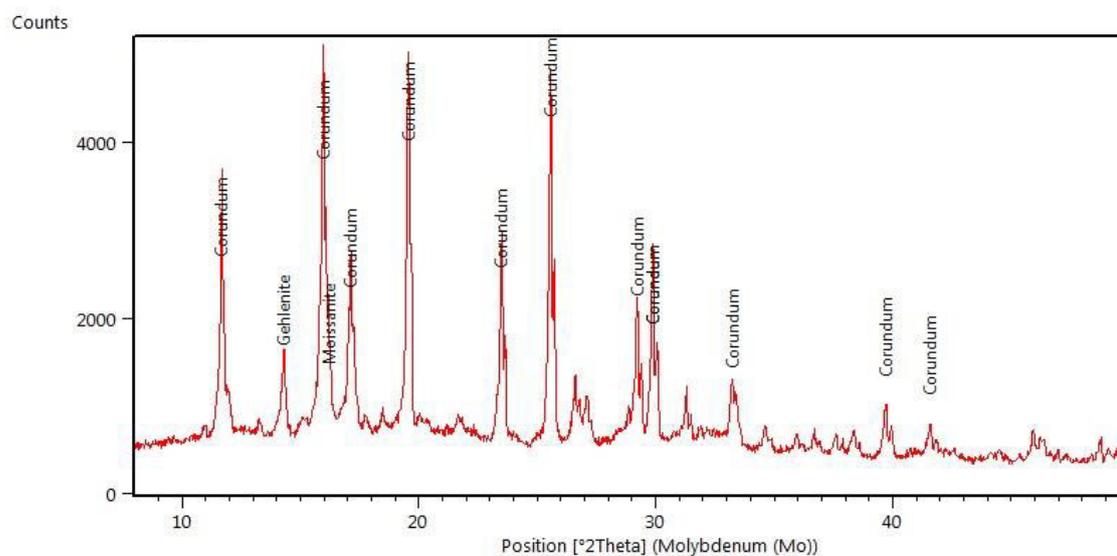


Fonte: Elaborado pelo autor

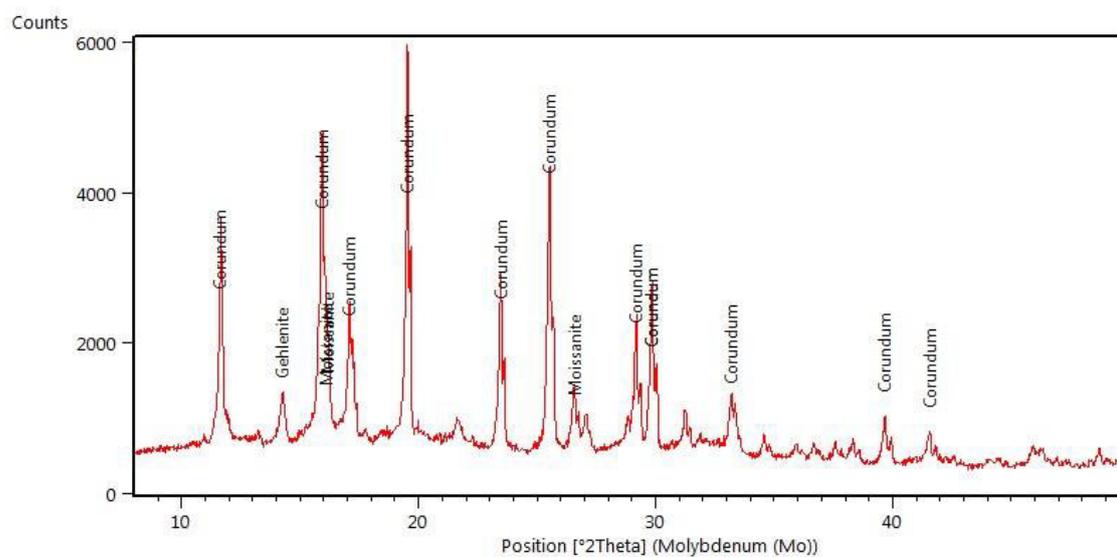
Figura 73 - 4A - ME



Fonte: Elaborado pelo autor

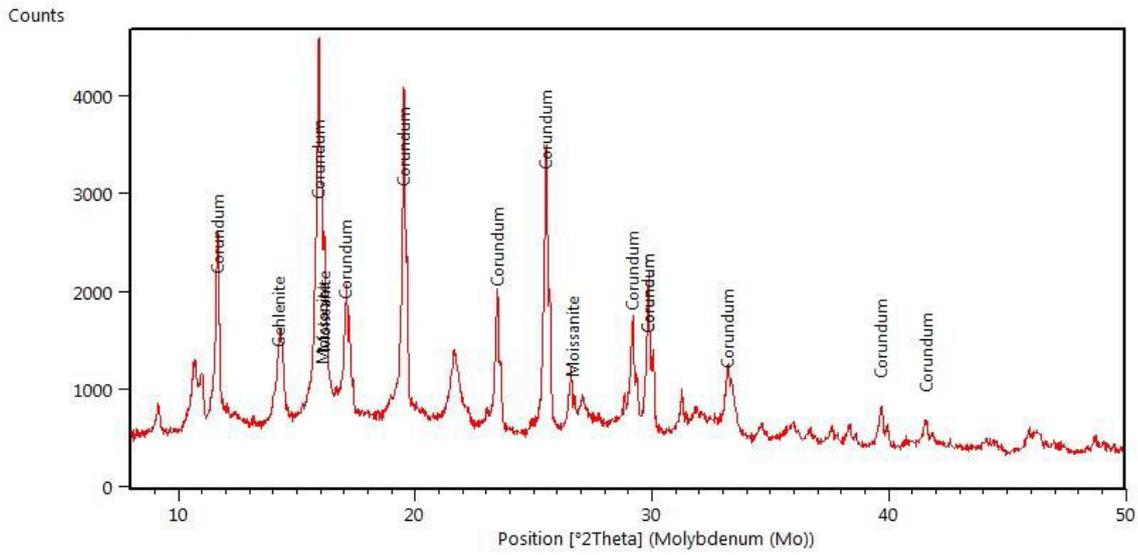
Figura 74 - 5A - ME

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 75 - 6A - ME

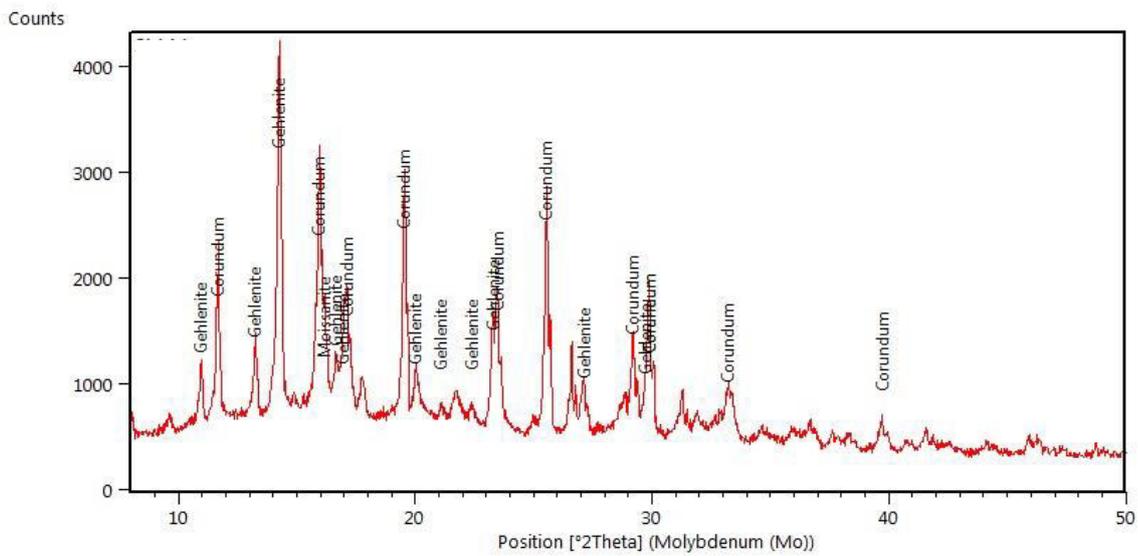
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 76 - 1A - M



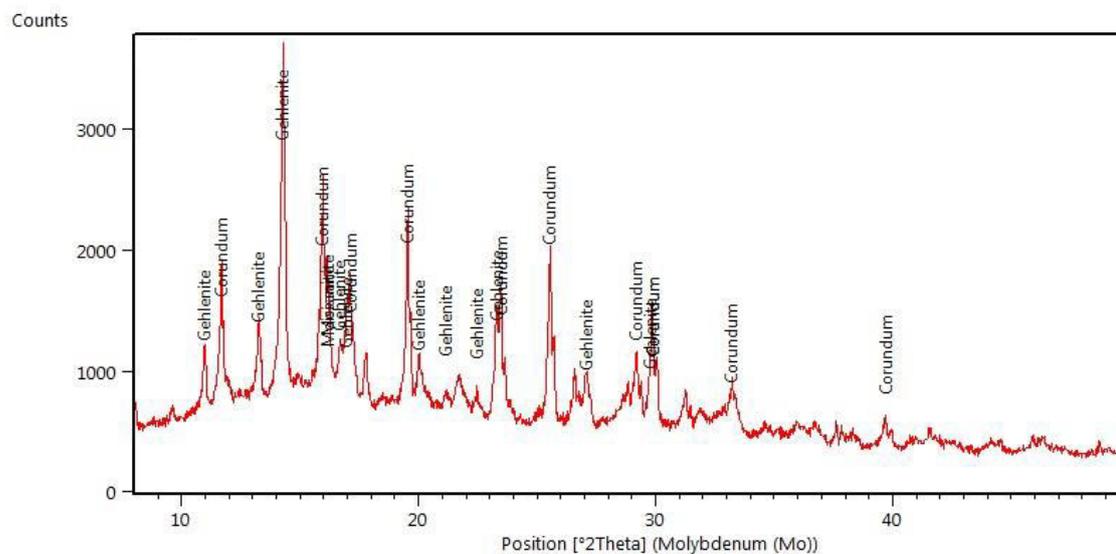
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 77 - 2A - M



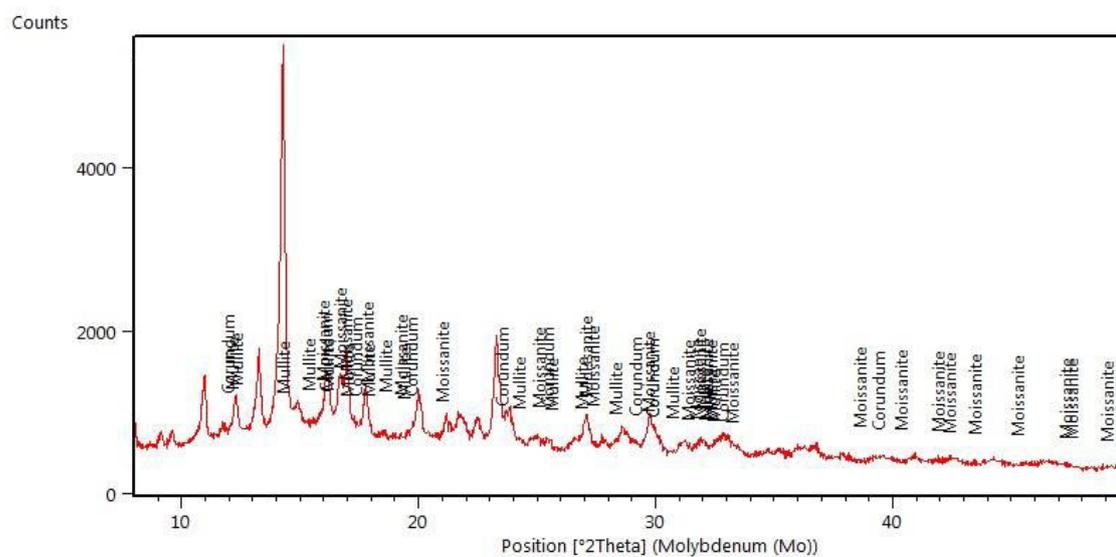
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 78 - 3A - M



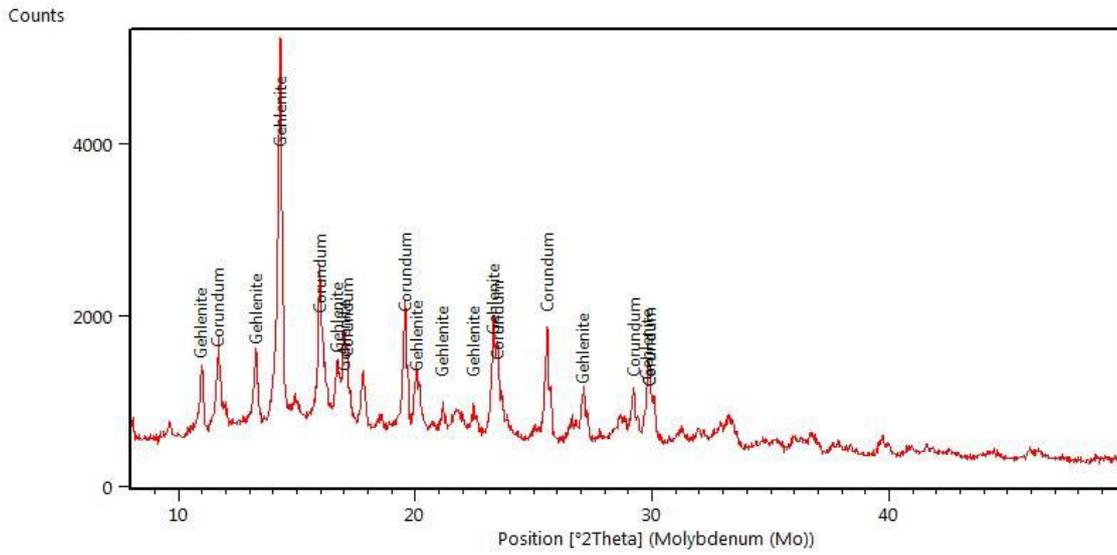
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 79 - 4A - M



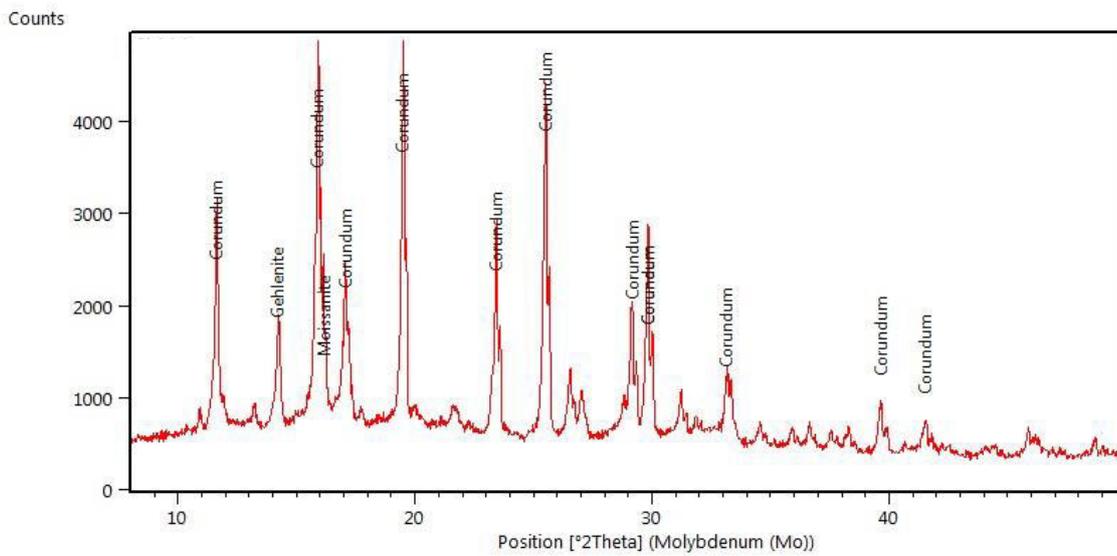
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 80 - 5A - M



Fonte: Elaborado pelo autor

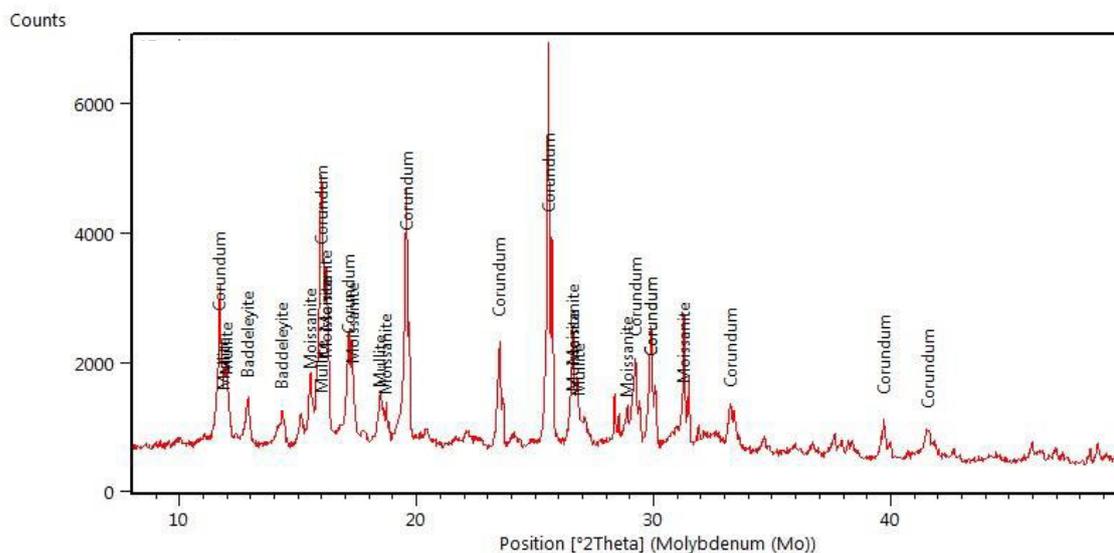
Figura 81 - 6A - M



Fonte: Elaborado pelo autor

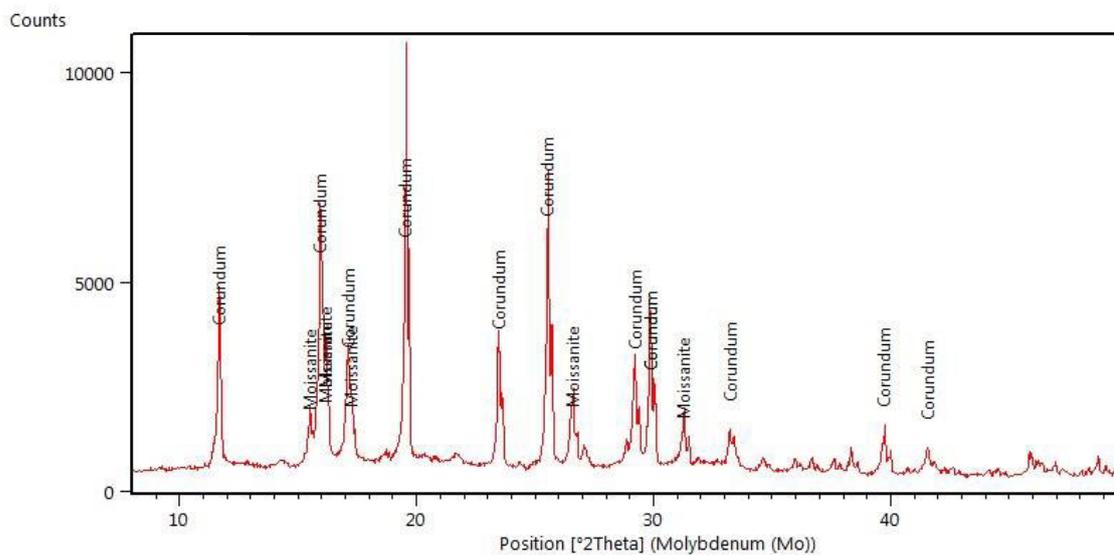
A.2 – Composição SB

Figura 82 - 4SB - B



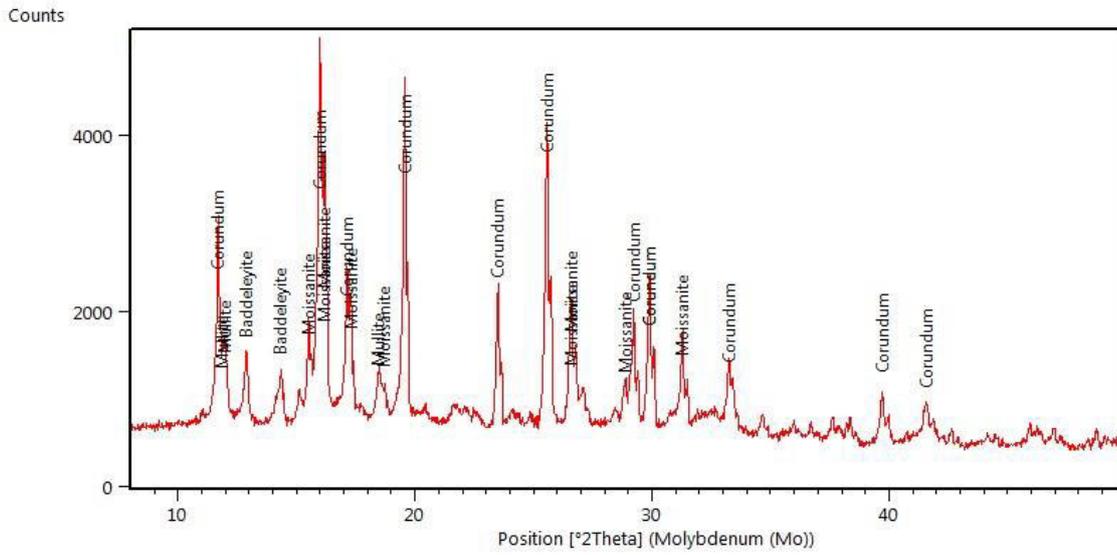
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 83 - 5SB - B



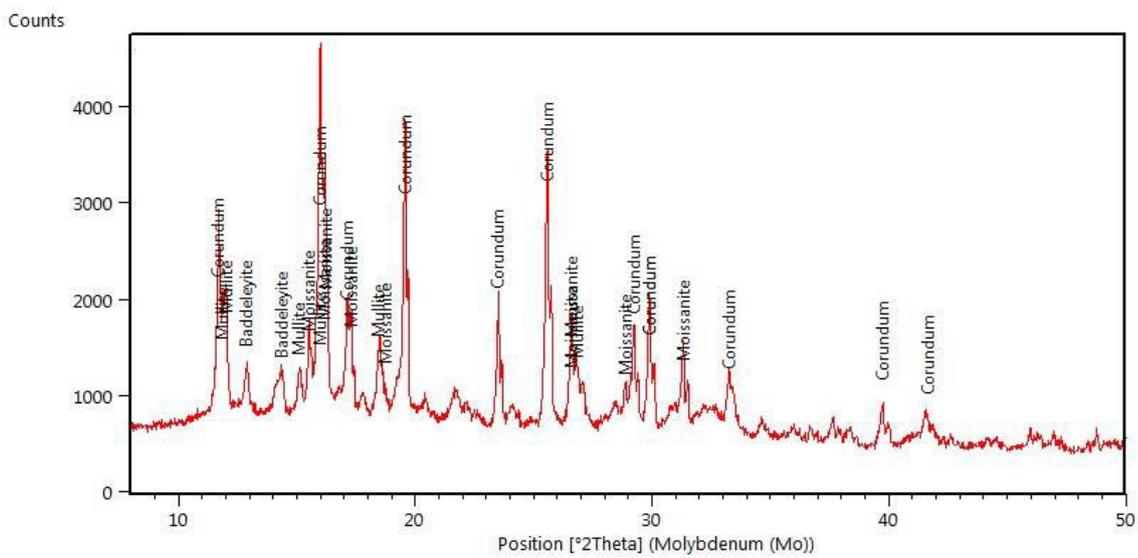
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 84 - 6SB - B



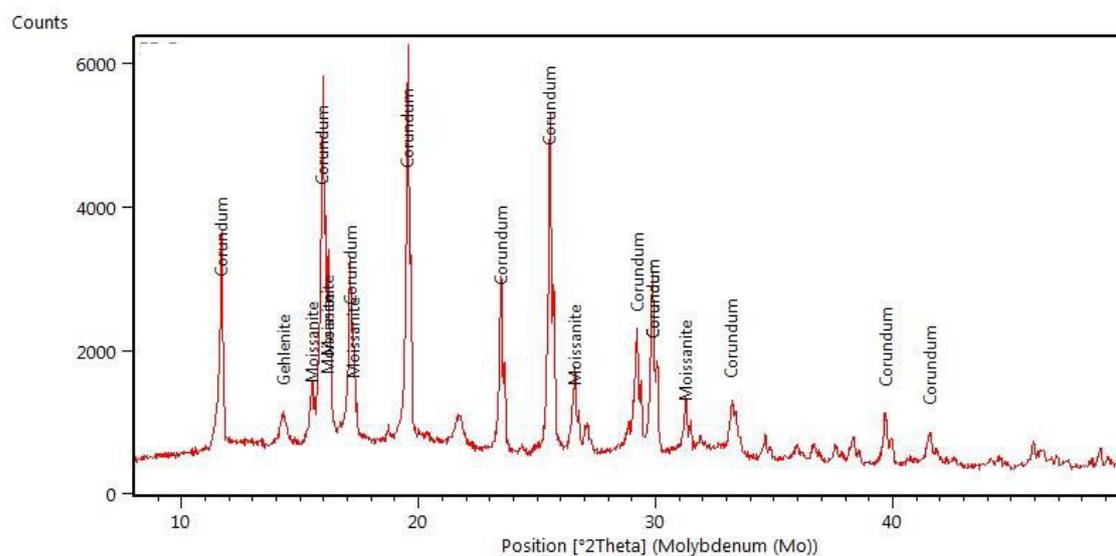
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 85 - 4SB - E



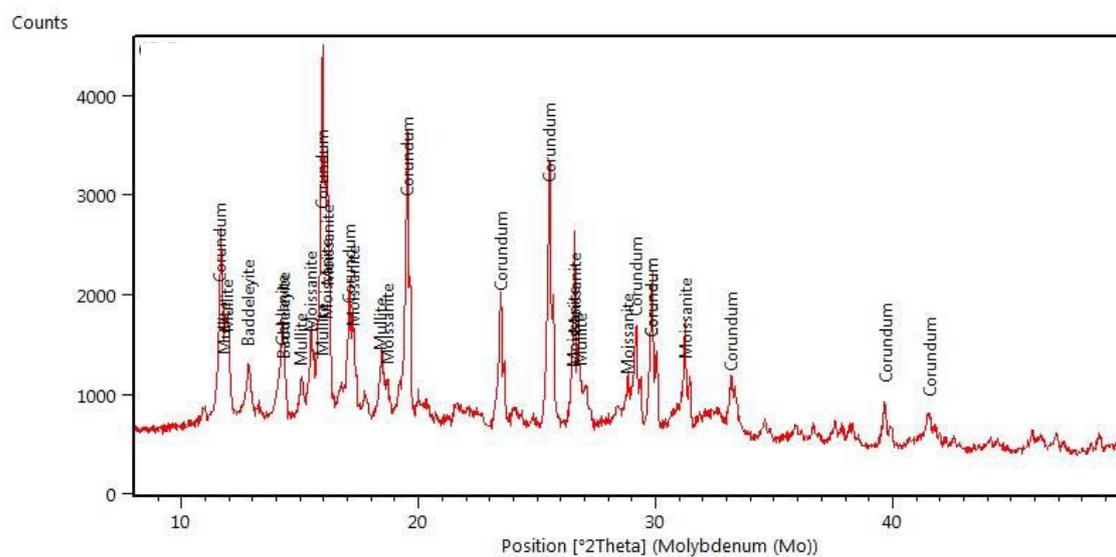
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 86 - 5SB - E



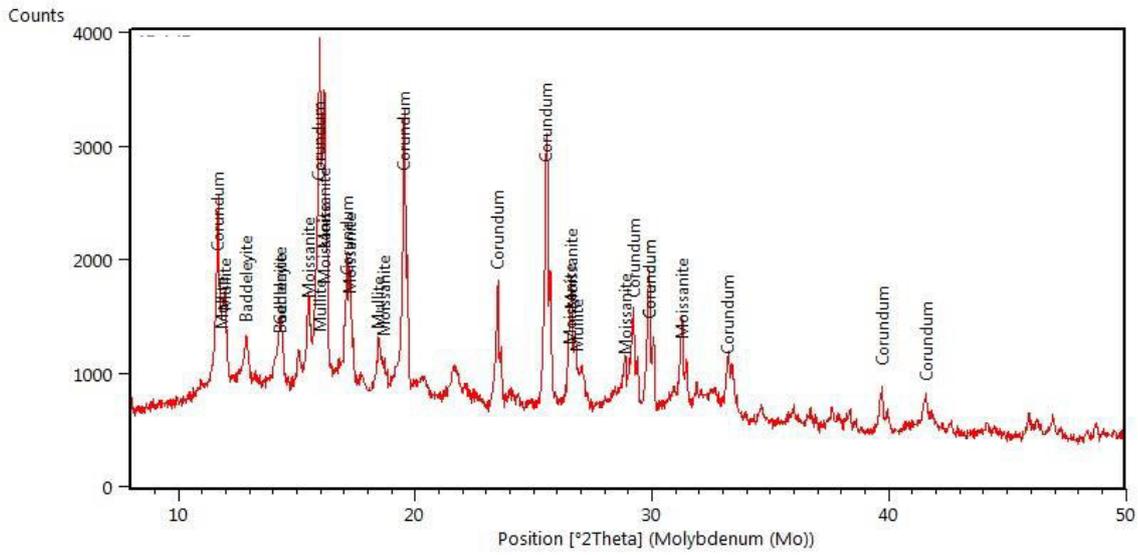
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 87 - 6SB - E



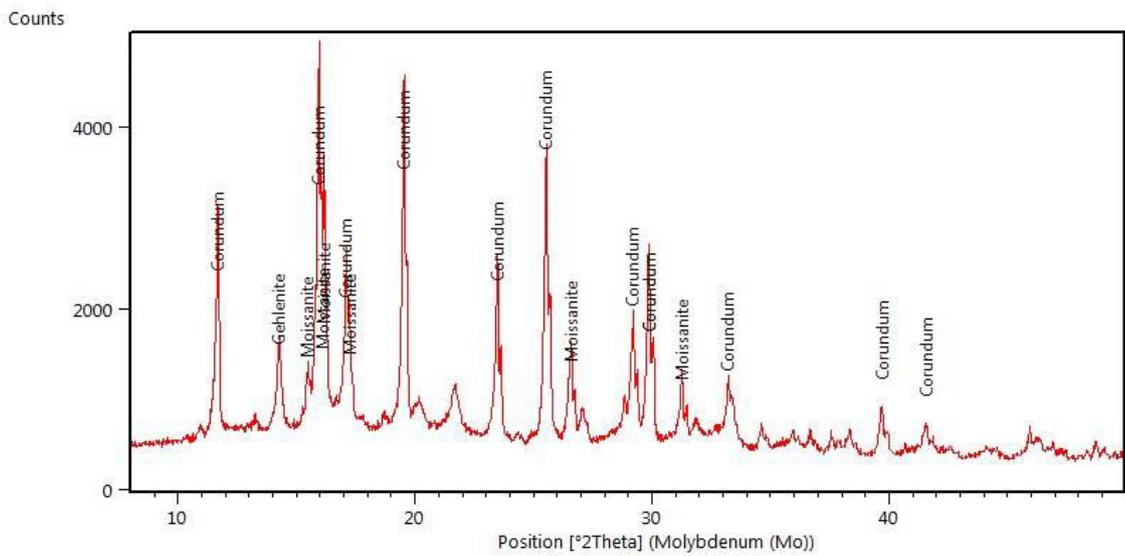
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 88 - 4SB - ME



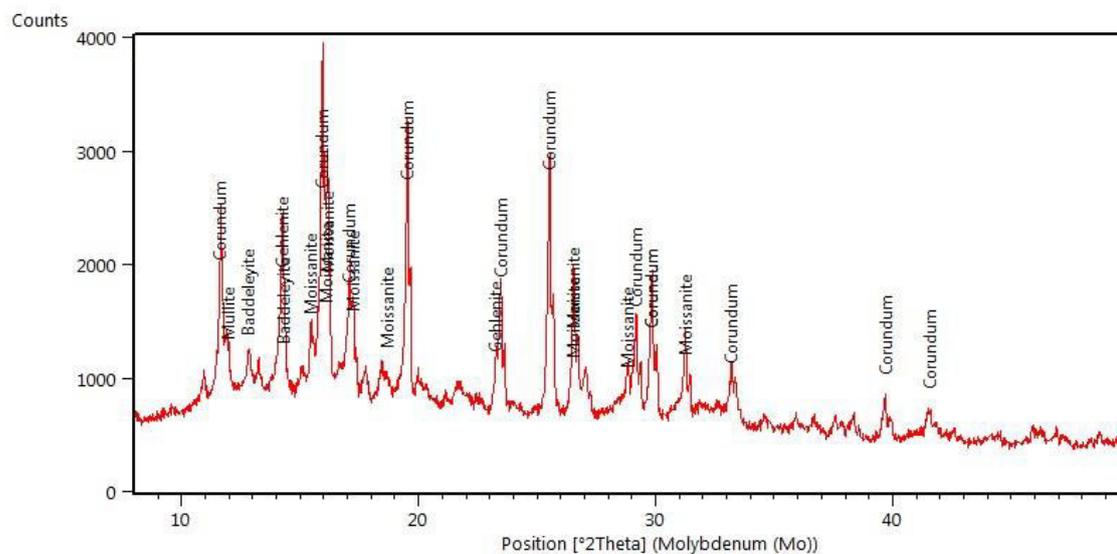
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 89 - 5SB - ME



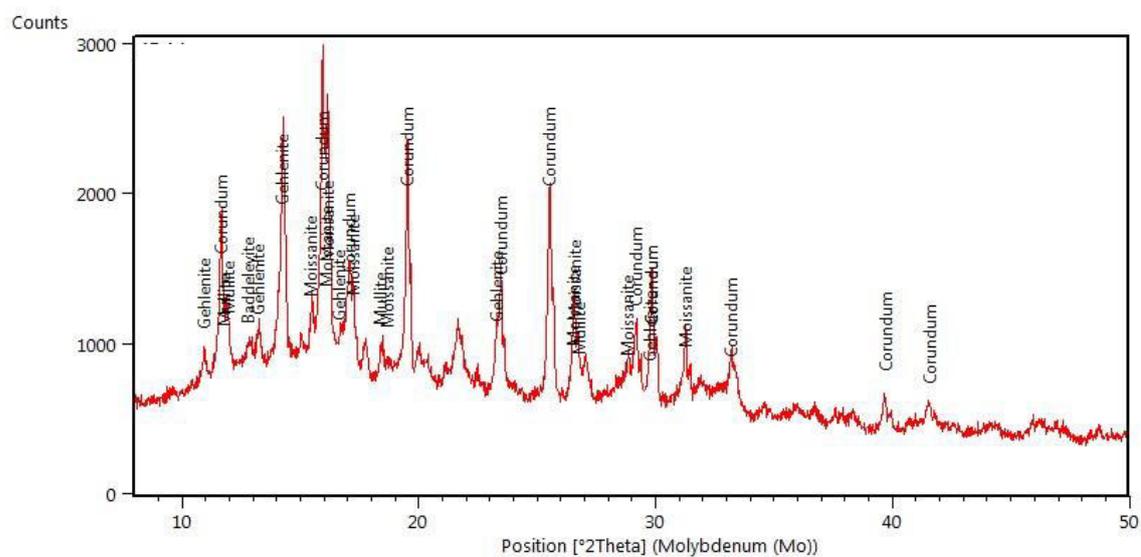
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 90 - 6SB - ME



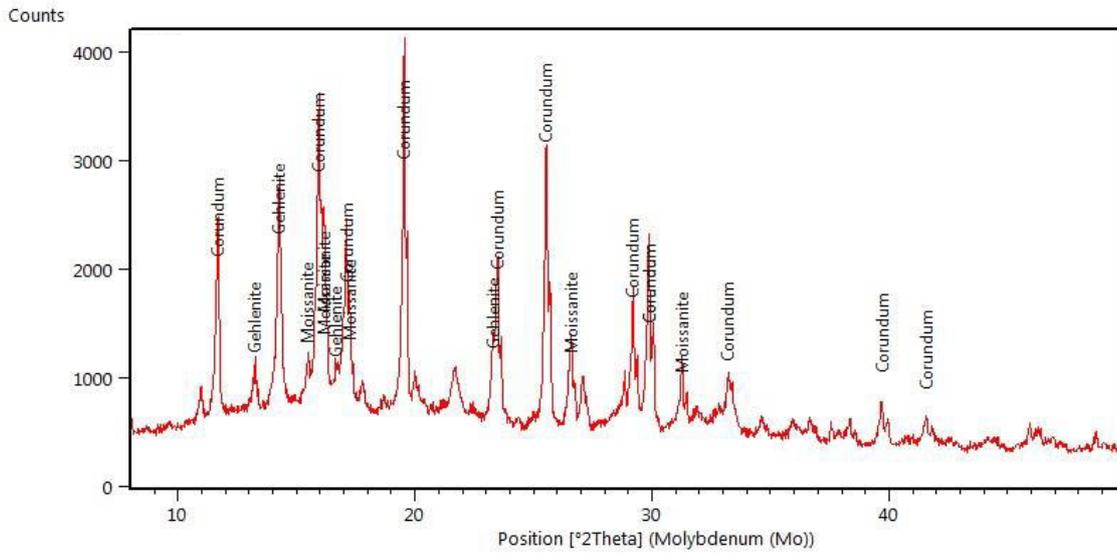
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 91 - 4SB - M



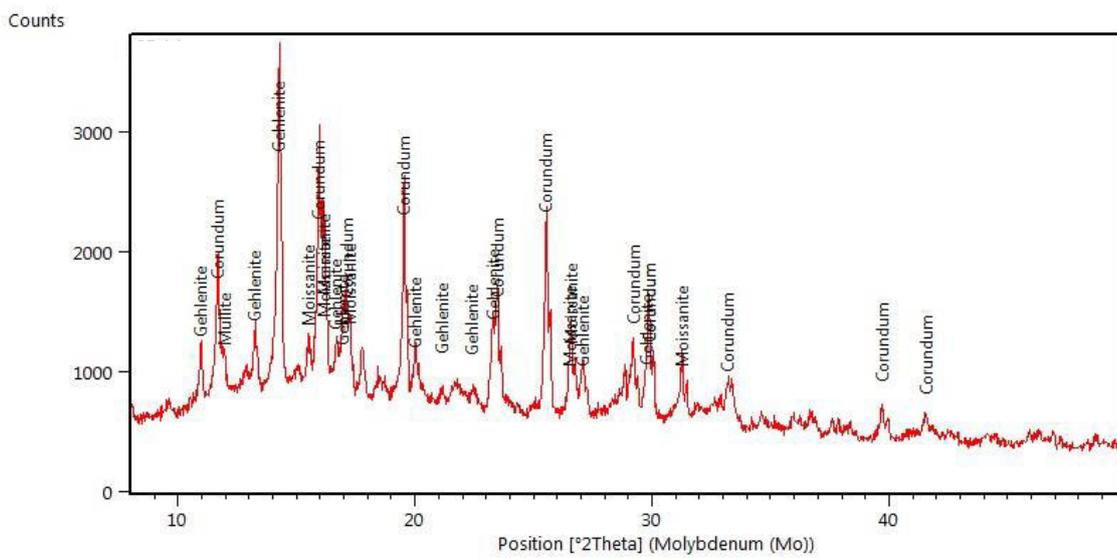
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 92 - 5SB - M



Fonte: Elaborado pelo autor

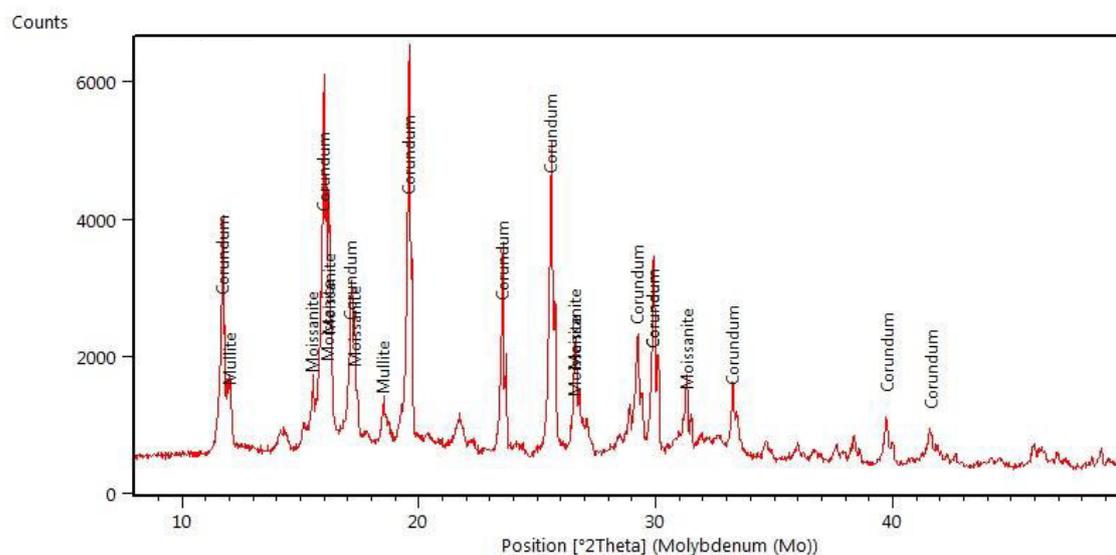
Figura 93 - 6SB - M



Fonte: Elaborado pelo autor

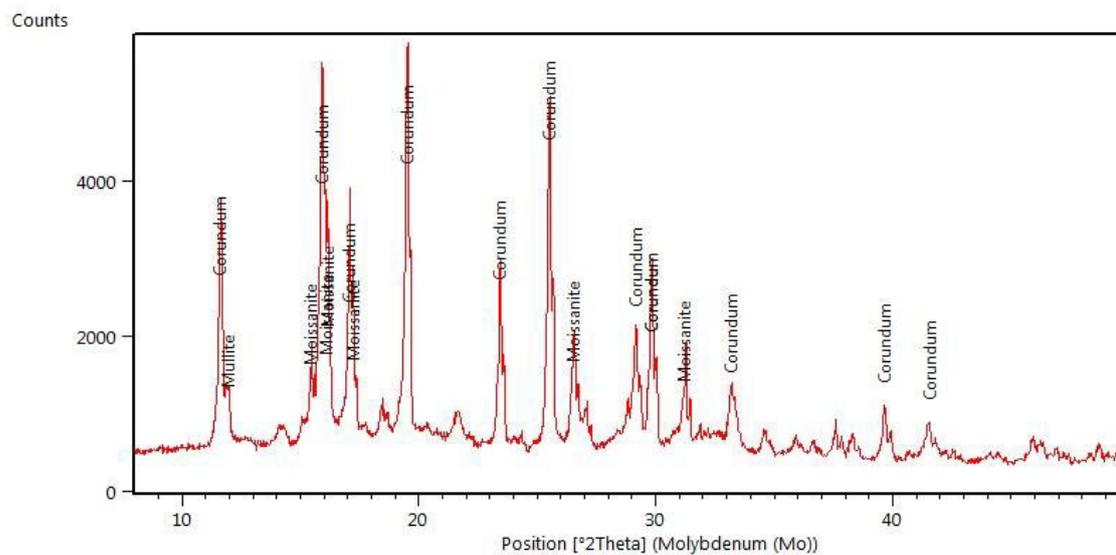
A.3 – Composição SC

Figura 94 - 1SC - B



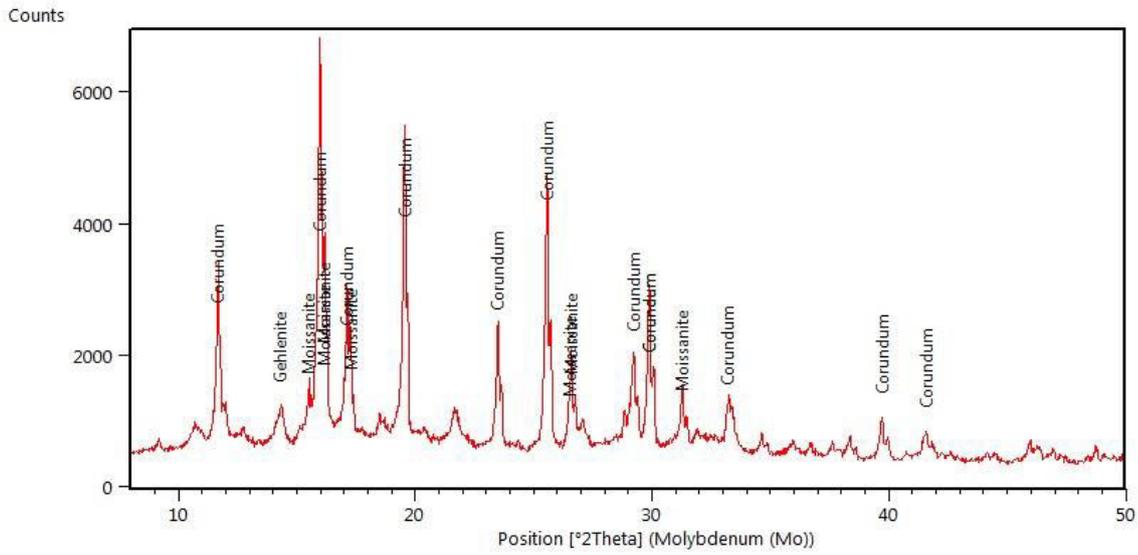
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 95 - 3SC - B



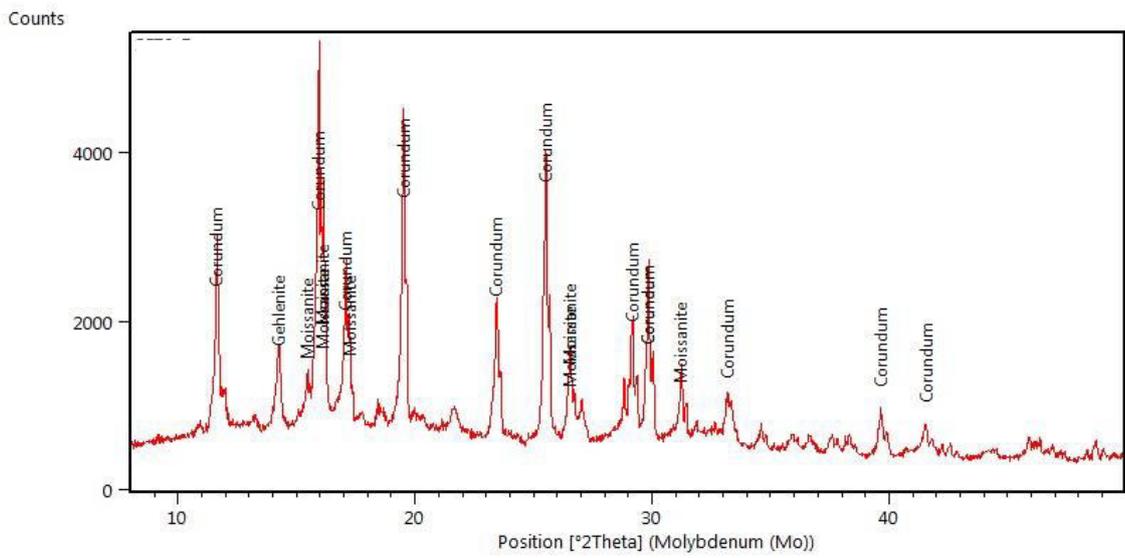
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 96 - 1SC - E



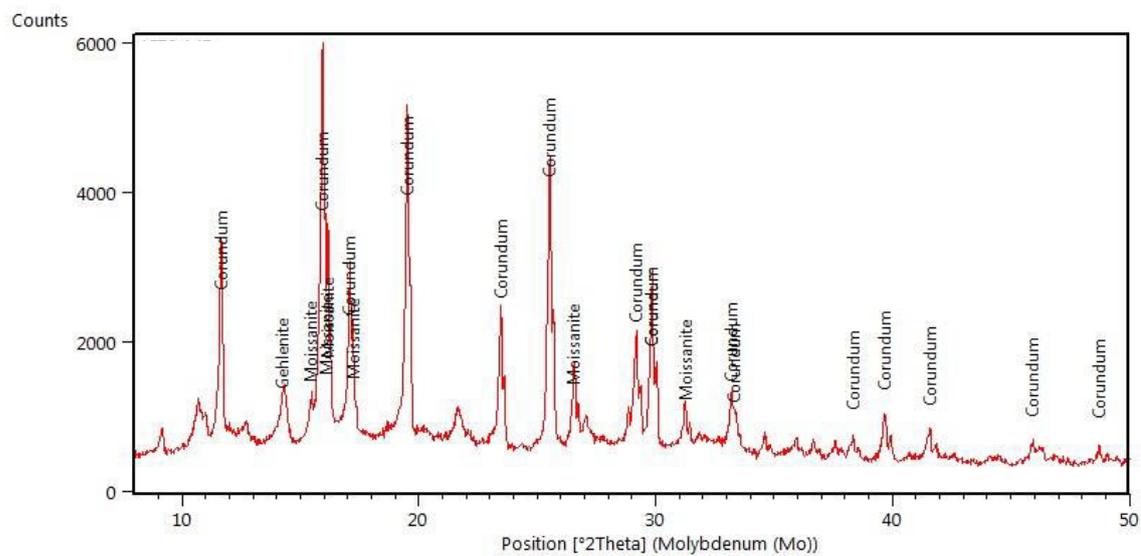
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 97 - 3SC - E



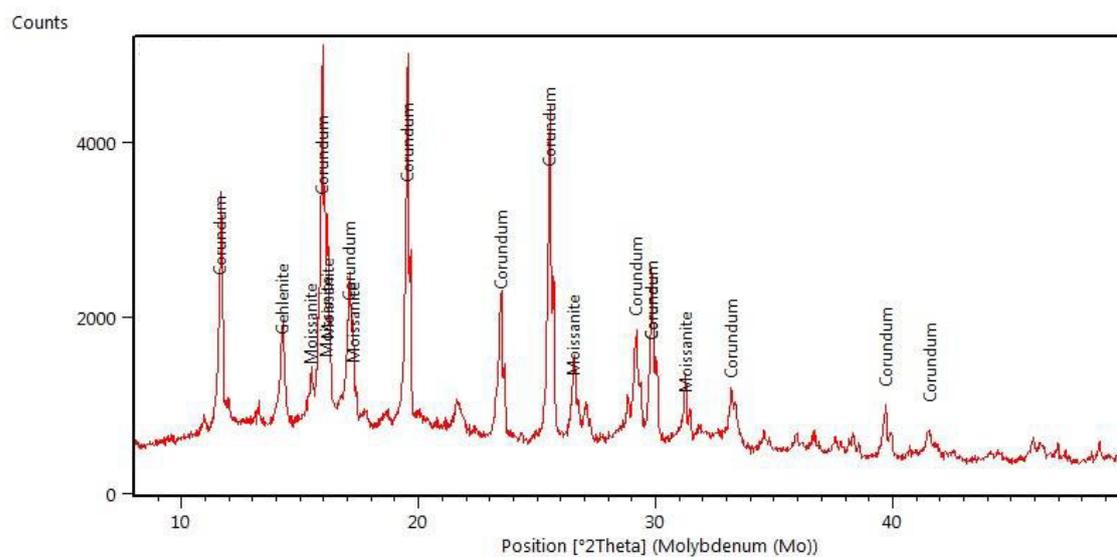
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 98 - 1SC - ME

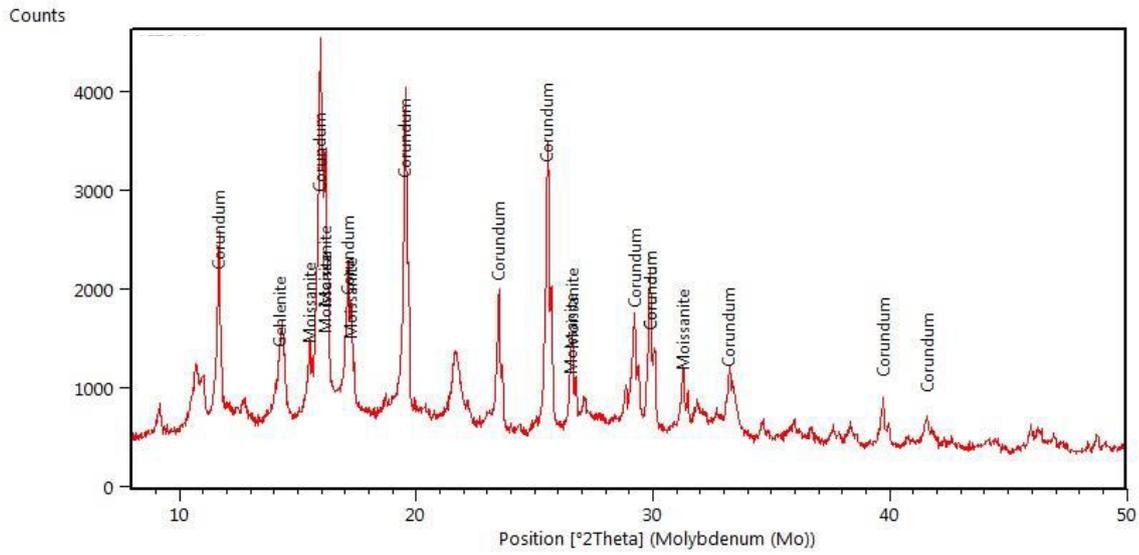


Fonte: Elaborado pelo autor

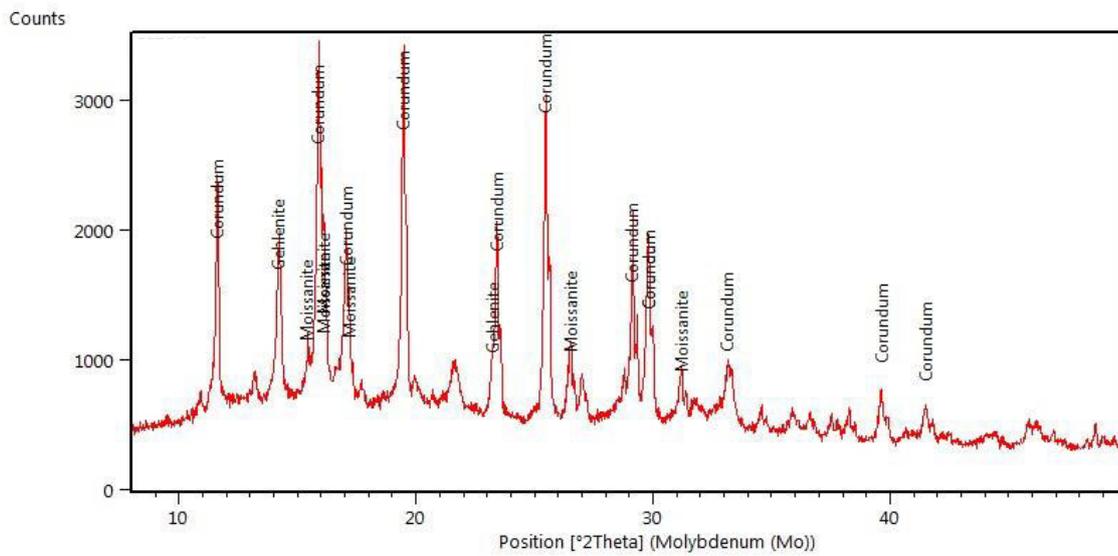
Figura 99 - 3SC - ME



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 100 - 1SC - M

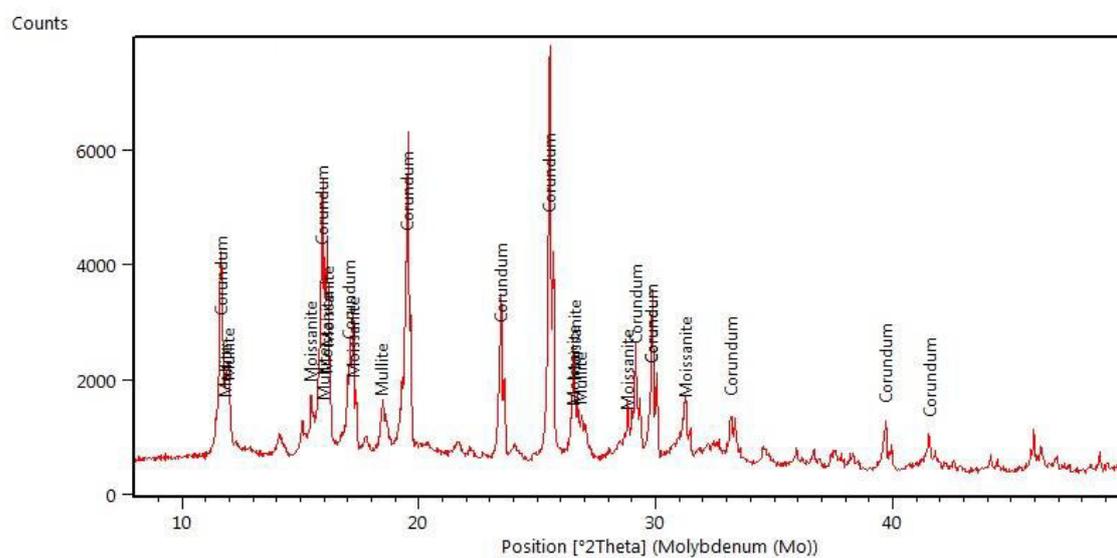
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 101 - 3SC - M

Fonte: Elaborado pelo autor

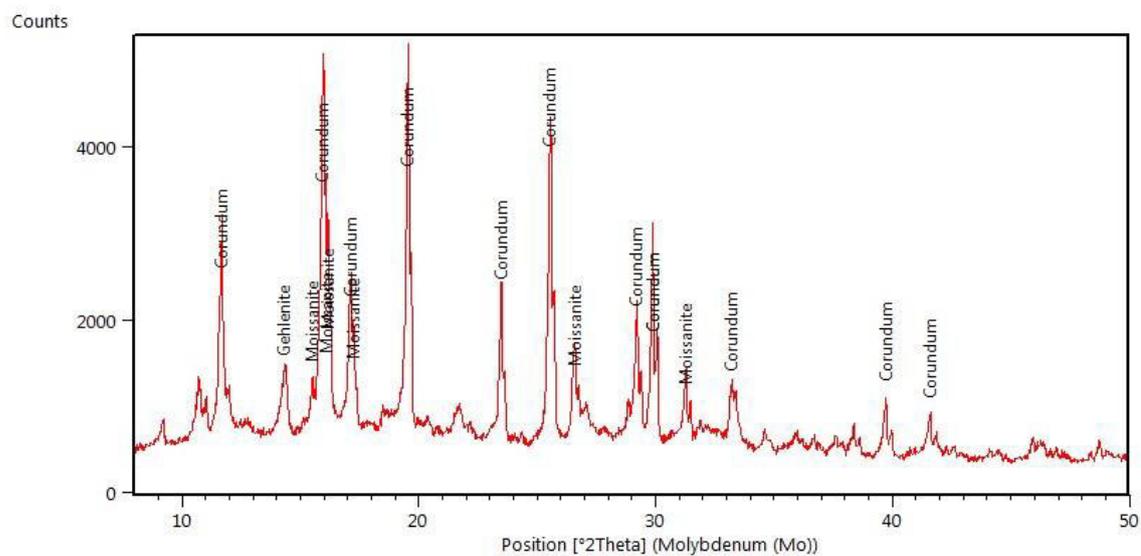
A.4 – Composição SD

Figura 102 - 1SD - B

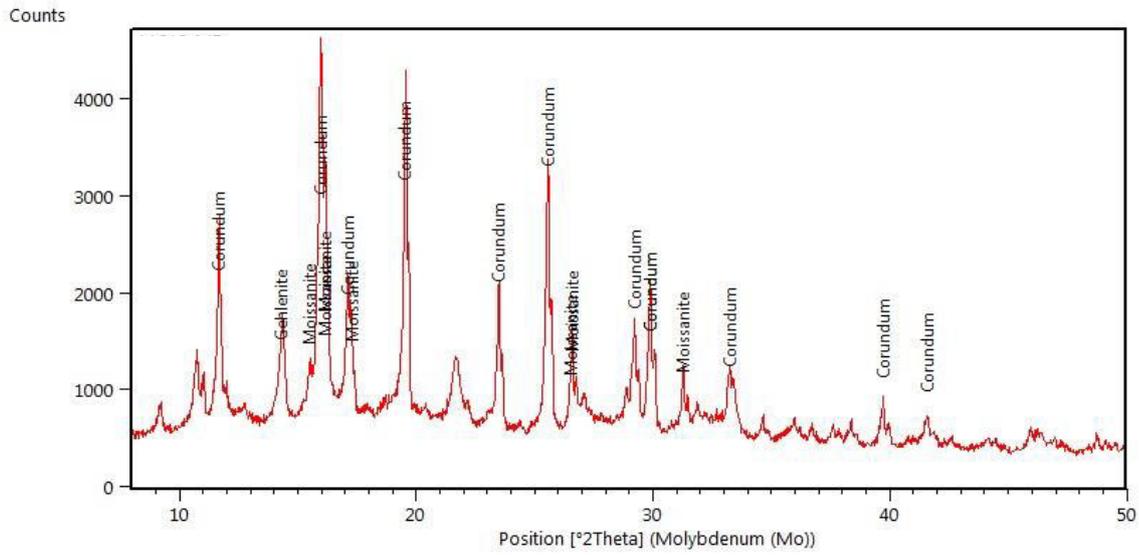


Fonte: Elaborado pelo autor

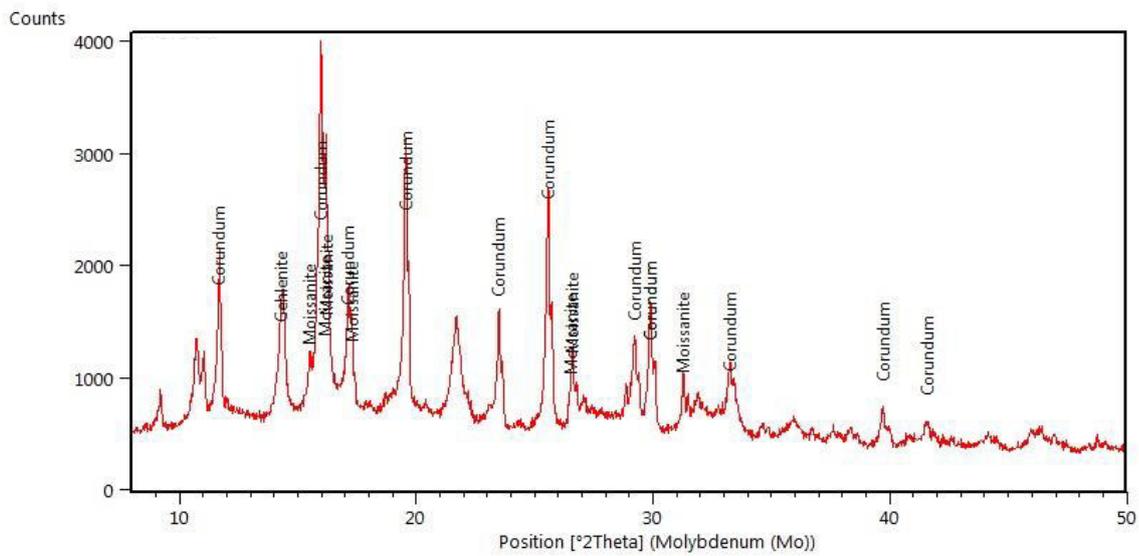
Figura 103 - 1SD - E



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 104 - 1SD - ME

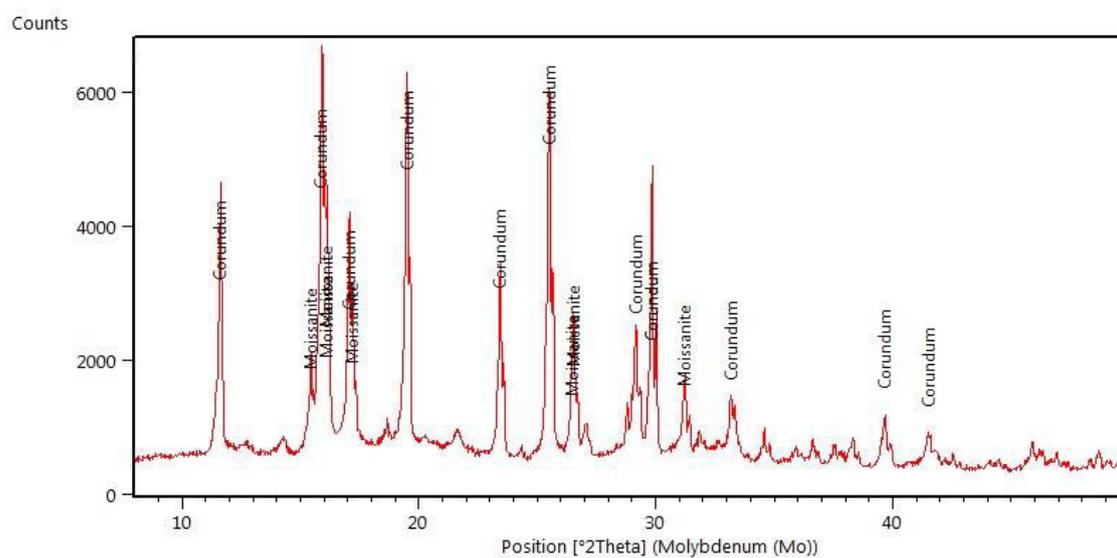
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 105 - 1SD - M

Fonte: Elaborado pelo autor

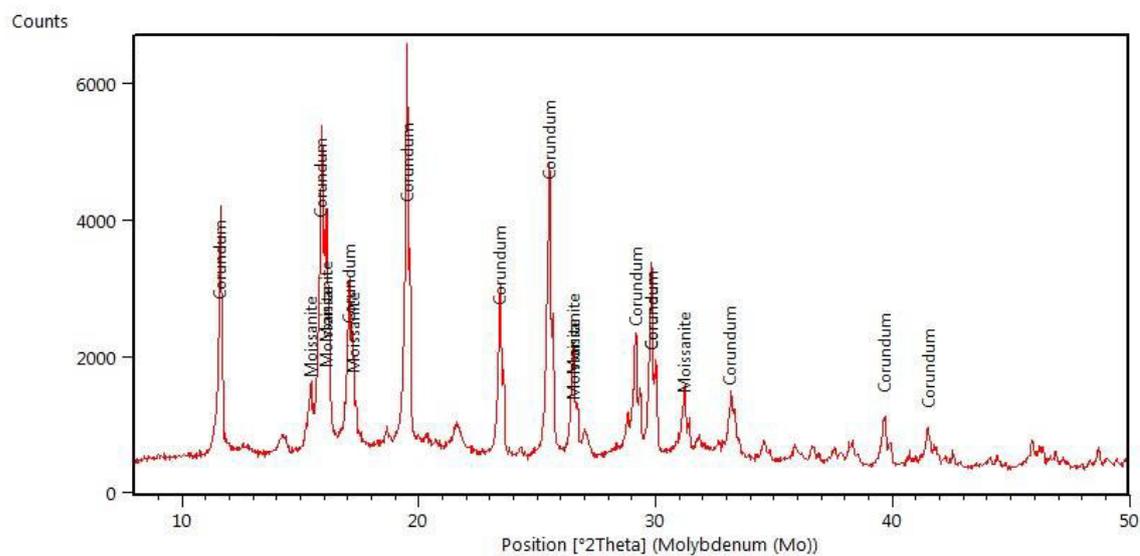
A.5 – Composição CE

Figura 106 - 2CE - B



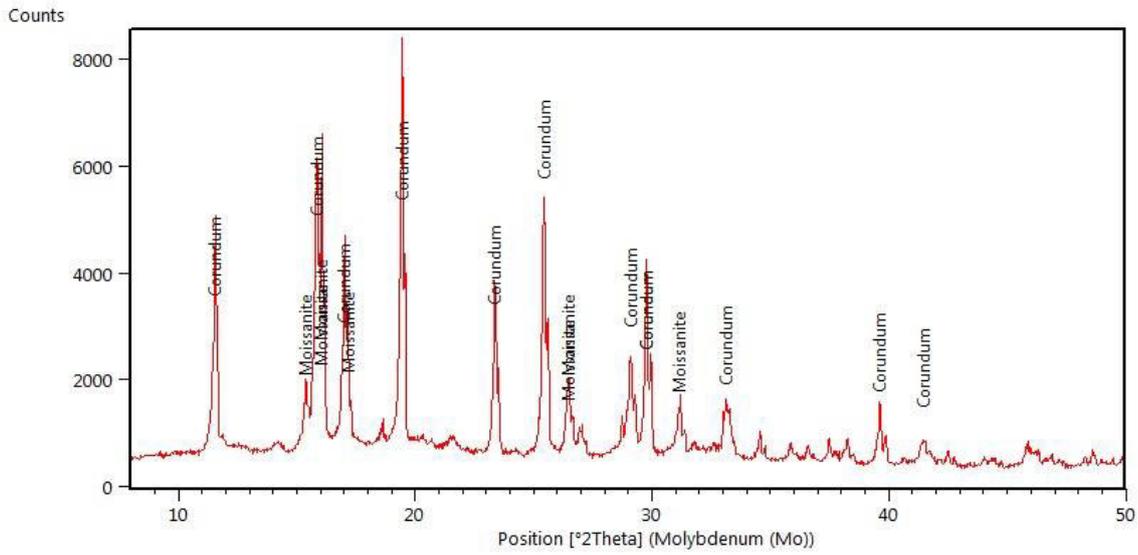
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 107 - 3CE - B



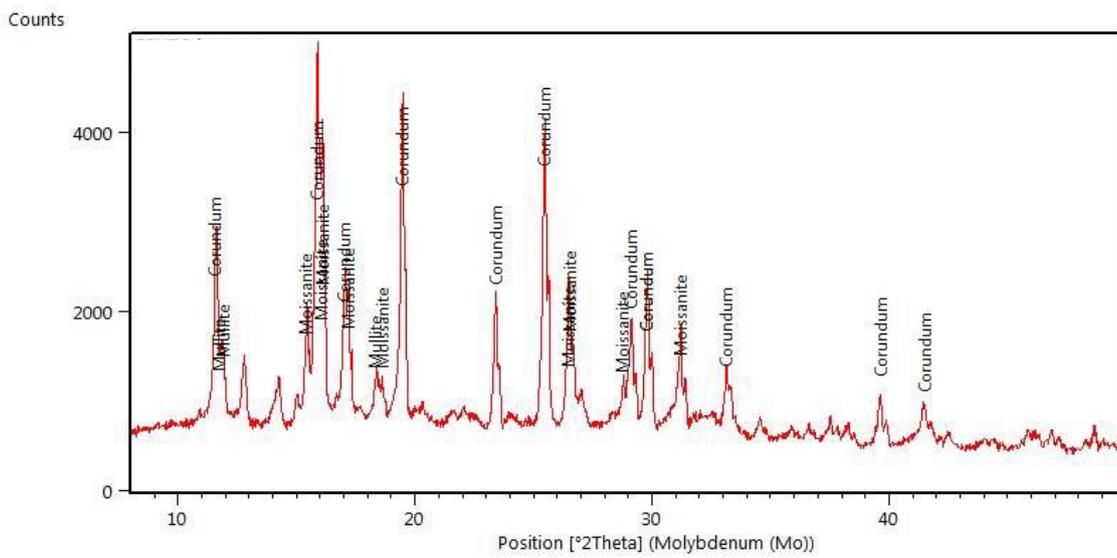
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 108 - 4CE - B

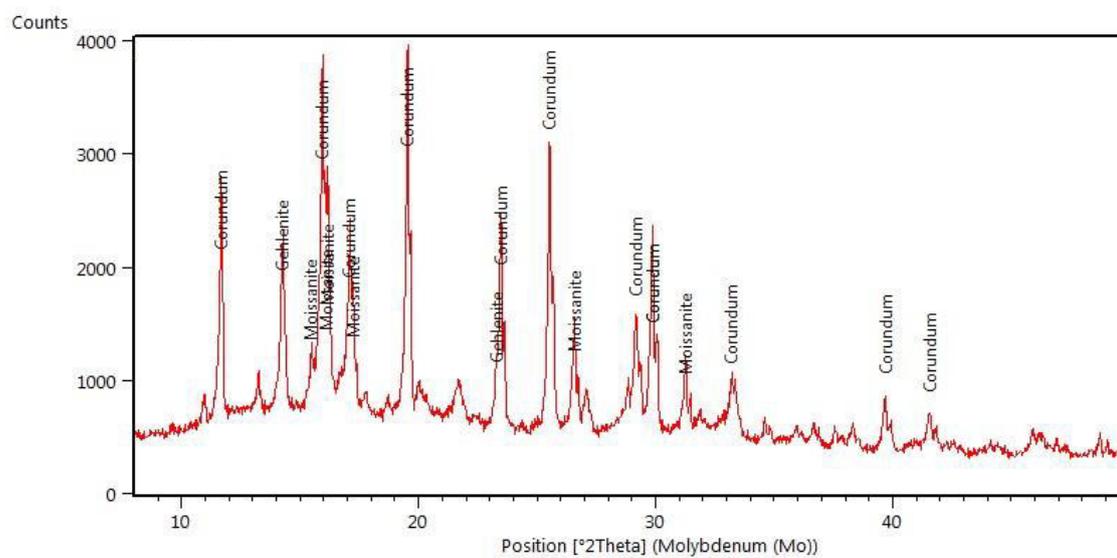


Fonte: Elaborado pelo autor

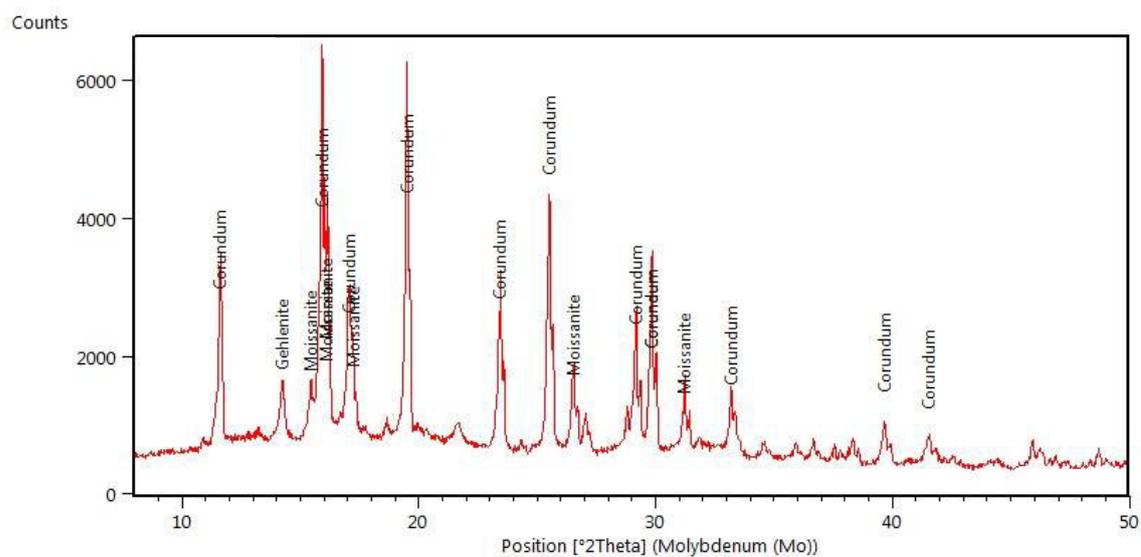
Figura 109 - 5CE - B



Fonte: Elaborado pelo autor

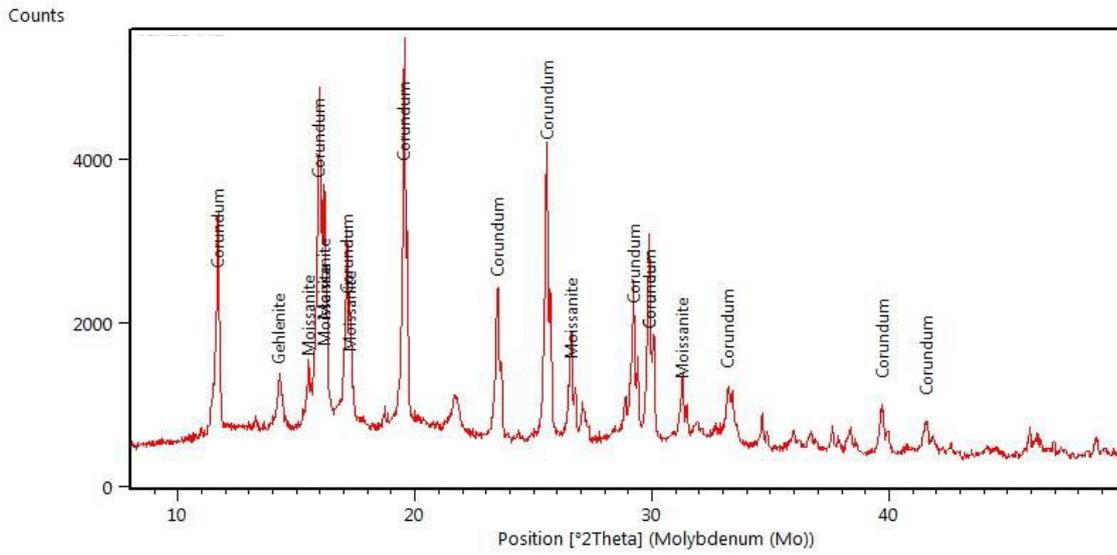
Figura 114 - 2CE - ME

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 115 - 3CE - ME

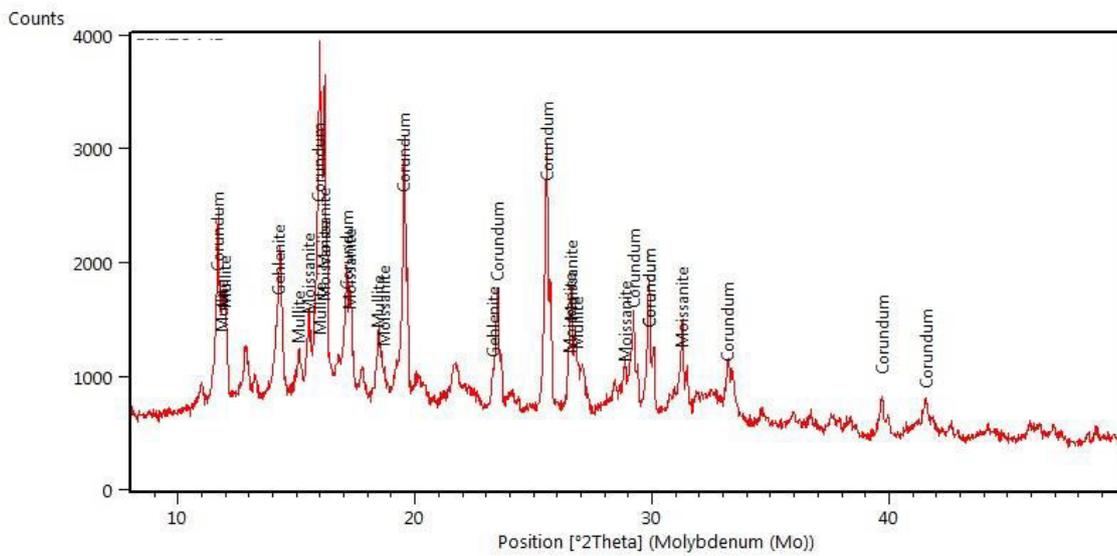
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 116 - 4CE - ME



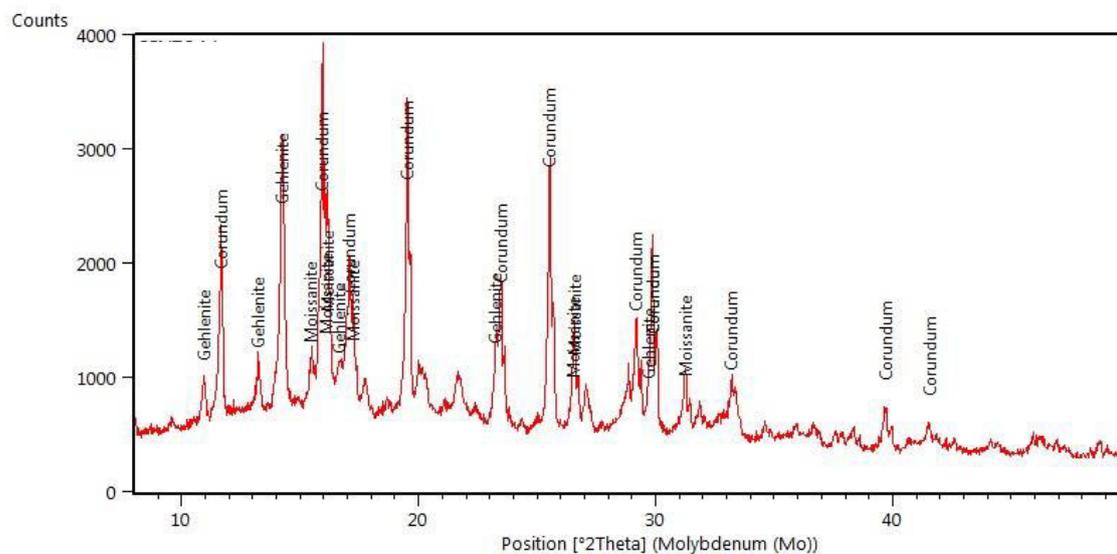
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 117 - 5CE - ME



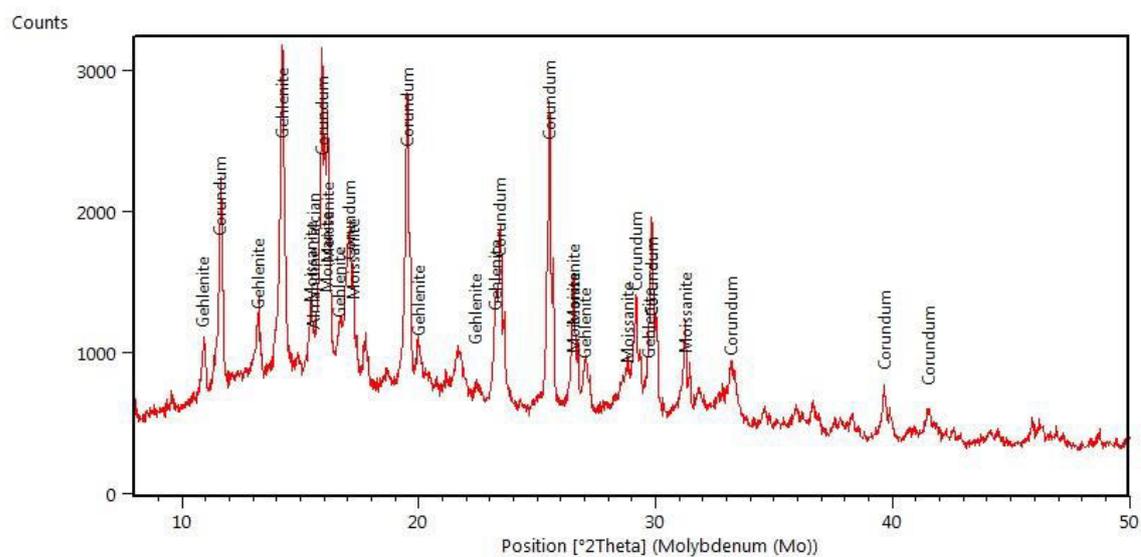
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 118 - 2CE - M



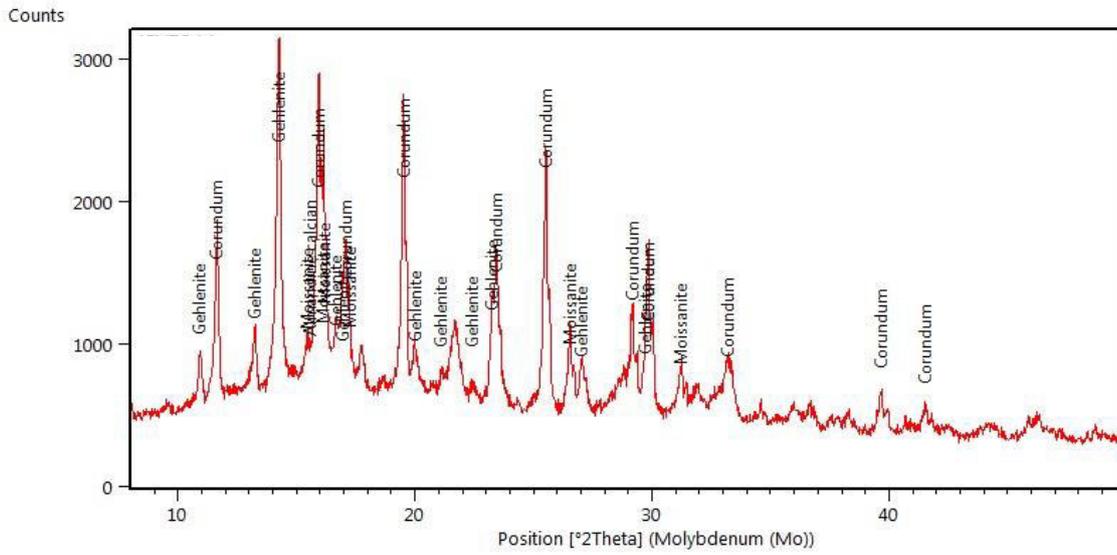
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 119 - 3CE - M



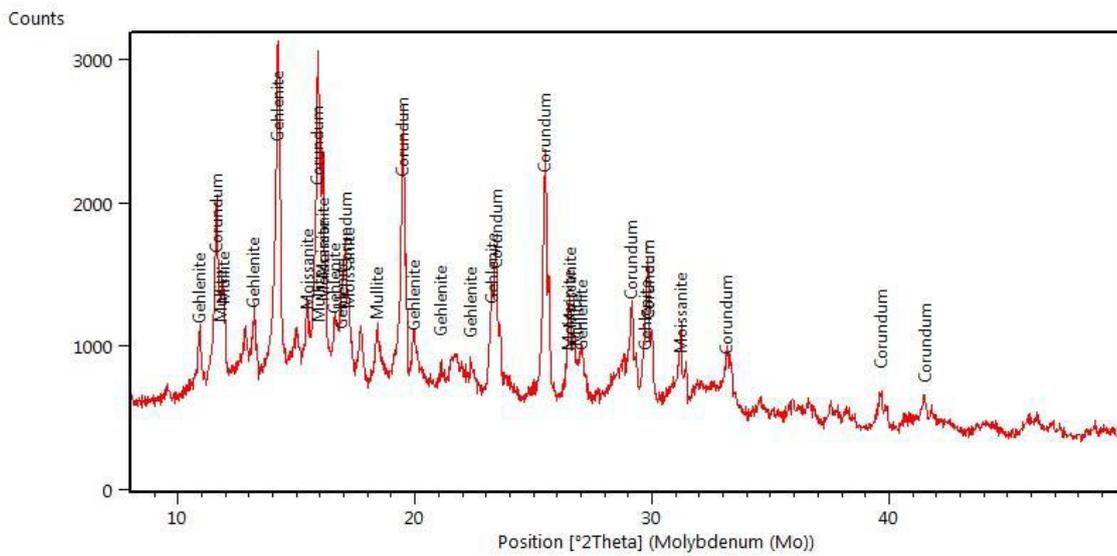
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 120 - 4CE - M



Fonte: Elaborado pelo autor

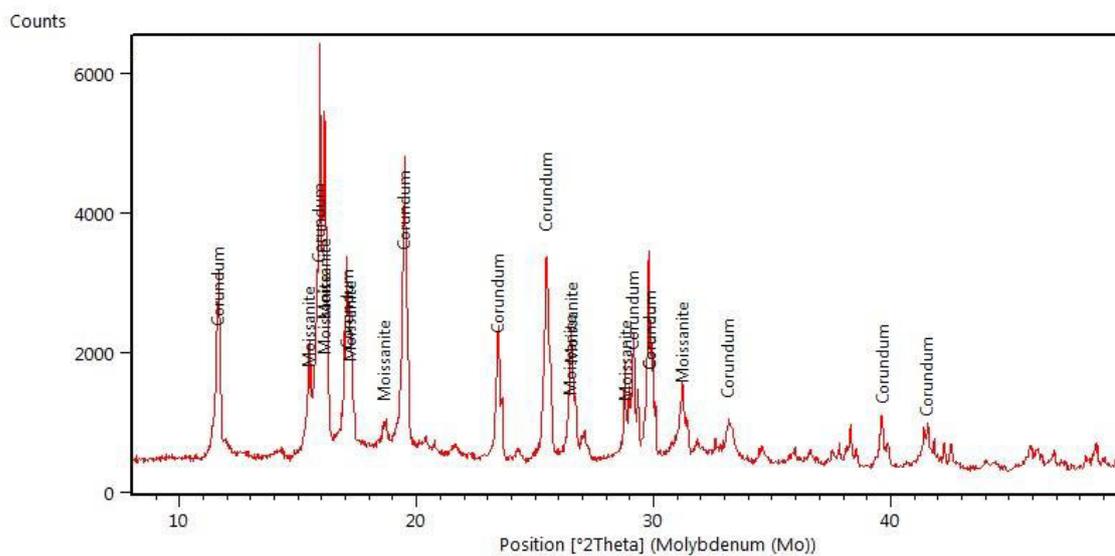
Figura 121 - 5CE - M



Fonte: Elaborado pelo autor

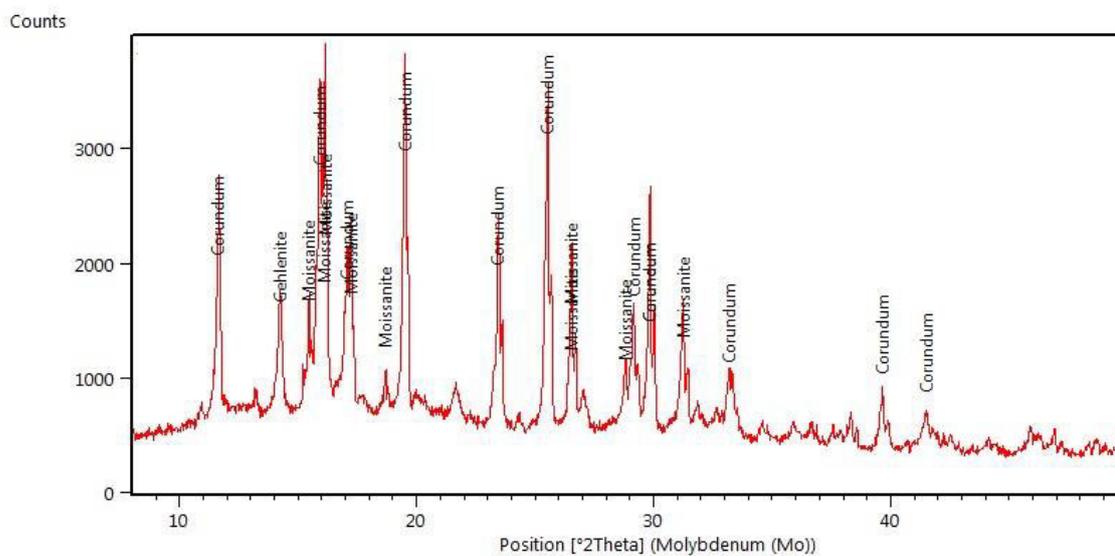
A.6 – Composição CF

Figura 122 - 2CF - B



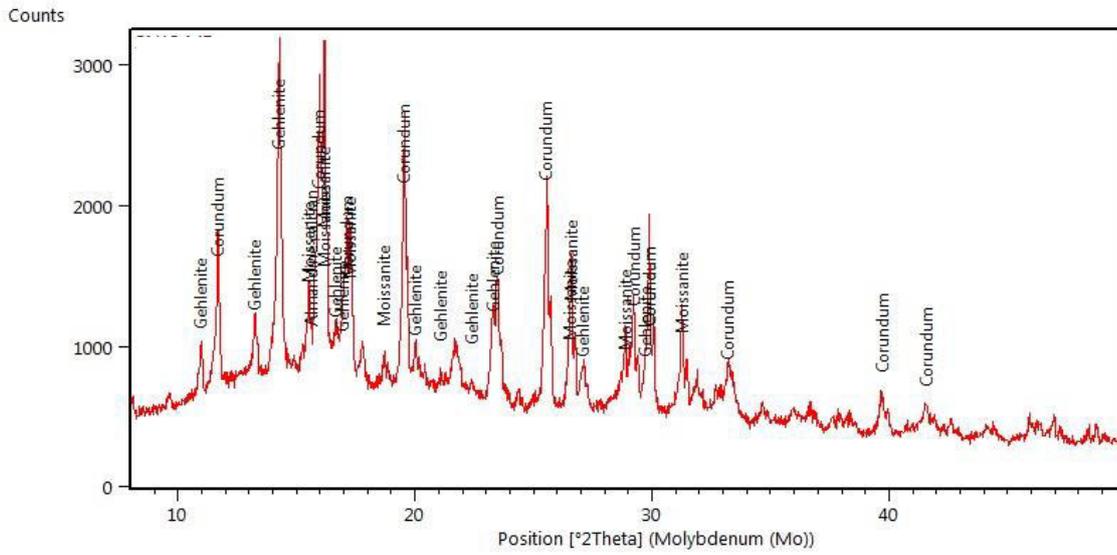
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 123 - 2CF - E



Fonte: Elaborado pelo autor

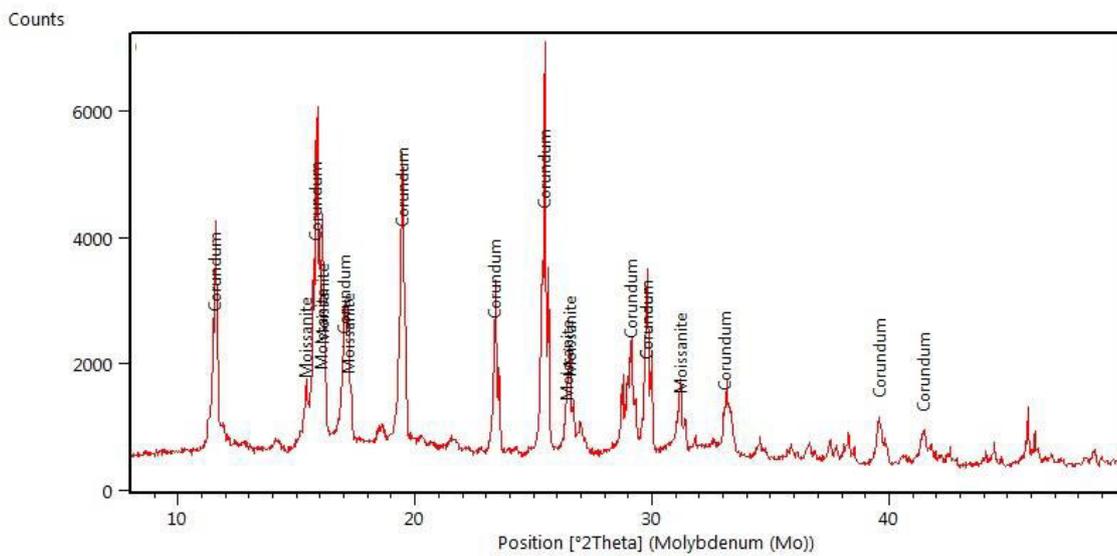
Figura 124 - 2CF - ME



Fonte: Elaborado pelo autor

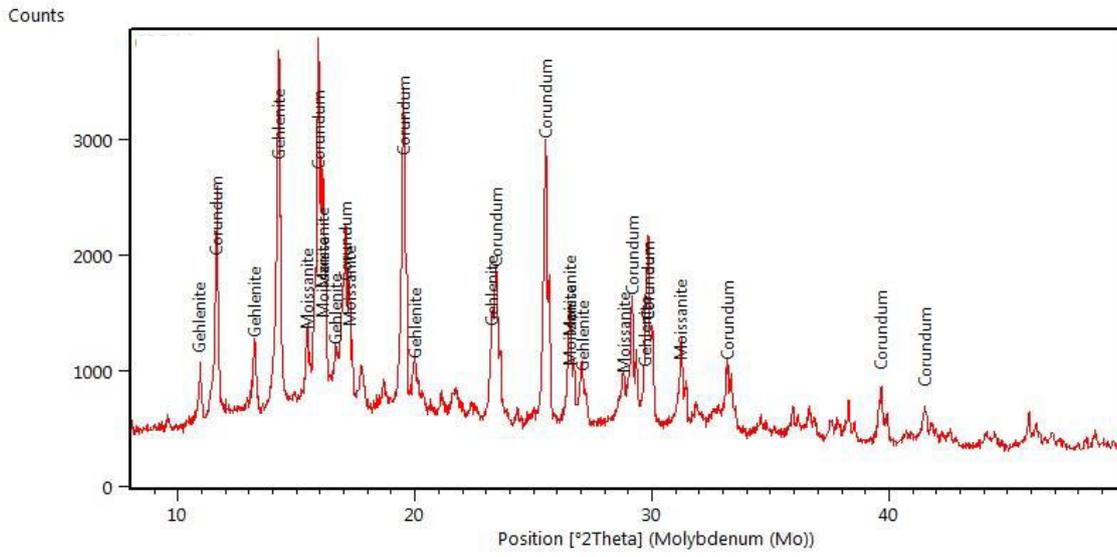
A.7 – Composição CG

Figura 125 - 6CG - B



Fonte: Elaborado pelo autor

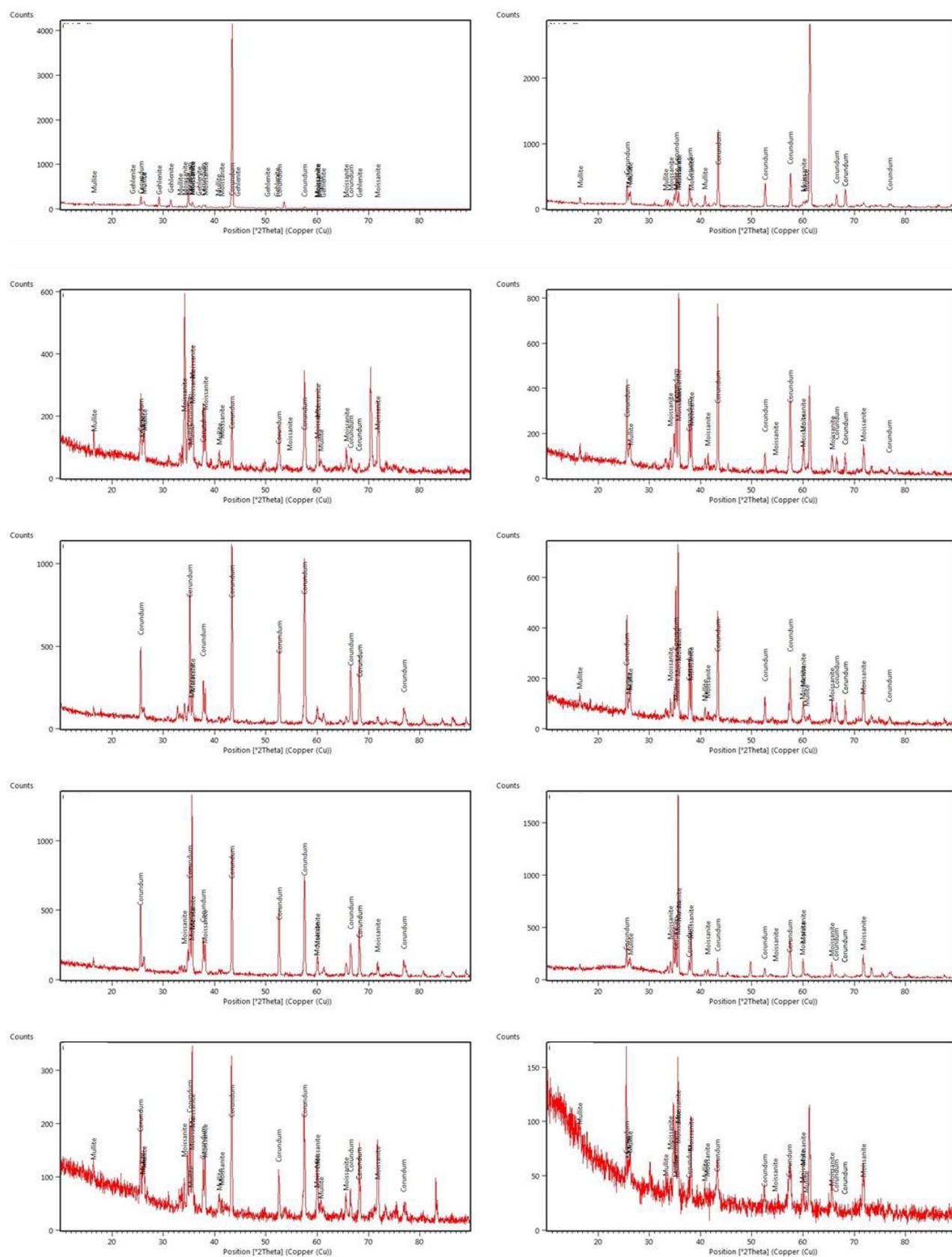
Figura 128 - 6CG - E



Fonte: Elaborado pelo autor

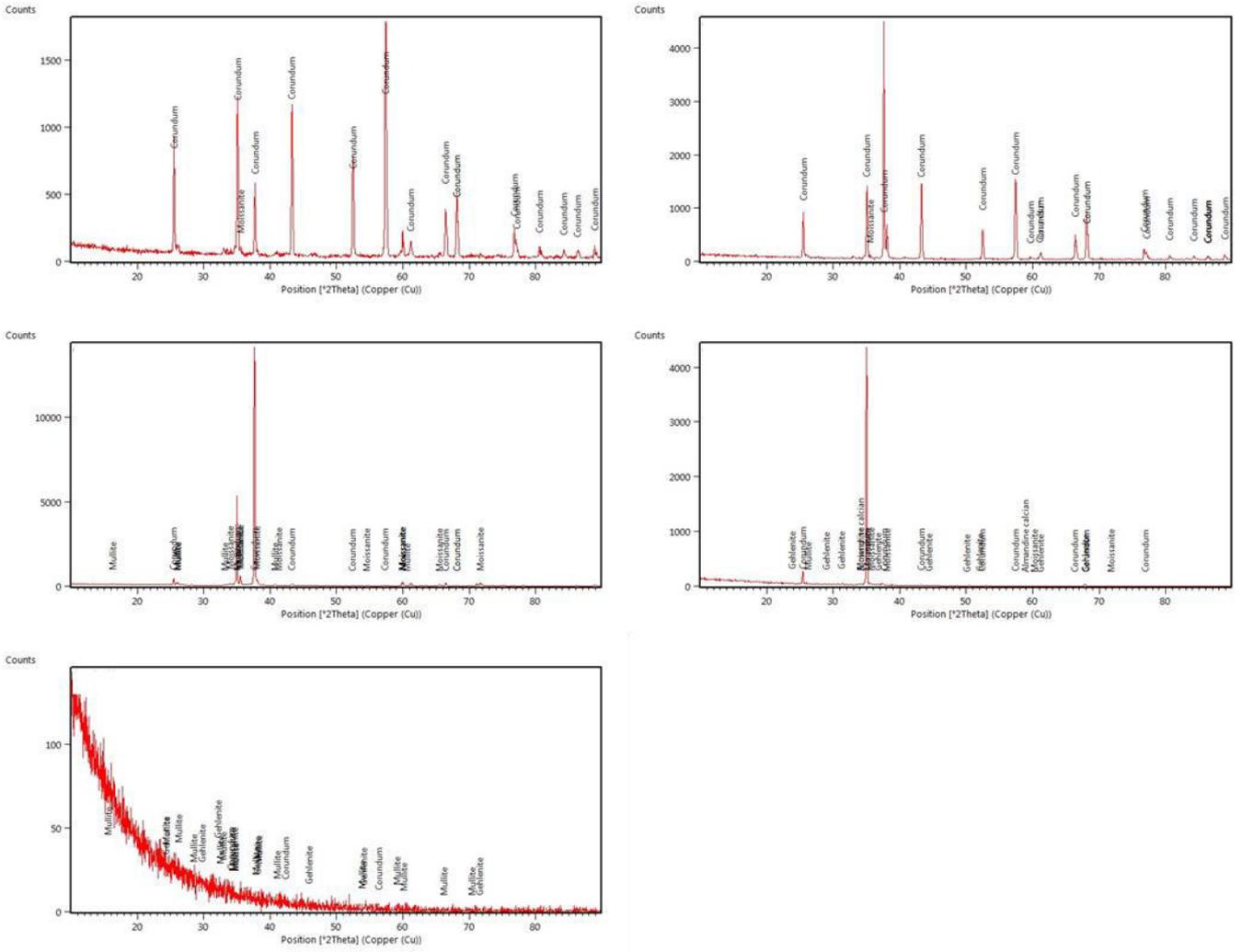
Apêndice B – Difratomogramas localizados

Figura 129 - Difratomogramas localizados do corpo de prova 6A de x=-14 a x=4 na linha de escória



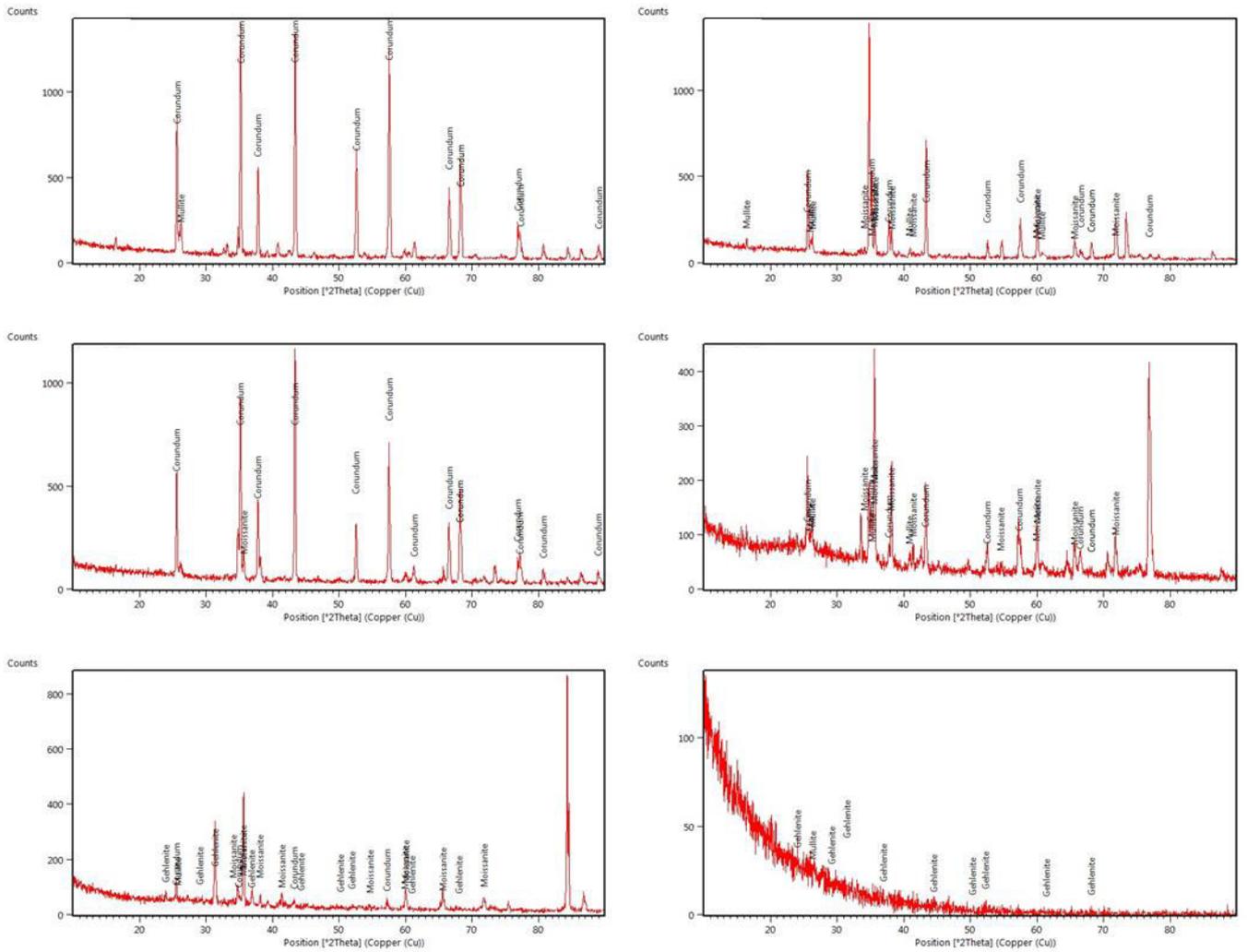
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 130 - Difratomogramas localizados do corpo de prova 6A de x=6 a x=14 na linha de escória



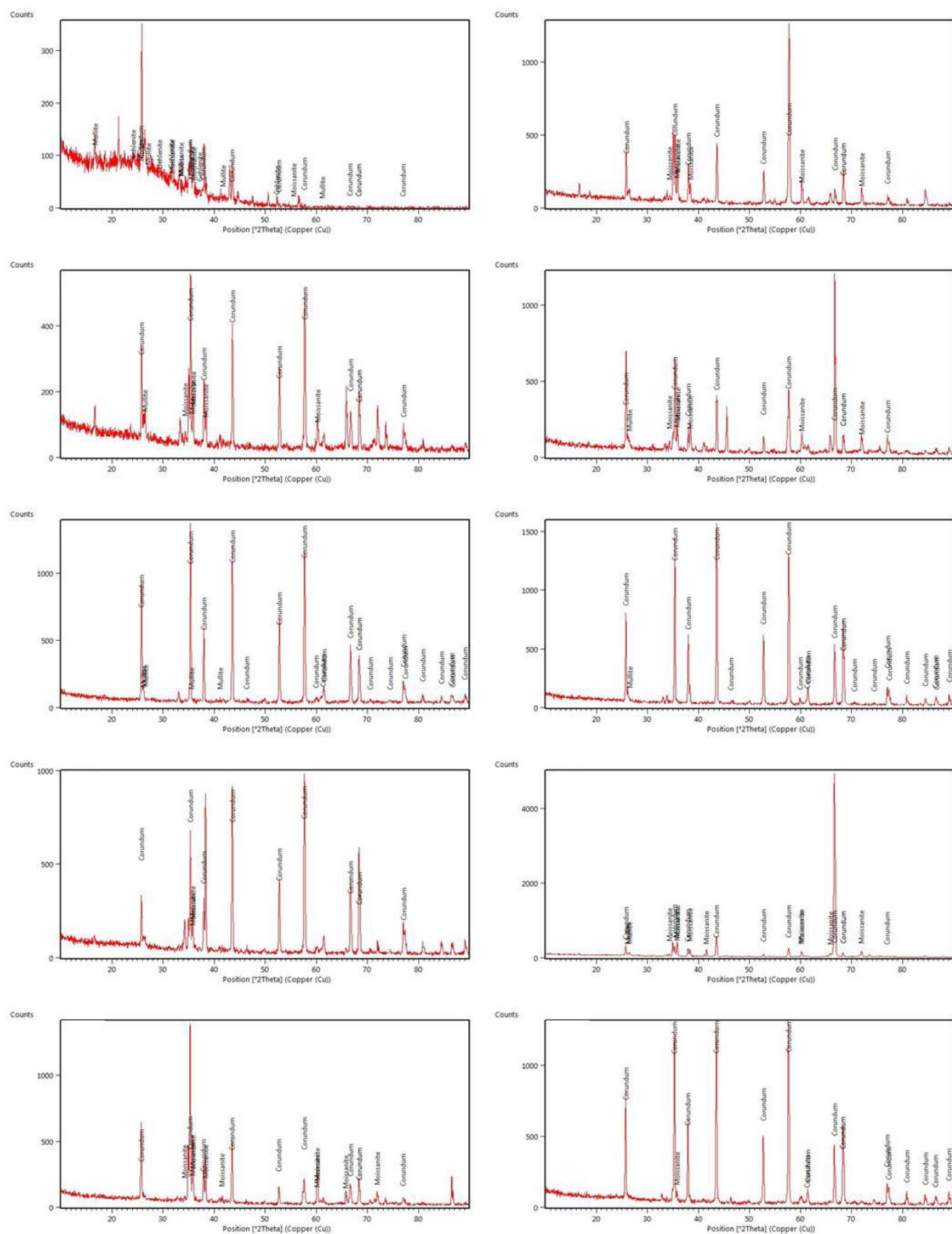
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 132 - Difratomogramas localizados do corpo de prova 6A de x=5 a x=15 na interface



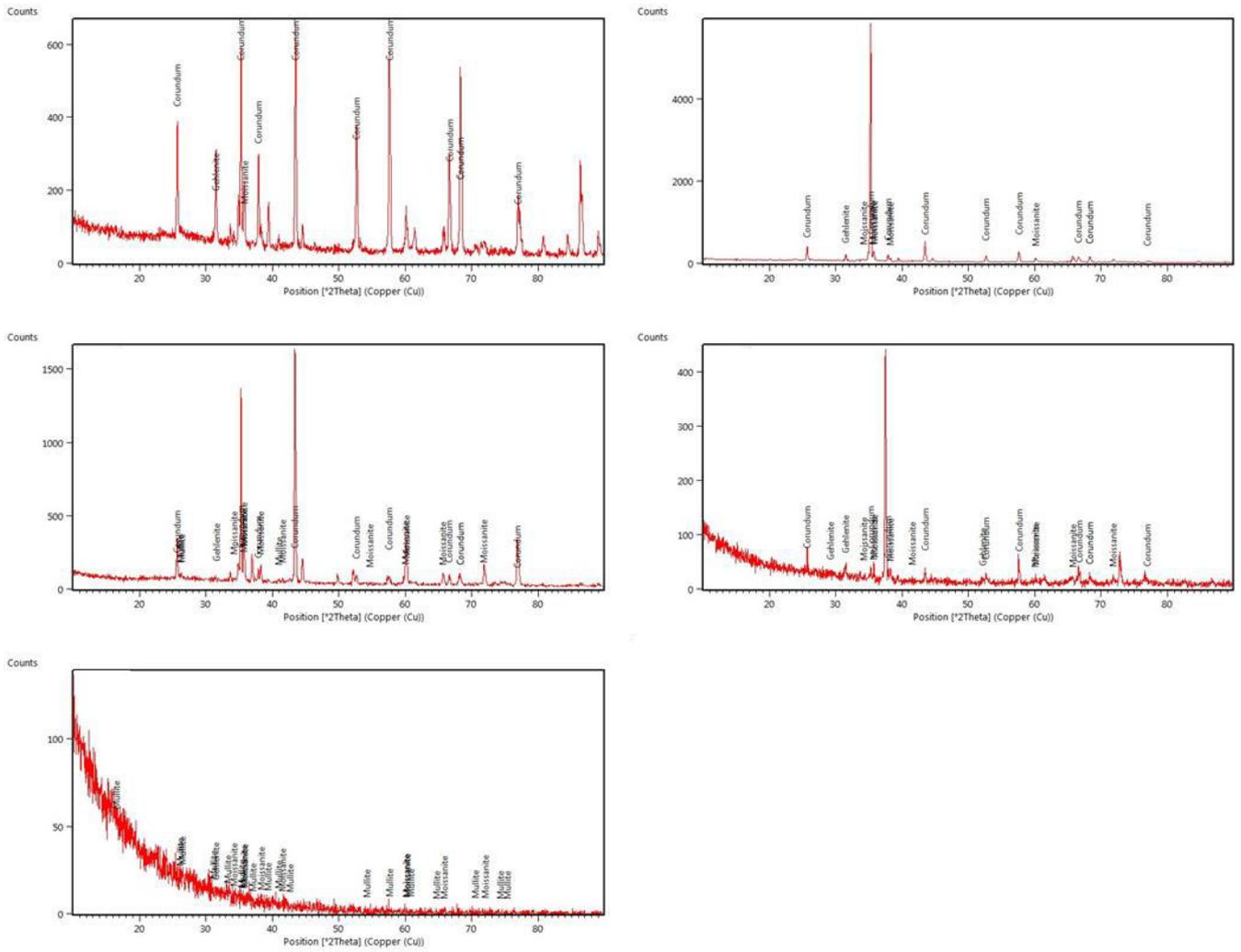
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 133 - Difratogramas localizados do corpo de prova 6A de $x=-14$ a $x=4$ na linha de metal



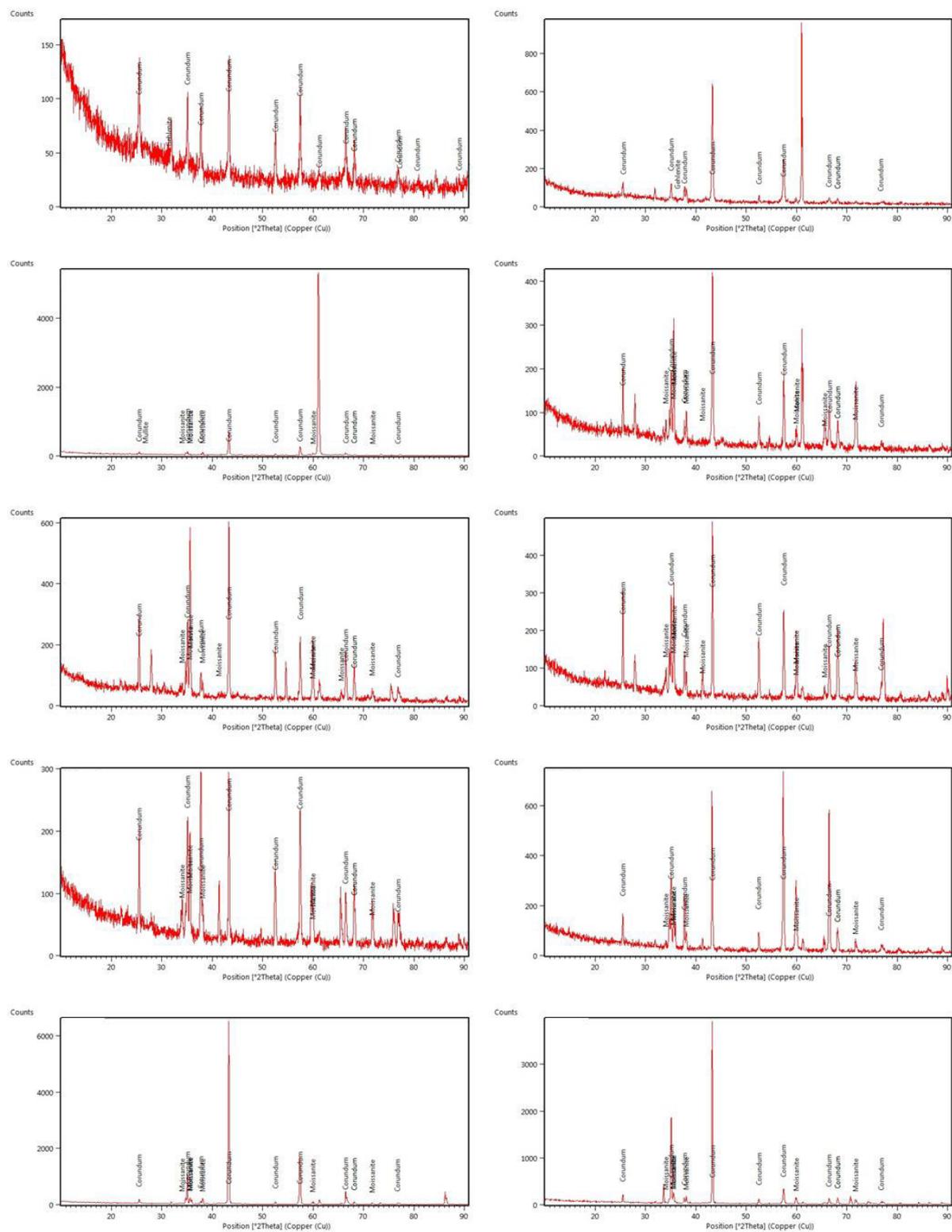
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 134 - Difratomogramas localizados do corpo de prova 6A de x=6 a x=14 na linha de metal



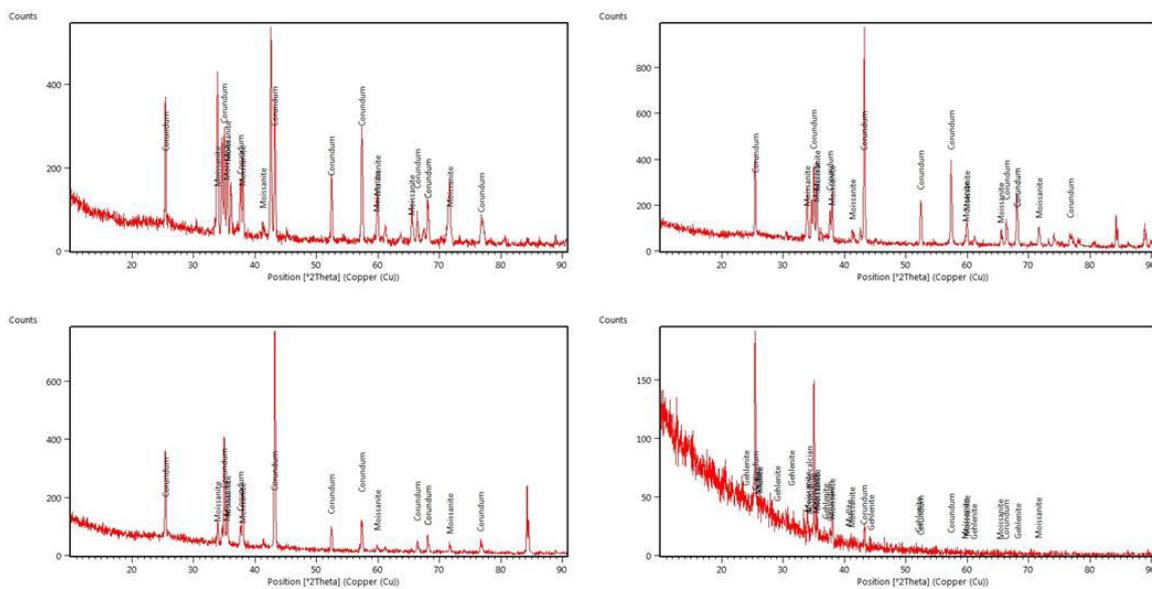
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 135 - Difratoformas localizados do corpo de prova 5SB de $x=-11$ a $x=-2$ na linha de escória



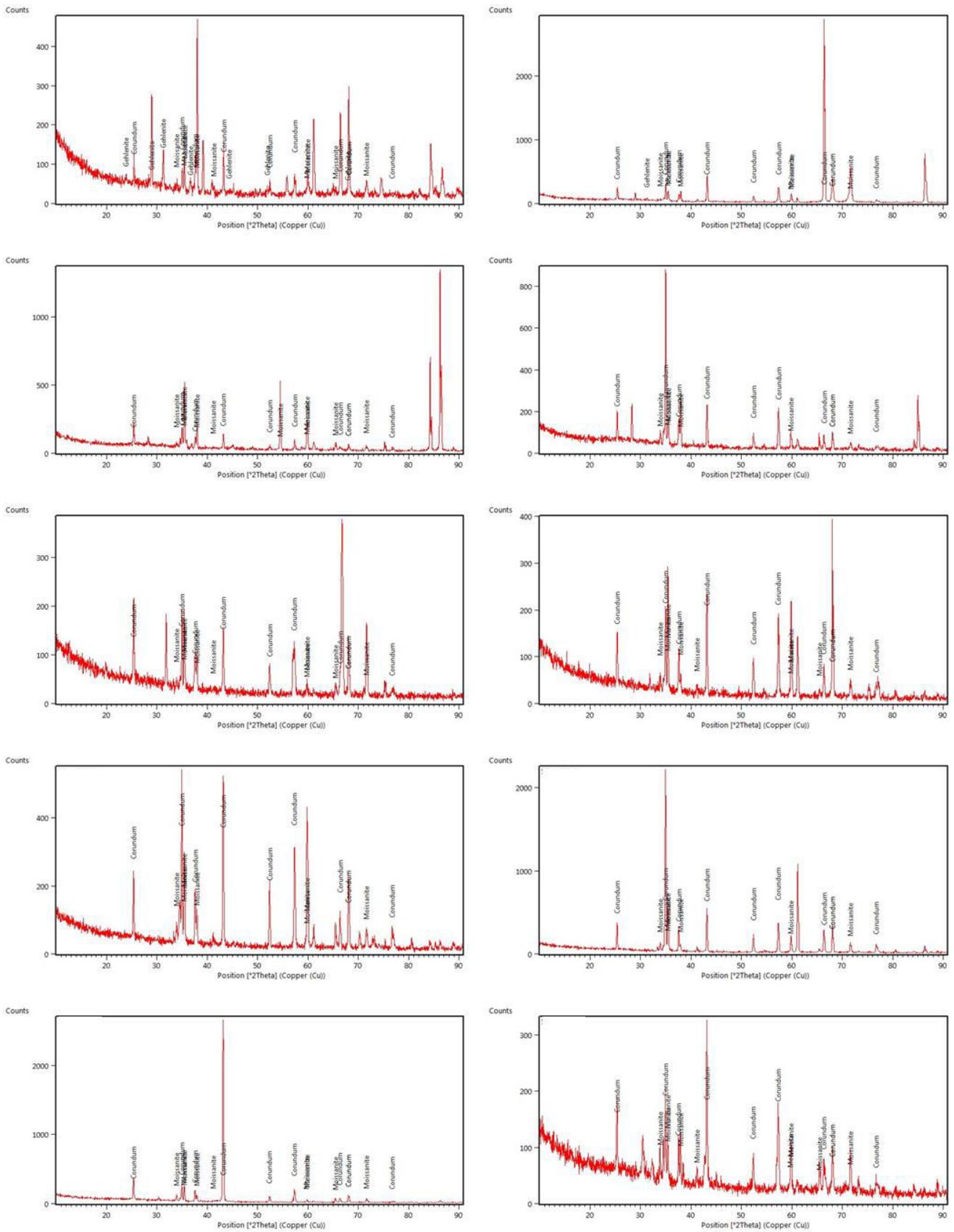
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 137 - Difratogramas localizados do corpo de prova 5SB de x=9 a x=12 na linha de escória



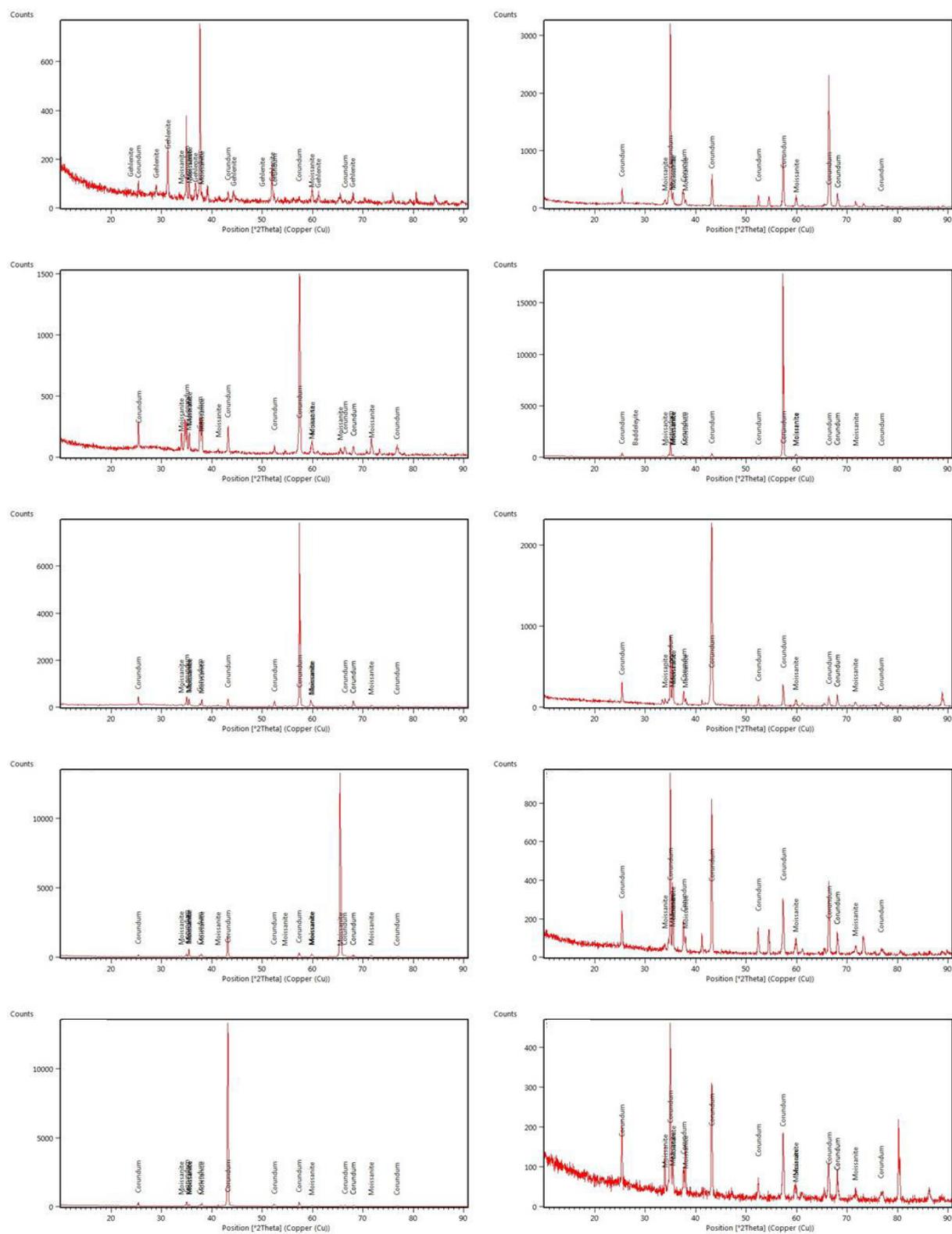
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 138 - Difratomogramas localizados do corpo de prova 5SB de $x=-9$ a $x=9$ na interface



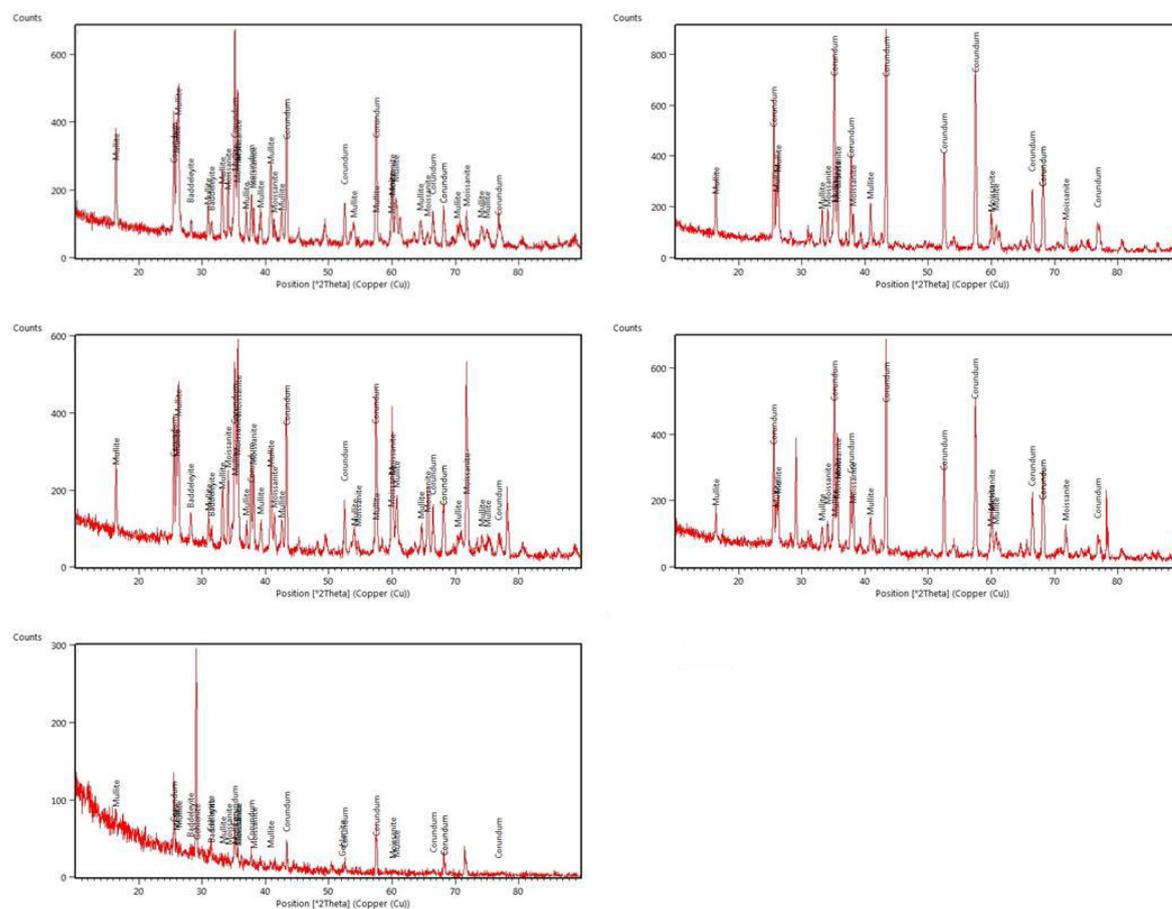
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 139 - Difratogramas localizados do corpo de prova 5SB de $x=-9$ a $x=9$ na linha de metal



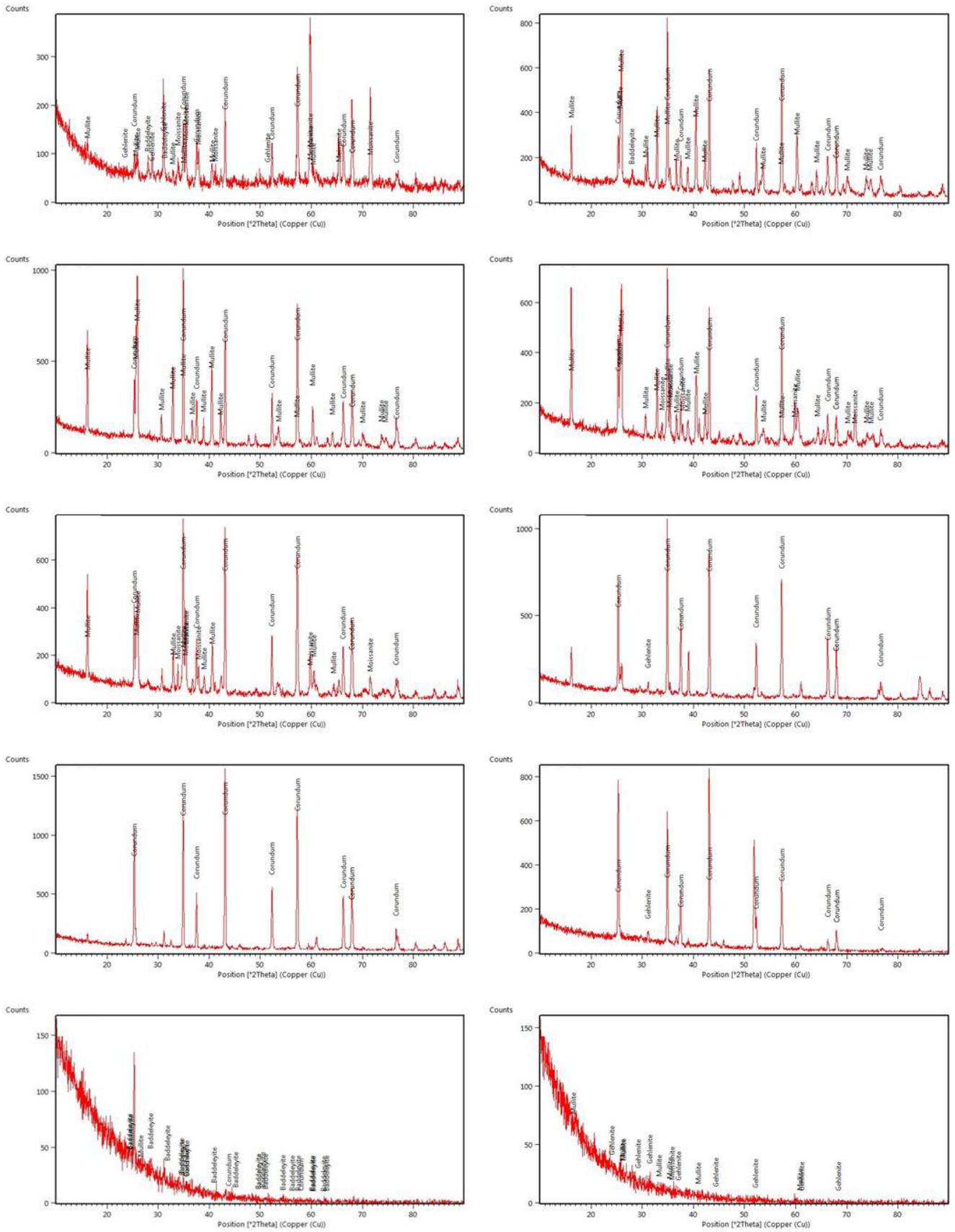
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 141 - Difratogramas localizados do corpo de prova 6SB de x=2 a x=10 na linha de escória



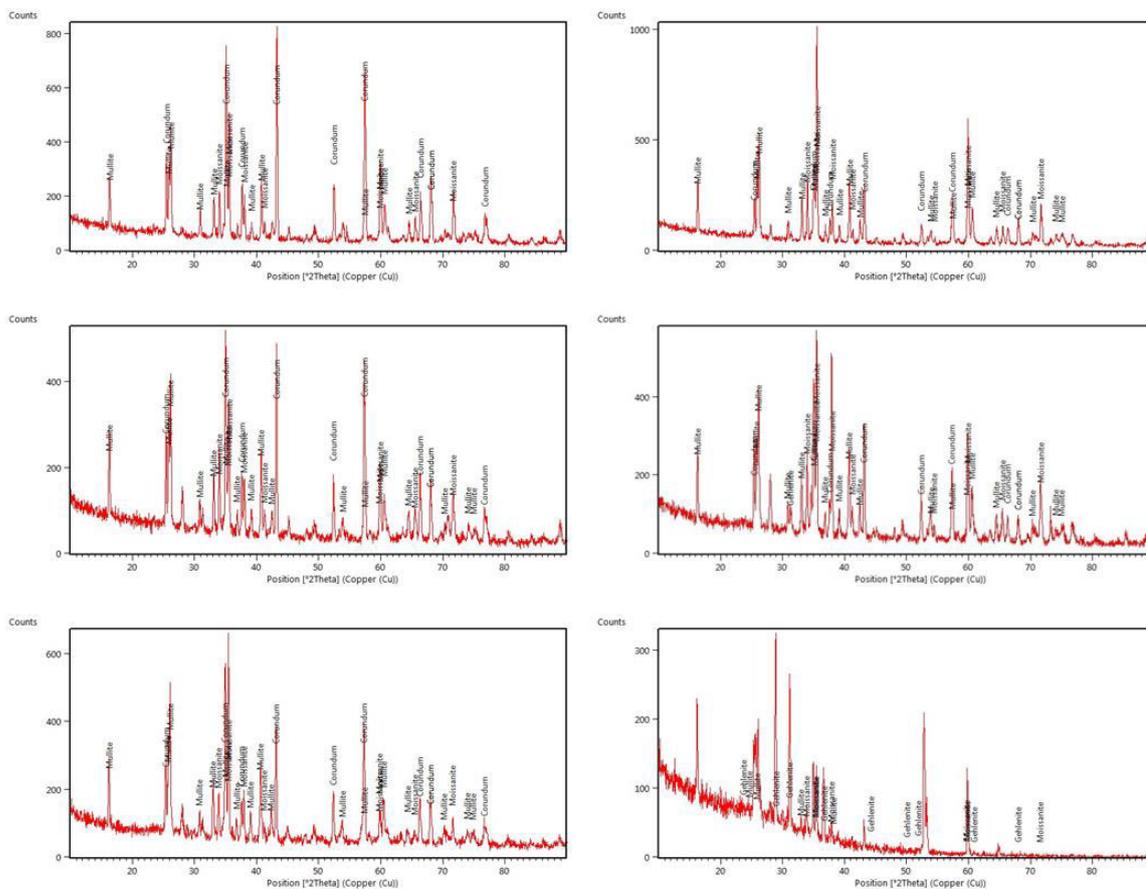
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 142 - Difratomogramas localizados do corpo de prova 6SB de $x=-9$ a $x=9$ na interface



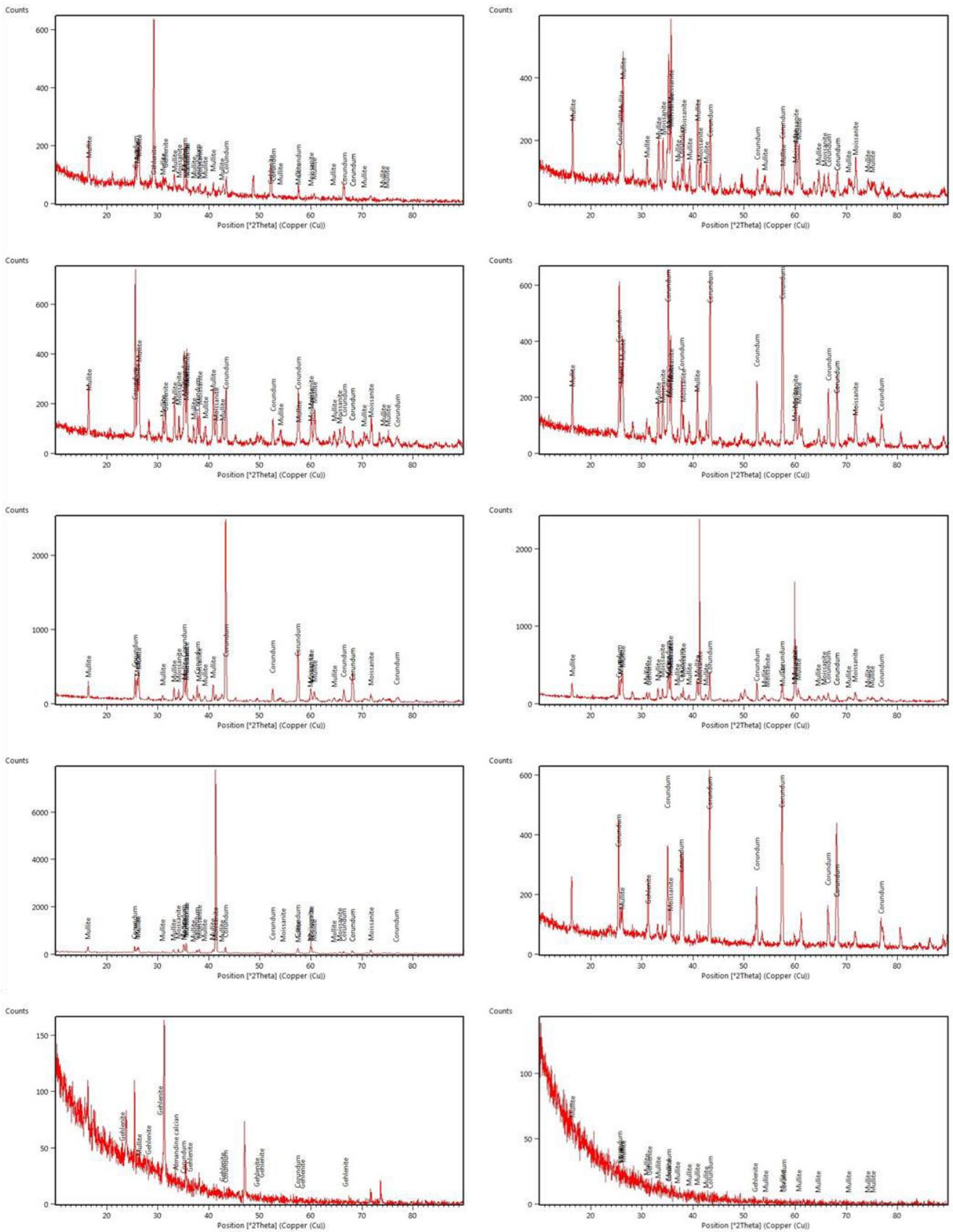
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 145 - Difratogramas localizados do corpo de prova 5CE de $x=1$ a $x=11$ na linha de escória



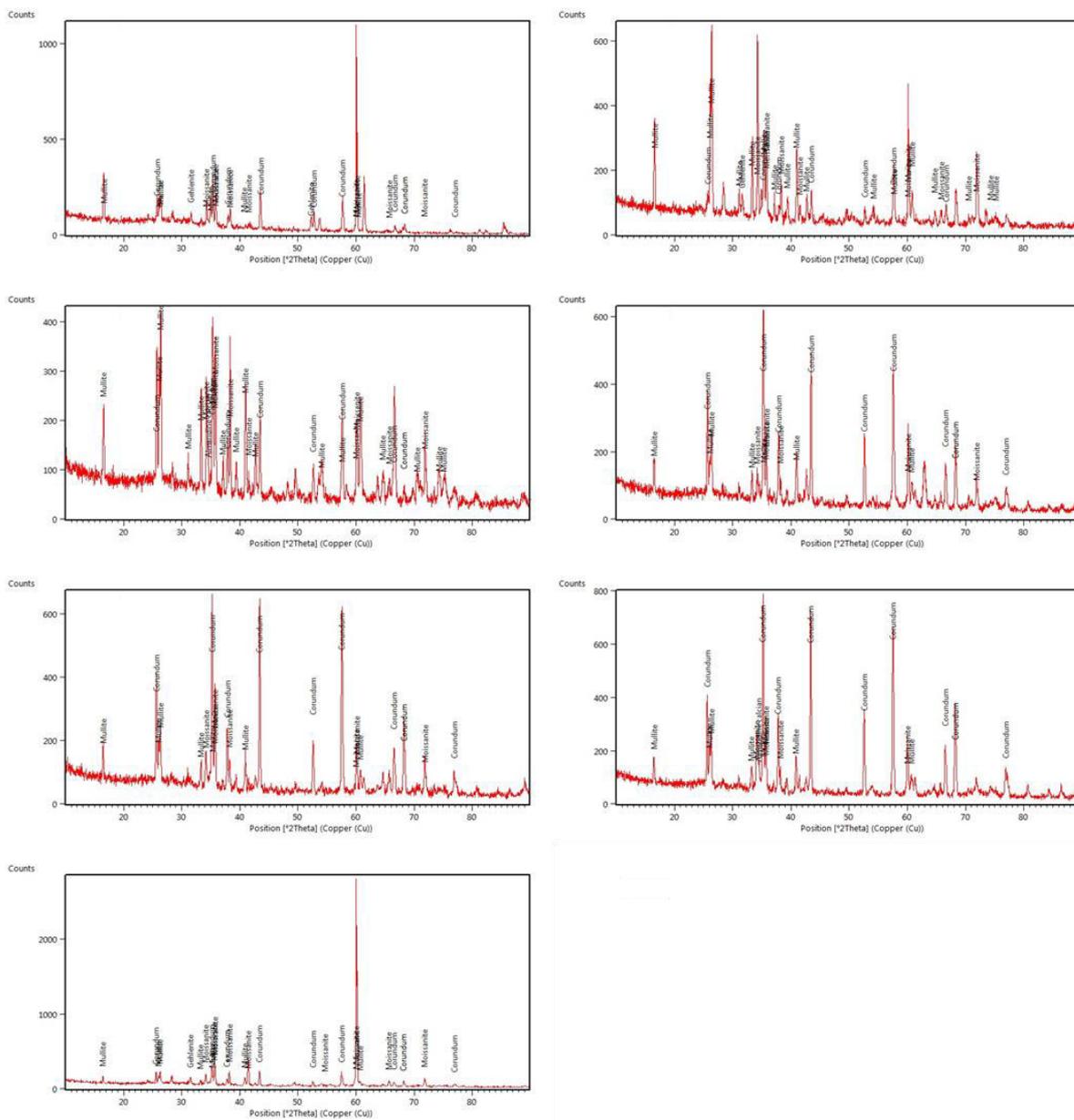
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 146 - Difratomogramas localizados do corpo de prova 5CE de $x=-9$ a $x=9$ na interface



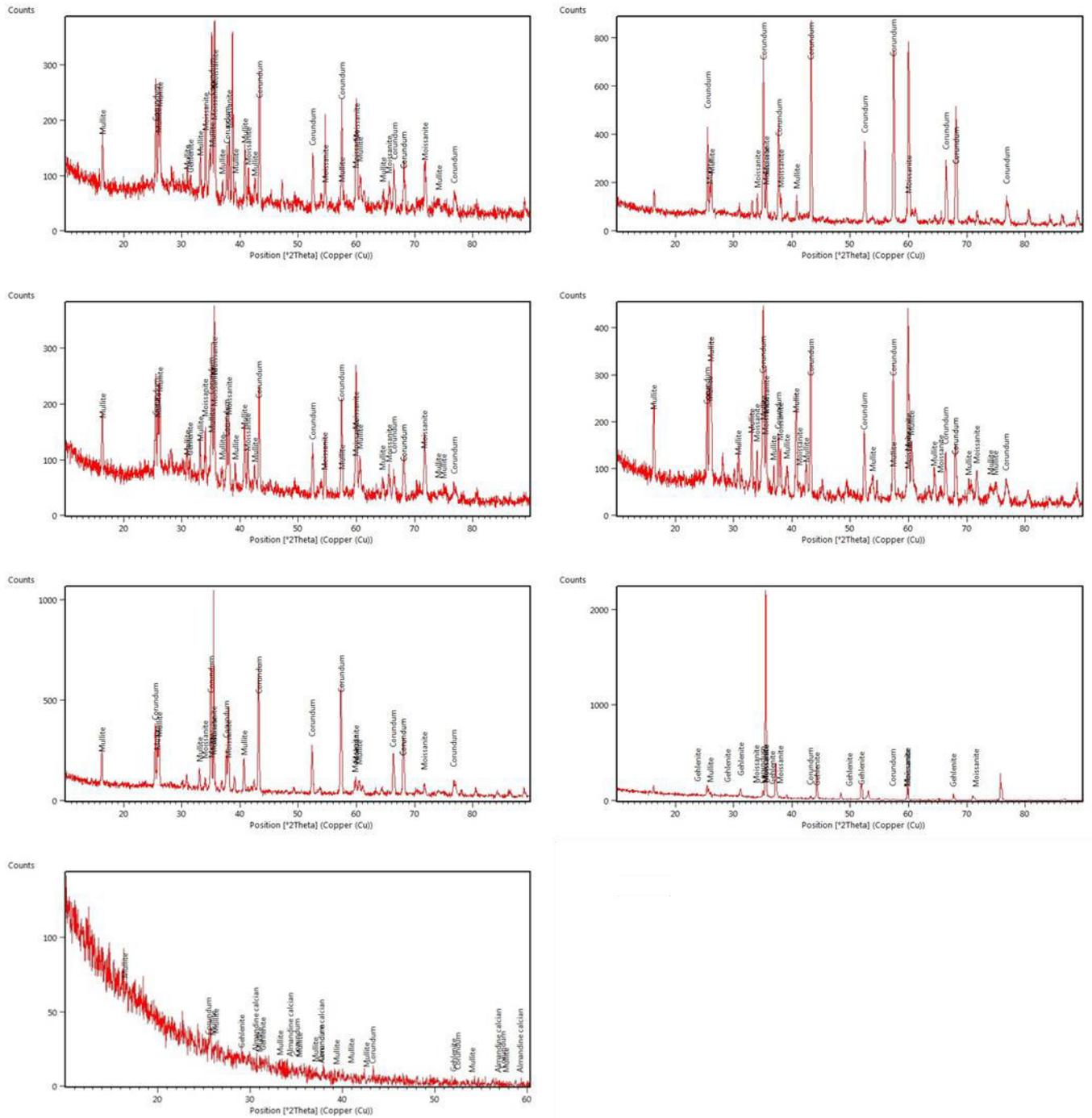
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 147 - Difratogramas localizados do corpo de prova 5CE de $x=-13$ a $x=-1$ na linha de metal



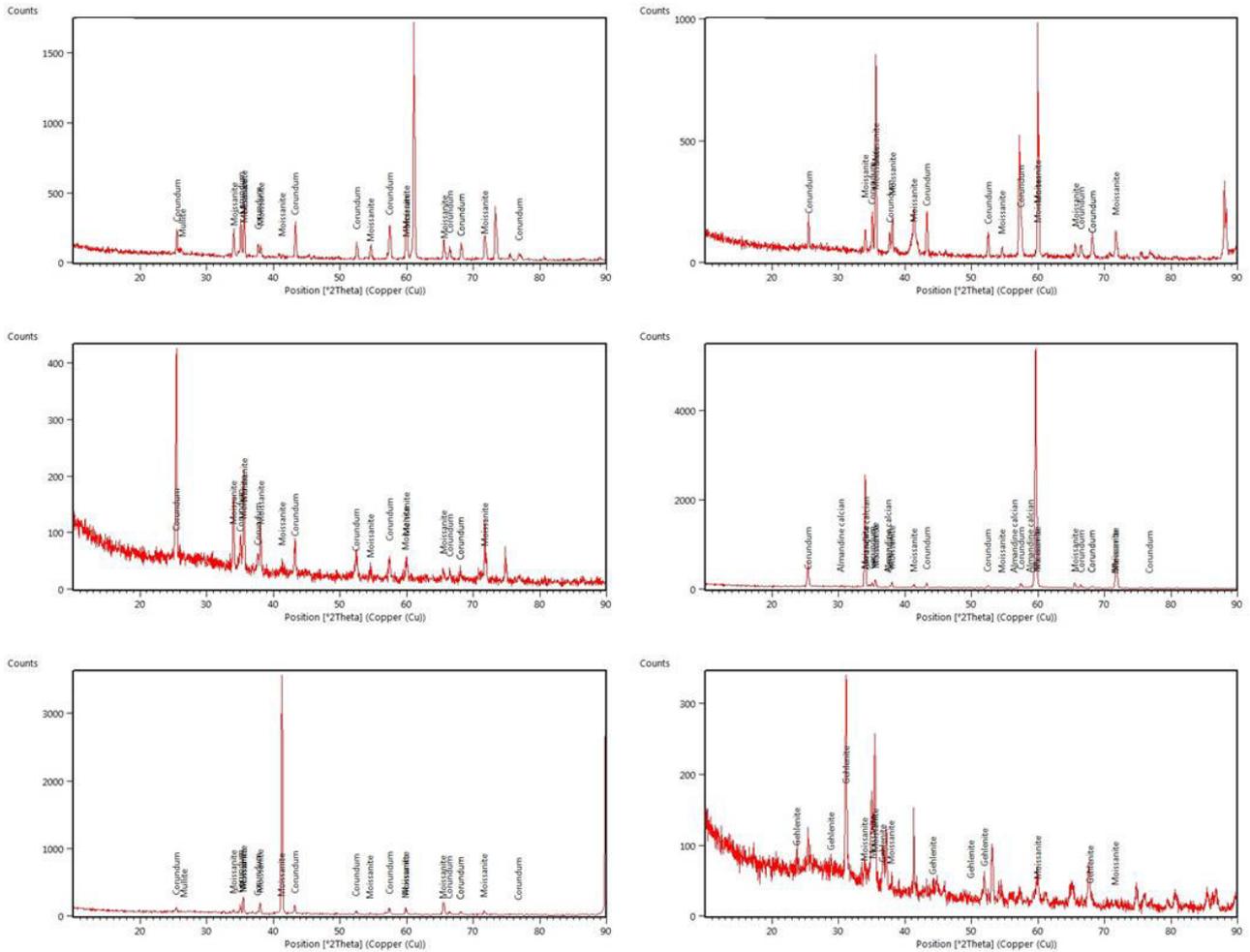
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 148 - Difratomogramas localizados do corpo de prova 5CE de x=1 a x=13 na linha de metal



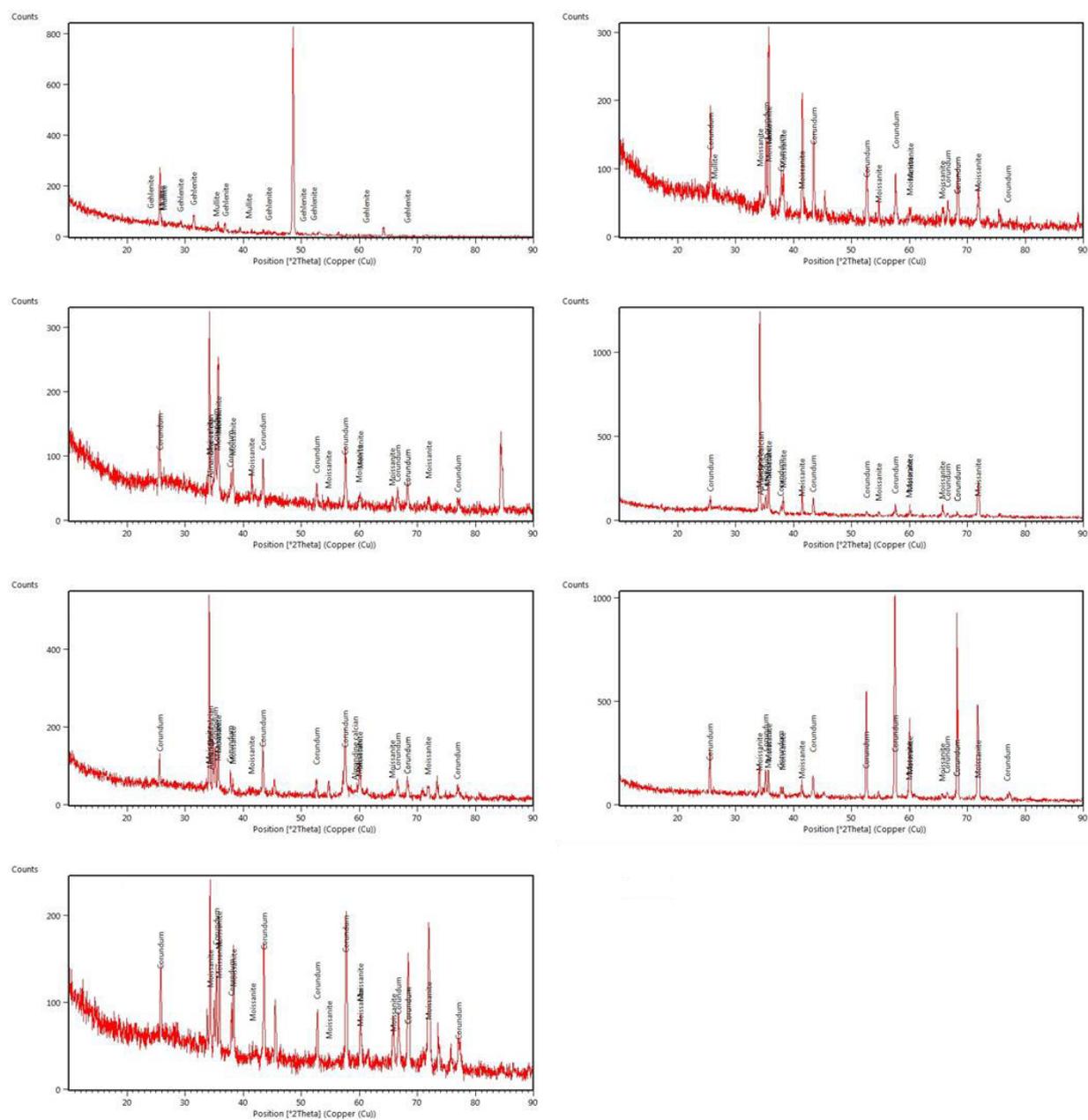
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 150 - Difratomogramas localizados do corpo de prova 2CF de x=2 a x=12 na linha de escória



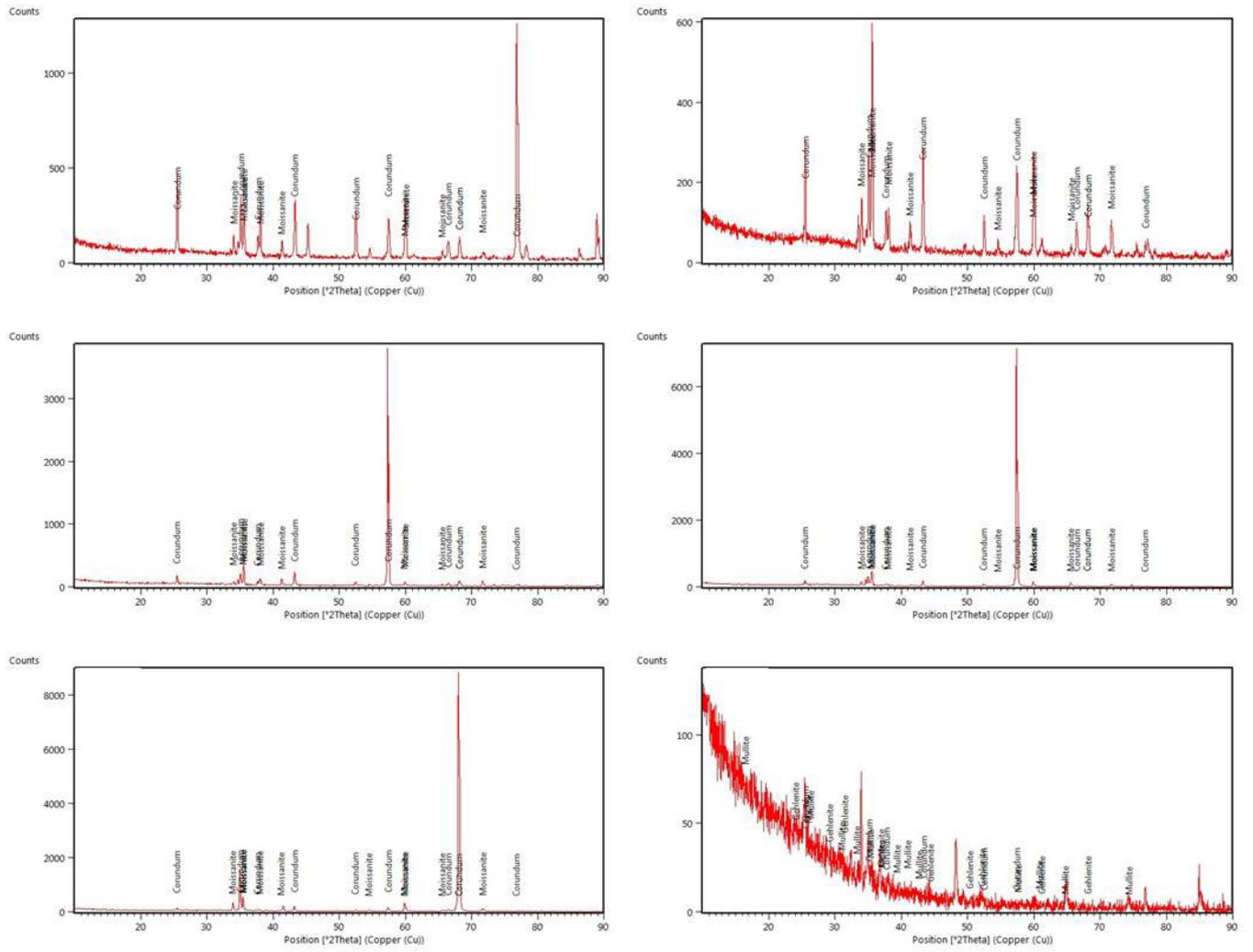
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 151 - Difratogramas localizados do corpo de prova 2CF de $x=-12$ a $x=0$ na interface



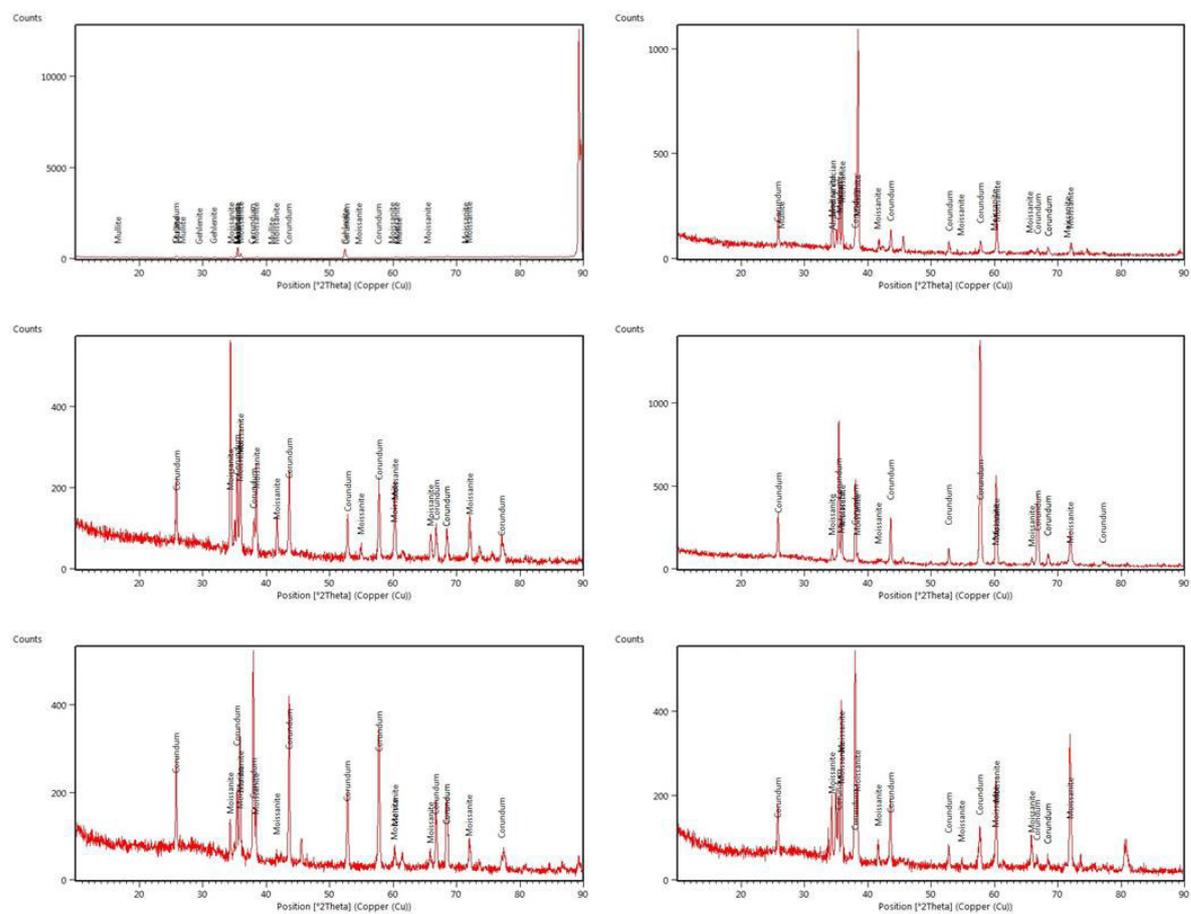
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 152 - Difratomogramas localizados do corpo de prova 2CF de x=2 a x=12 na interface



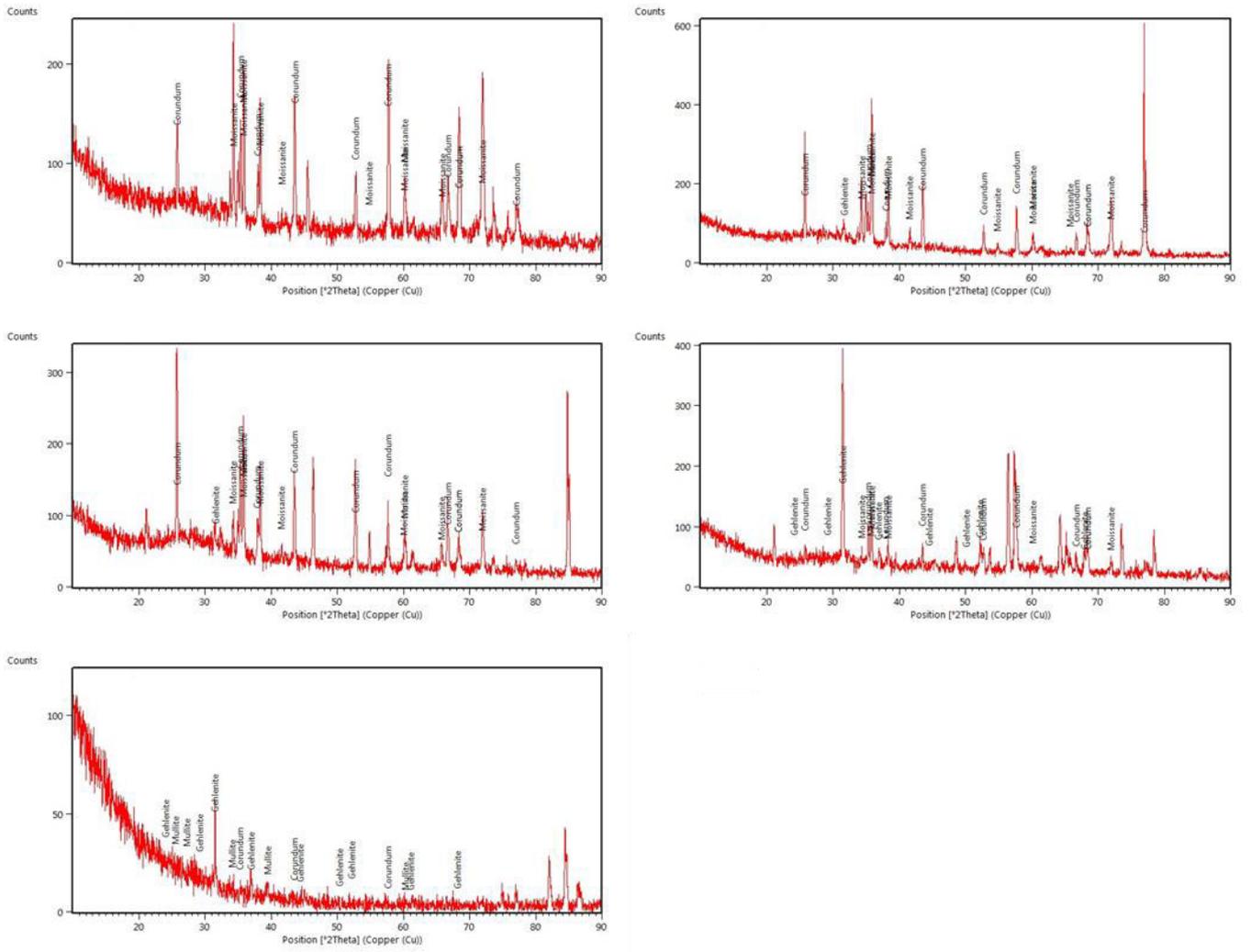
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 153 - Difratogramas localizados do corpo de prova 2CF de $x=-10$ a $x=0$ na linha de metal



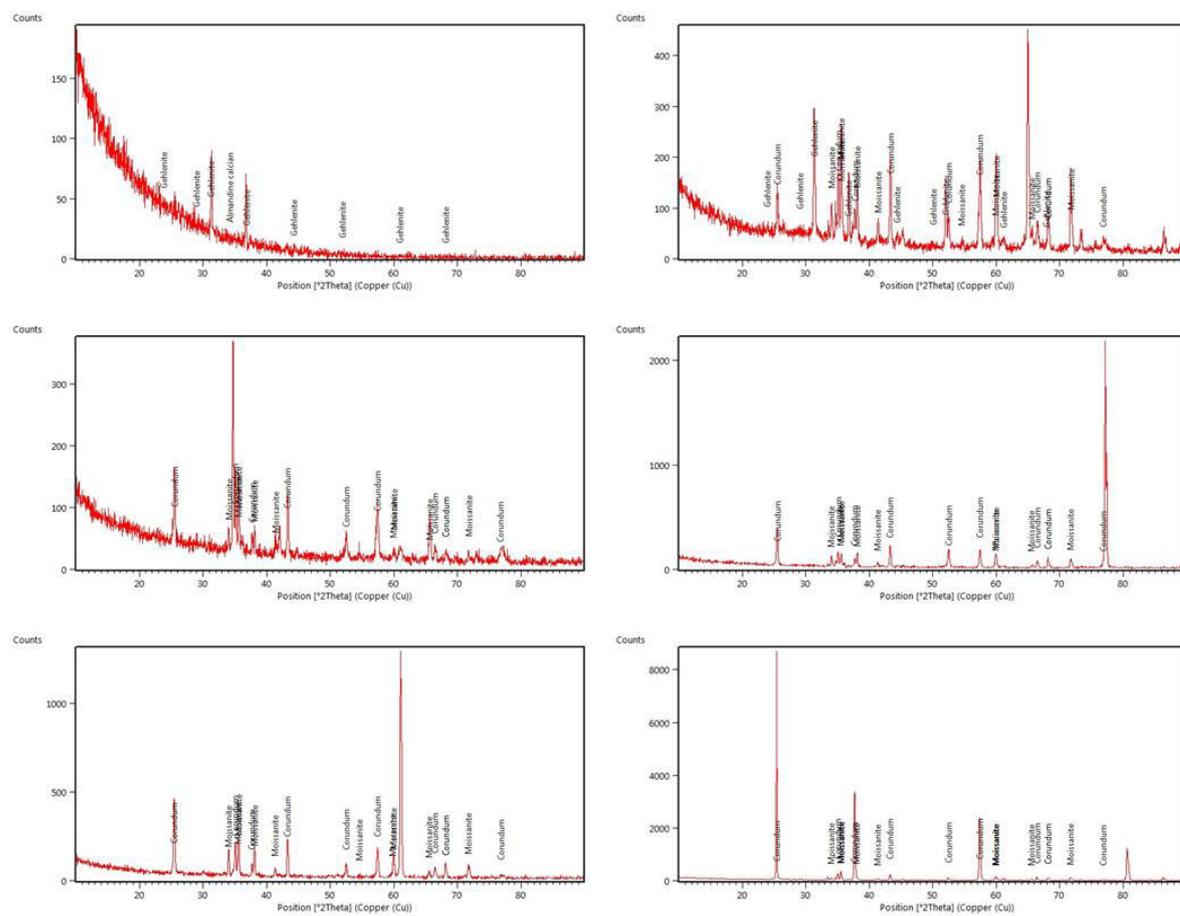
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 154 - Difratomogramas localizados do corpo de prova 2CF de x=2 a x=10 na linha de metal



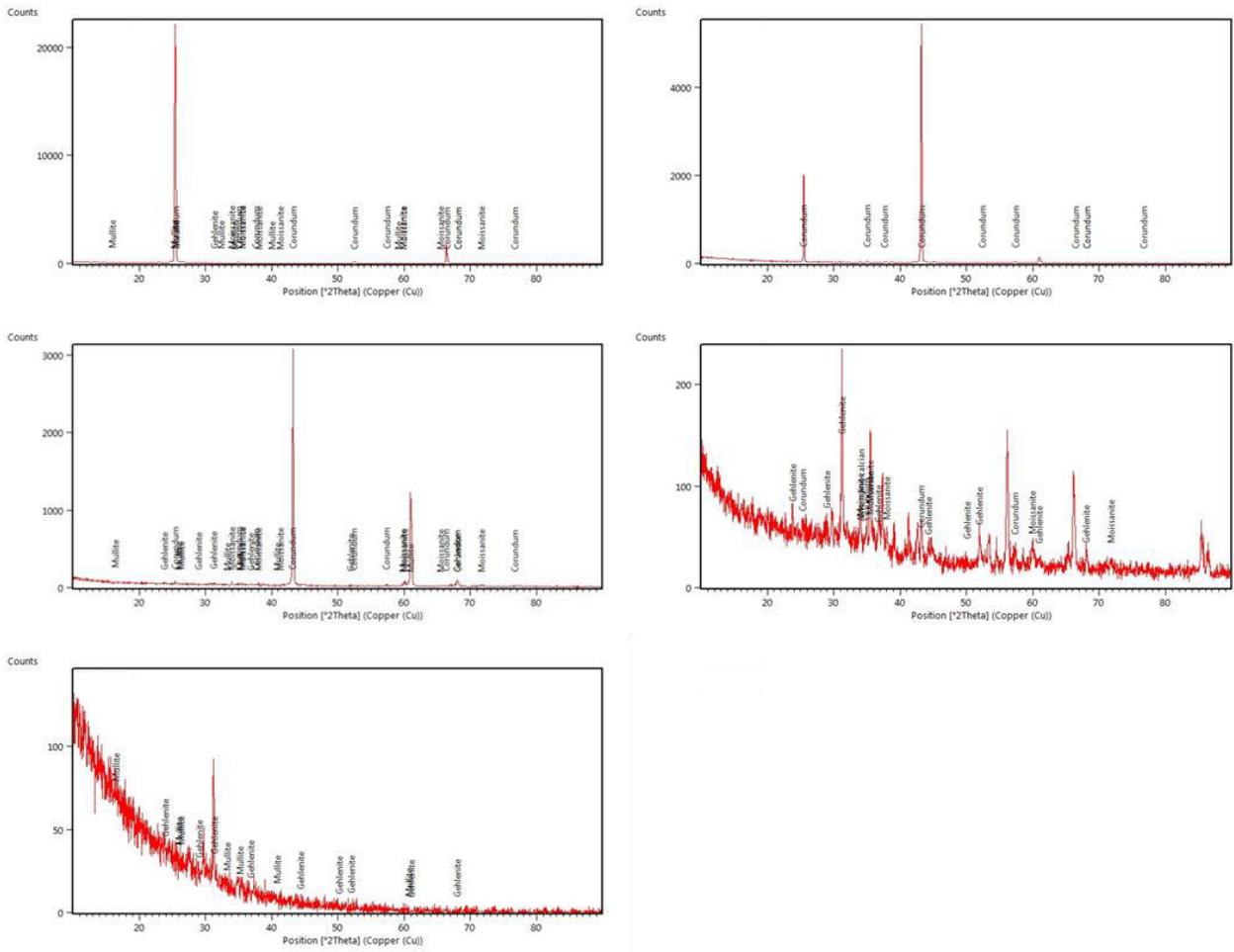
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 157 - Difractogramas localizados do corpo de prova 6CG de $x=-10$ a $x=0$ na interface



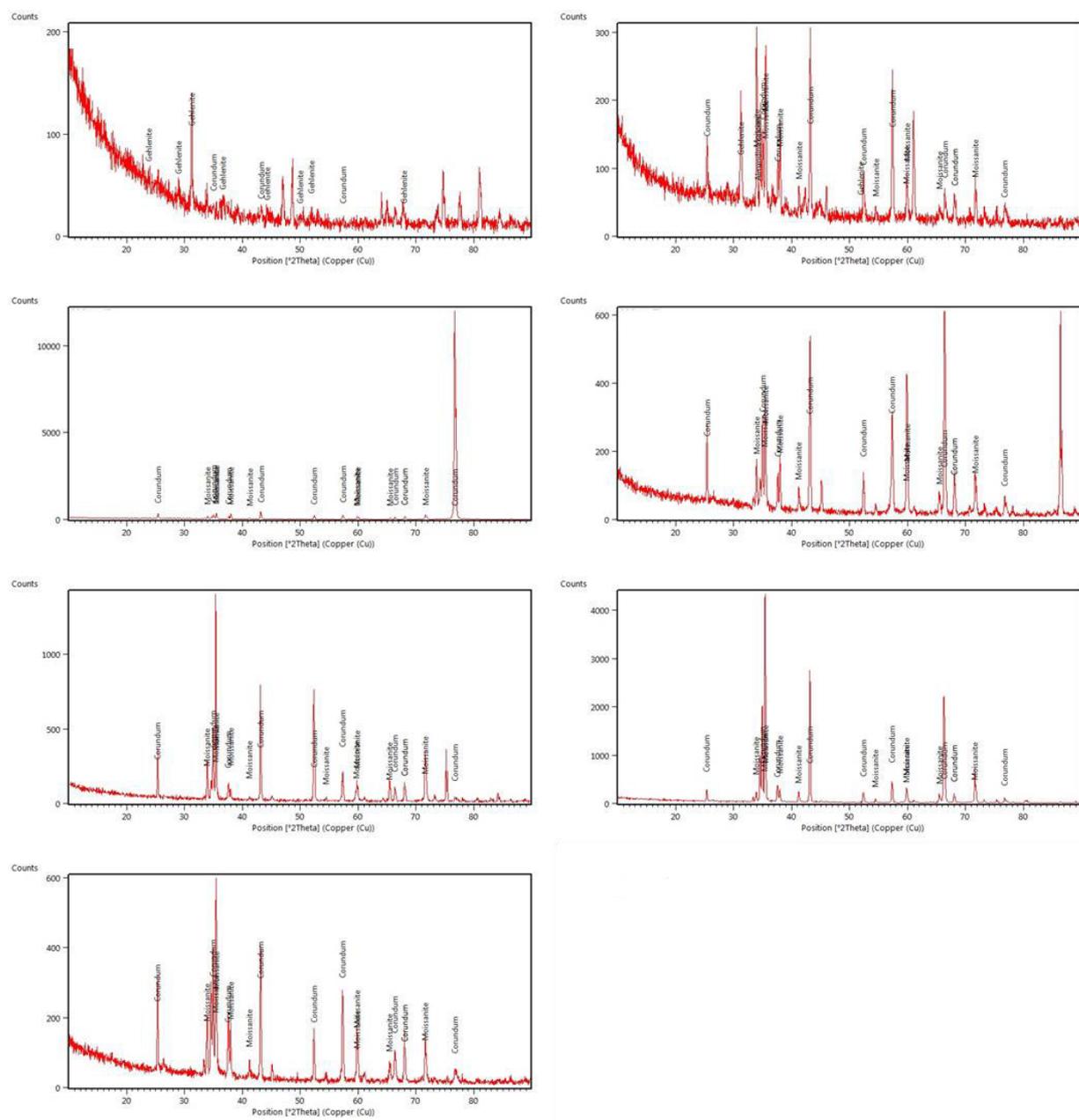
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 158 - Difratomogramas localizados do corpo de prova 6CG de x=2 a x=10 na interface



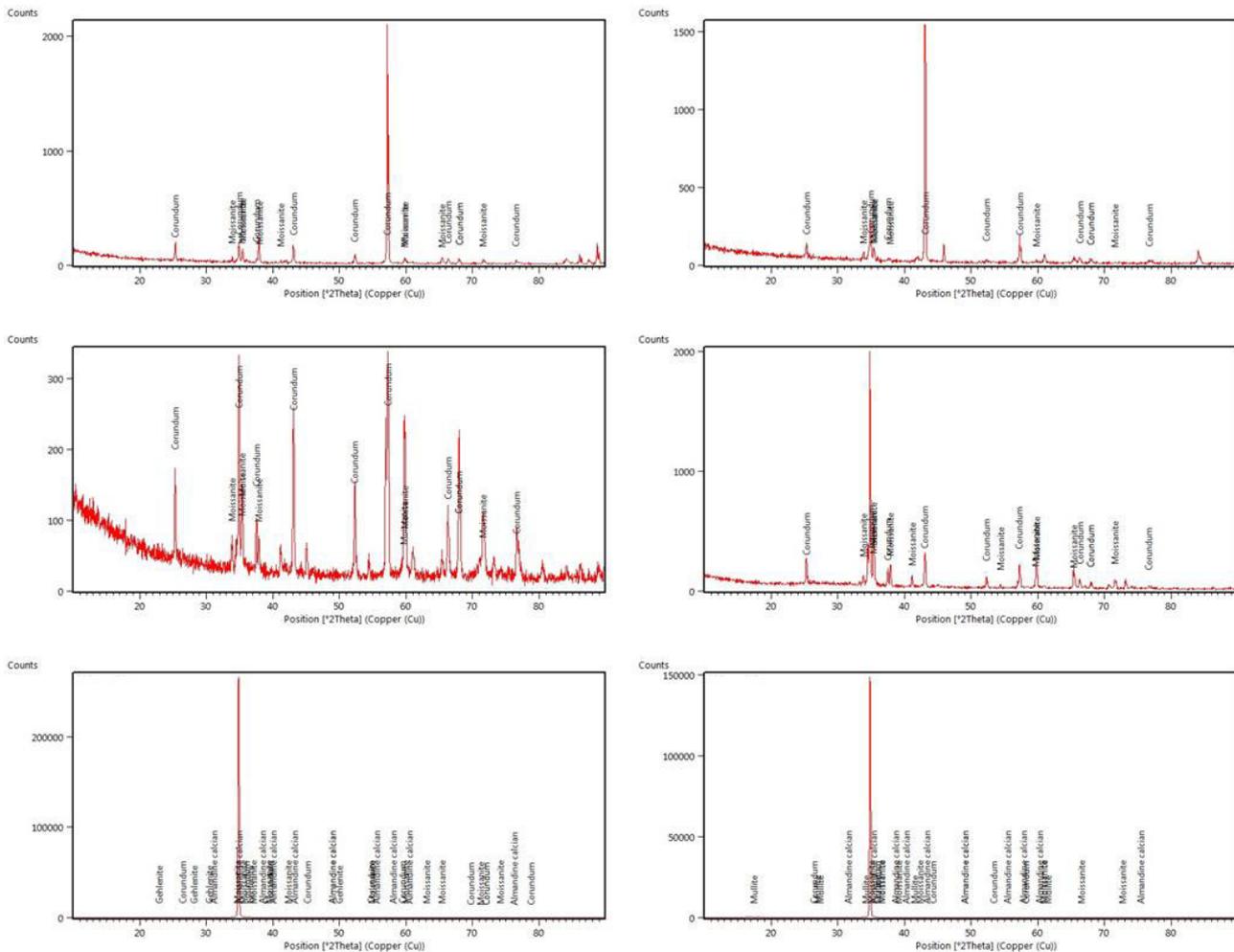
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 159 - Difratogramas localizados do corpo de prova 6CG de $x=-12$ a $x=0$ na linha de metal



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 160 - Difratomogramas localizados do corpo de prova 6CG de x=2 a x=12 na linha de metal



Fonte: Elaborado pelo autor