

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

EDUARDO JOSÉ DA COSTA E SOUZA

**ANÁLISE DA OXIDAÇÃO EM MATRIZES DE CONCRETO REFRAATÓRIO
COM ADIÇÃO DE CARBETO DE SILÍCIO**

**BELO HORIZONTE - MG
2022**

EDUARDO JOSÉ DA COSTA E SOUZA

**ANÁLISE DA OXIDAÇÃO EM MATRIZES DE CONCRETO REFRAATÁRIO
COM ADIÇÃO DE CARBETO DE SILÍCIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Linha de Pesquisa: **Oxidação Concreto Refratário.**

Orientador (a): Tulio Matencio.

BELO HORIZONTE – MG
2022

FICHA CATALOGRÁFICA

S729a

Souza, Eduardo José da Costa e.

Análise da oxidação em matrizes de concreto refratário com adição de carbeto de silício [recurso eletrônico] / Eduardo José da Costa e Souza. - 2022.

1 recurso online (78 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Tulio Matencio.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 73-78.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia química - Teses. 2. Materiais refratários - Teses. 3. Oxidação - Teses. 4. Carbeto de silício - Teses. I. Matencio, Tulio. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 66.0(043)

Ficha catalográfica elaborada pela Bibliotecária Roseli Alves de Oliveira CRB/6 2121
Biblioteca Prof. Mário Werneck, Escola de Engenharia da UFMG



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE POS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ATA DA 295 DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

As dezesseis horas do dia 22 de julho de 2022, por videoconferência, foi dada início à defesa de dissertação de Mestrado do aluno **Eduardo Jose da Costa e Souza**, intitulada: "**ANÁLISE DA OXIDAÇÃO EM MATRIZES DE CONCRETO REFRACTÁRIO COM ADIÇÃO DE CARBETO DE SILÍCIO**". A Banca Examinadora foi composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. Adriano Aguiar Mendes (Unifal-MG), Profa. Dra. Katia Cecilia de Souza Figueiredo (DEQ/UFMG) e Prof. Dr. Tulio Matencio (DQ/UFMG), Orientador. Após a apresentação do trabalho pelo mestrando, o professor orientador, Presidente da sessão, passou a palavra aos membros da banca para que procedessem aos comentários e à arguição do aluno. Terminada essa etapa, os examinadores se reuniram sem a presença do aluno para deliberação e expedição do resultado final. A dissertação foi **APROVADA** pelos membros da banca e o resultado final foi comunicado publicamente ao aluno. Para fazer jus ao título de Mestre em Engenharia Química, a versão final da dissertação, devidamente conferida pelo orientador, deverá ser entregue na Secretaria do PPGEQ dentro do prazo de 60 (sessenta) dias, a partir da data da defesa, de acordo com o previsto no Regulamento do Programa, art. 56, § 2º. Após a entrega do exemplar definitivo, o resultado será homologado pelo Colegiado do Programa, conferindo título de validade nacional ao aprovado. Nada mais havendo a tratar, o Presidente encerrou a sessão, da qual foi lavrada a presente ata que será assinada pelos membros da Banca Examinadora. Belo Horizonte, 22 de julho de 2022.



Documento assinado eletronicamente por **Katia Cecilia de Souza Figueiredo, Professora do Magisterio Superior**, em 22/07/2022, às 17:38, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.



Documento assinado eletronicamente por **Tulio Matencio, Membro de comissão**, em 22/07/2022, às 17:39, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.



Documento assinado eletronicamente por **Adriano Aguiar Mendes, Usuario Externo**, em 22/07/2022, às 17:39, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1560065** e o código CRC **E2D951F5**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela oportunidade de viver essa jornada fascinante.

A minha família que rega minha vida de amor e confiança, sempre ao meu lado, sendo a fonte de inspiração para enfrentar os desafios. Aos meus filhos Paulo André, Luana e Henrique na tradução perfeita da palavra amor. A minha esposa Ana Carolina pela cumplicidade e confiança incondicional.

Ao meu pai Marcos pelo exemplo de vida, a minha mãe Elza pelo carinho e ternura e a minha irmã Milene pelo grande laço de amizade que nos une.

Ao professor Dr Tulio Matencio pela orientação, apoio e incentivo.

A professora Dra Vanessa de Freitas Cunha Lins pela orientação e generosidade.

A Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, por me proporcionar a oportunidade do aprendizado continuado. A todos os colegas do Mestrado, professores e funcionários do Departamento de Engenharia Química, em especial, a amiga Ana Esther por me ajudar a acreditar e chegar até aqui.

Ao Msc. Welerson Lima por me apoiar durante a execução dos ensaios.

Aos amigos da Refratek Indústria e Comércio de Produtos Refratários, em especial ao Tadashigue Kazimoto e Nilson Crema, por me auxiliar na construção dos experimentos e ao amigo Ulisses Prado por compartilhar toda sua experiência e conhecimento na minha linha de pesquisa.

Aos amigos de trabalho Marcos Aragão, Maria Venyee e José Carlos Cordeiro pelo apoio na pesquisa e compartilhamento de conhecimento.

Aos demais amigos, colegas e todos que incentivaram a concluir este trabalho.

RESUMO

O aumento da competitividade na indústria de concretos refratários tem estimulado estudos de engenharia na busca de melhorar o desempenho desses materiais e reduzir custos. Falhas prematuras em refratário causam prejuízos com custo de reparo, mas principalmente com perda da produção, deixando de atender clientes e cumprir com o planejamento de produção. A oxidação do carbono é um dos mecanismos de falha mais complexos, e uma alternativa muito explorada na tentativa de controlar a degradação de concretos refratários é a adição do carbetos de silício (SiC) que é reconhecido como um importante composto, por possuir bom desempenho em altas temperaturas, boa resistência a corrosão e ao choque térmico. Neste contexto, o objetivo deste trabalho é estudar a influência da adição de carbetos de silício em concreto refratário, entendendo o comportamento mecânico e químico quando exposto a meios alcalinos e alta temperatura. Para isso foram construídos corpos de prova de concreto sem carbetos de silício e com adição de 10, 30 e 60% de SiC (em massa) para análise do seu processo de oxidação. Essas matrizes foram levadas ao forno com diferentes rampas (taxas) de aquecimento e tempo de residência. Todas as amostras foram pesadas antes e após o procedimento no forno, sendo utilizadas as técnicas de difração de raios e microscopia eletrônica de varredura para entendimento das reações. Foi verificado através desses ensaios menor taxa de redução de massa da matriz com 10% de SiC, o que indica maior resistência à oxidação, associada principalmente à formação de mulita $Al_6Si_2O_{13}$ através da reação entre SiC e óxido de alumínio Al_2O_3 presente na composição do concreto, a presença de cinzas volantes e à formação de uma camada de sílica SiO_2 sobre a superfície do SiC, sendo que essa deposição atua como um protetor antioxidante e, por consequência, anticorrosivo.

Palavras-chave: Concreto refratário; carbetos de silício; oxidação.

ABSTRACT

The increase in competitiveness in the refractory castable industry has stimulated engineering studies in the search to improve the performance of these materials and reduce costs. Premature failures in refractory cause huge losses with repair costs, but mainly with the loss of production, failing to serve customers and comply with production planning. Carbon oxidation is one of the most complex failure mechanisms. An alternative explored to control the degradation of refractory castable is the addition of silicon carbide (SiC), which is recognized as an essential compound for resistance to high temperatures, good resistance to corrosion and thermal shock. In this context, the objective of this work is to study the influence of the addition of silicon carbides in refractory castable, understanding the mechanical and chemical behavior when exposed to an alkaline environment and high temperature. For this, concrete specimens were constructed without silicon carbide and with the addition of 10, 30 and 60% of SiC for analysis of its oxidation process comparing the results. These matrices were heated with different heating rates and residence time in the kiln. All samples were weighed before and after the kiln procedure, using x-ray diffraction and scanning electron microscopy techniques to understand the reactions. A lower rate of mass reduction of the matrix with 10% SiC was verified through these tests, which indicates greater resistance to oxidation, mainly associated with the formation of mullite $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ through the reaction between SiC and aluminum oxide Al_2O_3 present in the concrete composition, the presence of fly ash and the formation of a layer of silica SiO_2 on the surface of the SiC, and this deposition acts as an antioxidant protector and, consequently, anticorrosion.

Keywords: Refractory castable; silicon carbide; oxidation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Concreto refratário em aplicação em forno de clínquer.....	16
Figura 2 – Diagrama de fases sílica-alumina.....	17
Figura 3 – Adição de fibras no concreto refratário.....	20
Figura 4 – Exemplo de trinca em concreto refratário.....	30
Figura 5 – Crescimento da trinca através do impacto da partícula.....	31
Figura 6 – Efeito da rugosidade da trinca através do impacto da partícula.....	35
Figura 7 – Resistência a corrosão do concreto refratário com adição de pó de alumínio e silício.....	38
Figura 8 – Arranjos dos tetraedros de Si (verde) e de C (vermelho) no SiC.....	41
Figura 9 – Fluxograma do planejamento dos experimentos.....	43
Figura 10 – Corpos de prova.....	43
Figura 11 – Corpos de prova após aplicação da solução.....	46
Figura 12 – Corpos de prova vedados.....	46
Figura 13 – Disposição dos corpos de prova no forno.....	47
Figura 14 – Corpos de prova após processo de aquecimento e resfriamento dentro do forno.....	49
Figura 15 – Difratorômetro – DRX.....	49
Figura 16 – Microscópio Eletrônico de Varredura.....	50
Figura 17 – Comportamento da variação de massa para o conjunto de amostras A	51
Figura 18 – Corpos de prova do conjunto A.....	52
Figura 19 – Comportamento da variação de massa para o conjunto de amostras B.....	53
Figura 20 – Corpos de prova do conjunto B.....	54
Figura 21 – Comportamento da variação de massa para o conjunto de amostras C	55
Figura 22 – Comportamento da variação de massa para o conjunto de amostras D.....	56
Figura 23 – Corpos de prova do conjunto D.....	56
Figura 24 – Difratorograma para o corpo de prova B1	57
Figura 25 – Difratorograma para o corpo de prova B2.....	57
Figura 26 – Difratorograma para o corpo de prova B3.....	58

Figura 27 – Difratoograma para o corpo de prova B4.....	58
Figura 28 – Difratoograma para o corpo de prova C1.....	59
Figura 29 – Difratoograma para o corpo de prova C2.....	59
Figura 30 – Difratoograma para o corpo de prova C3.....	59
Figura 31 – Difratoograma para o corpo de prova C4.....	59
Figura 32 – Microscopia apresentando formação de sílica para amostra B2 com 10% de SiC.....	62
Figura 33 – Resistência à oxidação de amostras com diferentes teores de Si: (a) área oxidada em função da temperatura e (b) imagens da evolução da oxidação das amostras contendo 5% de silício.....	62
Figura 34 – Diagrama de Pourbaix para o silício.....	63
Figura 35 – Mapa químico para os corpos de prova do conjunto B.....	65
Figura 36 – EDS realizado para a amostra B1 sem adição de SiC.....	66
Figura 37 – EDS realizado para a amostra B2 com adição de 10% de SiC.....	66
Figura 38 – EDS realizado para a amostra B3 com adição de 30% de SiC.....	67
Figura 39 – EDS realizado para a amostra B4 com adição de 60% de SiC.....	67
Figura 40 – MEV realizado no conjunto de amostra B. (a) para a amostra B1, (b) para a amostra B2, (c) para a amostra B3 e (d) para a amostra B4.....	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades mecânicas concreto refratário com fibras.....	21
Tabela 2 – Composição dos corpos de prova.....	44
Tabela 3 – Conjunto de amostras para o experimento.....	45
Tabela 4 – Composição da solução aplicada aos corpos de prova.....	45
Tabela 5 – Sequência de conjunto de amostras levadas ao forno da temperatura ambiente até 1400°C.....	48
Tabela 6 – Resultado da variação de massa para o conjunto de amostras A.....	50
Tabela 7 – Resultado da variação de massa para o conjunto de amostras B.....	53
Tabela 8 – Resultado da variação de massa para o conjunto de amostras C.....	54
Tabela 9 – Resultado da variação de massa para o conjunto de amostras D.....	55
Tabela 10 – Compostos encontrados nos conjuntos de amostras B e C.....	60

LISTA DE SIGLAS

SiC – Carbetos de silício

CAC – Cimento de aluminato de cálcio

SC – Sílica coloidal

SA – Sílica ativa

Si – Silício

Al – Alumínio

Mg - Magnésio

O – Oxigênio

H - Hidrogênio

C – Carbono

E – Módulo de Elasticidade

°C – Graus celsius

G – Grama

Kg - Quilograma

CRC – Concreto refratário comum

CRF – Concreto refratário com fibra

Mpa – Mega pascal

GPa – Giga pascal

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

DRX – Difração de raio X

MEV – Microscópio eletrônico de varredura

TGA – Termogravimetria

DTG – Termogravimetria derivada

EDS – Detector de energia dispersiva

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	14
2.1 OBJETIVO GERAL.....	14
2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO	14
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1 MATERIAL REFRAATÁRIO	15
3.2 CONCRETO REFRAATÁRIO.....	17
3.2.1 Agentes ligantes	19
3.2.2 Propriedades	21
3.2.2.1 Propriedades térmicas.....	22
3.2.2.2 Propriedades mecânicas	25
3.2.2.3 Porosidade e permeabilidade.....	27
3.2.2.4 Refratariedade.....	28
3.2.3 Mecanismos de degradação	29
3.2.3.1 Abrasão e erosão	30
3.2.3.2 Choque térmico	32
3.2.3.3 Corrosão.....	33
3.2.4 Concreto refratário contendo carbono	35
3.2.4.1 Oxidação do carbono em concretos refratários.....	37
3.2.5 Mulita	39
3.3 CARBETO DE SILÍCIO	40
4. MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.....	43
4.2 PLANEJAMENTO	44
4.3 EXECUÇÃO DOS TESTES.....	46
4.3.1 Variação de massa após aquecimento assistido	47
4.3.2 Difração de raio X	49
4.3.3 Análise por microscópio eletrônico de varredura (MEV)	50
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
5.1 VARIAÇÃO DE MASSA	50
5.2 ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X	56
5.3 ANÁLISE DA OXIDAÇÃO DAS AMOSTRAS	61

5.3.1	Formação de sílica SiO_2	61
5.3.2	Formação de mulita $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$	64
5.3.3	Formação de cinzas volantes	67
6.	CONCLUSÃO	70
7.	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	72
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

1. INTRODUÇÃO

A utilização de materiais refratários representou um grande avanço tecnológico dentro da indústria. Através da formação de uma camada refratária protetora em locais submetidos a altas temperaturas é possível a produção de diversos produtos, como vidros, cimento, metais, dentre outros.

Entre as diversas classes de refratários, o concreto tem grande destaque no cenário mundial, principalmente, por apresentar facilidade de aplicação, agilidade em possíveis reparos e custo relativamente atrativo. O estudo de novos materiais aplicados no concreto refratário tem fornecido produtos cada vez mais eficazes, melhorando sua durabilidade e custo-benefício (ROY; CHANDRA; MAITRA, 2019).

Entretanto, o concreto refratário pode desenvolver, durante aquecimento prolongado, alguns mecanismos de degradação que podem ser provocados por processos físicos, mecânicos e químicos. Estes ataques podem promover diversos problemas, como surgimento de trincas, oxidação e infiltração, reduzindo a durabilidade do concreto (PANDOLFELLI; SAKO, 2014). Desta forma, alternativas devem ser buscadas para aumentar a vida útil dos concretos refratários.

Dentro desse contexto, alguns materiais são adicionados ao concreto refratário com o objetivo de reduzir seu processo de degradação. Concretos com alto teor de carbono, adição de pós metálicos ou carbetos são algumas das medidas utilizadas para conter os mecanismos de desgaste (LUZ, 2010).

Nos dias atuais, o carbeto de silício (SiC) é reconhecido como um importante composto aplicado ao concreto refratário, tornando um material com elevada condutividade térmica, bom desempenho a altas temperaturas, choque térmico e resistência a corrosão (ROCCO; DOMINGUES, 2020).

A crescente utilização de carbeto silício na indústria em diferentes aplicações, tem exigido conhecimento mais profundo referente a este tipo de material. Embora seja um carbeto considerado estável, ele pode reduzir seus valores de resistência mecânica em função da oxidação que se faz presente em condições cinética e termodinamicamente favoráveis, como por exemplo, nos processos de queima em fornos de clínquer.

A oxidação é um dos principais responsáveis pela redução da vida útil dos refratários à base de carbetos de silício. Portanto, o estudo de seus mecanismos de oxidação é de extrema importância devido a necessidade de antever variações bruscas em suas propriedades e que possam trazer riscos durante sua utilização. O produto formado pela oxidação do carbetos de silício de alta pureza é a sílica intergranular (SiO_2) e que, em grandes quantidades, pode levar a perda das propriedades refratárias do SiC. Controlando alguns fatores que causam a oxidação dessa classe de material, tais como porosidade, densidade e a correta escolha dos aditivos que irão proteger os grãos de SiC, podemos reduzir sensivelmente a ocorrência deste fenômeno.

Apesar da utilização do SiC na composição de concretos refratários ter crescido nos últimos anos, ainda pouco se sabe sobre como o SiC atua em aplicações severas, qual a sua contribuição para o aumento da resistência dos concretos e, por ser um componente mais caro, qual seria o percentual ideal na composição final de uma matriz de concreto.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O principal objetivo da presente dissertação de mestrado foi compreender, analisar e elucidar o comportamento das matrizes de concreto refratário com diferentes percentuais de carbetos de silício quando expostos ao meio alcalino e a alta temperatura, analisando sua microestrutura, o processo de oxidação e degradação sofrido pelos corpos de prova.

2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

Construir matrizes de concreto com 0, 10, 30 e 60% de carbetos de silício (em massa) em sua composição;

Entender comportamento dos corpos de prova quando expostos a um meio alcalino e altas temperaturas;

Analisar a variação de massa das amostras após aquecimento em forno;

Analisar a microestrutura das amostras de concreto;

Verificar os compostos formados após aquecimento.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 MATERIAL REFRAATÁRIO

Os materiais refratários são sólidos, policristalinos, normalmente inorgânicos e polifásicos. São materiais estáveis volumetricamente na temperatura de uso e têm como principal finalidade manter, armazenar e ceder calor, conter fluídos, resistir a solicitações mecânicas, resistir a solicitações térmicas, resistir a solicitações químicas, suportar cargas sólidas e/ou líquidas, estáticas ou dinâmicas (LOBATO, 2009). Sua aplicação é encontrada em fornos industriais, como na fabricação de clínquer em indústria cimenteira (figura 1), na indústria siderúrgica, petroquímica, em caldeiras, ou até em aplicações domésticas, como fornos e churrasqueiras.

Os refratários são utilizados para revestir diversos equipamentos da área industrial, como fornos, calcinadores e reatores, devido a sua boa estabilidade física e química, resistência à corrosão, em elevadas temperaturas. Normalmente, esses materiais são utilizados em temperaturas acima de 538 °C e ambientes sujeitos a ataques químicos e solicitações mecânicas contínuas (ROY; CHANDRA; MAITRA, 2019).

O grupo dos materiais cerâmicos é capaz, em sua maioria, de resistir à altas temperaturas, além de sua capacidade de isolamento térmico. Quando estes materiais não deformam ou fundem a uma temperatura de 1500 °C, é utilizado o termo refratário. Portanto, são muito utilizadas em indústrias siderúrgicas, dentre suas aplicações típicas podemos citar revestimento de fornos para refino de metais, fabricação de vidro, tratamento térmico, entre outros. O desempenho desse material depende da sua composição química. Existem várias classificações para as cerâmicas refratárias, como: argila refratária, sílica básica e refratários especiais. Uma das matérias-primas cerâmicas mais amplamente utilizadas é a argila. Os minerais argilosos desempenham papéis importantes nos corpos cerâmicos. As argilas são aluminossilicatos compostas por alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2), as quais contém água quimicamente ligada. Esses dois componentes são os principais constituintes de muitas cerâmicas refratárias (CALLISTER, 2016).



Figura 2 – Concreto refratário em aplicação em forno de clínquer. Fonte: (ARQUIVO PRÓPRIO).

Os principais óxidos refratários que podem compor o cimento são sílica, alumina, mulita, cal e zircônia (LEE et al., 2001). O diagrama de fases de óxido e cerâmica binário mais importante é o diagrama de alumina-sílica ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$), mostrado na Figura 2. As características importantes neste diagrama são a solubilidade sólida muito baixa do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ e a fase sólida intermediária única estável da mulita, que tem a posição $3\text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2$, sendo que a temperaturas mais altas, a quantidade de alumina na mulita aumenta. Em contraste com sistemas binários de metal, que geralmente têm solubilidade sólida considerável nos componentes puros e solubilidade limitada nas fases intermetálicas, há alguma solubilidade sólida na mulita e muito pouco em SiO_2 e Al_2O_3 .

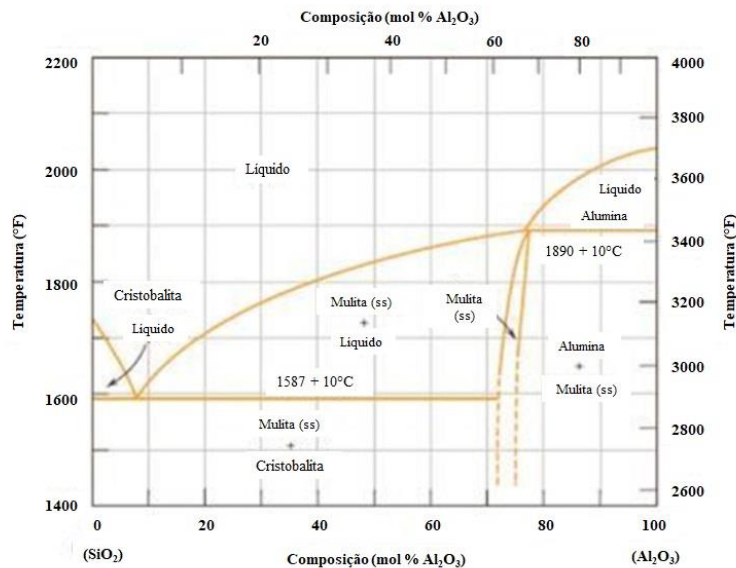


Figura 2 – Diagrama de fases sílica-alumina. Fonte: (CALLISTER, 2016).

3.2 CONCRETO REFRAATÁRIO

Os concretos refratários têm sido largamente utilizados, especialmente devido à facilidade de sua aplicação e a não necessidade de conformação e queima prévias, além de fácil reparo em situações emergenciais. Esse material tem uma vida útil maior e reduz o tempo parado de equipamentos por ele revestidos em etapa de manutenção, além de apresentar diversas vantagens em relação aos pré-moldados. São utilizados especialmente nas usinas siderúrgicas, cimenteiras e petroquímicas, revestindo superfícies expostas a altas temperaturas. Eles constituem a classe de maior destaque entre os monolíticos. Com base na classificação da NBR 10237 (2014), o concreto refratário pode ser definido como um produto refratário não-conformado de pega hidráulica. Concretos refratários são misturas de agregados e aglomerantes (cimentícios ou não) compostos de duas fases: o agregado, fase discreta e particulada e a matriz, fase finamente granulada e contínua que envolve os agregados (RAAD, 2008).

A composição do concreto refratário interfere diretamente na sua estrutura, em suas propriedades e, conseqüentemente no seu desempenho. O conhecimento das propriedades do concreto refratário leva a produção de um produto de melhor qualidade e com processos aprimorados.

As informações sobre as propriedades do concreto refratário são variadas, especialmente porque estão relacionadas a diversos fatores como a composição química do cimento aplicado, os agregados, a cura, os aditivos e a secagem do material.

Uma razão que torna as propriedades difíceis de serem avaliadas é o fato que a análise dessas características se dá no concreto frio e não com ele em temperatura de funcionamento. Algumas características são necessárias à performance do concreto, como a alta resistência mecânica e a alta estabilidade térmica. Pelo fato de sofrer variações bruscas de temperatura ao longo de sua vida útil, deve possuir também refratariedade, maleabilidade, baixa condutividade térmica nos concretos isolantes e baixa permeabilidade. Grande parte do calor específico do concreto é determinado pela composição dos seus agregados, tendendo este calor a aumentar conforme a temperatura também aumenta (DOMICIANO, 2005).

A produção de um concreto refratário consiste na mistura das matérias-primas, água e/ou aditivos. Passa pelas etapas de homogeneização, cura, secagem e queima. A homogeneização é o processo em que todas as matérias-primas são misturadas juntamente com água ou aditivo. A cura é o processo de hidratação do concreto. Após a cura, o concreto passa por um processo de secagem para posterior queima. Por fim, a queima, onde o concreto é consolidado por um tratamento em alta temperatura, denominado sinterização, nesse processo o concreto a verde é aquecido a elevadas temperaturas sob atmosfera controlada (ASKELAND; WRIGHT, 2015).

Adicionalmente, a utilização de aditivos químicos como defloculantes e dispersantes possibilita que concretos refratários com elevada fluidez e densidade de empacotamento sejam produzidos empregando-se teores mínimos de água (OLIVEIRA et al., 2004).

A resistência ao ataque de escórias deve ser avaliada pela análise da densidade e das resistências estrutural, térmica e mecânica, porém indiretamente. Essas propriedades são determinadas pela resistência a abrasão, a impacto, permeabilidade a gases, massa específica, densidade aparente e porosidade (RAAD, 2008).

3.2.1 Agentes ligantes

Os agentes ligantes são responsáveis principalmente por promover resistência mecânica aos concretos. Em sua maioria, são óxidos capazes de se hidratar e promover a coesão do corpo conformado. Nesta categoria podem ser incluídos os cimentos de alta alumina (cimentos de aluminato de cálcio, CAC), aluminas hidratáveis e sílica coloidal (SC) (ISMAEL et al., 2007). Os agentes ligantes mais aplicados nas indústrias são os CAC, devido principalmente a sua disponibilidade, baixo custo, capacidade de conferir alta resistência mecânica a aos concretos e resistência ao ataque de agentes agressivos, quando em uso. Porém, o óxido de cálcio oriundo do cimento leva a uma deterioração das propriedades mecânicas dos concretos a altas temperaturas em sistemas contendo sílica, sendo assim, as aluminas hidratáveis foram desenvolvidas diretamente como alternativa direta ao uso de cimentos refratários. Tais ligantes hidráulicos podem ser compostos por uma variedade de fases de transição da alumina (OLIVEIRA; PANDOLFELLI, 2007). Outra importante alternativa à substituição do CAC é a sílica coloidal (SC). A sílica coloidal é um ligante que promove adequada resistência mecânica, facilidade de secagem, inibe a formação de fases de baixo ponto de fusão, além de favorecer a formação de mulita *in-situ*, sendo que ela desenvolve resistência mecânica pela formação de uma rede tridimensional entre as partículas. As nanopartículas de sílica reagem formando ligações primárias fortes que as mantêm unidas, gerando um sólido de estrutura nanoporosa. A pega nesses sistemas ocorre por meio da gelificação da solução. A gelificação é decorrente da formação da ligação silanol (Si–O–Si) na interface entre as partículas (MAGLIANO; PANDOLFELLI, 2010a). Apresenta pouco risco de explosão do concreto e o processo de secagem desses sistemas é extremamente rápido, proporcionando maior facilidade de mistura, além de ser menos susceptível às condições de cura que o CAC tradicionalmente empregado (ISMAEL et al., 2007). Aditivos químicos podem ser adicionados aos concretos para promover a dispersão das partículas finas da matriz, melhorar a capacidade de molhamento de algumas matérias-primas em água e controlar o processo de hidratação das partículas do agente ligante (retardadores/aceleradores), ou seja, os aditivos químicos influenciam em várias características do processamento dos concretos, incluindo o estado de

dispersão das partículas, homogeneidade, propriedades reológicas, comportamento de “pega” e consumo de água. O processo de hidratação do agente ligante interfere diretamente na trabalhabilidade desses materiais, assim como o estado de dispersão das partículas do concreto determina sua fluidez (OLIVEIRA; PANDOLFELLI, 2007).

A adição de fibras poliméricas em concretos refratários aumenta a permeabilidade do concreto refratário, diminui o risco de explosão durante a secagem, aumenta a velocidade de secagem e o aquecimento inicial devido uma característica térmica das fibras de polipropileno adicionadas e a escolha dessas fibras deve ser feita de forma criteriosa (SALOMÃO; PANDOLFELLI, 2003). A utilização de menos água durante a mistura para hidratação do cimento deve ser feita com cuidado para minimizar os riscos de explosão. A verificação do vapor da água na hidratação do concreto refratário de dentro para fora através dos canais gerados pela fibra de polipropileno na mistura, evita que a pressão atinja os limites de resistência mecânica e danifique o concreto.

Pode-se observar na figura 3 que, com a adição das fibras o concreto torna se mais permeável.

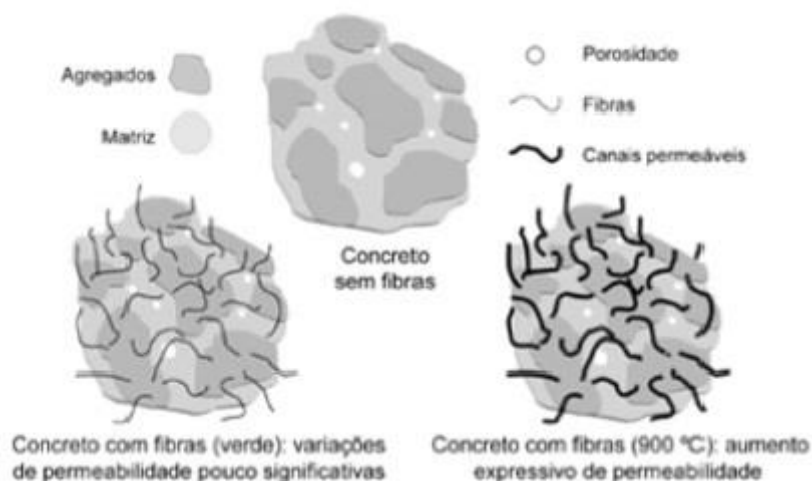


Figura 3 – Adição de fibras no concreto refratário. Fonte: (SALOMÃO e PANDOLFELLI, 2003).

Apesar de também ser uma alternativa à resistência ao choque térmico, as fibras metálicas não superam o desempenho das fibras poliméricas. Mesmo assim, as fibras metálicas apresentam potencial de reforço para a secagem e conseguem manter altos valores de módulo de elasticidade (E) e resistência mecânica nas temperaturas de 150-200 °C (BAZANT e KAPLAN, 1996).

A tabela 1 mostra que o concreto refratário reforçados com fibras possui resistência superiores aos concretos refratários comuns, sendo CRC concreto refratário comum e CRF concreto refratário com fibra.

Tabela 1 – Propriedades mecânicas concreto refratário com fibras.

Propriedades Mecânicas		CRC	CRF
Módulo de Ruptura - Mpa	temperatura ambiente	6,9	12,4
	1093° C	1,4	6,9
Resistência à Compressão - Mpa	temperatura ambiente	34,5	55,2
	1093° C	20,7	34,5

Fonte: Adaptado BAZANT e KAPLAN (1996).

3.2.2 Propriedades

É importante identificar o comportamento térmico, físico, químico e mecânico (resistência à tração, à compressão, à flexão, fadiga, fluência, retração, erosão, ataque por substâncias corrosivas) do concreto refratário, diante das diferentes solicitações térmicas e mecânicas em altas temperaturas, pois através desse conhecimento, torna-se possível produzir concretos refratários de melhor qualidade e aprimorar os processos de aplicação, cura e secagem.

As informações fornecidas na literatura técnica quanto às propriedades do concreto refratário possuem grande variação, uma vez que estas propriedades variam de acordo com a composição química do cimento, o tipo de agregado utilizado e o modo de cura e secagem do material. Além disso, as propriedades do concreto geralmente são medidas a frio e, dessa forma, não correspondem às reais características do material quando submetidos à temperatura elevadas de trabalho (MEDEIROS, 2002).

As características que determinam o desempenho de um concreto refratário estão diretamente relacionadas ao conteúdo da mistura, ao teor de água, ao processo de moldagem e especialmente a qualidade da aplicação. Estes fatores irão influenciar a porosidade e as propriedades físico-químicas do concreto. A fluidez, por exemplo, é uma das propriedades que determinam o comportamento reológico do concreto refratário e, conseqüentemente, o seu escoamento, e este é favorecido pela distância de separação entre os agregados (STUDART; PILEGGI; PANDOLFELLI, 2001).

O concreto refratário está exposto constantemente a tensões térmicas e mecânicas, desta forma, ele deve possuir elevada resistência mecânica, alta estabilidade térmica e vítrea e deve manter a temperatura do produto sempre homogênea (ROSSIKHINA et al., 2006). Além desses fatores, o comportamento deste material durante a sua vida útil depende das variações de temperatura ao qual o concreto é solicitado, o que exige alta refratariedade, valores mínimos de dilatação e retração, boa maleabilidade, baixa condutibilidade térmica no caso de concretos isolantes, baixa permeabilidade e estabilidade química e dimensional. Essas propriedades devem ser determinadas de acordo com as condições de operação do concreto refratário e especificações técnicas para cada aplicação.

3.2.2.1 Propriedades térmicas

Calor Específico

O calor específico pode ser definido como a quantidade de calor necessária para aumentar a temperatura de uma unidade de massa de um material em um grau (MEHTA e MONTEIRO, 2014). A determinação do calor específico do concreto é necessária para o conhecimento de sua capacidade térmica. Os agregados, por ocuparem a maior parte do volume do concreto, determinam em grande parte o seu calor específico. Agregados como chamota, magnésia e cromita possuem valores de calor específico entre os seguintes valores, respectivamente: 0,20 a 0,25, 0,10 a 0,30 e 0,18 a 0,22 cal.g⁻¹.°C⁻¹. Entretanto, o calor específico tende a aumentar com as temperaturas (BAZANT e KAPLAN, 1996).

Condutividade Térmica e Difusividade

De acordo com a NBR 8826 (2014), a condutividade térmica pode ser definida como a propriedade de um material transmitir calor através de sua massa, de uma região de alta temperatura para uma mais baixa. Os valores correspondentes a esta propriedade são expressos em watts por metro vezes Kelvin ($W/(m.K)$).

A condutibilidade térmica é uma das principais propriedades que devem ser consideradas durante funcionamento de estruturas de concreto refratário, sendo influenciada pelo teor de água adsorvida presente na mistura, pela densidade do concreto, pela quantidade de poros e pela condutibilidade térmica de seus constituintes. Bazant e Kaplan (1996) ressaltam a importância da condutividade térmica do agregado e do teor de umidade durante o aquecimento.

Em geral, a condutibilidade do concreto cresce com o aumento da temperatura. Concretos isolantes leves, entretanto, apresentam baixa condutibilidade térmica, pois possuem grande quantidade de poros (BAZANT e KAPLAN, 1996). Concretos refratários aplicados na construção de fornos devem apresentar baixos valores de condutividade com objetivo de reduzir as perdas de calor.

Por outro lado, em regiões específicas dos fornos, a presença do calor seria prejudicial e a sua remoção deve ocorrer o mais rápido possível através de materiais que apresentem alta condutividade térmica (LEE e MOORE, 1998). Por este motivo, a transferência de calor, necessária para as operações de aquecimento, em alguns casos é obtida através do emprego de agregados de condutibilidade térmica mais elevada. Esta característica é essencial para impedir o surgimento de falhas provocadas pelo choque térmico, sendo que a alta condutividade térmica pode ser obtida através da utilização de refratários densos (MIYAJI, 2007).

Existem alguns métodos para a determinação da condutividade térmica em temperaturas acima de $2200^{\circ}C$. Para temperaturas menores, os métodos frequentemente utilizados são: uso do calorímetro, comparação, dentre outros (LEE; MOORE, 1998).

A condutividade térmica de um concreto refratário depende de uma quantidade relativa de cimento hidráulico e da presença de ligações cerâmicas. No concreto refratário, há três regiões que apresentam comportamentos diferentes e que correspondem a níveis de temperatura. Estes comportamentos são:

- manutenção do material hidratado;
- perda de água quimicamente combinada;
- desenvolvimento de ligações cerâmicas.

A existência destas zonas depende do tempo, uma vez que o processo de desidratação e a formação de ligações cerâmicas dependem do tempo e da temperatura (BAZANT e KAPLAN, 1996).

A presença de gases também exerce influência sobre o comportamento térmico do concreto refratário. Os gases alteram a transferência de calor e podem provocar rupturas se a sua influência não for considerada (LEE e MOORE, 1998). Gases como hidrogênio e hélio aumentam a condutividade, principalmente em concretos isolantes com alta porosidade (BAZANT e KAPLAN, 1996).

Concretos refratários com 70% de Al_2O_3 na sua composição, produzidos através de técnicas como projeção a seco e projeção a úmido, podem atingir valores equivalentes a 2,03 e 2,13 W/mK a 1250°C. Estes valores de condutividade auxiliam na resistência ao choque térmico, entretanto, requerem bom isolamento térmico com objetivo de evitar perdas excessivas de calor (VALENZUELA et al., 2008).

Expansão Térmica

A expansão térmica exerce grande influência sobre o comportamento do concreto refratário em relação ao choque térmico. As alterações dimensionais irreversíveis ocorrem devido à fatores relacionados às propriedades dos constituintes do concreto, tais como cimento, agregados, presença de umidade e temperatura máxima de aquecimento (BAZANT; KAPLAN, 1996).

Agregados porosos apresentam uma expansão térmica menor do que agregados densos. Além do aspecto físico, a constituição química dos agregados influencia o seu comportamento térmico. Agregados silicosos, por

exemplo, quando submetidos a temperaturas de 1000°C e resfriados em seguida podem apresentar uma expansão residual. Já concretos com agregados de escória podem exibir uma contração residual. Estas alterações irreversíveis na dimensão ocorrem devido a mudanças na constituição química e física que ocorrem quando o concreto é aquecido (BAZANT e KAPLAN, 1996).

Em concretos contendo cimento de aluminato de cálcio, observa-se que a temperatura de cura influencia de forma significativa na expansão térmica do concreto. Lee e Moore (1998) mostram que concretos com temperaturas até 500°C sofrem um aumento significativo da retração quando submetidos à temperatura de cura de 22°C a 60°C.

O concreto projetado a úmido possui um valor menor devido às fases de menor expansão, presentes em sua composição, a exemplo da mulita, e que auxiliam em diversas propriedades, incluindo a resistência ao choque térmico (VALENZUELA et al., 2008).

3.2.2.2 Propriedades mecânicas

Ainda há muitos questionamentos sobre o conhecimento das propriedades mecânicas do concreto refratário, especialmente quando sujeito a temperaturas de trabalho. O concreto refratário pode ser empregado na indústria química, como revestimento, devido aos seguintes fatores:

- os revestimentos são testados em escala integral, dessa forma, o projeto é desenvolvido após vários experimentos;
- os revestimentos não são submetidos a carregamentos, por este motivo, os problemas decorrentes de suas falhas não chegam a ser catastróficos;
- os projetos destes revestimentos especificam uma vida útil limitada e posterior substituição.

O desempenho mecânico do concreto é influenciado pela temperatura. Em altas temperaturas, o concreto refratário apresenta um comportamento visco-plástico, que pode representar uma vantagem no que diz respeito à fragilidade do concreto. O desenvolvimento das propriedades à temperatura ambiente é complexo, pois depende da temperatura de tratamento térmico (THUMMEN; OLAGNON; GODIN, 2006).

Em concretos refratários submetidos à altíssimas temperaturas observa-se um crescimento da ductilidade, e conseqüente redução da fragilidade, associada com um crescimento da fluência específica (razão do deslocamento medido pelo referencial de espaço deslocado – m/m), quando se aproxima do ponto de fusão (BAZANT e KAPLAN, 1996).

Módulo de Elasticidade

Em temperaturas normais, o módulo de elasticidade (E) de concretos refratários com cimento de aluminato de cálcio está compreendido entre os valores de 29 a 39 GPa. Quando aquecido sem sofrer processo de queima, o valor do módulo de elasticidade, em temperaturas de 800°C, decresce em torno de 5 a 25%. Estas alterações no módulo de elasticidade ocorrem devido a variações nas ligações cerâmicas, à formação de novas fases minerais e à processos de recristalização (BAZANT e KAPLAN, 1996).

Resistência à compressão e módulo de ruptura

A resistência à compressão uniaxial de concretos refratários resfriados em temperatura ambiente, após terem sido aquecidos a uma determinada temperatura, nem sempre equivale à resistência deste mesmo concreto quando aquecido. Diversos fatores influenciam a resistência à compressão de concretos refratários tais como: o tipo de agentes ligantes, tipo e granulometria dos agregados, proporções da mistura, dentre outros (BAZANT e KAPLAN, 1996).

Bazant e Kaplan (1996) afirmam que, em concretos de cimento de aluminato de cálcio, à medida que ocorre um crescimento da temperatura, ocorre uma redução da resistência à compressão. Os autores justificam este fato devido, principalmente, às alterações químicas que ocorrem nos minerais hidratados do cimento hidráulico com o aumento da temperatura. Como resultado, ocorre a desidratação ou perda de água quimicamente combinada e a redução de ligações químicas e conseqüente queda da resistência. No caso de concretos refratários com baixo teor de cimento, a resistência continua constante até temperaturas de 1500°C. Após a queima e desenvolvimento das

ligações cerâmicas, estes concretos não apresentam alterações volumétricas consideráveis.

Concretos refratários com grande quantidade de material ligante apresentam elevada resistência mecânica após o processo de secagem. Entretanto, ocorre uma redução da refratariedade. Por outro lado, concretos refratários projetados a seco possuem melhor capacidade de suportar maiores espessuras projetadas, porém, quanto maior a espessura, maior será a taxa de fluência quando a resistência mecânica for reduzida na decomposição do ligante hidráulico (VALENZUELA et al., 2008).

A resistência à compressão a frio de concretos refratários convencionais está compreendida entre os valores de 6,9 a 55,2MPa. Já concretos refratários leves, com densidades de até 800 kg/m³, a resistência varia entre 1,4 a 3,5MPa. Para densidades entre 1200 a 1600kg/m³, a resistência de concretos refratários varia entre 6,9 a 17,3MPa (BANZANT e KAPLAN, 1996).

A resistência à flexão ou módulo de ruptura é obtida através de ensaios de flexão onde se determina a resistência à tração. Bazant e Kaplan (1996) citam alguns exemplos de valores da resistência à flexão após o resfriamento. Em concretos aquecidos à temperatura próxima de 1371°C, a resistência à frio do concreto com cimento de alumina de alta pureza e de pureza intermediária, foram de 15,8MPa e 10,3Mpa, respectivamente. A resistência a quente correspondeu a 3,4MPa e 1,4MPa, respectivamente. Desse modo, é possível observar uma redução na resistência e esta redução ocorre devido à fase vítrea que se forma em altas temperaturas e conseqüente aumento da viscosidade (BAZANT e KAPLAN, 1996).

3.2.2.3 Porosidade e permeabilidade

Segundo Bazant e Kaplan (1996) a porosidade de um concreto refratário é influenciada pela temperatura e pela formação de ligações cerâmicas entre o aglomerante e o agregado. Alterações na porosidade e densidade de concretos fabricados com cimento de aluminato de cálcio ocorrem em baixas temperaturas e estão associadas às reações de conversão que ocorrem em temperaturas menores que 100°C.

Um aumento da porosidade aumenta a probabilidade de ataque químico no concreto. Em um concreto refratário existem dois tipos de porosidade, a aberta e a fechada. A porosidade aberta está relacionada aos poros que estão em contato com a atmosfera. A princípio, o concreto refratário pode ser considerado um material de porosidade aberta. A permeabilidade fornece a melhor indicação da porosidade no que diz respeito ao movimento de gases e líquidos através do concreto refratário. Entretanto, a permeabilidade do concreto não é em função simplesmente da sua porosidade do concreto, ou seja, depende de diversos fatores, como o diâmetro, distribuição e continuidade dos poros. Dessa forma, permeabilidade e porosidade não estão necessariamente relacionadas de forma direta (PANDOLFELLI e SAKO, 2014).

A permeabilidade pode ser utilizada como uma forma de previsão da vida útil de concretos refratários, uma vez que a resistência do concreto refratário à penetração de agentes corrosivos depende de sua permeabilidade e de outros fatores. A permeabilidade está associada de forma direta ao processo de secagem. Alguns exemplos podem ser citados, como o caso de dois meios porosos semelhantes, sendo que o meio mais permeável seca em um intervalo de tempo menor, praticamente sem prejudicar suas propriedades. Como consequência, o custo de processamento do concreto será menor, assim como o risco de explosões, uma vez que os vapores sairão do concreto com maior facilidade (PARDO et al, 2001).

3.2.2.4 Refratariedade

A refratariedade é o amolecimento ou abatimento do material devido à fusão das fases presentes no material em uma faixa de temperatura. Concretos com alto teor de cimento em sua formulação (>3%-p CaO) possuem menor refratariedade devido à formação de fases de menor ponto de fusão no sistema $Al_2O_3-Si_2O-CaO$ (VALENZUELA et al., 2008).

A refratariedade é determinada através de um ensaio conhecido como cone pirométrico equivalente. Este ensaio avalia o ponto de amolecimento do agregado, ou seja, a temperatura em que ocorre o processo de fusão. Dessa forma, este ensaio mede a temperatura e o tempo de exposição necessários para o desenvolvimento uma viscosidade crítica de um cone padrão.

3.2.3 Mecanismos de degradação

Ao longo do tempo, o concreto refratário pode sofrer diferentes processos de degradação que podem reduzir sua vida útil. Existem diversos fatores que podem influenciar esses processos. Por exemplo, uma aplicação de baixa qualidade pode prejudicar o desempenho do concreto refratário, tendo em vista que a presença de defeitos superficiais atua como catalisador para surgimento de trincas, poros ou outros problemas, degradando as propriedades mecânicas (VALENZUELA et al., 2008).

É possível listar diversas formas de degradação em concretos refratários provocadas por processos físicos, mecânicos e químicos. Quando um concreto refratário é submetido a altas temperaturas, pode ocorrer a formação de trincas térmicas, fenômeno conhecido como *spalling* térmico. Este tipo de degradação ocorre devido a choques térmicos ou devido ao crescimento de tensões dos vapores presentes nos poros do concreto que se tornam superiores à tensão máxima que o concreto é capaz de resistir.

Outros processos de degradação podem ocorrer como a ruptura estrutural, resultante de forças externas e internas de natureza físico-química, e a ruptura mecânica, causada pela aplicação de forças externas ao refratário ou devido à combinação de esforços de compressão, flexão ou tração com esforços dinâmicos que provocam o surgimento de fissuras. Há também desgaste por abrasão e por erosão nos revestimentos em concretos refratários.

Um outro fenômeno que pode ser observado em concretos refratários ao longo de sua vida útil é o ataque químico por agentes agressivos como álcalis, coque, cinzas de combustível, compostos de enxofre, dentre outros. Estas substâncias desencadeiam o processo de corrosão nestes concretos. Para reduzir a corrosão é desejável que o concreto seja o menos permeável possível aos agentes corrosivos. Entretanto, o concreto deve ser permeável o suficiente para permitir a eliminação de água durante a secagem e ao mesmo tempo dificultar a corrosão durante o seu uso (PARDO et al, 2001).

A medição da degradação em concretos é possível. Os autores mostram, através de análises detalhadas do comportamento mecânico de concretos refratários, um aumento da difusão do processo de degradação seguida pela sua

concentração ao redor de uma área fraturada (THUMMEN; OLAGNON; GODIN, 2006). Como consequência, ocorre o surgimento e a propagação de microfissuras. O início da concentração de regiões danificadas pode ser um indicador importante para a determinação da vida útil do concreto. A identificação destes danos pode ser realizada através de um dispositivo de emissão acústica.

Materiais refratários geralmente contêm gases que podem alterar de forma significativa a transferência de calor e têm provocado inúmeras falhas devido às negligências ocorridas quando este fato não é levado em consideração (LEE e MOORE, 1998). Para o normal funcionamento do concreto refratário, é necessário o conhecimento e acompanhamento do todo o processo de produção.

Como consequência dos processos de degradação ocorre o surgimento de manifestações patológicas como por exemplo, infiltração, fissuras, trincas, deslocamento do concreto, desgaste provocado por abrasão e/ou erosão, dentre outros (MYAJI, 2007). A figura 4 apresenta um exemplo de surgimento de trincas na superfície do concreto refratário.

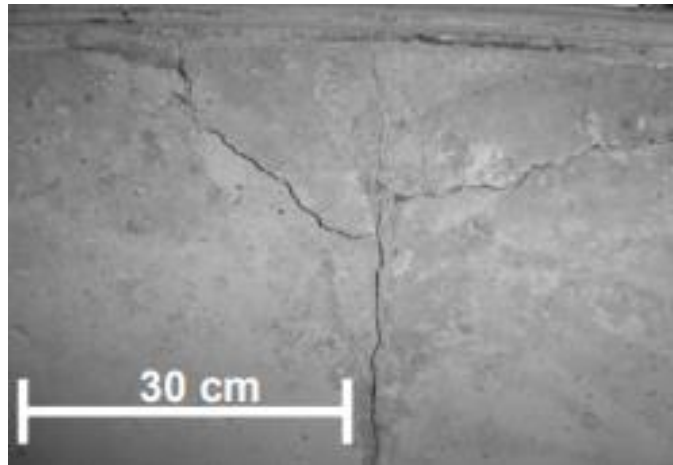


Figura 4 – Exemplo de trinca em concreto refratário. Fonte: (MIYAJI, 2007).

3.2.3.1 Abrasão e erosão

O concreto refratário está sujeito à deterioração física em vários processos industriais. A abrasão e a erosão são exemplos de deterioração. Santos et al. (2006) diferenciam estes dois fenômenos da seguinte forma: a abrasão está relacionada ao desgaste ocorrido quando partículas duras se movimentam paralelamente à superfície de um material. A erosão, no entanto, é

a perda progressiva de material de uma superfície devido ao impacto de um fluido, que pode ser um líquido e/ou partículas sólidas. O impacto causado por estas partículas promove o surgimento de trincas prejudicando a resistência mecânica do concreto. A figura 5 mostra crescimento de trincas no concreto refratário, ao sofrer o impacto de uma partícula.

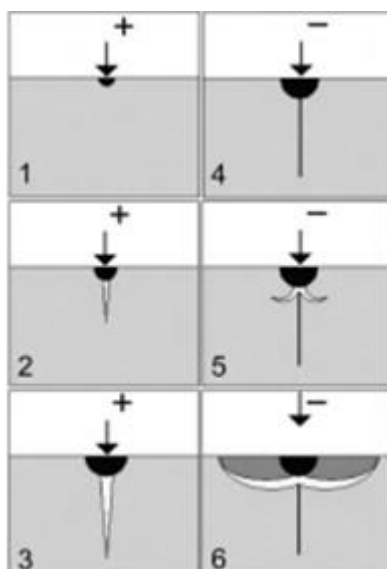


Figura 5 – Crescimento da trinca através do impacto da partícula. Fonte: (SANTOS et al., 2006).

A figura 5 mostra a formação de trincas radiais quando a superfície está sob carregamento durante o impacto. Estas trincas estão orientadas perpendicularmente à superfície e promovem a redução da resistência mecânica do concreto. Após a retirada da partícula ocorre a formação de trincas laterais, paralelas à superfície do material e estão relacionadas ao desgaste por erosão (SANTOS et al., 2006).

A resistência à abrasão pode ser identificada através de ensaios que medem o volume de crateras formadas durante a ação de um jato de carbeto de silício em pó sobre a superfície de um corpo-de-prova, método padronizado pela ASTM – *American Society for Testing and Materials* (DENISOV et al., 2007).

Os concretos refratários com alta densidade e resistência térmica geralmente possuem boa resistência à abrasão. Por outro lado, concretos com alto teor de água apresentam menor resistência à abrasão. A utilização de concretos com baixo teor de cimento (< 10%) associados com o emprego de materiais finos, plastificantes, defloculantes e aditivos reguladores de pega e

endurecimento, evitam a redução da resistência durante o aquecimento, além de apresentarem alta densidade, resistência à abrasão e a quedas de temperaturas (DENISOV et al., 2007).

O aumento da resistência à erosão pode ser obtido através da utilização de concretos fabricados com cimento de alto teor de alumina e de concretos refratários com altas temperaturas de amolecimento e refratariedade (VALENZUELA et al., 2008). Além disso, o processo de erosão pode ser minimizado através da redução da velocidade das partículas (BANZANT e KAPLAN, 1996).

Em revestimentos de concretos refratários, a resistência à abrasão é um dos principais parâmetros que definem a qualidade do material, uma vez que este revestimento tem como função, proteger o equipamento contra o desgaste. Denisov et al. (2007) recomendam a utilização de dispositivos de fixação do revestimento para aumentar a resistência à abrasão.

3.2.3.2 Choque térmico

O choque térmico ocorre quando a superfície de determinado corpo cerâmico é subitamente exposta a mudanças elevadas de temperaturas, durante um período relativamente pequeno. Durante o choque térmico, ocorrem dois fenômenos: contração e expansão que possibilitam, como consequência, o surgimento de tensões mecânicas. Se estas tensões forem superiores às tensões de ruptura do material, ocorre a fratura. Caso contrário, podem surgir trincas, cuja velocidade de propagação depende das propriedades do material (MIYAJI, 2007).

O choque térmico em um concreto refratário pode ser influenciado pelo tipo de agregado. Concretos contendo agregados de alumina são mais resistentes a frequentes choques térmicos do que agregados contendo magnésia e minério de cromo. Outros fatores que podem influenciar a estabilidade de concretos refratários submetidos a flutuações de temperatura são o teor de cimento e a presença de adições contendo silício, boro ou outro material que potencialize a proteção durante variações constantes de temperatura. Além disso, a realização do pré-aquecimento em concretos refratários proporciona uma capacidade maior dos refratários resistirem a ciclos

térmicos, uma vez que a temperatura de pré-aquecimento é suficientemente alta para promover uma maior formação de ligações cerâmicas (BAZANT e KAPLAN, 1996).

A tensão térmica alta pode promover o surgimento de trincas durante as fases de pré-aquecimento e resfriamento. Refratários densos com 90% de Al_2O_3 e adições de cromo são resistentes ao início da formação de trincas provocadas pelo choque térmico. Entretanto, a expansão deste material com a temperatura pode ser diferente ao material de contato, favorecendo o surgimento de trincas pela tensão gerada na interface entre os dois materiais quando submetidos a altas temperaturas. Por outro lado, essa região pode apresentar defeitos, antes de sofrerem choque térmico, originados durante o processo de moldagem e que se intensificam ao longo da vida útil do equipamento (MIYAJI, 2007).

3.2.3.3 Corrosão

Como foi mencionado nas seções anteriores, os concretos refratários sofrem ataques provocados por um conjunto de fenômenos que envolvem o desgaste físico-mecânico, tais como erosão e abrasão, processos térmicos, a exemplo do choque térmico e *spalling*. Além destes fenômenos, o concreto refratário sofre desgaste químico, provocado pela corrosão.

A durabilidade de um concreto refratário está diretamente associada à facilidade com que gases e líquidos corrosivos penetram em sua estrutura porosa (PARDO et al., 2001). De acordo com o tipo de processo industrial e do equipamento, a presença de gases e líquidos corrosivos, tais como escória, vidro líquido, metais fundidos etc., podem promover a deterioração de concretos refratários devido a este contato.

Para que o concreto refratário apresente boa qualidade é necessário que ele seja resistente à corrosão. Esta propriedade depende de fatores tais como: composição química e mineralógica e aspectos estruturais do concreto refratário, composição química e viscosidade do material e tensão superficial na interface entre o material e o concreto refratário (ROSSIKHINA et al., 2006).

De forma análoga à reação química entre um corpo sólido e um líquido, a corrosão de refratários por líquidos fundidos envolve os seguintes elementos: contato com o reagente, que faz com que a reação ocorra, e transporte do

produto, que faz com que a reação prossiga. O contato com o reagente depende de fatores como a composição do refratário, a textura física, incluindo a porosidade, e especialmente, a natureza das ligações, que é a primeira região onde o líquido penetra. Os fatores que determinam o transporte do produto são características de fusão e reação dos produtos, que definem a extensão da reação (LEE e MOORE, 1998).

Para compreender todo o mecanismo da corrosão associado ao concreto, Lee e Moore (1998), ressaltam que alguns critérios devem ser analisados de forma conjunta:

- microestrutura do refratário, em particular, a composição e textura dos grãos, e as ligações químicas;
- propriedades de fusão, especialmente composição e viscosidade como função da temperatura;
- molhabilidade;
- interação sob altas temperaturas.

A molhabilidade é um fator indispensável para que uma reação química entre o refratário e um metal líquido possa se desenvolver. Ou seja, para que o ataque químico ocorra, o metal líquido deve “molhar” o refratário. O estudo da molhabilidade auxilia no entendimento dos fenômenos envolvidos no contato do metal com o refratário (MIYAJI, 2007). Além disso, através da molhabilidade é possível identificar a penetração, caracterizada pela infiltração via porosidade aberta sem reação química. A molhabilidade depende da temperatura, da composição química, da aspereza da superfície de contato e do tempo de exposição (LEE e MOORE, 1998). A figura 6 mostra a influência do acabamento superficial na capacidade de penetração do vidro líquido em refratários.

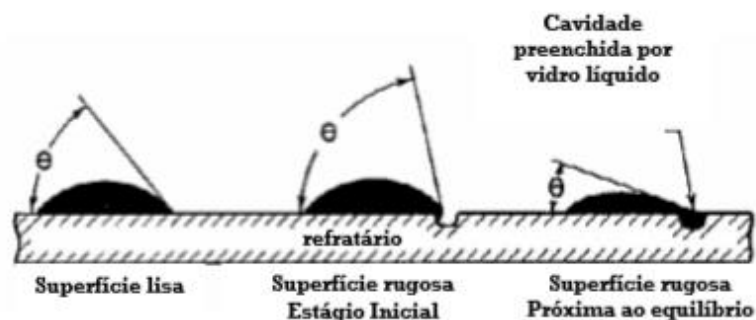


Figura 6 – Efeito da rugosidade da trinca através do impacto da partícula. Fonte: (LEE e MOORE, 1998).

O processo corrosivo pode ser melhorado através da utilização de concretos refratários resistentes à corrosão, o que permite um aumento de intervalos maiores entre recuperações e aumenta a eficiência durante a operação destes equipamentos. A seleção da constituição do concreto refratário deve ser baseada no tipo de equipamento e na composição de fluidos, especialmente gases, que compõem a atmosfera ao qual o concreto irá trabalhar. Por exemplo, concretos refratários submetidos à presença de escória, podem ser fabricados com agregado de alumina tabular e com cimentos com alto teor de alumina, ou seja, com alto percentual de Al_2O_3 , pois possuem boa resistência a escórias (BAZANT e KAPLAN, 1996).

Por outro lado, concretos em contato direto com vidro fundido, devem possuir baixo teor de cimento e um percentual maior de coríndon ou com coríndon-zircônia em sua composição. Estes concretos são mais resistentes à corrosão devido à ausência de compostos de baixo ponto de fusão que se formariam na zona de contato destes refratários com o vidro. Como consequência, ocorre baixa dissolução neste meio (ROSSIKHINA et al., 2006).

3.2.4 Concreto refratário contendo carbono

O estudo para melhorar o desempenho de concretos refratário tem aumentado a cada ano, mostrando uma grande tendência para utilização de materiais mais densos e com elevadas propriedades mecânicas a altas temperaturas. Por outro lado, o desempenho dos concretos pode ser afetado,

resultando na perda de algumas propriedades refratárias e redução à resistência à corrosão, proveniente da reação dos seus compostos, especialmente da alumina e da sílica presente na sua composição. Estes efeitos podem reduzir a vida útil dos concretos, causando perdas indesejáveis e limitando sua utilização em diversas etapas do processo.

A adição de carbono em matrizes de concreto refratário tem sido responsável por uma considerável melhoria nas propriedades de tijolos refratários. Desta forma, o interesse pelo desempenho do carbono em concreto refratário tem despertado interesse e estudos com essa finalidade tem ganhado grande proporção (EWAIS, 2004).

A baixa molhabilidade das partículas de carbono possibilita um importante aumento da resistência à infiltração e ataque por escória líquida. Entretanto, a tentativa de incorporar carbono em concretos refratários pode gerar novos problemas, que vão desde a sua baixa molhabilidade em água, o que dificulta a dispersão eficiente de suas partículas no concreto, a baixa resistência do carbono a altas temperaturas e a forte tendência à corrosão em água das partículas metálicas (Al, Si, Mg e ligas metálicas) comumente empregadas como antioxidante para o carbono.

Concretos refratários do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{SiC} - \text{C}$ vêm recebendo importante destaque nos últimos anos, pois são amplamente utilizados como revestimento de canais de corrida de altos fornos, em virtude principalmente de sua elevada refratariedade aliada a baixa expansão térmica, alta condutividade térmica, resistência ao choque térmico e ao ataque por escória e metal fundido (PROMPT; QUEDRAOGO, 2008).

A alumina (Al_2O_3) tem como propriedade a alta refratariedade, dureza, resistência ao ataque químico e elevado ponto de fusão. Já a sílica (SiO_2) possui elevada pureza e boa resistência ao choque térmico, coeficiente de expansão térmica relativamente baixo e alta condutividade térmica. As fontes de carbono contribuem para a redução da expansão térmica, para o aumento da condutividade térmica, da resistência ao choque térmico, da energia de fratura, assim como da resistência ao ataque por escória decorrente da sua inferior molhabilidade por óxidos fundidos. Como desvantagens, concretos contendo elevados teores de carbono apresentam superfície mais porosa, consumo de água mais elevado, o que provoca a diminuição de resistência mecânica, da

resistência ao ataque por escória e a oxidação do concreto refratário (DOMICIANO; GARCIA; PANDOLFELLI, 2006).

3.2.4.1 Oxidação do carbono em concretos refratários

Um dos grandes desafios da incorporação de carbono em concretos refratários está relacionado a sua grande susceptibilidade à oxidação em elevadas temperaturas. A oxidação direta do carbono com o oxigênio gasoso inicia-se entre 400 e 1200°C, conforme mostra a equação 1. A temperaturas superiores a 1400°C, a oxidação indireta torna-se rapidamente predominante e o carbono reage então com o óxido sólido ou líquido ou sub-óxidos gasosos presentes no sistema. A oxidação direta ou indireta tem efeitos cruciais na degradação do material refratário.



A oxidação dos concretos refratários leva à diminuição da resistência mecânica e a à penetração de ar e escória, devido ao aumento da porosidade decorrente da perda de carbono. Desta forma, a intenção de incorporar elevados teores de carbono aos concretos refratários torna-se um risco, visto que um aumento da porosidade intensificaria o processo de deterioração do material, comprometendo seu desempenho.

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

Alguns pós metálicos, como Al, Mg, Si ou ligas metálicas, são largamente utilizados pelas suas propriedades antioxidantes. Além deles, são também utilizados carbetos (SiC, B₄C), boretos (Zr₂, CaB₂) ou uma combinação destes. A seleção do antioxidante varia de acordo com o material da matriz do refratário, enquanto pós metálicos de Mg e Al são frequentemente adicionados a materiais

refratários de MgO-C, enquanto SiC e B₄C são mais utilizados em refratários de Al₂O₃-C (CHEN et al., 2007).

O trabalho desenvolvido por Domiciano, Garcia e Pandolfelli (2006) analisa o efeito da temperatura e a influência de diferentes agentes ligantes sobre a resistência à corrosão de pós de alumínio e silício em água e concreto refratário contendo elevado teor de carbono, em que foi empregado concreto refratário do sistema Al₂O₃-SiC-SiO₂-C. Os testes de hidratação realizados em água a diferentes temperaturas revelaram uma grande diferença na resistência à corrosão entre os dois pós metálicos, conforme evidenciado na figura 7. Enquanto o aumento de temperatura intensificou e acelerou a reação entre o pó de Al e a água, nenhuma evidência da corrosão do pó de Si foi detectada. Estes resultados sugerem que o silício possui uma maior resistência à corrosão em água quando comparado ao alumínio. Os testes com o pó de Al revelaram que o aumento da temperatura reduziu o tempo necessário para o início da reação, além de intensificar a corrosão do metal. As diferenças observadas nos perfis de aumento de pressão foram relacionadas a mudanças químicas e físicas que a camada passivadora sofre ao longo do teste de hidratação.

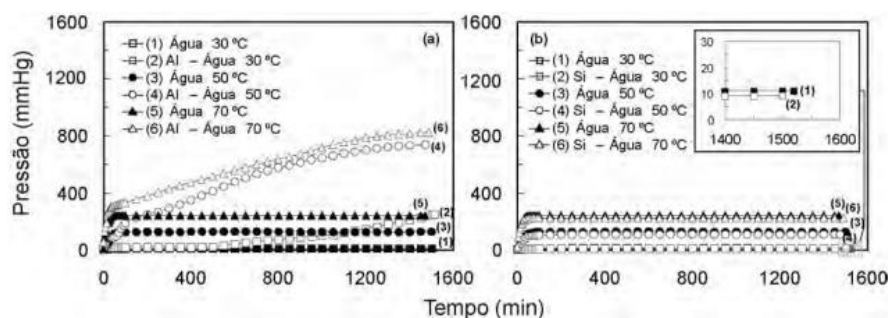


Figura 7 – Resistência a corrosão do concreto refratário com adição de pó de alumínio e silício. Fonte: (DOMICIANO; GARCIA; PANDOLFELLI, 2006).

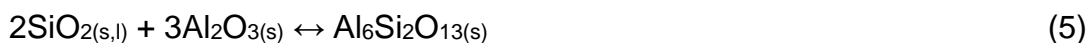
Alguns tratamentos superficiais têm sido propostos na tentativa de viabilizar o uso de pós metálicos em concretos refratários contendo carbono. Um tratamento recomendado consiste na utilização de alcoxídeos metálicos para obtenção de um recobrimento a base de óxido (Al₂O₃, SiO₂ e TiO₂) sobre as partículas dos antioxidantes (DOMICIANO; GARCIA; PANDOLFELLI, 2006).

O pó de silício tem sido usado com sucesso em materiais refratários. Além de apresentar maior resistência a corrosão por água do que o Al, as reações

intermediárias do Si são diferentes em natureza e ocorrem em temperaturas distintas (ZHANG; MARRIOT; LEE, 2001). A aproximadamente 1100°C o Si pode reagir com o C para formar o carbeto de silício (SiC), conforme equação 2.



O SiC formado atuará diretamente na prevenção da oxidação do carbono e no aumento da resistência mecânica dos refratários. Com o aumento da temperatura, o SiC reage com o $\text{CO}_{(g)}$ formando SiO_2 conforme equação 3. Posteriormente, SiO_2 pode reagir com o MgO ou Al_2O_3 do refratário para formar as fases (Mg_2SiO_4 - equação 4) e mulita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ - equação 5), respectivamente.



Durante o processo de oxidação uma fina camada de SiO_2 forma-se nas partículas de SiC provocando uma diminuição da oxidação. Devido à alta pressão do O_2 na atmosfera do forno, a pressão nas regiões próximas da superfície do concreto também será alta e assim a seguinte reação poderá ocorrer, conforme equação 6.



A formação de SiO_2 próximo a superfície terá um efeito retardador na oxidação do refratário. E quanto maior o teor de Si adicionado a composição menor será a espessura desta camada de SiO_2 e assim a taxa de oxidação será controlada pela difusão do oxigênio através desta (KHEZRABADI, 2006).

3.2.5 Mulita

A mulita é uma fase cristalina alumino-silicosa, formada por alumínio, silício e oxigênio ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$). É uma fase com excelentes propriedades para

aplicações em altas temperaturas, como: elevada refratariedade, alto módulo de ruptura, boa resistência ao choque térmico, a erosão, a corrosão e ao ataque químico, sendo de grande interesse para a indústria cerâmica em especial (MAGLIANO; PANDOLFELLI, 2010), além de apresentar baixa expansão térmica, alta estabilidade térmica e baixa densidade (BRAGA et al., 2019). É a única fase estável sob condições atmosférica do sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Suas condições de formação são altas temperaturas e baixas pressões, em função disso, é uma fase escassa na natureza. Sua inclusão em produtos refratários pode ser feita pela adição do pó pré-formado ou pode ser obtida *in-situ*, sendo esta última de maior interesse para a indústria. Segundo a literatura, a fase é formada a partir da inter difusão dos íons alumínio e silício (FARIAS; MENEZES; OLIVEIRA, 2008). Por se tratar de uma estrutura rara em formações geológicas, é comum a obtenção de mulita a partir da reação entre sílica e alumina, conforme a Equação 5.

3.3 CARBETO DE SILÍCIO

O carbetto de silício tem a característica de resistir à ação dos ácidos e das bases, pois é duro e abrasivo, sendo muito usado como um abrasivo de trituração e de corte, no polimento de vidro e pedras de amolar. Utilizado ainda na fabricação de porcelana, tijolo, forro de fornos, na tecnologia de semicondutor (PATNAIK, 2002), como reforço em compósitos cerâmicos, em compósitos com matriz de metal e suportes catalíticos (MISHRA, et al., 2009). O carbetto de silício (SiC) é resultado da ligação de silício – carbono. Quando os compostos de carbono são formados com elementos como, Si (silício), B (boro), dentre outros, e têm uma eletronegatividade próxima da do carbono, as ligações são consideradas covalentes. O carbetto de silício tem uma estrutura semelhante à do diamante, e ele é preparado por meio da reação de SiO_2 (dióxido de silício) com C (carbono), aquecido entre 1900°C e 2200°C .

O SiC é o composto mais simples do Si e C e é o único, estequiometricamente conhecido, estável à temperatura e pressão ambiente se tratando do sistema silício-carbono (ROSA, 2012), além disso, o carbetto de silício apresenta módulo de *Young* altíssimo de 424 GPa (POKROPIVNYI; SILENKO, 2006). Existem dois principais tipos de SiC, o carbetto de silício alfa

(α -SiC) e o carbeto de silício beta (β -SiC), sendo este último a forma mais estável em temperatura e pressão ambiente (PATNAIK, 2002).

O carbeto de silício β -SiC possui uma estrutura de diamante, em que um átomo de Si (silício) está ligado a quatro átomos de C (carbono), e cada átomo de C está ligado a quatro átomos de Si. O β -SiC tem por densidade 3,217 g/cm³, dureza em Mohs 9,5, sublima a cerca de 2700°C e, além disso é insolúvel em água e ácidos (PATNAIK, 2002). Figura 8 apresenta os arranjos dos tetraedros de Si e de C no SiC.

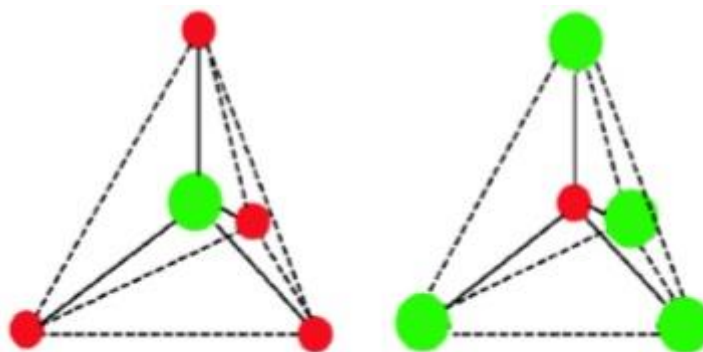


Figura 8 – Arranjos dos tetraedros de Si (verde) e de C (vermelho) no SiC. Fonte: (ROSA, 2012).

As características específicas exibidas pelo SiC decorrem das ligações covalentes entre seus átomos e constituem em um obstáculo quando o propósito é a obtenção de cerâmicas densas por meio de tecnologia do pó. Assim, por seu caráter covalente e seu baixo coeficiente de autodifusão, a densificação do carbeto de silício ocorre somente a elevadas pressões e temperaturas. Uma vez sinterizado, este material se transforma em uma cerâmica extremamente forte cuja resistência é limitada, por exemplo, pela existência de falhas, grãos alongados e porosidade em sua estrutura.

Outra importante característica apresentada pelo carbeto de silício diz respeito a centenas de diferentes estruturas apresentadas por seus cristais (politipos). Entretanto, em função da estabilidade, somente duas fases cristalinas são utilizadas: a fase cúbica, referida como β -SiC (estável até 2.000°C) e a fase não cúbica (hexagonal ou romboédrica), designada α -SiC (estável até 2.300°C). Em aplicações de alta frequência (radares, por exemplo) são empregados politipos com estruturas cúbicas; já em condições que exijam elevadas

temperaturas (motores de carros e aviões) e elevadas potências (distribuição de corrente de alta tensão), utiliza-se a forma hexagonal.

Enquanto material inorgânico, o carbetto de silício possui propriedades como alta estabilidade termoquímica, alta dureza e tenacidade à fratura, baixo coeficiente de expansão térmica, dentre outras. Essas propriedades permitem que seja amplamente utilizado na fabricação de dispositivos refratários, semicondutores, motores de combustão etc (ROCCO e DOMINGUES, 2021).

O carbetto de silício é um material cerâmico semiconductor e tem características de absorção de ondas eletromagnéticas devido às suas perdas dielétricas. Além disso, o SiC é inerte quimicamente, apresenta resistência à oxidação e estabilidade química (MEDEIROS et al, 2021).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento deste trabalho, foram confeccionadas matrizes de concreto refratário a base de alumina Al_2O_3 e adicionado diferentes percentuais de carbetto de silício, 0, 10, 30 e 60% em massa, na sua composição final. Após esta etapa, os corpos de prova foram pesados em balança analítica e submetidos a um aquecimento controlado até $1400^{\circ}C$, variando a rampa (taxa) de aquecimento e tempo de residência dentro do forno. Por fim, após resfriamento lento dentro do forno, os corpos de prova foram novamente pesados e realizados ensaios de difração de raio X - DRX microscopia eletrônica de varredura - MEV.

O processo de fabricação dos corpos de prova foi realizado no laboratório da empresa Refratek Indústria e Comércio de Produtos Refratários, localizada em Joinville, Santa Catarina com o apoio da área operacional e de qualidade da referida empresa. Os ensaios iniciais propostos foram realizados no Laboratório de Materiais e Pilhas a Combustão – LAMPAC, no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG e os ensaios específicos realizados em outros laboratórios externos. A figura 9 apresenta o fluxograma planejado para os experimentos.



Figura 9 – Fluxograma do planejamento dos experimentos. Fonte: (AUTORIA PRÓPRIA).

4.1 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Os corpos de prova aplicados neste estudo foram fabricados em moldes cilíndricos de PVC com 50 mm de diâmetro, 55 mm de altura e aproximadamente 50 gramas, com um espaço cilíndrico no centro para que seja possível a adição da solução com cloretos, e sendo secados a uma temperatura de 110°C. Os corpos de prova foram confeccionados sempre em conjuntos de quatro amostras, sendo a primeira sem adição de carbeto de silício, a segunda com adição de 10% (5g) de carbeto de silício, a terceira com adição de 30% (15g) de carbeto de silício e a última com adição de 60% (30g) de carbeto de silício. Na figura 10 temos a ilustração de alguns corpos de prova confeccionados para os experimentos.



Figura 10 – Corpos de prova. Fonte: (AUTORIA PRÓPRIA).

Os corpos de prova têm em sua composição concreto refratário comercial a base de alumina (Al_2O_3), carbeto de silício (SiC), sílica ativa, cimento de

aluminato de cálcio, tripolifosfato de sódio e fibras poliméricas. A tabela 2 apresenta a composição de cada amostra, sendo denominada como “1” as amostras sem adição de SiC, “2” as amostras com adição de 10% (m/m) de SiC, “3” as amostras com 30% (m/m) de SiC na sua composição e “4” as amostras com 60% (m/m) de SiC.

Tabela 2 – Composição dos corpos de prova.

% (massa) / amostras	1	2	3	4
Concreto Refratário	83,85	73,85	53,85	28,85
Carbeto Silício (SiC)	0	10	30	60
Sílica Ativa	6	6	6	6
Cimento Aluminato Cálcio	10	10	10	10
Tripolifosfato de Sódio	0,1	0,1	0,1	0,1
Fibras Poliméricas	0,05	0,05	0,05	0,05

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA.

4.2 PLANEJAMENTO

Para a sequência do experimento foram fabricados quatro conjuntos de amostras, com quatro corpos de prova em cada um dos conjuntos. O primeiro conjunto foi identificado com a letra “A”, sendo que o corpo de prova sem adição de carbeto de silício foi identificado como A1, o corpo de prova com 10% de carbeto de silício na sua composição inicial foi identificado como A2, já o corpo de prova com 30% de carbeto de silício identificado com A3 e por fim, o corpo de prova com 60% de carbeto de silício identificado como A4. O segundo conjunto de amostras foi denominado com a letra “B”, sendo que a identificação dos corpos de prova seguiu a mesma lógica do conjunto “A”, B1 ... B4. Da mesma forma, os demais conjuntos sendo identificados com as letras “C” e “D”. A tabela 3 apresenta um resumo dos conjuntos de amostras fabricados para a sequência dos ensaios.

Tabela 3 – Conjunto de amostras para o experimento.

Amostras		SiC (%) (m/m)	Amostras		SiC (%) (m/m)
Conjunto A	A1	0	Conjunto C	C1	0
	A2	10		C2	10
	A3	30		C3	30
	A4	60		C4	60
Conjunto B	B1	0	Conjunto D	D1	0
	B2	10		D2	10
	B3	30		D3	30
	B4	60		D4	60

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA.

Para complemento do experimento foi preparado separadamente uma solução (líquida) contendo sulfato de potássio (K_2SO_4), sulfato de sódio (Na_2SO_4), cloreto de potássio (KCl) e cloreto de sódio (NaCl), na proporção evidenciada na tabela 4. O objetivo desta solução é simular um ambiente alcalino, muito comum em fornos de clínquer de uma indústria cimenteira. Após finalizada, essa solução foi aplicada aos corpos de prova, antes do início do processo de aquecimento assistido no forno, na proporção de 18% da massa total da amostra.

Tabela 4 – Composição da solução aplicada aos corpos de prova.

Elemento	Sulfato de Potássio	Sulfato de Sódio	Cloreto de Potássio	Cloreto de Sódio
	K_2SO_4	Na_2SO_4	KCl	NaCl
% (m)	52	18	20	10

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA.

A figura 11 apresenta os corpos de prova após aplicação da solução apresentada na tabela 4.



Figura 11 – Corpos de prova após aplicação da solução. Fonte: (AUTORIA PRÓPRIA).

Após essa etapa os corpos de prova foram vedados e tampados conforme figura 12.



Figura 12 – Corpos de prova vedados. Fonte: (AUTORIA PRÓPRIA).

4.3 EXECUÇÃO DOS TESTES

Para a execução dos testes foi utilizado um forno da marca Nabertherm, modelo HT 40/16 para até 1600°C e uma balança semi analítica da marca Marte, modelo AL500, com precisão de 0,001g até 510g.

Os corpos de prova foram levados ao forno e definidas rampas de aquecimento e tempo de residência diferentes para os experimentos. Todas as amostras foram pesadas antes do início dos programas de aquecimento.

Além dos conjuntos de amostras completos, foram cortadas algumas amostras em quatro partes para que fosse possível inserir mais amostras no forno. Todas elas também foram expostas à solução preparada conforme a tabela 4 e pesadas na mesma balança semi analítica. A figura 13 mostra a disposição das amostras no forno.



Figura 13 – Disposição dos corpos de prova no forno. Fonte: (AUTORIA PRÓPRIA).

4.3.1 Variação de massa após aquecimento assistido

Inicialmente, todas as amostras foram pesadas antes do início do programa de aquecimento.

Foi estabelecida uma sequência de testes em que as amostras foram submetidas à temperatura máxima de 1.400°C. A rampa (taxa) de aquecimento e o tempo de residência foram alterados em cada etapa para que seja entendido a influência dessas variáveis no processo de alteração da massa das amostras.

O primeiro conjunto de amostras denominado como “A”, foi ao forno, inicialmente à temperatura ambiente realizando uma rampa de aquecimento acelerada de 3 horas até 1.400°C. O tempo de residência foi de 12 horas e resfriamento foi realizado de forma natural dentro do forno, sendo que ele foi aberto após atingir a temperatura ambiente.

O segundo conjunto de amostras denominado como “B” foi também ao forno, inicialmente à temperatura ambiente e realizando uma rampa de aquecimento de 12 horas até a temperatura de 1.400°C. O tempo de residência também foi de 12 horas e o resfriamento ocorreu de forma natural, respeitando o decréscimo de temperatura dentro do forno.

O terceiro conjunto de amostras denominado como “C” teve uma rampa de aquecimento mais longa de 24 horas até 1.400°C e o tempo de residência também mais longo de 24 horas. Assim como as amostras acima, o resfriamento ocorreu dentro do forno.

O quarto conjunto de corpos de prova marcados como “D” foi exposto a uma rampa de aquecimento de 12 horas até 1.400°C e um tempo de residência de 24 horas. O resfriamento também ocorreu dentro do forno.

A tabela 5 apresenta um resumo sobre a sequência dos testes no forno.

Tabela 5 – Sequência de conjunto de amostras levadas ao forno da temp. ambiente até 1400°C.

Amostras	SiC (%)	Rampa Aquecimento	Tempo Residência	Resfriamento	
Conjunto A	A1	0	3 horas	12 horas	Lento. Dentro do Forno.
	A2	10			
	A3	30			
	A4	60			
Conjunto B	B1	0	12 horas	12 horas	Lento. Dentro do Forno.
	B2	10			
	B3	30			
	B4	60			
Conjunto C	C1	0	24 horas	24 horas	Lento. Dentro do Forno.
	C2	10			
	C3	30			
	C4	60			
Conjunto D	D1	0	12 horas	24 horas	Lento. Dentro do Forno.
	D2	10			
	D3	30			
	D4	60			

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA.

A figura 14 apresenta um conjunto de amostras após processo de aquecimento e resfriamento dentro do forno.



Figura 14 – Corpos de prova após processo de aquecimento e resfriamento dentro do forno.
Fonte: (AUTORIA PRÓPRIA).

4.3.2 Difração de raio X

As amostras pulverizadas dos materiais estudados foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX) para a identificação das fases cristalinas presentes. Os padrões de raios-X foram obtidos com o uso de um difratômetro da marca Buker, modelo D8 Endeavor. A identificação das fases presentes nas amostras foi realizada com o uso do programa Diffrac.Suite. A figura 15 apresenta o difratômetro utilizado no experimento.



Figura 15 – Difratômetro - DRX. Fonte: (AUTORIA PRÓPRIA).

4.3.3 Análise por microscópio eletrônico de varredura (MEV)

A análise microestrutural foi realizada para caracterização morfológica e composição química das fases presentes nas amostras de concreto estudadas, após ensaios no forno. Foi empregado o microscópio eletrônico de varredura FEG – Quanta 200 FEI do centro de microscopia da UFMG.



Figura 16 – Microscópio Eletrônico de Varredura. Fonte: (AUTORIA PRÓPRIA).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 VARIAÇÃO DE MASSA

A tabela 6 apresenta os valores da massa antes e depois do aquecimento em forno e sua respectiva variação, além da variação percentual para as amostras do conjunto “A” que sofreram uma rampa de aquecimento mais acelerada, de três horas.

Tabela 6 – Resultado da variação de massa para o conjunto de amostras A.

Amostras	% SiC (m/m)	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Variação (g)	Variação %
A1	0	61,124	56,004	-5,120	-8,38%
A2	10	63,678	60,992	-2,686	-4,22%
A3	30	60,491	57,528	-2,963	-4,90%
A4	60	59,593	56,046	-3,547	-5,95%

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA.

Observa-se de acordo com os resultados apresentados na tabela 6 que a amostra sem adição de carbeto de silício apresentou maior perda de massa em relação às demais amostras, porém à medida que o percentual de SiC na composição da amostra aumenta este efeito reduz, mas ainda mostrando uma redução de massa. Obviamente, que outras propriedades mecânicas influenciam na dinâmica de oxidação, porém podemos estabelecer um paralelo entre a adição de SiC e o comportamento do concreto a altas temperaturas e, especialmente, quando sofre ataque de sulfatos alcalinos. Na figura 17 pode-se entender o comportamento do conjunto de amostras A após os ensaios realizados.

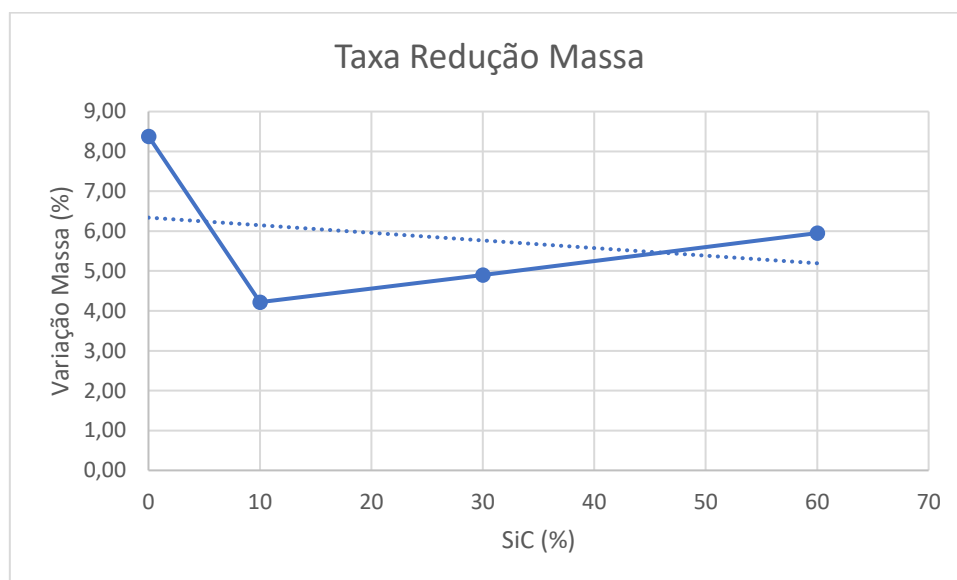


Figura 17 – Comportamento da variação de massa para conjunto de amostras A. Fonte: (AUTORIA PRÓPRIA).

As cerâmicas de SiC, sinterizado via fase líquida apresentam comportamento parabólico da cinética de oxidação. A densificação e as propriedades mecânicas influenciam na resistência à oxidação em temperaturas elevadas (acima de 1400°C). Em temperaturas menores (abaixo de 1400°C), a quantidade e teor de aditivos e a fase intergranular presente são fatores preponderantes no comportamento e na propriedade de resistência à oxidação (BONDIOLI et al., 2008). Além disso, ocorre um aumento do coeficiente de crescimento parabólico da taxa de oxidação em função do aumento da

temperatura de oxidação, havendo uma tendência da redução da resistência à oxidação, à medida que aumenta a temperatura dos ensaios.

Em análise visual é possível verificar que a amostra A1, sem adição de SiC, apresentou maior redução de massa, quebrando o corpo de prova. Esse efeito pode ser explicado pela ausência de SiC na sua composição inicial. O SiC aumenta a resistência mecânica e melhora a capacidade de trabalhar em situações em que há choque térmico. Como a rampa de aquecimento para este corpo de prova foi curta, levando três horas de 40°C para 1.400°C, o concreto acabou entrando em colapso. Observando as demais amostras A2, A3 e A4 é possível verificar a influência do SiC auxiliando a manter as amostras íntegras, mesmo com uma brusca variação de temperatura. A figura 18 apresenta os quatro corpos de prova, sendo A1 o corpo de prova marcado como A, A2 o corpo de prova marcado com B, A3 o corpo de prova marcado como C e A4 o corpo de prova marcado como D.



Figura 18 – Corpos de prova do conjunto A. Fonte: (AUTORIA PRÓPRIA).

A tabela 7 apresenta os valores da massa antes e depois do processo de aquecimento no forno e sua respectiva variação, além da variação percentual para as amostras do conjunto B que sofreram uma rampa de aquecimento de 12 horas e tempo de residência à 1.400°C de também 12 horas.

Tabela 7 – Resultado da variação de massa para o conjunto de amostras B.

Amostras	% SiC (m/m)	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Varição (g)	Varição %
B1	0	51,372	48,450	-2,922	-5,69%
B2	10	57,754	55,958	-1,796	-3,11%
B3	30	52,079	50,102	-1,977	-3,80%
B4	60	55,372	52,59	-2,782	-5,02%

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA.

Do ponto de vista de redução de massa, o conjunto de amostras B apresenta uma tendência similar às amostras do conjunto A, porém com menor variação entre as amostras desse conjunto. O que explica esta diferença é exatamente a rampa de aquecimento mais suave durante experimento com o conjunto de amostras B em relação ao conjunto de amostras A. A figura 19 apresenta a taxa de redução de massa do conjunto de amostras B.

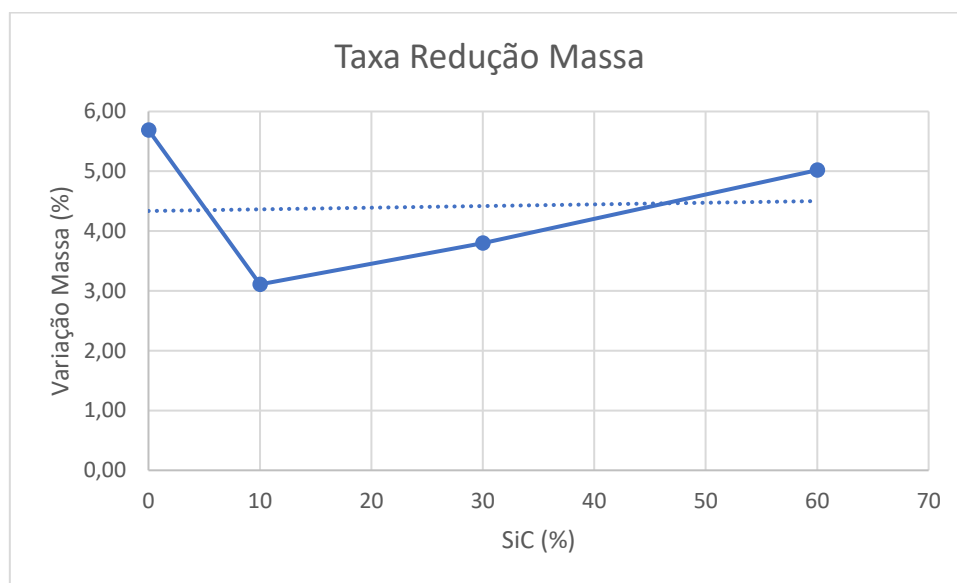


Figura 19 – Comportamento da variação de massa para conjunto de amostras B. Fonte: (AUTORIA PRÓPRIA).

A figura 20 apresenta os quatro corpos de prova, apesar de apresentar coloração e estrutura similar, o corpo de prova B1 permaneceu íntegro após os ensaios, o que se deve a rampa aquecimento menos acentuada em comparação ao conjunto de amostras A.



Figura 20 – Corpos de prova do conjunto B. Fonte: (AUTORIA PRÓPRIA).

Já a tabela 8 apresenta os valores da massa antes e depois do aquecimento em forno e sua respectiva variação, além da variação percentual para as amostras do conjunto “C” que sofreram uma rampa de aquecimento de 24 horas e tempo de residência à 1.400°C de também 24 horas.

Tabela 8 – Resultado da variação de massa para o conjunto de amostras C.

Amostras	% SiC (m/m)	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Varição (g)	Varição %
C1	0	65,541	61,680	-3,861	-5,89%
C2	10	71,079	68,761	-2,318	-3,26%
C3	30	65,443	62,733	-2,710	-4,14%
C4	60	48,443	46,161	-2,282	-4,71%

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA.

Ao analisar o conjunto de amostras C pode-se concluir que ele apresenta tendência similar às amostras do conjunto B quanto à variação de massa das amostras. Mesmo tendo rampa de aquecimento e tempo de residência duas vezes maior. O resultado de redução de massa foi muito próximo, sendo assim, pode-se concluir que para rampa de aquecimento acima de 12 horas, a diferença de perda de massa por oxidação é irrelevante. A figura 21 apresenta a taxa de redução de massa para as amostras do conjunto C.

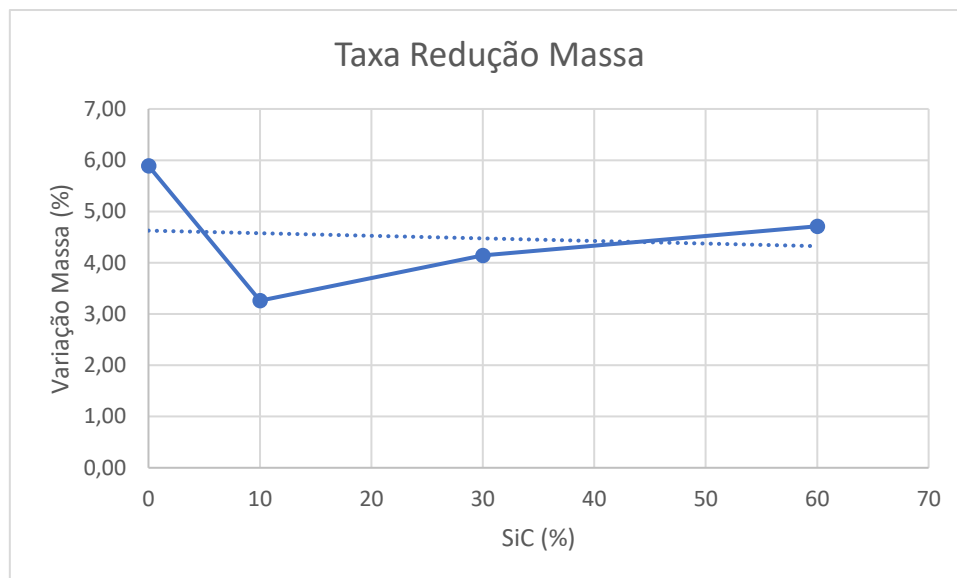


Figura 21 – Comportamento da variação de massa para conjunto de amostras C. Fonte: (AUTORIA PRÓPRIA).

Os valores de massa antes e depois do aquecimento em forno e sua respectiva variação são apresentados na tabela 9, além disso, a variação percentual para as amostras do conjunto D que sofreram uma rampa de aquecimento de 12 horas e tempo de residência à 1.400°C durante 24 horas também está apresentada na tabela 9.

Tabela 9 – Resultado da variação de massa para o conjunto de amostras D.

Amostras	% SiC (m/m)	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Varição (g)	Varição %
D1	0	53,408	50,208	-3,200	-5,99%
D2	10	53,882	52,247	-1,635	-3,03%
D3	30	59,976	57,653	-2,323	-3,87%
D4	60	51,643	49,018	-2,625	-5,08%

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA.

Analisando o conjunto de amostras D é possível verificar que o perfil de redução de massa é o mesmo do conjunto de amostras anteriormente analisados, mesmo com tempo de residência diferente do conjunto de amostras B e rampa de aquecimento diferente do conjunto de amostras C. A figura 22 apresenta o comportamento do conjunto de amostras D.

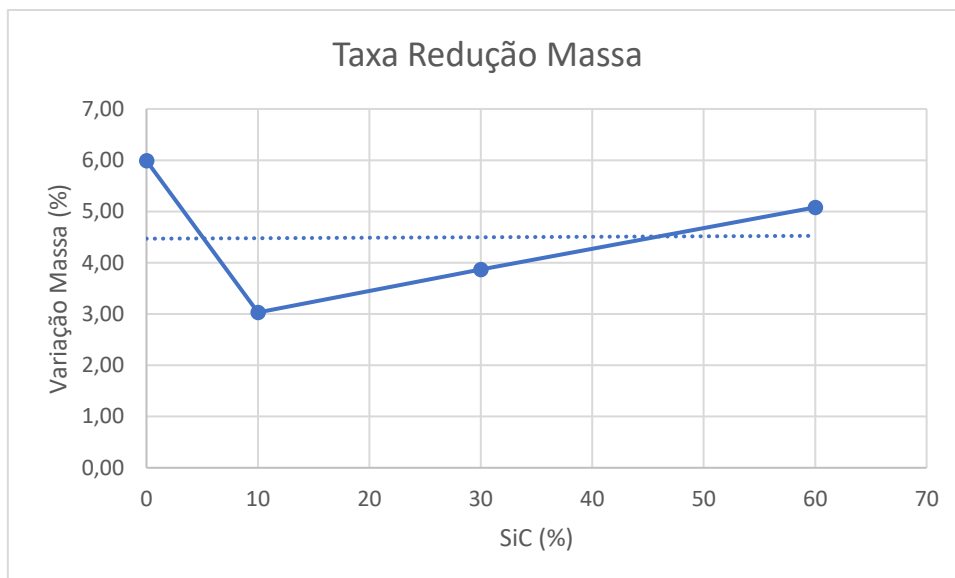


Figura 22 – Comportamento da variação de massa para conjunto de amostras D. Fonte: (AUTORIA PRÓPRIA).

A figura 23 apresenta os corpos de prova do conjunto D ao sair do forno após o aquecimento e resfriamento controlado dentro do forno, onde D1 é o corpo de prova mais a esquerda.



Figura 23 – Corpos de prova do conjunto D. Fonte: (AUTORIA PRÓPRIA).

5.2 ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Para a análise via difração de raios X foram selecionados os conjuntos de amostras B e C. Eles foram moídos e as amostras obtidas empregadas para análise.

O corpo de prova B1 foi analisado sendo encontrado predominantemente óxido de alumínio, Al_2O_3 . Este é um ponto já esperado, pois esta amostra não

contém carbeto de silício. A figura 24 apresenta o difratograma e a relação dos compostos identificados (em massa) para o corpo de prova B1.

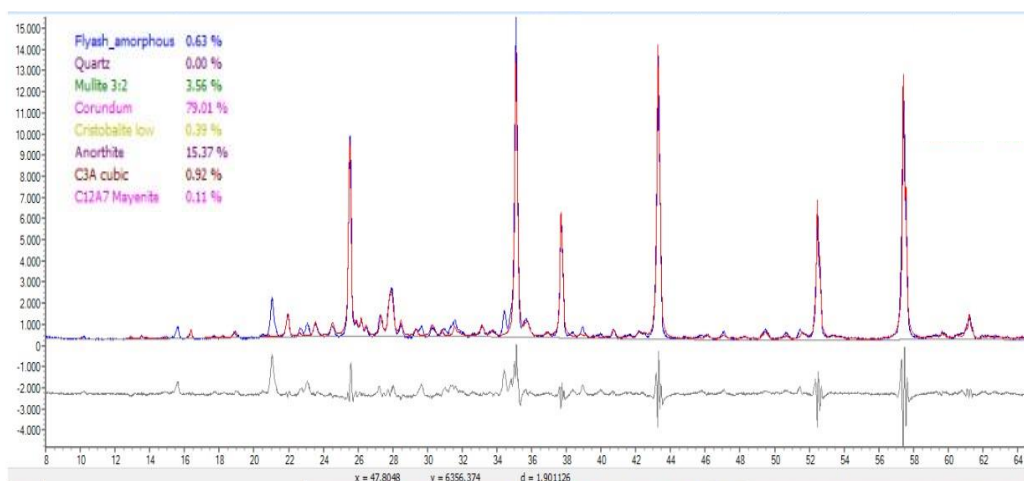


Figura 24 – Difratograma para o corpo de prova B1. Fonte: (AUTORIA PRÓPRIA).

O corpo de prova B2, com 10% de carbeto de silício, apresentou aumento considerável de cinzas volantes, sendo este responsável por 15,49% do total dos compostos, além de um aumento quantitativo do composto mulita $Al_6Si_2O_{13}$. A figura 25 mostra o difratograma e a distribuição dos compostos (em massa) presentes para na amostra B2.

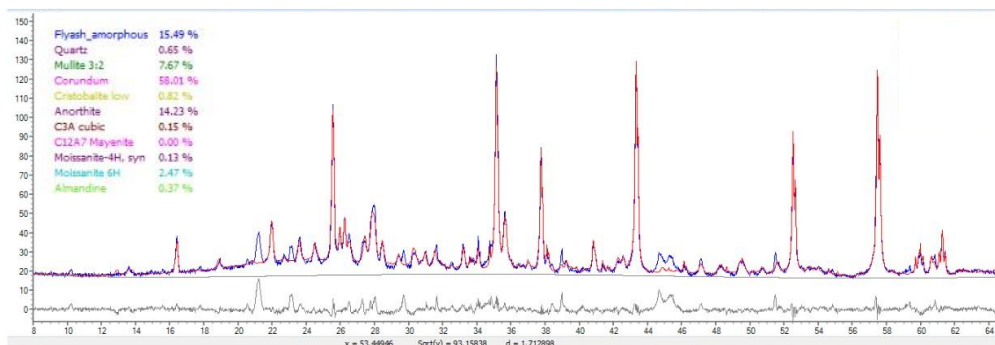


Figura 25 – Difratograma para o corpo de prova B2. Fonte: (AUTORIA PRÓPRIA).

Já o corpo de prova B3, com 30 % de carbeto de silício, também apresentou aumento considerável de cinzas volantes, porém em uma proporção inferior ao corpo de prova B2, sendo responsável por 12,21% do total dos compostos. O composto mulita $Al_6Si_2O_{13}$ aparece em uma concentração muito baixa. A figura 26 mostra o difratograma com a distribuição dos compostos (em massa) para a amostra B3.

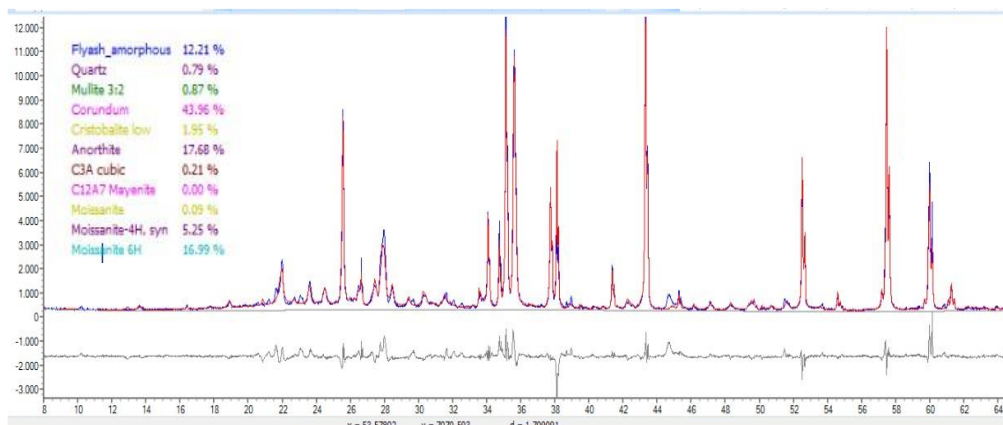


Figura 26 – Difratoograma para o corpo de prova B3. Fonte: (AUTORIA PRÓPRIA).

Para o corpo de prova B4, com 60% de carbetto de silício, ocorreu também um aumento das cinzas volantes, 11,04%, comparado com a amostra B1, porém inferior às amostras B2 e B3. Assim, como a amostra B3, o composto mulita $Al_6Si_2O_{13}$ aparece numa concentração muito baixa. A figura 27 mostra o difratograma e a distribuição dos compostos (em massa) para o corpo de prova B4.

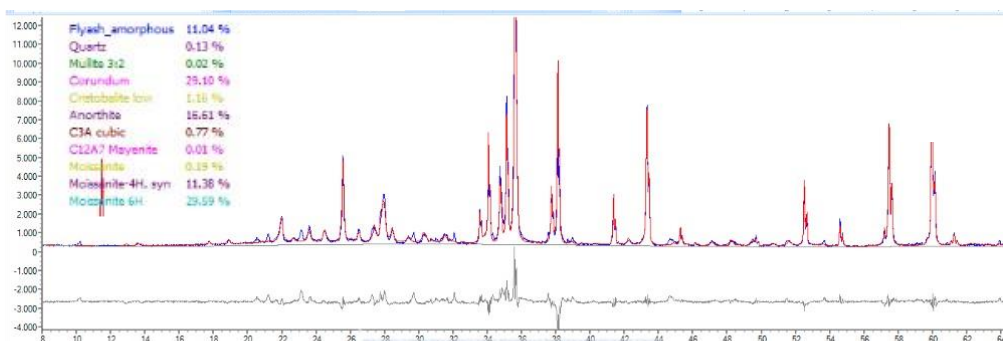


Figura 27 – Difratoograma para o corpo de prova B4. Fonte: (AUTORIA PRÓPRIA).

Para o conjunto de amostras C é possível verificar um comportamento similar ao conjunto de amostras B, em que há aumento do percentual de cinzas volantes quando comparados os corpos de prova C2, C3 e C4 com o corpo de prova C1. Ao analisar a concentração de mulita é possível verificar um comportamento também muito próximo ao conjunto de amostras B, no qual há um crescimento considerável na amostra C2 e concentração muito baixa desse componente nas amostras C3 e C4. As figuras 28, 29, 30 e 31 apresentam os difratogramas e as respectivas concentrações (em massa) para as amostras C1, C2, C3 e C4.

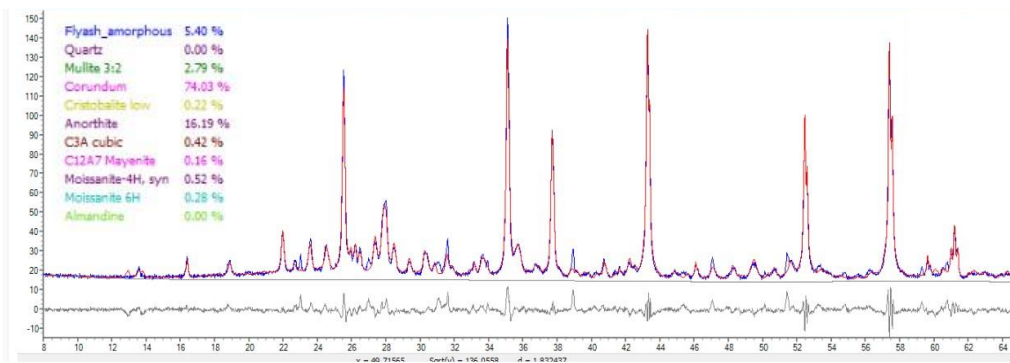


Figura 28 – Difratoograma para o corpo de prova C1. Fonte: (AUTORIA PRÓPRIA).

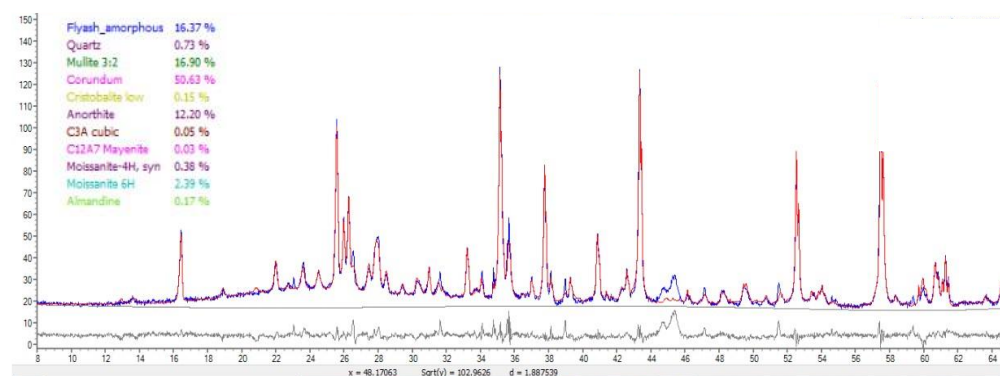


Figura 29 – Difratoograma para o corpo de prova C2. Fonte: (AUTORIA PRÓPRIA).

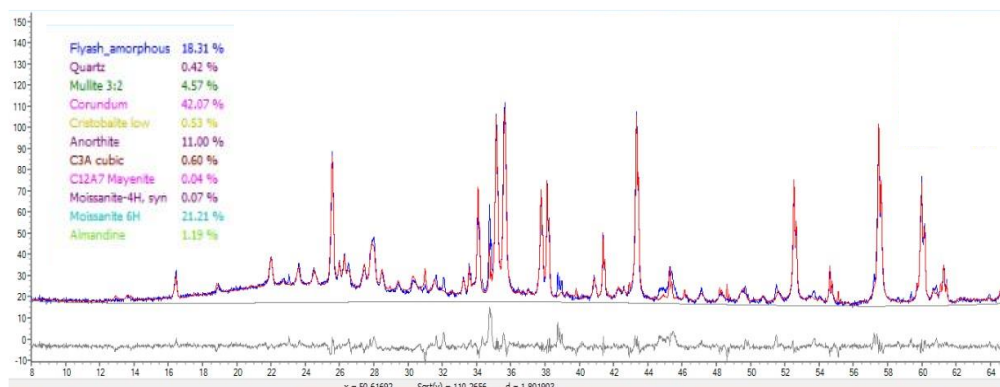


Figura 30 – Difratoograma para o corpo de prova C3. Fonte: (AUTORIA PRÓPRIA).

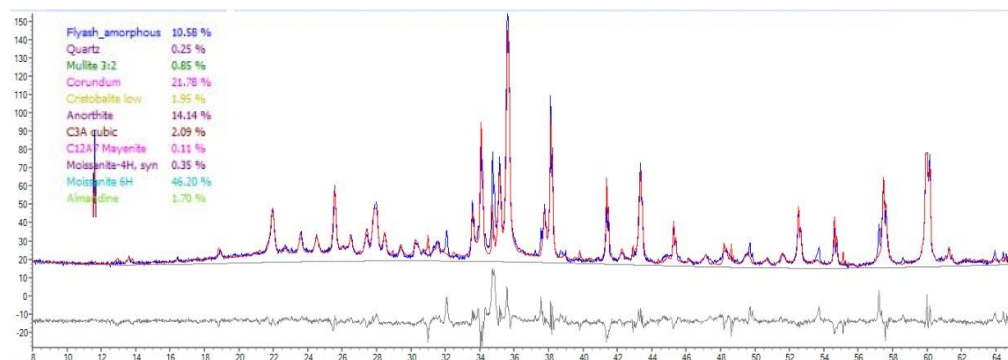


Figura 31 – Difratoograma para o corpo de prova C4. Fonte: (AUTORIA PRÓPRIA).

Os resultados da análise por difração de raio X, para ambos os conjuntos de amostras, indicam um comportamento muito similar, quando comparamos os dados do conjunto de amostras B e C. Ao analisar a presença de óxido de alumínio Al_2O_3 é possível verificar alta concentração nas amostras B1 e C1, sem adição de carvão de silício, sendo que a quantidade desse composto diminui quanto maior for a concentração inicial de SiC. O composto mulita $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ apresenta valores baixos para as amostras B1 e C1, porém há um aumento substancial de mulita nas amostras B2 e C2, com 10% de SiC, no entanto, para as amostras com maior percentual de SiC, B3, C3, B4 e C4, não há formação relevante de mulita.

A formação de cinzas volantes é percebida em maior escala nas amostras B2 e C2, tendo uma leve queda na sua formação à medida que o percentual de SiC aumenta na composição inicial das amostras.

Outro composto com concentração elevada é a anortita $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, porém não há variações consideráveis na sua formação nas amostras com diferentes concentrações de SiC.

Tabela 10 – Compostos encontrados nos conjuntos de amostras B e C (em massa).

Amostras	SiC (%)	Óxido Alumínio Al_2O_3	Mulita $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$	Anortita $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	Moissanite SiC	Cinzas Volantes	
Conjunto B	B1	0	79,01	3,56	15,37	0,00	0,63
	B2	10	58,01	7,67	14,23	2,60	15,49
	B3	30	43,96	0,87	17,68	22,25	12,21
	B4	60	29,10	0,02	16,61	40,97	11,04
Conjunto C	C1	0	74,03	2,79	16,19	0,80	5,40
	C2	10	50,63	16,90	12,20	2,77	16,37
	C3	30	42,07	4,57	11,00	22,40	18,31
	C4	60	21,78	0,85	14,14	47,90	10,58

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA

5.3 ANÁLISE DA OXIDAÇÃO DAS AMOSTRAS

5.3.1 Formação de sílica SiO₂

A adição de silício é frequentemente utilizada em tijolos refratários contendo carbono, por possuir propriedades como alta estabilidade termoquímica, alta dureza e tenacidade à fratura, baixo coeficiente de expansão térmica. A sua excelente resistência à oxidação torna o silício um elemento atraente para aplicação em materiais refratários, não apenas devido ao seu alto ponto de fusão (2730 °C), mas também, pela sua elevada estabilidade e resistência térmica (800 - 1000MPa) e elevados valores de tenacidade à fratura (6-10 MPa m^{1/2}) (ROY; CHANDRA; MAITRA, 2019).

Tishchenko, lichenko e Kuzema (2015) observaram em seu estudo que de acordo com as curvas de TGA-DTG apontam variação de massa em diversas regiões, sendo que o início da perda correspondente à oxidação do carbono foi observado a 325-360 °C. Em seguida, há um aumento da massa da amostra, indicando o início da oxidação do SiC.

O carbetto de silício está sujeito a dois tipos de oxidação: a ativa, que se caracteriza por uma perda de massa contínua e linear, podendo levar o material à completa vaporização, e a passiva, que leva à formação de camada de sílica sobre a superfície do SiC, melhorando o seu desempenho em várias aplicações.

Na oxidação ativa, o SiO formado vaporiza após sua formação, levando à redução de massa. Já na grande parte das situações, a oxidação é passiva, ou seja, resulta na formação de uma camada de sílica SiO₂ sobre a superfície do SiC, sendo que essa deposição atua como um protetor antioxidante e, por consequência, anticorrosivo.

Ao analisar as imagens geradas através do microscópio eletrônico de varredura é possível identificar a camada protetora de sílica na amostra B2 com 10% de SiC, conforme mostrado na figura 32.

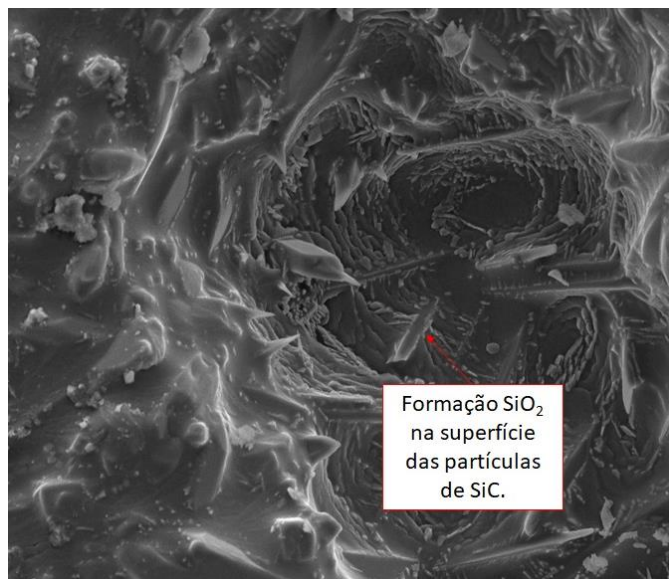


Figura 32 – Microscopia apresentando formação de sílica para amostra B2 com 10% de SiC.
Fonte: (AUTORIA PRÓPRIA).

Luz (2010) amostrou que a adição de silício influencia diretamente na resistência mecânica em elevadas temperaturas, pois nesta condição o antioxidante participará de diferentes transformações e atuará na proteção do carbono. O papel do Si na prevenção da oxidação do carbono é apresentado na figura 33.

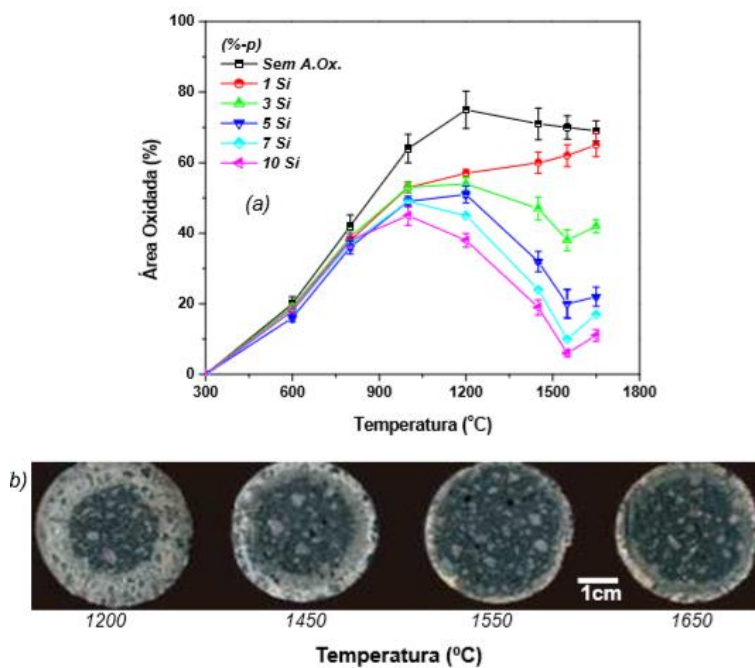


Figura 33 – Resistência à oxidação de amostras com diferentes teores de Si: (a) área oxidada em função da temperatura e (b) imagens da evolução da oxidação das amostras contendo 5% de silício. Fonte: (LUZ, 2010).

Em temperaturas mais elevadas (acima de 1100°C) ocorre a diminuição da área oxidada, indicando que este é o início da atuação do silício, que ao reagir com o carbono forma SiC.

Em outra abordagem, a redução da formação da película de SiO₂ pode ser associada à condição do pH do meio. De acordo com a figura 34, que apresenta o diagrama de Pourbaix, o silício pode sofrer corrosão, havendo a formação de produtos que podem elevar a força iônica da solução, afetando a fluidez do concreto (POURBAIX, 1966). O diagrama de Pourbaix é usado com frequência para referenciar a corrosão em metais, indicando regiões de corrosão, passivação e imunidade, além dos prováveis produtos formados nas reações. No caso do silício, pode-se observar uma grande imunidade e passivação do metal por uma camada de óxido de silício e ácido silicílico (H₂SiO₃) em valores de pH abaixo de 10. Acima desse valor, o silício e a camada passivadora sofrem corrosão e evoluem a liberação dos íons (HSiO₃⁻ e SiO₃²⁻) (DOMICIANO, 2005).

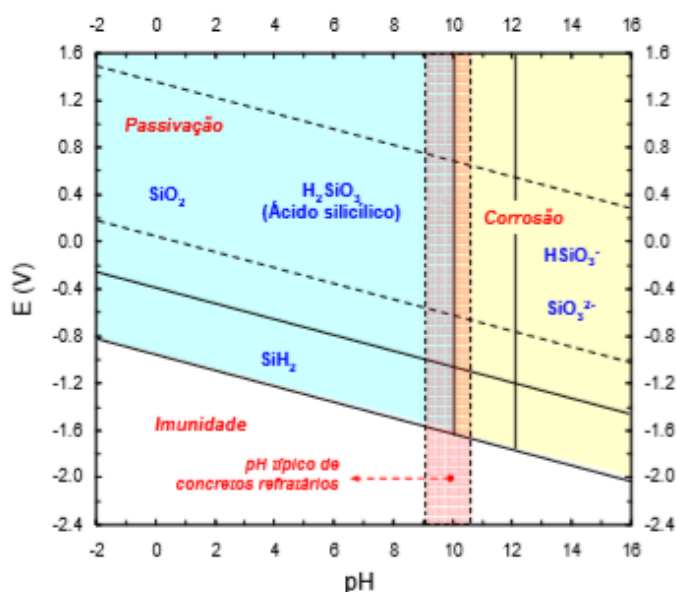
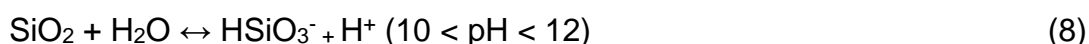


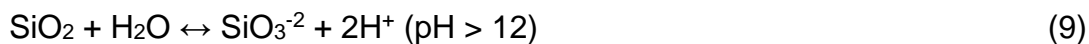
Figura 34 – Diagrama de Pourbaix para o silício. Fonte: (POURBAIX, 1966).

Passivação:



Corrosão:





Desta forma, o SiC é um componente importante na prevenção da oxidação do carbono, por meio da redução do CO para C e com a formação do SiO₂ no estado sólido ou líquido, dependendo da temperatura avaliada.

5.3.2 Formação de mulita Al₆Si₂O₁₃

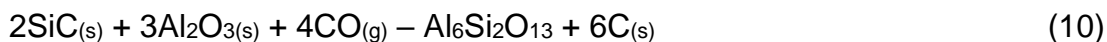
O SiC adicionado às matrizes de concretos refratários atuam diretamente na prevenção da oxidação do carbono através da formação de SiO₂. Posteriormente, SiO₂ reage com Al₂O₃ do refratário para a formação da mulita Al₆Si₂O₁₃.

É de conhecimento que a presença de mulita gerada a partir da atuação do silício pode melhorar a resistência mecânica e a oxidação dos concretos refratários (KHEZRABADI, 2006). A concentração de mulita na superfície da amostra reduz a porosidade, diminuindo o caminho livre para passagem de O₂, levando a uma menor oxidação e a um aumento da resistência mecânica.

O mecanismo de transporte predominante na formação da mulita é a difusão da sílica (proveniente da microsílica inicial e da oxidação parcial do SiC), através da fase líquida, para as proximidades dos grãos de alumina. A difusão de Al₂O₃, por ser muito menor, pode ser ignorada (PASCOAL; PANDOLFELLI, 2000). A formação de mulita, fase de menor densidade, pode promover a expansão volumétrica do sólido, auxiliada pelo aumento no volume de poros entre os grãos de alumina, distanciados pela presença de mulita intergranular.

Os resultados de difração de raio X apresentados na tabela 10 evidenciam a maior taxa de formação de mulita nas amostras B2 e C2 com 10% de SiC na composição inicial. Nas amostras B3 e C3, com 30% de SiC, e B4 e C4, com 60% de SiC na sua composição inicial, a formação de mulita é muito reduzida, pois para aumentar o percentual de SiC é necessário reduzir a participação de concreto refratário na mistura, diminuindo a participação de Al₂O₃, primordial para a formação de mulita. A nucleação da mulita se estabelece quando as quantidades de sílica e alumina alcançam a proporção estequiométrica da fase (MAGLIANO; PANDOLFELLI, 2010b).

Analisando os resultados de redução de massa apresentados nas tabelas 6, 7, 8 e 9 e os resultados da tabela 10 é possível associar a menor taxa de redução de massa das amostras com 10% de SiC com o aumento da formação de mulita, que leva a uma melhora na proteção do carbono contra oxidação. A equação 10 mostra a formação de mulita a partir da decomposição do SiC e Al_2O_3 .



O mapa químico, apresentado na figura 35, obtido através do microscópio eletrônico de varredura evidencia os elementos químicos para o conjunto de amostras B, em que a figura 35(a) mostra predominância do alumínio na composição da amostra sem adição de SiC. Já a figura 35(b) representa o mapa químico para a amostra com 10% de SiC, onde há um equilíbrio entre SiC e alumínio, favorecendo a formação de mulita. Nas figuras 35(c) e 35(d) tem-se a predominância de SiC e grande redução de alumínio, o que em tese, explica a redução drástica na formação de mulita na composição.

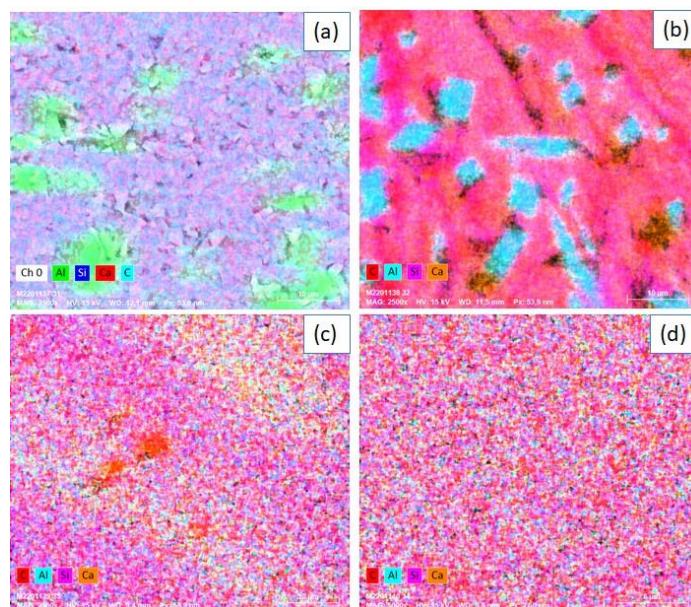


Figura 35 – Mapa químico para os corpos de prova do conjunto B. Fonte: (AUTORIA PRÓPRIA).

A sequência de figuras 36-39 evidencia esse fenômeno através da espectroscopia de raio x por dispersão de energia EDS, no qual permite

quantificar os elementos presentes no conjunto de amostras B, sendo a figura 36 para amostra B1 com predominância de alumínio na composição, a figura 37 para a mostra B2, em que é possível verificar um equilíbrio entre Silício e Alumínio. As figuras 38 e 39 mostram uma redução do alumínio na composição e significativo aumento de silício na concentração.

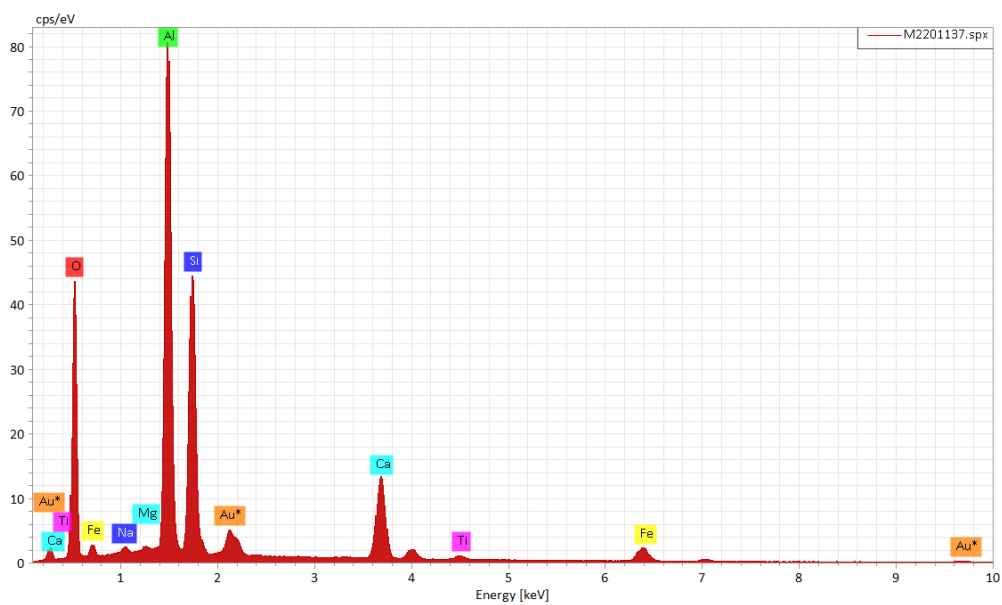


Figura 36 – EDS realizado para a amostra B1 sem adição de SiC. Fonte: (AUTORIA PRÓPRIA).

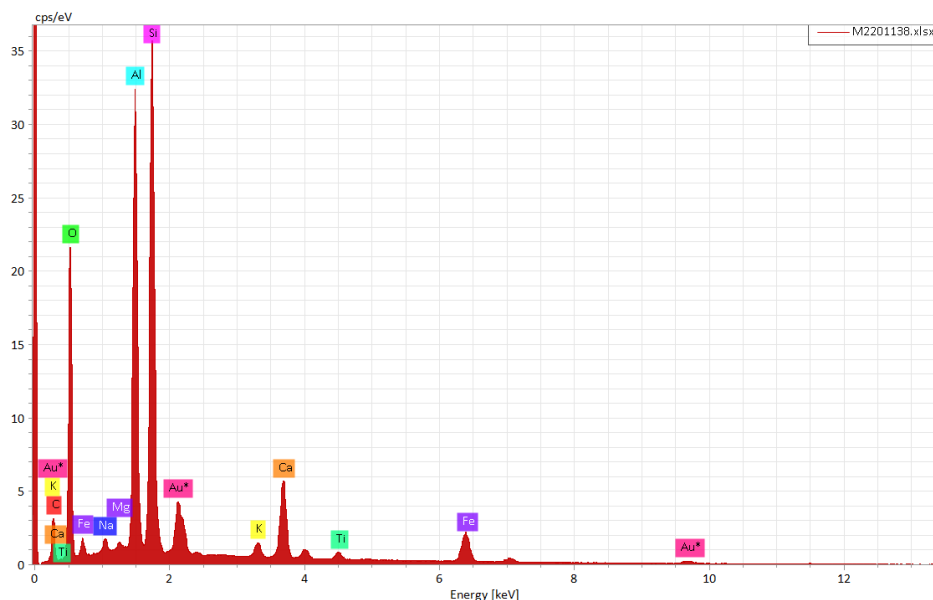


Figura 37 – EDS realizado para a amostra B2 com adição de 10% de SiC. Fonte: (AUTORIA PRÓPRIA).

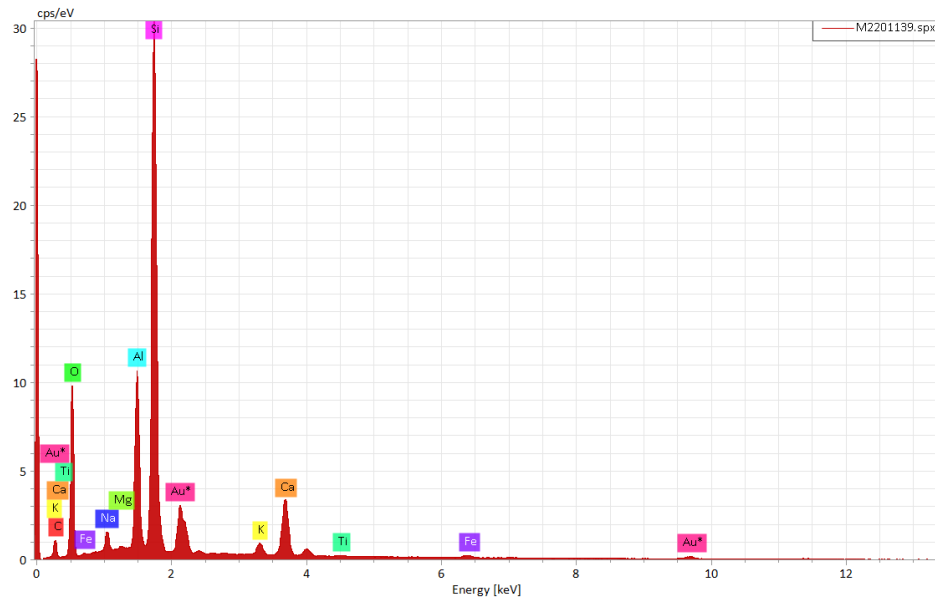


Figura 38 – EDS realizado para a amostra B3 com adição de 30% de SiC. Fonte: (AUTORIA PRÓPRIA).

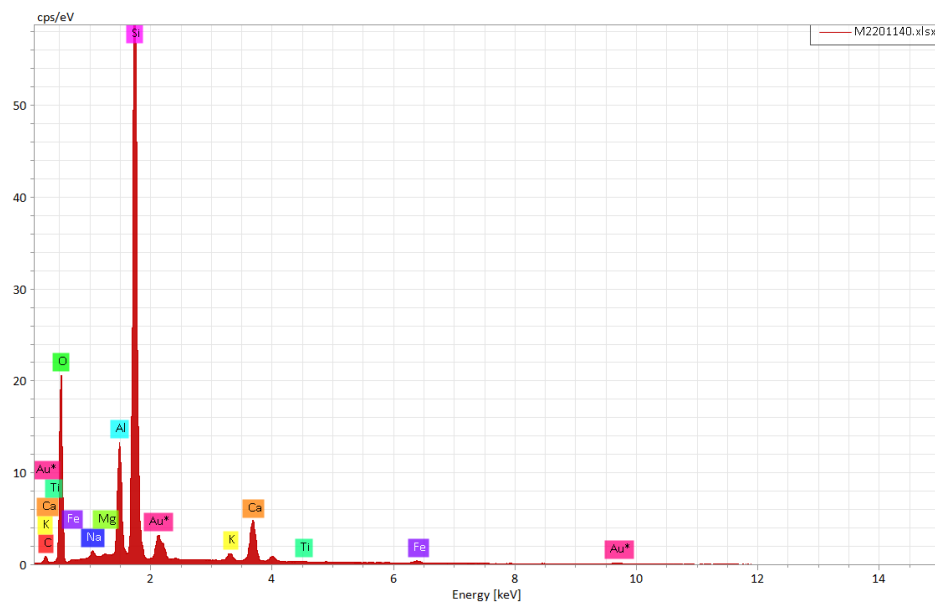


Figura 39 – EDS realizado para a amostra B4 com adição de 60% de SiC. Fonte: (AUTORIA PRÓPRIA).

5.3.3 Formação de cinzas volantes

A proteção do carbono também pode ser associada à formação de sílica ativa (SA) a partir da oxidação do SiC, o que acarreta uma expansão da fase sólida. O aumento do volume e o redimensionamento dos poros podem reduzir a permeabilidade do concreto refratário e retardar a oxidação do carbono. Para Anjos et al. (2004), a sílica ativa é uma matéria-prima muito fina composta por

partículas com morfologia de esferas 'quase' perfeitas com diâmetros que podem variar de 0,02 a 0,5 μm (com diâmetro médio de 0,1 μm) e área superficial em torno de 20 m^2/g . Tipicamente, de 85 a 95% de SA está na forma amorfa, com presença de silício metálico e carbono. Em composições cimentícias, a SA contribui para aumentar a resistência mecânica e compacidade devido, principalmente, à ocorrência de reações pozolânicas e ao efeito físico filler (Aitchin, 2000). A primeira ocorre devido à interação com o hidróxido de cálcio do cimento, produzindo silicato de cálcio hidratado (C-S-H), material mais resistente e estável, que favorece a durabilidade dos compósitos, aumentando a resistência e diminuindo a permeabilidade do sistema devido ao processo de refinamento dos poros. Já o efeito filler ocorre devido à diminuição da porosidade total do sistema promovida pelo preenchimento dos vazios de empacotamento, de poros capilares e de gel. Este fenômeno pode estar associado ao surgimento de cinzas volantes após processo de aquecimento das amostras. A formação de cinzas volantes está associada a presença de sílica ativa oriunda da queima do silício metálico e carbono.

Com base na tabela 10 é possível observar o surgimento de cinzas volantes nas amostras com adição de SiC. Analisando o conjunto de amostras B e C, pode-se entender que o surgimento de cinzas volantes contribui para diminuir a porosidade das amostras, o que pode ser constatado através das imagens colhidas com o MEV e reproduzido na figura 40.

Esse fenômeno é complementado por Cezar (2011) que reafirma a importância da finura das partículas de cinza, exercendo papel importante na progressão da resistência a compressão do concreto, pois, por meio das partículas pequenas desenvolve-se um efeito microfiller de reforço.

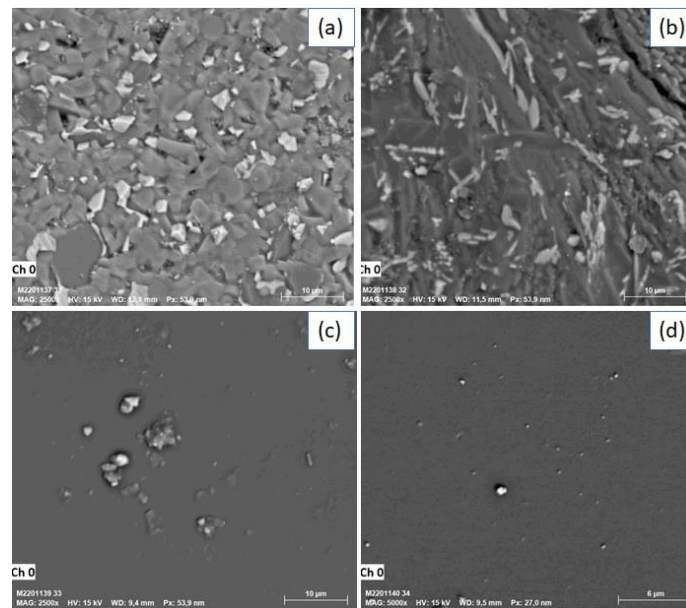


Figura 40 – MEV realizado no conjunto de amostra B. (a) para a amostra B1, (b) para a amostra B2, (c) para a amostra B3 e (d) para a amostra B4. Fonte: (AUTORIA PRÓPRIA).

6. CONCLUSÃO

Após avaliação das composições de concretos com diferentes percentuais de carbetos de silício e por meio das técnicas experimentais desenvolvidas neste trabalho é possível chegar às seguintes conclusões:

- Foram realizados ensaios com quatro conjuntos de amostras, sendo que a variação da rampa de aquecimento influenciou apenas para o conjunto de amostras A, em que a amostra sem carbetos de silício sofreu ruptura durante o processo. As demais amostras não sofreram danos o que indica que o SiC pode ser empregado para proteção das amostras durante variações bruscas de temperatura.
- Nos ensaios de variação de massa foi possível identificar claramente a influência do SiC. Observamos uma maior redução de massa nas amostras sem adição de SiC. Entre todas as amostras, as com 10% (m/m) de SiC apresentaram menor redução de massa, seguidas das amostras com 30% (m/m) de SiC e, na sequência, as amostras com 60% (m/m) de SiC.

Este comportamento pode ser associado com o surgimento de mulita $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ após o aquecimento das amostras. A mulita é formada através da reação entre SiC e óxido de alumínio Al_2O_3 presente na composição do concreto, sendo que este composto se apresentou em níveis elevados nas amostras com 10% de SiC, devido à quantidade equivalente entre os dois compostos responsáveis pela sua formação. Já para as amostras com maior percentual de SiC, o surgimento de mulita não foi evidenciado, pois há uma redução drástica de Al_2O_3 na composição inicial impedindo a formação deste composto. Como a mulita tem forte característica na proteção da oxidação do carbono, pode-se concluir que as amostras com 10% de SiC oferecem maior desempenho quanto à degradação por oxidação.

- A adição de silício se mostrou eficaz na proteção contra oxidação devido a formação de SiO_2 na superfície das partículas de SiC, protegendo-as quando em contato com meio aquoso.

- Por ser uma matéria muito fina, a sílica ativa que surge na composição do concreto após aquecimento das amostras favorece o efeito filler através do surgimento de cinzas volantes, reduzindo a porosidade do concreto aumentando assim sua resistência mecânica. Este fenômeno é mais evidente nas amostras com 10% de SiC, em que o surgimento de cinzas volantes se mostrou mais acentuado.

7. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Após conclusão desse trabalho é possível sugerir a continuidade dos seguintes tópicos:

- Aplicação de outras técnicas para avaliação da influência do percentual de carbeto de silício no concreto refratário, como ensaios de tração, medição de porosidade total, perda ao fogo e outros testes que possam avaliar o comportamento dos corpos de prova;
- Avaliação de outros materiais que auxiliem no retardo da oxidação do carbono. Neste contexto, o carbeto de boro B_4C se mostra um importante elemento para este estudo;
- Tendo em vista o melhor desempenho do composto com 10% de SiC, avaliar corpos de prova com concentração inferior à 10% de SiC, com o objetivo de encontrar o melhor custo benefício.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AITCHIN, P. C. Concreto de alto desempenho. 1ª Ed., Editora PINI, S. Paulo, SP (2000).

ANJOS, R. D.; ISMAEL, R. M.; RAMAL JR, F. T.; PANDOLFELLI, V. C. Adição de AS e a secagem de concretos refratários. *Cerâmica*, v. 50, p. 331-335, 2004.

ASKELAND, R. D.; WRIGHT, J. W. Ciência e engenharia dos materiais. 3ª Ed. São Paulo. Cengage Learning, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8826**: Materiais Refratários – Terminologia. Rio de Janeiro. 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10237**: Material refratário – Classificação. Rio de Janeiro, 2014.

AZEVEDO, N. H. Incorporação de nanobastões de carbeto de silício em matrizes cimentícias, 2015 (Dissertação de Mestrado), Pós Graduação em Engenharia de Civil. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis – SC.

BAZANT, Z. P.; KAPLAN, M. F. Concrete at High Temperatures: Material Properties and Mathematical Models. Longman Group Limited, 1996.

BEREZOWSKI, L. R.; NETO, C. M.; MELO, F. C. L. Avaliação da resistência Mecânica de cerâmicas à base de carbeto de silício, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, SP, 2008.

BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. Introdução à difração de raio-x em cristais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, 2000.

BONDIOLI, M. J.; SANTOS, C.; STRECKER, K.; SIMBA, B. G. Resistência a oxidação de cerâmicas de carbeto de silício sinterizadas por fase líquida. *Matéria*, v. 13, p. 171-179, 2008.

BRAGA, N. S.; SIMÕES, V. N.; LIRA, H. L.; NEVES, G. A.; MENEZES, R. R. Influência do tipo de solvente na síntese de mulita pelo método pechini. *Cerâmica*, v. 65, p. 388-393, 2019.

CALLISTER, Jr., W. D. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. 9ª Ed. Rio de Janeiro. LTC – Livros Técnicos e Científicos S.A, 2016.

CEZAR, D. S. Características de durabilidade de concretos com cinzas volante e cinza de casca de arroz com e sem beneficiamento. 2011. 143 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Centro de Tecnologia. Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2011.

CHANG, C. M.; CHEN, Y. C.; WU, W. Microstructural and abrasive characteristics of high carbono Fe-Cr-C hardfacing alloy, National Chung Hsing University, Taiwan, 2009.

CHEN, M.; WANG, N.; YU, J.; YAMAGUCHI, A. Oxidation protection of CaO-ZrO₂-C refractories by assition of SiC. *Ceramics International*, v. 33, p. 1585-1589, 2007.

DEDAVID, A. B., GOMES, I. C., MACHADO, G. Microscopia eletrônica de varredura - aplicação e preparação de amostras. 1.ed, Porto Alegre, EDIPUCRS, 2007.

DESINOV, D. E.; ZHIDKOV, A. B.; GARABADZHIU, A. A.; POPOVA, M. E. Abrasion resistance of refractory concretes and linings. *Refractories and Industrial Ceramics*, v.48, p. 4-8, 2007.

DHAWAN, S. K.; BHANDARI, H., RUHI, G.; BISHT, B. M. S.; SAMBYAL, P. Corrosion preventive materials and corrosion testing. Boca Raton, USA, 2020.

DOMICIANO, V. G. Concretos refratários contendo elevado teor de carbono. 2005. 138 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, 2005.

DOMICIANO, V. G.; GARCIA, J. R.; PANDOLFELLI, V. C. Resistência à corrosão de pós metálicos em concretos refratários contendo elevado teor de carbono. *Cerâmica*, v. 52, p. 136-142, 2006.

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

FARIAS, R. M. C.; MENEZES, R. R.; OLIVEIRA, E. S. Fibras e nanofibras de mulita: uma breve revisão. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 10, p. 01-11, 2008.

FREIRE, K. R. R. Avaliação do desempenho de inibidores de corrosão de armaduras do concreto. 2005. (Dissertação de Mestrado), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, 2005.

HORCKMANS, L.; NIELSEN, P.; DIERCKX, P.; DUCASTEL, A. Recycling of refractory bricks used in basic steelmaking: A review. *Resources, Conservation & Recycling*, n. 140, p. 297-304, 2019.

ISMAEL, M. R.; VALENZUELA, F. A. O.; POLITO, L. A.; PANDOLFELLI, V. C. Propriedades termo-mecânicas de concretos refratários ligados por sílica coloidal. *Cerâmica*, v. 53, p. 314-318, 2007.

JAMBO, H. C. M. e FÓFANO, S. Corrosão Fundamentos, monitoração e controle, Rio de Janeiro: Editora Ciência Moderna Ltda, 2008.

KHEZRABADI, M. N. The effect of aditives on the properties and microstructures of Al₂O₃-C refractories. *Journal Materials Science*, v. 41, p. 3027-2032, 2006.

LEE, W. E.; MOORE, R. E. Evolution of in situ refractories in the 20th century. *Journal of American Ceramic Society*, v. 81, p. 1385-1410, 1998.

LEE, W. E.; VIEIRA, W.; ZHANG, S.; GHANBARI AHARI, K., SARPOOLAKY, H.; PARR, C. Castable refractory concretes. *Int. Mater. Ver*, v. 46, p. 145–167, 2001.

LOBATO, E. Projeto de Assistência Técnica ao Setor de Energia. J.Mendo Consultoria. 2009.

LUZ, A. P. Concretos refratários avançados com alto teor de carbono. 2010. 243 f. Dissertação (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, 2010.

MAGALHÃES, A. A., PIMENTA, G. S. Curso de Técnicas de Monitoramento e Controle de Processos Corrosivos, Rio de Janeiro, Apostila, 2005.

MAGLIANO, M. V. M.; PANDOLFELLI, V. C. Características da sílica coloidal e seus efeitos em concretos refratários. *Cerâmica*, v. 56 p. 141-147, 2010a.

MAGLIANO, M. V. M.; PANDOLFELLI, V. C. Multitização em refratários utilizando diferentes fontes precursoras – revisão. *Cerâmica*, v. 56, p. 368-375, 2010b.

MCCAFFERTY, E. Introduction to corrosion Science. 1a.ed. New York: Springer, 2010.

MEDEIROS, J. Avaliação das causas das falhas de revestimentos refratários em unidades de FCC. IV Encontro Técnico sobre Refratários e Isolamento Térmico, 2002.

MEDEIROS, N. C. F. L.; MEDEIROS, L. I.; SOUZA, A. A. T.; SILVA, G. F. B. L.; BOSS, A. F. N.; LABAT, G. A. A.; BALDAN, M. R. Caracterização eletromagnética do compósito de carbetto de silício e negro de fumo em matriz polimérica. *Matéria*, v.26, n 2, 2021.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. Concreto: estrutura, propriedades e materiais. 2ª Ed. São Paulo: Ibracon, 2014.

MISHRA, S. B.; MISHRA, A. K. KRAUSE, R. W.; MAMBA, B. B. Growth of silicon carbide nanorods from the hybrid of lignin and polysiloxane sol-gel process and polymer blend technique. *Materials Letters*, v. 63, p. 2449-2451, 2009.

MIYAJI, D. Y. Refratários para transporte de alumínio líquido: fundamentos, simulação e prática industrial. 2007. 205 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, 2007.

OLIVEIRA, I. R.; STUDART, A. R.; MENEGAZZO B. A.; PANDOLFELLI, V. C. Dispersion and setting of Al₂O₃-SiC-SiO₂-C ULC refractory Castables. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, v. 83, n. 4, p. 9201-9207, 2004.

OLIVEIRA, R.; PANDOLFELLI, V. C. Reologia de concretos refratários na presença de diferentes tipos de aditivo e ligante hidráulico. *Cerâmica*, v. 53, p. 263-269, 2007.

PANDOLFELLI, V. C.; BITENCOURT, C. S. Refratários contendo carbono: propriedades, características e variáveis em sua composição, Universidade Federal de São Carlos, SP, 2013.

PANDOLFELLI, V. C.; SAKO, E. Y. A relação entre a corrosão e a microestrutura: a chave para o desenvolvimento de concretos refratários espinelizados de alto desempenho, Universidade Federal de São Carlos, SP, 2014.

PARDO, A. R. F.; INNOCENTINI, M. D. M.; MENEGAZZO, B.; PANDOLFELLI, V. C. Permeabilidade de concretos refratários avançados. *Cerâmica*, v. 47, p. 82-87, 2001.

PASCOAL, C.; PANDOLFELLI, V. C. Bauxitas refratárias: composição química, fases e propriedades. Parte II. *Cerâmica*, v. 46, p. 131-138, 2000.

PATNAIK, P. Handbook of Inorganic Chemicals. The McGraw-Hill Companies, 2002.

PERET, C. M.; SALOMÃO, R.; ZAMBON, A. M.; PANDOLFELLI, V. C. Reforço mecânico por fibras poliméricas e seus efeitos na secagem de concretos refratários. *Cerâmica*, v. 49, p. 257-261, 2003.

POKROPIVNYI, V. V.; SILENKO, P. M. Silicon carbide nanotubes and nanotubular fibers: synthesis, stability, structure, and classification. *Theoretical and Experimental Chemistry*, V. 42, P. 3-15, 2006.

POURBAIX, M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, p.458-463. Pergamon Press, New York, 1966.

PROMPT, N.; QUEDRAOGO, E. High temperature mechanical characterisation of an alumina refractory concrete for blast furnace main trough part I. *Journal European Ceramic Society*, v. 28, p. 2859-2865, 2008.

PURGATO, T. R.; MARCHI, J.; BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A. H. A. Sinterização de diferentes carbetos com aditivos formadores de fase líquida, Anais do 50º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Blumenau, Santa Catarina, 2006.

RAAD, H. J. Influência das condições de mistura e moldagem na permeabilidade de concretos refratários aluminosos. 2008. 137 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola de Engenharia Civil, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, 2008.

REVIE, R. W.; UHLIG, H. H. Corrosion na corrosion control – an introduction to corrosion Science and engineering. 4.ed. Hoboken, New Jersey, 2008.

ROBERGE, P. R. Handbook of corrosion engineering. 3.ed. New York, USA, 2019.

ROCCO, J. A. F. F.; DOMINGUES, M. G. Propriedades de proteção térmica do carbetto de silício em revestimentos cerâmicos. Departamento de Química do Instituto Tecnológico de Aeronáutica. São José dos Campos, SP, 2020.

ROSA, A. T. Investigação da interface entre filmes dielétricos crescidos termicamente e o carbetto de silício monocristalino com potencial uso em microeletrônica. 74 f. Dissertação de Mestrado. Programa de pós-graduação em microeletrônica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2012.

ROSSIKHINA, G. S.; PODKHOLYUZIN, E., A.; DOROGANOV, E. A.; DOROGANOV, V. A. Corrosion resistance of refractories made from low-cement concretes for glass making. *Glass and Ceramics*, v. 63, n. 11-12, 2006.

ROY, J.; CHANDRA, S.; MAITRA, S. Nanotechnology in castable refractory. *Ceramics Internacional*, v. 45, p. 19-29, 2019.

SALOMÃO, R.; PANDOLFELLI, V. C. Concretos refratários contendo fibras poliméricas: correlação entre permeabilidade e o comportamento de secagem. v. 49, p. 158-162, 2003.

SANTOS, V. A. A.; VALENZUELA, F. A. O.; GALLO, J. B.; PANDOLFELLI, V. C. Fundamentos e testes preliminares de resistência a erosão em concretos refratários. *Cerâmica*, v. 46, p. 12 -135, 2006.

SILVA, R. D. Avaliação do potencial de reutilização de resíduos refratários em massas refratárias. Rio Grande do Sul: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.

SOARES, B. M. C.; SARON, E. S. Microanálise elementar de materiais: Aplicações do sistema MEV-EDX. *Boletim de Tecnologia e Desenvolvimento de Embalagens*. Instituto de Tecnologia de Alimentos, Campinas, 2010.

SOARES, B. M. C. Técnicas analíticas empregadas em estudos de corrosão. Instituto de Tecnologia de Alimentos, Campinas, 2012.

STUDART, A. R.; PILEGGI, R. G.; PANDOLFELLI, V. C. Desenvolvimento de concretos refratários multifuncionais. *Cerâmica*, v. 47, n. 301, p. 40-44, 2001.

TALBOT, D. E. J.; TALBOT, J. D. R. *Corrosion Science and Technology*. 3.ed, Boca Raton, USA, 2018.

THUMMEN, F.; OLAGNON, C.; GODIN, N. Cyclic fatigue and lifetime of a concrete refractory. *Journal of European Ceramic Society*, v. 26, p. 3357-3363, 2006.

TISHCHENKO, I. Y.; IICHENKO, O.; KUZEMA, P. TODA-DSC-MS analysis of silicon carbide and of its carbono-silica precursor. Chemistry Materials Science, v. 6, p. 216-223, 2015.

TURATTI, A. M. Sinterização de carbetos de boro com alta resistência ao desgaste, 2009 (Dissertação de Mestrado), Pós-Graduação em Ciência dos Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre – RS, 2009.

VALENZUELA, F. A. O.; BRANDT, C.; LOPES, D. A. A.; BONADIA, P.; PANDOLFELLI, V. C. Caracterização de concretos refratários projetáveis para o revestimento de calcinadores de alumina. Cerâmica, v. 54, p. 29-37, 2008.

ZHANG, S.; MARRIOT, N. J.; LEE, W. E. Thermochemistry and microstructures of MgO-C refractories containing various antioxidants. Journal European Ceramics Society, v. 21, p. 1037-1047, 2001.

ZHANG, S.; LEE, W. E. Carbon containing castables: current status and future prospect. British Ceramic Transactions, v. 101, p. 1-8, 2013.