

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

NAYARA GONTIJO FERNANDES

DESENVOLVIMENTO DE CONCRETO REFRAATÁRIO
MULTIFUNCIONAL UTILIZANDO SÍLICA COLOIDAL COMO
LIGANTE PARA APLICAÇÕES NA INDÚSTRIA CIMENTEIRA

BELO HORIZONTE

2015

NAYARA GONTIJO FERNANDES

**DESENVOLVIMENTO DE CONCRETO REFRAATÁRIO
MULTIFUNCIONAL UTILIZANDO SÍLICA COLOIDAL COMO
LIGANTE PARA APLICAÇÕES NA INDÚSTRIA CIMENTEIRA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no curso de Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Paulo Renato Perdigão de Paiva

BELO HORIZONTE

2015

NAYARA GONTIJO FERNANDES

**DESENVOLVIMENTO DE CONCRETO REFRAATÁRIO
MULTIFUNCIONAL UTILIZANDO SÍLICA COLOIDAL COMO
LIGANTE PARA APLICAÇÕES NA INDÚSTRIA CIMENTEIRA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
no curso de Engenharia de Materiais do Centro
Federal de Educação Tecnológica de Minas
Gerais como requisito parcial para obtenção
do título de bacharel em Engenharia de
Materiais

Aprovado em: __/__/_____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Paulo Renato Perdigão de Paiva – Orientador

Prof. Dr. Ezequiel de Souza Costa Jr.

Prof. Msc. Luciana Boaventura Palhares

AGRADECIMENTOS

A Deus e ao apoio constante da minha família e pessoas queridas. Gratidão pelo suporte e atenção do professor orientador Paulo Renato Perdigão de Paiva. A todos os colaboradores da Magnesita que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho. Agradecimento especial a Vitor Guarnier Domiciano pela paciência, dedicação e preocupação constante com meu desenvolvimento e aprendizado.

RESUMO

O desenvolvimento dos concretos refratários se relaciona de maneira direta com a evolução e descoberta de ligantes que facilitem a aplicação e melhorem o desempenho do material em campo. O estudo dos concretos refratários que utilizam sílica coloidal como ligante ganhou importância ao longo dos anos em vários setores da indústria por ser uma alternativa ao cimento de aluminato de cálcio. Esta nova tecnologia apresenta uma série de vantagens em relação à tradicional como menor tempo de mistura, secagem mais rápida e segura, maior tempo de estocagem, melhores propriedades a quente devido a formação de mulita *in situ* e ausência de CaO no sistema. Os concretos multifuncionais, os quais são desenvolvidos para serem aplicados através de diferentes técnicas apenas alterando o teor de água no sistema, surgem para suprir a demanda da indústria por materiais de aplicação versátil. Baseado nesses aspectos, esse trabalho objetiva desenvolver concretos refratários multifuncionais adequados para aplicação na indústria cimenteira e estudar a influência dos ligantes cimento de aluminato de cálcio e sílica coloidal nas propriedades desses materiais. Os resultados mostraram que os concretos que utilizam sílica coloidal como ligante apresentaram comportamento reológico multifuncional, excelente módulo de ruptura a quente, resistência ao choque térmico, resistência à abrasão e resistência ao ataque por álcalis, sendo estas três últimas propriedades consideradas pelos refrataristas extremamente relevantes em materiais para aplicações na indústria cimenteira. Assim, concretos que utilizam esta nova tecnologia de ligante apresentam grande potencial de substituição dos concretos refratários ligados com cimento de aluminato de cálcio neste setor da indústria.

Palavras-chave: concretos refratários, ligante, sílica coloidal, cimento de aluminato de cálcio
indústria cimento

ABSTRACT

The development of refractory castables are directly related with the evolution and discover of binders which facilitates the installation and improves the performance of the material in the field. The study of refractory castables using colloidal silica as binder has gained importance over the years in different sectors of industry as an alternative to calcium aluminate cement. This new technology exhibits advantages over the traditional such as shorter mixing time, faster and safer drying, longer storage, better hot properties due to the formation of mullite in situ and the absence of CaO in the system. Multifunctional castables, which are designed to be installed using different techniques just by adjusting the water content in the system, appears to meet the industry demand for versatile application materials. Based on these aspects, this paper aims to develop suitable multifunctional refractory castables for applications in the cement industry and study the influence of the binders calcium aluminate cement and colloidal silica in the properties of these materials. The results showed that the castable which uses colloidal silica as binder showed multifunctional rheology, excellent hot modulus of rupture, thermal shock resistance, abrasion resistance and alkali attack resistance, and the three latter properties are considered extremely important by the refractories specialists for materials used in the cement industry. Thus, castables with this new binder technology have great potential to replace the castables using calcium aluminate cement as a binder in this industry sector.

Keywords: refractory castables, binder, colloidal silica, calcium aluminate cement and cement industry.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CAC – Calcium Aluminate Cement (Cimento de Aluminato de Cálcio)

HA– Hidratable Alumina (Alumina Hidratável)

LCC – Low Cement Content (Baixo Teor de Cimento)

MCC – Medium Cement Content (Médio Teor de Cimento)

SC – Sílica Coloidal

ULCC – Ultra Low Cement Content (Ultra Baixo Teor de Cimento)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1 OBJETIVO GERAL	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 MATERIAIS REFRAATÓRIOS	4
3.2 CONCRETOS REFRAATÓRIOS	5
3.3 LIGANTES	6
3.3.1 Cimento de aluminato de cálcio	6
3.3.2 Alumina hidratável	9
3.3.3 Sílica coloidal	10
3.4 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA	13
3.4.1 Modelos de empacotamento de partículas	14
3.5. Concretos Refratários Multifuncionais	16
3.6 INDÚSTRIA CIMENTEIRA NO BRASIL	17
3.7 CONSUMO DE REFRAATÓRIOS	17
3.7.1 Aplicações	18
3.8 TIPOS DE SOLICITAÇÕES DOS MATERIAIS REFRAATÓRIOS	18
3.8.1 Ataque por álcalis	19
3.8.2 Abrasão	21
3.8.3 Choque térmico	22
4. MATERIAIS E MÉTODOS	22
4.1 FORMULAÇÕES	22
4.2 PROCESSAMENTO DO CONCRETO	23
4.3 FLUIDEZ DA MISTURA	24
4.4 CURA DAS COMPOSIÇÕES	24
4.5 RESISTÊNCIA À FLEXÃO A TEMPERATURA AMBIENTE	25
4.6 MÓDULO DE RUPTURA A QUENTE	25
4.7 POROSIDADE APARENTE	26
4.8 RESISTÊNCIA À ABRASÃO	26
4.9 RESISTÊNCIA AO CHOQUE TÉRMICO	28
4.10 RESISTÊNCIA AO ATAQUE POR ÁLCALIS	29
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
5.1 FLUIDEZ	30
5.2 RESISTÊNCIA MECÂNICA E POROSIDADE APARENTE	32
5.3 MÓDULO DE RUPTURA A QUENTE	35
5.4 RESISTÊNCIA À ABRASÃO	37
5.5 RESISTÊNCIA AO CHOQUE TÉRMICO	39
5.6 RESISTÊNCIA AO ATAQUE POR ÁLCALIS	40

6. CONCLUSÕES.....	43
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	44

1. INTRODUÇÃO

Materiais refratários são empregados em aplicações que exigem resistência ao ataque químico e à tensões termo-mecânicas (BERNARDES,2005). Dentre as classes de materiais refratários, os concretos refratários vêm ganhando destaque em diversos setores da indústria. Isto se deve principalmente pela sua facilidade de aplicação e manutenção, possibilidade de obtenção de revestimentos com geometrias mais complexas, menores custos de fabricação e ausência de juntas que são locais propícios ao desgaste do refratário (BANERJEE, 1998).

Os concretos refratários são a combinação de diversas matérias-primas de acordo com cada aplicação e seguem uma distribuição granulométrica específica. São constituídos basicamente de matriz, e agregados e ligante (ASTM C – 71 93 *apud* ISMAEL,2006). Este último é o responsável por conferir resistência mecânica a verde, a qual é necessária para desmoldagem e obtenção da geometria final da peça (ISMAEL, 2006).

O desenvolvimento dos concretos refratários ocorreu em consonância com a evolução de novas tecnologias de ligantes que facilitam a aplicação e melhoram o desempenho do material em campo (MAGLIANO; PANDOLFELLI, 2010).

Atualmente, tem-se uma diversidade de ligantes que incluem os tradicionais cimentos de aluminato de cálcio (CAC), alumina hidratável (HA) e sílica coloidal (SC). Os concretos com CAC possuem CaO em suas formulações, o que implica em menor refratariedade devido a formação de fases de baixo ponto de fusão como a gúelenita ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_7$) e a anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) (GEROTTO, *et al*, 2000). O CAC experimenta em estoque o fenômeno que recebe o nome de “envelhecimento do cimento” que altera sua reatividade e consequentemente as propriedades do concreto. Além disso, os concretos com CAC não podem ser armazenados em ambientes úmidos pois há a formação de fases hidráulicas que podem comprometer sua aplicação. O longo tempo de secagem necessário para evitar o risco de explosão do revestimento desse tipo de concreto leva a maiores tempos de parada dos equipamentos (MAGLIANO, 2009; ISMAEL, 2006).

O uso da alumina hidratável como ligante para o concreto refratário é uma alternativa ao CAC, pois não introduz CaO ao sistema, logo não traz prejuízos às propriedades mecânicas a quente do concreto e resistência à corrosão, uma vez que não há formação de fase líquida de baixo ponto de fusão. Porém, também apresenta elevado risco de explosão durante a secagem, além de ter maior custo (MAGLIANO, 2009; ISMAEL, 2006).

A sílica coloidal é uma suspensão de nanopartículas de sílica amorfa capaz de atuar

como ligante em concretos refratários através do mecanismo de pega que recebe o nome de gelificação. A formação deste gel gera uma estrutura nanoporosa que trava as partículas conferindo resistência mecânica a verde. A sílica coloidal não forma fases hidráulicas e apresenta apenas água livre em seu sistema, logo sua secagem é facilitada, pois ocorre a menores temperaturas (110°C) e é favorecida pela sua estrutura permeável. A SC, além de não introduzir CaO no sistema, induz a formação de mulita *in situ*, o que melhora as propriedades do concreto, além de promover menor tempo de mistura, facilidade de instalação e maior tempo de estocagem (ISMAEL, 2006; MAGLIANO, 2009; BANERJEE, 1998; MATHIEU, *et al*, 1995).

A indústria tem solicitado o desenvolvimento de concretos refratários com aplicação cada vez mais versátil. Neste contexto surgem os chamados concretos multifuncionais, os quais tem sua distribuição granulométrica desenhada a fim de serem aplicados através de diferentes técnicas apenas alterando o teor de água no sistema (STUDART, *et al*, 2001).

A indústria cimenteira tem modificado suas condições operacionais nos últimos anos o que tem aumentado as solicitações sobre os materiais refratários que devem ser cada vez mais resistentes a abrasão, choque térmico e ao ataque por álcalis (RELATÓRIO..., 2012).

Os objetivos deste trabalho consistem no desenvolvimento de concreto refratário multifuncional utilizando sílica coloidal como ligante para aplicações na indústria cimenteira e avaliar as vantagens e desvantagens desta nova tecnologia em relação à tradicional. Os sistemas foram avaliados quanto ao seu comportamento reológico, porosidade, resistência mecânica à temperatura ambiente e em elevada temperatura, resistência ao choque térmico, resistência ao ataque por álcalis e resistência à abrasão.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Desenvolvimento e caracterização de concreto refratário multifuncional utilizando sílica coloidal como ligante para aplicações na indústria cimenteira

2.2 Objetivos Específicos

- Desenvolver concreto de comportamento reológico multifuncional;
- Avaliar as vantagens e desvantagens desta nova tecnologia em relação à tradicional através da análise das seguintes propriedades:
 - Comportamento reológico
 - Porosidade aparente;
 - Resistência mecânica à temperatura ambiente;
 - Resistência mecânica em elevada temperatura
 - Resistência ao choque térmico
 - Resistência ao ataque por álcalis
 - Resistência à abrasão.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Materiais Refratários

Materiais refratários podem ser definidos como sólidos não-metálicos cristalinos e/ou vítreos capazes de atuar em elevadas temperaturas (NBR 8826). Geralmente são empregados em aplicações que exigem resistência a altas temperaturas, ao ataque químico e à tensões termo-mecânicas (BERNARDES,2005). Além disso, o material refratário deve ser capaz de manter suas propriedades e estabilidade mecânica, química e dimensional mesmo a elevadas temperaturas. É desejável que ele apresente alta refratariedade, baixa permeabilidade, baixa condutividade térmica e resistência ao choque térmico, a qual consiste em suportar variações de temperatura sem que haja danos estruturais (BUDNIKOV, 1964; BERNARDES, 2005).

As principais funções dos materiais refratários são:

- Conter, conduzir ou tratar fluidos (Exemplo: aço e escória líquidos);
- Suportar cargas (sólidas, líquidas, estáticas ou dinâmicas) mecânicas sob elevadas temperaturas;
- Isolar, manter ou transferir calor.

Os principais constituintes dos refratários são os óxidos, nitretos, carbetos ou boretos (HARPER, 2001). Entre as suas aplicações pode-se citar: revestimento de fornos, cadinhos, plugs, injetores e válvulas (MUNZ; FETT, 1999).

Os refratários podem ser classificados quanto à (ao) (BERNARDES, 2005):

- Natureza Química: ácidos, neutros, básicos e especiais;
- Forma:
 - Formados: paralelo, cunha, arco, radial, circular, tijolos especiais;
 - Monolíticos: argamassas, cimentos, plásticos, massas de socar, concretos;
- Processo de fabricação:

- Formados: queimados, impregnados, ligados e eletrofundidos;
- Monolíticos: pega ao ar, hidráulica, cerâmica, química e à quente;
- Processo de conformação: prensado, eletrofundido, extrudado, moldado manualmente, vibração ou por colagem;
- Condutividade térmica: densos, semi-isolantes e isolantes.

3.2 Concretos Refratários

Dentre as classes de materiais refratários, os concretos refratários se encontram na classe dos monolíticos juntamente com as argamassas, massas de injeção, materiais plásticos, de socagem e projeção (ISMAEL, 2006). As suas principais vantagens em relação aos tijolos refratários são (BANERJEE, 1998):

- Produção mais rápida e de menor gasto energético uma vez que não há conformação ou tratamento térmico prévio;
- Grande flexibilidade de design mesmo para projetos com estruturas complexas;
- Rápida e fácil instalação, com a possibilidade de escolha entre várias técnicas a depender da aplicação;
- Menor custo com mão-de-obra;
- Ausência de juntas que podem ser considerados pontos vulneráveis na estrutura;
- Revestimentos de menor espessura devido a sua menor condutividade térmica;
- Facilidade de manutenção.

O conceito técnico para os concretos refratários seria o da associação de agregados (partículas grosseiras; $>100\mu\text{m}$), matriz (partículas finas; $<100\mu\text{m}$), aditivos e agentes ligantes que podem ser selecionados dentre uma gama de matérias-primas para otimizar as

propriedades finais do material (ASTM C – 71 93 *apud* ISMAEL,2006). Os concretos refratários são fornecidos como massa seca que deve ser misturada em campo com água ou outro líquido. Há diversas formas de aplicação que são selecionadas de acordo com as necessidades do processo de instalação. Estes materiais podem ser vertidos, socados, vibrados, bombeados ou projetados (BANERJEE, 1998).

3.3 Ligantes

A função básica do ligante é conferir resistência mecânica a verde suficiente ao sistema, visto que nos mesmos a sinterização pode ocorrer em temperaturas superiores a 1000°C (ISMAEL, 2006). O desenvolvimento dos concretos refratários se relaciona de maneira direta com a evolução e descoberta de ligantes que facilitem a aplicação e melhorem o desempenho do material em campo. As solicitações da indústria, principalmente a siderúrgica, motivaram pesquisas nesta área a fim de se obter ligantes com elevada refratariedade e alto poder ligante (MAGLIANO; PANDOLFELLI, 2010). Os principais ligantes utilizados são o cimento de aluminato de cálcio, alumina hidratável e sílica coloidal.

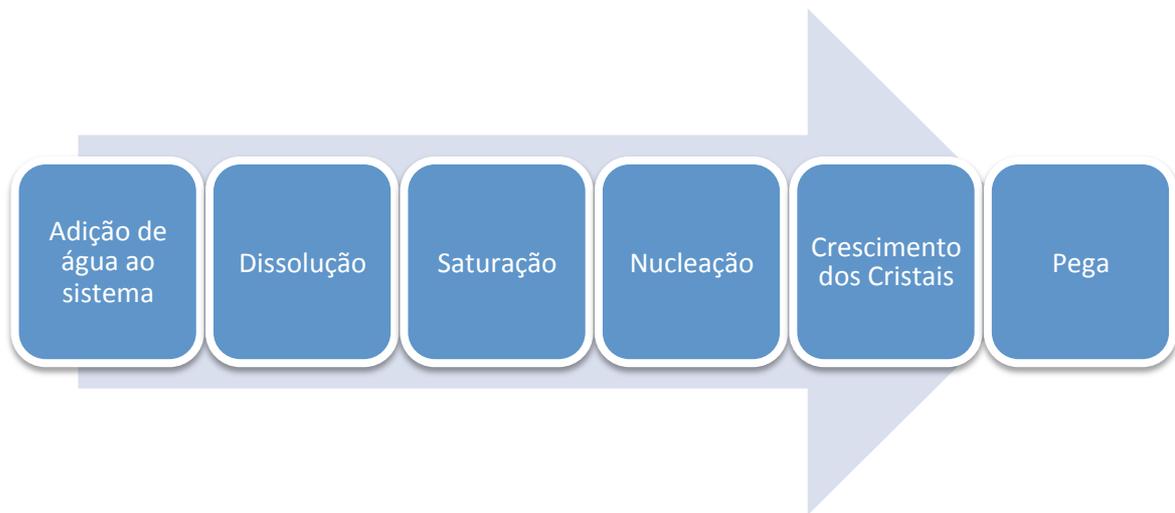
3.3.1 Cimento de aluminato de cálcio

Atualmente, os cimentos de aluminato de cálcio (CAC) ou cimentos de alta-alumina, são os ligantes mais utilizados em concretos refratários. Isto se deve, principalmente, a capacidade de desenvolver elevada resistência mecânica a verde nestes materiais (cerca de 6 a 24 horas) após a aplicação, possuir boa reprodutibilidade, versatilidade de utilização em diversos tipos de concretos e facilidade de aplicação (BANERJEE, 1998).

O CAC, $\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2$, origina-se da reação entre a alumina e o carbonato de cálcio gerando um composto formado por fases com alta capacidade de hidratação. As principais fases mineralógicas são C_{12}A_7 , CA e CA_2 (Onde C = CaO, A = Al_2O_3) e elas são capazes de influenciar nas propriedades finais do concreto. Ao se adicionar água ao sistema as fases citadas formam hidratos que conferem ao CAC a capacidade de ligação (MAGLIANO, 2009). A quantidade e características dessas fases hidráulicas dependem basicamente da composição mineralógica do cimento, da temperatura de cura e da razão água/cimento (ISMAEL, 2006).

O processo de pega (Fluxograma 1), ou endurecimento do concreto, ocorre após a adição de água ao sistema que promove a dissolução das fases mineralógicas do cimento liberando íons Ca^+ e $\text{Al}(\text{OH})^4$, o processo continua até que ocorra a saturação. Após a saturação, inicia-se a nucleação de cristais de hidratos de aluminato de cálcio que crescem pela precipitação de íons em sua superfície. Forma-se uma rede interconectada que é a responsável pelo desenvolvimento de resistência mecânica a verde no material (MAGLIANO, 2009; ISMAEL, 2006).

Figura 1 – Mecanismo de pega hidráulica



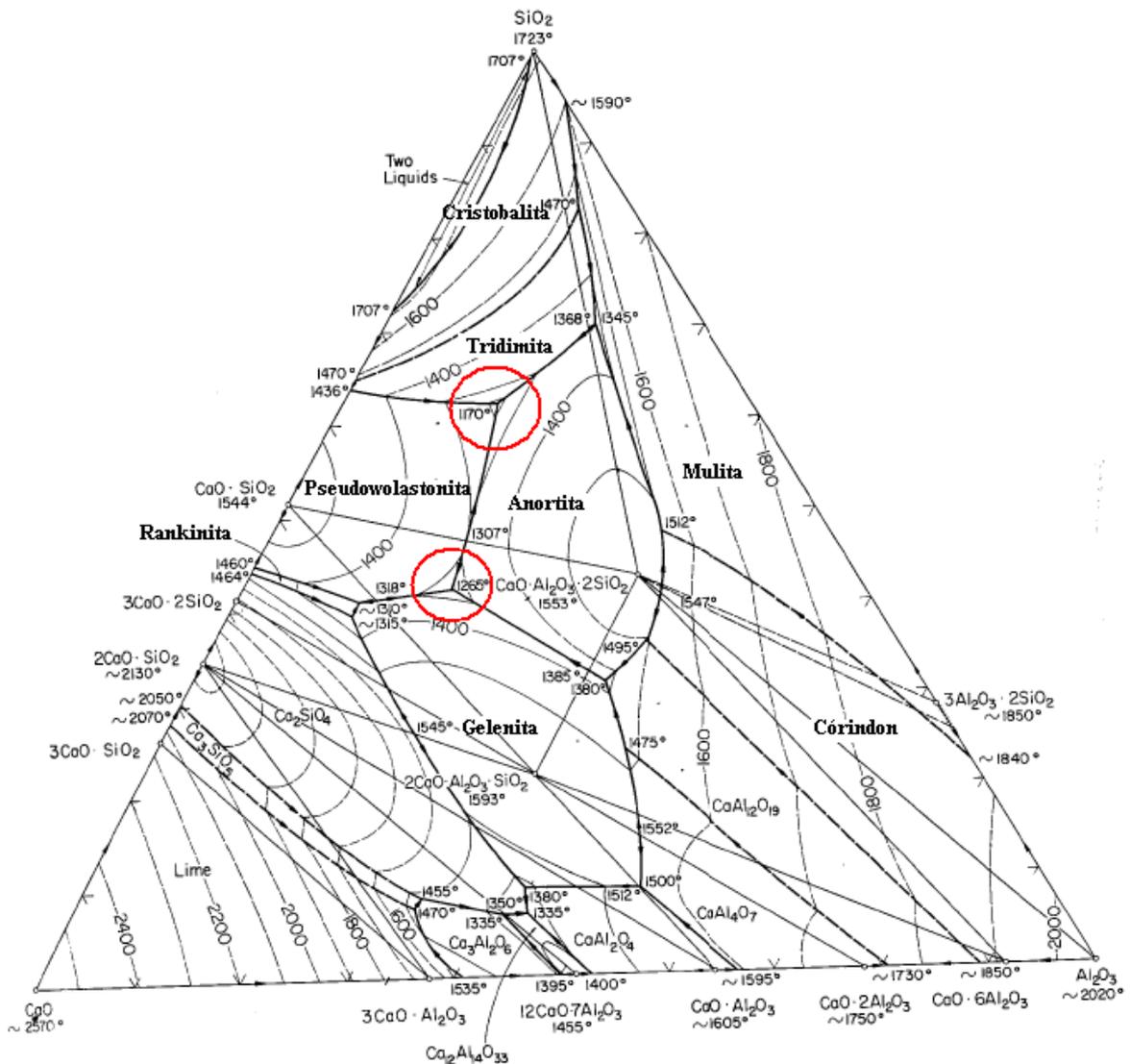
A formação dos hidratos gera expansão que densifica a estrutura do concreto e dependendo da temperatura de cura pode-se formar um gel que preenche os poros reduzindo significativamente a sua permeabilidade. Durante a secagem, ocorre a eliminação de água livre e água quimicamente ligada proveniente dos hidratos que sofrem desidratação em faixas de temperaturas entre 200°C e 600°C. A etapa de eliminação de água deve ser bem controlada, pois em estruturas de reduzida permeabilidade pode-se gerar pressurização da matriz e promover tensões que podem exceder o limite de resistência do material levando a explosão do mesmo (MAGLIANO, 2009; ISMAEL, 2006).

Magliano (2009) afirma que somente após a sinterização ($\approx 1000^\circ\text{C}$) o material é capaz de recuperar sua resistência mecânica perdida após a desidratação das fases hidráulicas. Isto gera uma ampla faixa de temperatura onde o concreto se encontra fragilizado.

Segundo Gerotto (2000) a utilização do CAC em sistemas com Al_2O_3 e SiO_2 é

prejudicial uma vez que há a formação de fases de baixo ponto de fusão como anortita ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) e gúlenita ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) (Figura 2), o que reduz significativamente a refratariedade do concreto.

Figura 2 - Diagrama ternário Al_2O_3 - CaO - SiO_2 evidenciando os pontos eutéticos que podem se formar em concretos refratários com adições superiores a 2-3% de CaO .



FONTE: LEVIN, *et al*, 1964 (edição do autor).

A resistência mecânica a verde dos concretos que utilizam CAC como ligante é alcançada após aproximadamente 72 horas de cura e seu valor é extremamente susceptível às condições de cura (ISMAEL, 2006). Atualmente divide-se os concretos que utilizam CAC

como ligante em categorias de acordo com o seu teor de CaO (ROUTSCHKA; WUTHNOW, 2012):

- Médio teor de cimento (MCC): $> 2,5\%$ p. CaO
- Baixo teor de cimento (LCC): $1,0 < \% \text{ p. CaO} < 2,5 \%$
- Ultra baixo teor de cimento (ULCC): $0,2 < \% \text{ p. CaO} < 1 \%$

Novos ligantes como alumina hidratável (HA) e a sílica coloidal (SC) foram desenvolvidos (ISMAEL *et al*, 2007), com o objetivo de superar as principais desvantagens do uso de CAC. Cria-se, portanto, uma nova categoria de concretos: os concretos sem cimento (NCC) (ROUTSCHKA; WUTHNOW, 2012).

3.3.2 Alumina hidratável

A alumina hidratável (HA) ou “ α -bond” (nome comercial), é obtida através da calcinação da gibsita ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e é composta de diversas fases onde a mais comum é a ρ -alumina (ISMAEL, 2006). Sabe-se que a calcinação incompleta promove a formação de uma estrutura de elevada área superficial e energia livre devido a presença de ligações incompletas, portanto, a alumina gerada é extremamente reativa (MAGLIANO, 2009).

O mecanismo de pega desse ligante é obtido através da re-hidratação do “ α -bond”, que reduz a energia livre do sistema. Durante a re-hidratação forma-se a fase cristalina bayerita ($\alpha\text{-Al(OH)}_3$), que conectada pelo gel amorfo de boehmita (AlO(OH)) envolve as partículas formando a estrutura responsável por conferir resistência mecânica a verde. As condições de cura que podem otimizar a resistência mecânica a verde são as seguintes: temperaturas elevadas ($>40^\circ\text{C}$) favorecem a cinética e quantidade de hidratos e ambientes insaturados que favorecem a secagem do gel de boehmita, e conseqüentemente maior rigidez ao concreto (MAGLIANO, 2009).

Apesar de não introduzir CaO ao sistema (o que prejudica a refratariedade do concreto), formar fase estável de alumina (o que favorece a formação das ligações cerâmicas) e não necessitar de cura em ambiente saturado para otimizar suas propriedades, o “ α -bond” apresenta risco de explosão durante a secagem devido a formação de fases que reduzem a

permeabilidade do concreto, além de necessitar de mais água e dispersante, que os sistemas que utilizam CAC, devido a sua elevada área superficial (ISMAEL, 2006).

3.3.3 Sílica coloidal

Segundo Banerjee (1998), a sílica coloidal (SC) é uma suspensão aquosa de nanopartículas esféricas e densas de sílica amorfa. A suspensão é mantida geralmente em meio alcalino que produz cargas negativas na superfície das partículas de sílica e promove a estabilização elétrica da mesma. Os tamanhos de partícula podem variar de 4 a 75 nm e a área superficial de 40 a 750 m²/g. É usual utilizar suspensões com maiores tamanhos de partícula pois estas são mais estáveis e permitem maior concentração de sólidos.

A pega em sistemas com SC ocorre através da capacidade que as nanopartículas têm de se agregarem através de ligações silano (-Si-O-Si-) que se formam através da reação entre os grupos silanol (Si-OH) superficiais. O gel formado durante o processo tem estrutura nanoporosa que envolve as partículas do concreto e após o processo de secagem deste gel obtém-se um sólido rígido capaz de conferir resistência mecânica a verde. Este processo recebe o nome de gelificação (ISMAEL,2006).

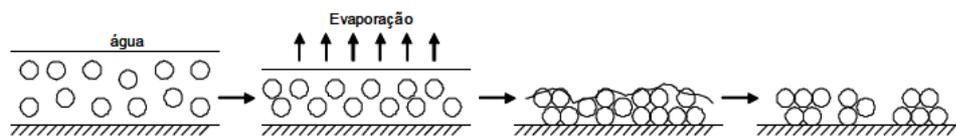
Os principais fatores que influenciam na taxa de gelificação são o tamanho de partículas e a concentração da suspensão. Quanto menor for a partícula maior será sua área superficial (m²/g) e, conseqüentemente, sua reatividade. Suspensões com partículas de elevada área superficial e altas concentrações de SiO₂ possuem maior reatividade e conseqüentemente menores tempos de pega (ISMAEL, 2006).

Outros fatores que podem influenciar na gelificação são os seguintes:

- Adição de eletrólitos: diversos compostos como sais inorgânicos são capazes de influenciar na gelificação, pois quando em solução liberam íons que podem alterar o pH e neutralizar as cargas superficiais das nanopartículas, ocorrendo a aproximação das mesmas, o que favorece a formação de ligações silano. É desejável que estes compostos apresentem caráter básico, pois assim poderão receber o hidrogênio da superfície da sílica e promover a formação do gel. Os principais compostos utilizados para acelerar a pega nesses sistemas são o magnésio (Mg⁺) e sódio (Na⁺) (MAGLIANO, 2009; ISMAEL, 2006).

- Temperatura: o aumento da temperatura acelera a cinética da reação de gelificação. Além do mais, maiores temperaturas favorecem a secagem do sistema o que gera maior aproximação das nanopartículas e aumenta a probabilidade de formação de ligações silano, diminuindo dessa forma o tempo de gel (ISMAEL, 2006). O mecanismo de gelificação por secagem está descrito na Figura 3.

Figura 3 - Processo de secagem de suspensão de sílica coloidal promovendo a formação de gel.

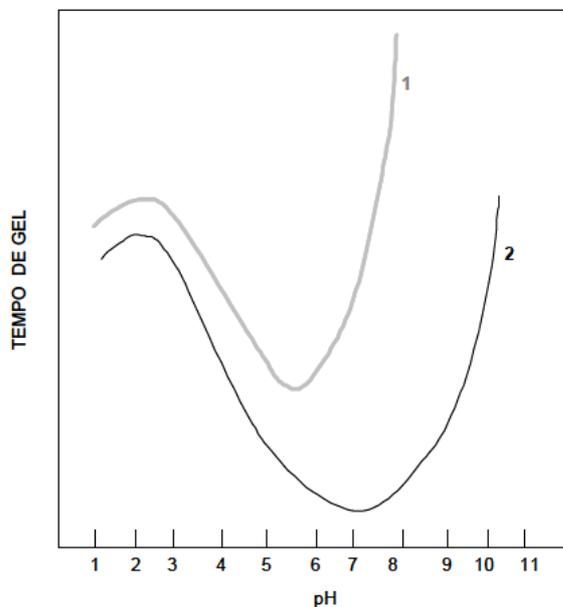


FONTE: ILER, 1979 apud ISMAEL, 2006.

- Alteração de pH: em pHs menores que 3 não existe um número suficiente de grupos OH^- e O^- para que ocorra a formação das ligações silano (MAGLIANO, 2009). Em valores de pH de aproximadamente 3 o sol é extremamente estável e apresenta o maior tempo de gel (ISMAEL, 2006). O menor tempo de gel (Figura 4) se encontra na faixa de pH 5-6. Em pHs maiores que 7 as nanopartículas possuem grupos OH^- superficiais que geram repulsão eletrostática que mantém o sol extremamente estável (MAGLIANO, 2009). Diversos compostos como sais inorgânicos são capazes de influenciar na gelificação, pois quando em solução liberam íons que podem alterar o pH e neutralizar as cargas superficiais das nanopartículas. Assim, há aproximação das mesmas o que favorece a formação de ligações silano. É desejável que estes compostos apresentem caráter básico, pois assim poderão receber o hidrogênio da superfície da sílica e promover a formação do gel. Os principais compostos utilizados para acelerar a pega nesses sistemas são o magnésio (Mg^+) e sódio (Na^+) (ISMAEL, 2006).

Figura 4 - Tempo de gel da sílica coloidal em função do pH para diferentes condições:

1) Sem sal 2) Com adição de algum sal.



FONTE: ILER, 1979 apud ISMAEL, 2006.

A sílica coloidal começou a ser estudada como possível ligante para concretos refratários em meados da década de 80 quando surgiu a necessidade de se obter um ligante capaz de superar algumas desvantagens dos tradicionais CAC (ISMAEL, 2006).

As principais vantagens da sílica coloidal estão descritas abaixo (ISMAEL, 2006; MAGLIANO, 2009; BANERJEE, 1998; MATHIEU, *et al*, 1995):

- Menor tempo de mistura: cerca de 30-50% do tempo usualmente necessário para concretos LCC e ULCC. Isto se deve principalmente ao fato de que concretos com SC geralmente não necessitam de aditivos que para exercerem sua função requerem tempo para entrarem em solução;
- Secagem mais rápida e segura: a estrutura nanoporosa formada após a gelificação da SC possui elevada permeabilidade, assim a eliminação da água é facilitada o que conseqüentemente reduz os riscos de explosão. Além do mais, diferentemente dos concretos com CAC, não existe água quimicamente ligada na forma de hidratos, ou seja, toda a água do sistema se encontra em sua forma livre. Assim, a 110°C cerca de 90% da água pode ser removida do concreto;

- Facilidade de instalação: a sílica coloidal é mais viscosa (13-15cP) que a água e mantém as partículas mais separadas, além de deixar a massa mais coesa o que facilita o bombeamento, projeção e o comportamento auto-escoante;
- Melhor refratariedade: devido a elevada reatividade das nanopartículas de sílica coloidal é possível formar mulita *in situ* através da reação com as partículas de alumina da matriz. A mulita possui elevada refratariedade (Ponto de fusão : 1850°C) excelentes propriedades a quente;
- Maior tempo de estocagem: com a ação do tempo as composições com CAC sofrem o processo chamado de envelhecimento que altera sua reatividade e conseqüentemente as propriedades do concreto. Além do mais os concretos com CAC não podem ser armazenados em ambientes úmidos, pois ocorre a formação de fases hidráulicas que podem comprometer sua aplicação;
- Melhores propriedades: a formação de mulita *in situ* e a ausência de formação de fases de baixo ponto de fusão gera concretos com melhores propriedades (como a resistência química e ao choque térmico) e, conseqüentemente, com melhor desempenho que as composições com CAC.

3.4 Distribuição Granulométrica

A granulometria do sistema consiste na análise das diferentes dimensões das partículas que o compõe. A distribuição granulométrica do material refratário além de possuir influência direta em sua reologia tem efeito em sua porosidade e, conseqüentemente, sobre a sua resistência mecânica. Dependendo da aplicação pode ser desejável que o material seja mais ou menos denso. Por exemplo, em revestimentos isolantes, empacotamentos de baixa densidade são mais interessantes (OLIVEIRA, *et al*, 2000).

Além da distribuição granulométrica, os principais fatores que afetam o empacotamento das partículas são (OLIVEIRA, *et al*, 2000):

- Morfologia: quanto mais distante da forma esférica forem as partículas menor será a densidade de empacotamento do sistema. Dependendo da irregularidade no formato

das partículas pode-se produzir sistemas que nunca atingirão o nível máximo de empacotamento;

- Porosidade: partículas densas são capazes de promover empacotamento de máxima densidade. A porosidade aberta em partículas não é desejada uma vez que estas além de apresentarem formato irregular demandam maior teor de líquido durante a etapa de mistura, prejudicando assim o empacotamento do sistema;
- Densidade: caso as densidades das partículas que compõem o sistema sejam muito diferentes entre si, corre-se o risco de haver segregação o que gera gradiente de densidade ao longo da peça o que pode prejudicar seu desempenho em campo;
- Técnica de compactação: o empacotamento é otimizado quando as partículas menores ocupam os espaços vazios entre as maiores. Neste contexto, as técnicas de compactação são de grande importância. A prensagem isostática, por exemplo, tende a obter produtos com empacotamentos muito eficientes uma vez que o esforço de compactação se dá em todas as direções.

De maneira geral, granulometrias mais densas e de menor porosidade podem ser obtida se os vazios entre as partículas forem preenchidos por partículas ainda menores e assim sucessivamente. Portanto, é necessário compreender que a sequência de preenchimento dos vazios tem grande influência sobre a densidade de empacotamento do sistema, com esta finalidade foram desenvolvidos os modelos de empacotamento de partículas que serão abordados a seguir (MCGEARY *apud* OLIVEIRA, *et al*, 2000).

3.4.1 Modelos de empacotamento de partículas

Os estudos do empacotamento de partículas possuem basicamente duas abordagens (OLIVEIRA, *et al*, 2000):

- Discreta: considera as partículas individualmente (Modelo de Furnas, Hugill e Westman)
- Contínua: considera as partículas como distribuições contínuas (Modelo de Andreassen e Alfred)

Dentre os modelos citados acima o mais utilizados é o modelo de Andreassen. De acordo com esse modelo em um sistema real todos os tamanhos de partícula podem estar presentes o que fundamenta sua abordagem contínua para o empacotamento das partículas. O empacotamento ideal seria aquele que respeitasse a chamada “*imagem da granulação*” que consiste basicamente em condição de similaridade em torno de duas partículas de tamanhos completamente distintos e esta condição deve se repetir para todos os demais tamanhos de partículas. Tem-se, portanto a relação de distribuição de tamanho de partículas segundo o modelo de Andreassen (Equação 1). Exemplos de curvas de distribuição granulométrica segundo este modelo são apresentados na Figura 5 (OLIVEIRA, *et al*, 2000):

$$CPFT = \frac{Dp^q}{Dl} \times 100 \quad (1)$$

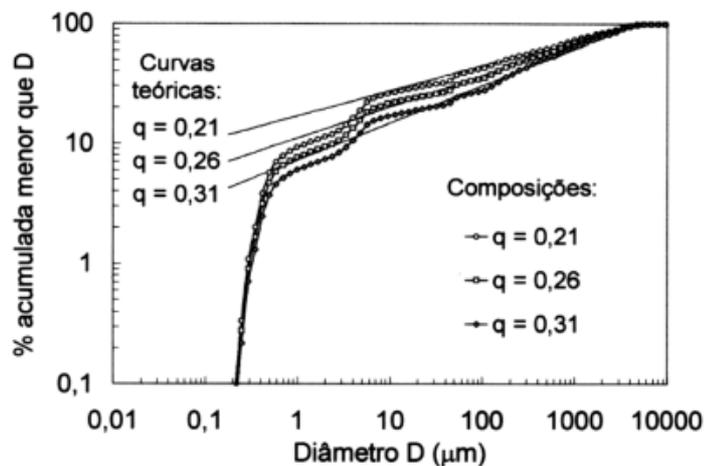
CPFT = percentual volumétrico de partículas menores que o diâmetro Dp

Dp = diâmetro da partícula

Dl = diâmetro da maior partícula

q = coeficiente de Andreassen

Figura 5 - Curvas de distribuição granulométrica seguindo o modelo de Andreassen com diferentes valores para o coeficiente q.



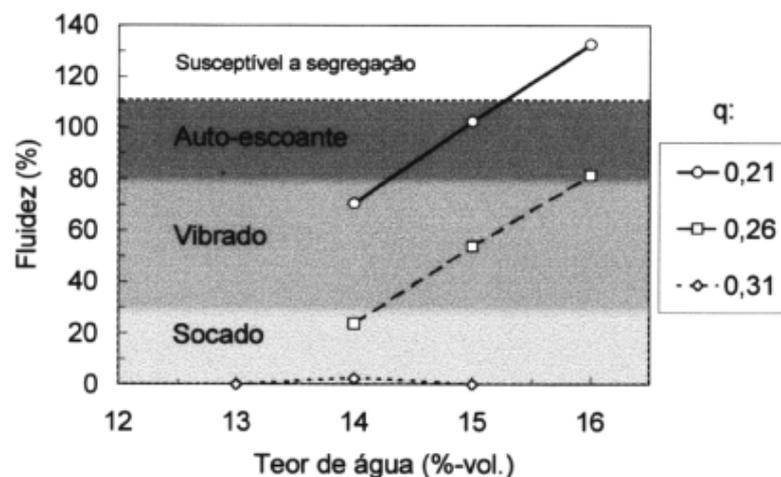
FONTE: STUART, *et al*, 2001.

A maior resistência mecânica possível é obtida quando a densidade de empacotamento é máxima e a porosidade mínima. Através de modelagens computacionais tem-se que o coeficiente $q = 0,37$ promove o sistema de empacotamento máximo de partículas, porém para que o sistema possua capacidade de escoamento é desejável que o coeficiente seja menor que $0,30$ (CASTRO; PANDOLFELLI, 2009).

3.5. Concretos Refratários Multifuncionais

A indústria, principalmente a siderúrgica, tem solicitado o desenvolvimento de refratários com aplicação versátil. Neste contexto surgem os chamados concretos multifuncionais os quais são desenvolvidos para serem aplicados através de diferentes técnicas apenas alterando o teor de água no sistema. Concretos desenvolvidos através de curvas de distribuição de tamanho de partículas baseadas no modelo de Andreassen com coeficiente $q = 0,26$ apresentaram comportamento multifuncional (Figura 6), uma vez que o seu comportamento reológico é típico de concretos socados, vibrados e auto-escoantes (STUDART, *et al*, 2001).

Figura 6 - Variação da fluência livre de concretos com diferentes coeficientes q .



FONTE: STUDART, *et al*, 2001.

Studart *et al* (2001) comprovaram que os concretos multifuncionais, desenvolvidos através de curvas de distribuição de tamanho de partículas baseadas no modelo de Andreassen com coeficiente $q = 0,26$, apresentam maior facilidade de mistura, características que os habilita a serem aplicados por bombeamento, além de exibirem desempenho a quente semelhante as demais composições que foram desenvolvidas a partir de outros coeficientes de Andreassen.

3.6 Indústria Cimenteira no Brasil

Atualmente, o Brasil é o 6º maior produtor e o 4º maior consumidor de cimento mundial. A indústria de cimento no Brasil vem seguindo as tendências do mercado internacional. O crescimento do setor não foi muito expressivo embora o consumo de cimento no país tenha apresentado aumento de 6,7% em relação ao ano de 2011 o que resultou no consumo per capita de 353 kg/habitante/ano. O país conta com 85 fábricas produtoras de cimento sendo que 45% se encontram na região sudeste, esta região é também a maior consumidora de cimento do país com 31.438 mil toneladas em 2012 (RELATÓRIO..., 2012).

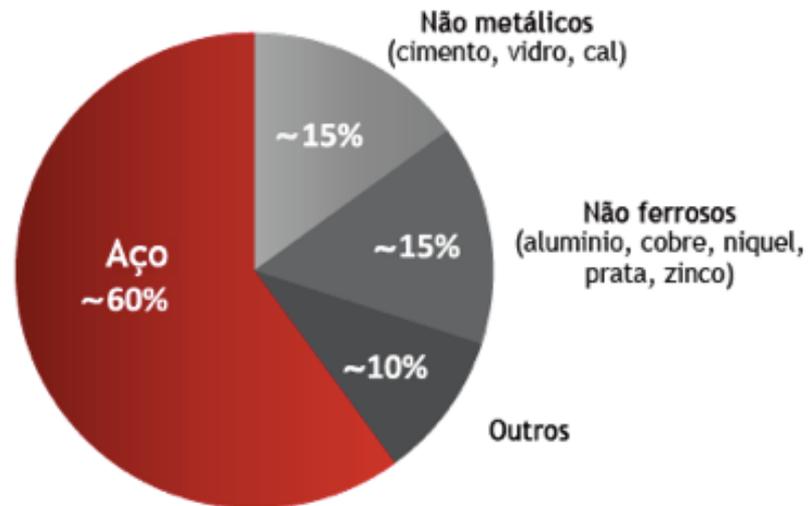
A emissão de CO₂ é intrínseca ao processo produtivo do cimento, cerca de 5% da emissão de CO₂ do mundo provém dessa indústria. Diversas medidas vêm sendo tomadas para reduzir o impacto desse setor no meio ambiente e nas mudanças climáticas. Embora o processo produtivo brasileiro seja um dos mais eficazes do mundo quanto ao controle da emissão de CO₂, o país se posicionou estabelecendo a meta de redução de 36-39% das emissões totais até 2020. O principal potencial de redução de CO₂ do país em 2006 foi através do uso de combustíveis alternativos no processo como o reprocessamento de diversos tipos de resíduos e/ou através do uso de biomassa (RELATÓRIO..., 2012).

3.7 Consumo de Refratários

Como é possível observar pela Figura 7, o consumo mundial de refratários se concentra predominantemente na indústria siderúrgica. A indústria cimenteira é responsável por menos de 15% do consumo dos refratários. Trata-se de um segmento que não demanda trocas de refratários tão frequentes como acontece na siderurgia. O segmento aproveita o

período de chuva no hemisfério sul e o inverno no hemisfério norte para fazer paradas para trocas e manutenções em seus fornos e equipamentos, caracterizando um setor sazonal de consumo de refratários (SOLUÇÕES..., 2015).

Figura 7 - Consumo mundial de refratários por setor da indústria.



FONTE: SOLUÇÕES..., 2015.

3.7.1 Aplicações

As principais aplicações de concretos refratários realizadas na indústria cimenteira são no revestimento de maçaricos (*burner pipe*), *nozzle ring* do forno rotativo, calcinador, ciclones e resfriador (SÖDJE, *et al*, 2011, THE KEYS..., 2013).

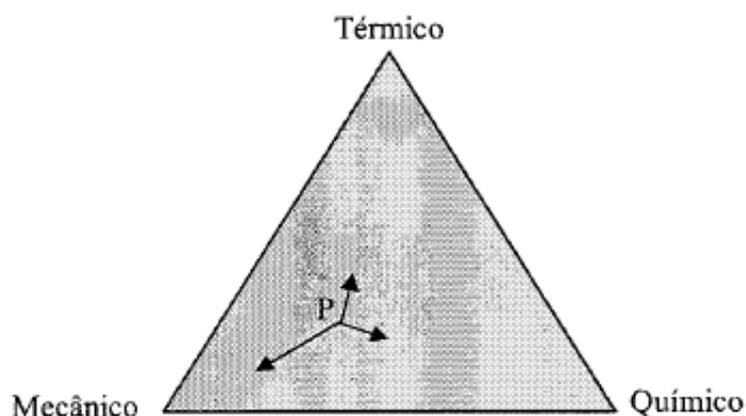
3.8 Tipos de Solicitações dos Materiais Refratários

Diversos mecanismos de desgaste podem estar presentes durante as condições operacionais dos materiais refratários. Fatores intrínsecos dos próprios materiais empregados, condições de processo, montagem, projeto e tempo de operação tornam-se extremamente relevantes para a desempenho do refratário.

É raro encontrar situações em que apenas um mecanismo de desgaste atue, portanto é sempre importante considerar o conjunto de condições que possam afetar o material. As principais solicitações do refratário são (Figura 8) (DUARTE, 2000):

- Químicas: ataque químico por álcalis e escória;
- Mecânicas: impacto, abrasão e sobrecarga mecânica;
- Térmicas: choque térmico e sobrecargas térmicas;

Figura 8 - Divisão macro das solicitações que os materiais refratários podem estar sujeitos. O ponto P indica a proporção percentual da influência de cada mecanismo, onde cada vértice tem peso 100 para o cada mecanismo isoladamente.



FONTE: DUARTE, 2000.

3.8.1 Ataque por álcalis

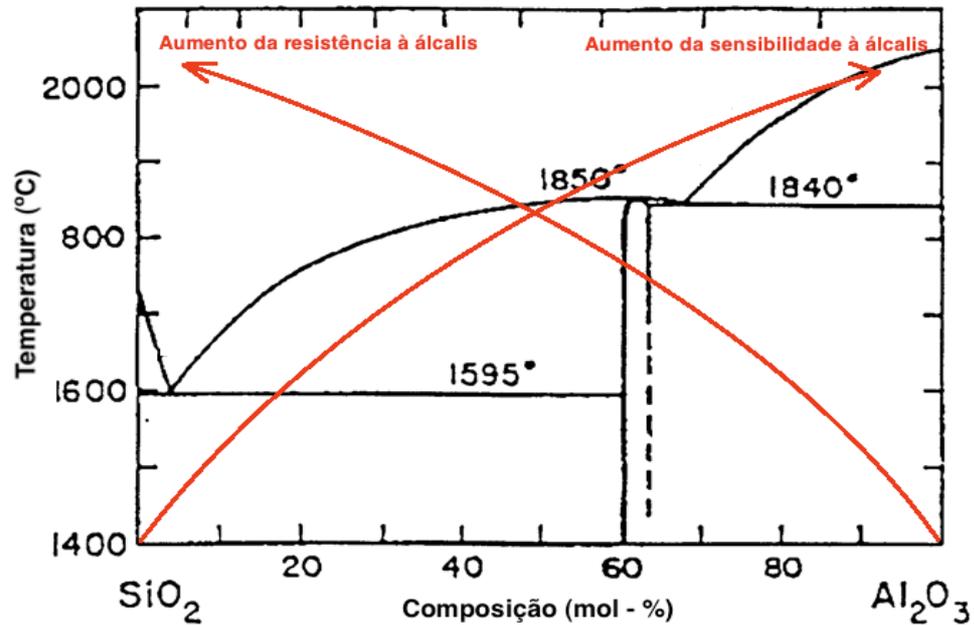
Segundo Södje *et al* (2013) devido ao uso de combustíveis alternativos e diferentes matérias-primas as solicitações dos materiais refratários em fornos de cimento vem se modificando. A infiltração de álcalis, cloretos e compostos de enxofre nos materiais refratários silico-aluminosos desencadeia uma série de fenômenos que levam ao desgaste dos mesmos.

A partir de temperaturas entre 600 e 700°C é possível observar mudanças na textura devido ao processo de deposição destes compostos nos poros próximos à superfície do material. Em temperaturas na faixa de 950 a 1000°C os danos são mais severos devido a reação dos álcalis com a matriz do refratário levando a formação de feldspatos, feldspatóides (leucita, kaliofilita, kalsilita, nefelina) e alumina-β. Os produtos da reação dependem do teor de alumina, e, comumente, quanto maior este teor mais intensas são as reações com álcalis. Devido a formação dessas novas fases podem ocorrer expansões de até 30% no volume, as quais geram tensões na estrutura que podem provocar trincas, fragmentação e falhas catastróficas no revestimento e até mesmo na carcaça metálica do equipamento. Este mecanismo recebe o nome de *alkali spalling effect*. (SÖDJE, *et al*, 2013; DIETRICH, *et al*, 1987).

As principais soluções para reduzir os danos causados pelo ataque por álcalis na estrutura dos materiais são (SÖDJE, *et al*, 2013):

- Manutenção das juntas de expansão: deve-se atentar para a limpeza das juntas de expansão que devem ter seu estado original restaurado em caso de entupimento através de operações de corte. A observação das juntas também auxilia no monitoramento da atual situação e progresso da expansão não-reversível do revestimento causada pelo ataque por álcalis.
- Uso de materiais refratários com razão alumina/sílica inferior a 0,5: materiais refratários ricos em sílica, reagem com os álcalis formando uma camada protetora vítrea extremamente viscosa. Esta camada que pode ter entre 100 a 500 μm promove proteção permanente ao material uma vez que impede o progresso da infiltração de álcalis na estrutura do refratário. Como indicado na Figura 9 o aumento do teor de sílica promove aumento da resistência a álcalis. Contudo, estes produtos possuem temperatura máxima de uso limitada a 1350°C sendo mais indicados para aplicações na faixa de 1000°C uma vez que a sílica reduz a refratariedade do sistema.

Figura 9 - Influência da composição química na susceptibilidade ao ataque por álcalis.



FONTE: SÖDJE, *et al*, 2013; (edição do próprio autor).

3.8.2 Abrasão

O atrito de cargas sólidas, projeção de pós abrasivos ou gases a altas velocidades são capazes de gerar a abrasão no material refratário. A resistência a abrasão está intimamente ligada a resistência mecânica (DUARTE, 2000). Segundo Santos *et al* (2011) em concretos refratários a matriz desempenha papel fundamental na resistência a abrasão uma vez que a mesma é responsável por manter os agregados unidos, observa-se que quando ela é erodida os agregados se soltam da superfície do refratário.

A utilização da sílica coloidal como ligante promove a formação de um sistema de elevada sinterabilidade devido a alta reatividade de suas nanopartículas. Ao considerar que este efeito é capaz de aumentar a força de ligação entre as partículas da matriz do concreto refratário, Santos *et al* (2011) concluíram que concretos ligados por sílica coloidal apresentam propriedades extremamente promissoras para aplicações que exigem resistência à abrasão.

3.8.3 Choque térmico

Quando o material refratário é submetido a um gradiente de temperatura ou choque térmico pode-se gerar termoclase que consiste na perda de fragmentos do material através da propagação de trincas em sua estrutura. Quando as tensões de tração e compressão geradas pelo choque térmico atingem o limite de resistência do material pode ocorrer fratura ou nucleação de trincas. Como materiais refratários resistem menos a esforços de tração que de compressão eles tendem a possuir menor resistência a termoclase durante o processo de aquecimento, uma vez que tensões de tração são geradas no interior da peça nesta condição (DUARTE, 2000). A resistência ao choque térmico é inversamente proporcional ao quadrado da resistência mecânica do material e sua capacidade de transferir calor ao ambiente (difusividade) e tanto maior quanto menor for seu módulo de elasticidade, menor o seu coeficiente de expansão térmica e menor seu módulo de Biot (índice que prevê a influência da geometria da peça na resistência ao choque térmica) (DUARTE, 2000).

Segundo Banerjee (1998) concretos com sílica coloidal tendem a gerar estruturas com melhores propriedades de resistência ao choque térmico. Isto se deve principalmente a reação de mulitização que ocorre com as partículas de alumina presentes na matriz. A mulita é considerada uma fase refratária com elevado desempenho a quente (MAGLIANO, 2009).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Formulações

A principal diferença entre as duas composições elaboradas neste estudo foram os ligantes utilizados: o concreto CAC utiliza cimento de aluminato de cálcio e o concreto SC sílica coloidal. As formulações foram elaboradas com o objetivo de obter um teor de agregados próximos a 65%. O coeficiente de Andreassen $q=0,26$ foi utilizado para se obter a distribuição granulométrica de concreto multifuncional. A Tabela 1 mostra as matérias-primas utilizadas no estudo que foram gentilmente cedidas pela Magnesita Refratários S/A.

Tabela 1 - Matérias-primas utilizadas no trabalho.

Matéria-prima	Especificações	Fornecedor
Chamote Mulil Aditivado e Chamote Rosa	8,00/4,75 mm, 4,75/2,36 mm, 2,36/600 μm , <600 μm , <212 μm	Magnesita
Carbeto de Silício	2,36/425 μm , <180 μm	Casil
Alumina Calcinada	CT-9-FG	Alcoa
Areia de Sílica	< 160 μm	Mineração Santo Antônio
Microsílica	< 45 μm	Elkem
Cimento de Aluminato de Cálcio	Secar-71	Lafarge
Sílica Coloidal	-	NALCO

4.2 Processamento do Concreto

Os aditivos dispersantes foram adicionados previamente aos concretos ainda secos e sua quantidade e tipo variou para cada sistema estudado.

Os concretos foram processados na bateadeira Irmãos Amádio LTDA. Modelo 1102 capacidade de 50 litros. O primeiro momento da mistura foi uma etapa de homogeneização da massa seca do concreto. A Tabela 2 resume as etapas de mistura que foram seguidas para que fosse possível avaliar o comportamento multifuncional das formulações. A quantidade de água ou sílica coloidal necessária para se obter cada comportamento foi determinada no momento da mistura observando o aspecto reológico do concreto.

O mesmo teor de água foi utilizado para se obter o comportamento de fluência livre e em seguida os corpos de prova foram moldados. Assim, é possível garantir que em ambos os concretos havia o mesmo teor de água inicial permitindo isolar ainda mais o efeito dos

ligantes em suas propriedades.

Os corpos de prova foram moldados por vertimento e acomodação manual em formas com dimensões específicas para a realização de cada ensaio.

Tabela 2 - Etapas de mistura.

Etapa	Comportamento Reológico
Primeira	Socado
Segunda	Vibrado
Terceira	Fluência-Livre

4.3 Fluides da Mistura

Ao final de cada etapa de mistura foi realizada uma análise de fluides para avaliar a capacidade de escoamento do material. Utilizou-se um molde no formato de tronco de cone (diâmetro superior igual a 70 mm, diâmetro inferior igual a 100 mm e altura de 60 mm). Após o preenchimento com o concreto o molde foi cuidadosamente retirado e a massa pôde escoar livremente sobre o suporte. Calculou-se a fluides através da medição do diâmetro do círculo formado pelo concreto após a retirada do molde através da Equação 2 (norma ASTM C-860) (MAGLIANO, 2009).

$$\text{Fluides (\%)} = D - 100 \quad (2)$$

Para melhor avaliar a capacidade dos concretos de fluir sobre vibração utilizou-se o mesmo procedimento anterior, porém ao invés de permitir que o material flua livremente aplica-se 15 batidas no suporte e em seguida mediu-se o diâmetro formado pelo concreto. A fluides vibrada também foi calculada através da Equação 2.

4.4 Cura das composições

Os concretos utilizando CAC e SC como ligante foram curadas ao ar durante 5 dias e em seguida colocadas em estufa a 110°C por 24 horas, para realizar a etapa de secagem dos concretos.

4.5 Resistência à Flexão a Temperatura Ambiente

O teste de resistência à flexão a temperatura ambiente foi empregado a fim de se avaliar a resistência mecânica dos concretos. O ensaio foi realizado após os corpos de prova serem submetidos a 110°C, 815°C, 1200°C e 1400°C. Foi empregado o teste de flexão de 3 pontos em uma máquina KRATOS modelo KE3000MP com capacidade de 3000 kgf em barras de 160 x 40 x 40 mm. A tensão de ruptura foi calculada através da Equação 3.

$$\sigma \text{ (Mpa)} = \frac{3}{2} * \frac{P_{\text{máx}} \cdot L}{b \cdot h^2} \quad (3)$$

Onde:

$P_{\text{máx}}$ = força de ruptura (N)

L = distância entre os apoios (m)

b = largura do corpo de prova (m)

h = altura do corpo de prova (m)

4.6 Módulo de Ruptura a Quente

O ensaio foi realizado após a cura das amostras em uma máquina de flexão a três pontos a quente KRATOS modelo K501 capacidade 500 kgf. A diferença da análise de RFTA

é justamente a temperatura em que a amostra é ensaiada. Os corpos de prova (160 x 40 x 40 mm) permaneceram a 1400°C durante 3h e em seguida realizou-se o ensaio. O cálculo do módulo de ruptura foi feito através da Equação 3.

4.7 Porosidade Aparente

A análise de porosidade aparente foi realizada após as amostras serem submetidas a 110°C, 815°C, 1200°C e 1400°C. As amostras utilizadas foram os corpos de prova após o ensaio de flexão (RFTA), pois a superfície fraturada facilita a entrada de água nos poros (MAGLIANO, 2009). O método empregado foi o de Arquimedes em água (NBR6220). O cálculo dessas propriedades foi realizado utilizando a Equação 4.

$$PA (\%) = \frac{Pu - Ps}{Pu - Pi} \quad (4)$$

Onde:

PA = porosidade aparente

Pu = peso úmido (g)

Pi = peso imerso (g)

Ps = peso seco (g)

4.8 Resistência à Abrasão

O teste de resistência à abrasão seguiu a norma NBR 13186: 1994. O ensaio consiste em submeter corpos de prova (115 x 115 x 25 mm) pré-queimadas à 815°C, 1200°C e 1400°C ao impacto constante de forte fluxo na face de maior dimensão do corpo de prova, a 90° em relação ao corpo de prova, de partículas de carbetto de silício. Um erosímetro para refratários

da Figura 10 foi utilizado. Este equipamento consiste basicamente de uma câmara de metal com um porta amostras no seu interior, regulador de pressão e um ejetor de material erosivo. Para ambos os concretos foram utilizados os mesmos parâmetros de ensaio.

Figura 10 - Erosímetro para refratários.



A perda volumétrica de material por abrasão é calculada através da seguinte equação:

$$\Delta V \text{ (cm}^3\text{)} = \frac{M_i - M_f}{DMA} \quad (5)$$

Onde:

ΔV = perda volumétrica de material após o ensaio

M_i = massa do corpo de prova antes do ensaio (g)

M_f = massa do corpo de prova após o ensaio (g)

DMA = densidade aparente do corpo de prova (g/cm³)

4.9 Resistência ao Choque Térmico

Foram utilizados corpos de prova (160 x 40 x 40 mm) após cura os quais foram submetidos a 5 ciclos de choque térmico. As amostras foram aquecidas no forno da Figura 11 a 1200°C durante 30 minutos sendo em seguida colocadas em uma placa refrigerada sob um fluxo de ar constante por mais 30 minutos completando-se assim o primeiro ciclo.

Figura 11 - Forno utilizado para o teste de resistência a choque térmico.



Mediu-se o dano sofrido na estrutura do concreto através da perda de módulo elástico do mesmo em função dos ciclos de choque térmico. Foram feitas medições antes do primeiro ciclo, após o primeiro, segundo, terceiro e quinto ciclo. Para a medição do módulo elástico foi empregado o método de ressonância de barras no equipamento da Figura 12 da marca James Instruments Inc.

Figura 12 - Equipamento de ultrassom.



4.10 Resistência ao Ataque por Álcalis

O teste de resistência ao ataque por álcalis é um teste qualitativo que visa observar o dano estrutural que a exposição aos álcalis pode gerar nos materiais refratários.

Corpos de prova cilíndricos pré queimados a 1200°C/5h ($\varnothing = 65\text{mm}$ e $H = 65\text{mm}$) com um cadinho ($\varnothing = 25\text{mm}$ e $h = 25\text{mm}$) de cada composição foram submetidos a 5 ciclos de ataque por álcalis. Os cadinhos foram preenchidos com 20g de sulfato de potássio (fonte de álcalis) a uma temperatura de 1300°C por 5 horas completando-se um ciclo. Para iniciar um novo ciclo os cadinhos foram preenchidos novamente com sulfato de potássio. Ao final de cada ciclo os danos causados aos corpos de prova foram avaliados visualmente e classificados de acordo com os critérios da tabela a seguir.

Tabela 3 - Graus de dano ao corpo de prova após um ciclo de ataque por álcalis.

Grau 1	Corpo de prova inalterado
Grau 2	Levemente trincado (trincas menores que 1 mm)
Grau 3	Trincado (trincas entre 1 e 2 mm)
Grau 4	Severamente trincado (trincas maiores que 2 mm)
Grau 5	Desintegrado (quebradiço, sem integridade física)

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Fluidiez

Uma sutil diferença nos teores de água para se obter os diferentes comportamentos reológicos já era esperada devido às particularidades de cada sistema.

Nas Figuras 13 e 14 é possível perceber que ambos os sistemas apresentam uma massa de aspecto visual e fluência muito semelhante independentemente do sistema ligante utilizado.

Figura 13 – Comportamento reológico do sistema CAC: a) Socado: 5,7%- peso de água; b) Vibrado: 5,8%- peso de água; c) Fluência Livre: 6,3%- peso de água.



(a)

(b)

(c)

Figura 14 – Comportamento reológico do sistema SC: a) Socado: 4,9%- peso de água; b) Vibrado: 5,5%- peso de água; c) Fluência Livre: 6,3%- peso de água.



(a)

(b)

(c)

A análise de fluidez após 15 batidas (Figuras 15 e 16) permitiu confirmar a capacidade dos concretos de fluir sob a ação de vibração em ambos os sistemas.

Figura 15 – Fluência após 15 batidas do sistema CAC: 51%

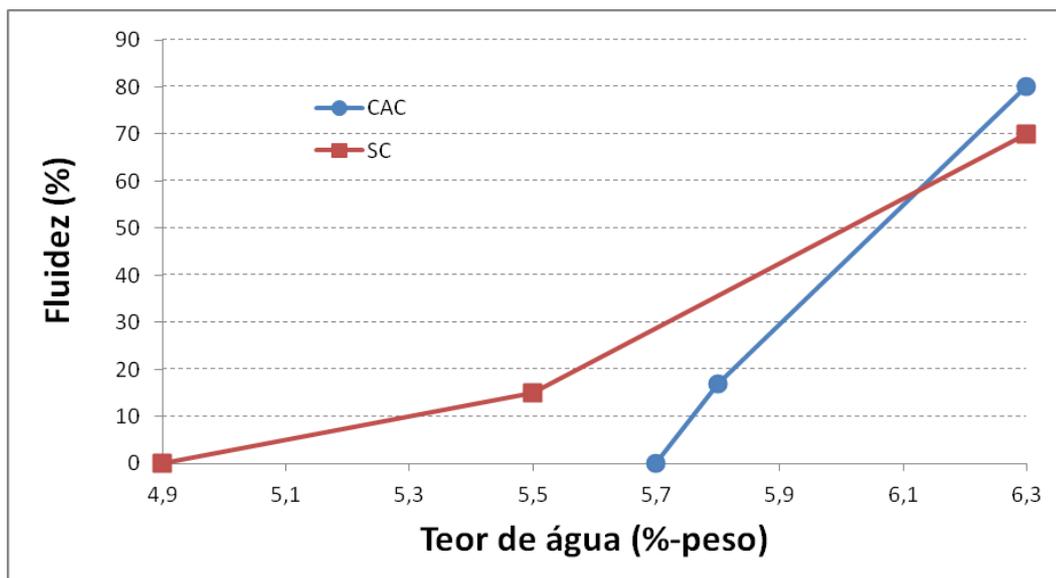


Figura 16 – Fluência após 15 batidas do sistema SC: 44%



Na Figura 17 (construída com base na Figura 6) pode-se verificar que os concretos obtidos possuem um comportamento reológico semelhante ao sistema $q = 0,26$, considerado por Studart *et al* (2001) como multifuncional, uma vez que possuem comportamento reológico típico de concretos socados, vibrados e auto-escoantes, apenas alterando-se o teor de água adicionado.

Figura 17 – Fluidez dos concretos em função do teor de água adicionado



5.2 Resistência Mecânica e Porosidade Aparente

Após cura ao ar/120h e secagem a 110°C/24h, como ambos os sistemas possuem a mesma granulometria e o mesmo teor de água (% em peso), seria esperado valores de porosidade aparente semelhantes. Porém, como pode-se observar no gráfico da Figuras 18, a porosidade aparente obtidas após secagem para o sistema SC (12,7%) e CAC (9,4%) foram diferentes. Segundo Ismael (2006), as nanopartículas de sílica coloidal apresentam comportamento semelhante ao de fase líquida, sendo responsáveis por aumentar o distanciamento das partículas da matriz, o que consequentemente elevar a porosidade aparente.

Os valores da resistência mecânica determinados para os sistemas SC e CAC foram, respectivamente, 5,4MPa e 12,1MPa. Os estudos realizados por Banerjee (1998) corroboram estes resultados, uma vez que o autor mostrou que concretos que utilizam CAC como ligante desenvolvem elevada resistência mecânica a verde.

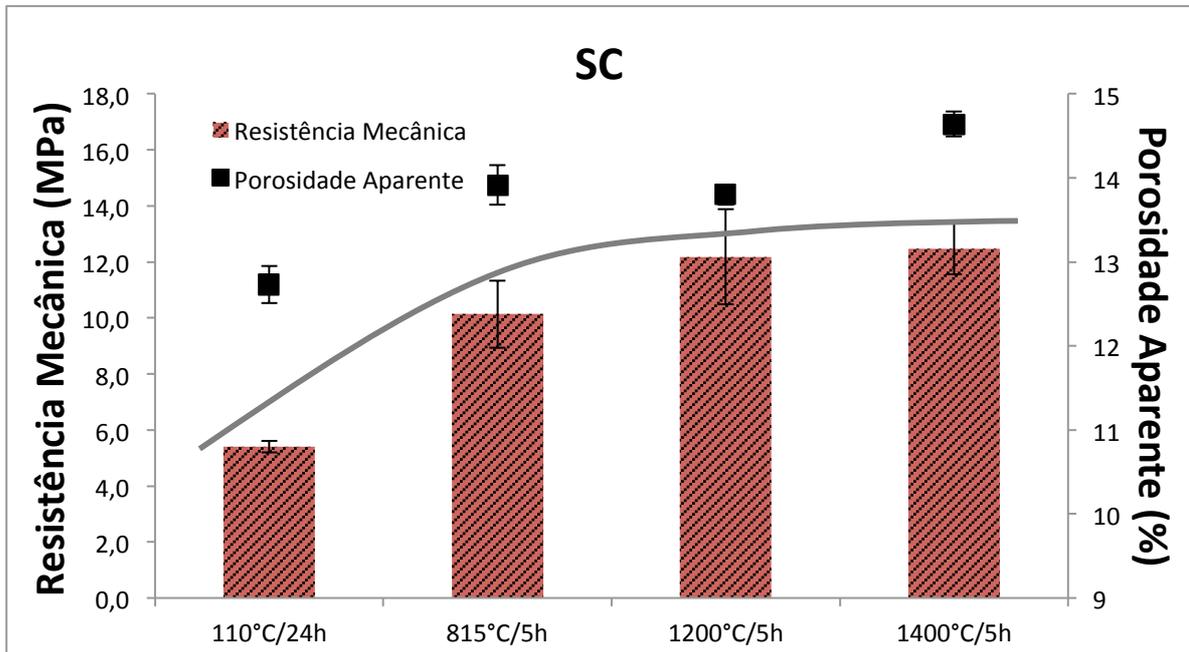
Após tratamento térmico a 815°C e 1200°C ambos os sistemas apresentaram valores de resistência mecânica muito semelhantes (Figura 18), porém após 1400°C o concreto CAC se mostrou superior ao SC com 15,6MPa contra 12,5MPa. Isto pode ser explicado por sua menor porosidade aparente a esta temperatura (CAC: 12,9% e SC: 14,6%), devido a presença de CaO há a formação de fases de baixo ponto de fusão aumentando o

fenômeno de sinterização via fase líquida e preenchimento dos poros da estrutura que após o resfriamento do material refratário promovem densificação (GEROTTO, *et al*, 2000).

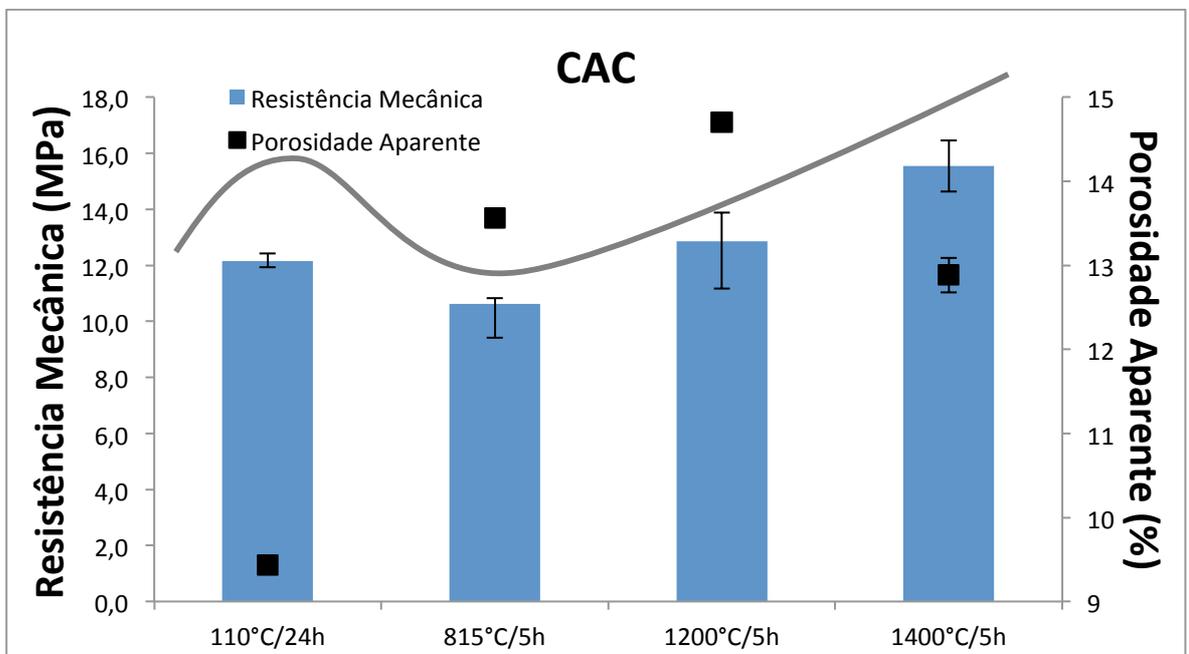
Concretos com CAC apresentam perda de resistência mecânica devido à desidratação das fases hidráulicas (que ocorre geralmente entre 200°C e 600°C) que somente é recuperada após a sinterização, assim, gera-se ampla faixa de temperatura onde o concreto se encontra fragilizado (MAGLIANO,2009). Isto pode ser observado na Figura 18 (b) onde o concreto CAC entre as temperaturas de 110°C e 815°C apresenta aumento de 44% em sua porosidade aparente. Isto reflete em sua resistência mecânica, a qual passa de 12,1MPa após cura para 10,6MPa após 815°C e que somente volta a aumentar após 1200°C (12,9 MPa).

No concreto SC, como pode-se observar na Figura 18 (a), há apenas um aumento significativo de porosidade aparente após 110°C/24h devido à eliminação de água livre no sistema. Logo, após 815°C, sua resistência mecânica apenas aumenta em função da temperatura (diferentemente do observado para o concreto CAC), uma vez que sua porosidade não apresenta alterações significativas e inicia-se o fenômeno de sinterização e formação de *mullita in situ* (ISMAEL, 2006).

Figura 18 – Resistência mecânica e porosidade aparente do sistema SC (a) e CAC (b) após o tratamento térmico nas seguintes temperaturas: 110°C, 815°C, 1200°C e 1400°C



(a)

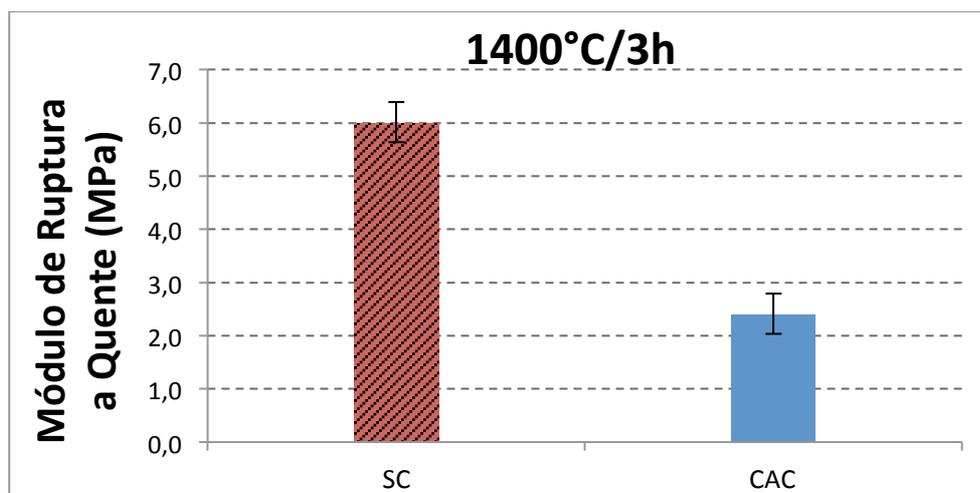


(b)

5.3 Módulo de Ruptura a Quente

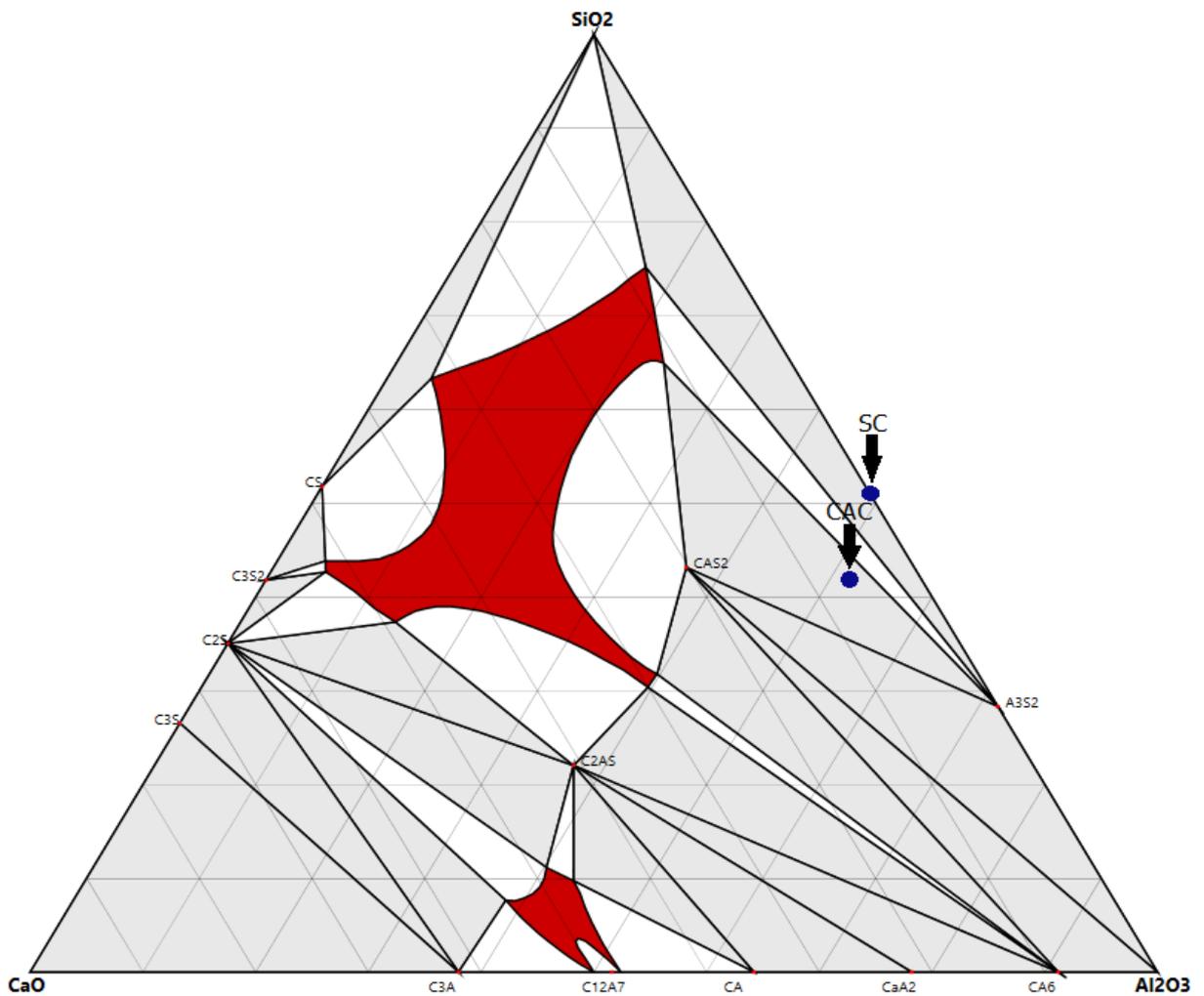
A Figura 19 mostra o módulo de ruptura a quente para os sistemas SC e CAC a 1400°C, pode-se observar que a 1400°C o concreto com SC possui resistência à flexão muito superior que o com CAC. Isto pode ser explicado devido à menor refratariedade do sistema CAC causada pela introdução de CaO na matriz do concreto, a qual em sistemas sílico-aluminosos gera a formação de fases de baixo ponto de fusão tais como anortita ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) e guelenita ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) (GEROTTO, *et al*, 2000). Os concretos ligados a SC não possuem CaO e além de apresentarem formação de mulita *in situ* (fase de excelentes propriedades a quente) (ISMAEL, 2006).

Figura 19 – Módulo de ruptura a quente dos sistemas SC e CAC



Analisando o diagrama de fases (Figura 20) pode-se observar que as fases predominantes da matriz do concreto SC são mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) e sílica (SiO_2). Já as do concreto CAC são mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) e anortita ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). O diagrama também mostra que o concreto CAC apresenta 32,72% de fase líquida a 1400°C, já o concreto SC possui apenas 1,29% de fase líquida a esta temperatura. A presença de fase líquida afeta a refratariedade do sistema CAC, o que em elevadas temperaturas leva à diminuição de sua resistência mecânica.

Figura 20 – Diagrama ternário Al_2O_3 - CaO - SiO_2 aplicado à matriz dos sistemas CAC e SC a 1400°C



SC

CAC

Composição da Matriz

Al ₂ O ₃ : 49,00 %	Al ₂ O ₃ : 52,00 %
SiO ₂ : 51,00 %	SiO ₂ : 42,00 %
CaO : 0,00 %	CaO : 6,00 %

Composição das Fases

SiO ₂ : 30,79 %	Líquido : 32,72 %
Líquido : 1,29 %	Anortita : 11,36 %
Multa : 67,91 %	Multa : 55,91 %

FONTE: Software Phase Diagram (Magnesita).

5.4 Resistência à Abrasão

Observa-se na Figura 22 em conjunto com os dados do gráfico da Figura 21 que os concretos SC e CAC possuem resistência à abrasão semelhantes após os tratamentos térmicos a 815°C, 1200°C e 1400°C. Isto pode ser explicado por seus valores semelhantes de resistência mecânica após estas temperaturas de queima (Figura 18), uma vez que a resistência à abrasão apresenta relação direta com a resistência mecânica do material refratário (WIEDERHORN *apud* GONÇALVES; PANDOLFELLI,2011).

Como ambos os concretos aumentam sua resistência mecânica em função da temperatura, é possível observar (Figura 21) que há também aumento na resistência à abrasão: o concreto SC reduz seu desgaste por abrasão de 7cm³ após queima a 815°C para 5,4cm³ após 1200°C seguido de 5,1cm³ após 1400°C; O mesmo é observado para o concreto CAC que reduz seu desgaste por abrasão de 6,4cm³ após queima a 815°C para 5,0cm³ após 1200°C e em seguida para 4,9cm³ após 1400°C.

Figura 21 – Desgaste por abrasão dos sistemas SC e CAC a 1400°C após tratamento térmico nas seguintes temperaturas: 815°C, 1200°C e 1400°C

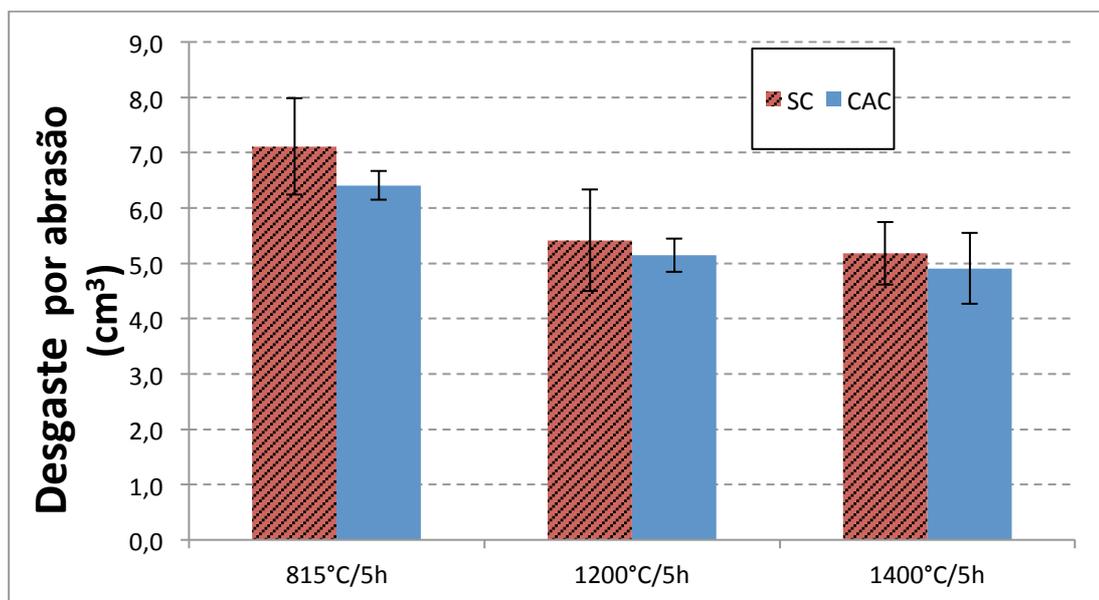


Figura 22 – Corpos de prova pré-queimados a diferentes temperaturas (a) 815°C/5h. (b) 1200°C/5h e (c) 1400°C/5h após ensaio de abrasão dos sistemas SC (à esquerda) e CAC(à direita)



(a)



(b)



(c)

5.5 Resistência ao Choque Térmico

No gráfico da Figura 23 é possível perceber que o sistema CAC possui módulo elástico inicial muito superior ao sistema SC. Segundo Duarte (2000), a resistência ao choque térmico é tanto maior quanto menor for seu módulo elástico uma vez que uma estrutura menos rígida é capaz de absorver melhor as tensões mecânicas geradas no material refratário devido ao gradiente de temperatura, não dissipando esta energia na forma de trincas.

Após o primeiro ciclo de choque térmico a perda de módulo elástico passa a ser praticamente linear, assim através da equação da reta é possível estimar o número de ciclos que o material pode suportar até que se atinja módulo elástico igual a zero. Através das equações da Figura 24 estimou-se que os concretos CAC e SC resistiriam a 10 e 19 ciclos de choque térmico respectivamente, confirmando a afirmação de Banerjee (1998) de que o sistema que utiliza sílica coloidal como ligante possui melhor resistência ao dano por choque térmico devido à formação de mulita *in situ*.

Na Figura 25, observa-se que o concreto CAC apresenta perda de 60% do seu módulo elástico logo no primeiro ciclo de choque térmico. Já o concreto SC apresenta uma queda gradual de módulo elástico e preserva, ao final do último ciclo de choque térmico, aproximadamente 20% a mais de módulo elástico que o concreto CAC.

Figura 23 – Módulo elástico dos concretos SC e CAC em função do número de ciclos de choque térmico

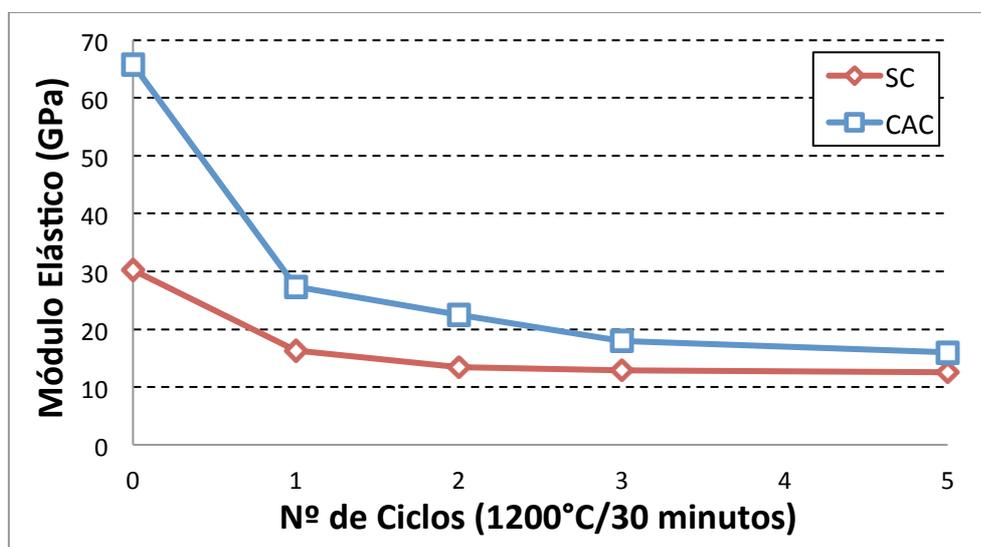


Figura 24 – Equações do comportamento de perda de módulo elástico

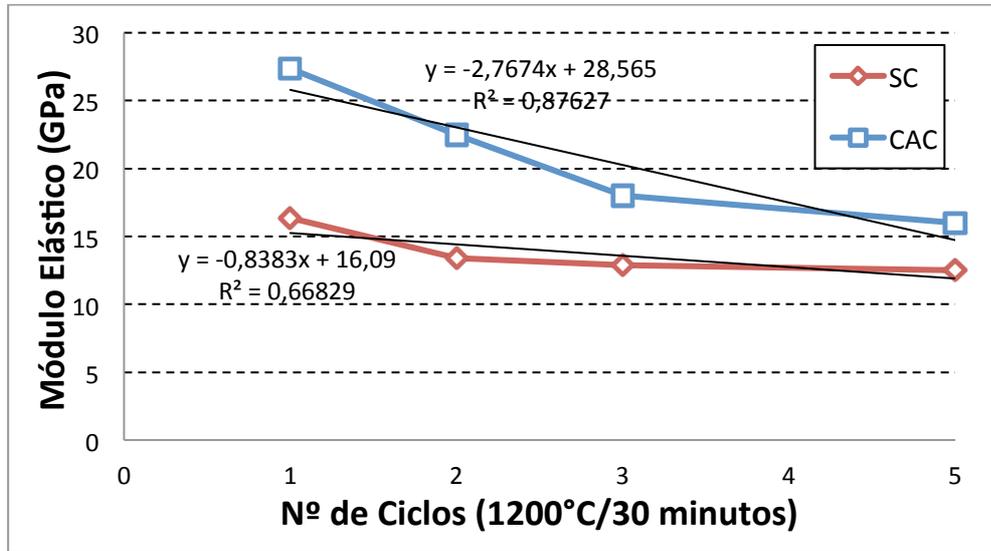
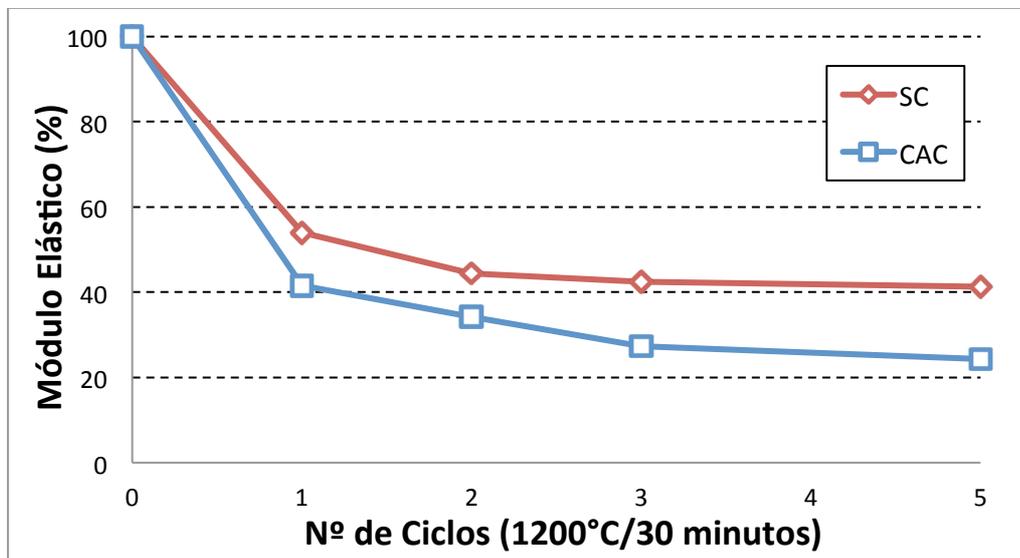


Figura 25 – Perda percentual do módulo elástico dos concretos SC e CAC em função do número de ciclos de choque térmico



5.6 Resistência ao Ataque por Álcalis

As Figuras 26 e 27 mostram os resultados do teste de resistência ao ataque por álcalis para os concretos CAC e SC. Pode-se observar que os corpos de prova não apresentam trincas após os cinco ciclos de ataque por álcalis. Assim,

concretos CAC e SC foram classificados como Grau 1 de acordo com a Tabela 3. Apesar de ambos os sistemas serem classificados com excelente resistência ao ataque por álcalis, ao cortar os corpos de prova longitudinalmente é possível perceber (Figura 28 (a)) que o concreto CAC possui mais manchas por toda sua estrutura que o concreto SC, estas são evidências visuais que indicam de maneira qualitativa a maior infiltração de álcalis em CAC.

Segundo Södje (2013), materiais refratários ricos em sílica como é o caso do concreto SC, reagem com os álcalis formando uma camada protetora vítrea extremamente viscosa, a qual é evidenciada na Figura 27 (b) e Figura 28 (b) pelo seu aspecto brilhante. Esta promove proteção permanente ao material uma vez que impede o progresso da infiltração de álcalis na estrutura do refratário.

Figura 26– Corpos de prova do sistema CAC antes (a) e após (b) teste de resistência ao ataque por álcalis



(a)

(b)

Figura 27 – Corpos de prova do sistema SC antes (a) e após (b) teste de resistência ao ataque por álcalis



(a)



(b)

Figura 28 – Superfície de corte dos corpos de prova dos concretos CAC (a) e SC (b) após teste de resistência ao ataque de álcalis



(a)



(b)

6. CONCLUSÕES

O concreto que utiliza sílica coloidal como ligante desenvolvido neste estudo apresenta grande potencial de substituição dos concretos refratários ligados a cimento de aluminato de cálcio na indústria cimenteira.

Ambos os concretos desenvolvidos podem ser considerados multifuncionais, uma vez que apresentam comportamento reológico típico de concretos socados, vibrados e auto-escoantes, apenas alterando-se o teor de água adicionado, tornando a aplicação em campo mais versátil.

Em relação à tecnologia tradicional, a nova tecnologia mostrou-se superior em resistência ao choque térmico (praticamente o dobro de ciclos de choque térmico até o módulo elástico igual a zero), resistência ao ataque por álcalis (menor evidência de infiltração de álcalis) e similar em resistência à abrasão. Estas três propriedades são consideradas de grande importância pelos refrataristas para os materiais refratários utilizados na indústria cimenteira.

Embora o concreto SC apresente menor resistência mecânica a verde em relação ao concreto CAC (5,4MPa e 12,1MPa respectivamente), em altas temperaturas (>815°C) esta diferença de resistência mecânica diminui a ponto de torná-los semelhantes. Destaca-se também o elevado módulo de ruptura (6MPa) a 1400°C em relação à tecnologia tradicional (2,3MPa), que é indicativo de maior multitzação na matriz e menor formação de fase líquida devido a ausência de CaO no sistema, levando a maior refratariedade e, conseqüentemente, melhores propriedades a quente.

De maneira geral, o concreto que utiliza a sílica coloidal como ligante apresenta propriedades adequadas à aplicação do material em campo em todos os parâmetros avaliados neste estudo. Logo, somada à versatilidade de aplicação conferida por sua granulometria multifuncional, esta nova tecnologia demonstra grande potencial para aplicações na indústria cimenteira.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BANERJEE, Subrata. **Monolithic Refractories – a comprehensive handbook**. Singapore: World Scientific/The American Ceramic Society, 1998. 311p.
2. BERNARDES, R. **Refratários e Isolantes**. Rio de Janeiro: Petróleo Brasileiro S.A.-PETROBRAS, 2005. 125p.
3. BUDNIKOV, P.P. **The Technology of Ceramics and Refractories**. Cambridge: The M.I.T. Press, 1964. 647p.
4. CASTRO, A. L.; PANDOLFELLI, V. C. Revisão: Conceitos de dispersão e empacotamento de partículas para a produção de concretos especiais aplicados na construção civil. **Cerâmica**, v.55, p. 18-32, 2009.
5. DIETRICH, P., *et al.* Investigations on the alkali resistance of structural refractories of the system SiO₂-Al₂O₃. In: Interceram, 1987, Aachen. **Proceedings ...** Aachen: Interceram, 1987, p.66-71.
6. DUARTE, A. Mecanismo de desgaste em refratários Curso de Refratários para Aciaria Elétrica. In: CONGRESSO ANUAL – ABM, 2000, Belo Horizonte. **Anais...** Belo Horizonte: ABM, 2000.
7. GEROTTO, M. V., PILEGGI, R. G., PANDOLFELLI, V. C. Resistência mecânica a quente de concretos refratários aluminosos zero-cimento auto-escoantes contendo adições de microssílica e microssílica coloidal. **Cerâmica**, Junho 2000, vol.46, no.298, p.91-96.
8. GONÇALVES, L. R. G, PANDOLFELLI, V. C. Avaliação de erosão a quente de concretos refratários para calcinadores de leito fluidizado. **Cerâmica**, v.57, p. 193-198, 2011.
9. HARPER, Charles. **Handbook of Ceramics, Glasses and Diamonds**. United States: McGraw-Hill, 2001. 929p.
10. ISMAEL, M. R. *et al.* Agentes ligantes para concretos refratários: sílica coloidal e alumina hidratável. **Cerâmica**, Junho 2007, vol.53, no.326, p.142-146.
11. ISMAEL, M. R. **Sílica Coloidal como agente ligante para concretos refratários**. 2006. 162f. Tese (Mestrado) – Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

12. LEVIN, Ernest; ROBBINS, Carl; MCMURDIE, Howard. **Phase Diagrams for Ceramists**. Columbus: The American Ceramic Society, 1964. 601 p. Vol 1.
13. MAGLIANO, M. V. M, PANDOLFELLI, V. C Características da sílica coloidal e seus efeitos em concretos refratários. **Cerâmica**, Junho 2010, vol.56, no.338, p.141-147.
14. MAGLIANO, M. V. M. **Sílica coloidal como agente ligante e fonte multizadora em concretos refratários**. 2009. 163f. Tese (Mestrado) – Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
15. MATHIEU, A., *et al.*, Ageing of aluminous cement in LCC – Technical Paper. In: UNITECR, 1995, Japão. **Anais...Japão**: UNITECR, 1995
16. MUNZ, Dietrich; FETT, Theo. **Ceramics – Mechanical Properties, Failure Behavior, Materials Selection**. Germany: Springer, 1999. 298p.
17. OLIVEIRA, Ivone Regina et. al. **Dispersão e Empacotamento de Partículas – Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico**. São Paulo: Fazendo Arte, 2000. 195p.
18. **Relatório Anual do Sindicato Nacional da Indústria do Cimento 2012**. Disponível em: <http://www.snic.org.br/pdf/relatorio_anual_2012-13_web.pdf>. Acesso em: 21 jan. 2015
19. ROUTSCHKA,G., WUTHNOW, H. **Handbook of Refractory Materials**. Alemanha: Vulkan-Verlag GMBH, 2012. 320p.
20. SANTOS, V. A. A., *et al.* Resistência à erosão de concretos refratários de alta alumina nanoligados. **Cerâmica**, v.57, p. 231-236, 2001.
21. SÖDJE, J., *et al.* Current wear conditions of non-basic linings in cement kiln preheater and calciner. In: 56° International Colloquium on Refractories, 2013, Aachen. **Anais... Aachen**: International Colloquium on Refractories, 2013. p. 156-158.
22. **Soluções Refratárias 2015**. Disponível em: <<http://magnesita.riweb.com.br/show.aspx?idCanal=oJqMuxJ9qGLCEnjfQbjgPA==>>. Acesso em 27 jan 2015.
23. STUART, A. R., *et al.* Desenvolvimento de concretos refratários multifuncionais. **Cerâmica**, v. 47, p. 40-44, 2001.
24. THE KEYS of Improvement. **World Cement**, p.73-76, ago. 2013