

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

FLÁVIA DE CERQUEIRA LIMA NOGUEIRA

ESTUDO SOBRE A INFLUÊNCIA DA POROSIDADE APARENTE E DO TEOR DE
ALUMINA NO DESEMPENHO TÉRMICO E MECÂNICO DE REFROTÁRIOS
SÍLICO-ALUMINOSOS

BELO HORIZONTE

2015

FLÁVIA DE CERQUEIRA LIMA NOGUEIRA

**ESTUDO SOBRE A INFLUÊNCIA DA POROSIDADE APARENTE E DO TEOR DE
ALUMINA NO DESEMPENHO TÉRMICO E MECÂNICO DE REFRAATÓRIOS
SÍLICO-ALUMINOSOS.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Curso de Graduação em 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.

Orientadora: Rachel Mary Osthues

BELO HORIZONTE

2015

FLÁVIA DE CERQUEIRA LIMA NOGUEIRA

**ESTUDO SOBRE A INFLUÊNCIA DA POROSIDADE APARENTE E DO TEOR DE
ALUMINA NO DESEMPENHO TÉRMICO E MECÂNICO DE REFRAATÓRIOS
SÍLICO-ALUMINOSOS**

Trabalho de Conclusão de Curso submetido à Comissão Examinadora designada pelo Colegiado do Curso de Graduação em Engenharia de Materiais, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Aprovado em 14 de julho de 2015.

Por:

Orientadora: Prof^a Dr^a Rachel Mary Osthues

Prof. Dr. Paulo Renato Perdigão de Paiva

Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Robson e Mônica, pelos ensinamentos e estímulo na busca do conhecimento; aos meus irmãos, Túlio e Thaís, pelo companheirismo e apoio; ao Breno, pela paciência e incentivo em todos os momentos.

À professora Rachel Osthues, pela orientação.

Ao Augusto, Adílson e Marcos, do Laboratório de Mecânica de Pavimentos e Materiais, no DET, que colaboraram na realização dos ensaios de flexão.

À Gabriela e Paulo, do Laboratório de Caracterização, do DEMAT, pela disponibilidade e colaboração, especialmente durante os ensaios de MEV, DRX e FRX.

Ao professor Claudinei Resende, do pela disponibilidade e esclarecimentos, além da colaboração durante os ensaios de porosidade, densidade e condutividade térmica no Laboratório de Pesquisa, do DEQUI.

A todos os colegas que contribuíram para o desenvolvimento desde trabalho.

RESUMO

Refratários cerâmicos têm ampla utilização em indústrias de base e na construção civil, tais como as siderúrgicas, fundições de ferro e aço, fabricação de vidro, cimento, fornos domésticos, caldeiras, lareiras, churrasqueiras, entre outros. Tais processos industriais e de uso domésticos estão em constante demanda por inovações tecnológicas e a melhoria nas propriedades dos refratários constitui um dos aspectos que podem ajudar no desenvolvimento tecnológico. É importante o conhecimento dos fatores que influenciam no desempenho desses materiais. Dentre esses fatores, as propriedades físicas básicas do refratário cerâmico, tais como porosidade e densidade, são determinantes para as aplicações pretendidas. A composição química, por sua vez, exerce grande influência em diversas propriedades e no desempenho dos refratários. Este trabalho analisa a influência da porosidade e do teor de alumina nas características de refratários, tais como as resistências à esforços de flexão e as propriedades térmicas, como resistência ao choque térmico e condutividade térmica. Foi realizada a revisão bibliográfica sobre materiais refratários cerâmicos, suas aplicações, classificação e processamento, as principais matérias primas utilizadas, como a alumina, sílica e mulita, e sobre a porosidade e sua influência nas propriedades dos refratários. Por fim, a revisão bibliográfica abordou as principais técnicas de caracterização das propriedades dos refratários mecânicas e térmicas dos refratários e da porosidade, abrangendo aspectos como tamanho, formato e distribuição dos poros. Como metodologia, foram utilizados sete tipos de tijolos e plaquetas refratários sílico-aluminosos comerciais. Os materiais foram cortados em forma de corpos de prova, ou preparados em forma de pó ou grânulos graúdos. Os ensaios de caracterização realizados foram análises de DRX, FRX e MEV, determinação da porosidade e densidade aparente, ensaios de flexão, condutividade térmica e choque térmico. Foram obtidas relações entre densidade aparente e porosidade com as resistências à flexão e ao choque térmico e as condutividades térmicas dos materiais. De forma geral, com aumento da porosidade, há diminuição na condutividade térmica e na resistência à flexão das amostras. Também foi possível verificar que a resistência ao choque térmico é muito sensível a mudanças na composição e na porosidade dos materiais. O aumento no teor de alumina apresentou relação com o aumento na resistência ao choque térmico. É necessário, assim, estar atento às composições ótimas para materiais submetidos a esse tipo de esforços.

Palavras-chave: Refratários. Porosidade. Alumina. Resistência ao choque térmico. Resistência à flexão. Sílico-aluminosos.

ABSTRACT

Ceramic refractories have been widely used in basic national industries and civil engineering, such as steel making, metals processing, cement production, glass melting, domestic furnaces and ovens, fireplaces, among others. These industries are continually seeking improvements in refractory's properties, as a way to achieve the demanding technology innovation. The refractory performance is determinant for the desired application, and is important to study the factors, such as porosity and density, that could have an effect on said performance. The chemistry composition has also great influence in many properties and in the refractory's performance. In this work, is analyzed the porosity and alumina influence over refractory's characteristics such as thermal properties and compression and bending strength. Bibliographic review is done in order to comprehend aspects as refractories properties, their processing and classification, porosity and raw material such as alumina, silica and mullite and its influence on refractories materials. The literature review also include aspects of mechanical properties and porosity characterization. The porosity can be analyzed in terms of pore size, form and distribution. As methods, seven types of commercial silica alumina refractories bricks and platelets were used. The material were cut or prepared as power or large granules. For characterization, XRD, XRF, SEM analyses, apparent porosity and density determination and thermal conductivity, thermal shock resistance and bending tests were done. In general, with the increase of porosity, it was possible to observe a decrease in thermal conductivity and bending resistance. It was also possible to observe that thermal shock is very sensible to chemistry composition or porosity changes. In general, the increase in alumina is related to an increase in thermal shock resistance. It's important, though, to have optimal compositions in mind as studying materials for this specific situation.

Keywords: Refractories. Porosity. Thermal shock resistance. Bending resistance. Silica alumina.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Formatos padronizados de tijolos refratários. | 17 |
| Figura 2 – Formatos típicos de tijolos refratários comerciais retangulares. | 18 |
| Figura 3 – Estrutura cristalográfica da alumina (α -Al ₂ O ₃). | 20 |
| Figura 4 – Estrutura molecular da mulita. | 20 |
| Figura 5 – Diagrama de fases sílica-alumina. | 21 |
| Figura 6 – Estrutura molecular do quartzo. | 21 |
| Figura 7 – Representação de diferentes tipos de poros. | 23 |
| Figura 8 – Colagem de barbotina. | 29 |
| Figura 9 – Estágios de sinterização. | 31 |
| Figura 10 – Representação esquemática de ensaio de flexão em três pontos. | 34 |
| Figura 11 – Fluxograma com esquema das etapas de obtenção de materiais e procedimentos de caracterização físico-química e ensaios mecânicos e térmicos dos refratários. | 35 |
| Figura 12 – Materiais utilizados. | 37 |
| Figura 13 – Instrumentos usados para quebra das amostras. | 38 |
| Figura 14 – Moinho de bolas. | 39 |
| Figura 15 – Equipamento de FRX | 40 |
| Figura 16 – Equipamento de DRX | 40 |
| Figura 17 – Montagem das amostras para metalização. | 41 |
| Figura 18 – Equipamento do MEV e amostras metalizadas no porta amostra. | 42 |
| Figura 19 – Amostras em banho a 100 °C. | 43 |
| Figura 20 – Equipamento para obtenção de massa em imersão. | 44 |
| Figura 21 – Ensaio de flexão de três pontos. | 45 |
| Figura 22 – Montagem no forno tipo mufla. | 46 |
| Figura 23 – Forno tipo mufla para ensaio de choque térmico. | 48 |
| Figura 24 – Amostras quebradas e utilização em moinho de bolas. | 49 |
| Figura 25 – Amostras em grânulos graúdos e em pó. | 49 |

| | |
|--|----|
| Figura 26 – Corpos de prova prismáticos para ensaio de flexão. | 50 |
| Figura 27 – Corpos de prova para ensaio de condutividade térmica. | 50 |
| Figura 28 – Corpos de prova para ensaio de choque térmico. | 50 |
| Figura 29 – Padrão de DRX obtido para TA. | 52 |
| Figura 30 – Padrão de DRX obtido para TB. | 52 |
| Figura 31 – Padrão de DRX obtido para TC. | 53 |
| Figura 32 – Padrão de DRX obtido para TD. | 53 |
| Figura 33 – Padrão de DRX obtido para TE. | 53 |
| Figura 34 – Padrão de DRX obtido para PA. | 54 |
| Figura 35 – Padrão de DRX obtido para PF. | 54 |
| Figura 36 – Microestrutura dos tijolos vistos em aumento de 300 x no MEV. | 55 |
| Figura 37 – Microestrutura das plaquetas vistas em aumento de 300x no MEV. | 55 |
| Figura 38 – Microestrutura das amostras em aumento de 600x e 2000x no MEV. | 56 |
| Figura 39 – Presença de trincas nos corpos de prova TE. | 60 |
| Figura 40 – Perda contínua de material na amostra TE a cada ciclo térmico. | 64 |
| Figura 41 – Quebra dos corpos de prova devido ao choque térmico. | 65 |
| Figura 42 – Destaque do caminho de propagação da trinca. | 66 |
| Figura 43 – Relação entre densidade aparente e condutividade térmica. | 67 |
| Figura 44 – Relação entre teor de alumina e resistência à flexão. | 68 |
| Figura 45 – Relação entre densidade aparente e condutividade térmica. | 69 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Composição de alguns tijolos refratários típicos. | 16 |
| Tabela 2 – Propriedades de matérias-primas comuns para refratários. | 19 |
| Tabela 3 – Classificação dos poros de acordo com o tamanho (diâmetro ou largura). | 23 |
| Tabela 4 – Estágios de sinterização. | 30 |
| Tabela 5 – Tijolos e plaquetas refratários utilizados. | 36 |
| Tabela 6 – Dados fornecidos pelo fabricante para cada amostra. | 37 |
| Tabela 7 – Composição química dos refratários obtida por FRX. | 52 |
| Tabela 8 – Tamanhos de poros identificados em MEV. | 58 |
| Tabela 9 – Resultados de porosidade aparente e densidade aparente. | 59 |
| Tabela 10 – Dados obtidos no ensaio de flexão de três pontos. | 61 |
| Tabela 11 – Análise visual das amostras após cada ciclo térmico. | 62 |
| Tabela 12 – Resumo dos resultados obtidos na caracterização dos refratários. | 66 |

SUMÁRIO

| | | |
|---------|--|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 12 |
| 1.2 | <u>Justificativa</u> | 12 |
| 1.3 | <u>Objetivos gerais</u> | 13 |
| 1.4 | <u>Objetivos específicos</u> | 13 |
| 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 14 |
| 2.1 | <u>Refratários</u> | 14 |
| 2.1.1 | Propriedades dos refratários | 14 |
| 2.1.2 | Classificação | 15 |
| 2.1.2.1 | <i>Composição e comportamento químico</i> | 15 |
| 2.1.2.2 | <i>Formato</i> | 17 |
| 2.1.3 | Matérias-Primas | 18 |
| 2.1.3.1 | <i>Alumina</i> | 19 |
| 2.1.3.2 | <i>Mulita</i> | 20 |
| 2.1.3.3 | <i>Silica</i> | 21 |
| 2.2 | <u>Propriedades</u> | 22 |
| 2.2.1 | Porosidade | 22 |
| 2.2.1.1 | <i>Porosidade aparente</i> | 23 |
| 2.2.2.2 | <i>Influência da porosidade em refratários</i> | 24 |
| 2.2.2 | Densidade | 25 |
| 2.2.3 | Condutividade térmica | 26 |
| 2.2.4 | Resistência ao choque térmico | 26 |
| 2.3 | <u>Processamento</u> | 27 |
| 2.3.1 | Preparação da matéria-prima | 27 |
| 2.3.2 | Conformação | 28 |
| 2.3.2.1 | <i>Colagem de barbotina</i> | 29 |
| 2.3.2.2 | <i>Prensagem uniaxial</i> | 29 |
| 2.3.3 | Secagem | 30 |

| | | |
|---------|---|----|
| 2.3.4 | Sinterização | 30 |
| 2.4 | <u>Caracterização</u> | 31 |
| 2.4.1 | Difração de raios X (DRX) | 32 |
| 2.4.2 | Espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX) | 33 |
| 2.4.3 | Módulo de ruptura à flexão (MOR) | 34 |
| 3 | MATERIAIS E MÉTODOS | 35 |
| 3.1 | <u>Materiais</u> | 36 |
| 3.2 | <u>Metodologia</u> | 37 |
| 3.2.1 | Preparação das amostras | 38 |
| 3.2.2 | Caracterização | 39 |
| 3.3.2.1 | <i>Espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX)</i> | 40 |
| 3.3.2.2 | <i>Difração de Raios X (DRX)</i> | 40 |
| 3.3.2.3 | <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i> | 41 |
| 3.3.2.4 | <i>Porosidade aparente e densidade aparente</i> | 42 |
| 3.2.3 | Ensaio mecânicos e térmicos | 45 |
| 3.3.3.1 | <i>Ensaio de flexão em três pontos</i> | 45 |
| 3.3.3.2 | <i>Condutividade térmica</i> | 46 |
| 3.3.3.3 | <i>Ensaio de choque térmico</i> | 47 |
| 4 | RESULTADOS | 49 |
| 4.1 | <u>Preparação das amostras</u> | 49 |
| 4.2 | <u>Espectroscopia de fluorescência de raios X (DRX)</u> | 51 |
| 4.3 | <u>Difração de raios X (DRX)</u> | 51 |
| 4.4 | <u>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</u> | 54 |
| 4.5 | <u>Porosidade aparente e densidade aparente</u> | 58 |
| 4.6 | <u>Ensaio de flexão de três pontos</u> | 60 |
| 4.7 | <u>Condutividade térmica</u> | 61 |
| 4.8 | <u>Ensaio de choque térmico</u> | 61 |
| 4.8 | <u>Considerações finais</u> | 66 |
| 5 | CONCLUSÃO | 71 |

1 INTRODUÇÃO

Refratários representam um segmento estratégico de grande importância, uma vez que diversos processos industriais que utilizam calor dependem desses produtos, especialmente as indústrias de base, além de diversos exemplos de utilização na construção civil. Destaca-se a indústria siderúrgica como a principal consumidora de refratários cerâmicos, seguida pelas fundições de ferro e aço, cimento e cal, metalurgia de não-ferrosos, fabricação de vidro, entre outros (FERRARI e RODRIGUES, 2000; LOBATO, 2009). Tais aplicações requerem o uso de materiais que apresentem elevada inércia química e sejam capazes de suportar altas temperaturas de trabalho sem que ocorra deformação ou variação nas propriedades mecânicas (RICHERSON, 2006).

Os processos produtivos industriais são complexos e estão em constante desenvolvimento e aperfeiçoamento, e utilizam, cada vez mais, materiais de alta especificidade para suas aplicações. É importante que o país incentive o aumento da competitividade da indústria de refratários. O Brasil apresenta boa atratividade para a indústria de refratários cerâmicos, tanto pelo mercado consumidor, quanto pela disponibilidade de matérias-primas e, portanto, tem potencial e necessidade de apoiar seu desenvolvimento tecnológico (LOBATO, 2009).

A porosidade nos materiais cerâmicos refratários pode influenciar em propriedades tais como na diminuição da densidade e da condutividade térmica, além do aumento da área superficial e permeabilidade, refratariedade e resistência à ataques químicos. (ORTEGA et al., 2003). O aumento da porosidade, entretanto, pode implicar em redução da resistência mecânica e módulo de elasticidade. Essas propriedades são especialmente determinantes no desempenho de refratários e se faz necessário, assim, a determinação de valores ótimos de porosidade nesses produtos (CALLISTER JR., 2008).

A alumina, por sua vez, poder influenciar no aumento da temperatura de trabalho, na inércia química e na dureza dos refratários (CASTRO, 2005).

Tem grande relevância, portanto, o estudo da influência da variação de características de materiais refratários, como a porosidade e o teor de alumina, em situações de simulação em suas aplicações reais. Nesse contexto, este trabalho tem por objetivo analisar o desempenho de refratários sílico-aluminosos e aluminosos, em função da sua porosidade e teor de alumina, especialmente em relação à resistência à flexão e à resistência ao choque térmico.

1.1 Justificativa

Este trabalho foi motivado pela importância crescente na demanda por qualidade nos materiais refratários em diversas áreas industriais e de construção civil, em especial na construção de fornos industriais e domésticos, caldeiras, lareiras, churrasqueiras, entre outros. Segundo Calaes (2009), o setor de refratários representa um segmento estratégico e com boa possibilidade de mercado no Brasil, e em especial, no estado de Minas Gerais.

Assim, uma das mais importantes possibilidades de consolidação do setor neste mercado é através do desenvolvimento de novas tecnologias e melhoria da qualidade dos produtos. O estudo da influência das propriedades e estruturas dos materiais utilizados é um caminho certo para a melhoria nos materiais e métodos utilizados na prática.

1.2 Objetivos Gerais

O objetivo geral deste trabalho é estudar refratários sílico-aluminosos, observando a influência da porosidade e do teor de alumina no desempenho mecânico, analisado através da resistência à flexão, e no desempenho térmico, analisado através da condutividade térmica e da resistência ao choque térmico.

1.3 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

1. Preparar as amostras de acordo com o formato mais adequado para cada um dos ensaios subsequentes.
2. Caracterizar quimicamente os 7 tipos de materiais através da determinação da composição por espectroscopia de fluorescência de raios X e identificação das fases presentes nas amostras através de difração de raios X.
3. Analisar a morfologia dos refratários através de microscopia eletrônica de transmissão.
4. Realização de ensaios físicos e mecânicos para obtenção e análise de propriedades tais como porosidade aparente, densidade aparente, condutividade térmica e resistência à flexão. Análise qualitativa do comportamento dos materiais diante do choque térmico.
5. Avaliação dos resultados obtidos, em busca de relações entre os teores de porosidade e alumina e o desempenho mecânico e térmico dos tijolos e plaquetas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Refratários

Refratários são os materiais, naturais ou artificiais, capazes de suportar temperaturas de trabalho elevadas sem que ocorra a decomposição, deformação ou fusão de sua estrutura (MOTA, 2010). Os refratários são materiais sólidos, normalmente policristalinos, inorgânicos e polifásicos. (LOBATO, 2009). Permanecem não-reativos e inertes quando são expostos a ambientes severos e podem proporcionar, em alguns casos, isolamento térmico (CALLISTER JR., 2008). A Associação Brasileira de Cerâmica (ABCERAM) (2013a) considera como materiais refratários os produtos que:

têm como finalidade suportar temperaturas elevadas nas condições específicas de processo e de operação dos equipamentos industriais que em geral envolvem esforços mecânicos, ataques químicos, variações bruscas de temperatura e outras solicitações.

Dentre os principais fatores que influenciam a refratariedade de um material estão: a granulometria, os pontos de contato de superfície e os pontos de fusão dos componentes individuais que formam o material (MOTA, 2010).

Devido à habilidade de resistir a altas temperaturas, os refratários cerâmicos são utilizados tipicamente em revestimentos de fornos, fabricação de vidros, tratamentos térmicos metalúrgicos e geração de energia (CALLISTER JR., 2008).

2.1.1 Propriedades dos refratários

Cruz et al. (1979 apud MOTA, 2010), apresenta as propriedades gerais dos refratários:

- Refratariedade – é a capacidade de suportar as temperaturas de serviço sem que ocorra a fusão ou colapso do material;
- Estabilidade mecânica – capacidade de um material de suportar as solicitações mecânicas de compressão, cisalhamento, abrasão, erosão, entre outras, ainda que em altas temperaturas;
- Estabilidade química – resistência do material às ações químicas e físico-químicas que podem ocorrer em altas temperaturas.

Os refratários cerâmicos apresentam como principais características as resistências mecânicas a alta e baixa temperatura, a densidade aparente e a porosidade. Para a

maioria dos refratários, a densidade aparente está em torno de 2,1 e 3,3 g/cm³ (SMITH e HASHEMI, 2010).

Diferentes refratários são projetados e manufaturados de forma que suas propriedades serão adequadas para a aplicação pretendida. Deve-se, portanto, projetar materiais refratários individualmente com as propriedades características para sistemas específicos.

As propriedades físicas básicas de um refratário, tais como densidade e porosidade, resistências a quente e a frio e abrasão, podem geralmente indicar se um material pode ser usado para determinadas aplicações (SCHACHT, 2005).

2.1.2 Classificação

Os refratários são usualmente classificados por sua composição química ou matérias-primas, pelo comportamento químico e pelo formato apresentado.

2.1.2.1 Composição e comportamento químico

A Associação Brasileira de Cerâmica classifica os materiais refratários a partir das matérias-primas ou do componente químico principal, tais como: sílica, sílico-aluminoso, aluminoso, mulita, magnesianocromítico, cromítico-magnesiano, carbetto de silício, grafita, carbono, zircônia, zirconita, espinélio e outros (ABCERAM, 2013a). O desempenho do refratário depende, em grande parte, dessa composição.

Os refratários também são comumente classificados de acordo com o comportamento químico, sendo divididas em refratários de argila, à base de sílica, básicos e especiais (CALLISTER JR., 2008).

- *Refratários de argila*

Possuem como matéria-prima as argilas refratárias de alta pureza, em cuja composição há presença de alumina e sílica. Tijolos refratários de argila são muito comuns em construções de fornos (CALLISTER JR., 2008). Refratários de alta alumina contém entre 50 a 99% de alumina e possuem elevadas temperaturas de fusão, podendo ser usados para fornos em condições mais severas do que tijolos refratários comuns (SMITH e HASHEMI, 2010).

- *Refratários à base de sílica ou ácidos*

Os refratários cuja principal matéria-prima é a sílica também são conhecidos como

refratários ácidos. São comumente usados nos tetos em arco de fornos para fabricação de vidros e aços (CALLISTER JR., 2008). Apresentam alta refratariedade, grande resistência mecânica e rigidez a temperaturas próximas aos seus pontos de fusão (SMITH e HASHEMI, 2010).

- *Refratários básicos*

São materiais ricos em periclásio ou magnésia (MgO), podendo conter compostos de cálcio, cromo e ferro. Apresentam resistência ao ataque de escórias básicas, com alta proporção de CaO ou MgO, e são muito utilizados em fornos abertos para fabricação de aços (CALLISTER JR., 2008). Refratários básicos apresentam altas densidades e altas temperaturas de fusão (SMITH e HASHEMI, 2010).

- *Refratários especiais*

Outros materiais podem ser utilizados como refratários em aplicações específicas, como óxidos de elevada pureza, produzidos com baixa porosidade. Dentre os materiais usados estão a alumina, a sílica, a magnésia, a berília, a zircônia, a mulita, compostos a base de carbetos, carbono e grafita. Uma utilização comum é do carbetos de silício (SiC) como componentes internos de fornos, em resistências elétricas e em cadinhos. (CALLISTER JR., 2008).

As composições de alguns tipos de tijolos refratários comuns estão especificadas na tabela 1 (KINGERY et al., 1976).

Tabela 1 - Composição de alguns tijolos refratários típicos

| Tipo de refratário | Composição (%p) | | | | | | | Porosidade aparente (%) |
|-----------------------------------|--------------------------------|------------------|------|--------------------------------|--------------------------------|-----|------------------|-------------------------|
| | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | MgO | Cr ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | TiO ₂ | |
| Argila refratária | 25-45 | 70-50 | 0-1 | - | 0-1 | 0-1 | 1-2 | 10-25 |
| Argila refratária de alta alumina | 90-50 | 10-45 | 0-1 | - | 0-1 | 0-1 | 1-4 | 18-25 |
| Sílica | 0,2 | 96,3 | 0,6 | - | - | 2,2 | - | 25 |
| Periclásio | 1,0 | 3,0 | 90,0 | 0,3 | 3,0 | 2,5 | - | 22 |

Fonte: adaptado de KINGERY et al., 1976.

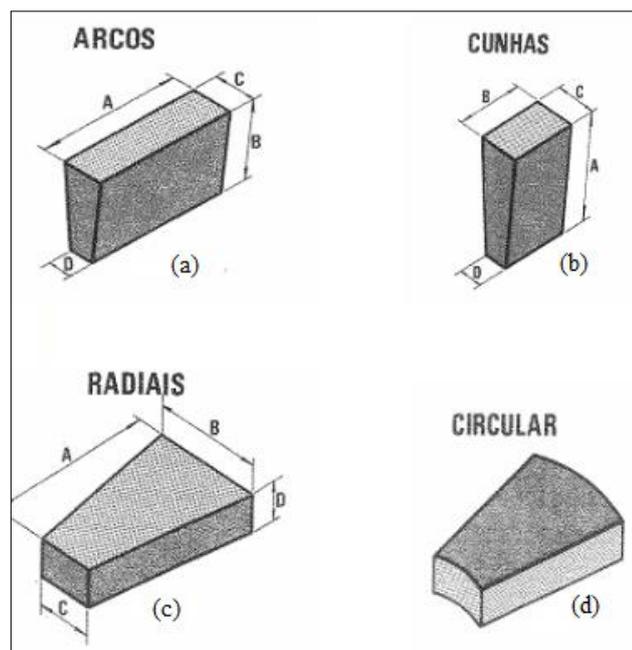
2.1.2.2 Formato

Os refratários cerâmicos são classificados comercialmente em relação à forma física apresentada, como produtos formados (ou conformados) e não formados (ou não conformados).

Os produtos formados são aqueles que apresentam formas definidas, conformados manual ou mecanicamente. Podem ser fabricados em formas diversas dependendo da aplicação: retangular ou paralelo, circular, radial, em arco, cunha ou em formas especiais. Tijolos e peças especiais formadas são muito utilizados na indústria de refratários, em especial na construção de paredes e arcos de fornos (TOGNI, 2011). Formas típicas de tijolos refratários fabricados comercialmente podem ser vistas na figura 1 e na figura 2.

Os refratários formados podem ser queimados, quimicamente ligados, eletrofundidos ou impregnados. Os produtos queimados são aqueles que passam pelo processo de queima a altas temperaturas após a conformação para obtenção de suas características finais. Quando quimicamente ligados, são adicionados ligantes na mistura, que é conformada e seca. Os produtos eletrofundidos são fundidos em fornos a arco elétrico e vazados em moldes de grafita. E os produtos impregnados possuem os poros preenchidos por outros materiais após a conformação ou queima.

Figura 1 – Formatos padronizados de tijolos refratários.



(a) arcos; (b) cunhas; (c) radiais e (d) circular.

Fonte: DUARTE, 2000 apud FERREIRA, 2010.

Figura 2 – Formatos típicos de tijolos refratários comerciais retangulares.



(a) Tijolos paralelos. (b) Plaquetas paralelas para revestimento. (c) Plaquetas paralelas para revestimento com friso.

Fonte: REFRAMA, 2015. Disponível em <<http://www.reframa.com.br/produtos>>.

Já os refratários não formados não possuem forma definida. Incluem produtos como argamassas, massas de socar, massas de projeção e concretos. São composições refratárias moldáveis que podem ser aplicadas na construção de peças monolíticas ou em reparos de revestimentos já em operação (TOGNI, 2011).

2.1.3 Matérias-primas

Para suportar as solicitações específicas, os refratários são desenvolvidos a partir de uma variedade de matérias-primas e composições.

Os principais elementos utilizados na produção de refratários são o silício, alumínio, magnésio, cálcio, cromo, zircônio e carbono. Esses elementos são usados por apresentarem elevados pontos de fusão e por serem encontrados em abundância na crosta terrestre (MOTA, 2010).

Alguns parâmetros de propriedades físicas e mecânicas de matérias-primas comuns para fabricação de refratários cerâmicos podem ser vistos na tabela 2.

A maioria das cerâmicas refratárias fabricadas atualmente é feita a partir de composições de alumina e sílica.

Os refratários sílico-aluminosos são geralmente fabricados a partir de argilas refratárias e possuem teor de sílica entre 15% e 46%, apresentando aumento da refratariedade conforme o aumento no teor de alumina. A presença de qualquer outro óxido é considerada impureza nesses compostos (MOTA, 2010).

Tabela 2 – Propriedades de matérias-primas comuns para refratários.

| Composto | Densidade (g/cm ³) | Ponto de fusão (°C) | Módulo de Young (GPa) | Coefficiente de expansão térmica (10 ⁻⁶ K ⁻¹) | Tenacidade à fratura (MPa.m ^{1/2}) |
|--------------------------------|--------------------------------|---------------------|-----------------------|--|--|
| Al ₂ O ₃ | 3,96 | 2054 | 370 | 7,8 | 3-5 |
| ZrO ₂ | 5,98 (m) / 6,1 (t) | 2680 | 250 | 10 | 9 (t) |
| SiO ₂ | 3,1 | 2830 | 420 | 4,7 | 4,6 |
| MgO | 3,6 | 2850 | 210 | 3,6 | 3 |
| Mulita | 3,2 | 1850 | 140 | 5,3 | 3-4 |

* (m – monoclínica; t – tetragonal).

Fonte: MATWEB 2009 apud MOTA, 2010.

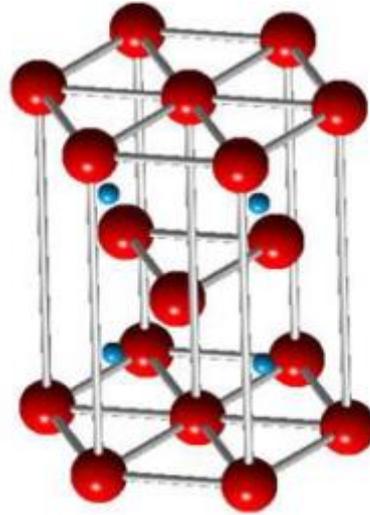
2.1.3.1 Alumina

O óxido de alumínio, ou alumina, é uma das matérias-primas mais usada para produção de refratários. Comercialmente, existe uma grande variedade de produtos conhecidos como alumina, tais como calcinada, de baixa soda, hidratada, gama, tabular, eletrofundida, entre outras (ABCERAM, 2013b).

As propriedades das diferentes formas de alumina dependem da estrutura cristalina, da presença de impurezas e da microestrutura do material. É encontrada naturalmente na forma de corundum (α -Al₂O₃), que é a forma mais termicamente estável e também a que usualmente se remete ao se referir simplesmente à alumina (CASTRO, 2005). A maior parte da extração, entretanto, acontece a partir da bauxita (AlO_x(OH)_x), que é o mineral composto por vários hidróxidos de alumínio. Em processos de fabricação de refratários, é muito comum o uso de alumina tabular ou fundida (CHRISTOPHER, 2006 apud BIASIBETTI, 2011).

A estrutura cristalina do corundum consiste de um arranjo hexagonal compacto de ânions de oxigênio com cátions de alumínio ocupando dois terços dos interstícios octaedros (CHAGAS, 2014). A figura 3 mostra imagem da estrutura da alumina.

Figura 3 – Estrutura cristalográfica da alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).



* (Cátions Al^{3+} em azul, e ânions O^{2-} em vermelho).

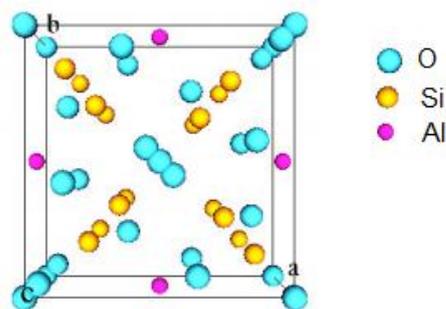
Fonte: CHAGAS, 2014.

A alumina é muito utilizada por apresentar alta dureza, resistência a altas temperaturas, inércia química e constante dielétrica alta em relação a outras matérias-primas, mas possui tenacidade à fratura baixa e pode estar susceptível ao choque mecânico. A presença de poros afeta significativamente a elasticidade do material (CASTRO, 2005).

2.1.3.2 *Mulita*

A mulita é um alumino-silicato ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) de estrutura cristalina ortorrômbica, que corresponde a 71,6% de alumina e 28,4% de sílica. Esta matéria-prima apresenta baixo coeficiente de expansão térmica, elevada resistência ao choque térmico e alta refratariedade (CHRISTOPHER, 2006 apud BIASIBETTI, 2011). A figura 4 apresenta esquema da estrutura da mulita.

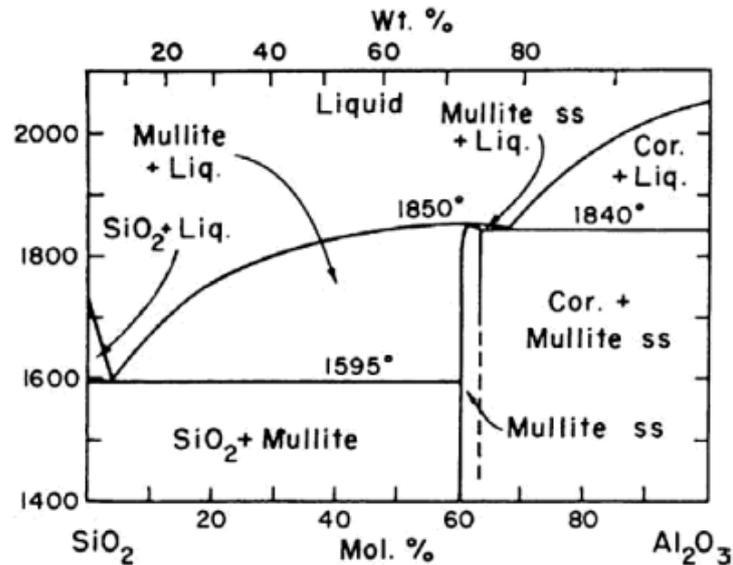
Figura 4 – Estrutura molecular da mulita.



Fonte: GOBBO, 2009.

A figura 5 representa o diagrama de fases sílica-alumina. A mulita é um composto formado como produto de reação ou em misturas de sílica e alumina no processo de aquecimento. Como pode ser visto no diagrama, a mulita é bastante refratária, com ponto de fusão de 1850 °C (BROSNAN, 2004).

Figura 5 – Diagrama de fases sílica-alumina.

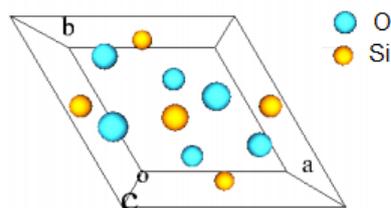


Fonte: BROSNAN, 2004.

2.2.3.3 Sílica

A forma mais estável da sílica, em temperatura ambiente, é o quartzo (RICHERSON, 2006). Durante o aquecimento, a 573 °C, ocorre mudança do estado cristalino do quartzo alfa para beta, que acontece com grande aumento de volume, de forma rápida. No resfriamento, essa variação de volume pode acarretar o surgimento de trincas na estrutura (MEDEIROS, 2010). A figura 6 apresenta esquema da estrutura molecular do quartzo.

Figura 6 – Estrutura molecular do quartzo.



Fonte: GOBBO, 2009.

2.2 Propriedades

Algumas das propriedades dos refratários que podem influenciar na resistência térmica e mecânica do material são a porosidade e a densidade. Existem vários métodos de medida para ambas as propriedades e cada um deles é mais adequado a uma situação específica. Outra propriedade que influencia no comportamento térmico de um refratário é sua condutividade térmica. A condutividade pode influenciar na resistência ao choque térmico de um material, que por sua vez, é uma medida de desempenho térmico importante em materiais refratários (BIASIBETTI, 2011).

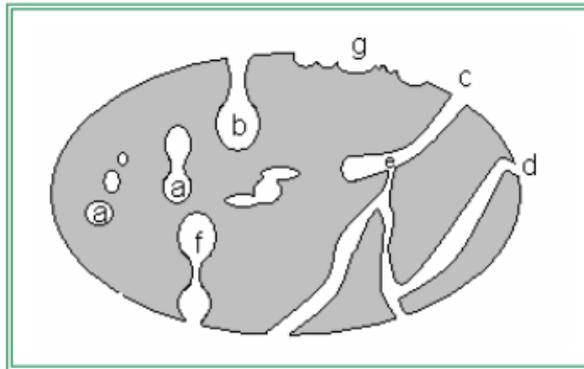
2.2.1 Porosidade

Gimenez et al. (2004) apresentam a porosidade como as cavidades, canais e intertícios presentes na estrutura um material. Já Richerson (2006) define uma estrutura que contém poros como uma fração sólida, com a presença de uma ou mais fases e de espaços vazios, os poros.

Kingery et al. (1976) descrevem a porosidade como uma fase, presente na maioria das cerâmicas preparadas por compactação de pó e sinterização. A quantidade de poros é bastante variável, podendo ir de zero a 90% do volume do material, no caso de espumas cerâmicas. Além da fração volumétrica dos poros, a porosidade é caracterizada, ainda, pelos seus tamanhos, formatos e distribuição em comparação com as outras fases da amostra.

Os poros podem ser abertos ou fechados, dependendo da sua disponibilidade a um fluido externo, além de apresentarem formatos diversos. A figura 7 apresenta um esquema de vários tipos de poros abertos e fechados. Os poros representados por 7.b e 7.f são chamados de poros cegos, por não constituírem uma conexão entre extremidades do sólido. Os poros fechados não interagem com fluxo de gases ou líquidos presentes no meio, mas influenciam nas propriedades mecânicas, na densidade e na condutividade térmica do material (GIMENEZ et al., 2004).

Figura 7 – Representação de diferentes tipos de poros.



(a) fechados, (b) gargalo de garrafa, (c) cilíndricos, (d) afunilados, (e) interconectados, (f) irregulares e (g) porosidade de superfície.

Fonte: GIMENEZ et al., 2004.

A porosidade nas cerâmicas pode ser resultante da etapa de sinterização, quando a temperatura de sinterização ou o tempo de permanência são insuficientes para a completa densificação.

A tabela 3 apresenta uma classificação dos poros de acordo com o tamanho, que pode ser dimensionado a partir do diâmetro, raio ou largura. Muitos refratários apresentam poros com tamanho a partir de 50 nm, que compreende a faixa de macroporosidade (OHJI, 2013).

Tabela 3 – Classificação dos poros de acordo com o tamanho (diâmetro ou largura).

| Categoria | Tamanho de poro (nm) |
|------------------|-----------------------------|
| Microporos | < 2 |
| Mesoporos | 2 – 50 |
| Macroporos | > 50 |

Fonte: RAHAMAN, 2003.

2.2.1.1 Porosidade aparente

Em Refractories (1994 apud MOTA 2010) é especificado que a porosidade de muitos produtos é expressa pela porosidade aparente, que é a média percentual de poros abertos em relação ao volume total do material. A porosidade aparente é expressa como uma faixa de valores a partir da análise de muitas amostras representativas. Para a maioria dos refratários industriais, essa faixa de valores está entre 12% e 28%, embora a porosidade possa apresentar valores mais altos ou baixos dependendo das aplicações.

2.2.1.2 Influência da porosidade em refratários

As propriedades das cerâmicas refratárias são determinadas pela composição, estrutura e arranjo de fases presentes, incluindo entre estas a porosidade. (KINGERY et al., 1976).

De forma geral, refratários densos e de baixa porosidade possuem maior resistência à corrosão, erosão e penetração por líquidos e gases. Quanto maior a quantidade e tamanho dos poros abertos, mais fácil a entrada de líquidos e gases no refratário (FERREIRA, 2010). A diminuição da porosidade, entretanto, também influencia na diminuição do isolamento térmico e da refratariedade (SMITH e HASHEMI, 2010).

A porosidade ótima depende das condições de serviço e deve ser calculada em função da aplicação pretendida (CALLISTER JR., 2008). Propriedades importantes que podem ser influenciadas pela porosidade de um material são:

1. Propriedades térmicas

Segundo Callister Jr. (2008), a porosidade tem grande influência sobre a condutividade térmica. Geralmente, quanto maior o volume de poros, através dos quais a transferência de calor é lenta, menor será a condutividade térmica do material. Tal relação é explicada pela presença, normalmente, de ar estagnado nos poros internos. O ar estagnado, além de convecção gasosa ineficiente, também apresenta baixos índices de condutividade térmica, de aproximadamente 0,02 W/mK.

2. Resistência mecânica

De forma geral, um aumento no volume de poros é prejudicial à tensão máxima suportada pelos refratários cerâmicos. Segundo Barsoum (2003), a presença de poros promove uma redução na seção de área transversal sob ação dos esforços mecânicos, mas, a redução na resistência mecânica ocorre, principalmente, porque os poros atuam como concentradores de tensão. Quando a tensão junto a um poro atinge um valor crítico, inicia-se a propagação de trincas, uma vez que não há suficiente absorção de energia pelo material. Em algumas cerâmicas, um aumento da porosidade, além de concentrar maior tensão, também produz uma diminuição no módulo de elasticidade.

Richerson (2006) relaciona a tensão suportada por uma cerâmica a características de porosidade, como o tamanho e formato do poro, a presença de defeitos ou contornos de grão adjacentes a um poro, a distância entre poros ou a distância entre estes e a superfície.

Poros abertos são mais prejudiciais à resistência mecânica, uma vez que diversas

fraturas têm início em falhas estruturais superficiais.

Em formatos de poros aproximadamente esféricos, há menor presença de quinas que atuam como concentradores de tensão. Os poros esféricos são resultado, geralmente, de ar aprisionado na estrutura durante o processamento. Na maioria das cerâmicas, entretanto, o formato dos poros é bastante irregular (RICHERSON, 2006).

A porosidade e a tensão suportada pelo material relacionam-se através da equação 1 (BARSOUM, 2003):

$$\sigma_p = \sigma_0 e^{-BP} \quad (1)$$

Onde: σ_p = tensão máxima suportada pelo material poroso

σ_0 = tensão máxima suportada pelo material não-poroso

B = constante relacionada à distribuição e morfologia dos poros

P = fração volumétrica da porosidade

2.2.2 Densidade

A densidade é a medida da massa dividida pelo volume de um material. Diversos fatores podem influenciar nesta medida, tais como tamanho e massa atômica, o empacotamento dos átomos na estrutura cristalina e a quantidade de porosidade presente na microestrutura. O termo densidade pode ser referir a diversas medidas, tais como a densidade cristalográfica, a densidade teórica, a densidade volumétrica, entre outras (RICHERSON, 2006).

A densidade cristalográfica é a densidade ideal de uma estrutura cristalina específica e é calculada a partir da composição química e dos espaços inter-atômicos obtidos por técnicas de caracterização como DRX. A densidade teórica, por sua vez, é a densidade calculada para o material, considerando a porosidade nula. Já a densidade volumétrica é medida para o volume do material, e considera todas as fases, defeitos e porosidade presentes. A densidade volumétrica pode ser medida de diversas formas, e inclui conceitos como a densidade aparente e a densidade geométrica. A densidade aparente é medida a partir do volume deslocado por um líquido, enquanto a geométrica é obtida pela medida geométrica do volume do material (RICHERSON, 2006).

2.2.3 Condutividade térmica

A condutividade térmica k é a taxa em que o calor é transferido através de um material. Os materiais cerâmicos exibem uma variação grande nos valores de condutividade térmica, mas de forma geral, os refratários apresentam valores baixos de taxa de transferência de calor. Os principais agentes de transferência de energia térmica são os fônons e radiação. De maneira geral, materiais com maiores taxas de condutividade são aqueles com as estruturas mais homogêneas, consistentes de apenas um elemento, ou com elementos de peso atômico similares (RICHERSON, 2006).

Akiyoshi et. al. (2001) destacam a importância da condutividade térmica nos materiais refratários, em especial naqueles utilizados para revestimentos.

2.2.4 Resistência ao choque térmico

De acordo com MYAJI (2007), o choque térmico ocorre quando o material cerâmico tem sua superfície exposta a mudanças bruscas de temperatura. Há ocorrência de fenômenos de expansão e contração no material e o consequente surgimento de tensões mecânicas. A fratura ocorre quando estas tensões superam o valor da tensão de ruptura do material. Podem, também, surgir trincas ao longo do material cerâmico, com velocidade de propagação dependentes de propriedades de cada material, tais como ductilidade, homogeneidade, porosidade e defeitos preexistentes.

A falta de ductilidade na maioria dos materiais cerâmicos aumenta a possibilidade de fratura frágil devido às tensões termicamente induzidas durante o choque térmico. O resfriamento brusco de um material frágil tem maior probabilidade de causar falha por choque térmico do que o aquecimento. Isso ocorre porque durante o resfriamento, as tensões são de tração, esforços aos quais os cerâmicos são mais susceptíveis (CALLISTER, 2008).

Em materiais porosos e não homogêneos, como nos refratários, é possível que trincas, mesmo iniciadas na superfície, parem de se propagar ao encontrar um poro ou contorno de grão no caminho. Em alguns refratários, trincas superficiais podem não ser consideradas como falha do material, uma vez que em determinadas aplicações, estas não exercem grande influência no desempenho do material como um todo. Em muitos casos, a porosidade total entre 10 e 20%, em refratários que estarão submetidos ao choque térmico, pode ser considerada como um valor ótimo (KINGERY, 1976).

O choque térmico pode ser reduzido alterando-se as condições externas, reduzindo-se as taxas de resfriamento e aquecimento e minimização dos gradientes de temperatura. Um aumento na quantidade de poros relativamente grandes ou a introdução de uma segunda fase

dúctil no material também pode ser uma opção para minimização das falhas por choque térmico em refratários. A resistência ao choque térmico também é maior em cerâmicos que tem elevada resistência à fratura, alta condutividade térmica, baixo módulo de elasticidade e baixo coeficiente de expansão térmica (CALLISTER, 2008).

2.3 Processamento

A produção da maioria dos refratários cerâmicos acontece por um mesmo processo ou então, por processos semelhantes. O processo de fabricação inicia-se com a seleção das matérias-primas, que podem ser naturais, beneficiadas, calcinadas e/ou eletrofundidas. As matérias-primas passam pelas etapas de moagem, classificação granulométrica, estocagem e dosagem. As frações granulométricas específicas são, então, misturadas e acrescentadas de aditivos, tais como ligantes.

Para os produtos formados, também se adiciona água à mistura. Nesse caso, acontece a etapa de conformação, que usualmente é feita por prensagem, seguida de secagem, queima ou sinterização e por fim, pelas etapas de acabamento, como inspeção e controle de qualidade da peça. Já para os produtos não formados, a mistura pode ocorrer a seco e a úmido, dependendo do produto final. Concretos são produzidos a seco, enquanto massas plásticas são produzidas a úmido. Existem, ainda, processos de fabricação de argamassas pelas duas vias. Massas plásticas também podem passar por etapas de conformação, como prensagem ou extrusão (ABCERAM, 2013c, 2013d).

2.3.1 Preparação da matéria-prima

Segundo Richerson (2006), as matérias-primas são selecionadas de acordo com sua pureza, tamanho de partícula, reatividade e morfologia. A presença de impurezas pode ser prejudicial durante a sinterização, provocando crescimento anormal de grãos e formação de fase líquida, o que pode afetar a refratariedade do material. Partículas de tamanho menor, que apresentam maior energia superficial livre, facilitam a etapa de sinterização. Por fim, partículas de morfologia muito regular influenciam em um menor empacotamento do material.

A ABCERAM (2013c) especifica que a maioria das matérias-primas utilizadas para processamento cerâmico são naturais e precisam passar por processos de beneficiamento, classificação por granulometria e purificação. As matérias-primas sintéticas já são fornecidas

prontas para uso, embora necessitem de ajuste granulométrico em alguns casos.

Após seleção das matérias-primas, ocorre a etapa de cominuição, britagem ou moagem, cujo objetivo é a diminuição do tamanho das partículas através do uso de força mecânica. O tamanho menor implica em uma maior área superficial e reatividade. Formam-se, nessa etapa, fragmentos de diferentes tamanhos e formas irregulares. Biasibetti (2011) aponta, ainda, a dissociação das impurezas e diminuição da porosidade durante este processo.

Existem diversos tipos de moinhos para fabricação de materiais cerâmicos, sendo o moinho de bolas com esferas de alumina um dos mais utilizados para moagem fina. Em alguns casos, são adicionadas, ainda dentro do moinho, água e outros aditivos, com formação de uma massa conhecida como barbotina.

A análise granulométrica é realizada por peneiramento em malhas com aberturas padronizadas, que permitem que se obtenha a distribuição dos tamanhos das partículas. A distribuição granulométrica é importante por possibilitar que os vazios entre as partículas grossas sejam preenchidos pelas partículas mais finas (MOTA, 2010).

A preparação da massa envolve a dosagem das matérias-primas e dos aditivos, que deve seguir as formulações especificadas rigorosamente, uma vez que influencia as propriedades finais do produto. As misturas podem ser classificadas, de forma geral, em suspensão ou barbotina, massas secas ou semi-secas e massas plásticas. A barbotina é utilizada em moldes porosos. Já as massas secas ou semi-secas são obtidas na forma granulada, para serem posteriormente conformadas por prensagem. As massas plásticas, por sua vez, são usadas em processos de extrusão, com posterior torneamento ou prensagem (ABCERAM, 2013c).

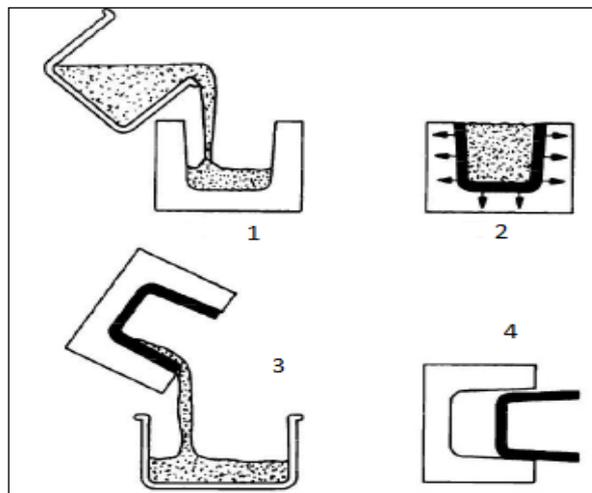
2.3.2 Conformação

Reed (1995) aponta que a escolha do método de conformação depende do balanço de vários fatores, tais como tamanho e forma do produto, tolerâncias dimensionais, qualidade superficial, microestrutura esperada e produtividade. Alguns dos métodos mais utilizados de conformação para refratários formados são a colagem de barbotina e a prensagem uniaxial. Métodos como extrusão e torneamento são mais empregados para refratários não formados. Barbieri (2011) cita, ainda, outros métodos de conformação como prensagem a quente, prensagem isostática, colagem de fita, colagem de gel, moldagem por injeção e prototipagem rápida.

2.3.2.1 Colagem de barbotina

A barbotina é uma solução aquosa contendo particulado cerâmico. O procedimento de colagem de barbotina consiste no preenchimento de um molde poroso de gesso ou resina. A água da barbotina é removida através dos poros por capilaridade e o particulado cerâmico se concentra nas paredes do molde, formando a peça cerâmica a verde. Em alguns casos, se produz pressão ou vácuo sobre a barbotina para facilitar o processo (REED, 1995). Um esquema do processo de colagem de barbotina pode ser visto na figura 8.

Figura 8 – Colagem de barbotina.



1) a barbotina é despejada em um molde poroso. 2) A água da suspensão é absorvida pelo gesso e os particulados se aderem à parede. 3) Ao atingir a espessura desejada, o excedente da suspensão é drenado. 4) O molde é retirado.

Fonte: BARBIERI, 2011.

2.3.2.2 Prensagem uniaxial

Na prensagem uniaxial ocorre a compactação do pó cerâmico em um molde rígido devido à aplicação de uma força unidirecional por um pistão (BARBIERI, 2011). A prensagem é o método mais utilizado na indústria e em laboratório por possibilitar a conformação em diversos tamanhos e formas, pela alta produtividade e em muitos casos, pela variação dimensional na secagem subsequente ser quase nula (REED, 1995).

2.3.3 Secagem

A secagem consiste na retirada de líquido do interior do material poroso. Deve ser controlada para evitar tensões que possam ser causadas por diferenças na contração do material. O processo de secagem deve ser lento e uniforme para evitar a ruptura ou trinca nas peças (MOTA, 2010). A temperatura de secagem é geralmente variável entre 50 e 150 °C (ABCERAM, 2013c).

2.3.4 Sinterização

A sinterização consiste no aquecimento das peças até temperaturas específicas abaixo do ponto de fusão dos componentes. Nesse processo ocorre a união entre as partículas do compactado cerâmico. O coalescimento das partículas leva a um grande aumento na resistência mecânica e na maioria dos casos, diminuição na porosidade e no volume. A diminuição de porosidade e volume é conhecida como densificação. Para que a sinterização ocorra é necessário que exista um mecanismo de transporte de massa, como difusão e fluxo viscoso, e uma fonte de energia para ativar e manter esse mecanismo de transporte (RICHERSON, 2006).

A sinterização ocorre em três estágios distintos. A tabela 4 apresenta um resumo das mudanças físicas primárias que ocorrem nos estágios de sinterização.

Tabela 4 – Estágios de sinterização.

| Estágio inicial | Estágio intermediário | Estágio final |
|--------------------------------------|---|---|
| - Rearranjo - Formação do pescoço | - Crescimento do pescoço - Crescimento de grão - Retração de volume - Fase porosa contínua | - Crescimento de grão acelerado - Fase porosa descontínua - Eliminação de poros nos contornos de grão |

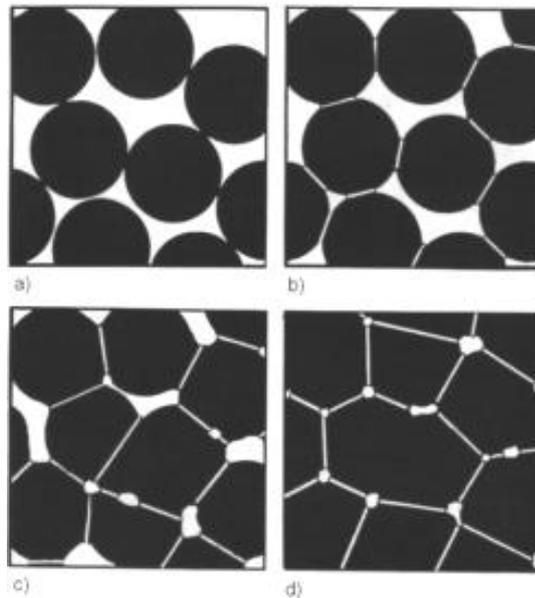
Fonte: RICHERSON, 2006.

Após a sinterização, as peças passam pela etapa de acabamento, que pode incluir polimento, usinagem, inspeção e controle de qualidade, entre outros (ABCERAM, 2013c, 2013d).

A presença de porosidade aberta e de poros interligados podem ser um indicativo de temperaturas de sinterização baixas. Além disso, a posição dos poros na microestrutura também pode indicar o comportamento de sinterização do material. Poros situados no interior

dos grãos dificilmente são eliminados na sinterização e podem ser resultado do crescimento exagerado de grãos (CHIAVERINI, 1992). Os poros fechados podem ser causados, ainda, por aumento de gases durante a fase sólida (RICHERSON, 2006). Uma representação dos estágios de sinterização pode ser visualizada na figura 9.

Figura 9 – Estágios de sinterização.



(a) partículas empacotadas; (b) início da união dos grãos; (c) coalescimento das partículas; (d) redução da porosidade e formação do contorno de grão.

Fonte: MUTSUDDY e FORD, 1995 apud BARBIERI, 2011.

2.4 Caracterização

A caracterização dos refratários cerâmicos é dificultada pela gama variada de composições e estruturas, que podem, ainda, apresentar mudanças ao longo do tempo de serviço (KINGERY et al., 1976).

Mota (2010) cita a utilização em seus experimentos de técnicas de espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX) e análise termogravimétrica (TG) para caracterização química e mineralógica de amostras de refratários cerâmicos.

Um método para análise de resistência ao choque térmico de refratários utilizado por Biasibetti (2011) em refratários cerâmicos de baixa porosidade é o aquecimento do material em forno a temperaturas de até 800 °C, onde são mantidas por 15 minutos, e seguidas por resfriamento rápido em água a temperatura ambiente. O autor destaca que o tempo dentro do

forno deve ser suficiente para que toda a extensão do corpo de prova esteja homogeneamente aquecida. Tais procedimentos configuram um ciclo térmico, que pode ser repetido até a ocorrência de falha do material.

Um ensaio para determinação da refratariedade de um material é o cone pirométrico equivalente, cuja metodologia é especificada pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), na NR 6222. Para ser considerado refratário, o material deve apresentar refratariedade simples mínima ou cone pirométrico equivalente mínimo correspondente ao CONE ORTON Nº 15, a 1435 °C (IOPE, 2013).

O desempenho dos refratários pode ser analisado, ainda, em termos de resistência a compressão e flexão. A fratura é um dos modos de ruptura mais comuns em revestimentos refratários aplicados industrialmente. O método mais comum de avaliar a resistência à fratura de refratários é através da medida da resistência a flexão em três pontos, também conhecida como módulo de ruptura (MOR) (BRADT e CUNHA-DUNCAN, 2003).

De acordo com Rahaman (2003), caso o material apresente poros abertos na superfície, dois métodos de caracterização da porosidade têm sido usados: a adsorção gasosa (também conhecido como condensação capilar) e a porosimetria de mercúrio. A adsorção gasosa é mais utilizada para a medição de poros na faixa de tamanho de mesoporos, e a porosimetria, para macroporos. Outros autores (RAAD, 2008; MOTA, 2010; MEDEIROS, 2010) sugerem técnicas mais simples, com métodos baseados no princípio de Arquimedes, para obtenção da porosidade aparente de materiais cerâmicos.

Teixeira et al. (2001) citam o uso de outros métodos para obtenção da distribuição de tamanhos de poro, mas que são menos utilizados, como adsorção de raios gama e picnometria de hélio. Reed (1995) aponta a análise microscópica como uma técnica muito usada para caracterização da porosidade.

2.4.1 Difração de raios X (DRX)

Difração de raios X (DRX) é um ensaio não destrutivo, baseado na lei de Bragg. Através da técnica, é possível determinar as fases e estruturas cristalinas presentes em uma amostra (REED, 1995).

O método baseia-se no fato de que, em estruturas cristalinas, os átomos estão ordenados de acordo com planos bem definidos e tem os espaçamentos entre si característicos do composto em questão. O equipamento emite raios X, de comprimentos de onda na mesma ordem de grandeza dos raios atômicos no retículo cristalino. Com isso, ocorre a difração dos

raios X ao interagirem com a estrutura cristalina. O equipamento é capaz de detectar os fótons difratados. A equação 2 apresenta a lei de Bragg (MEDEIROS, 2010).

$$n\lambda = 2d\text{sen}(\theta) \quad (2)$$

Onde: n = ordem de difração

λ = comprimento de onda da radiação

d = distância entre planos atômicos

θ = ângulo de Bragg, orientação dos planos em relação ao feixe

2.4.2 Espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX)

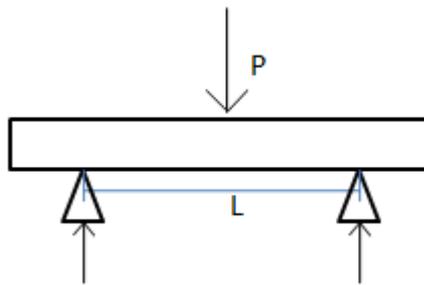
A técnica de espectroscopia de fluorescência de raios X é baseada na medida das intensidades dos raios X característicos dos elementos químicos que compõem a amostra, que são emitidos quando esta é excitada. Os raios X são emitidos por tubos de raios X ou gama por uma fonte radioativa, excitando os elementos que constituintes, que, por sua vez, emitem linhas espectrais com energias características do elemento em questão e cujas intensidades estão relacionadas com a concentração do elemento na amostra (NASCIMENTO, 1999).

2.4.3 Módulo de ruptura à flexão (MOR)

Bradt e Cunha-Duncan (2003) estimam que o módulo de ruptura, ou resistência a flexão, é o método de obtenção de resistência dos refratários mais utilizado na literatura e está relacionado à porosidade, à distribuição granulométrica, à quantidade de fases cristalinas presentes e à sua microestrutura.

O valor do módulo de ruptura é usualmente obtido por ensaio de flexão em três ou quatro pontos, que consiste em aplicar uma carga crescente nos pontos demarcados em uma barra geometricamente padronizada. A carga aumenta até a ruptura do corpo de prova. Uma representação do ensaio de flexão em três pontos pode ser vista na figura 10.

Figura 10 – Representação esquemática de ensaio de flexão em três pontos.



Fonte: Própria autora.

O módulo de ruptura σ_{MOR} é calculado no ensaio de três pontos pela equação 3 (SCHACHT, 2004; BRADT e CUNHA-DUNCAN, 2003). A equação é restrita a situações em que a curva tensão x deslocamento é linear até a ruptura.

$$\sigma_{MOR} = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (3)$$

Onde: P = carga máxima

L = distância entre os apoios inferiores

b = largura do corpo de prova

d = altura do corpo de prova

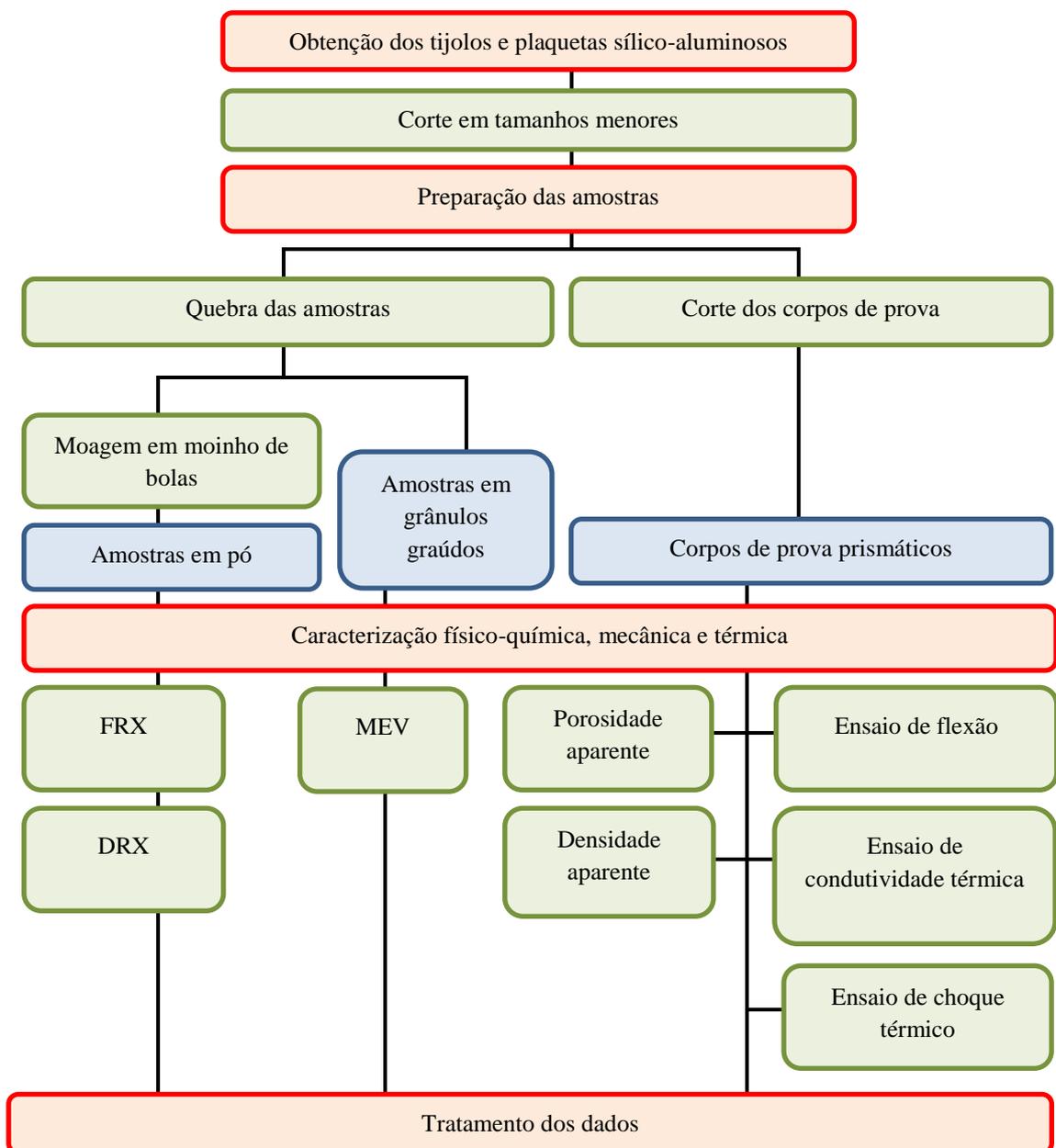
Os materiais cerâmicos apresentam normalmente comportamento frágil ou semi-frágil, podendo se deformar até 1% antes de se romperem. De acordo com o tipo de fratura presente, o material pode ser classificado como (REFRACTORIES, 1994 apud MOTA, 2010):

- a) Frágil, no qual a deformação máxima antes da ruptura é de 0,1%. A fratura se origina em trincas que já estavam presentes no material.
- b) Semi-frágil, com deformação máxima entre 0,1% e 1%. A fratura tem ocorre devido a trincas que se originaram ou se expandiram durante o ensaio.
- c) Dúctil, com deformação máxima antes da ruptura superior a 1%, produzindo uma deformação plástica antes da ruptura.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A figura 11 apresenta um fluxograma das etapas de obtenção dos materiais e métodos utilizados para caracterização físico-química, mecânica e térmica dos materiais.

Figura 11 – Fluxograma com esquema das etapas de obtenção de materiais e procedimentos de caracterização físico-química e ensaios mecânicos e térmicos dos refratários.



Fonte: Própria autora.

3.1 Materiais

Para este trabalho, foram obtidos plaquetas e tijolos refratários comerciais usados em lareiras, churrasqueiras, caldeiras, fornos para queima de cerâmica e fornos domésticos. Os refratários são sílico-aluminosos, com teores de alumina e sílica variados. Os tijolos e plaquetas são de 6 fabricantes distintos, presentes nos estados de Minas Gerais, São Paulo e Santa Catarina. A tabela 5 apresenta os tipos de materiais usados, seus respectivos fabricantes e o estado de origem, além do código para identificação das amostras, a quantidade de tijolos e plaquetas utilizados e as dimensões dos materiais. A tabela 6 apresenta os dados dos materiais, como foram fornecidos pelos fabricantes.

Tabela 5 – Tijolos e plaquetas refratários utilizados.

| Tipo | Fabricante | Estado | Código das amostras | Quantidade | Dimensões (mm) |
|-------------|---|---------------|----------------------------|-------------------|-----------------------|
| Tijolos | Reframa Refratários Maccari | SC | TA | 4 | 229 x 114 x 51 |
| Tijolos | Reframig Comercial | MG | TB | 4 | 229 x 114 x 50 |
| Tijolos | Refratários Minas Indústria e Comércio | MG | TC | 5 | 229 x 114 x 51 |
| Tijolos | Maccari Revestimentos Cerâmicos | SC | TD | 4 | 229 x 114 x 51 |
| Tijolos | Padre Bento Refratários | SP | TE | 4 | 235 x 115 x 50 |
| Plaquetas | Reframa Refratários Maccari | SC | PA | 4 | 229 x 114 x 25 |
| Plaquetas | Refracon Refratários | SP | PF | 4 | 229 x 114 x 20 |

Fonte: Própria autora.

A figura 12 mostra fotografia dos materiais utilizados no trabalho. Ao todo, foram analisados 5 tipos de tijolos refratários e 2 tipos de plaquetas refratárias.

Tabela 6 – Dados fornecidos pelo fabricante para cada amostra.

| Amostras | Dados fornecidos pelos fabricantes | | | | | | | |
|----------|---|------------------|--------------------------------|---------|--------------|----------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|
| TA | Tijolos sílico-aluminosos com composição de 28% de Al ₂ O ₃ e 60% de SiO ₂ . Temperatura máxima sem ataque ácido: 1200 °C. | | | | | | | |
| TB | Análise química (%) | | | | P. A. (%) | M. E. A. (%/cm ³) | Resistência a compressão. (MPa) | Temperatura máxima (°C) |
| | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | Álcalis | 20 - | 2,05 | 30 | 1300 |
| | 28-33 | 60-64 | 2,0 | 2,5 | 26 | | | |
| TC | Refratários sílico-aluminosos. Classe SA-4, com 38 – 42 % de Al ₂ O ₃ | | | | | | | |
| TD | Aluminoso: 30 - 32 % de Al ₂ O ₃ . Presença de chamote. Temperatura máxima: 1000 - 1100 °C. | | | | | | | |
| TE | Refratários sílico-aluminosos. Classe: 20%. | | | | | | | |
| PA | Tijolos sílico-aluminosos com composição de 28% de Al ₂ O ₃ e 60% de SiO ₂ . Temperatura máxima sem ataque ácido: 1200 °C. | | | | | | | |
| PF | n | | | | | | | |

* (n – os dados não foram fornecidos pelo fabricante; P.A. – porosidade aparente; M.E.A – massa específica aparente).

Fonte: Própria autora.

Figura 12 – Materiais utilizados.

Fonte: Própria autora.

3.2 Metodologia

Os tijolos e plaquetas refratários passaram, inicialmente, por etapa de preparação, para adequação das dimensões e formatos das amostras para realização da caracterização físico-química e ensaios mecânicos e térmicos.

Após preparação das amostras, os materiais foram caracterizados por espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX), difratometria de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), para detecção da composição química, identificação de fases presentes e análise da microestrutura do material. Foram realizados, também, procedimentos para determinação de porosidade e densidade aparente, para verificação da porcentagem de poros abertos presentes nas amostras e da densidade de cada material.

Para avaliação do desempenho mecânico dos materiais, foi realizado ensaio de flexão de três pontos, com determinação da resistência à flexão para cada material.

O desempenho térmico dos materiais foi avaliado em ensaio de choque térmico. Foi, também, realizado ensaio para determinação dos valores de condutividade térmica para melhor compreensão do comportamento térmico dos materiais avaliados.

3.2.1 Preparação das amostras

Para a caracterização dos materiais foi necessária a preparação das amostras em formatos distintos. Foram preparadas amostras em grânulos graúdos, com dimensões de aproximadamente 10 mm, amostras em pó e corpos de provas em dimensões variadas.

Para todos os formatos, os tijolos e plaquetas foram inicialmente cortados em tamanhos menores com equipamento serra-mármore MC Orandi, com disco diamantado Ø320 mm. Foram, em seguida, quebrados para produção das amostras em grânulos graúdos e em pó ou cortados nos tamanhos dos corpos de prova requeridos para os ensaios.

Para realização do ensaio no MEV foi necessário que as amostras fossem quebradas até obter grânulos graúdos, de aproximadamente 10 mm. Para este ensaio, optou-se por não lixar a superfície do material, de forma que os poros não fossem tapados por sedimentação de partículas em pó do material. A figura 13 mostra imagem dos instrumentos utilizados no processo de quebra manual das amostras.

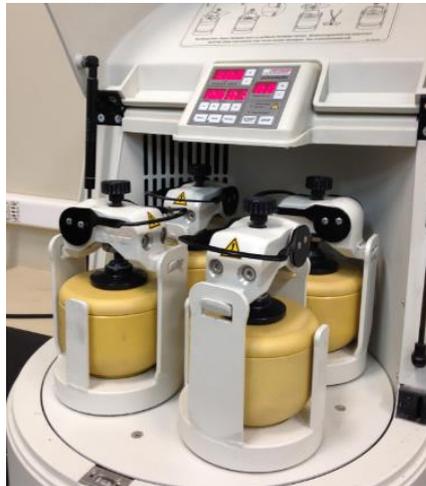
Figura 13 – Instrumentos usados para quebra das amostras.



Fonte: Própria autora.

Para os ensaios de DRX e FRX, parte do material quebrado foi transformado em pó por moagem em moinho de bolas. O equipamento utilizado foi moinho FRITSCH pulverisette 5, com esferas de óxido de zircônia de 20 mm. O material quebrado foi pesado e dividido em quatro partes iguais para serem colocadas nos quatro cadinhos de óxido de zircônia, juntamente com 20 esferas do mesmo material, e o moinho foi ligado com velocidade de rotação de 300 rpm, por 10 minutos. O peso em cada um dos cadinhos do moinho deve ser o mesmo, uma vez que a velocidade de rotação é muito alta, e se houver diferença de peso em uma das partes, o equipamento pode tombar. A figura 14 mostra fotografia do equipamento utilizado.

Figura 14 – Moinho de bolas.



Fonte: Própria autora.

3.2.2 Caracterização físico-química

Para análise da composição química e das fases presentes nos refratários, foram realizados análises por FRX e DRX, e para análise da microestrutura, foram geradas imagens em MEV. Foram realizados, ainda, procedimentos para determinação da porosidade aparente e da densidade aparente das amostras.

3.2.2.2 Espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX)

O ensaio de espectroscopia de fluorescência de raios X foi realizado no Laboratório de Caracterização do Departamento de Engenharia de Materiais no CEFET/MG. O equipamento utilizado foi um espectômetro de fluorescência de raios X: EDX – 720 Shimadzu Ray ny. Foi utilizada radiação Ti-U, em ar atmosférico e colimador de 10 mm, em tensão de 50 kV e

corrente de 44 μ A. A variação de ângulo foi de 0 a 40,96°, com passo de 0,02. Para o ensaio, foram usadas amostras em pó dos 7 tipos de materiais. A figura 15 mostra fotografia do equipamento utilizado.

Figura 15 – Equipamento de FRX



Fonte: Própria autora.

3.2.2.3 Difração de Raios X (DRX)

O ensaio de DRX foi realizado no Laboratório de Microscopia e Caracterização do Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET/MG. O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios X Shimadzu XRD-7000 MAXima. Foram usadas amostras em pó para os 7 tipos de refratários. A tensão do equipamento foi de 40,0 kV e corrente de 30,0 mA, em um alvo de cobre, com variação do ângulo 2theta de 5° a 80° e velocidade de 2,0°/min. O banco de dados utilizado foi ICDD 2003. O A figura 16 mostra fotografia do equipamento utilizado.

Figura 16 – Equipamento de DRX

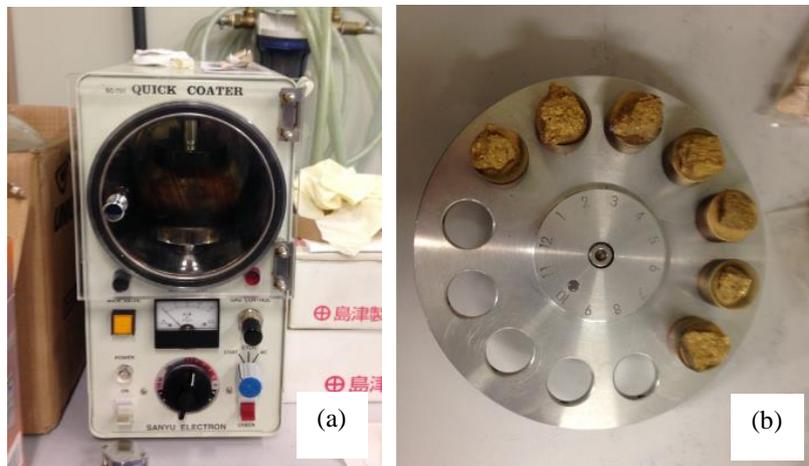


Fonte: Própria autora.

3.2.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizado no Laboratório de Caracterização do Departamento de Engenharia de Materiais no CEFET/MG. O ensaio foi realizado com amostras em grânulos graúdos de dimensões de aproximadamente 10 mm, sendo selecionadas as amostras menores e mais regulares de cada material. As amostras passaram por metalização em equipamento QUICK COATER SC-701, para receber uma fina camada de ouro, já que o material cerâmico não conduz eletricidade naturalmente. A figura 17 mostra fotografia do equipamento e das amostras após metalização.

Figura 17 – Montagem das amostras para metalização.

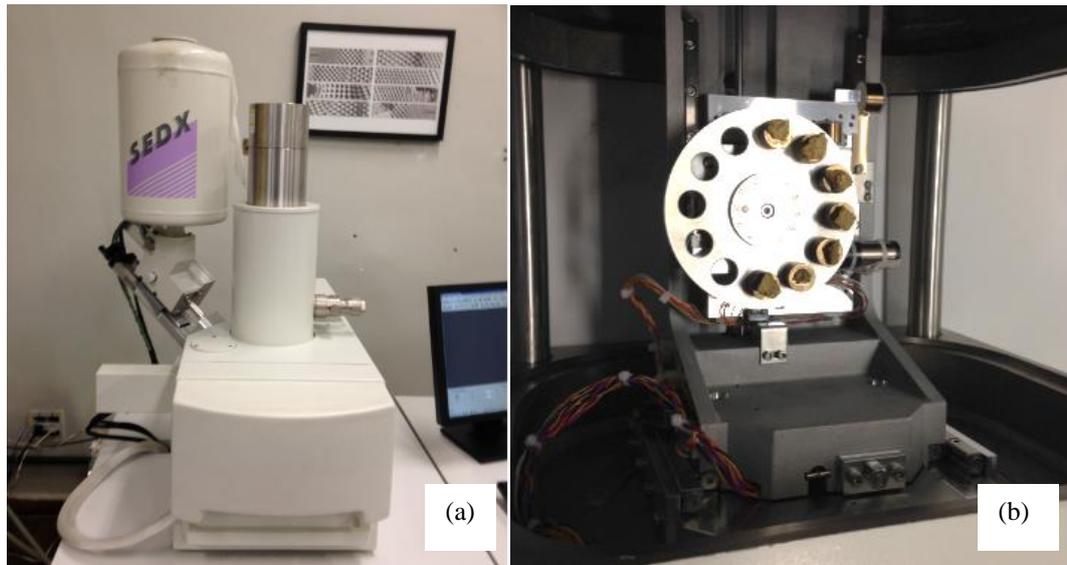


(a) Equipamento Quick Coater para metalização das amostras. (b) Amostras metalizadas prontas para análise em MEV.

Fonte: Própria autora.

Após metalização, as amostras foram dispostas em porta amostra e colocadas no Microscópio Eletrônico de Varredura Shimadzu SSX – 550 Superscan. Foram geradas imagens com aumentos de 300x, 600x e 2000x. A figura 18 mostra fotografia do equipamento MEV utilizado.

Figura 18 – Equipamento do MEV e amostras metalizadas no porta amostra.



(a) Equipamento de Microscopia Eletrônica de Varredura. (b) Amostras já metalizadas colocadas no porta amostra do MEV.

Fonte: Própria autora.

3.2.2.4 Porosidade aparente e densidade aparente

A porosidade aparente e a densidade aparente das amostras foram medidas em ensaio, baseado em norma ISO 10545-3, realizado no Laboratório de Pesquisa do Departamento de Química no CEFET/MG. Foram utilizados 4 corpos de prova de dimensões de aproximadamente 51 x 20 x 20 mm para os tijolos e 2 corpos de prova de aproximadamente 60 x 20 x 20 mm para as plaquetas. Foram utilizados no ensaio um total de 22 corpos de prova. Todas as pesagens foram feitas em balança digital BEL Engineering com incremento de 0,0001 g.

Foram pesadas, inicialmente, as massas das amostras secas. Antes da pesagem, as amostras foram secas em forno Thermo Scientific tipo Heratherm OGS180, a 100 °C, por 2 horas. O procedimento foi repetido até que a massa após secagem no forno não variasse, indicando que não havia umidade residual nas amostras.

Em seguida, as amostras foram imersas em um béquer com água em ebulição, a 100 °C, e permaneceram em banho fervente, mantido por chapa de aquecimento modelo IKA C-MAG HS7, por duas horas. Após esse tempo, o aquecimento foi interrompido e as amostras ficaram resfriando por mais 2 horas. As amostras foram, então, retiradas do béquer, secadas superficialmente com um tecido molhado, para eliminação do excesso de água, e pesadas enquanto úmidas. A figura 19 mostra montagem das amostras em béquer com água a

temperatura de 100 °C.

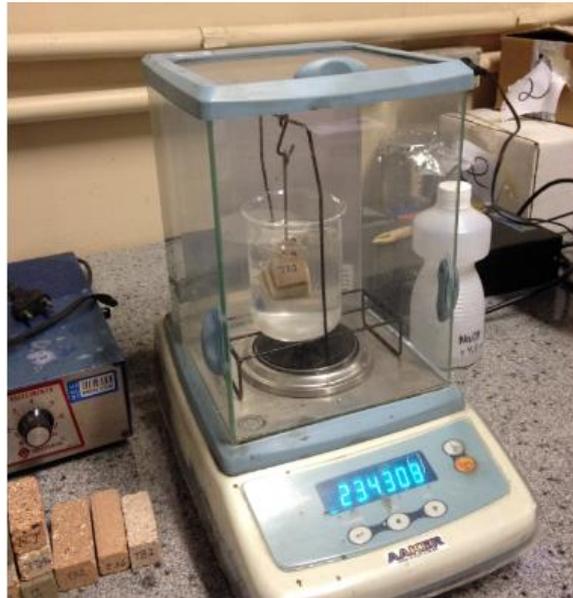
Figura 19 – Amostras em banho a 100 °C.



Fonte: Própria autora.

A massa em imersão foi determinada por equipamento cujo método de medida tem por base o empuxo que o corpo de prova experimenta quando imerso em água, baseado no princípio de Arquimedes. A figura 20 mostra montagem do equipamento para obtenção da massa imersa. No equipamento, um béquer de 250 ml, com água, é apoiado em um suporte fora da região de medição da balança. Um segundo suporte, colocado na região de medição da balança, posiciona o corpo de prova, que está preso a ele com um elástico, na região submersa dentro do béquer. O equipamento é capaz de detectar, assim, a massa em imersão da amostra, que sofre influência do empuxo, devido ao volume de líquido deslocado.

Figura 20– Equipamento para obtenção de massa em imersão.



Fonte: Própria autora.

A porosidade aparente pode ser calculada pela equação 3:

$$P. a = \frac{\mu - m_s}{\mu - m_i} \times 100\% \quad (3)$$

Onde: P.a = porosidade aparente (%).

μ = massa da amostra úmida (g).

m_s = massa da amostra seca (g).

m_i = massa da amostra imersa em água (g).

A densidade aparente pode ser calculada pela equação 4:

$$D_{ap} = \frac{m_s}{\mu - m_i} \times D_{ag} \quad (4)$$

Onde: D_{ap} = Densidade aparente (g/cm³).

m_s = massa da amostra seca (g).

μ = massa da amostra úmida (g).

m_i = massa da amostra imersa em água (g).

D_{ag} = densidade da água = 1,0 g/cm³.

3.2.3 Ensaio mecânicos e térmicos

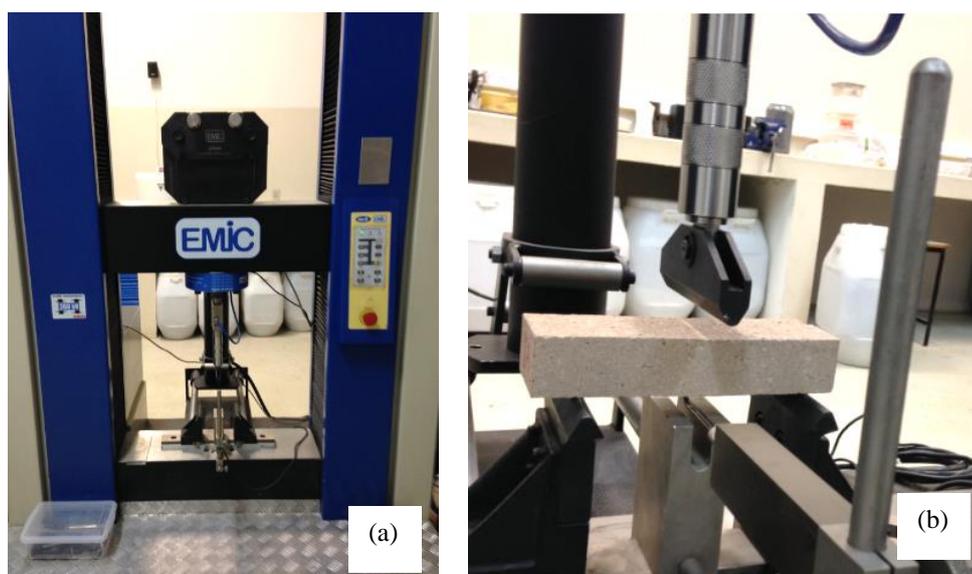
O desempenho mecânico dos materiais foi avaliado a partir da resistência à flexão, obtida em um ensaio de flexão de três pontos.

Para avaliação do comportamento térmico das amostras, foi realizado um ensaio para determinação da condutividade térmica k em cada um dos tipos de materiais. Em seguida, realizou-se um ensaio de choque térmico, para avaliação qualitativa da resistência ao choque térmico nos refratários.

3.2.3.1 Ensaio de flexão em três pontos

O ensaio de flexão foi realizado no Laboratório de Mecânica dos Pavimentos e Materiais, do Departamento de Transportes do CEFET/MG, em equipamento de ensaio universal EMIC DL30000N, com célula de carga TRD 26 e extensômetro TRD 10. O ensaio está baseado na norma NBR 13279 – Método para determinação da resistência à tração na flexão em argamassa (corpos de prova prismáticos). Foram utilizados corpos de prova cortados nas dimensões 160 x 35 x 50 mm para os tijolos e 160 x 35 x 20 mm ou 160 x 35 x 25 mm para as plaquetas. A figura 21 mostra fotografia do equipamento utilizado e montagem do corpo de prova no equipamento.

Figura 21 – Ensaio de flexão de três pontos.



(a) Equipamento de ensaio. (b) Montagem de corpo de prova centralizado nos apoios.

Fonte: Própria autora.

Foram utilizados 5 corpos de prova de cada material, totalizando 35 corpos de prova. Entretanto, 2 corpos de prova de plaquetas do fabricante Refracon (amostras PF) quebraram-se imediatamente antes do ensaio, totalizando 33 amostras ensaiadas. Antes do ensaio, as dimensões dos corpos de prova foram medidas com paquímetro.

Para realização do ensaio, o corpo de prova deve ser cuidadosamente centralizado no equipamento. A distância utilizada entre os apoios externos foi de 120 mm e o incremento de força de 50 N/s para todos os corpos de prova. Após o ensaio, foram calculadas as médias da força máxima, da deformação e da resistência à flexão dos 5 corpos de prova de cada material, obtendo-se um valor médio desses parâmetros para cada uma das 7 amostras de refratários.

3.2.3.2 Condutividade térmica

O ensaio de condutividade térmica foi realizado em forno mufla SP-Labor SP-1200, através de procedimento desenvolvido no Laboratório de Pesquisa do Departamento de Química do CEFET/MG. As amostras foram colocadas em pares, ou em trio, no caso das plaquetas, na mufla, isoladas uma das outras e do meio por fibra de vidro. A figura 22 mostra fotografia da montagem do procedimento, com as amostras PA, TA e PF à esquerda, ao centro e à direita, respectivamente.

Figura 22 – Montagem no forno tipo mufla.



Fonte: Própria autora.

A mufla foi configurada para aquecer até 500 °C e manter o meio interno a esta temperatura. Como a mufla foi mantida aberta durante o ensaio, uma das faces dos refratários estava em contato com o meio externo.

A área da face externa, ou face fria, é de aproximadamente 2500 mm² para os tijolos, e para as plaquetas é proporcional à espessura de cada uma delas. Já a espessura da região do material dentro do forno, ou faces quentes, de todas as amostras, é de aproximadamente 50 mm.

Após a estabilização do sistema, foi feito o registro da temperatura a cada 10 segundos através de um termopar conectado a face fria dos refratários e revestido por fibra de vidro. Foram feitos 25 registros de cada amostra.

Para determinação da condutividade térmica, foi considerado que toda a taxa de calor que é conduzida através das amostras refratárias é perdida por convecção ou radiação pela face externa da amostra. O cálculo da condutividade térmica foi feito a partir das dimensões das amostras e do registro das temperaturas durante o equilíbrio térmico na mufla, pela equipe do Departamento de Mecânica da UFMG, com utilização de um software EES, baseado em modelo de convecção natural para superfícies planas. Foi calculado o valor do coeficiente convectivo (h) e o valor da emissividade utilizado foi de $\varepsilon = 0,95 \pm 0,05$, considerado adequado para materiais não metálicos e de superfície porosa.

3.2.3.3 Ensaio de choque térmico

Para o ensaio de choque térmico, os corpos de prova foram cortados em forma de prismas de dimensões 115 x 51 x 20 mm para os tijolos e 115 x 25 x 20 mm ou 115 x 20 x 20 mm para as plaquetas. Foram ensaiados 3 corpos de prova para cada tipo de material, totalizando 21 amostras.

O ensaio foi realizado no Laboratório de Tratamentos Térmicos do Departamento de Engenharia de Materiais no CEFET/MG, em forno tipo mufla Magnus 1200. A figura 23 mostra fotografia do equipamento utilizado.

Figura 23 – Forno tipo mufla para ensaio de choque térmico.



Fonte: Própria autora.

De acordo com informações fornecidas pelos fabricantes, o material com menor temperatura de trabalho, a cerca de 1000 a 1100 °C, é a amostra TD. Sendo assim, a temperatura de ensaio foi de 1000 °C.

Neste trabalho, os corpos de prova foram submetidos a ciclos térmicos correspondentes a 15 minutos em aquecimento em forno a 1000 °C, seguidos por resfriamento brusco em água a temperatura ambiente, conforme procedimento descrito por Biasibetti (2011). A cada turno, foram colocados no forno aquecido 7 corpos de prova, correspondentes a um corpo de prova para cada tipo de material. Após 15 minutos, os corpos de prova foram retirados ainda incandescentes, com a ajuda de uma tenaz, e depositados cuidadosamente em balde com água fria. Como os corpos de prova, ao sair do forno, estavam incandescentes ao longo de toda a sua extensão, admitiu-se que o tempo de aquecimento foi adequado para homogeneização da temperatura. O procedimento foi repetido até que se completassem 5 ciclos térmicos para cada conjunto de corpos de prova. Foram ensaiadas, inicialmente, as amostras TA1, TB1, TC1, TD1, TE1, PA1 e PF1, seguidas das amostras TA2, TB2, TC2, TD2, TE2, PA2 e PF2. O último conjunto a ser ensaiado contemplou as amostras TA3, TB3, TC3, TD3, TE3, PA3 e PF3. Foi feita a análise visual de todas as amostras após o resfriamento ao final de cada ciclo térmico.

4 RESULTADOS

4.1 Preparação das amostras

Foram obtidas amostras em grânulos graúdos, de cerca de 10 mm, em pó e em tamanhos distintos de corpos de prova. A figura 24 mostra fotografia das amostras quebradas manualmente, e parte destas que foi utilizada em moinho de bolas, para obtenção das amostras em pó.

Figura 24 – Amostras quebradas e utilização em moinho de bolas.



(a) Aspecto das amostras após quebra. (b) Material quebrado em moinho de bolas com esferas de óxido de zircônia.

Fonte: Própria autora.

A figura 25 mostra fotografia das amostras em grânulos graúdos, que foram utilizadas na análise em MEV e das amostras obtidas em pó, com granulometria abaixo de 44 μm , para utilização em análises de DRX e FRX.

Figura 25 – Amostras em grânulos graúdos e em pó.



(a) Amostras em pedaços de aproximadamente 10 mm. (b) Amostras em pó.

Fonte: Própria autora.

A figura 26 mostra os corpos de prova obtidos para os ensaios de flexão, para cada um dos tipos de materiais. Ao todo, foram cortados 5 corpos de prova de cada tipo. A figura 27 mostra os corpos de prova obtidos para o ensaio de condutividade térmica.

Figura 26 – Corpos de prova prismáticos para ensaio de flexão.



Fonte: Própria autora.

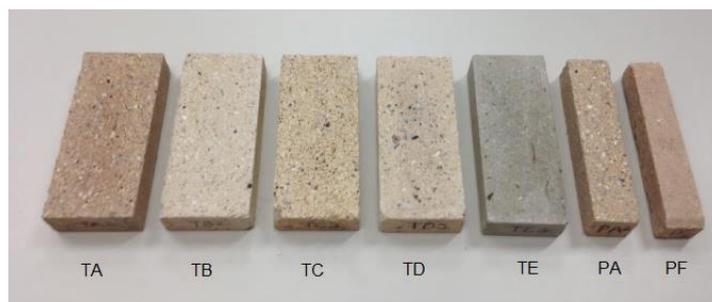
Figura 27 – Corpos de prova para ensaio de condutividade térmica.



Fonte: Própria autora.

A figura 28 mostra fotografia dos corpos de prova obtidos para o ensaio de choque térmico. Para o ensaio, foram necessários 3 corpos de prova de cada tipo de material.

Figura 28 – Corpos de prova para ensaio de choque térmico.



Fonte: Própria autora.

4.2 Espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX)

A tabela 7 apresenta a análise semi-quantitativa da composição química, com os principais compostos para cada uma das amostras dos 7 materiais, obtidos por FRX.

Tabela 7 – Composição química dos refratários obtida por FRX.

| Amostra | Al₂O₃ (%peso) | SiO₂ (%peso) | Fe₂O₃ (%peso) | K₂O (%peso) | CaO (%peso) | TiO₂ (%peso) | ZrO₂ (%peso) |
|----------------|--|------------------------------------|--|-----------------------------------|------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| TA | 11 | 51 | 22 | 7 | 2 | 4 | 2 |
| TB | 14 | 48 | 16 | 11 | 2 | 5 | 4 |
| TC | 14 | 49 | 15 | 7 | 5 | 5 | 4 |
| TD | 12 | 57 | 11 | 11 | 1 | 4 | 5 |
| TE | 4 | 18 | 15 | 5 | 55 | 2 | 1 |
| PA | 12 | 50 | 22 | 7 | 3 | 4 | 2 |
| PF | 12 | 53 | 17 | 8 | 4 | 4 | 3 |

Fonte: Própria autora.

De acordo com a análise por FRX, todas as amostras apresentam os mesmos elementos principais em sua constituição. Com exceção de TE, os teores dos mesmos elementos também são similares.

O teor de alumina nos materiais analisados variou entre 4% a 14% em peso. As amostras TB e TC apresentaram maior teor desse composto, com 14%, seguida pelas amostras TD, PF, PA e TA, com 12% e 11%. A amostra TE apresentou a menor porcentagem de alumina em sua composição, com cerca de 4%.

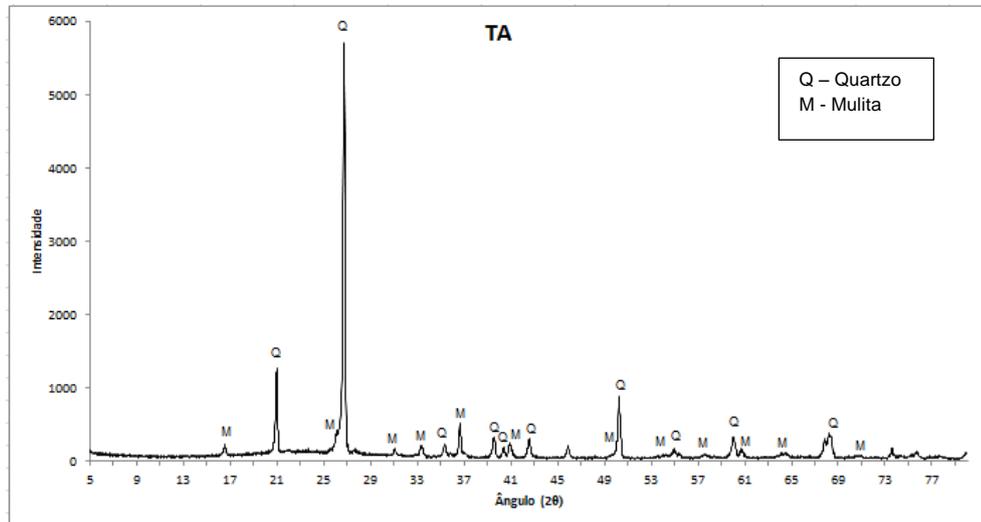
Além disso, a análise mostra um teor alto de sílica nas amostras, caracterizando refratários classificados como ácidos. A exceção foi a amostra TE, com uma proporção mais baixa de sílica e um teor alto de CaO, caracterizando um refratário classificado básico.

4.3 Difração de raios X (DRX)

Através do DRX foi possível identificar algumas das fases presentes nas amostras. Em todas os materiais, foram encontradas estruturas de quartzo e mulita, sendo estes os principais componentes das amostras. A exceção ocorreu apenas com o tijolo TE, que, além do quartzo e da mulita, também apresentou presença de estruturas a base de cálcio. As figuras 29, 30, 31,

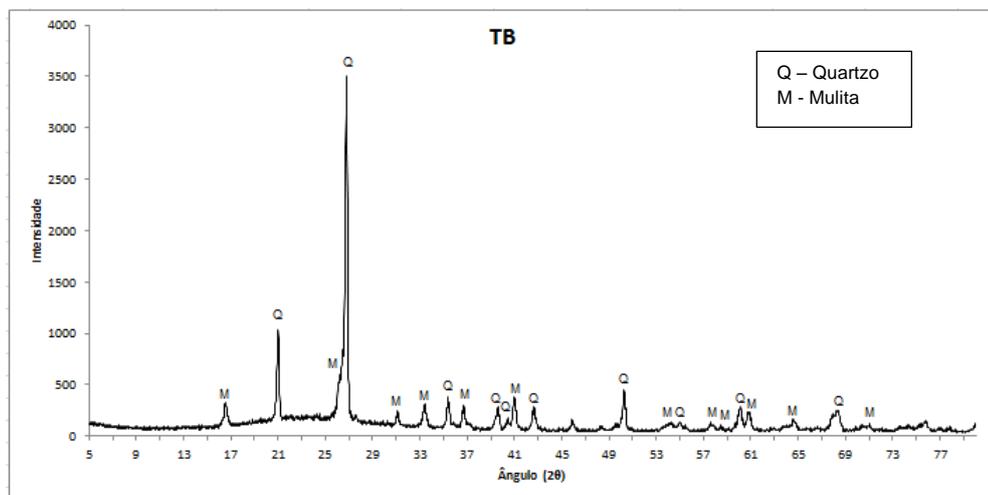
32, 33, 34 e 35 apresentam a curva de difração obtida para cada material.

Figura 29 – Padrão de DRX obtido para TA.



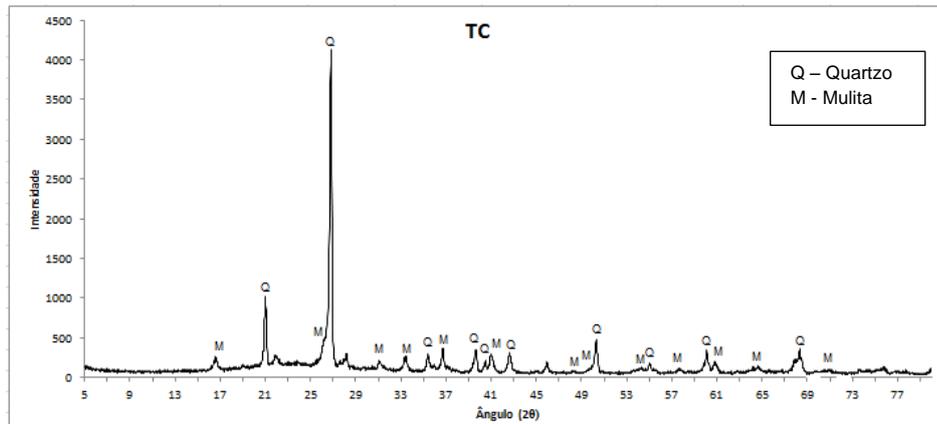
Fonte: Própria autora.

Figura 30 – Padrão de DRX obtido para TB.



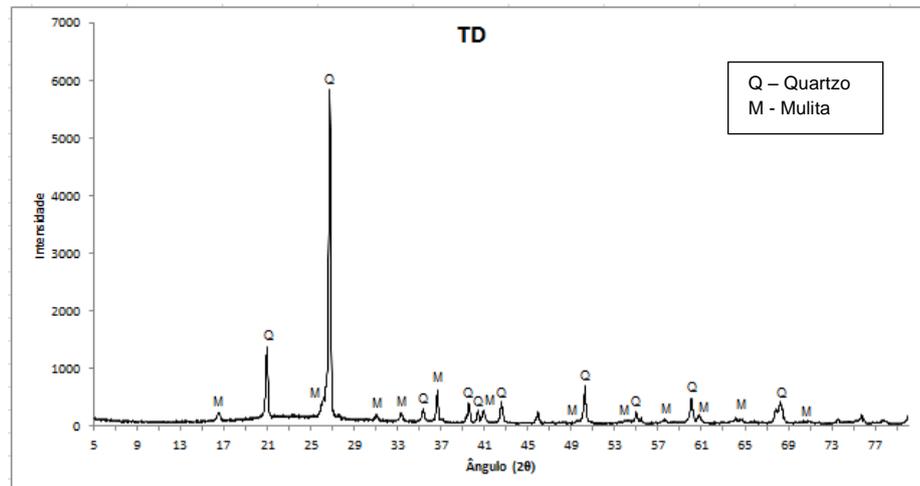
Fonte: Própria autora.

Figura 31 – Padrão de DRX obtido para TC.



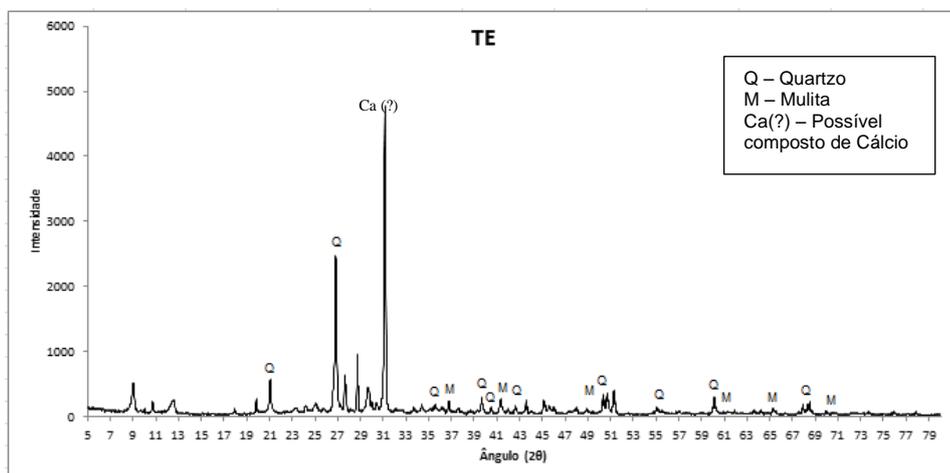
Fonte: Própria autora.

Figura 32 – Padrão de DRX obtido para TD.



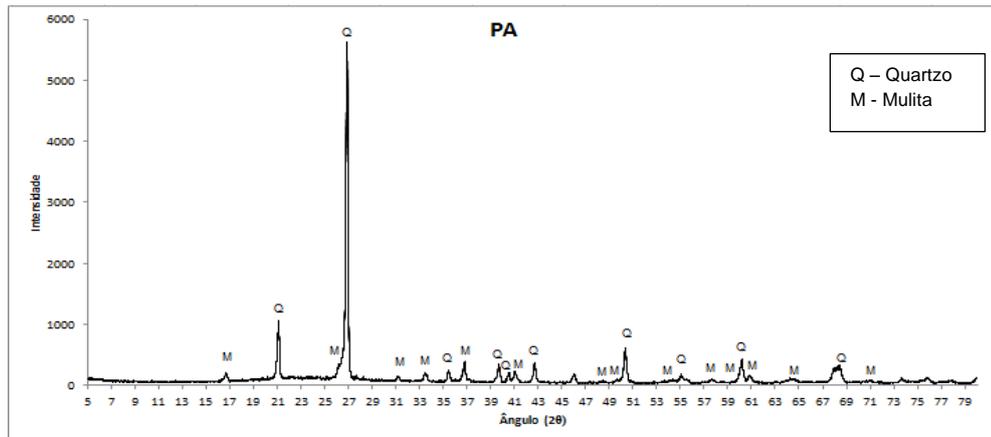
Fonte: Própria autora.

Figura 33 – Padrão de DRX obtido para TE.



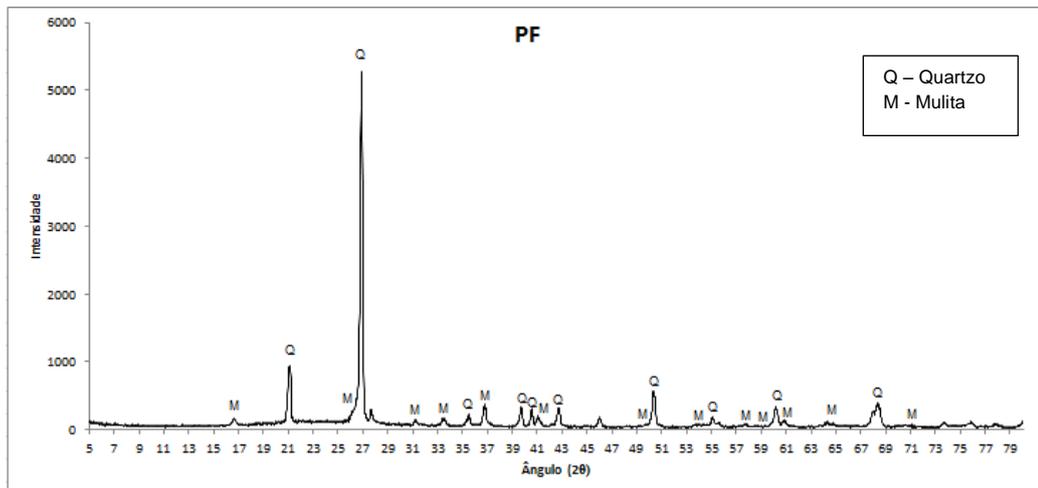
Fonte: Própria autora.

Figura 34 – Padrão de DRX obtido para PA.



Fonte: Própria autora.

Figura 35 – Padrão de DRX obtido para PF.



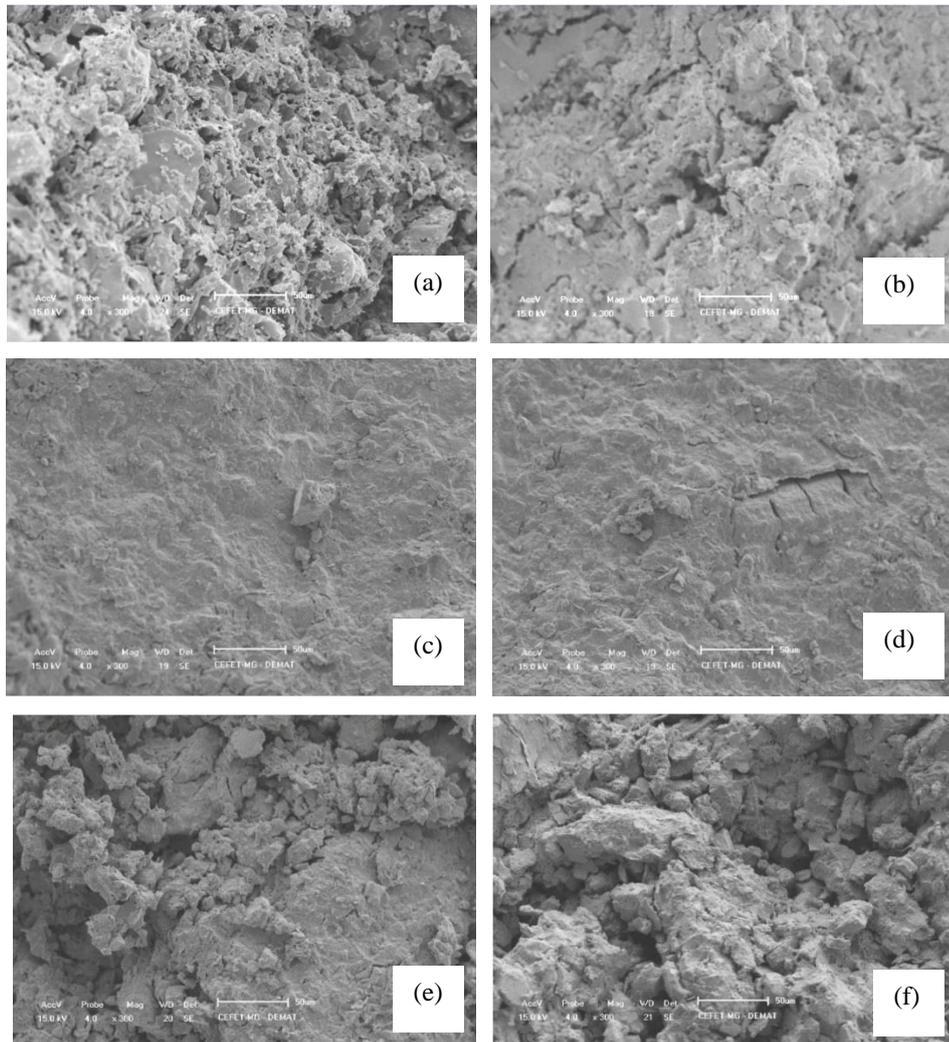
Fonte: Própria autora.

4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As figuras 36 e 37 apresentam os tijolos e as plaquetas refratários vistos em aumento de 300x no MEV. A figura 38, por sua vez, apresenta a micrografia das amostras com um aumento de 600 x e de 2000x. No ensaio, foram usadas amostras de regiões centrais dos tijolos e, portanto, as imagens obtidas caracterizam melhor a estrutura da porosidade interna dos refratários.

As microestruturas vistas nas imagens do MEV podem ter sido influenciadas pelo método de quebra das amostras durante a preparação, além da região da amostra escolhida e de possíveis estruturas e fases presentes em pontos específicos das amostras.

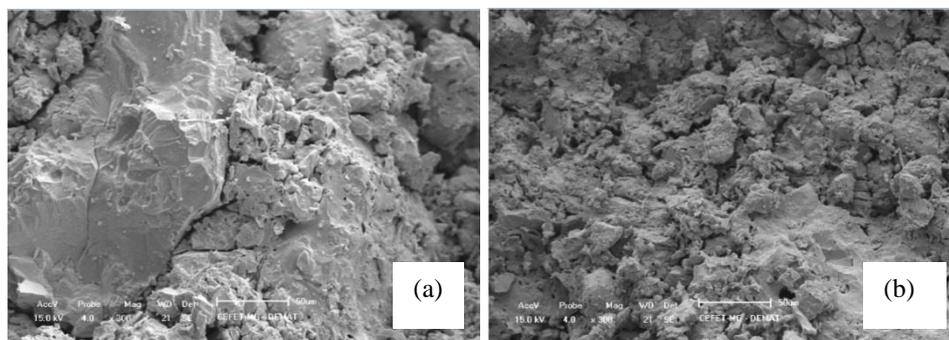
Figura 36 – Microestrutura dos tijolos vistos em aumento de 300 x no MEV.



(a) Amostra TA. (b) Amostra TB. (c) Amostra TC. (d) Possível fase distinta ou defeito presente em amostra TC. (e) Amostra TD. (f) Amostra TE.

Fonte: Própria autora.

Figura 37 – Microestrutura das plaquetas vistas em aumento de 300x no MEV.



(a) Amostra PA. (b) Amostra PF.

Fonte: Própria autora.

Figura 38 – Microestruturas das amostras em aumento de 600x e 2000x no MEV.

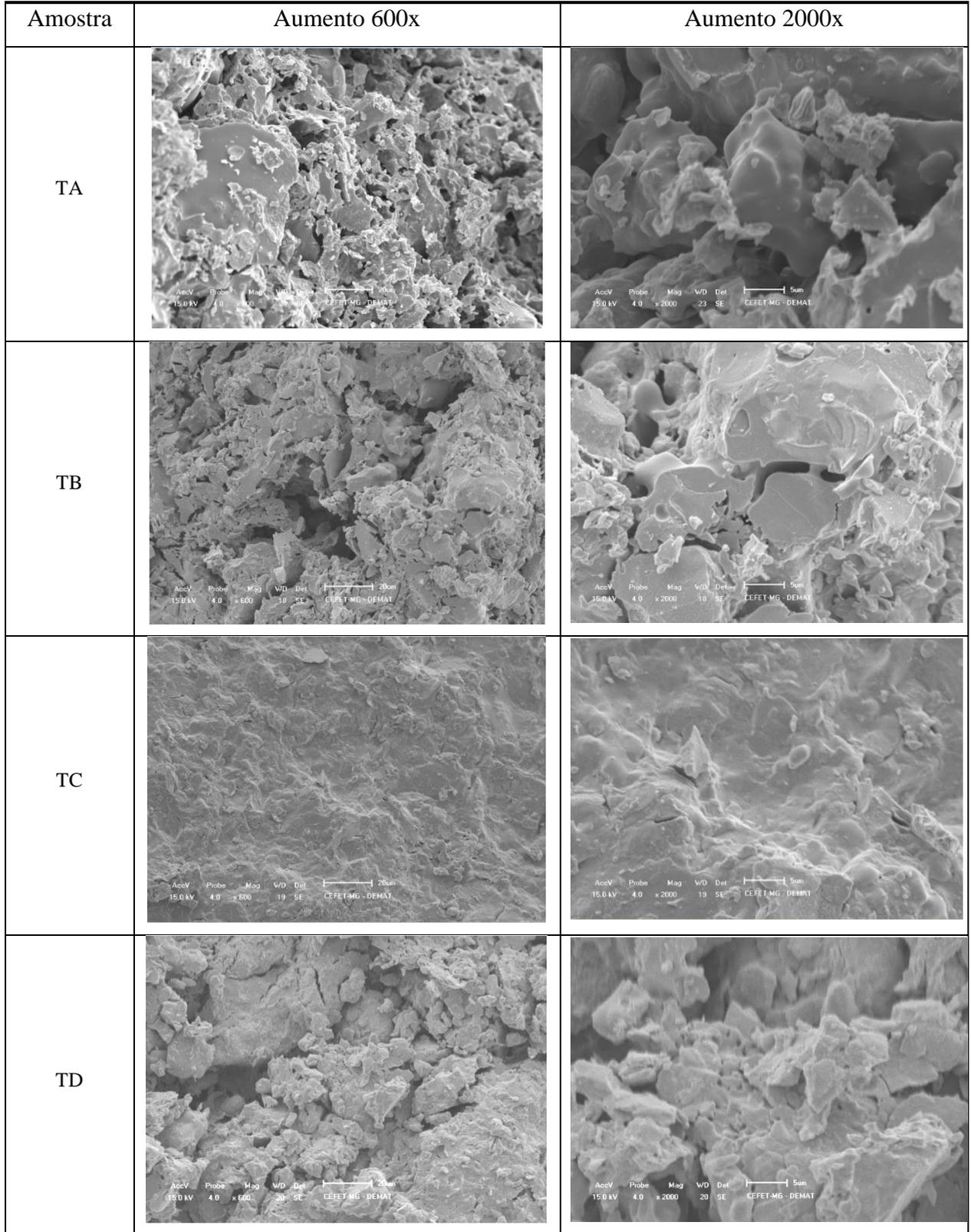
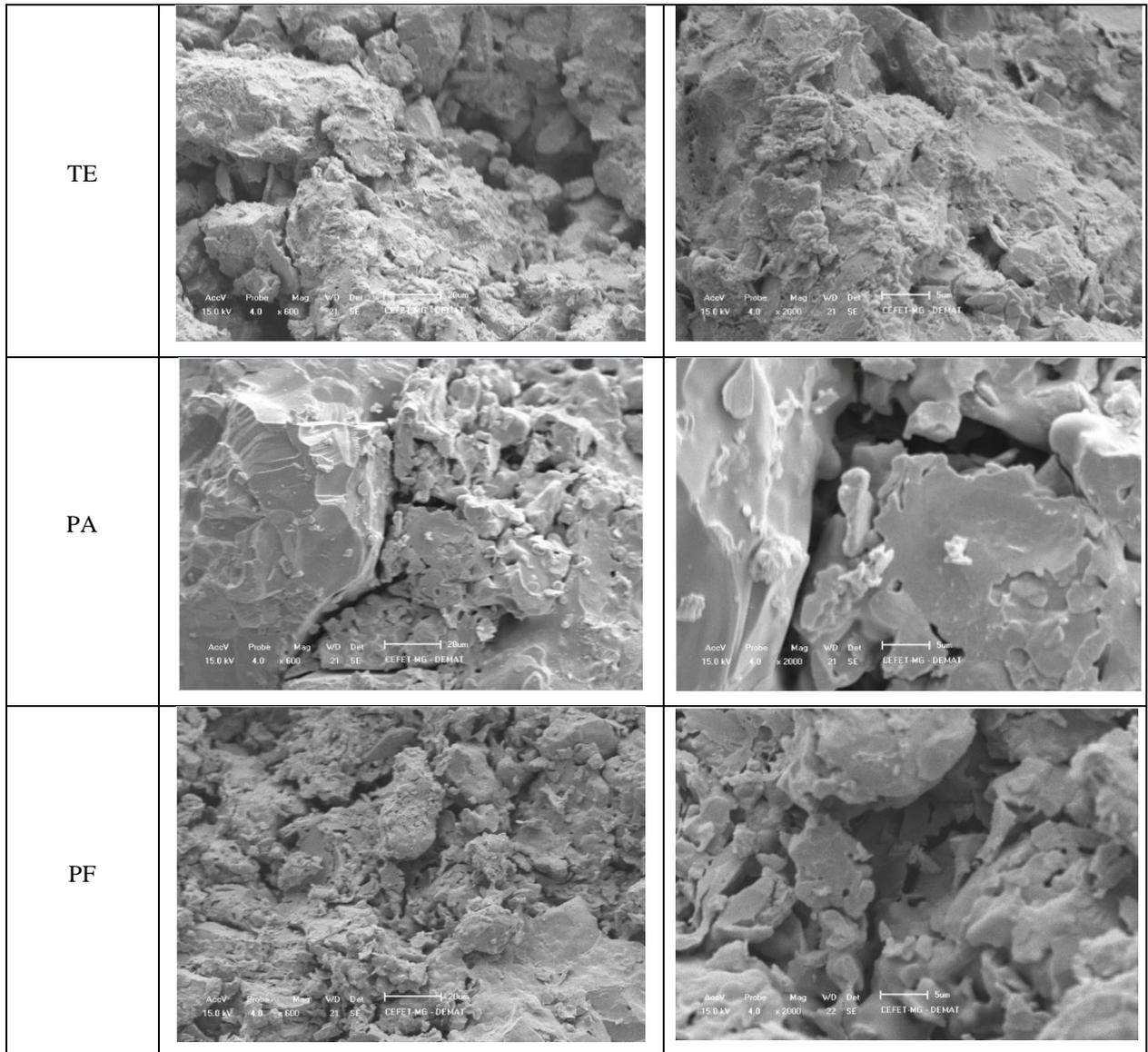


Figura 38 – Amostras em aumento de 600x e 2000x no MEV. (Continuação)



Fonte: Própria autora.

A estrutura apresentada pelas amostras é aproximadamente semelhante em todas elas, exceto no tijolo TC, que, nas imagens, apresenta estrutura mais homogênea, com pouca porosidade interna, e tamanhos de poros muito pequenos. A estrutura observada na amostra TC na imagem obtida pelo MEV difere do padrão de porosidade observado neste material nas análises comparativas com os outros materiais no ensaio de porosidade aparente. É possível que a imagem obtida para TC não seja representativa do material como um todo.

Pelas figuras 36 e 37, é possível notar que algumas amostras são mais compactas, formadas por partículas de tamanhos menores, tais como os tijolos TA, TB, TC e as plaquetas PA e PF. Os tijolos TD e TE, por sua vez, são formados por partículas de tamanhos maiores.

De forma geral, as amostras apresentam poros bastante irregulares, característicos de refratários cerâmicos. É possível observar a presença de poros com tamanhos e formatos distintos em uma mesma amostra.

Pelas imagens do MEV, é possível, de maneira geral, verificar a presença de maior porosidade, e tamanhos de poros maiores nas amostras TE e TD. Seguindo-se a estas, em tamanhos decrescentes de poros, temos as amostras TA, PA, PF e TB, respectivamente.

Através das micrografias apresentadas na figura 38, com aumentos de 600x e 2000x, foi possível comparar o formato e tamanho dos poros fechados em algumas amostras. É possível observar a presença de poros mais afunilados entre agregados de partículas nas amostras TA e PA. Na amostra TB é possível visualizar poros aparentemente interconectados e de formatos mais cilíndricos, especialmente próximos a regiões de estrutura mais densa, e poros maiores e mais esféricos em outras regiões da amostra. A micrografia das amostras TA, TD, TE e PF mostram, também, a presença de poros aparentemente interconectados entre si, e pequenos poros esféricos mais isolados.

A tabela 8 apresenta os maiores tamanhos de poros que puderam ser identificados nas amostras ensaiadas no MEV. Deve-se lembrar que muitas das amostras apresentam poros de diferentes tamanhos, além de que a menor escala utilizada no microscópio foi de 5 μm . Poros de dimensões muito menores que este valor não foram visíveis.

Tabela 8 – Tamanhos de poros identificados em MEV com aumentos de 300x e 600x.

| Amostra | Tamanho de poros |
|---------|----------------------------|
| TA | até 20 μm |
| TB | até 25 μm |
| TC | abaixo de 5 μm |
| TD | acima de 50 μm |
| TE | acima de 50 μm |
| PA | abaixo de 20 μm |
| PF | abaixo de 20 μm |

Fonte: Própria autora.

4.5 Porosidade aparente e densidade aparente

A tabela 9 apresenta a média dos resultados obtidos para porosidade aparente e

densidade aparente. Os valores de massa seca, massa úmida, massa imersa, porosidade aparente e densidade aparente são equivalentes à média dos resultados obtidos para esses parâmetros em cada um dos corpos de prova ensaiados.

Tabela 9 – Resultados de porosidade aparente e densidade aparente.

| Amostras | | Massa seca (g) | Massa úmida (g) | Massa imersa (g) | Porosidade aparente (%) | Densidade aparente (g/cm ³) |
|-----------|----|-------------------|--------------------|---------------------|----------------------------|--|
| Tijolos | TA | 39,0353 | 43,3889 | 23,2218 | 21,59 | 1,94 |
| | TB | 38,6821 | 42,7394 | 22,9551 | 20,49 | 1,96 |
| | TC | 36,3606 | 40,6570 | 21,6030 | 22,55 | 1,91 |
| | TD | 37,2550 | 41,2186 | 21,8699 | 20,65 | 1,92 |
| | TE | 38,7292 | 43,4333 | 23,9582 | 24,15 | 1,99 |
| Plaquetas | PA | 59,7501 | 66,6546 | 35,3511 | 22,06 | 1,91 |
| | PF | 42,6889 | 47,0472 | 25,5169 | 20,24 | 1,98 |

Fonte: Própria autora

Para o cálculo da média da massa seca das amostras, foi utilizada a medida da pesagem em que não houve mais variação de massa após secagem no forno. Essa medida ocorreu na quarta etapa de secagem para as amostras PA, PF, TA, TB, TC e TD.

A amostra TE, entretanto, apresentou variações até a 7^a medição. É possível que isto tenha ocorrido devida a trincas formadas no material durante o corte dos corpos de prova, como pode ser observado nas fotografias apresentadas na figura 39. Neste caso, há maior quantidade de água presente no espaço formado pelas trincas. Ao utilizar o valor de massa seca obtida na 4^a medida para as amostras TE, como a das demais amostras, o valor de porosidade aparente calculado foi de 20,79% e o de densidade aparente de 2,02 g/cm³. As medidas consideradas foram àquelas obtidas na 7^a medição, quando não houve mais variação de massa. Deve-se ressaltar, entretanto, que tais resultados podem ter alguma variação para mais em relação ao valor de porosidade aparente real, devido à presença das trincas nos corpos de prova.

Figura 39 – Presença de trincas nos corpos de prova TE.



Fonte: Própria autora.

Os resultados obtidos para os valores de porosidade aparente condizem com os valores de referência encontrados na literatura, que, para a maioria dos refratários industriais, está entre 12% e 28% (REFRACTORIES, 1994 apud MOTA, 2010).

4.6 Ensaio de flexão de três pontos

A tabela 10 apresenta os dados obtidos para as amostras no ensaio de flexão de três pontos. Os valores de força máxima, deformação, resistência na flexão e desvio padrão foram retirados a partir da média dos valores para cada um dos corpos de prova.

Tabela 10 – Dados obtidos no ensaio de flexão de três pontos.

| Amostra | Força máxima (N) | Deformação (mm) | Resistência na flexão (MPa) | Desvio padrão (MPa) |
|---------|---------------------|--------------------|--------------------------------|------------------------|
| TA | 945,2 | 0,1719 | 3,939 | 1,372 |
| TB | 1080,0 | 0,1431 | 4,046 | 0,5486 |
| TC | 970,0 | 0,1343 | 3,959 | 1,1290 |
| TD | 883,4 | 0,1022 | 3,520 | 0,9911 |
| TE | 1426,0 | 0,1448 | 5,450 | 1,1170 |
| PA | 435,8 | 0,0707 | 3,470 | 0,2634 |
| PF | 302,1 | 0,0005 | 0,9711 | 0,5247 |

Fonte: Própria autora.

Os resultados do ensaio de flexão mostram valores de resistência a flexão que variam entre 0,9711 MPa, para a amostra PF, a 5,450 MPa, para a amostra TE. Os valores de

resistência foram aproximadamente semelhantes para as outras amostras. A plaqueta PF apresentou um valor de resistência muito baixo se comparado aos outros materiais, o que pode ter ocorrido a possíveis trincas durante o corte dos corpos de prova.

De acordo com Bradt e Cunha-Duncan (2003), a maioria dos refratários apresenta valores de resistência a flexão entre 10 e 40 MPa.

4.7 Condutividade térmica

A partir dos registros de temperaturas ao longo do tempo, foi possível calcular a condutividade térmica através do software EES. A tabela 10 apresenta os valores calculados para cada um dos 7 materiais.

Tabela 10 – Valores de condutividade térmica (k) obtidos para cada material.

| Amostra | Condutividade térmica (W/m.K) |
|---------|-------------------------------|
| TA | 0,430 |
| TB | 0,355 |
| TC | 0,335 |
| TD | 0,373 |
| TE | 0,425 |
| PA | 0,473 |
| PF | 0,472 |

Fonte: Própria autora.

Os valores obtidos no ensaio de condutividade térmica são condizentes com os valores apresentados por Richerson (2006) para tijolos refratários isolantes, que estão entre 0,32 a 0,42 W/m.K. Pelos resultados, é possível observar que os materiais ensaiados apresentam, portanto, boas características isolantes.

4.8 Ensaio de choque térmico

A tabela 11 apresenta esquema das observações feitas a olho nu para as amostras após cada ciclo térmico. Deve-se observar que as análises contidas na tabela, apesar de cuidadosas, são apenas visuais, representando, portanto, uma análise qualitativa. Alguns fatores podem ter interferido na visualização dos corpos de prova, como a presença de porosidade maior e/ou de

grande quantidade de fases visíveis em algumas amostras. A visualização de pequenas trincas nas plaquetas, PA e PF, pode ter sido comprometida, também, pelo tamanho menor em comparação com os corpos de prova dos tijolos. Ainda assim, as análises visuais foram condizentes com os resultados esperados de acordo com a estrutura de cada material.

Tabela 11 – Análise visual das amostras após cada ciclo térmico.

| Amostras | | Ciclo 1 | Ciclo 2 | Ciclo 3 | Ciclo 4 | Ciclo 5 |
|----------|-----|----------------------------------|--------------------------|--------------------------------------|---------------------------|----------------------------|
| TA | TA1 | - | - | Pequenas trincas | Aumento das trincas | Quebra do corpo de prova |
| | TA2 | Aumento de trincas preexistentes | Quebra do corpo de prova | n | n | n |
| | TA3 | - | - | Trincas | Aumento das trincas | Quebra do corpo de prova |
| TB | TB1 | - | - | Pequenas trincas | Pequenas trincas | Pequenas trincas |
| | TB2 | - | - | - | - | Pequenas trincas |
| | TB3 | - | - | Trincas | Aumento das trincas | Quebra do corpo de prova |
| TC | TC1 | - | - | - | - | - |
| | TC2 | - | - | - | - | - |
| | TC3 | - | - | - | Trincas pequenas | Quebra do corpo de prova |
| TD | TD1 | - | - | Pequenas trincas | Aumento nas trincas | Quebra do corpo de prova |
| | TD2 | - | Pequenas trincas | Aumento das trincas | Quebra do corpo de prova | n |
| | TD3 | - | - | Trincas | Quebra do corpo de provas | n |
| TE | TE1 | Perda de material (pequena) | Perda de material | Desprendimento de pedaços da amostra | Pequena perda de material | Quebra em diversos pedaços |

Tabela 11 – Análise visual das amostras após cada ciclo térmico.

| Amostras | | Ciclo 1 | Ciclo 2 | Ciclo 3 | Ciclo 4 | Ciclo 5 |
|----------|-----|-----------------------------------|------------------------------------|--|---------------------------|--------------------------|
| TE | TE2 | Aumento de trincas preexistentes | Perda de material (pequena) | Perda de material nas extremidades e aumento das trincas | Quebra do corpo de prova | n |
| | TE3 | Pequenas trincas nas extremidades | Perda de material nas extremidades | Desprendimento de pedaços e aumento das trincas | Desprendimento de pedaços | Quebra do corpo de prova |
| PA | PA1 | Pequena perda de material | - | - | - | - |
| | PA2 | - | - | - | - | - |
| | PA3 | - | - | - | - | - |
| PF | PF1 | - | - | - | - | Pequenas trincas |
| | PF2 | - | - | - | - | - |
| | PF3 | - | - | Trincas nas extremidades | Trincas | Quebra do corpo de prova |

* (n – o corpo de prova fraturado não foi submetido a ensaio neste ciclo).

Fonte: Própria autora.

Dentre todas as amostras, apenas os corpos de prova TE apresentaram grande perda de material já a partir do 2º ciclo térmico. A figura 40 apresenta fotografias da amostra TE, que apresentou perda contínua de material a cada ciclo térmico.

Figura 40 – Perda contínua de material na amostra TE a cada ciclo térmico.

| Amostra | 1º Ciclo | 2º Ciclo | 3º Ciclo | 4º Ciclo | 5º Ciclo |
|---------|---|---|--|---|---|
| TE1 |  |  |  |  |  |
| TE2 |  |  |  |  | n |
| TE3 |  |  |  |  |  |

* (n – o corpo de prova fraturado não foi submetido a ensaio neste ciclo).

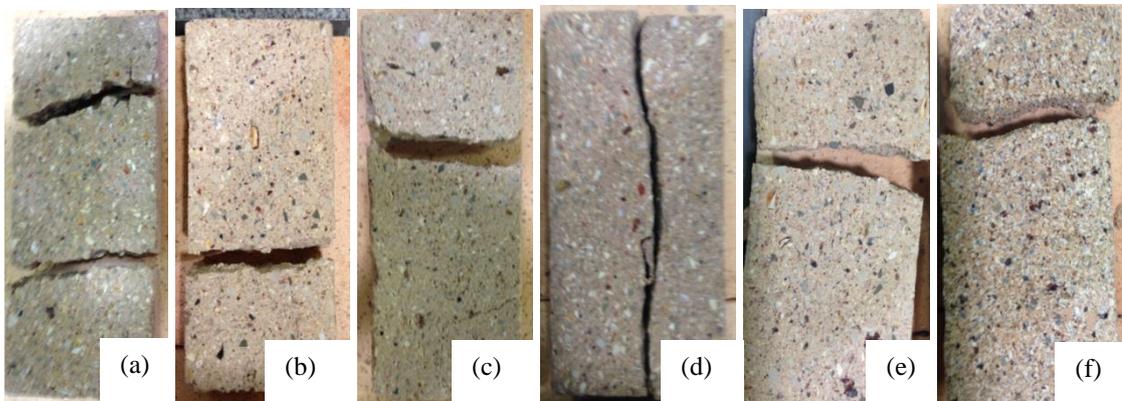
Fonte: Própria autora.

Dentre as outras amostras, a maioria das amostras dos corpos de prova de TD e TA apresentaram trincas inicialmente pequenas, especialmente após o 3º ciclo térmico. Após o 5º ciclo, ambos os materiais se apresentaram bastante fragilizados, com quebra do corpo de prova.

As amostras de tijolos TC e TB e de plaquetas PA e PF apresentaram maior resistência ao choque térmico que o restante dos materiais. Destes, apenas um corpo de prova das amostras TB, TC e PF apresentaram quebra do corpo de prova, após o resfriamento brusco no 5º ciclo térmico. As amostras PA não apresentaram trincas visíveis em nenhum momento do ensaio.

Durante o ensaio foi possível perceber a propagação rápida diante do choque térmico das trincas preexistentes no material. Antes do ensaio, as amostras TA2 e TE2 apresentavam pequenas trincas internas nos corpos de prova, possivelmente resultantes do processo de corte dos materiais. Após o primeiro choque térmico, tais trincas aumentaram consideravelmente. Após o segundo choque térmico, a amostra TA2 já se apresentou bastante frágil, com quebra do corpo de prova na região da trinca. A amostra TE2 quebrou-se, também na região da trinca, no 4º ciclo térmico, antes das outras amostras do mesmo material, que se quebraram no 5º ciclo. A figura 41 mostra a fratura que ocorreu em algumas amostras.

Figura 41 – Quebra dos corpos de prova devido ao choque térmico.

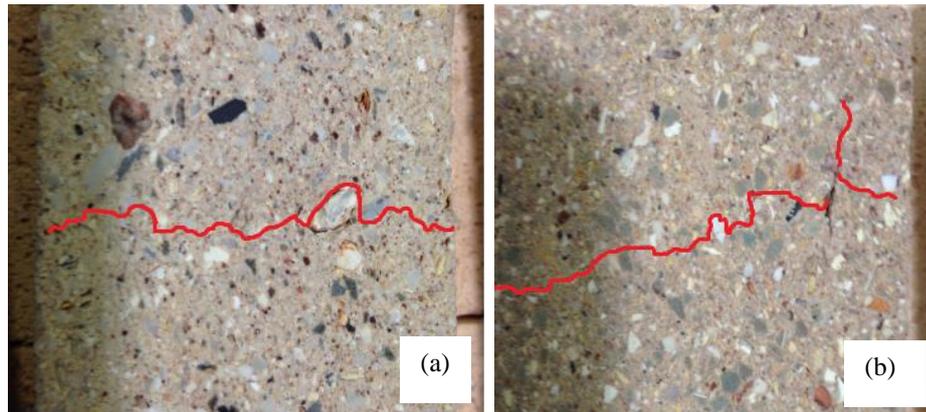


(a) Quebra do corpo de prova TA1, em duas regiões onde se formaram trincas. (b) Corpo de prova TD1. (c) Corpo de prova TD2. (d) Quebra do corpo de prova TA2 em sentido longitudinal, no 2º ciclo térmico, na região de trinca preexistente. (e) Corpo de prova TD3. (f) Corpo de prova TC3.

Fonte: Própria autora.

Na figura 41.d, é possível notar a ocorrência de fratura da amostra TA2 no sentido longitudinal ao corpo de prova, na região de trinca preexistente. A trinca foi, possivelmente, formada durante o corte com disco diamantado do tijolo, no sentido transversal a este.

Além disso, foi possível notar, em todas as amostras, o crescimento das trincas ocorreu das extremidades para o centro do material. Nas amostras com fases maiores, também foi possível observar o contorno na propagação da trinca em torno de algumas das fases, possivelmente mais duras. Na figura 42 é possível observar o caminho de propagação das trincas nas amostras TD e TA.

Figura 42 – Destaque do caminho de propagação da trinca.

(a) Amostra TD1. (b) Amostra TA1.

Fonte: Própria autora.

4.9 Considerações finais

A tabela 12 apresenta a relação entre os resultados dos parâmetros avaliados na caracterização físico-química e ensaios mecânicos e térmicos realizados.

Tabela 12 – Resumo dos resultados obtidos na caracterização dos refratários.

| Amostra | Teor de Alumina (% peso) | Porosidade aparente (%) | Densidade aparente (g/cm ³) | Resistência à flexão (Mpa) | Condutividade térmica (W/m.K) | Resistência ao choque térmico |
|---------|--------------------------|-------------------------|---|----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| TA | 11,24 | 21,59 | 1,94 | 3,939 | 0,430 | ++ |
| TB | 14,42 | 20,49 | 1,96 | 4,046 | 0,355 | +++ |
| TC | 14,22 | 22,55 | 1,91 | 3,959 | 0,335 | ++++ |
| TD | 11,62 | 20,65 | 1,92 | 3,520 | 0,373 | ++ |
| TE | 4,05 | 24,15 | 1,99 | 5,450 | 0,425 | + |
| PA | 11,81 | 22,06 | 1,91 | 3,470 | 0,473 | ++++ |
| PF | 11,56 | 20,24 | 1,98 | 0,9711 | 0,472 | +++ |

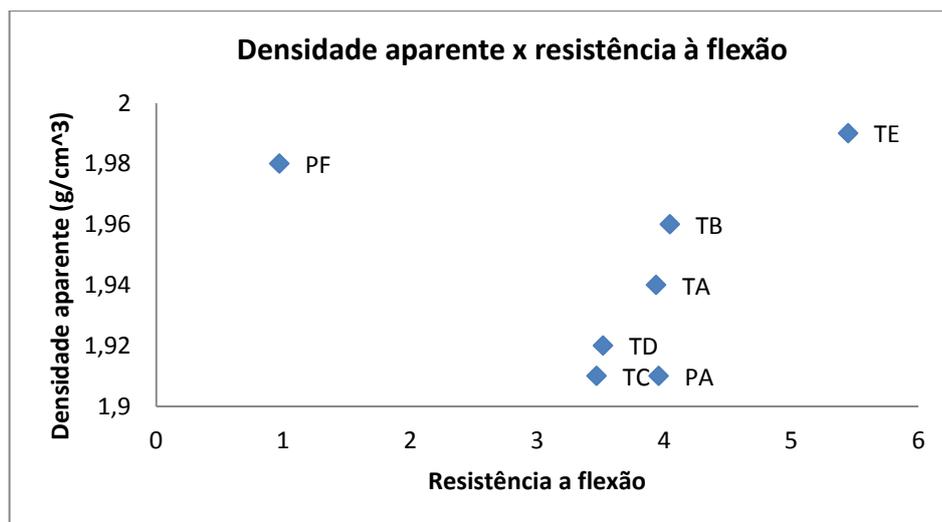
* (+ - baixíssima resistência, com falha em todas as amostras, a partir do 2º ciclo térmico; ++ - baixa resistência, com falha em todas as amostras, a partir do 4º ciclo térmico; +++ - média resistência, com falha em pelo menos duas amostras, no 5º ciclo térmico; ++++ - alta resistência, com falha em apenas uma amostra, com 5º ciclo térmico).

Fonte: Própria autora.

Os parâmetros de baixíssima, baixa, média e alta resistência ao choque térmico, utilizados na tabela 12, são termos qualitativos, referentes aos resultados comparativos apenas entre os refratários utilizados e não têm relação com outros materiais.

A resistência mecânica, medida analisada através da resistência à flexão, mostrou-se dependente dos valores de densidade aparente das amostras. De forma geral, quanto maior a densidade, maior também a resistência à ruptura por flexão. A exceção foi a amostra PF, que apesar de bastante densa, foi também a amostra mais frágil. Nesse caso, é possível que a composição do material tenha tido maior influência nesse aspecto ou mesmo que os corpos de prova do material já apresentassem trincas devido ao corte, uma vez que antes mesmo do ensaio, dois corpos de prova desse material se quebraram. A figura 43 apresenta gráfico relacionando a densidade aparente à resistência mecânica dos materiais.

Figura 43 – Relação entre densidade aparente e resistência mecânica.



Fonte: Própria autora.

Para materiais de constituição similar, um valor na densidade aparente maior pode indicar uma redução da porosidade interna do material. Os corpos de prova com menor porosidade interna apresentaram, portanto, maior resistência mecânica à flexão.

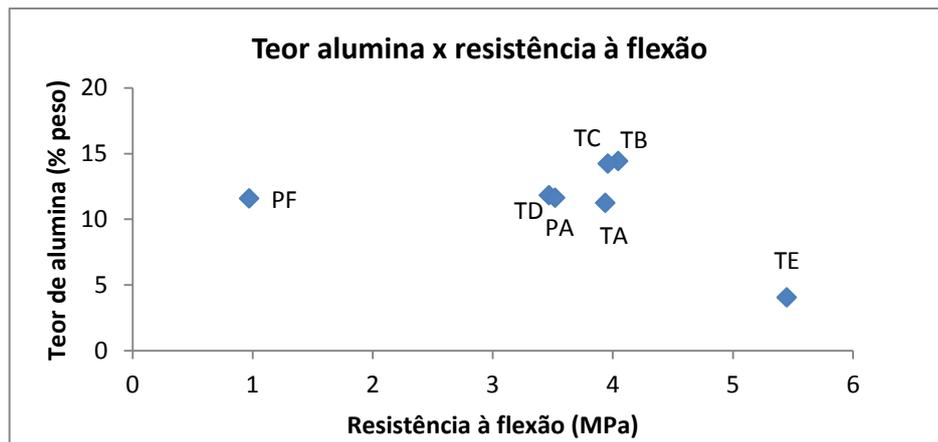
Segundo Barsoum (2003), a presença de poros internos pode prejudicar a resistência mecânica dos refratários já que, além da diminuição da área sob ação dos esforços mecânicos, os poros também atuam como concentradores de tensão.

Além da porosidade, os refratários apresentaram valores de resistência mecânica inversamente proporcionais aos teores de alumina na composição. De forma geral, amostras com teores de alumina menores apresentaram também, aumento na resistência mecânica. A

figura 44 mostra gráfico da relação entre teor de alumina e resistência à flexão nos refratários.

De acordo com Castro (2005), a menor resistência à flexão em materiais com maior teor de alumina pode ocorrer devido à baixa tenacidade à fratura do composto e tendência ao choque mecânico.

Figura 44 – Relação entre teor de alumina e resistência à flexão.

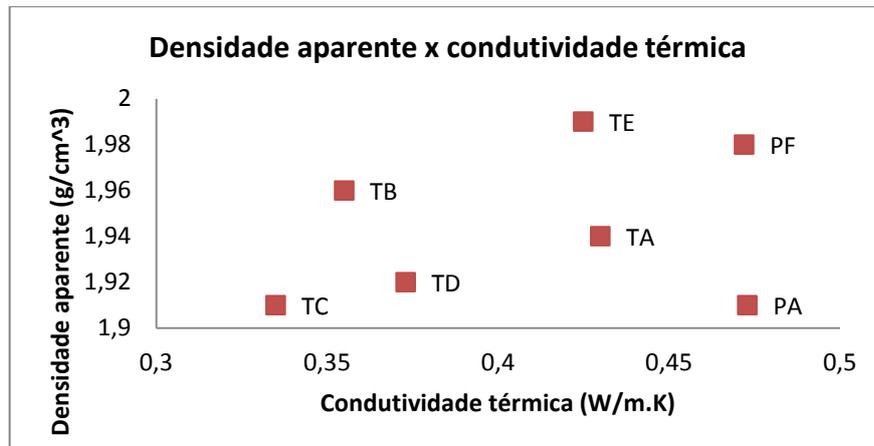


Fonte: Própria autora.

Em relação ao desempenho térmico, as amostras foram analisadas qualitativamente através de ensaio de choque térmico, além da determinação da condutividade térmica (k) de cada um dos materiais. A figura 45 mostra a relação entre a densidade aparente e a condutividade térmica determinada. De forma geral, quanto maior a densidade, e menor a quantidade de poros internos, maior a condutividade térmica.

De acordo com Callister Jr. (2008), a condutividade térmica aumenta com a diminuição da quantidade de poros, já que estes são prejudiciais à transferência de calor, por contar ar estagnado presente, que apresenta convecção gasosa ineficiente e baixas taxas de condutividade.

Figura 45 – Relação entre densidade aparente e condutividade térmica.



Fonte: Própria autora.

Em relação ao choque térmico, de acordo com os resultados obtidos, aumento da resistência ocorreu nas amostras com um aumento no teor de alumina. As amostras com maior teor de alumina em sua composição, TC e TB foram, também, os tijolos que apresentaram maior resistência ao choque térmico. A amostra com o menor teor de alumina, TE, por sua vez, apresentou uma resistência ao choque térmico muito baixa quando comparada a dos outros refratários.

Em relação à porosidade aparente, não foi possível estabelecer uma relação clara com as observações feitas no ensaio de choque térmico. Isso pode ter ocorrido devido à variação relativamente baixa de porosidade aparente entre as amostras. Através da micrografia obtida pelo MEV, porém, foi possível observar que as amostras mais resistentes, como TC, TB, PA e PF são também as que apresentam estrutura mais compacta e tamanho de poro menor. As amostras TE e TD, que apresentam uma estrutura bem menos compactada, por sua vez, apresentaram resistência ao choque térmico mais baixa que outros materiais.

É possível observar, também, que as plaquetas resistiram bem ao choque térmico quando comparadas aos tijolos. As amostras de plaqueta PA, por exemplo, do mesmo fabricante de TA, e com composições e porosidades muito próximas, resistiu mais ao choque térmico que as amostras do tijolo. As amostras da plaqueta PF também se mostraram mais resistentes ao choque térmico. Esses resultados podem ter ocorrido devido à estrutura mais compacta, observada no MEV, mas também podem ter sido influenciados pelos formatos menos espessos dos corpos de prova. Serão necessários, portanto, mais estudos para verificação desses parâmetros.

A amostra com pior desempenho durante o choque térmico foi a amostra TE, sendo

também, a amostra que além da menor presença de alumina em sua composição, também tem menor teor de sílica e outros óxidos, como K_2O , TiO_2 e ZrO_2 . Por outro lado, é também a amostra com maior teor de CaO , o que pode ter influenciado nos resultados.

5 CONCLUSÃO

As técnicas utilizadas para caracterização dos refratários mostraram-se adequadas, mas passíveis de erros de medição, especialmente em função de deficiências nos equipamentos e dificuldades na preparação de amostras, como no corte dos materiais.

A caracterização físico-química dos materiais através das técnicas de DRX e FRX e análise da morfologia em MEV foram suficientes e adequadas para os objetivos deste trabalho. Entretanto, para análises mais precisas, outras técnicas devem ser procuradas.

A partir dos dados obtidos conclui-se que a porosidade e o teor de alumina foram parâmetros relevantes para avaliação do desempenho mecânico e térmico dos refratários silico-aluminosos.

O ensaio de flexão de três pontos mostrou-se adequado para análise do desempenho mecânico dos refratários. Em geral, a resistência à flexão diminuiu com o aumento do teor de alumina e aumentou com a densidade aparente.

De forma geral, o desempenho térmico no choque térmico foi maior nas amostras com maior teor de alumina e com microestrutura mais compactada. A condutividade térmica, por sua vez, aumentou com o aumento da densidade aparente.

Foi possível perceber, entretanto, que apenas a porosidade aparente não foi suficiente para caracterizar os materiais em termos de porosidade e da influência deste parâmetro em na resistência à flexão e ao choque térmico. Uma medida mais apurada poderia levar em conta a porosidade total das amostras, onde se considera também a porosidade fechada, além dos tamanhos, formatos e distribuição dos poros. Um dos indícios dessa necessidade é a correlação obtida entre densidade aparente e resistência mecânica e condutividade térmica, já que em materiais com composição semelhante, a densidade pode estar relacionada à porosidade total dos materiais.

Foi observada, também, a forte dependência da resistência ao choque térmico dos refratários sílico-aluminosos com a sua composição química. Uma pequena variação neste parâmetro causa diferenças significativas no desempenho térmico dos tijolos e plaquetas, sendo, portanto, essencial o estudo das composições ótimas para demandas específicas que envolvam esse tipo de situação.

REFERÊNCIAS

AKIYOSHI, M. M. et. al. Condutividade térmica e sua correlação com a temperatura e a massa específica volumétrica de materiais refratários sílico-aluminosos e aluminosos. **Cerâmica**, São Paulo, v. 47, n.301. jan./fev./mar. 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA (ABCERAM). Informações técnicas: **definição e classificação**. Disponível em: <<http://www.abceram.org.br/site/index.php?area=4>>. Acesso em: 07 ago. 2013a.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA (ABCERAM). Informações técnicas: **matérias-primas sintéticas**. Disponível em: <<http://www.abceram.org.br/site/index.php?area=4&submenu=48>>. Acesso em: 07 ago. 2013b.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA (ABCERAM). Informações técnicas: **processos de fabricação**. Disponível em: <<http://www.abceram.org.br/site/index.php?area=4&submenu=50>>. Acesso em: 07 ago. 2013c.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA (ABCERAM). Informações técnicas: **fluxogramas**. Disponível em: <<http://www.abceram.org.br/site/index.php?area=4&submenu=51>>. Acesso em: 07 ago. 2013d.

BARBIERI, R. A. **Influência da temperatura de sinterização nas propriedades mecânicas de molas de alumina injetadas a baixa pressão**. Caixias do Sul, 2011. 96 p. Dissertação (Mestrado em ciências e engenharia de materiais). Programa de pós-graduação em materiais. Universidade de Caixias do Sul.

BARSOUM, M. W. **Fundamentals of ceramics**. New York: Taylor & Francis, 2003.

BIASIBETTI, G. R. S. **Estudo frente ao choque térmico de refratários cerâmicos de baixa porosidade**. Porto Alegre, 2011. 55 p. Monografia (Graduação em engenharia de materiais). Escola de engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

BRADT, R.; CUNHA-DUNCAN, F. N. Fratura de refratários. **Cerâmica**, São Paulo, v. 49, n. 309. mar. 2003.

BROSNAN, D. A. **Alumina-silica brick**. In: SCHACHT, C. A. *Refractories Handbook*. New York: Marcel Dekker, 2004. P 79-108.

CALAES, G. D. **Análise-síntese da transformação mineral no país**. Projeto de assistência técnica ao setor de energia. n.79. nov. 2009. (Relatório apresentado ao Ministério de Minas e Energia).

CALLISTER JR, W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 2008.

CASTRO, R. H. R. **Estudo da influência de aditivos na transformação de fase gama-alfa**

da alumina. São Paulo, 2005. 92 p. Tese (Doutorado em engenharia de materiais). Departamento de engenharia metalúrgica e de materiais. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

CHAGAS, C. F. M. **Minimização do efeito de aresta em blindagem cerâmica à base de alumina.** Rio de Janeiro, 2014. 160 p. Tese (Doutorado em ciência dos materiais). Instituto Militar de Engenharia.

CHIAVERINI, V. **Aços e ferros fundidos.** 6 ed. São Paulo: ABM, 1992.

CHRISTOPHER, W. S. **Raw materials for glass and ceramics.** New York: John Wiley & Sons, 2006.

CRUZ, C. R. V. et al. **Refratários para siderurgia.** São Paulo: ABM, 1979.

DUARTE, A. K. **Mecanismos gerais de desgaste em refratários.** Seminário ABM Refratários para siderurgia, Belo Horizonte. p. 77-96. mar. 2000.

FERRARI, C. R.; RODRIGUES, J. A. Refratários de alumina contendo agregado de mulita-zircônia: aspectos microestruturais. **Cerâmica**, São Paulo, v. 46, n. 298, 2000. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132000000200006&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 08 Mar. 2014

FERREIRA, J. P. **Estudo dos desgastes de refratários dolomíticos aplicados em painéis de aço na produção de aços de carbono.** Porto Alegre, 2010. 73 p. Dissertação (Mestrado em engenharia). Programa de pós-graduação em engenharia de minas, metalurgia e materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

GIMENEZ, I. F; FERREIRA, O. P; ALVES, O. L. **Desenvolvimento de ecomateriais: materiais porosos para aplicação em green chemistry (química verde)** In:_____. Química Verde em Latinoamérica. Campinas: UNICAMP, 2004. Disponível em: <http://lqes.iqm.unicamp.br/imagens/publicacoes_teses_livros_resumo_nanoecomateriais.pdf>. Acesso em: 20 fev. 2014.

GOBBO, L. A. **Aplicação da difração de raios X e método de Rietveld no estudo de cimento Portland.** São Paulo, 2009. 252 p. Tese (Doutorado). Programa de pós-graduação em recursos minerais e hidrogeologia. Instituto de Geociências. Universidade de São Paulo.

IOPE, INSTRUMENTOS DE PRECISÃO. Literatura: **o que é corrosão.** Disponível em: <http://www.iope.com.br/3i_corrosao_4.htm>. Acesso em: 04 set. 2013.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D.R. **Introduction to ceramics.** 2 ed. New York, John Wiley and Sons, 1976.

LOBATO, E. **Cadeia de refratários.** Projeto de assistência técnica ao setor de energia. n.71. ago. 2009. (Relatório apresentado ao Ministério de Minas e Energia).

MATWEB MATERIAL PROPERTY DATA. **Mullite, 3Al₂O₃-2SiO₂.** [2009].

MEDEIROS, L. C. **Adição de cascalho de perfuração da bacia Potiguar em argilas para**

uso em materiais cerâmicos: influência da concentração e temperatura de queima. Natal, 2010. 93 p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais). Programa de pós-graduação em ciências e engenharia de materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

MIYAJI, D. Y. **Refratários para transporte de alumínio líquido:** fundamentos, simulação e prática industrial. São Carlos, 2007. 173p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Programa de pós-graduação em ciências e engenharia de materiais. Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia. Universidade Federal de São Carlos.

MOTA, R. C. **Influência da adição de cargas inorgânicas no desempenho de produtos refratários obtidos a partir de borras de alumínio.** Fortaleza, 2010. 108 p. Dissertação (Mestrado em engenharia e ciências de materiais). Programa de pós-graduação. Universidade Federal do Ceará.

MUTSUDDY, B. C.; FORD, R. **Ceramic injection molding.** London: Chapman Hall, 1995.

NASCIMENTO, V. F. **Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF) e por reflexão total (TXRF).** Departamento de Ciências Exatas. Laboratório de Instrumentação Nuclear / CENA. 63p. Jul. 1999.

OHJI, T. **Porous ceramic materials.** In: SOMIYA, S. Handbook of advanced ceramics: materials, application, processing and properties. 2 ed. London: Elsevier, 2013. p 1131-1135.

ORTEGA, F. S. et al.. Propriedades mecânicas de espumas cerâmicas produzidas via gel-casting. **Cerâmica**, São Paulo, v. 49, n. 309. mar. 2003.

RAAD, H. J. **Influência das condições de mistura e moldagem na permeabilidade de concretos refratários aluminosos.** Belo Horizonte, 2008. 137p. Dissertação (Mestrado em construção civil). Programa de pós-graduação em construção civil. Universidade Federal de Minas Gerais.

RAHAMAN, M. N. **Ceramic processing and sintering.** 2 ed. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2003.

REED, J. S. **Principles of ceramics processing.** 2 ed. New York: Jon Wiley & Sons, 1995.

REFRATORIES manual. 169 p. 2 ed. Illinois: American Foundrymen's Society, 1994.

REFRAMA Refratários Maccari. **Produtos.** Disponível em: <<http://www.reframa.com.br/produtos>>. Acesso em: 05 jul. 2015.

RICHERSON. D. W. **Modern ceramic engineering:** properties, processing and use in design. 3 ed. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2006.

SCHACHT, C. A. **Refractories handbook.** New York: Marcel Dekker, 2005.

SMITH, W. F; HASHEMI, J. **Fundamentos de engenharia e ciências dos materiais.** Porto Alegre: AMGH, 2010.

TEIXEIRA, V. G; COUTINHO, F. M. B; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, São Paulo, v.24, n.6. nov./dez. 2001.

TOGNI S/A Materiais Refratários. **Produtos**. Disponível em:
<<http://www.togni.com.br/2011/index.php>>. Acesso em: 04 dez. 2013.