

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO SUL E SUDESTE DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E ENGENHARIAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

ADIELSON RAFAEL OLIVEIRA MARINHO

**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA AO CHOQUE TÉRMICO EM
REFRATÁRIOS DE ALTA ALUMINA FORMADOS A PARTIR DE
MATÉRIAS-PRIMAS DE ALTA REATIVIDADE**

**MARABÁ-PA
2016**

ADIELSON RAFAEL OLIVEIRA MARINHO

**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA AO CHOQUE TÉRMICO EM
REFRATÁRIOS DE ALTA ALUMINA FORMADOS A PARTIR DE
MATÉRIAS-PRIMAS DE ALTA REATIVIDADE**

Trabalho de Conclusão de Curso, feito sob a orientação do Prof. Dr. Adriano Alves Rabelo e apresentado à Faculdade de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Materiais.

**MARABÁ-PA
2016**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Biblioteca II da UFPA. CAMAR, Marabá, PA

Marinho, Adielson Rafael Oliveira

Avaliação da resistência ao choque térmico em refratários de alta alumina formados a partir de matérias - primas de alta reatividade / Adielson Rafael Oliveira Marinho; orientador, Adriano Alves Rabelo. — 2016.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal do Pará, Campus Universitário de Marabá, Faculdade de Engenharia de Materiais, Marabá, 2016.

1. Materiais refratários. 2. Siderurgia - Materiais. 3. Alumina. 4. Microssílica. 5. Engenharia Química I. Rabelo, Adriano Alves, orient. II. Título.

CDD: 20. ed.: 669.028

ADIELSON RAFAEL OLIVEIRA MARINHO

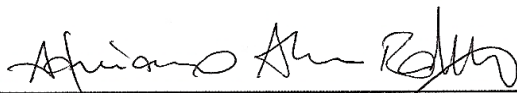
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**(AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA AO CHOQUE TÉRMICO EM REFRATÁRIOS DE
ALTA ALUMINA FORMADOS A PARTIR DE MATÉRIAS-PRIMAS DE ALTA
REATIVIDADE)**

APROVAÇÃO

Após a exposição do discente **Adielson Rafael Oliveira Marinho**, matrícula n.º 201140606002, a Banca Examinadora, composta pelos membros abaixo, reuniu-se e aprovou o presente trabalho que, por atender aos requisitos estabelecidos, recebeu o conceito EXCELENTE.

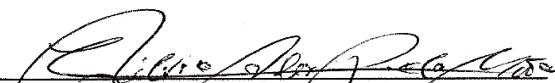
Marabá, 29 de abril de 2016.



Prof. Dr. Adriano Alves Rabelo
(FEMAT - IGE - UNIFESSPA - Orientador)



Prof. Dr. Elias Fagury Neto
(FEMAT - IGE - UNIFESSPA - Membro)



Prof. Dr. Eng. Sílvia Alex Pereira da Mota
(FEMAT - IGE - UNIFESSPA - Membro)

AGRADECIMENTOS

Ao Deus criador, por sua grandeza e generosidade que me fizeram chegar até aqui;

À minha família, por todo apoio dado nestes 5 anos árduos de minha segunda graduação;

Aos amigos da Unifesspa, pela ajuda nas horas necessárias e companheirismo durante o período da vida acadêmica;

À Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará pela estrutura disponibilizada;

Aos mestres que fizeram e fazem parte do corpo docente da Faculdade de Engenharia de Materiais, ou mesmo sendo de outras faculdades, que contribuíram para meu crescimento como aluno e pessoa;

Ao meu orientador, Prof. Dr. Adriano Alves Rabelo, pela paciência e indicação dos caminhos necessários ao desenvolvimento deste trabalho;

À Profa. Dra. Rosane Maria Pessoa Betânio Oliveira e sua equipe no LMDCEM/UFS, pelo suporte e realização dos ensaios de compressão diametral e DRX;

E aos membros da banca examinadora, por se disporem a avaliar e contribuírem para a melhor apresentação deste trabalho.

“Sem refratários, o mundo moderno não existiria como ele é. Nascidos do fogo para conter o próprio fogo, são eles que viabilizam processos envolvendo altas temperaturas.”

(Autor desconhecido)

RESUMO

Os refratários de alta alumina, dentro do sistema alumina-zircônia-sílica, destacam-se devido suas excelentes propriedades termomecânicas quando solicitados operacionalmente, sobretudo na indústria siderúrgica. Eles aliam as notáveis características de alta refratariedade, resistência à compressão e estabilidade química da alumina, com a possibilidade do aumento da tenacidade à fratura, inerente à zircônia e, ainda, a capacidade de elevar mais a resistência mecânica pela melhor densificação do corpo cerâmico, relacionada à sílica. A adição de sílica tende, também, a favorecer formação de mulita, uma fase de excelente refratariedade que pode conferir outras características interessantes a esses produtos, principalmente a alta dureza, resistência à fluência e aumento na tenacidade à fratura. Neste trabalho, foram avaliadas formulações com frações variadas de óxidos cerâmicos (alguns de alta reatividade), com predominância de alumina, a fim de se chegar às melhores condições de mulitização no estado sólido, bem como avaliar a influência de diferentes tratamentos térmicos na resistência dos refratários estudados, quando submetidos ao chamado choque térmico. Para esse estudo, corpos de prova foram conformados por prensagem uniaxial e sinterizados a 1400, 1500 e 1600 °C. Avaliaram-se as propriedades tecnológicas como porosidade aparente, densidade aparente e absorção de água. Amostras das diversas formulações também foram sinterizadas a 1600 °C por 2 e 10 horas no intuito de averiguar de que forma o tempo de sinterização poderia ser determinante para a resistência termomecânica. Os corpos de prova foram submetidos a ensaio de choque térmico e, juntamente com a interpretação dos resultados de ensaios de resistência mecânica por compressão diametral e flexão em três pontos, notou-se a preponderância da baixa granulometria (e conseqüente maior reatividade) das matérias-primas para formação de mulita e como os tratamentos térmicos puderam otimizar as propriedades finais, avaliadas também com auxílio de análises por difração de Raios X, espectroscopia de energia dispersiva, microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura. Verificou-se que os refratários estudados obtiveram resultados relevantes no que tange aos danos causados pelas tensões térmicas atribuídas ao choque térmico, assim como tiveram resistência mecânica elevada. O maior tempo de sinterização, contudo, não foi efetivo para resistência ao choque térmico.

Palavras-chave: Refratários, Alumina, Mulita, Microssílica, Choque térmico.

ABSTRACT

The refractories of high alumina, within the alumina-zirconia-silica system, stand out because of its excellent thermomechanical properties when required operationally, particularly in the steel industry. They combine remarkable high refractivity characteristics, compressive strength and chemical stability of alumina, with the possibility of increasing the fracture toughness inherent to zirconia and, also the ability to further increase the mechanical strength for better densification of the ceramic body, relating to silica. The addition of silica also tends to favor formation of mullite, an excellent refractory phase that can check other interesting features to these products, especially high hardness, creep resistance and increased fracture toughness. In this work, formulations with varying fractions of ceramic oxides were evaluated (some high reactivity), especially alumina, in order to reach the best conditions of formation of mullite conditions in the solid state and to evaluate the influence of different heat treatments on the strength of refractories studied when subjected to the so-called thermal shock. For this study, samples were uniaxially pressed and sintered at 1400, 1500 and 1600 °C. The technological properties such as porosity, apparent density and water absorption were evaluated. Samples of several formulations were also sintered at 1600 °C for 2 and 10 hours in order to investigate how the sintering time could be decisive for the thermomechanical resistance. The specimens were subjected to thermal shock test, and with the interpretation of results of mechanical resistance tests for diametrical compression and bending at three points, it was noted the prevalence of low granulometry (and consequent increase reactivity) of the feedstock for formation of mullite and how heat treatment might optimize the final properties also evaluated with the aid of analysis by X-ray diffraction, spectroscopy by dispersive energy, optical microscopy and scanning electron microscopy. It was verified that refractory material studied obtained results with respect to damage caused by thermal stress ascribed to thermal shock, and had high mechanical strength. The longer sintering, however, was not effective in thermal shock resistance.

Keywords: Refractories, Alumina, Mullite, Microsilica, Thermal shock.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquemática da composição de um material refratário.....	17
Figura 2: Forno-panela de fusão de aço revestido com tijolos refratários; e desenho esquemático de uma panela de aço, evidenciando suas dimensões e o revestimento refratário.	20
Figura 3: Estrutura cristalina da α -alumina.....	22
Figura 4: Microestrutura de alumina tabular.....	24
Figura 5: (a) Alumina com grandes cristais ($>5\ \mu\text{m}$) formando "pilhas"; (b) Alumina com pequenos cristais ($<1\ \mu\text{m}$) resultando em grandes aglomerados.	25
Figura 6: Sequencia do processo de eletrofusão de alumina. (a) Fusão; (b) Resfriamento; (c) Moagem; (d) Classificação granulométrica.	27
Figura 7: Propagação de trinca em grãos de t-zircônia, levando-os a se transformar em m-zircônia.....	31
Figura 8: Diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$	33
Figura 9: Ilustração das quedas de temperatura que produzem falha por choque térmico.	35
Figura 10: Fraturas típicas causadas por choque térmico. (a) Duas trincas se encontram no centro da face quente do refratário; (b) Semelhante à anterior, porém com uma extensão da união de trincas; e (c) É a separação de uma fina camada de material.....	39
Figura 11: (a) barbotina obtida após moagem dos pós cerâmicos; (b) prensagem uniaxial em matriz cilíndrica para obtenção de pastilhas; (c) calcinação em forno tipo mufla a $500\ ^\circ\text{C}/3\text{h}$; (d) sinterização dos CP's barrinhas.	42
Figura 12: (a) forno mufla utilizado; (b) corpos de prova na base de grafita; (c) inserção da base no interior do forno; (d) retirada da base após 12 minutos; (e) corpos de prova sendo imersos em água; (f) CP's resfriando no recipiente com água por 5 minutos.....	44
Figura 13: Aferição da temperatura do forno com auxílio de termopar.	45
Figura 14: (a) e (b) ensaio de compressão diametral; (c) e (d) ensaio de flexão em 3 pontos.	46
Figura 15: (a) pulverização de uma amostra; (b) difratômetro em ação fazendo varredura da amostra pulverizada; (c) difratograma de uma amostra gerado após o processo.....	47
Figura 16: Amostra embutida sendo polida com pasta de diamante em máquina politriz.	47
Figura 17: Microscópio eletrônico de varredura - MEV	48
Figura 18: Curvas de distribuição de tamanho de partículas de algumas matérias-primas utilizadas para a avaliação dos refratários estudados.	49

Figura 19: Gráfico da relação entre a temperatura de sinterização e a resistência à compressão.....	55
Figura 20: Difrátogramas a 1400, 1500 e 1600 °C para F1. C refere-se à alumina (coríndon) e Z, à zircônia.....	56
Figura 21: Difrátogramas a 1400, 1500 e 1600 °C para F2. M refere-se à mulita, S é a sílica, CR são picos de cristobalita e ND foram picos não identificados.	57
Figura 22: Difrátogramas a 1400, 1500 e 1600 °C para formulação 3. Q refere-se a picos de quartzo.	58
Figura 23: Difrátogramas a 1400, 1500 e 1600 °C para formulação 4. Q são picos e quartzo.	59
Figura 24: Micrografias de refratários sinterizados a 1400 °C. (a) e (b) são imagens de F1. (c) e (d) são relacionadas a F2.	60
Figura 25: Micrografias de refratários sinterizados a 1400 °C. (a) e (b) são imagens de F3. (c) e (d) são relacionadas a F4.	61
Figura 26: Micrografia de F3 com sinterização a 1500 °C.....	63
Figura 27: Micrografia de amostra de F1 sinterizada a 1600 °C.	64
Figura 28: Micrografia de amostra de F2 sinterizada a 1600 °C.	64
Figura 29: Micrografia para amostra de F4 sinterizada a 1600 °C.	65
Figura 30: Marcas impressas nas barrinhas (em destaque) após alguns ciclos térmicos.....	67
Figura 31: micrografias de amostras sinterizadas por 2 horas, onde se destaca, (a) a marca deixada pelo cadinho em contraste com uma trinca; (b) trinca presente com destaques para espessura e com mudança de direção originada.	67
Figura 32: (a) trinca bem desenvolvida e de largura elevada indicando tendência à falha catastrófica do CP; (b) trinca em crescimento no sentido inferior-superior da imagem.....	69
Figura 33: Gráfico do Módulo de Ruptura à Flexão (MOR) em 3 pontos feito em temperatura ambiente das 3 formulações nas 4 configurações de CP's ensaiados no choque térmico.....	70
Figura 34: (a) formulações elaboradas em trabalho anterior, com teores variados de ZrO_2 e teor de SiO_2 fixado em 5%; (b) resultados de MOR como e sem adição de microsílica.....	71
Figura 35: Gráfico com resultados do MOR após choque térmico nas temperaturas ensaiadas de 800 °C e 1000 °C.	72
Figura 36: Resultados levando em consideração, além de MOR, a porosidade aparente dos CP's.	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação das cerâmicas refratárias quanto a sua natureza química..	18
Tabela 2: Valores de alguns parâmetros de propriedades físicas e mecânicas de alguns compostos cerâmicos.	22
Tabela 3: Formulações utilizadas para confecção dos refratários aluminosos.	40
Tabela 4: Resultados das propriedades tecnológicas das amostras do tipo pastilhas sinterizadas nas três temperaturas.	51
Tabela 5: Resultados das propriedades tecnológicas das amostras do tipo barrinhas.	53
Tabela 6: Observações tomadas nos ensaios de choque térmico para <i>barrinhas</i> sinterizadas por 2 e 10 horas, indicando o ciclo em que surgiu a primeira trinca (visível a olho nu) e o ciclo no qual ocorreu ruptura do CP. A indicação >20 representa as amostras que suportaram todos os ciclos sem fratura.	68

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS.....	15
2.1	GERAL	15
2.2	ESPECÍFICOS	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1	OS REFRATÁRIOS	16
3.1.1	Classificação das cerâmicas refratárias	17
3.1.2	Aplicação de cerâmicas refratárias na indústria siderúrgica.....	18
3.2	MATÉRIAS-PRIMAS PARA REFRATÁRIOS	21
3.2.1	Alumina.....	21
3.2.1.1	Alumina Tabular	24
3.2.1.2	Alumina Calcinada.....	25
3.2.1.3	Alumina Reativa	26
3.2.1.4	Alumina Eletrofundida	26
3.2.2	Sílica.....	27
3.2.2.1	Microsílica.....	28
3.2.3	Zircônia.....	29
3.2.3.1	Transformação martensítica e o mecanismo de tenacificação	29
3.2.4	Mulita.....	31
3.2.4.1	A reação de mulitização	32
3.2.5	O Sistema Sílica-Alumina	32
3.3	RESISTÊNCIA AO CHOQUE TÉRMICO.....	34
3.3.1	Fratura térmica e resistência à fratura.....	36
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
4.1	PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	41
4.2	ENSAIOS PARA DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS	42
4.3	ENSAIOS DE RESISTÊNCIA AO CHOQUE TÉRMICO	43
4.4	ENSAIOS MECÂNICOS - COMPRESSÃO DIAMETRAL E FLEXÃO EM 3 PONTOS ..	45
4.5	ANÁLISE MINERALÓGICA - DIFRAÇÃO DE RAIOS X	46
4.6	MICROSCOPIA – MEV E EDS.....	47

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1	DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS	49
5.2	PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS	51
5.3	RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DIAMETRAL	54
5.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	56
5.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV	60
5.6	RESISTÊNCIA AO CHOQUE TÉRMICO	66
5.6.1	Resistência à flexão e o choque térmico	69
6	CONCLUSÕES	74
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	75
	REFERÊNCIAS	76

1 INTRODUÇÃO

Os processos industriais atuais necessitam cada vez mais de materiais adequados às suas solicitações de serviços, dada a demanda por produtos com propriedades diversificadas e aplicações especiais. Nesse contexto se encaixam os refratários - principalmente cerâmicos, que são empregados em boa parte das indústrias de base/transformação.

Os refratários são definidos como sendo materiais cerâmicos, naturais ou artificiais, conformados ou não, geralmente não metálicos, que retêm a forma física e a identidade química quando submetidos a altas temperaturas [1]. Os refratários à base de alumina possuem uma grande limitação quanto a sua aplicação em operações sujeitas ao choque térmico, ou seja, a variações bruscas de temperatura. Contudo, sabe-se que refratários do sistema alumina-zircônia-sílica se distinguem dos refratários obtidos por formulações com mulita/argilas devido suas excelentes propriedades, uma vez que aliam: alta refratariedade, resistência ao ataque químico, módulo de elasticidade e condutividade térmica superior à maioria dos óxidos cerâmicos [2], características intrínsecas da alumina; bem como a melhoria na resistência à flexão e aumento da tenacidade à fratura [3,4], inerentes a uma segunda fase como a zircônia e a sílica. Além disso, dependendo das condições de processamento e estequiometria das composições, o aumento na adição de sílica tende à formação de mulita, uma fase de elevada refratariedade e alto módulo de ruptura, boa resistência ao choque térmico, à erosão e ao ataque químico [5].

Em outros estudos, verifica-se que os valores do módulo de ruptura (MOR) destacam a importância de adicionar pequenas quantidades de sílica para a formulação refratária, uma vez que a formação *in situ* de mulita resulta em melhoria das características microestruturais. A forma mais viável de se atingir teores finais maiores de mulita é a partir da diminuição da temperatura inicial de mulitização [5], que pode ser facilitada com a utilização de precursores de alta reatividade, como a alumina reativa e a microssílica, que são aplicadas neste trabalho.

A produção de materiais refratários diminuiu nos últimos anos e isso não se deve a uma desaceleração dos processos industriais, mas sim ao desenvolvimento de refratários de alta tecnologia, que permitem a otimização de suas propriedades em serviço, tais como aumento da temperatura limite de uso, ganho em capacidade funcional e aumento no tempo de vida útil. Porém, as mudanças nas práticas

metalúrgicas implicaram alterações no uso dos refratários e requerem inovações na tecnologia do seu processamento.

Dessa forma, a avaliação das propriedades tecnológicas e microestruturais das formulações com tratamentos térmicos em diferentes temperaturas é uma ferramenta para o conhecimento das características destes corpos refratários quando em operação.

O estudo de refratários como os desse trabalho, com uso de matérias-primas que estimulam a reatividade, com a adição de microssílica e provável formação de fase mulita, se torna importante no intuito de avaliar as propriedades termomecânicas alcançadas com a densificação, com refino da microestrutura e formação de novas fases, bem como o ganho resultante da provável tenacificação decorrente da transformação de fase da zircônia, sendo a resistência ao choque térmico, fator preponderante de avaliação.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Avaliar formulações refratárias compostas por 4 tipos de alumina, com adições de zircônia e microssílica, quanto à resistências ao choque térmico, considerando a influência de diferentes temperaturas de sinterização para a formação das fases e microestruturas finais.

2.2 ESPECÍFICOS

- Avaliar as propriedades tecnológicas das formulações obtidas pós-sinterização, a partir dos resultados de porosidade aparente, absorção de água e densidade aparente;
- Realizar o ensaio de choque térmico para uma avaliação qualitativa dos refratários quanto a sua resistência à ciclagem térmica;
- Mensurar a degradação da resistência mecânica após a submissão dos refratários ao choque-térmico, de modo a fazer um paralelo comparativo;
- Caracterizar as fases formadas a partir de diferentes temperaturas de sinterização no intuito de colaborar para a compreensão do desempenho alcançado nos ensaios termomecânicos;
- Avaliar se o tempo de sinterização pode ser relevante para a resistência ao choque térmico.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A seguir serão vistos os temas pertinentes a este trabalho e que servem de embasamento técnico-científico para o desenvolvimento do estudo realizado pelo autor, tendo como base o conhecimento amplo sobre as cerâmicas refratárias, o tipo de refratário avaliado pelo mesmo, bem como suas matérias-primas e principais ensaios executados.

3.1 OS REFRATÁRIOS

Segundo Callister [6], os refratários são uma classe importante de cerâmicas, que são utilizados em grandes quantidades. Suas propriedades relevantes incluem a capacidade de suportarem temperaturas elevadas sem se fundirem ou se decomporem e a capacidade de permanecerem não reativos e inertes quando expostos a ambientes severos.

Segadães [7] os define como materiais resistentes ao calor geralmente usados como componentes em unidades que operam a temperaturas elevadas, por forma a constituírem-se em câmaras onde decorrem processos termoquímicos, funcionando simultaneamente como membros estruturais da unidade, conservando a sua identidade, forma e dimensões, e atuando como barreiras térmicas, confinando, de maneira econômica, um espaço onde a temperatura se mantenha elevada.

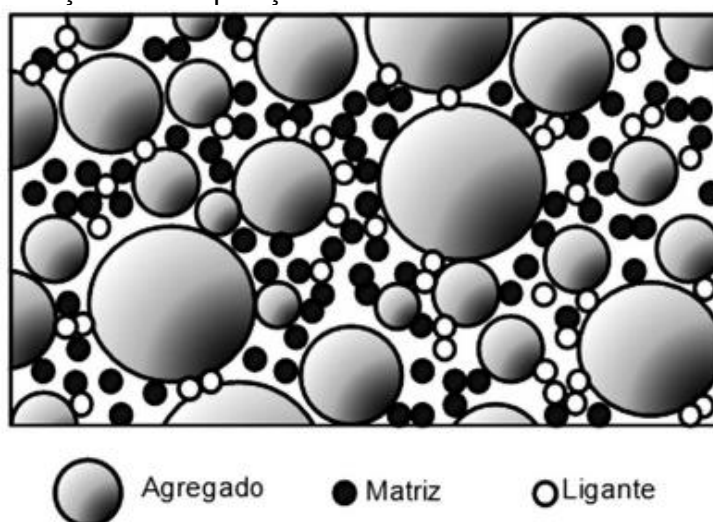
Uma definição mais abrangente diz que materiais refratários são todos aqueles naturais ou manufaturados, não metálicos, capazes de resistir a ambientes hostis sob solicitações diversas, tais como altas temperaturas, altas cargas mecânicas, oscilações de temperaturas, abrasão, erosão, corrosão, impacto e outros. Trata-se de materiais multicomponentes, polifásicos, policristalinos, estáveis volumetricamente [8,9].

As cerâmicas refratárias são constituídas de partículas com tamanhos que variam amplamente, desde os agregados (podendo chegar a centímetros), a partículas finas que compõem a matriz (da ordem de micrometro ou nanômetro) [10].

Na queima, as partículas finas normalmente são envolvidas na formação de uma fase de ligação, que é responsável pela maior resistência mecânica do refratário; esta fase pode ser predominantemente vítrea ou cristalina. A temperatura de serviço é normalmente inferior àquela na qual a peça refratária foi queimada [6].

De uma forma geral, tanto os refratários prensados (como os tijolos), quanto os monolíticos (como os concretos), são constituídos por agregados, partículas finas (matriz), agentes ligantes e outros aditivos químicos [11], como pode ser visto na Figura 1.

Figura 1: Esquemática da composição de um material refratário.



Fonte: [11].

Os agregados são partículas grosseiras da ordem de milímetros e constituem cerca de 60 a 80% de toda a formulação. São extremamente importantes, pois compõem o “esqueleto” do concreto e atuam como mecanismo de aumento da resistência ao choque térmico e de corrosão, quando quimicamente adequados [10].

A matriz é o conjunto das partículas finas, geralmente menores que 100 μm , que são adicionadas com intuito de preencher os espaços vazios deixados pelos agregados, aumentando assim a densidade de empacotamento do material [12]. Os ligantes são matérias primas utilizadas para conferir resistência mecânica inicial da composição refratária [11].

3.1.1 Classificação das cerâmicas refratárias

Para suportar as solicitações já citadas e em função da natureza das mesmas, foram desenvolvidos inúmeros tipos de produtos, a partir de diferentes matérias-primas ou mistura destas. Dessa forma, podemos classificar os produtos refratários quanto a matérias-primas ou componentes químicos principais em: sílica,

sílico-aluminoso, aluminoso, alta alumina, mulita, magnesiano-cromítico, cromítico-magnesiano, carbetto de silício, grafita, carbono, zircônia, zirconita, espinélio e outros [13]. A Tabela 1 divide os refratários em 3 grandes grupos.

Tabela 1: Classificação das cerâmicas refratárias quanto a sua natureza química.

Refratários Ácidos	Refratários Básicos	Refratários Anfóteros
Sílica	Magnésia	Alumina (aluminosos e alta alumina)
Semi-Sílica	Doloma	Zircônia
Zirconita-Sílica	Magnésia-Cromo	Cromita
	Cromo-Magnésia	Espinélio
	Forsterita	Carbono

Fonte: adaptado de [7] e [14].

Também podem ser classificados em dois grandes grupos, de acordo com sua forma: o grupo dos materiais conformados, ou moldados, definidos como materiais refratários moldados antes de sua aplicação final, como, por exemplo, tijolos, placas, válvulas, blocos, etc., e o grupo dos materiais não moldados, ou monolíticos, caracterizados por serem moldados no momento da aplicação, como por exemplo, os concretos, as argamassas, as massas de socar, as massas de projeção e moldagem, entre outras [15].

Os tijolos são a forma mais comum de comercialização. Nas décadas mais recentes, porém, o uso de concretos refratários tem aumentado significativamente em relação aos tijolos, devido à facilidade de sua instalação e ausência de juntas (que podem atuar como sítios preferenciais de ataque corrosivo), entre outras vantagens [16].

3.1.2 Aplicação de cerâmicas refratárias na indústria siderúrgica

Aplicações típicas para refratários incluem o revestimento de fornos para refino de metais, fabricação de vidros, tratamento térmicos metalúrgicos e geração de energia [6].

Para Biasibetti [17], nessas indústrias, os recipientes, fornos, painéis e dutos em geral estão em contato permanente com a matéria-prima a elevadas temperaturas. Por esse motivo, precisam ser construídos com materiais de superior inércia química, capazes de suportar altas temperaturas sem que haja perda de

suas propriedades, além de resistirem às inúmeras ciclagens térmicas inerentes ao processo de fusão das cargas.

Nesse contexto, os refratários cerâmicos se encaixam muito bem, uma vez que atendem às solicitações descritas para as variadas indústrias citadas e outras mais que tenham processos térmicos a elevadas temperaturas.

Entre os diversos segmentos industriais, a siderurgia tem sido o principal consumidor de refratários. É um setor onde esses materiais se destacam como insumos dos mais importantes, uma vez que seu desempenho pode influenciar diretamente nas características das ligas metálicas obtidas.

Estudando-se a demanda de refratários por esse setor, verifica-se que as mudanças nos processos siderúrgicos influenciaram o perfil dessa demanda para esses produtos. A tendência observada passou a ser para refratários de melhor qualidade, exigindo-se maior conteúdo tecnológico. Dessa forma, o projeto da microestrutura tem um papel relevante [18].

Contudo, a suscetibilidade dos refratários à fadiga térmica e à falha por choque térmico, que é consequência do comportamento frágil desses materiais, é um dos principais fatores que limitam sua aplicabilidade nesse setor [17].

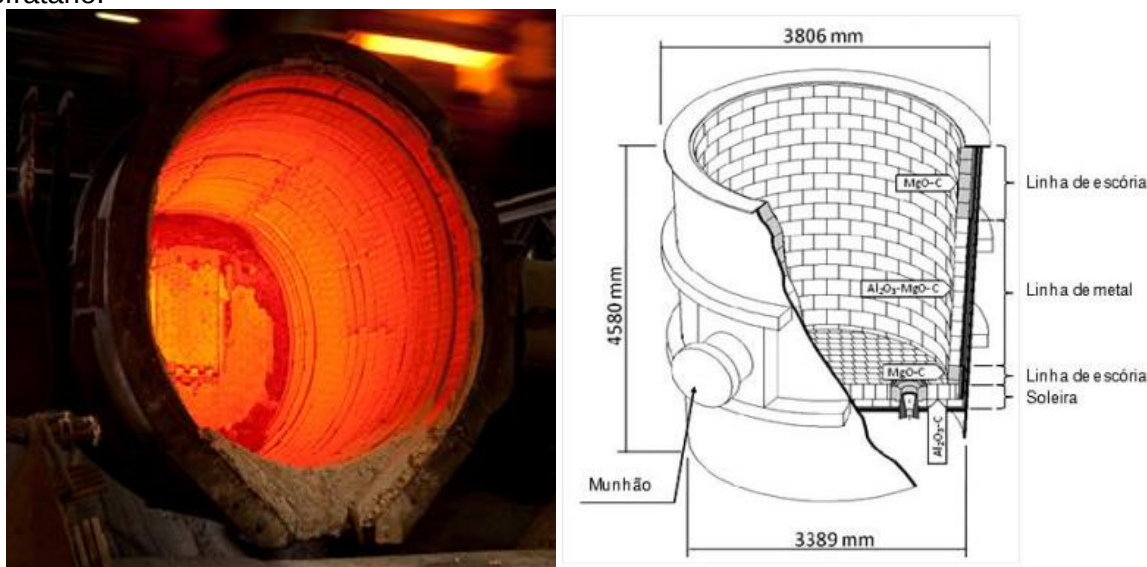
Shackelford [19] destaca que, além disso, os refratários cerâmicos são selecionados, tanto quanto possível, para resistir à reação química com os metais fundidos que eles contêm nos processos de fundição de metais.

A porosidade é uma variável microestrutural que deve ser controlada para produzir um tijolo refratário adequado. Resistência mecânica, capacidade de suportar carga, e resistência ao ataque pelos materiais corrosivos, todas elas crescem com a redução da porosidade. Ao mesmo tempo, características de isolamento térmico e resistência ao choque térmico são diminuídas com a redução da porosidade. Naturalmente, a porosidade ótima depende das condições de serviço [6].

Os refratários são utilizados como materiais de revestimentos em praticamente todo equipamento do processo siderúrgico, desde o tratamento das matérias primas (em fornos de coqueria, por exemplo) até os estágios finais de solidificação. Devido a esse vasto leque de aplicações, diversos tipos de materiais refratários são utilizados. Sua seleção baseia-se sempre no estudo detalhado dos principais mecanismos de desgastes, nas interações refratário-metal líquido/refratário-escória, e no custo econômico e ambiental de produção [11,20].

A Figura 2 apresenta um forno siderúrgico revestido e um desenho esquemático de uma panela de aço evidenciando sua carcaça metálica e seu revestimento refratário.

Figura 2: Forno-panela de fusão de aço revestido com tijolos refratários; e desenho esquemático de uma panela de aço, evidenciando suas dimensões e o revestimento refratário.



Fonte: [21] e [22].

Esse revestimento é dividido em regiões, tais como a linha de escória, linha de aço e a soleira. Cada região opera sob solicitações distintas, sendo o choque térmico, o ataque por escória e a oxidação, os mecanismos de desgaste predominantes na linha de escória. A linha de aço, por sua vez é solicitada sob choque térmico e, parte dela, sofre o impacto do aço vazado pelo conversor. Sendo assim, faz-se necessária uma boa resistência mecânica nesta região, tal como na soleira, que recebe o impacto direto do aço vertido [11].

A duração do revestimento tem evoluído pela utilização de refratários de melhor qualidade e pelo emprego de revestimentos diferenciados, embora, por outro lado, as temperaturas do aço líquido tenham aumentado por causa do lingotamento contínuo e do desenvolvimento da metalurgia secundária [23].

As principais propriedades dos tijolos refratários variam com as matérias-primas, a densidade de formação e a temperatura de queima, podendo ser destacados o ponto de fusão, o “*creep*”, ou fluência (deslocamento sob compressão), a refratariedade sob carga, a resistência a escórias, a estabilidade

frente a gases e vapores, resistência ao choque térmico e a resistência a abrasão [24]. Cada aplicação exige a análise destas variáveis para que se obtenham os melhores resultados e desempenhos na utilização, sendo essencial a observância destes aspectos para o aumento da vida útil dos revestimentos e a consecutiva redução dos custos com a troca dos mesmos [25].

3.2 MATÉRIAS-PRIMAS PARA REFRATÁRIOS

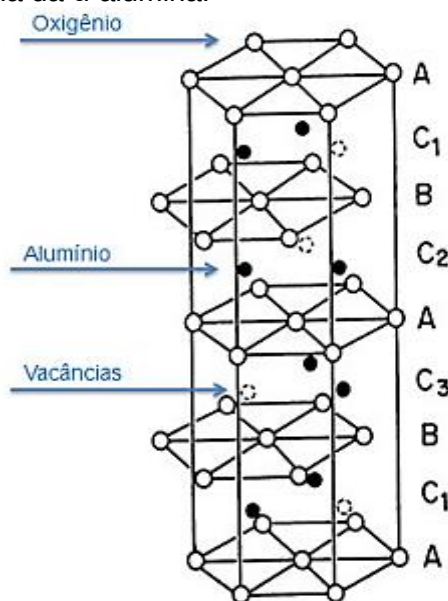
Sabe-se que dificilmente uma cerâmica refratária apresentará, simultaneamente, todas as propriedades já citadas anteriormente. Dessa forma, a composição do material deve ser escolhida de acordo com a sua aplicação, ou seja, de forma a maximizar as propriedades relacionadas às solicitações mais críticas às quais o material será submetido. Adicionalmente, a granulometria das matérias-primas que compõe o material refratário e, conseqüentemente, o empacotamento resultante, é determinante para diversas propriedades dos refratários [26,12].

A compreensão da matéria-prima refratária é uma parte essencial para o desenvolvimento dessa tecnologia. Isso porque as propriedades químicas e físicas específicas de uma matéria-prima controlam as propriedades finais do produto refratário. Seis óxidos formam a base dos produtos refratários: alumina (Al_2O_3), magnésia (MgO), sílica (SiO_2), zircônia (ZrO_2), cal (CaO) e óxido crômico (Cr_2O_3) [27].

A seguir, serão apresentadas as principais matérias-primas utilizadas para desenvolvimento deste trabalho, bem como as fases e diagrama de interesse que possam vir a incrementar os resultados. Isso baseando-se nas formulações utilizadas, que serão especificadas em outra seção.

3.2.1 Alumina

Segundo Segadães [7], a alumina (Al_2O_3) cristalina - ou óxido de alumínio, apresenta-se em diversas formas, sendo a mais estável a α -alumina (Figura 3), muitas vezes referida pelo seu nome mineral coríndon (ou corundum). É extremamente dura (9 na escala Mohs). Uma segunda forma é a γ -alumina, de rede cúbica. Existe uma terceira forma, a β -alumina, que só parece se formar na presença de Na_2O , K_2O ou CaO e é, portanto, mais um aluminato do que alumina.

Figura 3: Estrutura cristalina da α -alumina.**Fonte:** [28].

A alumina alfa (α - Al_2O_3) possui uma estrutura cristalina romboédrica compreendendo uma rede hexagonal, onde os íons Al^{+3} estão ordenados simetricamente em dois terços dos interstícios octaédricos. Cada íon de alumínio está próximo de seis íons de oxigênio equidistantes. As camadas A e B contêm íons de oxigênio e a camada C contém íons de alumínio [28].

A Tabela 2 demonstra valores de algumas propriedades importantes para alumina e outros materiais cerâmicos, sendo que a maioria destes foi utilizada neste trabalho.

Tabela 2: Valores de alguns parâmetros de propriedades físicas e mecânicas de alguns compostos cerâmicos.

Composto	ρ (g/cm ³)	Ponto de Fusão (°C)	Módulo de Young (GPa)	Coefficiente de expansão térmica (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	Tenacidade à fratura K_{IC} (MPa.m ^{1/2})
Al_2O_3	3,96	2054	370	7,8	3-5
ZrO_2	5,68(m [*])/6,1(t ^{**})	2680	250	10	9 (t ^{**})
SiO_2	3,1	1830	420	4,7	4,6
MgO	3,6	2850	210	3,6	3
Mulita	3,2	1850	140	5,3	3-4

Fonte: Adaptado de [29].

*m - monoclínica; **t - tetragonal.

A alumina tem um ponto de fusão elevado (2050 °C) e a sua resistência ao calor, ou refratariedade, há muito tem sido apreciado por projetistas de fornos. As forças de ligação interatômicas, em parte iônicas e parcialmente covalentes, são extremamente fortes e a estrutura cristalina da alumina é fisicamente estável até temperaturas de 1500 a 1700 °C [30].

Contudo, sua natureza frágil é o principal empecilho na utilização como material estrutural. Nessas aplicações, os componentes estruturais são muitas vezes simultaneamente expostos a tensões térmicas e mecânicas estando, assim, sujeitos a uma fratura catastrófica devido a sua baixa resistência ao dano por choque térmico [31], sendo a alumina mais sensível ao choque térmico do que o carbetto de silício e nitreto de silício, por exemplo [30]. Seu módulo de elasticidade é afetado pelo aumento da temperatura acima de 1000 °C, onde ocorrem solicitações inelásticas e prováveis deslizamentos de planos cristalinos [29].

O grande volume de produção dos produtos classificados como conformados e queimados, são os sílico-aluminosos e aluminosos. Os primeiros possuem teor de alumina entre 22 e 46% e são normalmente empregados em fornos e equipamentos que atingem temperaturas de até 1500°C. Já os aluminosos, cujo teor de alumina é maior que 46% e menor que 75%, podem ser empregados em temperaturas acima de 1600°C quando o teor de alumina é superior a 60%. De forma geral, com o aumento do teor de alumina e diminuição das impurezas (Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O e Na_2O) é possível alcançar temperatura maior de uso e estabilidade volumétrica [32].

Os materiais com uma elevada porcentagem de alumina são atrativos para a produção de componentes cerâmicos, para a indústria de eletrônicos e para engenharia mecânica. Cerâmicas de alta alumina são muitas vezes caracterizadas na classe das cerâmicas técnicas, contudo, formulações são perfeitamente reproduzidas para indústria refratária. Com teores acima de 70% de alumina, esses refratários geralmente têm mulita e coríndon como fases finais, e podem ser aplicados em ambiente severos, de temperaturas acima de 1800 °C e sob cargas mecânicas elevadas [33]. Se não fosse pelo choque térmico, o tijolo refratário ideal seria um monocristal de alumina [7].

A seguir, veremos um pouco sobre alguns tipos de aluminas usadas comercialmente para diversas aplicações. É importante destacar que tais aluminas são classificadas, geralmente, pela forma como são obtidas.

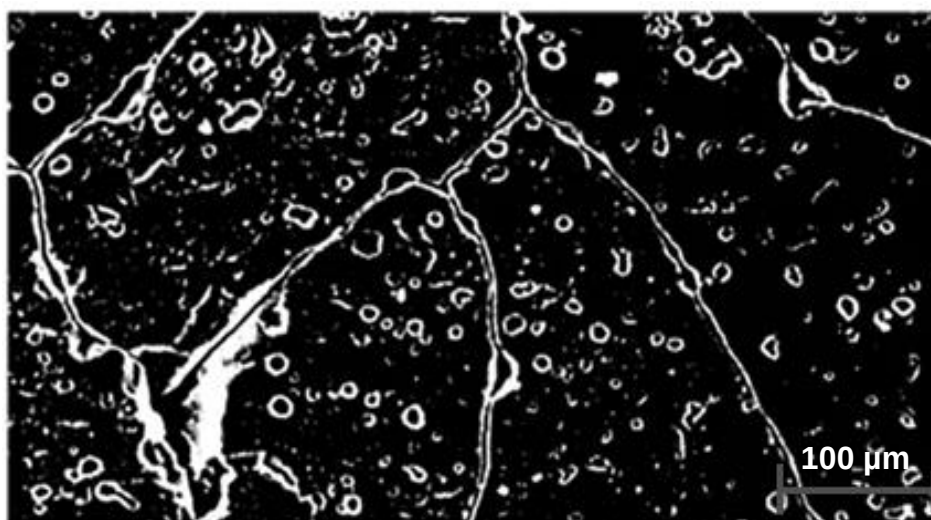
3.2.1.1 Alumina Tabular

Alumina tabular é uma alumina sinterizada após a calcinação. Este processo de alta temperatura permite que os cristais de alfa-alumina cresçam e formem grandes grãos, de uma forma que se assemelha a comprimidos, daí o "tabular". Sendo um processo de formação de cerâmica, também faz com que a alumina, que foi moldada em esferas, resulte em uma microestrutura uniforme com baixa porosidade residual. As esferas são, posteriormente, trituradas e moídas para um intervalo de distribuições de tamanho de partícula [34].

Para Faria [35], esse tipo é constituído unicamente pela fase alfa e apresenta elevada pureza (99,5% de Al_2O_3). Suas propriedades incluem: inércia química (resistência ao ataque da maioria dos álcalis e ácidos minerais, exceto aos ácidos fosfórico e hidrófluorídrico), resistência ao dano por choque térmico, alta resistência dielétrica a altas temperaturas e excelente estabilidade volumétrica.

A Figura 4 traz uma micrografia típica de alumina tabular.

Figura 4: Microestrutura de alumina tabular.



Fonte: [36].

Ela também tem propriedades de cerâmica de alta densidade, de baixa porosidade aberta, estabilidade dimensional, fluência e resistência à abrasão e uma aspereza superficial, que dá uma boa ligação com matrizes e distribuição de tamanho de partículas reprodutível [35]. Também se destaca sua microestrutura constituída por vários poros fechados [11].

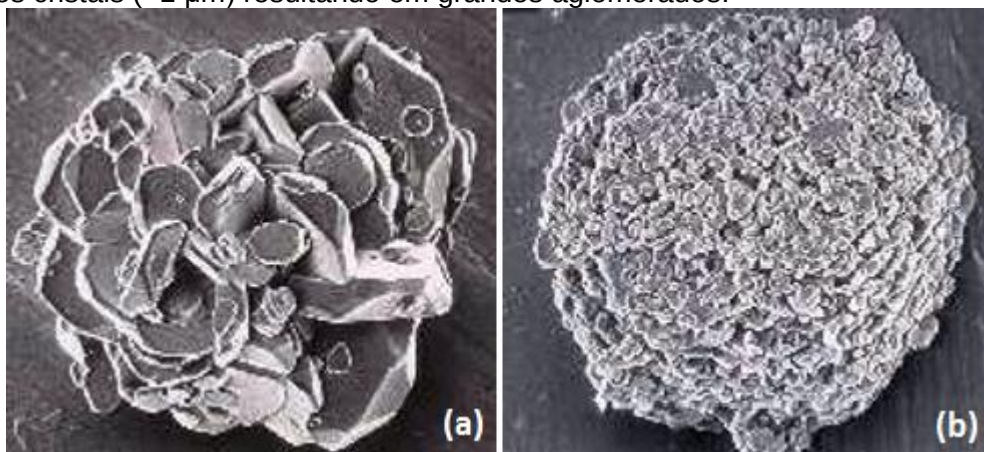
3.2.1.2 Alumina Calcinada

Um quarto da produção de alumina em todo o mundo é para aplicações de alumina calcinada [37]. Um tipo muito usual de alumina calcinada - comercializado pela Alcoa, por exemplo, é produzido industrialmente por calcinação relativamente moderada do hidróxido de alumínio, obtido a partir da purificação de bauxitos através do chamado processo Bayer, seguido de lixiviação com ácido clorídrico e nova calcinação relativamente intensa [38]. De forma geral, a calcinação se dá em fornos rotativos ou de leito fluidizado em temperaturas próximas de 1250 °C, promovendo a formação da estrutura alfa [35]. Após esse processo, as partículas de alumina aparecem como aglomerados de cristais, que são maiores quando o grau de calcinação é maior [37].

A diversidade de aplicações para alumina calcinada pode ser explicada pela gama surpreendente de propriedades que podem ser obtidas, dependendo da sua qualidade. Estas incluem a sua pureza, refratariedade, sinterabilidade, inércia química em ambos os ambientes, redutor e oxidante, e em ambos os ambientes ácidos e básicos, dureza, resistência ao desgaste e à abrasão, resistência mecânica em calor, estabilidade dimensional, elevada condutividade térmica, a transparência, a resistividade elétrica, baixa perda dielétrica e alta permissividade [38].

A Figura 5 tipifica duas formas de alumina calcinada.

Figura 5: (a) Alumina com grandes cristais ($>5\ \mu\text{m}$) formando "pilhas"; (b) Alumina com pequenos cristais ($<1\ \mu\text{m}$) resultando em grandes aglomerados.



Fonte: [37].

A microscopia acima demonstra que grãos de alumina calcinada aparecem como pilhas ou aglomerados de cristais de alfa-alumina, com tamanhos médios que

podem variar de 0,5 a 10 μm , dependendo da temperatura de calcinação, do seu tempo e a natureza do mineralizador [37].

3.2.1.3 Alumina Reativa

Segundo a IUPAC [39,40], o termo "reativo", quando aplicado a espécies químicas, expressa uma propriedade cinética. Uma espécie é dita mais reativa ou que tem uma reatividade elevada comparada a outra espécie (de referência) se ela tem uma taxa constante maior para uma reação elementar específica.

Assim, a alumina reativa é uma forma com grande área superficial devido a sua baixa granulometria e que, por isso, tem maior tendência a ter reatividade com diferentes substâncias em relação a outras aluminas [26].

A distribuição de tamanho de partícula e a reatividade são importantes na determinação da temperatura e do tempo necessários para conseguir a sinterização. Normalmente, quanto mais fino e quanto maior a área superficial do pó óxido, menor é a temperatura e o tempo de densificação. Isso pode ter um efeito importante sobre a resistência, uma vez que a sinterização por longo tempo resulta em aumento no crescimento de grãos e, conseqüentemente, em menor resistência. Para incrementar a resistência, é desejável um pó que possa densificar rapidamente, com crescimento mínimo de grãos [41].

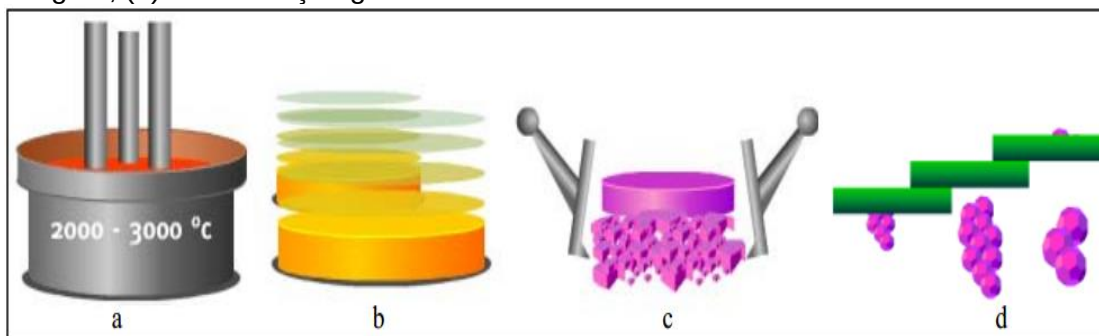
Em geral, um aumento no teor de alumina de 88% para 99,8% requer um aumento correspondente na temperatura de queima a partir de 1450 °C a 1750 °C. Uma queima em temperaturas mais elevadas como essa, incorre em pesados custos de energia e levou ao desenvolvimento da alumina reativa, que possui um tamanho de partícula extremamente pequeno e de elevada superfície específica. Temperaturas de queima 'mais suaves' tornaram-se possíveis com este grau de alumina [30].

3.2.1.4 Alumina Eletrofundida

Este tipo de alumina é obtida pela eletrofusão de material aluminoso. A eletrofusão ocorre em fornos elétricos estáticos com três eletrodos de grafite que, quando energizados, produzem um arco voltaico gerando temperaturas na faixa de 2000 a 2200 °C, quando a alumina passa ao estado líquido. Após o resfriamento, os

blocos solidificados são quebrados e triturados em granulometria adequada para a utilização [35]. A Figura 6 esquematiza o processo de obtenção das aluminas eletrofundidas.

Figura 6: Sequencia do processo de eletrofusão de alumina. (a) Fusão; (b) Resfriamento; (c) Moagem; (d) Classificação granulométrica.



Fonte: [42] em [40].

A produção em escala industrial foi iniciada para atender a necessidade de melhoria das qualidades do coríndon natural e a reprodutibilidade das mesmas. Há vários tipos comerciais de alumina eletrofundida. Elas diferem principalmente na composição química e no tamanho dos cristais (sendo este dependente da taxa de resfriamento). Alguns dos tipos são: marrom; branca; rosa e rubi; monocristalina; e preta [40].

A alumina eletrofundida branca contém na média 99,5% de Al_2O_3 , dureza 9,0 na escala Mohs, peso específico de $3,65 \text{ g/cm}^3$ e seu ponto de fusão é 2040°C . Apresenta a estrutura cristalina do coríndon e contém vários íons metálicos como impurezas [43].

3.2.2 Sílica

Kingery [14] explica que a sílica (SiO_2), existe em várias formas polimórficas diferentes, correspondentes às variadas formas de combinar grupos tetraédricos com todos os cantos compartilhados. Há três estruturas básicas para sílica - tridimita, quartzo e cristobalita.

O quartzo, a tridimita e a cristobalita apresentam cada qual um polimorfo de alta temperatura, designado convencionalmente pela letra grega β (ou com a adjetivação "de alta", significando alta temperatura) e outro de baixa temperatura designado pela letra α . O processo de transformação que relaciona as fases de altas

e baixas temperaturas é denominado *polimorfismo de deslocamento* e corresponde tão somente à reorientação espacial das ligações químicas e das unidades tetraédricas. Não envolve rompimento de qualquer ligação química na estrutura cristalina original e, como tal, envolve quantidades pequenas de energia, sendo muito facilmente reversível [44].

As formas mais estáveis entre os polimorfos da sílica são: quartzo de baixa, abaixo de 573 °C; β -quartzo, para 867 °C; tridimita de alta, na faixa de 867-1470 °C; β -cristobalita, variando de 1470-1710 °C; e fase líquida, acima de 1710 °C [14].

A sílica é um óxido refratário amplamente utilizado na siderurgia e indústria do vidro. Tijolos de sílica são preparados pela queima do quartzo de baixo teor de impureza a uma temperatura de 1450 °C, convertendo pelo menos 98,5% do mesmo, em uma mistura das formas menos densas, tridimita e cristobalita. O termo "conversão" é equivalente ao de transformação alotrópica em materiais metálicos e refere-se a uma transformação de caráter reconstitutiva (ao contrário do polimorfismo de deslocamento citada anteriormente), envolvendo a quebra e restabelecimento de ligações interatômicas. Essas mudanças do estado sólido são geralmente bastante lentas [30].

Assim, ao contrário do que ocorre com polimorfos de tipo α e β , estes últimos polimorfos não são tão facilmente reversíveis entre si e podem persistir em um sistema como fases metaestáveis, ou seja, podem perfeitamente ser encontrados em condições (pressão e temperatura) além daquelas definidas pelos limites dos seus campos de estabilidade natural, fato que jamais ocorre com os polimorfos originados pelo processo de deslocamento [44].

3.2.2.1 Microsílica

A microsílica é um tipo de sílica, extremamente fina e amorfa. Sua forma esferoidal e seu pequeno tamanho de partícula lhe conferem possibilidades de aplicações variadas, desde os concretos refratários para aumento da fluidez da massa, até o reforço microestrutural em refratários conformados [11].

Tradicionalmente, a microsílica é considerada ainda mais efetiva que os grãos finos de alumina, pois suas partículas submicrométricas de sílica, caracteristicamente muito reativas, preenchem os espaços vazios deixados pelos grãos maiores que constituem o refratário. Sua adição favorece a formação de

mulita e forsterita, reduzindo a faixa de temperatura de sinterização do material [10,26]. Contudo, em comparação com outros tipos de sílicas amorfas sintéticas, a microsílica normalmente exibe menor área superficial específica ($\sim 10\text{-}30\text{ m}^2/\text{g}$), menor pureza (90-95% em massa de SiO_2) e maior tamanho médio das partículas (50-200 nm) [45].

Refratários aluminosos contendo microsílica em determinadas proporções, podem ser muito interessantes em aplicações variadas, pois a sílica tem menor ponto de fusão em relação à alumina, podendo, com isso, haver formação de fase vítrea. Tal fase tende melhorar a densificação através de sinterização em fase líquida, bem como conferir aumento da resistência mecânica desses materiais [18].

3.2.3 Zircônia

Smallman & Bishop [30] definem o óxido de zircônio (ZrO_2) como uma substância de elevado ponto de fusão ($2680\text{ }^\circ\text{C}$), de alta estabilidade química e alta dureza. Devido a estas propriedades, tem sido muito utilizada para recipientes refratários e como material abrasivo. Em temperaturas acima de $1200\text{ }^\circ\text{C}$ torna-se eletricamente condutora e é aplicada em elementos de aquecimento em fornos operando com atmosferas oxidantes. Materiais baseados em zircônia têm características de expansão térmicas semelhantes às ligas metálicas e podem ser utilmente integrados com componentes metálicos em motores de calor. É um óxido que possui baixa condutividade térmica.

A zircônia pura é polimórfica apresentando três estruturas cristalinas: monoclinica ou *m-zircônia* (estável até $1173\text{ }^\circ\text{C}$), tetragonal ou *t-zircônia* (até $2370\text{ }^\circ\text{C}$) e cúbica ou *c-zircônia*, com sua estabilidade garantida até a temperatura de fusão. A zircônia cúbica é baseada na estrutura cristalina da fluorita, onde os átomos de zircônio ocupam a posição na rede cúbica de face centrada (CFC) (0,0,0) e o oxigênio a posição (1/4,1/4,1/4). As estruturas tetragonal e monoclinica são consideradas distorções da estrutura anterior [46].

3.2.3.1 Transformação martensítica e o mecanismo de tenacificação

Durante o aquecimento, a zircônia passará por um processo de transformação polimórfica. A mudança em volume associada a essas transformações podem provocar tensões externas e até mesmo fratura do material,

tornando impossível o uso da zircônia pura em muitas aplicações. Esse polimorfismo restringe o seu uso na indústria cerâmica [47].

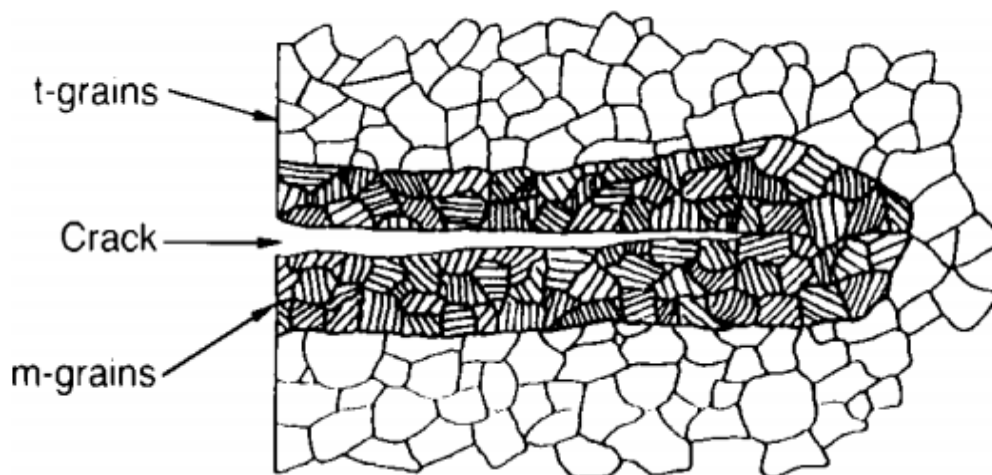
Contudo, também é possível aproveitar as transições estruturais da zircônia, reduzindo seu nível de sensibilidade e elevando valores de tenacidade à fratura, proporcionando assim uma nova classe de cerâmicas resistentes. Esta abordagem é uma alternativa para aumentar a tenacidade de uma cerâmica quer por: (a) adição de filamentos; ou (b) a introdução de microfissuras que bloqueiam a ponta de uma fenda em propagação [30].

Richerson [41] resume o mecanismo partindo do princípio de que sabe-se que a zircônia passa por uma transformação de fase martensítica no resfriamento, da tetragonal para monoclinica, em uma temperatura de aproximadamente 1150 °C. Então, por controle da composição, tamanho de partícula, e do ciclo de tratamento térmico, a zircônia pode densificar-se a alta temperatura de tal modo que a fase tetragonal é mantida como grãos individuais ou como precipitados à temperatura ambiente. A fase tetragonal não é estável à temperatura ambiente e, normalmente, transforma-se espontaneamente para fase monoclinica (estável). No entanto, tal transformação envolve um aumento do volume. Se o tamanho do grão precipitado é suficientemente pequeno, a força dos grãos adjacente impede a transformação ao impedir a expansão do volume necessário. Quando uma tensão é aplicada à zircônia e uma trinca tenta propagar-se, os grãos de zircônia tetragonais metastáveis adjacentes à ponta da fissura podem, agora, expandir-se e transformar-se para a forma de cristais monoclinicos estáveis. Essa transformação martensítica sujeita a trinca à compressão e a mesma para de propagar-se.

A expansão volumétrica associada (3-5% v/v) tende a bloquear a trinca e aliviar as tensões na sua ponta. Este mecanismo de transformação é o principal responsável pelo efeito benéfico da têmpera numa fase metastável dentro da microestrutura [30].

A Figura 7 ilustra uma trinca tendo sua propagação interrompida pelo mecanismo da transformação polimórfica da ZrO_2 .

Figura 7: Propagação de trinca em grãos de t-zircônia, levando-os a se transformar em m-zircônia.



Fonte: [30].

3.2.4 Mulita

A mulita é um aluminossilicato que possui propriedades de interesse para a indústria cerâmica em especial para aplicações a altas temperaturas [5]. É um excelente material refratário, apresentando propriedades como baixo coeficiente de expansão térmica ($5,62 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ na faixa de temperatura entre 25 e 1500 $^{\circ}\text{C}$), baixa condutividade térmica ($0,06 \text{ Wcm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), resistência à flexão (300-540 Mpa), baixa reatividade química, resistência a altas temperaturas e à compressão mecânica, alta dureza e tenacidade [29,48]. Seu modo de cristalização permite que seja formada uma massa de grãos interligados, produzindo uma cerâmica dura e com boa resistência à fluência, além de se manter estável até 1850 $^{\circ}\text{C}$ [48].

A mulita pode ser encontrada em duas estruturas cristalinas diferentes, a ortorrômbica e a tetragonal, que dependem da quantidade de alumina presente na estrutura. A Mulita ortorrômbica possui 60% em mol de Al_2O_3 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), enquanto que a mulita de estrutura tetragonal possui 66,7% em mol de Al_2O_3 ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), sendo, portanto, mais rica em alumina [49].

Sua inclusão em produtos refratários pode ser feita pela adição do pó pré-formado ou pode ser obtida *in-situ*, sendo esta última de maior interesse para a indústria. O primeiro método, apesar da facilidade de implementação, é limitado devido à alta estabilidade química da fase que dificulta a sinterização do sistema levando a deterioração das propriedades do refratário. A obtenção de mulita *in-situ*,

por outro lado, não apresenta o mesmo problema já que a sinterização e a mulitização ocorrem simultaneamente [5,50].

3.2.4.1 A reação de mulitização

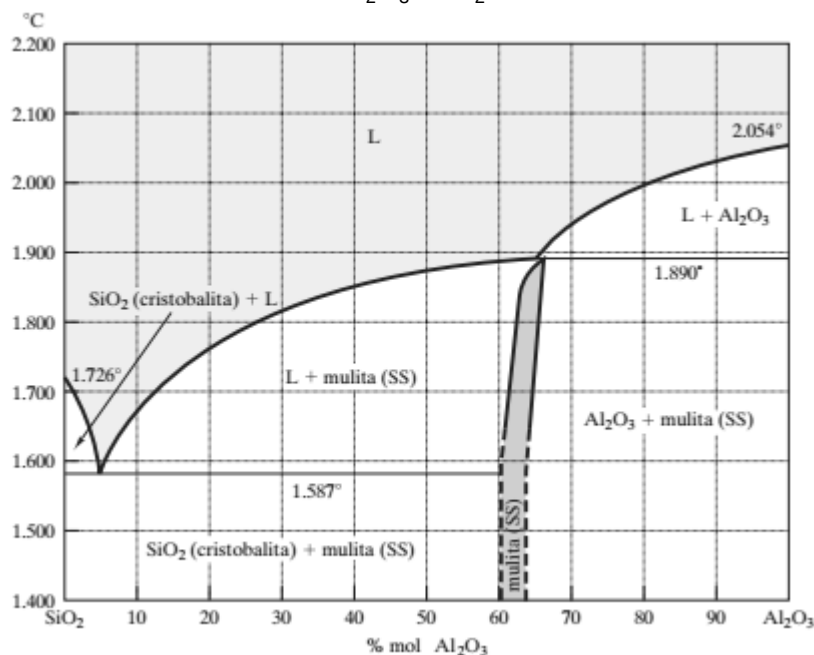
A proporção estequiométrica da fase mulita corresponde a 71,8% de Al_2O_3 e 28,2% de SiO_2 , mas pode ser obtida em formulações contendo até aproximadamente 74% de alumina [5].

A mulitização *in-situ* a partir de pós reativos ocorre através de reações no estado sólido ou por decomposição térmica [51]. Também pode se dar pela interdifusão dos átomos de Si, Al e O por meio da fase líquida transiente do material precursor. Devido às taxas de interdifusão do Si^{4+} e Al^{3+} dentro da rede da mulita serem lentas, a cinética e o mecanismo de formação depende fortemente dos pós precursores, do grau de mistura entre alumina e sílica e ao nível molecular e da energia de ativação do sistema. Dessa forma, altas temperaturas são necessárias para promoverem a mulitização via estado sólido entre alumina e sílica [50]. No caso das misturas estequiométricas de pós de alumina e sílica, a mulitização ocorre através de reações entre temperaturas de 1400 e 1800 °C [51].

Dois métodos são usualmente empregados para maximizar a quantidade final de mulita: o aumento da temperatura do tratamento térmico, ou redução da temperatura de início da reação de mulitização, sendo o último economicamente mais viável e de grande interesse para a indústria de refratários. Essa redução pode ser alcançada por 3 formas distintas: a) utilização de matérias-primas mais reativas, b) utilização de fontes silico-aluminosas que possuam íons silício e alumínio em contato em nível molecular, c) adição de agentes mineralizadores da fase. Além disso, melhores resultados podem ser obtidos empregando-se mais de um método simultaneamente [5].

3.2.5 O Sistema Sílica-Alumina

O diagrama de fases binário para alumina e sílica (Figura 8) é de especial relevância para a indústria de refratários. A queda abrupta da linha liquidus mostra o efeito adverso de uns poucos por cento de alumina na refratariedade dos tijolos de sílica [30].

Figura 8: Diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$.

Fonte: [19].

Para esses refratários, quando exigidos em temperaturas acima de 1600 $^{\circ}\text{C}$, é obviamente importante manter o conteúdo do Al_2O_3 o mais baixo possível (pela seleção cuidadosa da matéria-prima) para minimizar a quantidade da fase líquida [19]. A forma polimórfica de sílica que é estável nestas temperaturas é a cristobalita. Sílica e alumina não são mutuamente solúveis uma na outra, o que é evidenciado pela ausência de soluções sólidas terminais em ambas as extremidades do diagrama de fases [6].

Já para os chamados refratários de alto teor de alumina as fases são alumina (coríndon) e mulita. A Al_2O_3 quase pura representa a refratariedade (resistência à temperatura) mais alta dos materiais comerciais no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$. Um aumento dramático na refratariedade ocorre na composição da mulita, que se funde incongruentemente. Deve-se ter cuidado na produção de refratários de mulita para garantir que a composição global seja maior que 72%p (60% mol) de Al_2O_3 , para evitar a região bifásica (mulita + líquido). Fazendo isso, o refratário permanece completamente sólido até a temperatura peritética de 1890 $^{\circ}\text{C}$ [19].

Segadães [7] concorda, afirmando que nas misturas com menos alumina que mulita, o primeiro líquido se forma a 1590 $^{\circ}\text{C}$ e os sólidos em equilíbrio são a mulita e a cristobalita ou tridimita.

3.3 RESISTÊNCIA AO CHOQUE TÉRMICO

Segundo Callister [6], quando um corpo sólido é aquecido ou resfriado, a distribuição de temperatura interna dependerá do seu tamanho e da sua forma, da condutibilidade térmica do material e da taxa de mudança de temperatura. Tensões térmicas podem ser estabelecidas como um resultado de gradientes de temperatura através de um corpo, que são frequentemente causadas por rápido aquecimento ou resfriamento.

Os refratários atuam quase sempre em seu mais elevado estado de oxidação. Não surpreendentemente, eles muitas vezes apresentam baixa reatividade química quando expostos a ambientes oxidantes demasiadamente quentes. Sua refratariedade, ou resistência à degradação e colapso durante o serviço a altas temperaturas, decorre de sua forte ligação interatômica. No entanto, nessas temperaturas operacionais, estão sujeitos a súbitas variações e os gradientes de temperatura íngremes resultantes dentro do corpo cerâmico podem dar origem a tensões [30].

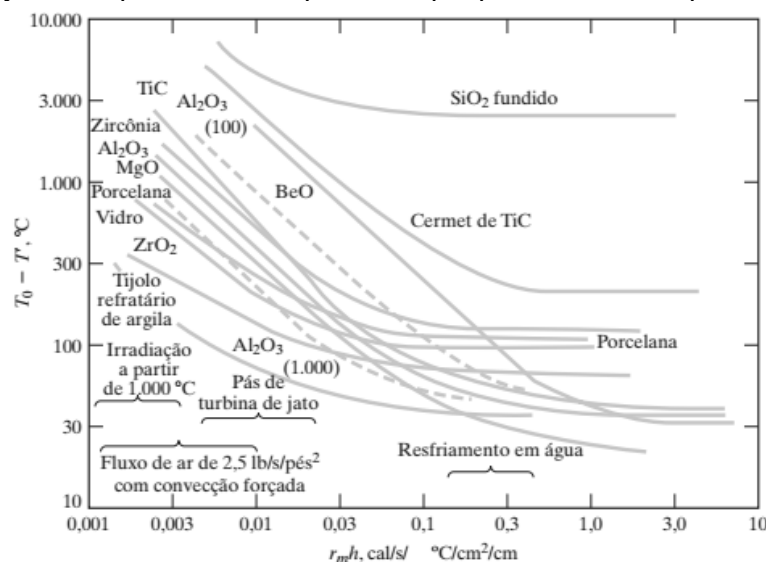
A capacidade que os materiais refratários têm de acumular ou conduzir calor, associada à sua resistência à fratura, tem um efeito importante no seu comportamento em serviço. Essas duas propriedades, juntamente com o coeficiente de expansão térmica, determinam em grande parte a sua *Resistência ao Choque Térmico*. Essa característica é definida como a capacidade de manter a forma original sem fender, abrir ou lascar, quando sujeito a variações bruscas de temperatura [7].

A alumina, por exemplo, é um óxido cujos íons Al^+ e O^- são fortemente ligados, conferindo elevada resistência mecânica (até 1100 °C). No entanto, não apresenta um desempenho muito satisfatório com relação ao choque térmico, uma vez que possui elevado coeficiente de expansão térmica [26,52].

Shackelford [19] afirma que vários projetos de forno falharam pela permissão inadequada da expansão de cerâmicas refratárias durante o aquecimento. O mesmo autor explica que, mesmo sem restrição externa, o choque térmico pode ocorrer em virtude de gradientes de temperatura criados por uma condutividade térmica finita. Nesses casos, a superfície do material se contrai mais do que o interior, que ainda está relativamente quente. Como resultado, a superfície ‘puxa’ compressivamente o interior e ela mesma é ‘puxada’ sob tensão. Com a presença inevitável de falhas na

superfície, essa tensão de tração na superfície cria o claro potencial para fratura frágil. A Figura 9 mostra os tipos de resfriamento (quedas de temperatura) necessários para fraturar diversas cerâmicas e vidros pelo choque térmico.

Figura 9: Ilustração das quedas de temperatura que produzem falha por choque térmico.



Fonte: [14] em [19].

De acordo com a figura, a queda de temperatura necessária para produzir fratura ($T_0 - T'$) é traçada em função de um parâmetro de transferência de calor ($r_m h$). Mais importante do que os valores de $r_m h$ são as regiões correspondentes a determinados tipos de queda de temperatura (por exemplo, o resfriamento em água corresponde a um $r_m h$ em torno de 0,2 a 0,3) [14].

As tensões térmicas podem ser induzidas também por fatores como: temperatura de serviço superior à temperatura de fabrico; e alterações de estrutura causadas por ataque de escórias ou permeação de gases [7].

Com a complexidade dos fenômenos e a quantidade de variáveis que influenciam o processo do choque térmico, torna-se difícil a determinação de um critério amplo para a resistência de um material ao choque térmico. A própria literatura corrobora com essa afirmação, uma vez que vários autores utilizam meios próprios e diferenciados para análise dessa propriedade em materiais, tornando-o um estudo empírico.

Como, por exemplo, a análise experimental feita por Collin et al. [53], que para quatro materiais frágeis (alumina, alumina reforçada, cermet com base de titânio e aço rápido), analisou os estágios de crescimento de uma trinca, que foi

produzida por um processo de endentação, feita por um indentador Vickers e, em seguida um processo de têmpera em água, verificando que a trinca cresce de forma diferente para estágios de resfriamento, e isto depende da magnitude da diferença de temperatura. Como também conclui que o crescimento da trinca é governado por uma combinação entre a intensidade da tensão térmica ($K_{\text{Térmico,superfície}}$ e $K_{\text{Térmico,profundo}}$) e também da tensão residual produzida pela endentação ($X_{\text{superfície}}Pc^{-1,5}$ e $X_{\text{profundo}}Pa^{-1,5}$), a intensidade total da tensão na superfície ($K_{\text{Térmico,superfície}}$) e em um ponto profundo ($K_{\text{Térmico,profundo}}$) é representada pelas equações (1 e 2):

$$K_{\text{Total,superfície}} = K_{\text{Térmico,superfície}} + X_{\text{superfície}}Pc^{-1,5} \quad (1)$$

$$K_{\text{Total,profundo}} = K_{\text{Térmico,profundo}} + X_{\text{profundo}}Pa^{-1,5} \quad (2)$$

onde, "c" é o comprimento da trinca na superfície, "a" é a profundidade da trinca, "P" carga da endentação, as constantes $X_{\text{superfície}}$ e X_{profundo} são chamadas de fator residual de tensão e são constantes dependentes do material.

Com tudo isso, e lembrando que até agora a discussão de choque térmico tem sido independente da contribuição das transformações de fase, podemos afirmar que o estudo do choque térmico está amplamente ligado ao conhecimento da mecânica da fratura térmica em refratários, o qual será abordado sucintamente a seguir.

3.3.1 Fratura térmica e resistência à fratura

Em processos que envolvem choque térmico, em um material frágil, para aliviar as tensões geradas pelos gradientes de temperatura, pode haver uma fratura térmica. Todo material possui internamente alguns defeitos tais como: microtrincas, poros, e etc. [54], e com isso, a fratura de refratários pode ser de diversos tipos, incluindo a simples sobrecarga mecânica que pode ocorrer como resultado do impacto durante o carregamento de rejeitos no vaso de processamento. A fratura devido à tensão térmica durante resfriamento ou aquecimento, particularmente o aquecimento inicial do vaso ou durante ciclos térmicos rápidos entre aquecimentos, é outro tipo de fratura. Estas fraturas podem ser catastróficas e resultam na completa perda do revestimento refratário. Algumas vezes, o choque térmico apenas

causa termoclase (*spalling*), ou seja, a formação de trincas e esfoliação, com uma significativa redução do número de campanhas do revestimento. Contudo, a fratura não precisa necessariamente ser catastrófica. Ela pode apenas resultar no desenvolvimento de um modelo de trinca no revestimento de um equipamento, cujas superfícies dessas trincas podem resistir e, futuramente, serem fechadas por tensões compressivas no revestimento, causado pela expansão térmica quando o refratário é aquecido a temperaturas elevadas em operação [55].

Uma trinca crescerá de forma diferente, dependendo da intensidade da variação de temperatura (ΔT), ou seja, a trinca terá três estágios diferentes para crescer: primeiro, quando ΔT for pequeno, não se poderá definir um crescimento da trinca; em segundo, para ΔT médios, a trinca crescerá estavelmente; no terceiro estágio, para grandes valores de ΔT a trinca crescerá instavelmente provocando a fratura [53].

Uma aplicação dos estudos da fratura térmica está nos processos de tratamentos térmicos de materiais metálicos e cerâmicos. Todo o conjunto de operações que envolvem aquecimento e, conseqüentemente, resfriamento do material é chamado de tratamento térmico. Esses processos são feitos sob condições controladas de temperatura, tempo, atmosfera e velocidade de resfriamento. Todos têm como objetivo alterar as propriedades ou conferir características especiais para o material e melhor desempenho [54].

Quando a fratura ocorre como consequência das tensões térmicas geradas pelas mudanças de temperatura que o revestimento refratário sofre durante seu aquecimento inicial, ou durante ciclos térmicos das práticas operacionais do dia-a-dia, a extensão do dano durante a fratura é governada pelo critério de energia. Isto foi ilustrado por Hasselman [56,57]. Geralmente para refratários, pode se esperar que a microestrutura experimente uma extensão de trinca quasi-estática durante qualquer tipo de choque térmico, mas o crescimento cinético de trinca também deve ser levado em consideração, apesar de ser provavelmente muito menor e menos provável. Expressões semelhantes explicam ambas as situações. Para o crescimento cinético de trinca, Hasselman derivou e definiu o parâmetro de resistência ao dano por choque térmico cinético, R''' , como:

$$R''' = \frac{E \cdot \gamma_{wof}}{\sigma_f^2} \quad (3)$$

onde “ E ” é o módulo elástico e γ_{wof} é o trabalho de fratura.

Além das solicitações amplamente já citadas no decorrer desta revisão, geralmente o revestimento refratário ainda está sujeito a um deslocamento dos tijolos mal fixados e excesso de tensão devido a juntas de dilatação mal dimensionadas. Desta forma, os refratários devem ser capazes de absorver todas as tensões decorrentes destas solicitações sem, contudo, promoverem a propagação catastrófica de trincas, o que ocasionaria o colapso completo de todo o revestimento do forno. Esta propriedade é comumente denominada flexibilidade e está associada a fenômenos pirolásticos [58].

Até hoje, depois de quase meio século de mecânica da fratura, a fratura de refratários permanece associada com o conceito de resistência. A definição de resistência dos refratários é geralmente encontrada em termos de resistência à flexão em três pontos ou simplesmente resistência à flexão, frequentemente chamada de módulo de ruptura (MOR). Este é baseado na seguinte expressão [55]:

$$\sigma_f(MOR) = \frac{3 \cdot P \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad (4)$$

onde σ_f é a resistência à flexão em três pontos, “ P ” é a carga de fratura, “ L ” é a distância entre os apoios do teste (*test span*), “ b ” é a largura do corpo de prova e “ h ” é a altura do corpo de prova.

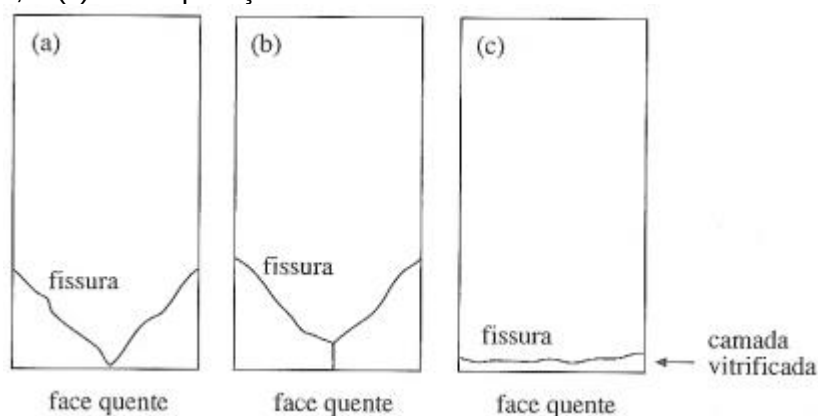
Esta expressão indica a tensão trativa máxima que o corpo-de-prova prismático é submetido na sua parte inferior. Alguns pesquisadores preferem utilizar outro teste de resistência, o teste de compressão diametral, também conhecido como teste Brasil. Neste teste um corpo de prova cilíndrico é carregado em compressão diametral para produzir uma fratura trativa interna alinhada com o diâmetro da amostra [55].

Refratários microestruturalmente bem projetados nunca devem exibir crescimento cinético de trinca, nem perda precipitada de resistência em testes severos de choque térmico. Até mesmo a perda de resistência mecânica com aumento da intensidade do choque térmico é sempre gradual para refratários bem projetados. Algumas vezes, não há praticamente nenhuma degradação de resistência para os refratários com resistência muito baixa. Isto ocorre, por exemplo, para os refratários da classe de 70% alumina altamente microtrincados, que

apresentam extensas regiões não-lineares na curva força-deslocamento. Caso as suas curvas-R fossem medidas, elas seriam crescentes e muito acentuadas, propícias para a captura da trinca [52].

O tipo de fratura devido ao choque térmico verificada em revestimentos em serviço é bastante variado. A Figura 10 mostra um esquema para 3 tipos comuns [7].

Figura 10: Fraturas típicas causadas por choque térmico. (a) Duas trincas se encontram no centro da face quente do refratário; (b) Semelhante à anterior, porém com uma extensão da união de trincas; e (c) É a separação de uma fina camada de material.



Fonte: [7].

O tipo de fratura que ocorre em (b), geralmente não é sério, pois os fragmentos são grandes e ficam "agarrados". Contudo, em (c), o *spalling* de sucessivas camadas do material vai progredindo e é mais danoso - como já citado no início desse tópico, embora se consiga um tempo de serviço considerável antes de o revestimento ficar demasiadamente fino [7].

Existem várias formas de se aumentar a resistência à propagação de trincas nos materiais cerâmicos; contudo, a inclusão de uma segunda fase no material parece ser o método mais eficiente. Muitos mecanismos foram propostos para a geração de curva-R crescente, destacando-se: deflexão de trinca, microtrincamento, tensão residual, ancoragem da frente da trinca, intertravamento e transformação de fases. Estes mecanismos dificilmente atuam de forma isolada, operando simultaneamente [58].

Para Segadães [7], a maneira mais "elegante" de avaliar a resistência ao choque térmico é exprimi-la em termos da resistência mecânica (módulo de ruptura à flexão) retida em função da amplitude crescente dos ciclos térmicos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para realização deste trabalho, foram utilizadas aluminas diferenciadas, de modo a estimular a reatividade pelas diversas distribuições de tamanho de partículas. Os óxidos usados foram: alumina calcinada, alumina reativa, alumina tabular e microsilica, todos processados na Hydro Alunorte; bem como alumina eletrofundida e zircônia monoclinica, fornecidos pela Cevipla Cerâmica & Equipamentos para Universidades Ltda. As aluminas foram caracterizadas, por distribuição granulométrica e difração de raios X, nos Laboratórios Multiusuários do Departamento de Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe (LMDCEM/UFS), no Laboratório de Caracterização de Materiais. No LMDCEM/UFS também foram feitos os ensaios de compressão diametral. Os demais ensaios foram realizados no Laboratório de Materiais Cerâmicos e no Laboratório de Caracterização Estrutural, pertencentes ao Instituto de Geociências e Engenharias (IGE) da Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará (Unifesspa).

A Tabela 3 expressa as formulações estabelecidas para o desenvolvimento desse trabalho.

Tabela 3: Formulações utilizadas para confecção dos refratários aluminosos.

Componente	F1 (%)	F2 (%)	F3 (%)	F4 (%)
Alumina Tabular	75	60	45	40
Alumina Reativa	5	20	20	20
Alumina Calcinada	15	5	5	5
Alumina Eletrofundida	-	5	5	5
Microsilica	-	5	20	20
Zircônia	5	5	5	10

Fonte: autor.

Foram preparadas formulações de 2 tipos de corpos de prova (CP's) para realização dos ensaios relacionados a esse trabalho: amostras cilíndricas (*pastilhas*) com 1,0 cm de diâmetro e 0,5 cm de altura, para ensaios de compressão diametral e difração de raios X; e amostras em forma de paralelepípedo (*barrinhas*) com 6,0 cm de comprimento, 2,0 cm de largura e 0,7 cm de espessura, para ensaios de resistência ao choque térmico e módulo de ruptura à flexão.

Uma amostra de cada formulação foi submetida à microscopia eletrônica de varredura (MEV), além da espectroscopia por energia dispersiva (EDS).

A seguir, as metodologias aplicadas na preparação dos corpos de prova e nos ensaios serão melhor descritas, além dos principais equipamentos usados.

4.1 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

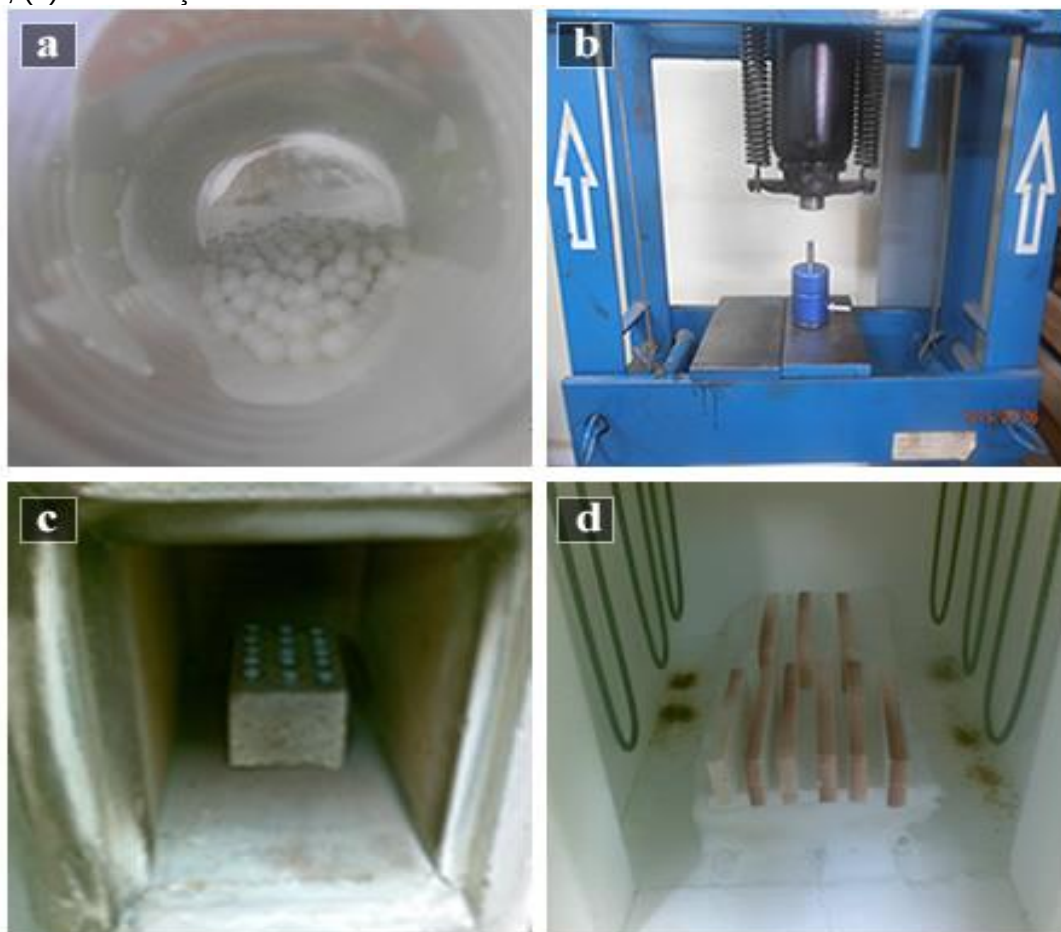
Os pós de partida foram pesados em balança digital de precisão, na proporção de acordo com as formulações já especificadas na Tabela 3 e todos adicionados em recipiente adequado, de polietileno, juntamente com 1,5%p. de ácido esteárico para agir como ligante, bem como álcool isopropílico e esferas de zircônia como meio de moagem nas proporções condizentes com a melhor eficiência do processo. Em seguida o recipiente foi colocado no moinho de bolas por 2 h para homogeneização da mistura, dando origem a uma barbotina. Posteriormente utilizou-se jato de ar quente para a secagem da solução, e o material sólido resultante foi peneirado em peneira 100 mesh.

O passo seguinte foi a conformação dos corpos de prova, utilizando prensa hidráulica manual com prensagem uniaxial. Para os CP's cilíndricos utilizou-se pré-carga de 1 tonelada por 5 segundos e carga final de 2 toneladas durante 15 segundos. Foram confeccionados 18 amostras para cada uma das quatro formulações, sendo destinados 6 corpos de prova para cada uma das três temperaturas de sinterização (1400, 1500 e 1600 °C), totalizando 72 CP's. Já a prensagem dos corpos de prova em forma de *barrinhas* foi realizada com pré-carga de 2,5 toneladas por 5 segundos e carga final de 5 toneladas durante 15 segundos. Foram obtidos 7 CP's para cada formulação (de F2 a F4 somente) para sinterização a 1600 °C/2h e 3 CP's para cada formulação (também de F2 a F4) para sinterização a 1600 °C/10h, totalizando 30 amostras desse formato, sendo que amostras de cada formulação foram reservadas aleatoriamente para medir a resistência mecânica sem sofrer choque térmico visando posterior comparação.

Após a conformação, as amostras foram secas em estufa por 24h a 105 °C (± 5 °C). Seguiu-se, então, com calcinação a 500 °C por 3h em forno mufla e, ainda, a sinterização dos corpos de prova nas temperaturas indicadas anteriormente, com taxa de aquecimento de 10 °C/min até 800 °C; 5 °C/min de 800 a 1400 °C; e 3 °C/min de 1400 a 1600 °C para os casos necessários. O resfriamento foi lento, no próprio forno.

Por fim, os CP's sinterizados foram pesados (peso seco) e mensurou-se suas dimensões com auxílio de paquímetro digital. A Figura 11 apresenta algumas etapas para obtenção dos corpos de prova.

Figura 11: (a) barbotina obtida após moagem dos pós cerâmicos; (b) prensagem uniaxial em matriz cilíndrica para obtenção de pastilhas; (c) calcinação em forno tipo mufla a 500 °C/3h; (d) sinterização dos CP's barrinhas.



Fonte: autor.

4.2 ENSAIOS PARA DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS

As amostras obtidas após as sinterizações foram caracterizadas por medidas de densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água utilizando-se o método de Arquimedes. Para tanto, as mesmas foram separadas em grupos e colocadas em um becker preenchido com água destilada de modo a cobri-las completamente. Foram então deixadas nesse estado por 24 horas e posteriormente foram medidos os pesos (imerso e úmido) de cada corpo de prova. Efetuaram-se os cálculos conforme as seguintes equações.

a) Densidade aparente:

$$DA = \frac{P_s}{P_u - P_i} L (x 100) \quad (5)$$

b) Porosidade aparente:

$$PA = \frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} (x 100) \quad (6)$$

c) Absorção de água:

$$AA = \frac{P_u - P_s}{P_s} (x 100) \quad (7)$$

d) A retração linear de queima das amostras em forma de paralelepípedo também foi calculada por se tratar de um parâmetro interessante para o trabalho. Foi medida utilizando a fórmula 4.

$$\% \Delta L = \frac{L_i - L_{ii}}{L_i} (x 100) \quad (8)$$

Para equações de (5) a (7), P_s é o peso do corpo de prova seco; P_u é seu peso úmido; P_i refere-se ao peso do corpo de prova imerso; L é a densidade do líquido usado. Para equação (8), L_i é o comprimento do corpo de prova seco; e L_{ii} refere-se ao comprimento do corpo de prova pós-queima.

4.3 ENSAIOS DE RESISTÊNCIA AO CHOQUE TÉRMICO

A avaliação qualitativa do efeito do choque térmico e ciclagem térmica dos corpos de prova foi feita embasada nas normas ASTM 1171 e ABNT NBR 13202. O procedimento consistia em aquecer um forno tipo mufla até a temperatura definida e, com auxílio de uma tenaz, inseria-se uma base-suporte de grafita contendo os corpos de prova em forma de paralelepípedo no interior do forno. As amostras tinham patamar de 12 minutos no forno, para homogeneização da temperatura nas mesmas. Passado esse tempo, a base-suporte era, então, retirada e os corpos

foram inseridos em recipiente contendo água a 25 °C, com profundidade suficiente para garantir extração de calor durante a imersão. Tal recipiente possuía fundo protegido por tecido resistente tipo TNT para amortecer o impacto da queda nos corpos de prova. Após permanência em água por 5 minutos, as amostras ficavam mais 5 minutos em temperatura ambiente, completando, dessa forma, um ciclo. De acordo com a norma ASTM, foram executados 20 ciclos, descartando do ensaio qualquer CP que fraturasse e tomando nota do número do ciclo onde surgiu a primeira trinca visível em cada amostra e o número de ciclos até ruptura. A Figura 12 demonstra a metodologia aplicada para realização do ensaio.

Figura 12: (a) forno mufla utilizado; (b) corpos de prova na base de grafita; (c) inserção da base no interior do forno; (d) retirada da base após 12 minutos; (e) corpos de prova sendo imersos em água; (f) CP's resfriando no recipiente com água por 5 minutos.



Fonte: autor.

Corpos de prova tipo *barrinhas* foram submetidos ao ensaio de choque térmico em temperaturas de 800 e 1000 °C. A gradação da temperatura foi acompanhada pela leitura de equipamento com termopar níquel-cromo, de modo a garantir que as temperaturas realmente estivessem condizentes com a indicação do regulador do forno, caso o mesmo estivesse descalibrado. A Figura 13 ilustra a tomada de temperatura com o equipamento durante ensaio realizado a 1000 °C.

Figura 13: Aferição da temperatura do forno com auxílio de termopar.



Fonte: autor.

O uso de EPI's (equipamentos de proteção individual) foi imprescindível, uma vez que o trabalho em altas temperaturas apresenta um risco elevado.

Após a realização da ciclagem térmica as amostras foram mantidas em estufa a 110 °C por 24 h, sendo em seguida observadas por microscopia óptica (Olympus BX51) para avaliar as trincas existentes nos corpos não fraturados.

4.4 ENSAIOS MECÂNICOS - COMPRESSÃO DIAMETRAL E FLEXÃO EM 3 PONTOS

O ensaio de compressão diametral foi executado em uma máquina de ensaios universal da marca Instron, modelo 3385H - como mostra a Figura 14 (a) e (b), com célula de carga de 100 kN e velocidade de carregamento de 0,1 mm/min. Foram ensaiadas 5 amostras tipo *pastilha* de cada formulação e temperatura de sinterização.

Já o módulo de ruptura à flexão (MOR) foi medido com auxílio de uma máquina de ensaios universal da marca Emic, modelo DL10000 (Figura 14.c e 14.d), para flexão em 3 pontos, com velocidade de carregamento de 0,5 mm/min e distância entre apoios de 5 cm. Aqui foram ensaiados corpos de prova em forma de

barrinha, somente provenientes das sinterizações a 1600 °C, com patamares de 2 horas e por 10 horas.

Figura 14: (a) e (b) ensaio de compressão diametral; (c) e (d) ensaio de flexão em 3 pontos.



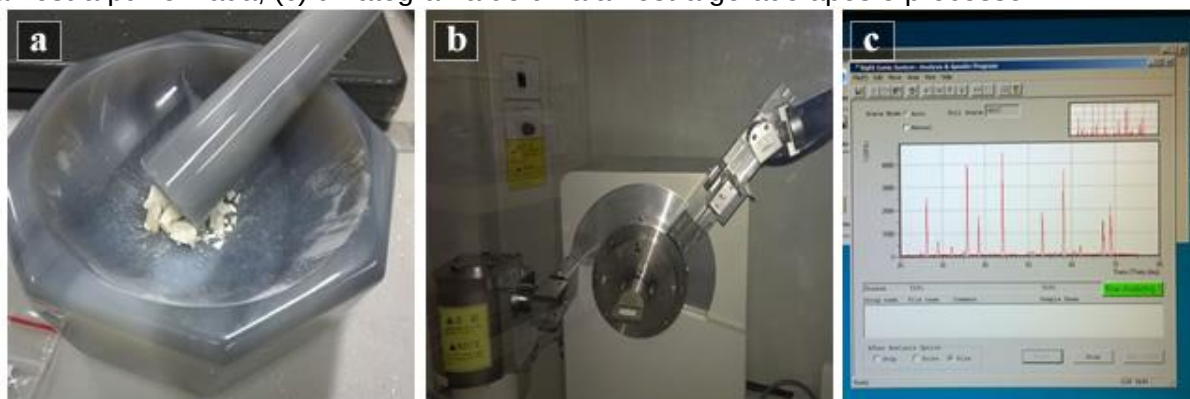
Fonte: autor.

4.5 ANÁLISE MINERALÓGICA - DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A análise mineralógica foi feita utilizando-se um difratômetro Shimadzu LabX XRD-6000 com ânodo de Cu e filtro de Ni do LMDCEM/UFS. As varreduras foram realizadas nos ângulos de 20° a 80°, theta/2theta.

Utilizando almofariz de ágata, corpos de prova de cada formulação e de cada uma das três temperaturas de sinterização foram pulverizados - após o ensaio de compressão diametral, para obtenção dos pós e subsequente leitura no equipamento. Feito isso, o software X'Pert HighScore foi usado para análise dos difratogramas gerados e identificação das fases presentes. A Figura 15 ilustra o processo em seus principais passos.

Figura 15: (a) pulverização de uma amostra; (b) difratômetro em ação fazendo varredura da amostra pulverizada; (c) difratograma de uma amostra gerado após o processo.



Fonte: autor.

4.6 MICROSCOPIA – MEV E EDS

O passo final para caracterização das amostras foi a visualização das fases formadas em microscópio eletrônico de varredura. Para tanto, as amostras foram previamente preparadas, sendo embutidas com resina polimérica para facilitar o trabalho de preparação da superfície de estudo. Em seguida, corpos de prova foram lixadas em lixas de variadas malhas, partindo da 280# à 1500#, e finalizando com polimento com pasta de diamante de 9, 6, 3 e 1 μm , com auxílio de uma politriz automática Buehler Minimet 1000, como pode ser visto na Figura 16.

Figura 16: Amostra embutida sendo polida com pasta de diamante em máquina politriz.



Fonte: autor.

Por fim, as amostras foram tratadas termicamente em temperaturas 10 °C inferiores às temperaturas de sinterização, para revelação das fases

microestruturais. Foi utilizado um microscópio de bancada HITACHI modelo TM3000 (Figura 17).

Figura 17: Microscópio eletrônico de varredura - MEV



Fonte: autor.

Aliado ao MEV, a espectroscopia por energia dispersiva (EDS) foi utilizada para complementar alguns resultados, usando o equipamento OXFORD ED 3000.

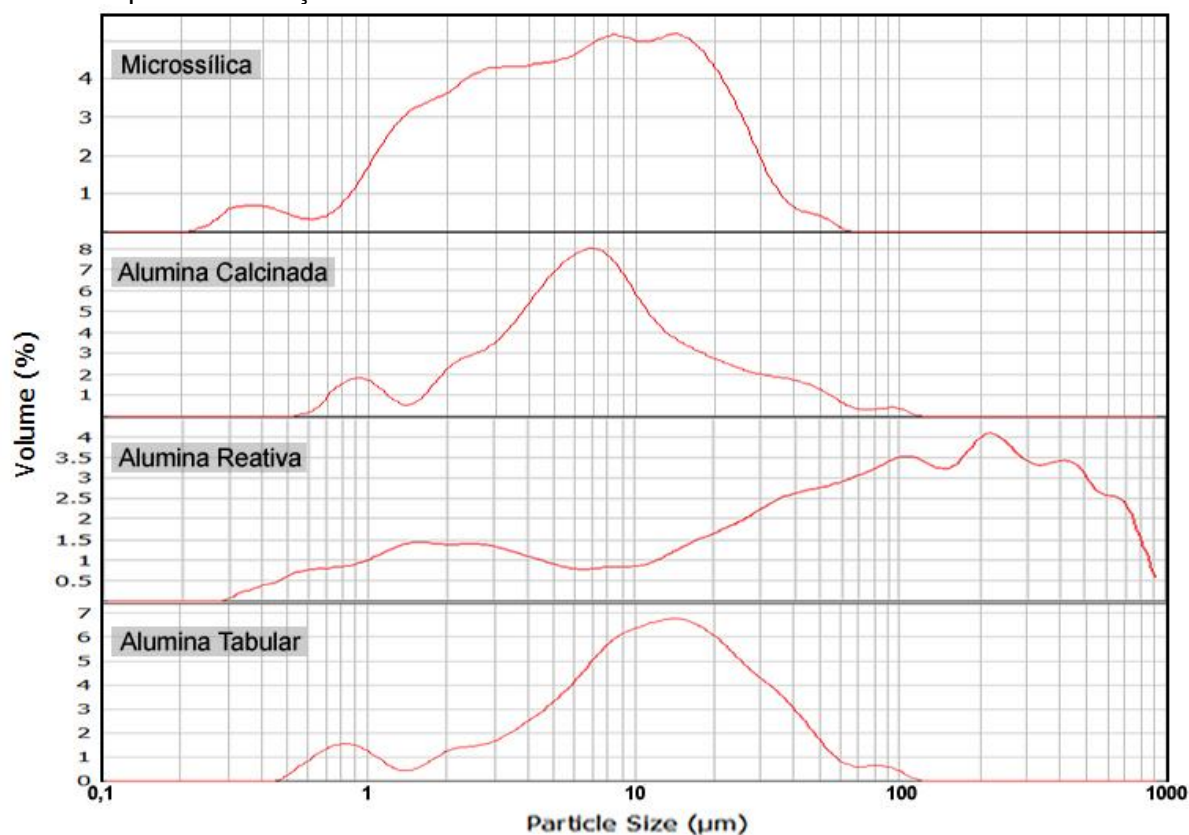
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão destacados os resultados obtidos nos ensaios a que foram submetidos os refratários estudados neste trabalho. Sempre que possível, serão feitas citações a trabalhos da literatura pesquisada, de modo a tentar estabelecer um comparativo e, assim, aumentar a relevância desses resultados.

5.1 DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS

Os gráficos estabelecendo as distribuições de tamanhos de partículas da maioria dos pós óxidos usados neste trabalho foram disponibilizados pelo LMDCEM/UFS para o autor. Alumina tabular, alumina reativa, alumina calcinada e microsílica tiveram seus volumes analisados e as curvas resultantes podem ser visualizadas na Figura 18.

Figura 18: Curvas de distribuição de tamanho de partículas de algumas matérias-primas utilizadas para a avaliação dos refratários estudados.



Fonte: [59]

Destaca-se aí a alumina reativa com uma distribuição de tamanho de partículas variada, com uma leve predominância para partículas maiores que 100 μm , mas também com uma boa faixa entre 1 e 10 μm e outra faixa relevante entre 100 μm e algo próximo a 1000 μm . Esse perfil de distribuição favorece um melhor empacotamento - por conter partículas maiores e menores, inclusive em reação com outras substâncias. A área superficial específica encontrada para essa alumina foi de 0,959 m^2/g .

A microssílica, por sua vez, comportou-se de forma semelhante à alumina reativa, tendo tamanhos de partículas variados. Contudo, a faixa de concentração dos tamanhos ficou toda abaixo dos 100 μm , com predominância de partículas na faixa de 1 a 20 μm . Isso, aliado à sua forma esférica e a uma área superficial específica de 2,01 m^2/g , faz dessa matéria-prima muito relevante para as reações na formação das fases de interesse deste trabalho.

Já a alumina tabular e a alumina calcinada também tiveram perfis de distribuição parecidos, indo de 1 até 100 μm . Contudo, a tabular apresenta um volume maior de partículas acima de 10 μm , enquanto que a calcinada tem preponderância por partículas menores que 10 μm . Essa é uma característica típica, uma vez que, como já dito no subtópico sobre a alumina tabular, a mesma passa por processo de sinterização, o que resulta em crescimento de grãos. Esse processo favorece, também, a coesão das partículas, que ao serem cominuidas necessitariam de parâmetros mais eficazes para diminuição de sua granulometria. As áreas superficiais, da alumina tabular e da alumina calcinada são, 1,14 m^2/g e 1,36 m^2/g , respectivamente.

Não há resultados de distribuição de tamanho de partículas para a alumina eletrofundida. Contudo, devido ao processo de eletrofusão já citado, essa matéria-prima, das que foram utilizadas, com certeza é a que tem as maiores partículas. Isso é visualmente perceptível. Já a zircônia, tem granulometria semelhante à da alumina reativa.

O tamanho de partícula é uma das propriedades mais relevantes para amostras de particulados na indústria. O perfil de distribuição do tamanho das partículas em um pó cerâmico tem influência direta, por exemplo, sobre as propriedades de estabilidade em suspensão e na densidade e porosidade.

Para Richerson [41], um tamanho de partícula única não produz um bom empacotamento. Um empacotamento ideal para partículas do mesmo tamanho

resulta em mais de 30% de poros abertos. A adição de partículas de um tamanho equivalente aos maiores poros, reduz o teor de vazios a no máximo 26%. Portanto, para atingir empacotamento de partícula máximo, uma gama de tamanhos de partículas é necessário.

5.2 PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS

Os resultados obtidos nos ensaios de Arquimedes estão expressos nas Tabelas 4 e 5, para corpos de prova cilíndricos e em forma de paralelepípedo, respectivamente. Eles demonstram as propriedades tecnológicas de Absorção de Água (AA), Porosidade Aparente (PA) e Densidade Aparente (DA), além da retração linear de queima (RLQ) para as barrinhas. Os dados tabelados são médias obtidas após tratamento estatístico dos resultados individuais dos corpos de prova (72 pastilhas e 30 barrinhas) submetidos à sinterização nas diferentes temperaturas. O erro padrão foi indicado também.

A leitura da Tabela 4 corrobora com a literatura consultada, uma vez que os resultados indicam uma melhora nas propriedades tecnológicas com a adição da microsilica e aumento da reatividade dos pós cerâmicos de baixa granulometria.

Tabela 4: Resultados das propriedades tecnológicas das amostras do tipo pastilhas sinterizadas nas três temperaturas.

Temperatura	Formulação	AA (%)	PA (%)	DA (g/cm ³)
1400 °C	F1	6,92 ± 0,04	25,50 ± 0,13	2,91 ± 0,00
	F2	4,60 ± 0,02	17,98 ± 0,10	3,08 ± 0,00
	F3	4,03 ± 0,05	14,79 ± 0,16	2,90 ± 0,00
	F4	4,00 ± 0,04	14,86 ± 0,14	2,93 ± 0,00
1500 °C	F1	6,00 ± 0,04	23,00 ± 0,13	3,02 ± 0,01
	F2	3,71 ± 0,04	14,85 ± 0,14	3,16 ± 0,00
	F3	0,12 ± 0,01	00,44 ± 0,07	2,99 ± 0,00
	F4	0,21 ± 0,01	00,78 ± 0,07	3,00 ± 0,00
1600 °C	F1	5,08 ± 0,02	20,22 ± 0,08	3,14 ± 0,00
	F2	1,99 ± 0,05	14,86 ± 0,14	2,93 ± 0,00
	F3	0,13 ± 0,03	00,50 ± 0,11	2,96 ± 0,00
	F4	0,32 ± 0,05	01,22 ± 0,22	2,97 ± 0,00

Fonte: autor.

Chama atenção, inicialmente, o caso da formulação 2 (F2), na qual nota-se, mesmo que à menor temperatura (1400 °C), uma diminuição significativa nos teores de absorção de água e de porosidade aparente, quando comparados os resultados com os da formulação 1 (F1). Isso pode ser atribuído à adição da microssílica nessa formulação, favorecendo a densificação dos corpos de prova.

Durante a consolidação e densificação de um pó compacto "verde" numa operação típica de queima, a sinterização das partículas reduz gradualmente a quantidade de espaço de poros entre os grãos contíguos. A porosidade final, em volume, do material aquecido varia de 30% a quase zero [30].

Tal afirmação do autor deixa claro o papel de uma melhor densificação. Dessa forma, os bons resultados de densidade aparente obtidos, ficaram dentro da faixa esperada para refratários à base de alumina.

No geral, os corpos de prova apresentaram valores satisfatórios para porosidade aparente, ficando dentro das médias comumente encontradas na literatura. Ferrari e Rodrigues [18] obtiveram valores de porosidade média de 22% em uma formulação semelhante a F1, contudo, utilizando um agregado multita-zircônia e sinterizando a 1510 °C. É bom destacar que, por envolver um agregado, a multitaização ocorrida não foi *in situ* neste caso, fato que nos leva a afirmar que mesmo com cerca de 25% de porosidade a 1400 °C, F1 se apresenta como uma boa composição, haja visto que sua absorção de água pode ser considerada baixa e a temperatura de sinterização é menor que a do trabalho citado, dispensando um maior gasto energético.

Com a variação das formulações de F1 para F2, F3 e F4 culminando no acréscimo do teor de alumina reativa e na adição e aumento da porcentagem em peso de microssílica, percebe-se que as propriedades tecnológicas melhoraram gradativamente para praticamente todos os casos. F3 a 1500 °C (T3) obteve uma porosidade de 0,44%, um resultado significativo se levarmos em consideração o tipo de aplicação do refratário.

Materiais refratários contêm poros abertos e fechados, e a porosidade aparente se refere aos poros abertos, enquanto que a porosidade, total ou verdadeira, inclui poros abertos e fechados [27]. De maneira geral, os refratários de baixa porosidade possuem melhor resistência ao ataque químico; à corrosão; à penetração de gases, escórias e metal líquido; e à erosão.

Na indústria siderúrgica, por exemplo, durante a utilização dos refratários, metal e escórias podem penetrar nos poros e alterar a face quente do refratário. Tais efeitos de alteração são comuns em todos os tipos de refratários e enfatizam o papel da porosidade na degradação dos mesmos [29].

Evidentemente que essa colocação deve levar em consideração o fato de que as amostras conformadas foram de pequenas dimensões, o que possibilita melhores resultados por facilitar a coesão das partículas na prensagem, aumentando o empacotamento e diminuindo a ocorrência de porosidade fechada para uma sinterização em estado sólido. F3 e F4 sinterizados a 1600 °C, por exemplo, apresentam porosidade e absorção virtualmente nula, comparável a cerâmicas avançadas de alta alumina.

A menor porosidade aparente, menor absorção de água e os valores padrões de densidade aparente, para as amostras a partir de F2, podem também ter tido a colaboração do percentual mais elevado (20%) de alumina reativa, frente aos 5% utilizados na formulação 1, favorecendo a formação de mulita, mesmo em temperatura relativamente baixa para uma mulitização no estado sólido. Como se sabe e como já visto anteriormente, uma das formas de haver mulitização *in situ* a temperaturas menores é aumentando a reatividade das matérias primas.

A presença de aluminas mais reativas favorece a etapa de dissolução. Nesta etapa ocorre difusão de íons alumínio da estrutura cristalina do sólido pelo rompimento das ligações da α -alumina, não necessitando, assim, de temperaturas tão elevadas quanto para aluminas menos reativas para que quantidades suficientes de íons alumínio sejam dissolvidas no líquido [5].

A Tabela 5 apresenta os dados das mesmas propriedades para corpos de prova tipo *barrinhas*.

Tabela 5: Resultados das propriedades tecnológicas das amostras do tipo *barrinhas*.

Temperatura	Formulação	AA (%)	PA (%)	DA (g/cm ³)	RLQ (%)
1600 °C/2h	F2	7,26 ± 0,23	21,44 ± 0,48	2,95 ± 0,01	2,91 ± 0,10
	F3	6,52 ± 0,10	17,66 ± 0,19	2,71 ± 0,00	3,24 ± 0,09
	F4	7,27 ± 1,20	19,68 ± 0,38	2,71 ± 0,01	3,20 ± 0,07
1600 °C/10h	F2	6,33 ± 0,07	18,62 ± 0,16	2,94 ± 0,00	2,95 ± 0,03
	F3	5,65 ± 0,06	15,11 ± 0,15	2,67 ± 0,00	2,28 ± 0,05
	F4	6,27 ± 0,01	16,80 ± 0,03	2,68 ± 0,00	1,91 ± 0,02

Fonte: autor.

Apesar de também apresentar valores semelhantes, a tabela indica como as dimensões dos CP's podem ter o tipo de influencia citado anteriormente. Contudo, diferentemente das amostras do tipo *pastilhas*, as propriedades somente foram medidas para os CP's das formulações de F2 a F4 sinterizados a 1600 °C, com diferencial do tempo de sinterização de 2 e 10 horas.

A escolha pela temperatura de 1600 °C se deu por ter sido a temperatura na qual ocorreram os melhores resultados pelo princípio de Arquimedes para as amostras cilíndricas.

Os resultados da tabela destacam também a pouca variação na densificação para as *barrinhas* sinterizadas por 2 horas em relação às *pastilhas* nos mesmos parâmetros. Contudo, para os CP's sinterizados por 10 horas era esperado também um aumento da densificação frente ao tempo de 2 horas. Isso pode indicar uma baixa influencia do tempo de sinterização para essas formulações, pois somente a retração linear de queima (RLQ) obteve melhores resultados em relação à sinterização por 2 horas.

Tal resultado também pode ser atribuído ao fenômeno conhecido como *crescimento exagerado de grão*, quando o grão cresce tão rapidamente que ultrapassa os poros e estes então ficam presos dentro do grão. Poros no interior do grão não serão fechados, pois os processos difusionais são extremamente lentos e a peça não densificará [60].

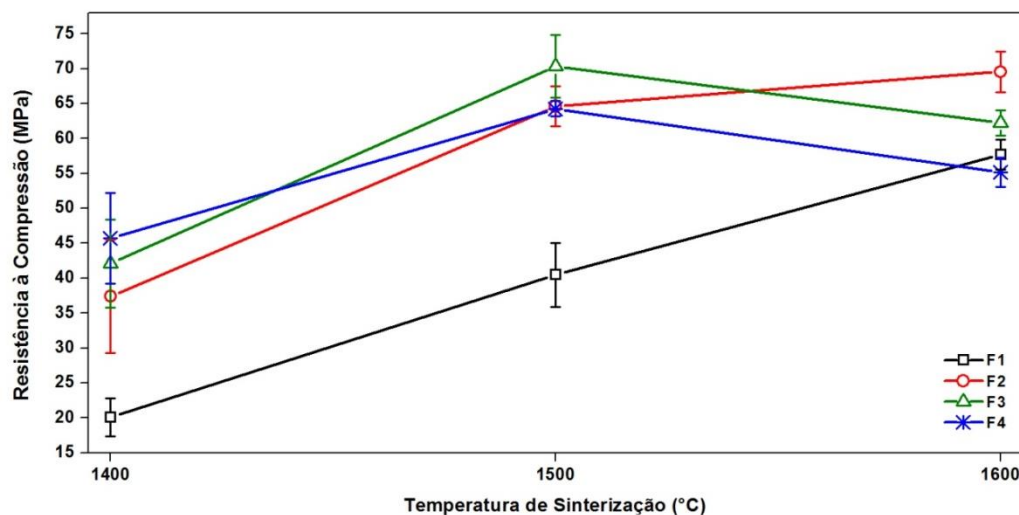
5.3 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DIAMETRAL

Em relação ao ensaio de compressão diametral, destaca-se o fato de que as formulações 1 e 2 tiveram aumento constante na resistência (medida em MPa) com o aumento da temperatura de sinterização, sendo visível a influência da adição da microsilica e alumina eletrofundida em F2, uma vez que essa formulação foi a que apresentou maior resistência mecânica nesse ensaio.

F3 e F4, apesar de também apresentarem maior resistência com aumento de temperatura de sinterização de 1400 °C (T1) para 1500 °C (T2), mostraram decréscimo na resistência na temperatura de 1600 °C (T3) em comparação a T2. Isso pode ser explicado pela maior quantidade de microsilica nessas formulações e formação de fase vítrea residual. A fase vítrea aumenta a densificação do material. Contudo, quando submetida à tração, tende a ter resistência baixa.

A Figura 19 expressa em gráfico os resultados obtidos no ensaio de resistência à compressão diametral.

Figura 19: Gráfico da relação entre a temperatura de sinterização e a resistência à compressão.



Fonte: autor.

Como se sabe, o ensaio de compressão diametral (também chamado de teste Brasil) é um ensaio mais indicado para obtenção indireta da resistência à tração dos materiais cerâmicos. Segundo Segadães [7], quando a pastilha (ou cilindro) é esmagada diametralmente, a amostra fratura segundo o plano de carga. Com isso, a medida feita pelo teste Brasil é significativamente mais baixa que a medida feita pela compressão normal e também pela medida da resistência à flexão (MOR). Por conseguinte, o estado de tensão obviamente afeta a capacidade de suportar a carga.

Outro fator que pode ter colaborado para a queda na resistência de F3 e F4 na temperatura mais elevada de sinterização foi a presença de zircônia. As transformações polimórficas desse componente incorrem em microtrincas, que afetam o módulo de elasticidade e, assim, podem ter influenciado diretamente para o menor resultado da resistência à compressão diametral das formulações estudadas, quando sinterizadas em T3. Mais a frente, com auxílio das análises feitas em MEV, poderemos reunir mais elementos a essa ilação.

Ainda sobre o teste Brasil, as literaturas afirmam que geralmente os valores obtidos no ensaio, representam cerca 1/5 da resistência à compressão realizada de forma usual (esmagamento do eixo cilíndrico). Para efeito de comparação, as

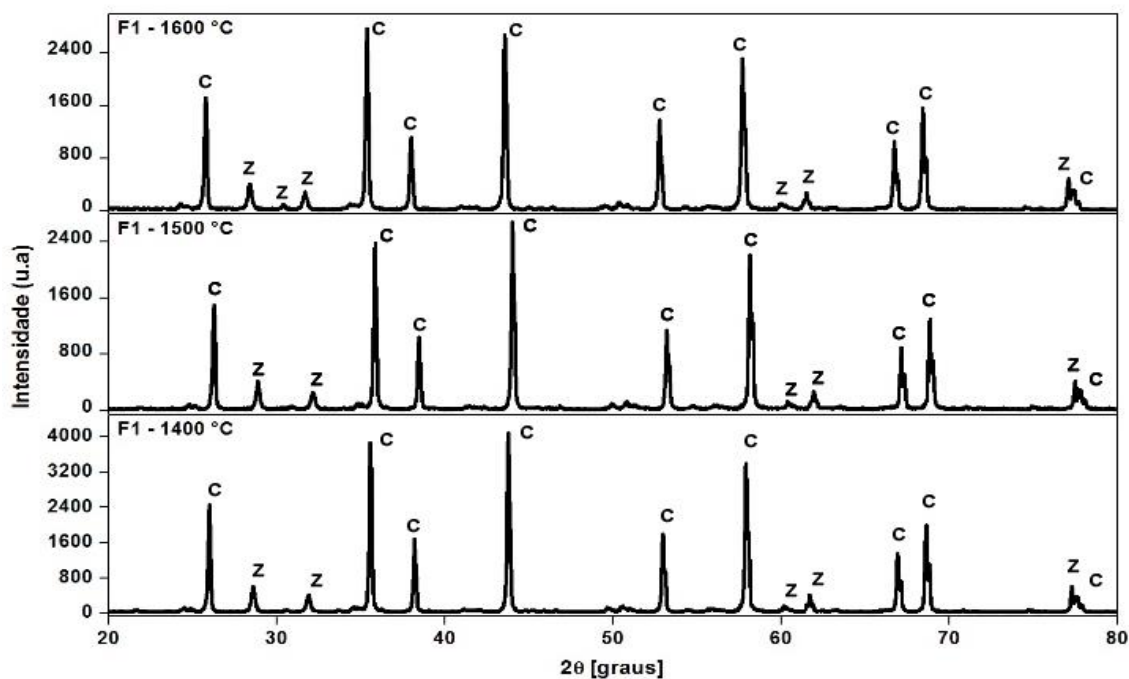
resistências alcançadas pelo autor nesse teste tido como inferior, foram mais elevadas que as dos resultados típicos de refratários quando submetidos à ensaio de compressão comum, que segundo Segadães [7], vão de 10 a 50 Mpa.

5.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os difratogramas resultantes das análises em raios X demonstraram a presença das fases de interesse para esse trabalho, principalmente da mulita, mesmo que em temperatura mais baixa de sinterização.

A Figura 20 mostra a composição dos difratogramas da formulação 1 sinterizada nas diferentes temperaturas.

Figura 20: Difratogramas a 1400, 1500 e 1600 °C para F1. C refere-se à alumina (coríndon) e Z, à zircônia.



Fonte: autor.

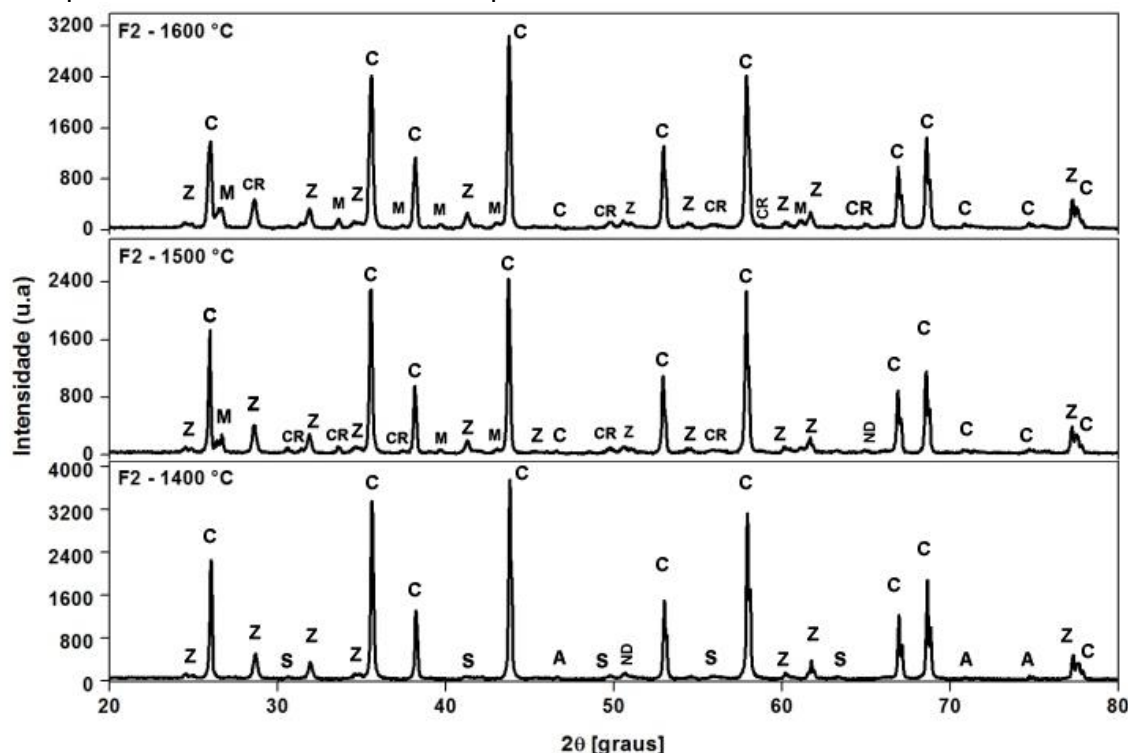
Como era de se prever, não houve nenhuma formação de fase relevante para essa formulação em nenhuma das temperaturas de sinterização. A zircônia (Z) e a alumina (C) na forma de coríndon são os elementos predominantes, havendo picos secundários relacionados a outras formas de alumina (A), mas que não foram destacados por não serem relevantes no momento.

Nota-se que os picos de difração característicos para as fases presentes praticamente não sofrem alteração com o aumento da temperatura de sinterização, mostrando inércia reativa dos elementos presentes.

Já na Figura 21, destaca-se a presença da fase mulita (*M*) em difrações realizadas em amostras da formulação 2 sinterizadas em todas as temperaturas. Tal fase teve incidência de picos, para essa formulação, a partir da temperatura de queima de 1500 °C (T2).

Na temperatura de 1400 °C nota-se a presença de picos de sílica (*S*), deixando claro que nessa temperatura a microssílica (amorfa) passou por transformação, dando origem a polimorfos cristalinos. Isso também indica um início da formação da fase mulita, que a partir de T2 já pode ser notada juntamente com picos de cristobalita (*CR*).

Figura 21: Difratogramas a 1400, 1500 e 1600 °C para F2. *M* refere-se à mulita, *S* é a sílica, *CR* são picos de cristobalita e *ND* foram picos não identificados.



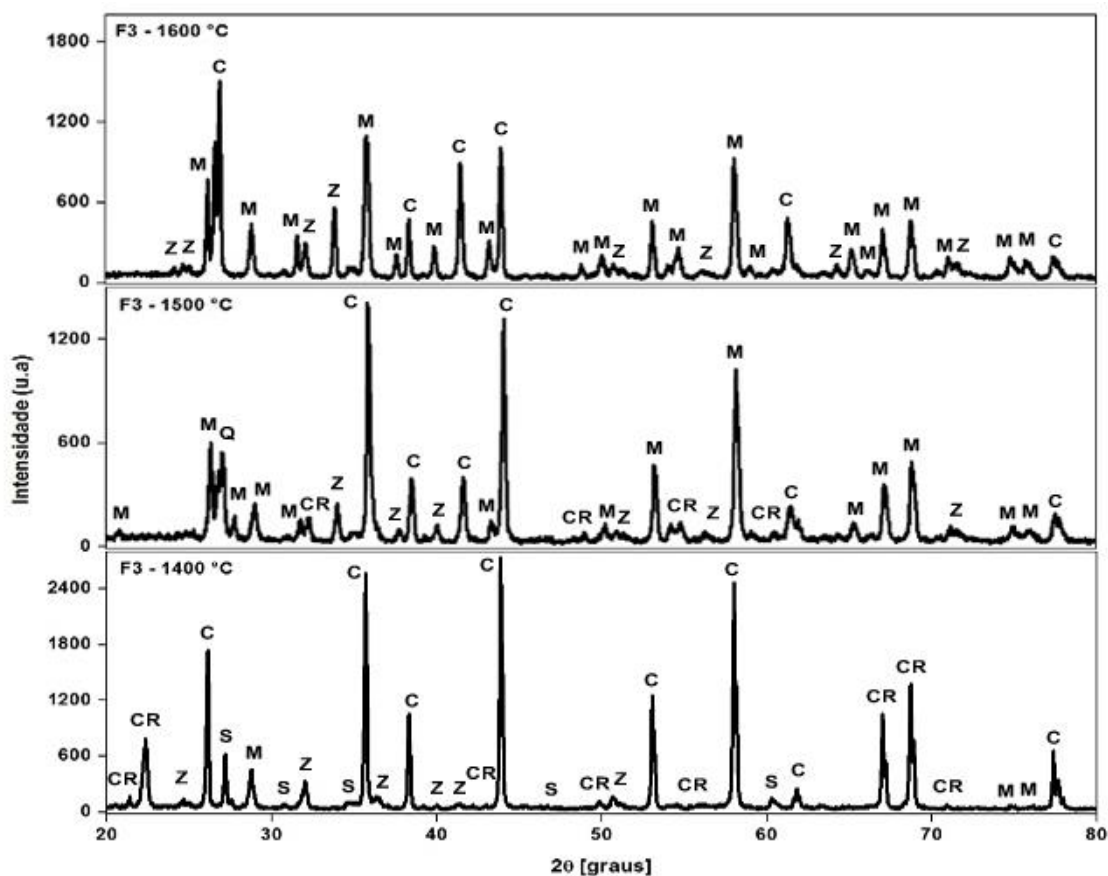
Fonte: autor.

A presença da cristobalita nas amostras sinterizadas a partir de 1500 °C indica a presença de pouca fase vítrea, uma vez que a presença desse polimorfo de sílica, na forma metaestável, só é possível em condições de alta temperatura e sem que reaja com outros componentes ou não se incorpore à fase vítrea.

Os picos característicos de coríndon e zircônia novamente pouco sofreram alteração em suas intensidades. Os picos que não foram identificados (ND) podem ser atribuídos a compostos formados a partir das impurezas da alumina eletrofundida, que como já exposto neste trabalho, contém cerca de 0,5% de impurezas, principalmente na forma de íons metálicos de ferro, sódio e outros.

A Figura 22, a seguir, compõe os difratogramas para as amostras da formulação 3. Pela análise é possível ver que o composto mulita foi formado em todas as temperaturas de sinterização, mesmo que com poucas ocorrências em alguns casos.

Figura 22: Difratogramas a 1400, 1500 e 1600 °C para formulação 3. Q refere-se a picos de quartzo.



Fonte: autor.

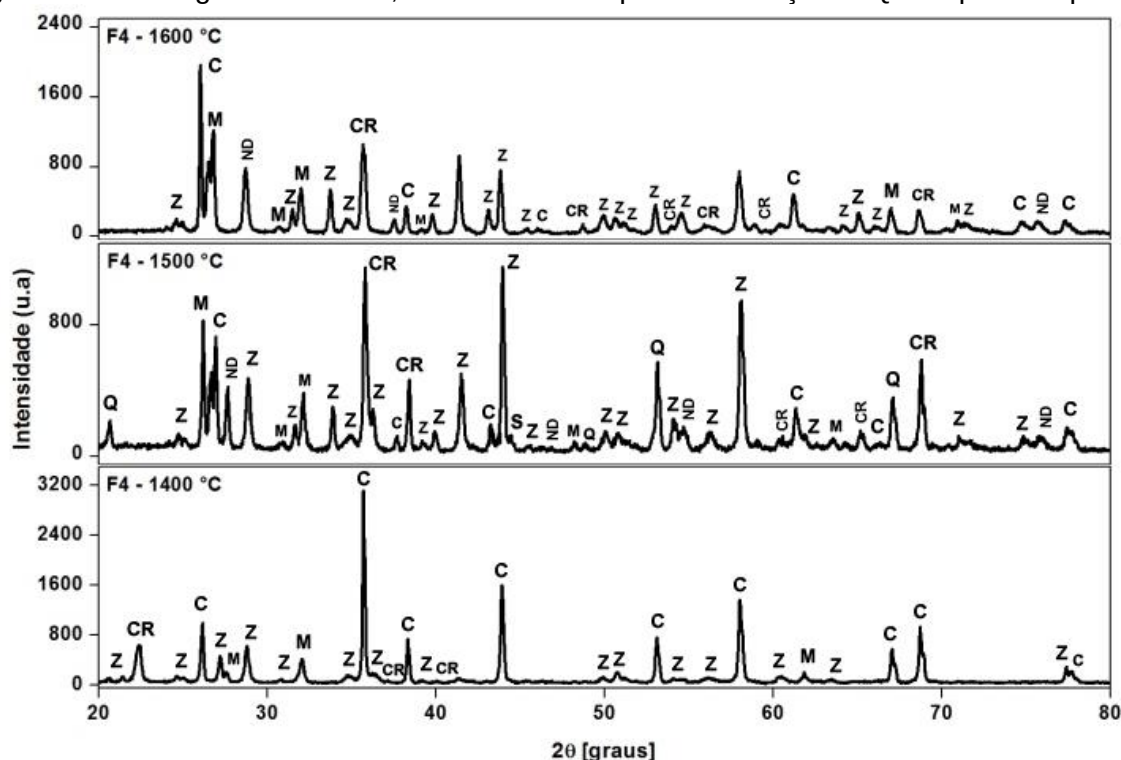
É interessante destacar que a presença maior de picos de mulita se deu mesmo havendo microsilica em teor abaixo da estequiometria padrão para formação de tal fase (~25% de SiO₂). Tal fato pode indicar a preponderância do aumento do teor de alumina relativa na composição, de 5%p em F1 para 20%p em F2 e F3. Pode também indicar um provável aglomeração de partículas em pontos

que permitiram a formação da fase durante a sinterização no estado sólido com presença de fase líquida transiente.

Segundo Shackelford e Doremus [61], a mulita é um composto em solução sólida com estequiometrias que vão desde: relativamente rica em sílica, com fórmula $3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ (3:2 mulita); como também rica em alumina, de fórmula $2\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ (2:1 mulita). No entanto, a fase estável, cristalografia e estequiometria deste material permanecem controversas até os dias atuais. Os autores afirmam que, por vezes, pesquisadores têm relatado recentemente fases mulita com proporções de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ até maior do que 9:1. Estes compostos especiais são potencialmente úteis em aplicações refratárias específicas devido ao seu alto teor de alumina.

A última composição de difratogramas desta seção (Figura 23) mostra os picos identificados para a formulação 4.

Figura 23: Difratogramas a 1400, 1500 e 1600 °C para formulação 4. Q são picos e quartzo.



Fonte: autor.

A formulação 4 foi a que apresentou maior alteração nas intensidades dos picos com aumento de temperatura de sinterização, passando a ter elevação na incidência fases a partir da queima em T2 e também em T3. Alguns picos não identificados nessas temperaturas superiores, podem ser atribuídos à formação de silicato de zircônio (ZrSiO_4), ou zirconita (conhecida também como zircão), mineral

de onde geralmente se obtém a zircônia. Temperaturas acima de 1500 °C e o aumento no teor de zircônia podem ter favorecido a reação de formação.

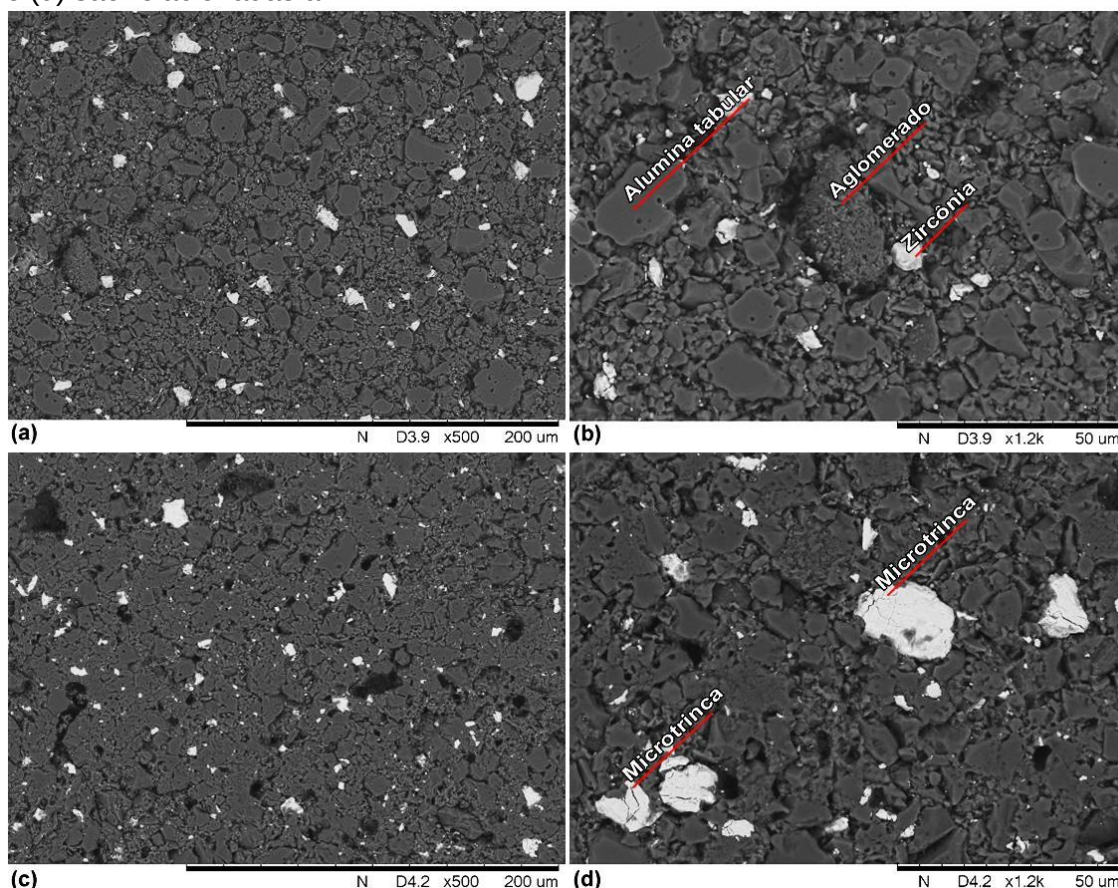
Também destaca-se a presença de picos de quartzo em T2, indicando a presença de sílica livre.

5.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV

Neste tópico serão destacadas algumas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, com ênfase na descrição de fases de interesse deste trabalho.

A primeira imagem é composta por micrografias de formulações com nenhuma (F1) ou pouca microsílica (F2), sinterizadas a 1400 °C.

Figura 24: Micrografias de refratários sinterizados a 1400 °C. (a) e (b) são imagens de F1. (c) e (d) são relacionadas a F2.



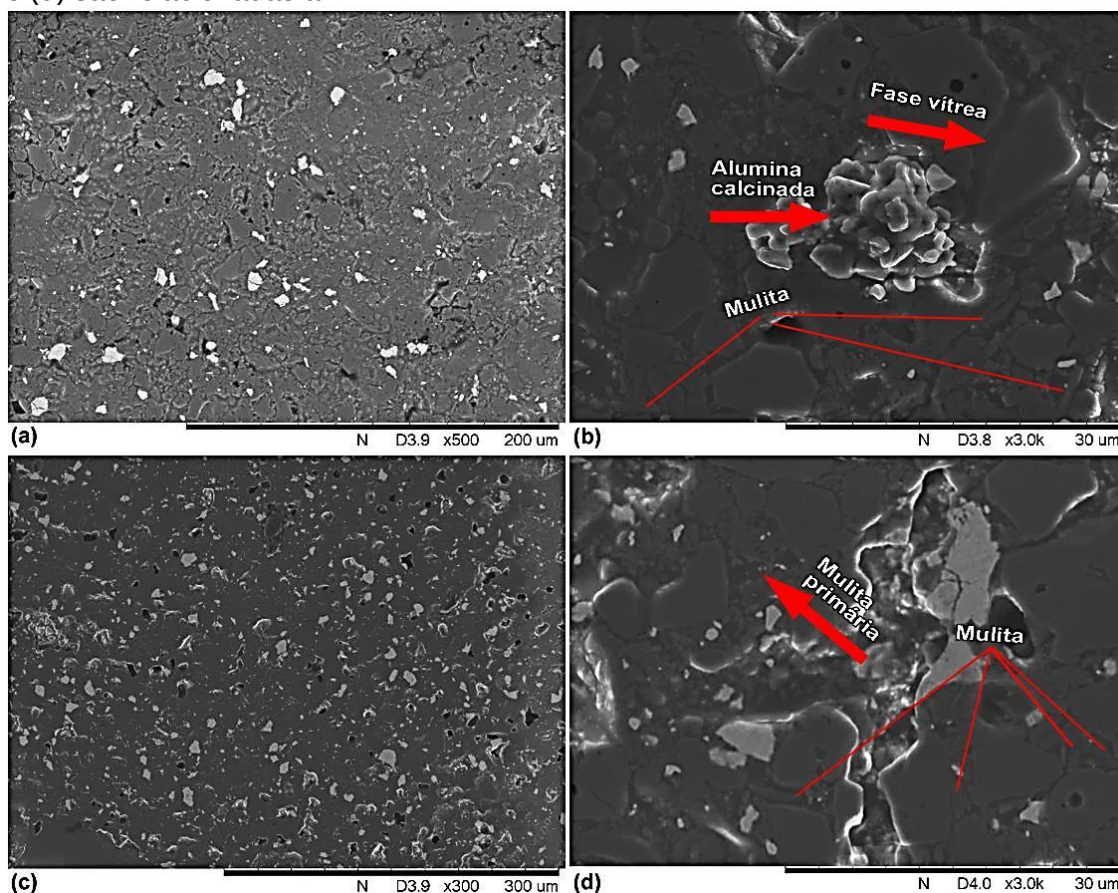
Fonte: autor.

Em F1 - (a) e (b), nota-se uma microestrutura grosseira composta basicamente por partículas menores de aluminas e zircônia, junto a grandes grãos

de alumina tabular (α -alumina). Em (b) tem-se um aglomerado de partículas finas. As micrografias de F1 também revelam uma distribuição de grãos levemente bimodal, ou seja, há regiões onde prevalecem os grandes grãos e há regiões onde a concentração de grãos pequenos é superior. Faria [35], afirma que tal distribuição é comum em sinterizações com baixíssima formação de fase líquida. Já para F2, fica evidente o efeito da adição de microsilica para um maior refinamento da microestrutura final, como pode ser visto em (c). Em (d) são destacados partículas de zircônia com microtrincas típicas da transformação martensítica. A imagem (c) também é caracterizada por quantidade apreciável de poros abertos.

A Figura 25 ilustra as microestruturas das formulações 3 e 4, sinterizadas também a 1400 °C.

Figura 25: Micrografias de refratários sinterizados a 1400 °C. (a) e (b) são imagens de F3. (c) e (d) são relacionadas a F4.



Fonte: autor.

Em (a) a microestrutura é ainda mais refinada em relação a F2, com grãos maiores e menor porosidade superficial conectada. Grãos de zircônia aparecem dispersos na matriz de alumina. Partículas finas também compõe a microestrutura.

Em (b) são destacados grãos de mulita, na forma acicular, ou seja, alongados. Também há destaque para presença de fase vítrea entre grãos grandes de alumina, ajudando na coesão da microestrutura. Por fim, é visível também um aglomerado semelhante à da micrografia da Figura 5 apresentada neste trabalho, indicando ser de alumina calcinada.

Em (c), o aumento no teor de zircônia em F4 é logo percebido, com a zircônia bem dispersa e em maior concentração na matriz aluminosa. Esta por sua vez apresenta também grãos alongados de mulita destacados em (d). O aumento usado na micrografia (d) permitiu identificar uma região de fase vítrea com presença de pequenas partículas compactas, o que indica a formação de mulita primária.

Para as figuras 25 (b) e (d), cabe destacar o que diz Magliano [5], sobre a possível influência de impurezas para a formação de mulita na sinterização. Segundo o autor, a presença de impurezas, de um modo geral, reduz a temperatura de formação do líquido silicoso metaestável e diminui sua viscosidade favorecendo a mulitização. A quantidade e o tipo de impurezas influenciam no formato dos cristais de mulita obtidos. Então, por essa afirmação, não pode-se descartar a hipótese de que as impurezas oriundas da alumina eletrofundida tenham colaborado para a mulitização com baixas proporções de sílica e baixa temperatura. Caso isso seja verdadeiro, a forma acicular dos grãos de mulita encontrados indica que as impurezas presentes eram solúveis na estrutura cristalina da mulita, pois quanto maior essa solubilidade, mais alongados serão os grãos. Na contramão disso, impurezas pouco solúveis na mulita, geram grãos grandes e arredondados.

Lee [62] corrobora indiretamente com a afirmação acima, ao exaltar a importância da viscosidade do líquido formado para a reação de mulitização. Segundo tal autor, o tamanho e a forma dos cristais de mulita são controlados pela viscosidade do líquido onde eles se formam e crescem. A viscosidade do líquido, por sua vez, é controlada por sua composição e temperatura.

As microestruturas resultantes após sinterização a 1500 °C (T2) não apresentaram alterações significativas das fases formadas em relação às queimadas em T1.

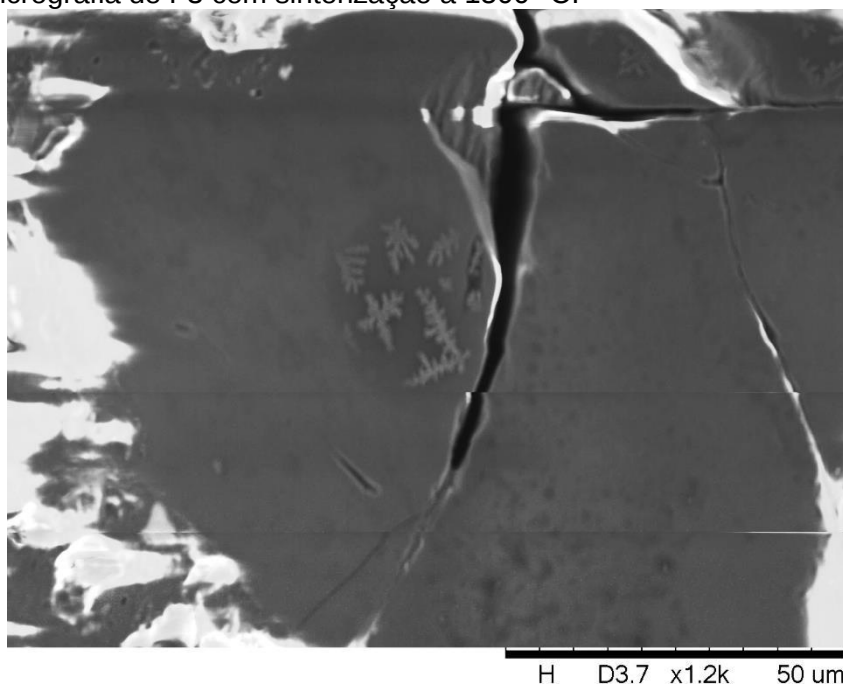
Mesmo nessa temperatura mais elevada, a formulação 1 manteve a microestrutura grosseira com as partículas empacotadas e presença de alguns aglomerados. Vale ressaltar que F1 tem somente alumina e zircônia. A literatura usa quase sempre o termo “compósito” para tais formulações, sendo o principal deles as

cerâmicas ZTA, sigla em inglês para algo como alumina tenacificada por zircônia, onde zircônia atua como um “reforço” na estrutura.

F2 a 1500 °C teve o refinamento esperado da microestrutura, sendo somente um pouco superior a F2-1400 °C, uma vez que esse gradiente de 100 °C possibilitou formação de quantidade maior de fase líquida e crescimento de grãos.

A imagem que cabe destacar é da estrutura vista na Figura 26 abaixo.

Figura 26: Micrografia de F3 com sinterização a 1500 °C.



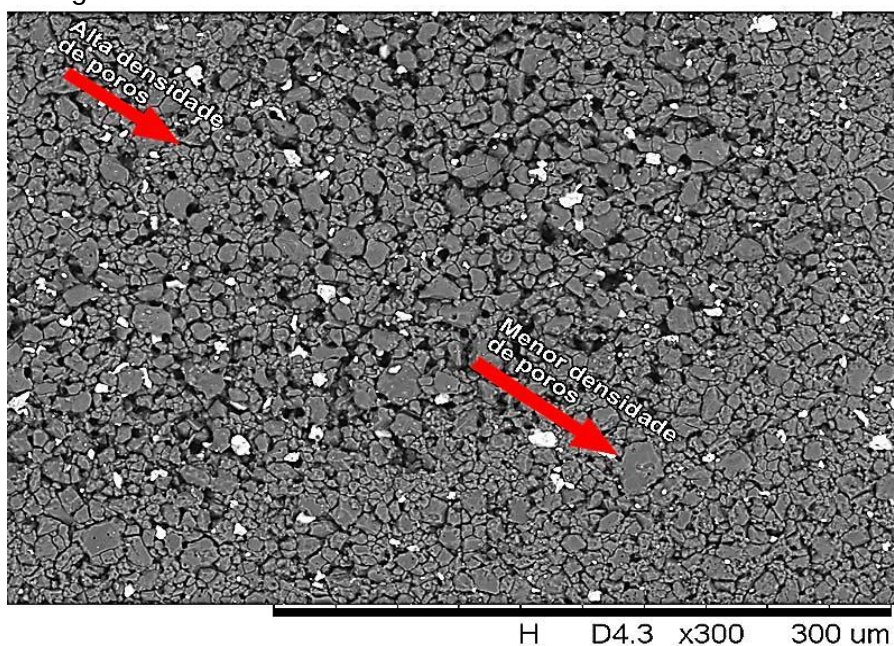
Fonte: autor.

As estruturas de forma dendrítica visíveis no centro da imagem, próximas à trinca são interessantes. Segundo a literatura, em lingotes de α -alumina eletrofundida, produzida a partir de gibsit, muitas vezes cristais dessa alumina crescem nas superfícies curvas, sendo descritos como “agulhas esqueléticas” e “formas dendríticas”.

O EDS foi utilizado diversas vezes para confirmação da composição nos pontos e microestruturas estudadas, sendo que, como era de se esperar, os espectros apontaram os elementos pertinentes às fases identificadas visualmente.

Na Figura 27 tem-se uma micrografia da formulação 1 para demonstrar uma região com alta densidade de poros, colaborando com os resultados obtidos para porosidade aparente nesta formulação, sinterizada em tal temperatura.

Figura 27: Micrografia de amostra de F1 sinterizada a 1600 °C.

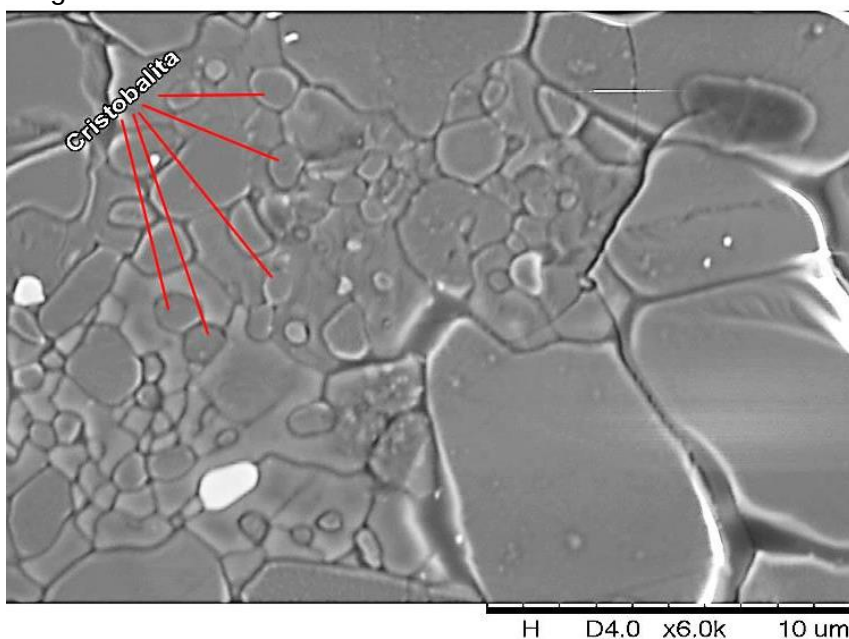


Fonte: autor.

Percebe-se que mesmo na temperatura mais elevada de tratamento térmico realizado neste trabalho, a microestrutura da formulação contendo somente alumina e zircônia apresenta-se grosseira e com poucas modificações, devido principalmente à falta de precursores reativos em quantidade maior, inclusive para formação de fase líquida transiente.

A Figura 28 ilustra a presença de pequenos grãos circulares de cristobalita.

Figura 28: Micrografia de amostra de F2 sinterizada a 1600 °C.



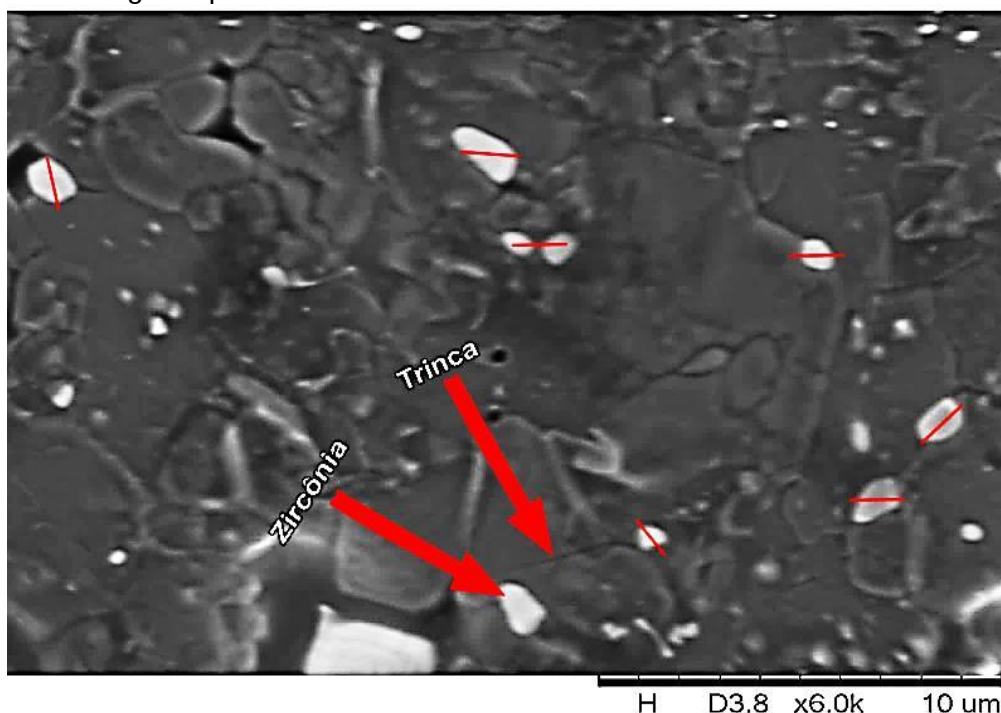
Fonte: autor.

Essa incidência condiz com a difração de raios X para tal amostra, levando a concluir que quantidades da sílica amorfa (microssílica) nessa temperatura mais elevada, passaram à fase β -cristobalita, estável a 1600 °C. No resfriamento, contudo, a fase beta dá lugar a α -cristobalita, entre 270 e 170 °C. Para se ter essa fase de alta (β) na forma metaestável em temperatura ambiente, sem que ela passe pelo polimorfismo de deslocamento para fase de baixa (α), a quantidade elevada de alumina (fornecendo íons Al^{3+} como dopantes) e a cristalização dentro da matriz vítrea, foram determinantes para estabilização de tal fase.

A presença da cristobalita nessa e em outras formulações - evidenciada pelas difrações, pode ter sido favorável para os resultados frente ao choque térmico das amostras avaliadas neste trabalho, pois segundo Harima [63], ela é uma fase que oferece várias vantagens como material cerâmico, tais como menor coeficiente de expansão térmica do que outras formas de sílica cristalina, baixa condutividade e pequeno valor da constante dielétrica. Esse conjunto de propriedades a torna um excelente refratário.

A última micrografia (Figura 29) serve para ilustrar como a zircônia pode ter colaborado na tenacificação dos refratários em questão.

Figura 29: Micrografia para amostra de F4 sinterizada a 1600 °C.



Fonte: autor.

As várias marcações indicam grãos pequenos de zircônia, que aparentemente não sofreram transformação matensítica e estão compactados entre os contornos de grãos maiores da matriz. Ou seja, estão como forma tetragonal metaestável. As setas indicam uma região em que a propagação de uma trinca aparenta ter sofrido decaimento, possivelmente pela ação compressiva da zircônia na proximidade de sua ponta, de acordo com o mecanismo já detalhado neste trabalho. Também é possível notar presença de porosidade fechada próximo à seta que indica a trinca.

Em F3 e F4 as micrografias revelaram microestruturas semelhantes, bem como a mulita nas duas formulações, como indicado pela difração de raios X.

5.6 RESISTÊNCIA AO CHOQUE TÉRMICO

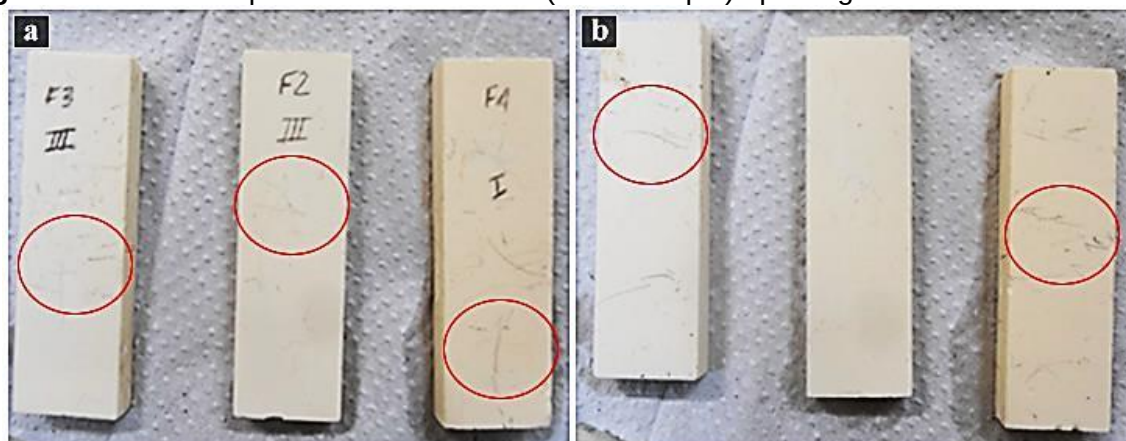
Dos 18 corpos de prova submetidos ao choque térmico, todos sinterizados a 1600 °C, apenas 2 apresentaram falha catastrófica e sofreram ruptura durante as ciclagens térmicas. É importante lembrar que a alumina é reconhecida por sua baixa resistência ao choque térmico, uma vez que tem uma condutividade térmica elevada para um óxido. Contudo, os CP's testados neste trabalho tiveram desempenho até mesmo inesperado dado cenário propício para geração de tensões térmicas.

Quando, num sólido, a parte externa muda de temperatura mais rapidamente do que a parte interna, variações diferenciais das dimensões provocam a restrição da expansão livre ou a contração de volumes adjacentes no interior do sólido. Desta forma, em um aquecimento rápido, são induzidas tensões de compressão na superfície e tensões de tração no interior do corpo, este processo se inverte em um resfriamento rápido [6].

As temperaturas de ensaio (800 e 1000 °C) vão até cerca de 70% da temperatura de trabalho para esse tipo de refratário quando aplicado na indústria siderúrgica, sendo capaz de gerar tensões térmicas suficientes para simular as solicitações de serviço.

A Figura 30 demonstra algumas amostras, após várias ciclagens, apresentando diversas marcas em suas superfícies. Isso dificultou a identificação das primeiras trincas e até mesmo algumas foram confundidas com trincas. Contudo, através da microscopia ótica certificou-se a presença real de trincas ou simplesmente de outras marcas.

Figura 30: Marcas impressas nas barrinhas (em destaque) após alguns ciclos térmicos.

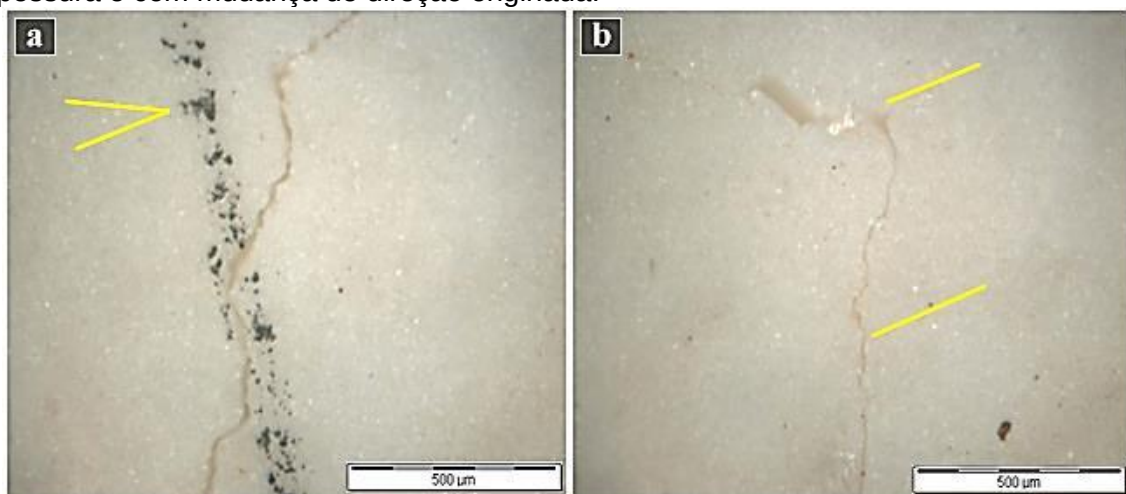


Fonte: autor.

Alguns poucos corpos de prova apresentaram leve lascamento (termoclase), fato normal dada a diminuição típica da resistência mecânica dos refratários a altas temperaturas e também ao fato das amostras acabarem sofrendo abrasão entre elas e com o cadinho durante sua imersão em água após a retirada da mufla. O cadinho de grafita, inclusive, pode ser apontado como responsável pelas marcas deixadas nas amostras e destacadas na figura anterior.

Na Figura 31 são destacadas algumas micrografias de corpos de prova nos quais fica clara a distinção entre as marcas de grafita e as trincas encontradas.

Figura 31: micrografias de amostras sinterizadas por 2 horas, onde se destaca, (a) a marca deixada pelo cadinho em contraste com uma trinca; (b) trinca presente com destaques para espessura e com mudança de direção originada.



Fonte: autor.

Sabe-se que todo material possui defeitos internos tais como trincas, microtrincas, poros, inclusões e etc. Para certo valor de temperatura e com as

tensões que aparecem em um resfriamento brusco, geralmente, o maior destes defeitos irá iniciar a trinca que poderá levar o componente a falha total. Segundo Kingery [64], isso ocorre, pois tais defeitos são concentradores de tensões e tendem a aumentar de tamanho em consequência da transformação da energia elástica armazenada no corpo em energia superficial (ou energia cinética de propagação da trinca). Essa se torna na força motriz para nucleação e propagação de um trinca.

Para Kocer e Collins [65], uma trinca crescerá de forma diferente, dependendo da intensidade da variação de temperatura (ΔT), ou seja, a trinca terá três estágios diferentes para crescer: primeiro, quando ΔT for pequeno, não se poderá definir um crescimento da trinca; o segundo, para ΔT médios, a trinca crescerá estavelmente; no terceiro, para grandes valores de ΔT a trinca crescerá instavelmente provocando a fratura.

A Tabela 6 expressa os resultados observados após as ciclagens térmicas aplicadas aos corpos de prova.

Tabela 6: Observações tomadas nos ensaios de choque térmico para *barrinhas* sinterizadas por 2 e 10 horas, indicando o ciclo em que surgiu a primeira trinca (visível a olho nu) e o ciclo no qual ocorreu ruptura do CP. A indicação >20 representa as amostras que suportaram todos os ciclos sem fratura.

Sinterização e Formulação		$\Delta 800\text{ }^{\circ}\text{C}$			$\Delta 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$		
		CP	Ciclo da 1ª Trinca	Ciclo da Fratura	CP	Ciclo da 1ª Trinca	Ciclo da Fratura
1600 $^{\circ}\text{C}/2\text{h}$	F2	2	8º	> 20	1	4º	> 20
		3	10º	> 20	4	3º	17º
	F3	1	12º	> 20	2	11º	> 20
		3	15º	> 20	3	10º	> 20
	F4	1	9º	> 20	2	7º	> 20
		2	7º	> 20	4	5º	> 20
	F2	2	4º	13º	-	-	-
		3	4º	> 20	-	-	-
1600 $^{\circ}\text{C}/10\text{h}$	F3	1	5º	> 20	-	-	-
		2	3º	> 20	-	-	-
	F4	1	3º	> 20	-	-	-
		3	1º	> 20	-	-	-

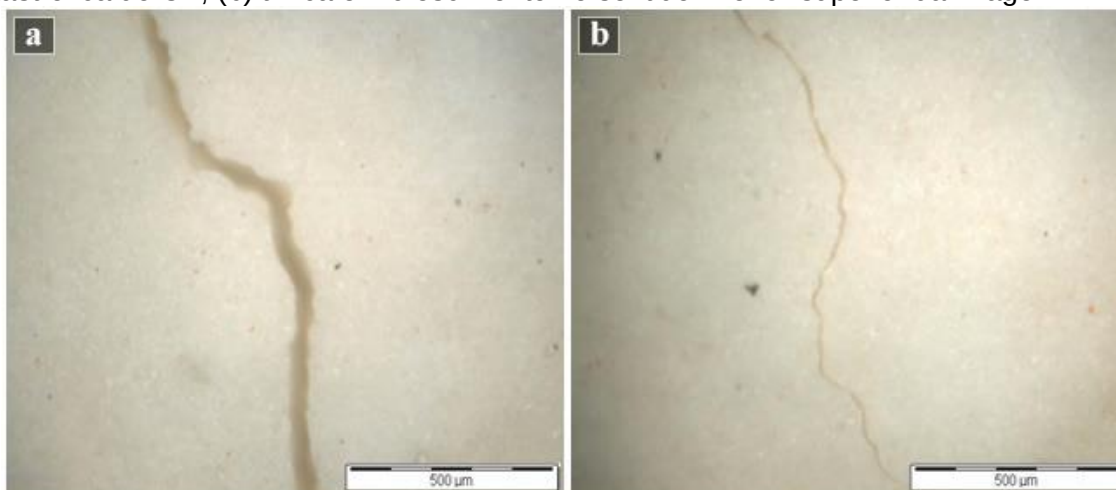
Fonte: autor.

Somente amostras da formulação 2 tiveram ruptura: uma sinterizada por 2 horas e outra sinterizada por 10h. Notou-se que justamente as amostras sinterizadas

por 10 horas apresentaram maior suscetibilidade ao trincamento, se caracterizando por serem mais frágeis em relação às amostras sinterizadas por 2 horas, apresentando maior número de trincas visíveis a olho nu, bem como trincamento em ciclos bem anteriores aos do lote diferente. Mesmo quando feita comparação com amostras submetidas à ciclagem térmica superior (1000 °C), as amostras sinterizadas por 10h e ensaiadas a 800 °C tiveram desempenho inferior. Os CP's de F3/2h apresentaram o melhor desempenho no ensaio, pois, além de não faturarem, apresentaram a primeira trinca visível somente a partir do 10º ciclo para os 2 ΔT 's.

A Figura 32 apresenta 2 trincas diferentes num mesmo corpo de prova (F2-3/10h) onde é possível notar o aspecto das mesmas, indicando o crescimento e o surgimento de novas trincas.

Figura 32: (a) trinca bem desenvolvida e de largura elevada indicando tendência à falha catastrófica do CP; (b) trinca em crescimento no sentido inferior-superior da imagem.



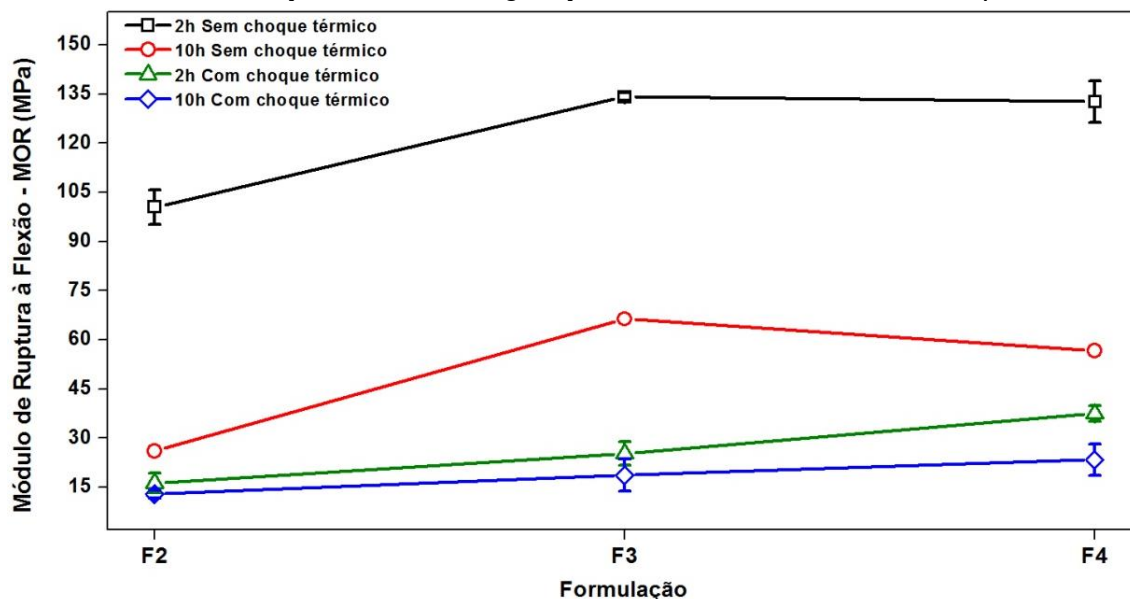
Fonte: autor.

Apesar da trinca avantajada em (a) o CP não teve ruptura ao término dos 20 ciclos. Contudo, a seção da trinca foi exatamente onde a amostra fraturou no ensaio de flexão.

5.6.1 Resistência à flexão e o choque térmico

Os resultados do ensaio de flexão em três pontos estão expressos na Figura 33. O gráfico mostra somente os valores para as avaliações feitas com choque térmico a 800 °C e amostras sem passarem pela ciclagem térmica, uma vez que a resistência medida após choque térmico a 1000 °C será comparada posteriormente.

Figura 33: Gráfico do Módulo de Ruptura à Flexão (MOR) em 3 pontos feito em temperatura ambiente das 3 formulações nas 4 configurações de CP's ensaiados no choque térmico.



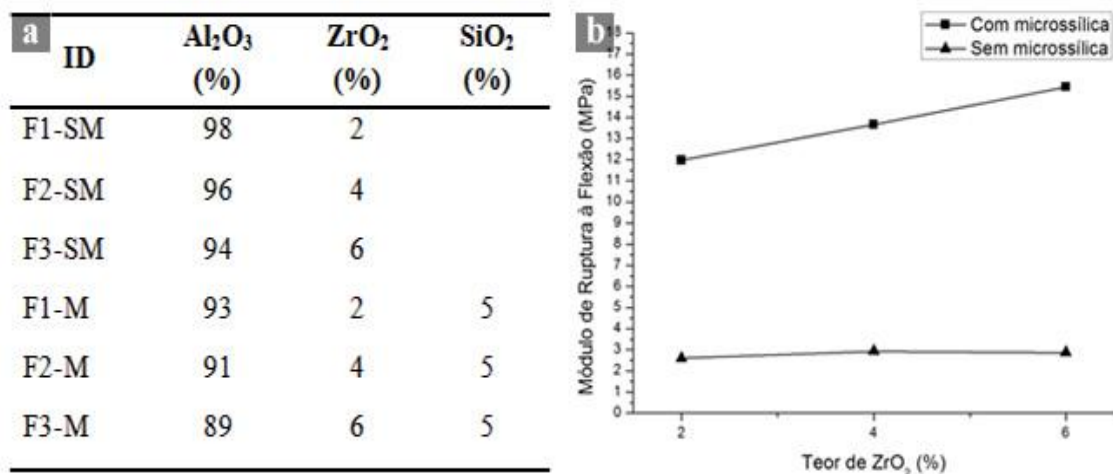
Fonte: autor.

A análise do gráfico acima condiz com a literatura geral, uma vez que nota-se realmente uma queda do módulo de ruptura (MOR) para os CP's após o ensaio de choque térmico (linhas azul e verde), demonstrando, contudo, uma crescente resistência com o aumento no teor de microssílica e zircônia (de F2 a F4).

Destaca-se o fato de que as formulações sinterizadas por 10 horas, tanto sem choque térmico quanto após o tratamento, também tiveram desempenho inferior àquelas sinterizadas por 2 horas, apresentando degradação da resistência mecânica, em consonância às propriedades tecnológicas já explanadas. A formulação 2 - sinterizada por 10 horas, por exemplo, teve amostras com menor resistência média (aproximadamente 13 MPa). Os resultados das amostras sinterizadas por 10 horas, sem passarem pelo choque térmico, não apresentam erro padrão, pois somente uma barrinha de cada formulação foi medida quanto a sua resistência flexural.

Em trabalho anterior, realizado na mesma linha de pesquisa de refratários e com formulações similares a F2 (teores de microssílica e zircônia em 5%p e 6%p respectivamente), os valores de MOR foram inferiores aos apresentados neste estudo, de acordo com a Figura 34.

Figura 34: (a) formulações elaboradas em trabalho anterior, com teores variados de ZrO_2 e teor de SiO_2 fixado em 5%p; (b) resultados de MOR como e sem adição de microsilica.



Fonte: [66]

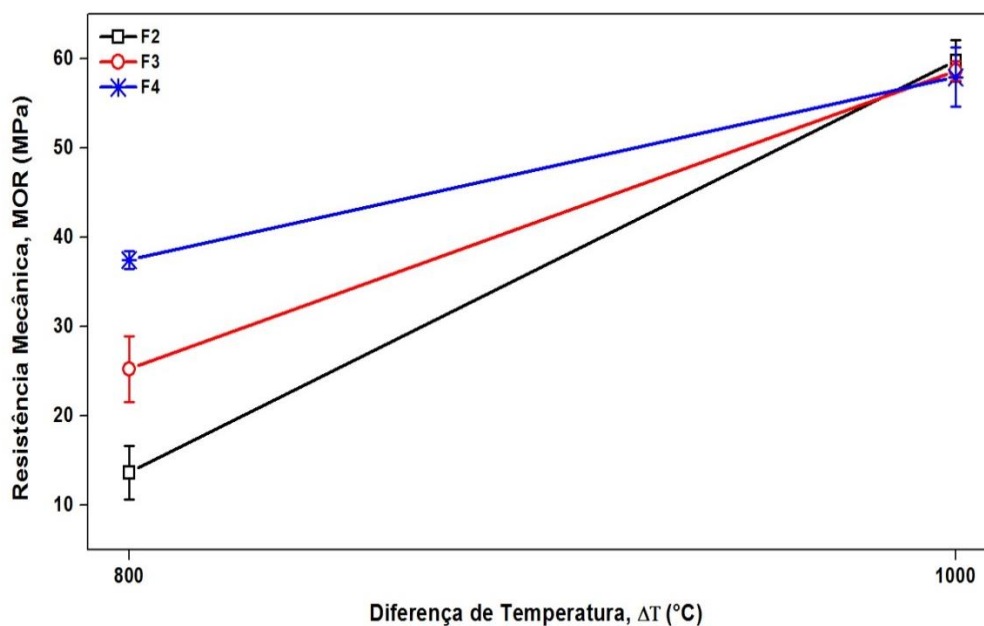
Apesar de nesse trabalho citado a temperatura de sinterização ter sido somente uma (1400 °C), nota-se que as amostras do presente estudo, mesmo após o choque térmico, tiveram desempenho mecânico superior, enaltecendo as melhorias alcançadas com o aumento da temperatura de sinterização e também com a melhor seleção dos pós de partida utilizados, que resultam em otimização mesmo que em formulações com teores idênticos de SiO_2 e ZrO_2 (F2 deste trabalho comparado a F2-M e F3-M do trabalho anterior). A alumina utilizada no trabalho comparado foi a calcinada. Os resultados mostram novamente a relevância dos pós de partida mais reativos e selecionados, bem como a formação da fase mulita para o aumento da resistência mecânica e resistência ao choque térmico.

A aplicação da alumina tabular também é de se destacar novamente. Sako [11] diz que a grande quantidade de poros fechados em sua microestrutura contribui como obstáculos para as trincas oriundas do choque térmico.

Segundo Kingery [14], a porosidade é um dos fatores que caracteriza um material cerâmico, principalmente um refratário, já que ela exerce forte influência sobre a condutividade térmica. Uma vez que a maioria dos materiais cerâmicos são dielétricos, a condução por fônons é o principal mecanismo de transferência de calor.

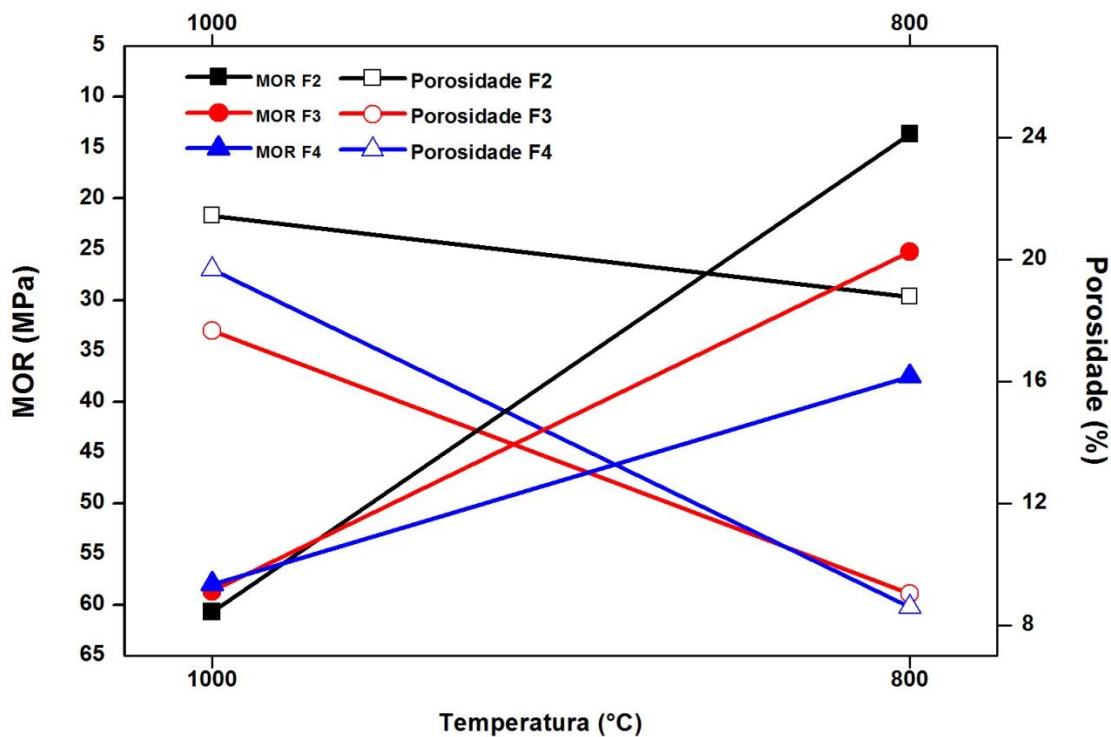
Cerâmicas muito porosas tendem a ter menor condutividade térmica, pois o ar contido nos poros tem condutividade praticamente nula e acaba sendo benéfico quando esses materiais são submetidos a gradientes de temperatura severos. As figuras 35 e 36 servem para ilustrar a situação aplicada a este trabalho.

Figura 35: Gráfico com resultados do MOR após choque térmico nas temperaturas ensaiadas de 800 °C e 1000 °C.



Fonte: autor.

Figura 36: Resultados levando em consideração, além de MOR, a porosidade aparente dos CP's.



Fonte: autor.

A Figura 35 demonstra o inusitado fato de que os corpos de prova sujeitos às ciclagens térmicas em 1000 °C alcançaram módulo de resistência à flexão

superior aos submetidos ao choque térmico a 800 °C. Isso indica que as tensões térmicas nas formulações ensaiadas em ciclo com temperatura inferior, foram capazes de degradar mais a estrutura refratária, tendo maior severidade para formação e relevância para propagação de trincas.

Esse resultado levou ao desenvolvimento do gráfico da Figura 36, que faz a correlação entre MOR e a porosidade dos corpos de prova, uma vez que os valores dessa propriedade foram diferentes para as formulações preparadas para o choque térmico a 800 °C e 1000 °C. O gráfico demonstra que, de maneira geral, os corpos de prova para ensaio de choque térmico a 1000 °C eram mais porosos em relação aos que foram produzidos para o ensaio a 800 °C. Dessa forma, nota-se que a elevação na porosidade diminuiu a severidade das tensões térmicas, muito provavelmente com o auxílio da diminuição da condutividade térmica provocada pelos poros.

6 CONCLUSÕES

A análise dos refratários estudados revelou microestruturas compostas de α -alumina, mulita e cristobalita, todas de alta refratariedade, evidenciando os resultados obtidos fora dos padrões normais. Também destaca-se a presença da zircônia monoclinica, responsável pelas microtrincas que podem ser apontadas como o principal mecanismo de tenacificação. Contudo, a presença da fase tetragonal retida, mesmo em pequenas proporções, também pode ter colaborado para os resultados de boa resistência mecânica.

A concentração de mulita foi mais apreciável nas formulações com maior teor de pós de partida reativos (F3 e F4), mas sua presença nas outras formulações também foi importante. A formação da mulita nos refratários deste trabalho foi determinante para os excelentes resultados quanto à resistência mecânica e resistência ao choque térmico, devido muito a sua baixa condutividade térmica e baixo coeficiente de expansão térmica. O interesse pela mulitização *in-situ* deve-se ao fato de ser um material cerâmico raro na natureza e que, devido suas propriedades termomecânicas, possuem diversas aplicações industriais, em especial para refratários.

Notou-se como a escolha adequada das matérias-primas foi imprescindível para os resultados obtidos, pois com boa distribuição de tamanhos de partículas, pós reativos e tratamentos térmicos adequados, chegou-se a propriedades muito interessantes aqui. Os parâmetros utilizados permitiram dar origem a refratários bastante resistentes ao choque térmico. Porém, a sinterização por tempo mais prolongado não foi eficiente para essa propriedade.

Destaca-se, também, que a menor severidade das tensões térmicas em algumas formulações, implica em cuidados maiores caso essa diminuição tenha na porosidade um de seus motivos. Como já dito, porosidade elevada, em aplicações como a siderurgia, é fator preponderante para a degradação dos refratários.

Dessa forma, as formulações estudadas neste trabalho são promissoras se considerarmos suas aplicações e os resultados das propriedades termomecânicas avaliadas aqui.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Devido a porosidade dos refratários neste trabalho, sugiro um estudo do dano causado pela corrosão a partir de escórias siderúrgicas nos mesmos;
- Como a alumina tabular tem um valor financeiro relativamente alto, formulações com menor teor dessa matéria-prima podem ser testadas com os mesmos parâmetros para tentar manter os resultados próximos aos obtidos;
- Pelos bons resultados obtidos frente ao choque térmico, sugiro o ensaio de corpos de prova em temperaturas mais elevadas como 1100 e 1200 °C.

REFERÊNCIAS

1. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8826 - Materiais refratários**. 1997.
2. MELO, F.C.L. **Conjugados cerâmicos obtidos a partir da sinterização reativa entre zirconita e alumina**. Dissertação (Mestrado) - Programa de Mestrado em Engenharia de Materiais. Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos, 1989. 82p.
3. CASELLAS, D. et al. Fracture toughness of zircônia-alumina composites. **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, v. 17, p. 11-20, 1999.
4. EVANS, A.G. Perspective on the development of high-toughness ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, p. 187-206, 1990.
5. MAGLIANO, M.V.M.; PANDOLFELLI, V. C. Multitização em refratários utilizando diferentes fontes precursoras - revisão. **Cerâmica**, v. 56, p. 368-375, 2010.
6. CALLISTER JR., W.D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
7. SEGADÃES, A.M. **Refractários**. 1ª ed. Aveiro: Universidade de Aveiro, 1997.
8. DUARTE, A. **Definição de refratários**. In: Curso Fundamentos De Refratários. Belo Horizonte. 2012.
9. COTTA, L.S.; RODRIGUES, C.G. Avaliação de revestimento refratário no processo siderúrgico. **e-Xacta**, v. 7, p. 185-203, 2010.
10. LEE, W.E. et al. Castable refractory concretes. **International Materials Reviews**, v. 46, n. 3, p. 145-167, 2001.
11. SAKO, E.Y.; PANDOLFELLI, V.C. A relação entre a corrosão e a microestrutura: a chave para o desenvolvimento de concretos refratários espinelizados de alto desempenho. **Cerâmica**, v. 60, p. 127-143, 2014.
12. OLIVEIRA, I.R. et al. **Dispersão e Empacotamento de Partículas: Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico**. São Paulo: Fazendo Arte Editorial, 2000.
13. ABCERAM. Informações técnicas - definições e classificação. **Associação Brasileira de Cerâmica**. Disponível em: <http://www.abceram.org.br/site/?area=4>. Acesso em: 21 de março, 2016.
14. KINGERY, W.D.; BOWEN, H.K.; UHLMANN, D.R. **Introduction to ceramics**. 2ª ed. Wiley-Interscience, 1976.
15. FREITAS, C.M.M. **Caracterização e desenvolvimento de microestrutura de matrizes de concretos refratários de baixo teor de cimento**. Dissertação (Mestrado) - Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1993. 112p.
16. MIYAJI, D.Y. **Concretos refratários contendo agregados eutéticos**

eletrofundidos: energia de fratura e a resistência ao dano por choque térmico. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos, 2012.

17. BIASIBETTI, G.R.S. **Estudo frente ao choque térmico de refratários cerâmicos de baixa porosidade.** Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011. 55p.
18. FERRARI, C.R.; RODRIGUES, J.A. Refratários de alumina contendo agregado de mulita-zircônia: aspectos microestruturais. **Cerâmica**, v. 46, n. 298, 2000.
19. SHACKELFORD, J.F. **Introdução à ciência dos materiais para engenheiros.** 6ª ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008.
20. BUHR, A. Refractories for steel secondary metallurgy. **CN-Refractories**, v. 3, p. 19-30, 1999.
21. MAGNESITA. **Soluções Refratárias.** Disponível em: <http://ri.magnesita.com/Mobile/ShowMobile.aspx?idConteudo=+/8P9eKMXF+662N3xjMh3Q==&idCanal=oJqMuxJ9qGLCEnjfQbjgPA==>. Acesso em: 12 de março, 2016.
22. QUINTELA, M.A. **Caracterização de cerâmicas refratárias para panela de aço.** Dissertação (Mestrado) - Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas. Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos, 2003. 159p.
23. MACHADO, M.L.P.; SOBRINHO, V.P.F.; M.; ARRIVABENE, L.F. **Siderurgia para Não Siderurgistas.** 1ª ed. Vitória: Editora da ABM, 2003.
24. NORTON, F.H. **Refractories.** 2ª ed. USA: McGraw-Hill Book Company, 1968.
25. RAAD, H.J. **Influência das condições de mistura e moldagem na permeabilidade de concretos refratários aluminos.** Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Construção Civil. Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Belo Horizonte, 2008. 151p.
26. GONÇALVES, L.R.G. **Erosimetria a quente: equipamento, adequações e correlações dos valores obtidos com as propriedades de concretos refratários.** Dissertação (Mestrado) - Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas. Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos 2011. 124p.
27. HANCOCK, J.D. **Practical refractories.** Huddersfield: Cartworth Industries, 1988. 371p.
28. CHAWLA, K.K. Ceramic matrix materials. Ceramic matrix composites. **Chapman & Hall**, p. 32-33, 1993.
29. MOTA, R.C. **Influência da adição de cargas inorgânicas no desempenho de produtos refratários obtidos a partir de borras de alumínio.** Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais. Universidade Federal do Ceará – UFC, Fortaleza, 2010. 122p.
30. SMALLMAN, R.E.; BISHOP, R.J. **Modern Physical Metallurgy and Materials**

- Engineering**. 6^a ed. Butterworth Heinemann, 1999.
31. NISHIKAWA, A. Technology of monolithic refractories. **Pilbrico Japan Company**, Tokyo, p. 57-68, 1984.
 32. INDUSTRIAL HEATING. **Tipos de refratários - parte II: produtos conformados**. 2015. Disponível em: <<http://www.revistaih.com.br/coluna-refratarios/tipos-de-refratarios-parte-ii-produtos-conformados/2576>>. Acesso em: 12 de março, 2016.
 33. HEINRICH, J.G.; GOMES, C.M. **Introduction to Ceramics Processing**. Manuscrito. TU Clausthal. 2016. Disponível em: <<http://www.ceramics-processing.com/>>. Acesso em: 20 de Janeiro, 2016.
 34. ALTEO. **Tabular alumina**. Disponível em: <<http://www.alteo-alumina.com/en/tabular-alumina-0>>. Acesso em: 5 de abril, 2016.
 35. FARIA, J.C. **Efeito do SiC na microestrutura de rolos cerâmicos de Al₂O₃/Mulita**. Dissertação (Mestrado) - Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas. Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos, 2006. 100p.
 36. MADONO, M. Alumina raw materials for the refractory industry. **CN-Refractories**, v. 6, n. 3, p. 54-63, 1999.
 37. ALTEO. **Calcined aluminas**. Disponível em: <<http://www.alteo-alumina.com/en/calcined-aluminas>>. Acesso em: 5 de abril, 2016.
 38. ALCOA. **Alumina Calcinada APC**. Disponível em: <https://www.alcoa.com/brasil/pt/resources/pdf/download/alumina_calcinada/APC.pdf>. Acesso em: 5 de abril, 2016.
 39. IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology**. 2^a ed. 1997.
 40. MARCOS, K.N.P. **Área específica, morfologia e estrutura de aluminas obtidas a partir de alguns precursores**. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Ed. rev. São Paulo, 2008. 305p.
 41. RICHESON, D.W. **Modern Ceramic Engineering. Properties, Processing and Use in Design**. 2^a ed. Marcel Dekker, 1992.
 42. TREIBACHER. **Processo de eletrofusão**. 2004. Disponível em: <http://www.treibacher.com.br/br/processo_eletrofusao.php>. Acesso em: 22 de fevereiro, 2016.
 43. FUKUMORI, D.T. **Desenvolvimento e estudo de materiais termoluminescentes baseados em óxido de alumínio para aplicação em dosimetria**. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/USP, São Paulo, 2012. 108p.
 44. VLACH, S.R.F. A classe dos tectossilicatos: guia geral da teoria e exercício. **Revista do Instituto de Geociências**. Universidade do Estado de São Paulo. São Paulo - USP, p. 1-49.
 45. FERNANDES, L. **Formação de mulita (3Al₂O₃) "in situ" a partir de diferentes tipos de sílicas amorfas sintéticas (SAS's)**. Dissertação

- (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Paulo, USP, São Carlos, 2014. 79p.
46. STEVENS, R. Zirconia and zirconia ceramics. **Magnesium Elektron LTDA**, 2ª ed, p. 5-51, 1986.
 47. MORAES, M.C.C.S.B. **Microestrutura e propriedades mecânicas de compósitos alumina-zircônia para próteses dentárias**. Tese (Doutorado) - Instituto Militar de Engenharia - IME, Rio de Janeiro, 2004. 256p.
 48. SCHACHT, C.A. **Refractories Handbook**. New York: Marcel Dekker, 2004.
 49. JOHNSON, B.R.; KRIVEN, W.M.; SCHNEIDER, J. Crystal structure development during devitrification of quenched mullite. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, p. 2541-2562, 2001.
 50. SUNG, Y. Determination of Interdiffusion Coefficient of Mullite Formation Reaction via Kinetics Analysis. **Journal of Materials Science Letters**, v. 20, p. 1433-1434, 2001.
 51. MAZDIYASNI, K.S.; BROWN, L.M. Synthesis and mechanical properties of stoichiometric aluminum silicate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 55, p. 548-552, 1972.
 52. MARQUES, C.M.; BERGMANN, C.P. **Relação entre microestrutura e desgaste erosivo a frio e a quente em materiais cerâmicos à base de alumina**. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, 2006. 170p.
 53. COLLIN, M.; ROWCLIFFE, D. Analysis and prediction of thermal shock in brittle materials. **Acta Materialia**, v. 48, p. 1655-1665, 2000.
 54. MARTINS, M.M. **Simulação numérica por volumes finitos da distribuição de temperatura transiente e tensões no choque térmico de uma placa**. Dissertação (Mestrado) - Centro de Ciências Tecnológicas, UFSC, Joinville, 2006. 158p.
 55. CUNHA-DUNCAN, F.N.; BRADT, R.C. Fratura de refratários. **Cerâmica**, v. 49, p. 199-215, 2003.
 56. HASSELMAN, D.P.H. Elastic Energy at Fracture and Surface Energy as Design Criteria for Thermal Shock. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 46, n. 10, p. 535-540, 1963.
 57. HASSELMAN, D.P.H. Unified Theory of Thermal Shock. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 52, n. 11, p. 600-604, 1969.
 58. FERREIRA, L.L.H.C. **Desenvolvimento de agregados eletrofundidos para utilização em refratários para a zona de queima de fornos de cimento**. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/USP, São Paulo, 2006. 192p.
 59. LMDCEM. **Análises de distribuição de tamanho de partículas**. Laboratório Multiusuários do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, UFS, São Cristóvão, 2013.
 60. CIÊNCIA DOS MATERIAIS MULTIMÍDIA. **Capítulo 17 - Sinterização**.

Disponível

em:

<<http://www.cienciadosmateriais.org/index.php?acao=exibir&cap=22&top=153>>.

Acesso em: 21 de janeiro, 2016.

61. SHACKELFORD, J.F.; DOREMUS, R.H. **Ceramics and Glass Materials: Structure, Properties and Processing**. Springer, 2008.
62. LEE, W.E.; YQBAL, Y. Crystal structure development during devitrification of quenched mullite. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, p. 2583-2586, 2001.
63. HARIMA, E. **Estabilização da beta e obtenção da fase alfa da cristobalita a partir do resíduo da casca de arroz queimada**. Dissertação (Mestrado) – Área interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais, USP, São Carlos, 1997. 84p.
64. KINGERY, W.D. Factors affecting thermal stress resistance of ceramic materials. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 38, n. 1, p. 3-15, 1955.
65. KOCER, C.; COLLINS, R.E. Measurement of very slow crack growth in glass. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, p. 2585-2593, 2001.
66. MARINHO, A.R.O.; RABELO, A.A. Avaliação das propriedades tecnológicas de refratários dos sistemas alumina-zircônia e alumina-zircônia-sílica. **21º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Cuiabá, 2014.